

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DESSULFURIZAÇÃO DA GASOLINA POR  
ADSORÇÃO EM ZEÓLITAS “Y” TROCADAS COM  
COBRE

*Myriam Lorena Melgarejo Navarro Cerutti*

**Orientadora:** Profa. Dra. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza

**Co-orientadores:** Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza

Prof. Dr. Ricardo Rodrigues da Cunha Pinto (PETROBRAS)

Florianópolis, 14 de maio de 2007

# **Livros Grátis**

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

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**DESSULFURIZAÇÃO DA GASOLINA POR ADSORÇÃO  
EM ZEÓLITAS “Y” TROCADAS COM COBRE**

Tese submetida ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química  
para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

*Myriam Lorena Melgarejo Navarro Cerutti*

Orientadora: Profa. Dra. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza

Co-orientadores: Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza

Prof. Dr. Ricardo Rodrigues da Cunha Pinto (PETROBRAS)

Florianópolis, 14 de maio de 2007

*Dedico este trabalho:*

*Ao meu amado esposo, Edinho, amigo e companheiro de vida que enche  
meu caminhar de amor, coragem e atitude.*

*A meus queridos pais, Jorge e Myriam, e a meus irmãos Jorge, Raúl e  
Jazmín que sempre me incentivaram e confiaram com muito amor.*

## Agradecimentos

Este trabalho não poderia ter sido concretizado sem o apoio e a colaboração de pessoas muito especiais, às quais, expresso o meu mais profundo agradecimento.

Aos meus orientadores Profa. Selene, Prof. Augusto e Prof. Ricardo pela confiança, atenção e amizade.

À equipe do CENPES-PETROBRAS e em especial a Sandra pela orientação, dedicação e amizade.

Ao Prof. Pedro Arroyo pela gentileza das amostras.

Ao grupo MECPETRO representados pelo Prof. Maliska e Prof. Axel.

À ANP-FINEP através do PRH-09 pelo apoio financeiro.

Ao programa de pós-graduação em Engenharia Química da UFSC.

Aos colegas e amigos LABSIN-LABMASSA pela força e companheirismo.

As amigas de todas as horas Janaina, Kátya, Heloisa, Fabiane e Ticiane.

À Edinho pela troca de idéias, disposição e pelo apoio sempre presente.

E principalmente a Deus pela dádiva da vida, a saúde, força e guia.

# ÍNDICE

<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>IX</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>XIII</b>
<b>SIMBOLOGIA E NOMENCLATURA.....</b>	<b>XV</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>XVIII</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>XIX</b>
<b>I INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>II REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>4</b>
II.1 A PROBLEMÁTICA.....	4
II.2 GASOLINA.....	10
II.3 COMPOSTOS ORGÂNICOS DE ENXOFRE.....	11
II.4 CLASSIFICAÇÃO DAS TECNOLOGIAS DE DESSULFURIZAÇÃO.....	12
II.5 HIDRODESSULFURIZAÇÃO (HDS).....	15
II.6 DESSULFURIZAÇÃO POR ADSORÇÃO SOBRE UM SÓLIDO ADSORVENTE.....	16
II.6.1 Dessulfurização Adsorção.....	17
II.6.2 Processo IRVAD.....	21
II.6.3 Dessulfurização por Adsorção Reativa (Phillips S Zorb).....	22
II.7 ZEÓLITA.....	25
II.7.1 Zeólita Y.....	27
II.8 ADSORÇÃO POR COMPLEXAÇÃO $\pi$ .....	29
II.8.1 Zeólita de troca iônica.....	31
II.9 TIPOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	33
II.10 ADSORÇÃO EM COLUNAS DE LEITO FIXO.....	37
<b>III MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>43</b>
III.1 ADSORBATO, ADSORVENTES E SOLVENTES.....	44
III.1.1 Adsorbato.....	44

<i>III.1.2 Adsorventes</i> .....	44
<i>III.1.3 Solventes</i> .....	47
<b>III.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES</b> .....	<b>49</b>
<i>III.2.1 Composição Química</i> .....	49
<i>III.2.2 Análise Textural</i> .....	50
<i>III.2.3 Análise Estrutural</i> .....	52
<b>III.3 ENSAIOS PRELIMINARES DE ADSORÇÃO</b> .....	<b>56</b>
<i>III.3.1 Condicionamento dos Adsorventes</i> .....	56
<i>III.3.2 Preparação das Soluções</i> .....	57
<i>III.3.3 Equipamento CHEMSPEED</i> .....	58
<i>III.3.4 Cinética de Adsorção</i> .....	61
<i>III.3.5 Isoterma de Adsorção</i> .....	63
<b>III.4 PELETIZAÇÃO</b> .....	<b>64</b>
<b>III.5 ESTUDO CINÉTICO E DE EQUILÍBRIO EM BATELADA</b> .....	<b>65</b>
<i>III.5.1 Análise Cromatográfica</i> .....	65
<i>III.5.2 Condicionamento do Adsorvente</i> .....	67
<i>III.5.3 Preparação das Soluções</i> .....	67
<i>III.5.4 Cinética de Adsorção (Gas. Sint. s/ Olefina)</i> .....	68
<i>III.5.5 Isoterma de Adsorção (Gas. Sint. s/ Olefina)</i> .....	68
<b>III.6 ESTUDO DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO – LEVANTAMENTO DAS CURVAS DE RUPTURA</b> .....	<b>69</b>
<i>III.6.1 Coluna de Leito Fixo</i> .....	70
<i>III.6.2 Preenchimento da Coluna de Adsorção</i> .....	71
<i>III.6.3 Levantamento de Curvas de Ruptura ou “Breakthrough”</i> .....	72
<b><u>IV MODELAGEM MATEMÁTICA</u></b> .....	<b>77</b>
<b>IV.1 MODELAGEM DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO EM BATELADA</b> .....	<b>78</b>
<i>IV.1.1 Desenvolvimento do Modelo</i> .....	78
<i>IV.1.2 Condições Iniciais e de Contorno</i> .....	82
<i>IV.1.3 Parâmetro de Transporte</i> .....	83
<i>IV.1.4 Procedimento Numérico</i> .....	84
<b>IV.2 MODELAGEM DA COLUNA DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO</b> .....	<b>86</b>

<i>IV.2.1</i>	<i>Desenvolvimento do Modelo.....</i>	<i>86</i>
<i>IV.2.2</i>	<i>Condições Iniciais e de Contorno.....</i>	<i>91</i>
<i>IV.2.3</i>	<i>Parâmetros de Transporte.....</i>	<i>92</i>
<i>IV.2.4</i>	<i>Procedimento Numérico.....</i>	<i>94</i>
<b>V</b>	<b><u>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</u></b>	<b><u>98</u></b>
<b>V.1</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES.....</b>	<b>99</b>
<i>V.1.1</i>	<i>Composição Química.....</i>	<i>99</i>
<i>V.1.2</i>	<i>Adsorção de B.E.T.....</i>	<i>100</i>
<i>V.1.3</i>	<i>Porosidade.....</i>	<i>104</i>
<i>V.1.4</i>	<i>Distribuição de Tamanhos das Partículas (DTP).....</i>	<i>107</i>
<i>V.1.5</i>	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....</i>	<i>108</i>
<i>V.1.6</i>	<i>Redução à Temperatura Programada (TPR).....</i>	<i>112</i>
<i>V.1.7</i>	<i>Difração de Raios X (DRX).....</i>	<i>113</i>
<i>V.1.8</i>	<i>Espectroscopia por Refletância Difusa (DRS).....</i>	<i>115</i>
<i>V.1.9</i>	<i>Espectroscopia Foto-eletrônica de Raios X (XPS).....</i>	<i>117</i>
<b>V.2</b>	<b>RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>123</b>
<i>V.2.1</i>	<i>Ensaio Preliminares de Adsorção.....</i>	<i>123</i>
<i>V.2.2</i>	<i>Estudo Cinético e de Equilíbrio em Batelada.....</i>	<i>133</i>
<i>V.2.3</i>	<i>Estudo de Adsorção em Leito Fixo.....</i>	<i>136</i>
<b>V.3</b>	<b>RESULTADOS NUMÉRICOS.....</b>	<b>148</b>
<i>V.3.1</i>	<i>Cinética de Adsorção em Batelada.....</i>	<i>148</i>
<i>V.3.2</i>	<i>Coluna de Adsorção em Leito Fixo.....</i>	<i>150</i>
<b>VI</b>	<b><u>CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....</u></b>	<b><u>154</u></b>
	<b><u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</u></b>	<b><u>158</u></b>



# LISTA DE FIGURAS

Figura II.1 - Evolução da especificação do teor de enxofre na gasolina do ano 2000 para 2010 (Fonte: Hart Downstream Energy Services).....	7
Figura II.2 - Limites de enxofre para a gasolina comercializada no Brasil. ....	8
Figura II.3 - Classificação dos processos de dessulfurização baseada na transformação dos compostos orgânicos de enxofre. Babich e Moulijn (2003).....	13
Figura II.4 - Tecnologias de dessulfurização classificadas pela natureza do processo chave para remover enxofre. Babich e Moulijn (2003). ....	15
Figura II.5 - Fluxograma simplificado do processo de dessulfurização adsortiva.	22
Figura II.6 - Unidade S Zorb com reator e seção de regeneração (Greenwood <i>et al.</i> , 2002).....	23
Figura II.7 - Mecanismo do processo de dessulfurização por adsorção reativa.....	24
Figura II.8 - Faujasita natural.....	25
Figura II.9 - Estrutura de uma zeólita <i>Y</i> . (b e c) Representação simplificada de um cubo-octaedro, em que aparecem os átomos de oxigênio, silício e alumínio (a). Estes cubos octaedros unidos formam a zeólita faujasita ou <i>Y</i> (d).....	28
Figura II.10 - Localização dos sítios I, II e III na rede da zeólita <i>Y</i> . ....	29
Figura II.11 - Representação esquemática dos seis tipos de isotermas de adsorção. ....	34
Figura II.12 - Perfis de concentração de um leito adsorvente – zona de transferência de massa (ZTM). ....	40
Figura II.13 - Balanço de massa global das curvas de ruptura. ....	41
Figura III.1 - Rampa de aquecimento para a calcinação da zeólita.....	46
Figura III.2 - Adsorventes em pó, <i>CuY1</i> (esquerda) e <i>CuY2</i> (direita). ....	47
Figura III.3 - Foto ilustrativa do equipamento CHEMSPEED ASW1000. ....	59
Figura III.4 - Componentes do CHEMSPEED. 1) suporte principal, 2) robô, 3) agulha, 4) seringas de 10 e 1 mL, 5) reservatório de solvente, 6) suporte de soluções estoques, 7) rinsagem de agulha, 8) suporte de reatores, 9) conjunto de 16 reatores, 10) agitador, 11) unidade de	

resfriamento e aquecimento, 12) linha de fluido transferência de calor, 13) unidade de vácuo, e 14) linha de vácuo. ....	59
Figura III.5 - Bandeja de trabalho definida para o CHEMSPEED. ....	60
Figura III.6 - Exemplo de cromatograma para a gasolina sintética com olefina. .	66
Figura III.7 - Imagem da unidade de bancada de adsorção em leito fixo. 1) Frasco de solução, 2) bomba peristáltica, 3) válvulas, 4) coluna de leito fixo, 5) coluna de secagem de gás. ....	71
Figura IV.1 - Malha para discretização das equações do modelo de Adsorção. ....	85
Figura IV.2 - Volume de controle da unidade de adsorção em leito fixo. ....	87
Figura IV.3 - Volume elementar para a Coluna de Leito Fixo.....	94
Figura V.1 - Distribuição do tamanho dos poros dos adsorventes em pó e peletizado pelo método BJH (Barret <i>et al.</i> , 1951).....	102
Figura V.2 - Distribuição de tamanho dos poros do adsorvente <i>CuY1</i> peletizado pelo método de HK (Horvath e Kawazoe, 1983). ....	102
Figura V.3 - Isotermas de adsorção-dessorção de $N_2$ das zeólitas <i>NaY</i> (a) e <i>CuY2</i> (b).....	103
Figura V.4 - Isotermas de adsorção-dessorção de $N_2$ das zeólitas <i>CuY1</i> em pó (a) e pelet (b).....	103
Figura V.5 - Imagens do pelet nº. 4. (a) micrografia do MEV, (b) imagem binária do Imago. ....	105
Figura V.6 - Porcentagem de freqüência dos poros com relação ao diâmetro no pelet nº. 4.....	106
Figura V.7 - Distribuição do tamanho das partículas em função do percentual do volume e do volume acumulado. ....	107
Figura V.8 - Micrografias SE dos adsorventes em pó: <i>NaY</i> e <i>CuY1</i> a uma ampliação de 1000x (a), (c) e de 4000x (b), (d), respectivamente....	109
Figura V.9 - Micrografias SE do pelet do adsorvente <i>CuY1</i> antes da adsorção de enxofre com ampliação de 30x (a), 125x(b), 2000x(c) e 8000x(d). ...	110
Figura V.10 - Micrografias SE do pelet do adsorvente <i>CuY1</i> depois da adsorção de enxofre com ampliação de 2000x (a) e 8000x(b). ....	111
Figura V.11 - Espectros dos adsorventes em pó e pelet. ....	111
Figura V.12 - Perfis de TPR dos adsorventes em pó <i>CuY1</i> e <i>CuY2</i> . ....	112

Figura V.13 - Difractogramas de raios X das zeólitas em pó <i>NaY</i> , <i>CuY1</i> e <i>CuY2</i> . .....	114
Figura V.14 - Espectro de DRS das zeólitas em pó <i>CuY1</i> e <i>CuY2</i> . .....	116
Figura V.15 - Destaque dos espectros de DRS das zeólitas em pó <i>CuY1</i> e <i>CuY2</i> . .....	116
Figura V.16 - Visão geral dos espectros XPS para o <i>CuY1</i> (a) e <i>CuY2</i> (b).....	117
Figura V.17 – Espectros XPS no intervalo <i>Cu 2p</i> das amostras em pó <i>CuY1</i> e <i>CuY2</i> , e do padrão cobre metálico. ....	119
Figura V.18 - Cinética de adsorção em vários solventes para o adsorvente <i>CuY1</i> . .....	125
Figura V.19 - Cinética de adsorção em vários solventes para o adsorvente <i>CuY2</i> . .....	125
Figura V.20 - Cinética de adsorção na gasolina sintética sem olefina para os adsorventes <i>CuY1</i> e <i>CuY2</i> . ....	126
Figura V.21 - Cinética de adsorção do enxofre em ciclohexano com o adsorvente <i>NaY</i> . ....	127
Figura V.22 - Dados experimentais e isoterma de Langmuir-Freundlich de enxofre em várias soluções. (–) ajuste. ....	129
Figura V.23 - Dados experimentais e isoterma de Langmuir-Freundlich do enxofre na gasolina sintética sem olefina. (–) ajuste. ....	131
Figura V.24 - Dados experimentais e isoterma de Langmuir-Freundlich para o sistema tiofeno e ciclohexano no adsorvente <i>NaY</i> . ....	132
Figura V.25 - Cinética de Adsorção de enxofre para o adsorvente <i>CuY1</i> pelet e pó. .....	134
Figura V.26 - Dados experimentais e isoterma de Langmuir-Freundlich para a gasolina sintética com olefina no adsorvente peletizado <i>CuY1</i> . ....	135
Figura V.27 - Influência da vazão de alimentação. a) 1000 ppm, Corrida A (3,6 mL/min), Corrida B (1,8 mL/min). b) 400 ppm, Corrida C (3,6 mL/min), Corrida D (1,8 mL/min). ....	139
Figura V.28 - Influência da concentração de alimentação. a) 3,6 mL/min, Corrida A (1000 ppm), Corrida C (400 ppm). b) 1,8 mL/min, Corrida B (1000 ppm), Corrida D (400 ppm). ....	139

Figura V.29 – Capacidade máxima de adsorção do leito em função das variáveis do processo. a) vazão de alimentação, b) concentração de alimentação.....	140
Figura V.30 - Coloração do adsorvente: a) na coluna, b) inicial, c) final. ....	143
Figura V.31 - Coloração do adsorvente: a) secagem em estufa 160°C, b) secagem em rota vapor, c) secagem à temperatura ambiente, d) adsorvente virgem.....	144
Figura V.32 - Coloração dos adsorventes: a) método 1, b) método 2, c) método 3; sendo a imagem da esquerda, o antes, e da direita, o depois da mufla a 350°C. ....	145
Figura V.33 - Curvas de Ruptura do adsorvente puro e regenerado. a) Regeneração da corrida A. b) Regeneração da corrida B. ....	146
Figura V.34 - Dados experimentais e numéricos para a cinética de adsorção do enxofre em batelada.....	150
Figura V.35 - Resultados experimentais e numéricos das curvas de adsorção em leito fixo. a) corrida A, b) corrida B, c) corrida C e d) corrida D.....	152

# LISTA DE TABELAS

Tabela II.1 - Estrutura molecular de alguns compostos orgânicos de enxofre.....	12
Tabela II.2 - Capacidade de troca do cátion de várias zeólitas.....	33
Tabela III.1 - Estrutura molecular e principais propriedades físico-químicas do tiofeno.....	44
Tabela III.2 - Estrutura molecular e principais propriedades físico-químicas dos solventes utilizados neste trabalho.....	48
Tabela III.3 - Concentração em ppm de enxofre das soluções preparadas nas corridas da cinética de adsorção em batelada. ....	63
Tabela III.4 - Parâmetros e métodos a serem utilizados no adsorvente peletizado. ....	70
Tabela III.5 - Parâmetros e métodos a serem aplicados ao leito adsorvente. ....	72
Tabela III.6 - Condições experimentais das corridas de adsorção de tiofeno na zeólita <i>CuY1</i> .....	74
Tabela III.7 - Métodos de regeneração do leito adsorvedor.....	75
Tabela V.1 - Análise química dos adsorventes. ....	99
Tabela V.2 - Tamanhos de poros dos Adsorventes. ....	100
Tabela V.3 - Porosidade do pelet. ....	106
Tabela V.4 - Distribuição do tamanho das partículas em pó do <i>CuY1</i> e <i>CuY2</i> ..	108
Tabela V.5 - Energia de ligação do <i>CuY1</i> e <i>CuY2</i> no intervalo de 0 – 1000 eV...	117
Tabela V.6 - Energia de ligação XPS e energia cinética Auger do <i>Cu</i> para os adsorventes estudados.....	119
Tabela V.7 - Composição e razão mássica dos adsorventes obtidos por XPS (ESCA).....	121
Tabela V.8 - Características das soluções para os experimentos de cinética de adsorção em batelada para o adsorvente <i>CuY1</i> .....	124
Tabela V.9 - Características das soluções para os experimentos de cinética de adsorção em batelada para o adsorvente <i>CuY2</i> .....	124
Tabela V.10 - Valores experimentais da isoterma de enxofre com o adsorvente <i>CuY1</i> .....	128

Tabela V.11 - Valores experimentais da isoterma de enxofre com o adsorvente <i>CuY2</i> .....	128
Tabela V.12 - Parâmetros referentes ao modelo Langmuir-Freundlich para os adsorventes em pó <i>CuY1</i> e <i>CuY2</i> . ....	130
Tabela V.13 - Valores experimentais da isoterma para o pelet do adsorvente <i>CuY1</i> .....	135
Tabela V.14 - Parâmetros do modelo Langmuir-Freundlich para o pelet do adsorvente <i>CuY1</i> .....	135
Tabela V.15 - Condições experimentais de cada corrida de adsorção em leito fixo. ....	137
Tabela V.16 - Resultados obtidos nas corridas de adsorção em leito fixo.....	138
Tabela V.17 - Condições experimentais das corridas de regeneração do leito. ...	145
Tabela V.18 - Resultados obtidos nas corridas de regeneração do leito. ....	147
Tabela V.19 - Dados de entrada e parâmetros do modelo para a cinética de adsorção em batelada. ....	149
Tabela V.20 - Dados de entrada e parâmetros do modelo para todas as curvas de ruptura. ....	151

# SIMBOLOGIA E NOMENCLATURA

$A$	– área da seção transversal do leito	[L <sup>2</sup> ]
$A_t$	– área externa total das partículas no banho	[L <sup>2</sup> ]
$a_p$	– área interfacial da partícula	[L <sup>1</sup> ]
$C$	– concentração do soluto no banho	[M.L <sup>-3</sup> ]
$C_A$	– concentração do adsorbato na fase líquida externa à partícula no leito	[M.L <sup>-3</sup> ]
$C_e$	– concentração do adsorbato na fase líquida externa à partícula no banho	[M.L <sup>-3</sup> ]
$C_i$	– concentração inicial do soluto no banho	[M.L <sup>-3</sup> ]
$C_p$	– concentração do adsorbato na fase líquida interna à partícula no banho	[M.L <sup>-3</sup> ]
$C_s$	– concentração do soluto na saturação de todas as camadas B.E.T.	[M.L <sup>-3</sup> ]
$D$	– difusividade efetiva do adsorbato através dos poros do adsorvente	[L <sup>2</sup> .T <sup>-1</sup> ]
$D_{Am}$	– difusividade molecular do adsorbato na mistura	[L <sup>2</sup> .T <sup>-1</sup> ]
$D_e$	– difusividade efetiva do adsorbato através da área total da partícula	[L <sup>2</sup> .T <sup>-1</sup> ]
$D_L$	– diâmetro da coluna	[L]
$D_l$	– coeficiente de dispersão axial	[L <sup>2</sup> .T <sup>-1</sup> ]
$d_p$	– diâmetro da partícula	[L]
$G$	– vazão mássica	[M.T <sup>-1</sup> ]
$H$	– constante de Henry	[L <sup>3</sup> .M <sup>-1</sup> ]
$h$	– altura de uma partícula	[L]
$K$	– constante de equilíbrio de Langmuir e de Langmuir – Freundlich	[L <sup>3</sup> .M <sup>-1</sup> ]
$K'$	– constante de Freundlich	[L <sup>3</sup> .M <sup>-1</sup> ]
$k'$	– constante de B.E.T.	[L <sup>3</sup> .M <sup>-1</sup> ]
$k_e$	– coeficiente de transferência de massa no filme externo à partícula	[L.T <sup>-1</sup> ]
$k_i$	– coeficiente de transferência de massa no filme interno da partícula	[L.T <sup>-1</sup> ]
$K_L$	– coeficiente global de transferência de massa	[L.T <sup>-1</sup> ]
$L$	– comprimento do leito	[L]
$M$	– massa das partículas no leito adsorvedor	[M]
$m$	– constante de Langmuir – Freundlich	adim.

$m_a$	– massa de adsorvente	[M]
$M_p$	– massa de uma partícula adsorvente	[M]
$N$	– fluxo de massa de adsorbato	[M.L <sup>-2</sup> .T <sup>-1</sup> ]
$N'$	– constante de Freundlich	adim.
$Pe_m$	– número de Peclet da malha	adim.
$Pe_p$	– número de Peclet da partícula	adim.
$Q$	– vazão volumétrica	[L <sup>3</sup> .T <sup>-1</sup> ]
$q$	– concentração do soluto no adsorvente	[M.M <sup>-1</sup> ]
$q^*$	– concentração do adsorbato na fase sólida	[M.M <sup>-1</sup> ]
$q_e$	– concentração de equilíbrio do adsorbato no adsorvente	[M.M <sup>-1</sup> ]
$q_{max}$	– capacidade máxima de adsorção no leito	[M.M <sup>-1</sup> ]
$q_s$	– capacidade máxima de adsorção da isoterma	[M.M <sup>-1</sup> ]
$r$	– distância radial ao centro da partícula	[M]
$r_p$	– raio da partícula de adsorvente	[M]
$Re$	– número de Reynolds	adim.
$Re_m$	– número de Reynolds modificado	adim.
$S$	– capacidade do leito	[M.M <sup>-1</sup> ]
$S_\infty$	– capacidade máxima do leito	[M.M <sup>-1</sup> ]
$Sc$	– número de Schmidt	adim.
$Sh$	– número de Sherwood	adim.
$T$	– temperatura	[t]
$t$	– tempo	[T]
$t_{st}$	– tempo estequiométrico	[T]
$V$	– volume total do volume de controle	[L <sup>3</sup> ]
$v$	– velocidade intersticial do fluido	[L.T <sup>-1</sup> ]
$V'$	– volume de adsorvente	[L <sup>3</sup> ]
$\bar{V}$	– volume estequiométrico	[L <sup>3</sup> ]
$V_{bA}$	– volume molar do adsorbato	[L <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> ]
$V_{bm}$	– volume molar da mistura	[L <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> ]
$V_L$	– volume do leito adsorvedor	[L <sup>3</sup> ]
$V_p$	– volume aparente de uma partícula	[L <sup>3</sup> ]



$V_t$	– volume total do banho	[L <sup>3</sup> ]
$W_s$	– velocidade média da frente	[L.T <sup>-1</sup> ]
$Y_A$	– concentração do adsorbato na fase líquida interna à partícula no leito	[M.L <sup>-3</sup> ]
$z$	– coordenada vertical do leito	[L]

## Letra Grega

$\alpha$	– coeficiente da função de interpolação	adim.
$\beta$	– coeficiente da função de interpolação	adim.
$\varepsilon_b$	– porosidade do leito	adim.
$\varepsilon_e$	– fração de líquido no banho	adim.
$\varepsilon_p$	– porosidade da partícula	adim.
$\phi$	– propriedade escalar genérica	adim.
$\mu_i$	– viscosidade de cada componente na mistura	[M.L <sup>-1</sup> .T <sup>-1</sup> ]
$\mu_m$	– viscosidade da mistura	[M.L <sup>-1</sup> .T <sup>-1</sup> ]
$\rho_{ap}$	– massa específica aparente da partícula adsorvente	[M.L <sup>-3</sup> ]
$\rho_L$	– densidade de empacotamento do leito	[M.L <sup>-3</sup> ]
$\rho_l$	– massa específica do fluido	[M.L <sup>-3</sup> ]
$\rho_s$	– massa específica da fase sólida	[M.L <sup>-3</sup> ]
$\tau$	– tortuosidade	adim.
$\psi$	– fator de forma	adim.

# RESUMO

A emissão de gases provocada pelos veículos automotores é significativamente importante para o meio ambiente devido à sua rápida taxa de crescimento. A procura por tecnologias mais limpas para a produção de combustíveis automotivos, a preocupação pelo aquecimento global e as alterações climáticas cada vez mais frequentes induziram as indústrias e os órgãos governamentais a impor novos limites cada vez mais rigorosos para os teores de contaminantes nos combustíveis comercializados, os quais impactam diretamente nas emissões atmosféricas. Em particular, as futuras especificações da gasolina brasileira projetam uma significativa redução no teor de enxofre. A dessulfurização por adsorção com adsorventes modificados e seletivos é um processo alternativo promissor com relação à hidrodessulfurização convencional por se tratar de um processo que não necessita de condições severas de operação que comprometam a octanagem da gasolina e o custo final de operação. Neste trabalho, dois adsorventes zeolíticos, CuY1 e CuY2, submetidos à troca iônica com cobre por procedimentos diferentes, foram sintetizados e os materiais resultantes caracterizados químicamente, textural e estruturalmente. Estudos preliminares cinéticos e de equilíbrio de adsorção de enxofre somados aos resultados da caracterização dos materiais zeolíticos permitiram determinar o adsorvente com melhor desempenho de adsorção. Com o adsorvente escolhido, CuY1, determinou-se a cinética e o equilíbrio de adsorção do enxofre em batelada a partir de uma gasolina sintética preparada no laboratório. Estudos de adsorção do enxofre em colunas de leito fixo também foram realizados para o mesmo sistema, considerando-se as concentrações do enxofre propostas para as futuras legislações de comercialização. Dois programas computacionais foram desenvolvidos em linguagem MATLAB utilizando as equações do modelo agrupado de difusão nos poros para descrever o comportamento da cinética de adsorção na partícula em batelada e em coluna de leito fixo. O método de volumes finitos foi empregado para a solução numérica das equações dos modelos. A função de interpolação espacial, utilizada nas equações do modelo cinético em coordenadas esféricas para o sistema em batelada, foi a linear e, nas equações do modelo de leito fixo em coordenadas cilíndricas, foi a função de interpolação WUDS. Os resultados numéricos foram confrontados com os experimentais apresentando muito boa concordância para o adsorvente CuY1 utilizado na adsorção do enxofre da gasolina.

# ABSTRACT

The emission of gases as a result of running automachine vehicles is significantly matters for the environment due to its fast rate of growth. The search for cleaner technologies for automotive fuel production, concern for the global heating and climatic changes more and more frequent had induced the industries and the governmental departments to impose ever stricter limits for level of contaminates in commercialized fuels, which impact directly in the atmospheric emissions. In particular, the future specifications of the Brazilian gasoline project a significant reduction in sulphur level. The desulfurization by adsorption with modified and selective sorbents is a promising alternative process when compared to the conventional hydrodesulfurization once that process does not need severe conditions of operation which compromise the octane of the gasoline and the final cost of operation. In this two zeolites sorbents, CuY1 and CuY2, submitted to ionic exchange with copper through different procedures, were synthesized and the chemically, textural and structurally characterized resultant materials. Kinetic and sulphur adsorption equilibrium preliminary studies added to the results of the characterization of the zeolites materials allowed to determine sorbent with better performance of adsorption. With the chosen sorbent, CuY1, the kinetic and sulphur adsorption equilibrium were determined in batch process through synthetic gasoline prepared in laboratory. Studies of sulphur adsorption in fixed stream bed columns had been also carried out for the same system, taking into account the concentrations of sulphur proposed for the future legislations of commercialization. Two computational programs were developed in MATLAB language using the grouped model equation of diffusion into pores to describe the behavior of the kinetic one of adsorption on the particle in batch process and in fixed stream bed column. The method of finite volumes was used for the numerical solution of the model equations. The function of space interpolation, used in the equations of the kinetic model in spherical coordinates for the batch system, was the linear function and, in the equations of the fixed stream bed model in cylindrical coordinates, was the interpolation function WUDS. The numerical results were collated with the experimental ones presenting very good agreement for sorbent CuY1 used in the adsorption of sulphur of the gasoline.

# *CAPÍTULO I*

## **I INTRODUÇÃO**

Durante os últimos anos, os problemas ambientais têm recebido muita atenção de pesquisadores do mundo inteiro. O dióxido de enxofre, resultante da reação do enxofre com o oxigênio durante a queima de combustíveis, é um dos principais poluentes do ar. Quando combinado com a umidade da atmosfera, causa as chuvas ácidas. Portanto, o controle da poluição do ar em termos de dessulfurização e o estudo para o desenvolvimento de tecnologias eficazes de controle destas emissões de gases têm um papel importante (Kopaç, 1999).

Atualmente, as refinarias apresentam a necessidade de mudança a respeito das especificações e da qualidade do produto, utilizando as tecnologias existentes e desenvolvendo continuamente tecnologias avançadas (Babich e Moulijn, 2003). A nova legislação mundial requererá reduções significativas no teor de enxofre de combustíveis de transporte. Por exemplo, no Brasil, a especificação atual para a gasolina é de 1000 ppm de enxofre (Portaria ANP 309, 2001) e há indicativos de que será reduzida para 50 ppm, em 2009.

Além de problemas ambientais, a presença de compostos de enxofre nas frações de petróleo é altamente indesejável uma vez que resulta na corrosão dos

equipamentos. Estes compostos são também responsáveis por reduzir o desempenho dos motores usando tais combustíveis. A hidrodessulfurização é o método convencional através do qual os compostos de enxofre são reduzidos. Porém, nesses processos são requeridas condições severas tais como temperaturas de 300 a 430°C e altas pressões que podem chegar a  $2 \times 10^7$  Pa, obtendo-se uma perda razoável da octanagem. Além disso, há um consumo alto de hidrogênio e são usados catalisadores caros de cobalto e molibdênio (Salem, 1994).

O novo desafio é usar o processo de adsorção para remover seletivamente estes compostos de enxofre dos combustíveis líquidos, pois a adsorção pode ser realizada a temperaturas e pressões atmosféricas. O sucesso neste desenvolvimento conduziria a um avanço no refino de petróleo. Entretanto, o sucesso depende do desenvolvimento de um adsorvente com uma capacidade altamente seletiva de enxofre, porque os adsorventes comerciais, atualmente disponíveis, não são satisfatórios para esta aplicação (Takahashi *et al.*, 2002). Resultados iniciais com adsorventes baseados na complexação  $\pi$  para dessulfurização foram obtidos por Yang *et al.* (2001). Eles demonstraram que estes adsorventes são superiores a todos os adsorventes previamente estudados nesta aplicação.

Neste trabalho, a remoção de compostos de enxofre da gasolina é investigada usando o processo de adsorção. O objetivo é encontrar a melhor condição de adsorção à temperatura ambiente de compostos refratários de enxofre presentes na gasolina como o tiofeno, utilizando dois adsorventes zeolíticos microporosos trocados com *Cu*, e uma gasolina sintetizada no laboratório. A caracterização dos adsorventes junto com os testes cinéticos e de equilíbrio de adsorção permitiram determinar o adsorvente mais adequado para o estudo de adsorção em coluna de leito fixo. Pretende-se, ainda, corroborar a formulação matemática proposta para descrever o comportamento fenomenológico da adsorção através da confrontação dos resultados obtidos com os modelos matemáticos da cinética em batelada e da coluna em leito fixo com os resultados obtidos nas corridas experimentais.

A apresentação deste trabalho foi dividida em seis capítulos, sendo os capítulos seguintes estruturados como:

**CAPÍTULO II – Revisão Bibliográfica:** A revisão bibliográfica apresenta informações sobre os combustíveis derivados do petróleo, processos de dessulfurização, convencionais e adsorptivos, tipos de adsorventes adequados, entre outros. Proporciona também um conhecimento sobre os temas de pesquisa que vêm sendo desenvolvidos por outros pesquisadores, na área de dessulfurização de combustíveis derivados do petróleo por adsorção, seja por processos em leito fixo ou em batelada.

**CAPÍTULO III – Procedimento Experimental:** Este capítulo apresenta a metodologia utilizada para a realização dos experimentos de adsorção, sejam estes em batelada ou em leito fixo. Também descreve o conjunto de análises que compõem a caracterização dos adsorventes.

**CAPÍTULO IV – Modelagem Matemática:** Neste capítulo são apresentadas as equações governantes dos modelos matemáticos propostos para descrever o comportamento cinético da adsorção em batelada e em coluna de leito fixo.

**CAPÍTULO V – Resultados e Discussão:** Neste capítulo, os resultados obtidos nos testes da cinética e equilíbrio de adsorção em batelada e o levantamento das curvas de ruptura em coluna de leito fixo são apresentados e discutidos. Estes dados experimentais são comparados com os dados numéricos para posterior validação do modelo matemático proposto. Os resultados da caracterização dos adsorventes também são mostrados e analisados para melhor entendimento do fenômeno de adsorção.

**CAPÍTULO VI – Conclusões e sugestões:** As conclusões e considerações finais, bem como as sugestões para desenvolvimento de trabalhos futuros estão presentes neste capítulo.

# *CAPÍTULO II*

## **II REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **II.1 A Problemática**

A poluição ambiental caracteriza-se pela presença de resíduos sólidos, líquidos ou gasosos em quantidade superior à capacidade do meio ambiente de absorvê-los num curto tempo. As diferentes formas de poluição afetam a composição e o equilíbrio da atmosfera, das águas, do solo e do subsolo, interferem na cadeia alimentar, alteram os mecanismos naturais de proteção do planeta, prejudicam as espécies animais e vegetais existentes e podem ameaçar sua reprodução.

O homem tem transformado profundamente a natureza, destruindo espécies animais e vegetais, desviando cursos de rios, cortando montanhas, drenando pântanos e amontoando toneladas de detritos no ar, na água e no solo. A saúde e o bem-estar do homem estão diretamente relacionados com a qualidade do meio ambiente, isto é, com suas condições físicas, químicas e biológicas.

A poluição atmosférica caracteriza-se basicamente pela presença de gases tóxicos e partículas sólidas no ar. As principais causas desse fenômeno são a

emissão de resíduos por certos tipos de indústrias (siderúrgicas, petroquímicas, de cimento, etc.) e a queima de carvão e derivados de petróleo em usinas, automóveis e sistemas de aquecimento doméstico. O ar poluído penetra nos pulmões, ocasionando o aparecimento de várias doenças, em especial do aparelho respiratório, como a bronquite crônica, a asma e até o câncer pulmonar. Em centros urbanos muito poluídos, como São Paulo ou Cidade do México, esses distúrbios tendem a se agravar no inverno, quando ocorre o fenômeno conhecido como inversão térmica, uma camada de ar frio que forma uma redoma na alta atmosfera e aprisiona o ar mais quente, impedindo a dispersão dos poluentes.

A proteção da atmosfera é uma questão ambiental que dominará as políticas comunitárias no próximo século, afetando políticas tão diversas como a energética, a dos transportes e a do ordenamento do território. As emissões de gases provocadas pelo setor dos transportes têm uma particular importância devido à sua rápida taxa de crescimento. A demanda por combustíveis de transporte tem aumentado na maioria dos países durante as últimas duas décadas.

Nas grandes cidades, por exemplo, cerca de 40% da poluição do ar resultam da queima de gasolina e óleo diesel pelos veículos automotores, responsáveis pela emissão de monóxido e dióxido de carbono ( $CO_x$ ), óxidos de nitrogênio ( $NO_x$ ), dióxido de enxofre ( $SO_2$ ), derivados de hidrocarbonetos ( $HC$ ) e chumbo. Crescente atenção mundial está sendo direcionada ao processamento químico dos combustíveis. Este aumento de interesse está relacionado à eficiência térmica e aos aspectos ambientais que incluem os poluentes e emissões de gás de efeito estufa.

O teor de enxofre nos combustíveis é uma preocupação ambiental porque o enxofre é convertido a  $SO_x$  durante a combustão, que contribui não somente à chuva ácida, mas também envenena o conversor catalítico no tratamento da emissão de exaustão. O teor de enxofre é expresso geralmente como porcentagem em massa (% m/m) ou partes por milhão em massa (ppm m/m) de enxofre total no combustível, desde que há muitos compostos diferentes contendo enxofre nos



combustíveis derivados do petróleo. Neste trabalho, sempre que for mencionado % ou ppm de enxofre, será em base mássica, ou seja, m/m, a menos que se indique o contrário.

Mudanças drásticas aconteceram em muitos países a respeito dos regulamentos de enxofre dos combustíveis de transporte na década passada. Segundo Song e Ma (2003), o teor de enxofre máximo no combustível diesel de rodovia nos Estados Unidos foi reduzido através de regulamentos, de aproximadamente 2000 – 5000 ppm na década de 80 e para 500 ppm a partir do dia 01 de outubro de 1993. Na Europa Ocidental, o valor limite máximo de enxofre aplicável a todos os combustíveis líquidos, incluindo o óleo diesel, variou de 3000 ppm em 1989 a 2000 ppm a partir de 01 de outubro de 1994, e mais adiante se reduziu a 500 ppm em 01 de outubro 1996. O teor de enxofre do diesel no Japão foi reduzido através de regulamento de 4000 a 2000 ppm em 1993, e mais adiante para 500 ppm em 1997. Regulamentos do governo canadense requerem que todos os combustíveis vendidos devem conter não mais que 500 ppm de enxofre desde janeiro de 1998.

Em janeiro de 2001, os Estados Unidos através da Agência de Proteção Ambiental (EPA) anunciou novas regras que exigem uma redução de 97% no teor de enxofre do combustível diesel de estrada, ou seja, 15 ppm, a partir de junho de 2006. Pelo mesmo regulamento, o teor máximo de enxofre na gasolina é de 30 ppm, em média, a partir de 01 de janeiro de 2006 (Song e Ma, 2003). Na Figura (II.1) pode se observar a evolução das especificações do teor de enxofre na gasolina do ano 2000 e a prevista para o ano 2010 na América do Norte, América Latina, Europa Ocidental, Europa Oriental, Ásia, Oriente Médio e África

Em função da constatação da grave poluição ambiental nos grandes centros urbanos no início da década de oitenta, o Brasil implementou uma política nacional para controle dos poluentes atmosféricos originados da queima de combustível em veículos automotores.

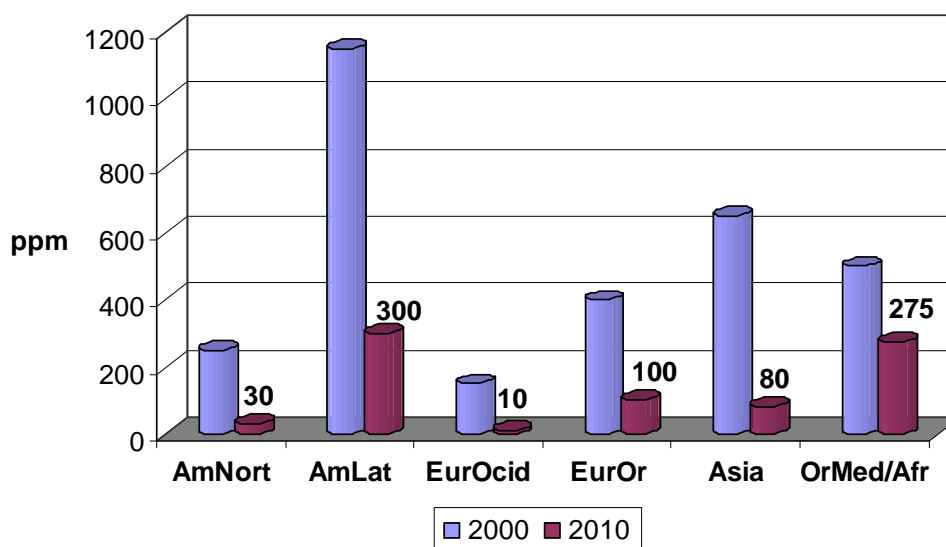


Figura II.1 - Evolução da especificação do teor de enxofre na gasolina do ano 2000 para 2010 (Fonte: Hart Downstream Energy Services).

Com o objetivo de viabilizar um programa nacional, técnica e economicamente viável, foi instituído o Programa de Controle da Poluição por Veículos Automotores – PROCONVE com origem na Resolução CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente nº. 18/1986. Este programa veio ao encontro da preocupação mundial para o desenvolvimento sustentável, justificando as legislações de emissões mais restritivas, no que diz respeito à poluição gerada por veículos e objetivando a melhoria tecnológica dos mesmos e dos combustíveis. O PROCONVE tem por objetivo reduzir os níveis de emissões dos poluentes em veículos automotores, além de promover a evolução tecnológica da indústria automotiva. A partir da Resolução do CONAMA nº. 18/1986, foram publicadas outras Resoluções complementares dentre as quais as Resoluções nº. 08/93 e 315/02, que definiram novos critérios e metas de redução de poluentes atmosféricos por veículos automotores.

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, considerando os futuros limites de emissões veiculares estipulados pela Resolução CONAMA nº. 315/2002 e as disposições previstas no PROCONVE, através de

consultas públicas, vem negociando com as partes envolvidas as futuras especificações dos combustíveis automotivos. A especificação atual para a gasolina é de 1000 ppm de enxofre (Portaria ANP 309, 2001) e as próximas especificações foram propostas para serem cumpridas em duas fases: a primeira de 400 ppm na gasolina comum em 2007 e a segunda, de 50 ppm para 2009 (Figura II.2). A primeira fase não entrou em vigor em 2007 pois novas tecnologias ainda estão sendo desenvolvidas e as gasolinas atualmente comercializadas já atendem à especificação proposta de 400 ppm e a segunda de 50 ppm encontra-se ainda em fase de discussão. Com relação ao diesel, a Resolução ANP n.º. 15, de 17-7-2006 estabeleceu a nova especificação de enxofre para a comercialização do óleo diesel metropolitano e óleo diesel interior de 500 e 2000 ppm, respectivamente, revogando a Portaria ANP n.º. 310/2001 que estabelecia um limite máximo de 2000 ppm e 3500 ppm, respectivamente. Há indicativos de especificações ainda mais rigorosas para o diesel de 50 ppm a partir de 2009 e 10 ppm para 2013 (IV Conferência Internacional de Emissões Veiculares da AFEEVAS, junho de 2005).

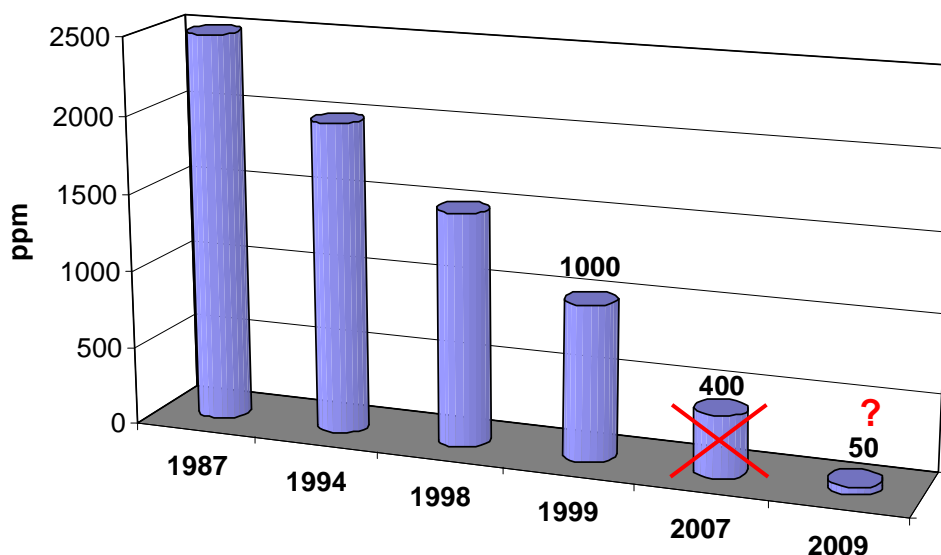


Figura II.2 - Limites de enxofre para a gasolina comercializada no Brasil.

O problema da remoção de enxofre vem se tornando mais sério devido não somente ao limite das especificações cada vez mais baixo de teor de enxofre nos produtos combustíveis, como também pelos teores cada vez mais elevados de enxofre no petróleo cru no mundo. O resultado do refino, que por sua vez define o nível de dessulfurização atingido, depende da qualidade do petróleo processado. O Brasil, sob o controle da Petrobras, dispõe de vários tipos de petróleos para processamento, utilizando na maioria das vezes misturas de petróleos com, por exemplo, qualidades aproximadas que vão de 500 ppm de enxofre no tipo Urucu (45,6° API), brasileiro, a 28000 ppm de enxofre no tipo Bachaquero (11,5° API), importado da Venezuela. De maneira geral, o petróleo brasileiro é do tipo pesado, com algumas exceções tais como duas descobertas feitas em 2003, sendo uma no Espírito Santo (40° API e 900 ppm de enxofre) e outra em Sergipe (42° API e 800 ppm de enxofre). Como mais representativos da qualidade nacional citam-se o petróleo Marlim com 19° API e 7000 ppm de enxofre e o petróleo Cabiúnas, com 25° API e 5000 ppm de enxofre, ambos da Bacia de Campos.

Este trabalho tem por enfoque principal o estudo de alternativas de dessulfurização utilizando adsorventes seletivos ao enxofre, visando atingir as próximas especificações referentes ao teor de enxofre da gasolina automotiva. A primeira fase (2007) da nova especificação proposta para a gasolina foi considerada neste estudo, pois sua anulação foi sentenciada no decorrer do trabalho.

## II.2 Gasolina

Por gasolina automotiva entende-se um derivado de petróleo formado por uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos, olefínicos e aromáticos, cuja faixa de destilação varia de 30°C a 220°C.

A gasolina é formada por um “blending”, ou mistura, das correntes de nafta de destilação direta, da nafta das unidades de craqueamento catalítico convencional (FCC) e de craqueamento catalítico de resíduos (RFCC), e da nafta das unidades de coqueamento retardado, além de produtos isomerizados, reformados e alquilados. A maior parte do enxofre presente na gasolina vem das naftas provenientes dos processos de craqueamento e de coqueamento, por serem processos que convertem produtos mais pesados, e portanto, mais propensos à presença de contaminantes em gasolina. O tratamento destas naftas é, conseqüentemente, essencial. O teor de enxofre das outras correntes da refinaria que compõem a gasolina não tem sido um problema para atender aos regulamentos ambientais atuais, mas, para produzir a gasolina com teores menores de 50 ppm de  $S$ , as refinarias serão obrigadas a tratá-las também.

Um nível relativamente elevado de remoção de enxofre pode ser alcançado por hidrogenação usando catalisadores convencionais ou avançados de  $CoMo$  e de  $NiMo$ . Entretanto, o processo requer elevadas temperaturas ( $>300$  °C) e pressões (20 – 100 atm  $H_2$ ), que leva à saturação de compostos olefínicos que comprometem a octanagem da gasolina (Hernández-Maldonado *et al.*, 2005). A aplicabilidade do processo é determinada por sua eficiência em termos de rendimento final do produto e de suas especificações. Visando buscar alternativas para a aplicação das tradicionais tecnologias HDS (hidrodessulfurização) baseadas em catálises, com elevado custo, vários trabalhos de pesquisa vêm sendo desenvolvidos através da aplicação de tecnologias avançadas de dessulfurização que forneçam uma remoção eficaz de enxofre sem causar perdas no número de octano (Babich e Moulijn, 2003).

### II.3 Compostos orgânicos de enxofre


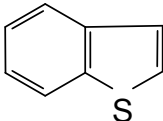
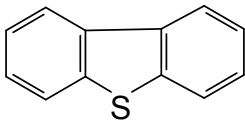
Os compostos orgânicos de enxofre estão geralmente presentes em quase todas as frações de destilação do óleo cru. As frações de ponto de ebulição mais elevado contêm relativamente mais enxofre e estes compostos são de massa molar mais elevada.

De acordo com Song e Ma (2003), existem três tipos principais de combustíveis de transporte: a gasolina, o óleo diesel e o querosene de aviação, que têm diferentes composições e propriedades. Os tipos comuns de compostos de enxofre nos combustíveis líquidos estão listados a seguir:

- a. Gama da Gasolina: nafta, nafta de craqueamento catalítico (FCC), produtos alquilados, reformados e isomerizados,
  - mercaptanas; sulfetos e dissulfetos;
  - tiofeno e seus derivados alquilados;
  - benzotiofeno.
- b. Gama do querosene de aviação: nafta pesada, destilados médios,
  - benzotiofeno e seus derivados alquilados.
- c. Gama do Diesel: destilados médios, óleo leve de reciclo (LCO),
  - benzotiofenos alquilados;
  - dibenzotiofeno e seus derivados alquilados.

Na Tabela (II.1), são apresentadas as estruturas moleculares de alguns dos compostos orgânicos de enxofre de interesse, que são mercaptanas, sulfetos, dissulfetos, tiofeno (T), benzotiofeno (BT), e dibenzotiofeno (DBT). Naturalmente, para a ultra dessulfurização das correntes na refinaria, os compostos de enxofre orgânicos polinucleados são também de interesse.

Tabela II.1 - Estrutura molecular de alguns compostos orgânicos de enxofre.

Compostos orgânicos de enxofre	
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Mercaptanas</li> </ul> $R - S - H$	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Tiofeno</li> </ul> 
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Sulfetos</li> </ul> $R^1 - S - R^2$	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Benzotiofeno</li> </ul> 
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Dissulfetos</li> </ul> $R^1 - S - S - R^2$	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Dibenzotiofeno</li> </ul> 

## II.4 Classificação das Tecnologias de Dessulfurização

Não existe uma convenção universal para classificar os processos de dessulfurização. Segundo Babich e Moulijn (2003) os processos podem ser classificados pelo destino dos compostos orgânicos de enxofre durante a dessulfurização (1), pela função do hidrogênio (2), ou pela natureza do processo usado (químico e/ou físico) (3).

Baseados no método em que os compostos orgânicos de enxofre são transformados (1), os processos podem ser divididos em três grupos dependendo se os compostos de enxofre são decompostos, separados da corrente da refinaria sem decomposição, ou separados e decompostos (Figura II.3). Quando os compostos orgânicos de enxofre são decompostos, os produtos de enxofre sólidos ou gasosos são formados e parte do hidrocarboneto é recuperada e permanece nas

correntes da refinaria. A HDS convencional, definida na seção II.5, é o exemplo mais típico deste tipo de processo. Em outros processos, os compostos orgânicos de enxofre são simplesmente separados das correntes da refinaria. Alguns processos deste tipo transformam primeiramente os compostos orgânicos de enxofre em outros compostos que são mais fáceis de separar das correntes da refinaria. Quando as correntes são dessulfurizadas por separação, algum produto desejado pode ser perdido e a eliminação das moléculas orgânicas de enxofre retidas é ainda um problema. No terceiro tipo de processo, os compostos orgânicos de enxofre são separados das correntes e decompostos simultaneamente em uma única unidade do reator ou em uma série de equipamentos de reação e separação. Estes processos combinados, que fornecem a base para muitas tecnologias atualmente, possuem grande aplicação industrial, que podem produzir combustíveis com teores ultra-baixos de enxofre. A dessulfurização por destilação catalítica é um exemplo deste tipo de processo.

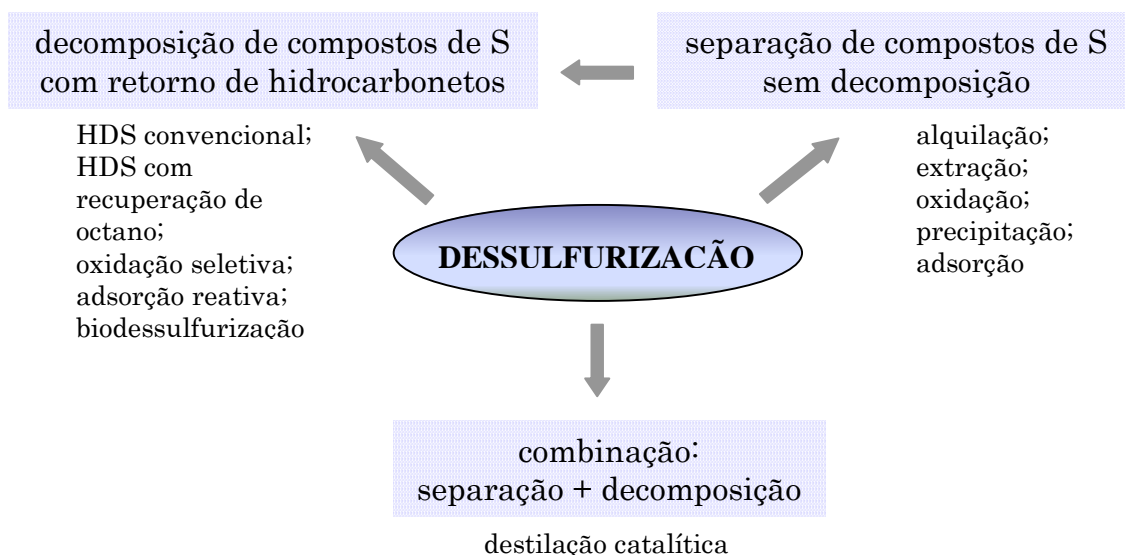


Figura II.3 - Classificação dos processos de dessulfurização baseada na transformação dos compostos orgânicos de enxofre. Babich e Moulijn (2003).



Os processos de dessulfurização podem também ser classificados em dois grupos, baseados em HDS e baseados em não-HDS, dependendo da função do hidrogênio na remoção do enxofre (2). Nos processos baseados em HDS, o hidrogênio é usado para decompor os compostos orgânicos de enxofre e eliminar o enxofre das correntes da refinaria enquanto que os processos baseados em não-HDS não requerem hidrogênio. Os processos baseados em HDS são o HDS convencional e o HDS avançado, e os processos baseados em não-HDS são o deslocamento do ponto de ebulição por alquilação, a dessulfurização via extração, a dessulfurização por precipitação, a dessulfurização por oxidação seletiva e a dessulfurização por adsorção em sólidos adsorventes.

Finalmente, os processos de dessulfurização podem ser classificados baseados na natureza do processo físico-químico chave usado para a remoção do enxofre (3) (Figura II.4). As tecnologias mais desenvolvidas e comercializadas são aquelas que convertem cataliticamente compostos orgânicos de enxofre com eliminação de enxofre. Tais tecnologias catalíticas de conversão incluem o hidrotreatamento convencional, o hidrotreatamento com catalisadores avançados e/ou projeto do reator, e uma combinação do hidrotreatamento com alguns processos químicos adicionais para manter as especificações do combustível. A característica principal das tecnologias da direita na Figura (II.4) é a aplicação de processos físico-químicos diferentes da natureza do HDS catalítico para separar e/ou transformar compostos orgânicos de enxofre das correntes da refinaria. Tais tecnologias incluem como um passo chave a destilação, alquilação, oxidação, extração, adsorção ou uma combinação destes processos (Babich e Moulijn, 2003).

Dentre as tecnologias de dessulfurização baseadas em não-HDS, tem-se a adsorção sobre sólidos adsorventes que será discutida no item II.6.



Figura II.4 - Tecnologias de dessulfurização classificadas pela natureza do processo chave para remover enxofre. Babich e Moulijn (2003).

## II.5 Hidrodessulfurização (HDS)

O processo convencional de remoção de enxofre é a hidrodessulfurização (HDS). Neste importante processo de refino do petróleo, os compostos orgânicos de enxofre da alimentação reagem com o hidrogênio e são convertidos a sulfeto de hidrogênio e produtos hidrocarbonetos dessulfurizados (Lee *et al.*, 2002).

Segundo Hernández-Maldonado *et al.* (2005), a hidrodessulfurização é muito eficaz para remover tióis, sulfetos e dissulfetos, mas não é adequada para a remoção de compostos tiofênicos. De acordo com Ma *et al.* (2002), o teor de enxofre na gasolina pode ser reduzido a menos de 30 ppm por processos atuais de hidrotratamento. O problema principal da ultra dessulfurização da gasolina é que as altas temperaturas e pressões requeridas na hidrodessulfurização resultam em uma redução significativa do número de octano devido à saturação das

olefinas na nafta de craqueamento catalítico, que causa também um consumo mais elevado de hidrogênio.

Para o combustível diesel, a tecnologia atual de hidrotratamento consegue reduzir o teor de enxofre a menos de 15 ppm apresentando os inconvenientes do alto custo e da dificuldade de eliminar os compostos de enxofre refratários. Ma *et al.* (1994) encontraram mais de 60 tipos de compostos de enxofre no combustível diesel, presentes essencialmente como alquil-benzotiofenos e alquil-dibenzotiofenos. Dentre estes compostos de enxofre, os compostos refratários são os alquil-dibenzotiofenos (DBTs) com um ou dois grupos alquil nas posições 4- e/ou 6-, que inibem fortemente a hidrodessulfurização dos compostos. Conseqüentemente, não podem ser removidos eficazmente pelo processo convencional de HDS. Um estudo cinético mostra que, a fim de reduzir o teor de enxofre do combustível diesel de 500 para menos de 15 ppm em peso, usando a tecnologia atual de hidrodessulfurização, o volume do reator ou a atividade do catalisador devem ser ao menos três vezes maior do que aqueles usados atualmente nas refinarias. Como é bem sabido, o aumento no volume do reator à alta temperatura e à alta pressão envolvem custos muito elevados (Ma *et al.*, 2002).

## II.6 Dessulfurização por Adsorção sobre um Sólido Adsorvente

A dessulfurização por adsorção (ADS) é baseada na habilidade de um adsorvente sólido em adsorver seletivamente compostos orgânicos de enxofre das correntes da refinaria. Baseado no mecanismo de interação do composto de enxofre com o adsorvente, a ADS pode ser dividida em dois grupos: dessulfurização adsortiva e dessulfurização por adsorção reativa. A dessulfurização adsortiva é baseada na adsorção física de compostos orgânicos de enxofre na superfície sólida do adsorvente. A regeneração do adsorvente é feita geralmente percolando o leito de adsorvente com um dessorvente, tendo por resultado um fluxo com elevada concentração do composto orgânico de enxofre. A

dessulfurização por adsorção reativa emprega a interação química entre os compostos orgânicos de enxofre e o adsorvente. O enxofre é fixado no adsorvente, geralmente como sulfeto, e o hidrocarboneto livre de  $S$  é liberado na corrente purificada do combustível. A regeneração do adsorvente gasto resulta na eliminação do enxofre como  $H_2S$ ,  $S$ , ou  $SO_x$ , dependendo do processo aplicado.

A eficiência da dessulfurização é determinada principalmente pelas propriedades do adsorvente, das quais as mais importantes são sua capacidade de adsorção, seletividade para os compostos orgânicos de enxofre, durabilidade e regenerabilidade.

### II.6.1 Dessulfurização Adsorativa

Durante a última década, foram publicados vários trabalhos sobre a aplicação da adsorção para dessulfurização de combustíveis líquidos. Os adsorventes comercialmente disponíveis (isto é, zeólitas, carvão ativado e alumina ativada) foram usados nestes estudos.

Weitkamp *et al.* (1991) relataram que em um sistema tiofeno/benzeno, o tiofeno é mais seletivamente adsorvido que o benzeno na zeólita *ZSM-5*. Isto ocorre porque o tiofeno tem um momento dipolar mais elevado (0,55 D) que o benzeno (não polar), embora suas capacidades de polarização sejam similares. Baseado nos resultados deste estudo, King *et al.* (2000) estudaram a adsorção seletiva do tiofeno, metil e dimetil-tiofenos (todos com um anel) sobre o tolueno e p-xileno, também usando *ZSM-5*. Constataram que o tiofeno foi mais seletivamente adsorvido, através do levantamento das curvas de “breakthrough” ou ruptura em leito fixo. Porém, as capacidades para o tiofeno eram baixas (somente 1-2% adsorvido na concentração de tiofeno de 1%). Curvas de ruptura em fase vapor e em fase líquida foram obtidas. As dimensões dos poros da *ZSM-5* são 5,2 - 5,6 Å. Conseqüentemente, concluíram que os compostos orgânicos que possuem maior volume molecular serão estericamente impedidos ou excluídos. As zeólitas com poros maiores, assim como com poros de volumes maiores, serão mais desejáveis do que *ZSM-5* como adsorventes seletivos. A partir disto

surgiram os estudos com diferentes tipos de zeólitas e também zeólitas modificadas.

A dessulfurização adsortiva foi estudada por Salem (1994) e por Salem e Hamid (1997) para remover o enxofre da nafta com um teor inicial de 550 ppm em um reator de batelada, usando carvão ativado, zeólita 5A, e zeólita 13X, como sólidos adsorventes. O carvão ativado mostrou maior capacidade de retenção para maiores temperaturas. A zeólita 13X foi superior para a remoção de enxofre das correntes à temperatura ambiente. Conseqüentemente, uma combinação de dois leitos foi proposta para aplicação industrial. Nenhum dado sobre a regeneração do adsorvente foi apresentado. Os dados de Salem e Hamid (1997) mostram que a capacidade da zeólita 13X para compostos de enxofre é maior que a da zeólita ZSM-5, quando comparadas com os dados de King *et al.* (2000), extrapolados para as mesmas condições.

Dentre os materiais sólidos testados por Mikhail *et al.* (2002), caolinita ácido ativada, bentonita ácido ativada, carvão vegetal, coque de petróleo e cal de cimento; a bentonita ácido ativada adsorveu mais dimetil dissulfeto, composto modelo de enxofre, a uma temperatura de 30°C. A eficiência da argila ativada para a adsorção do enxofre pode ser atribuída à estrutura silicato-silicato da bentonita que possui sítios ácidos de Brønsted, que resultaram da dissociação da molécula de água entre as folhas de silicato.

Existe uma grande oportunidade para o desenvolvimento de novos adsorventes e novas aplicações na separação e purificação usando ligações químicas e incluindo várias formas de ligações de complexação. Na literatura encontram-se novos adsorventes para distintas aplicações considerando os princípios de complexação  $\pi$ , a serem definidos na seção II.8, que incluem:

- a. Separações de olefina/parafina (Rege *et al.*, 1998; Huang *et al.*, 1998; Huang *et al.*, 1999; Padin e Yang, 2000),
- b. Separação ou purificação dieno/olefina (Padin *et al.*, 1999; Jarayaman *et al.*, 2001; Takahashi *et al.*, 2001),

- c. Separação e purificação de aromáticos/alifáticos (Takahashi *et al.*, 2001; Takahashi *et al.*, 2000; Takahashi e Yang, 2002),
- d. Dessulfurização de combustíveis (Yang *et al.*, 2001, Takahashi *et al.*, 2002, Yang *et al.*, 2003, Hernández-Maldonado e Yang, 2003, Hernández-Maldonado *et al.*, 2005, King e Li, 2005, King e Faz, 2006, King e Li, 2006, Li *et al.*, 2006, Bhandari *et al.*, 2006).

Yang *et al.* (2001) utilizaram as zeólitas  $CuY$  e  $AgY$ , como adsorventes seletivos, para a dessulfurização de combustíveis líquidos. O tiofeno e o benzeno foram usados como modelo do sistema, e as isotermas em fase vapor foram obtidas. Comparando-se estes adsorventes com a  $NaY$ , verificou-se que os mesmos adsorvem maiores quantidades de tiofeno e de benzeno a baixas pressões como consequência da complexação  $\pi$  com  $Cu^+$  e  $Ag^+$ . Os cálculos de orbital molecular confirmaram as forças relativas da complexação  $\pi$  como o tiofeno > benzeno e o  $Cu^+ > Ag^+$ .

Isotermas de adsorção em fase vapor entre o benzeno/tiofeno em vários tipos de adsorventes, incluindo  $AgY$ ,  $CuY$ ,  $NaY$ ,  $H-USY$ ,  $Na-ZSM-5$ , carvão ativado, e alumina ativada modificada foram investigadas por Takahashi *et al.* (2002). As capacidades do adsorvente para o tiofeno, à pressão baixa de  $2,3 \times 10^{-5}$  atm, seguem a seguinte ordem:  $CuY$  e  $AgY \gg Na-ZSM-5 >$  carvão ativado  $> NaY >$  alumina modificada e  $H-USY$ . Os fatores de separação do tiofeno sobre o benzeno (a baixas concentrações de tiofeno), calculados a partir das isotermas de adsorção dos componentes puros, exibiram a seguinte tendência:  $AgY > Na-ZSM-5 > CuY \approx$  carvão ativado  $\gg NaY \gg H-USY \approx$  alumina ativada modificada.

Barros (2002) utilizou uma mistura composta por ciclohexeno e propanotiol com três adsorventes preparados a partir de troca iônica com  $ZnCl_2$  e zeólita  $NaY$  a uma taxa  $Zn/Na$  de 0,5, 1,0 e 5,0%. O adsorvente  $ZnY-5\%$  se mostrou mais eficiente na remoção de enxofre em relação aos outros adsorventes com  $Zn$  e ao adsorvente comercial Selexsorb CDX, também testado. Clericuzi *et al.* (2003) estudaram o comportamento dos adsorventes  $ZnY-0,5\%$  e  $ZnY-5\%$  em colunas de

leito fixo obtendo uma maior capacidade de adsorção quanto maior for a concentração de zinco.

A adsorção em leito fixo usando adsorventes de complexação  $\pi$  para a dessulfurização de combustíveis líquidos foi investigada por Hernández-Maldonado e Yang (2003). As zeólitas  $Cu(I)-Y$  ( $Cu(II)-Y$  auto-reduzido),  $AgY$ ,  $HY$ , e  $NaY$  foram usadas para separar tiofeno a partir de misturas de benzeno e/ou n-octano, à temperatura e pressão atmosférica. As capacidades de adsorção de saturação e em leito fixo obtidas para uma concentração de 760 ppm de enxofre em n-octano seguem a ordem:  $Cu(I)-Y > AgY > HY > NaY$  e  $Cu(I)-Y > HY > NaY > AgY$ , respectivamente. Nesta concentração a zeólita  $Cu(I)-Y$  adsorve 5,5 % em peso de enxofre na curva de ruptura. Para o caso de 190 ppm de enxofre em misturas que contém o benzeno e o n-octano,  $Cu(I)-Y$  adsorve 0,7 % de enxofre na curva de ruptura. A regeneração do adsorvente foi realizada usando ar a 350°C, seguido pela reativação em hélio a 450°C.

Hernández-Maldonado *et al.*, 2005 obtiveram vários adsorventes por troca iônica da zeólita  $NaY$  com cátions de  $Cu^+$ ,  $Ni^{2+}$  ou  $Zn^{2+}$  usando diferentes técnicas, incluindo troca iônica em fase líquida (LPIE), em fase vapor (VPIE) e em fase sólida (SSIE). A partir da caracterização dos materiais observaram que a hidrólise dos cátions que pode ocorrer em solução aquosa no método LPIE diminui o nível de troca iônica, e o mesmo pode ser evitado com as técnicas de VPIE e SSIE. A maior capacidade de adsorção proveniente do maior nível de troca iônica foi verificada baseada nos dados de adsorção em leito fixo que seguem a seguinte ordem:  $Cu(I)-Y(VPIE) > Ni(II)-Y(SSIE) > Ni(II)-X(LPIE) > Zn(II)-X(LPIE) > Zn(II)-Y(LPIE)$ . O melhor adsorvente,  $Cu(I)-Y(VPIE)$ , teve uma capacidade de adsorção de 0,395 e 0,278 mmol  $S/g$  de adsorvente para o querosene comercial (364,1 ppm  $S$ ) e o diesel (297,2 ppm  $S$ ), respectivamente.

O comportamento da adsorção de diferentes espécies de enxofre nas zeólitas  $Cu(I)-Y$  e  $Cu(II)-Y$  foram comparadas por King e Li (2005, 2006). Eles verificaram que o  $Cu(II)-Y$  apresentou maior capacidade de adsorção de  $H_2S$  que o  $Cu(I)-Y$ . Com hidrocarbonetos líquidos, o  $Cu(I)-Y$  teve alta capacidade de

adsorção de tiofeno e o *Cu(II)-Y* mostrou uma capacidade moderada. Entretanto, quando as correntes de hidrocarbonetos contêm aromáticos ou olefinas, as capacidades de adsorção diminuem. King e Faz (2006) examinaram a capacidade de adsorção em leito fixo a diferentes temperaturas de dois adsorventes com cobre divalente, *CuNaY* (zeólita *NaY*) e *CuHY* (zeólita *HY*), utilizando uma gasolina com 30 ppm S. A remoção de enxofre foi maior a 150°C que a baixas temperaturas para ambos os adsorventes contendo como cátion secundário  $Na^+$  (*CuNaY*) ou  $H^+$  (*CuHY*). Em especial, a zeólita *CuHY* se mostrou um tanto superior no desempenho da dessulfurização. Desta forma, propuseram que os sítios ácidos ( $H^+$ ) presentes cumprem uma função no processo de dessulfurização, facilitando a reação química que envolve as moléculas contendo enxofre.

O efeito da presença de oxigenados, como o etanol e o *MTBE* (metil, terci-butil, éter) e a umidade, que acompanham normalmente os combustíveis comerciais, foram estudados por Li *et al.* (2006), usando um combustível modelo (500 ppm S em 80% n-octano + 20 % benzeno) e o adsorvente *Cu(I)-Y*. A separação ou fator de seletividade foi estimado pelo calor de adsorção e o efeito de inibição foi predito seguindo a ordem dos calores de adsorção relativos: água > etanol > MTBE > tiofeno. O efeito de inibição foi medido pela diminuição da capacidade de dessulfurização do *Cu(I)-Y* em presença de cada aditivo no combustível modelo.

## II.6.2 Processo IRVAD

Um resumo da tecnologia de dessulfurização baseada na adsorção, chamada IRVAD (combinação do nome do inventor “IRVine” e Adsorção), desenvolvida por Black e pela companhia de engenharia Veatch Pritchard, pode ser encontrado no trabalho de Babich e Moulijn (2003). O objetivo do processo IRVAD é remover diferentes compostos orgânicos de enxofre de várias correntes da refinaria, incluindo a gasolina do FCC. Um esquema simplificado do processo é mostrado na Figura (II.5).



O processo é baseado na tecnologia do leito móvel e usa um adsorvente sólido, em contato contracorrente com uma corrente de hidrocarboneto rica em enxofre. A corrente de hidrocarboneto dessulfurizada é produzida no topo do adsorvedor, enquanto que o adsorvente gasto é retirado no fundo. O adsorvente gasto é enviado ao reativador onde os compostos orgânicos de enxofre e alguns hidrocarbonetos adsorvidos são dessorvidos da superfície do adsorvente. O adsorvente regenerado é recirculado de volta ao adsorvedor. O processo IRVAD emprega adsorventes seletivos baseados em alumina (Alcoa Industrial Chemicals) e o mesmo opera até 240°C, à pressão baixa, com uma relação de peso de hidrocarboneto/adsorvente de aproximadamente 1,4.

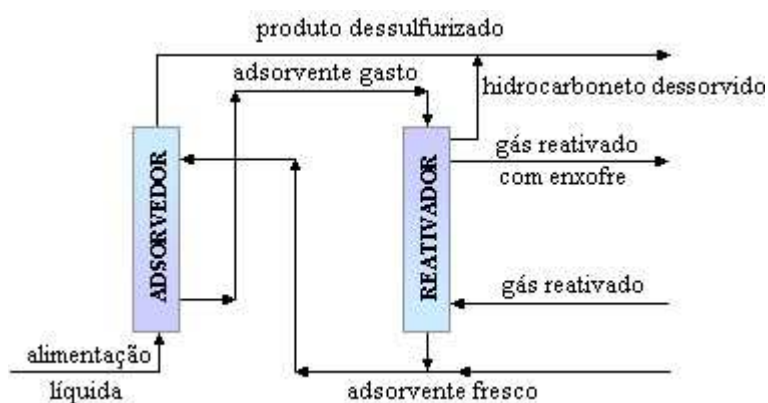


Figura II.5 - Fluxograma simplificado do processo de dessulfurização adsortiva.

O desempenho do processo IRVAD é limitado pela capacidade do adsorvente e por sua afinidade com compostos de enxofre. A adsorção de moléculas de dibenzotiofeno ocorre na superfície do catalisador através do elétron  $\pi$  do anel aromático (Ma e Schobert, 2000) e a capacidade do adsorvente é relativamente baixa. Em conseqüência, uma quantidade elevada de adsorvente é requerida para tornar a operação eficaz nas unidades de dessulfurização.

### II.6.3 Dessulfurização por Adsorção Reativa (Phillips S Zorb)

Através da dessulfurização por adsorção reativa, o átomo de enxofre é removido da molécula, reagindo com o adsorvente. Um caminho proposto para a

remoção de enxofre pode ser descrito pelo seguinte esquema simplificado ([http://www.coptechnologysolutions.com/sulfur\\_removal/szorb/index.htm](http://www.coptechnologysolutions.com/sulfur_removal/szorb/index.htm)):



Segundo Greenwood *et al.* (2002), empregando o princípio de adsorção reativa, a Phillips Petroleum Company, EUA, propôs a tecnologia chamada Phillips S Zorb para remover o enxofre da gasolina e do diesel. O processo S Zorb é baseado na tecnologia de leito fluidizado e o esquema é muito similar à tecnologia IRVAD, mas as condições de operação são mais severas ( $T = 340 - 410^{\circ}\text{C}$ ;  $P = 2 - 20$  bar) para fornecer uma boa cinética de processo. Um esquema da unidade contendo reator com regenerador pode ser observado na Figura (II.6).

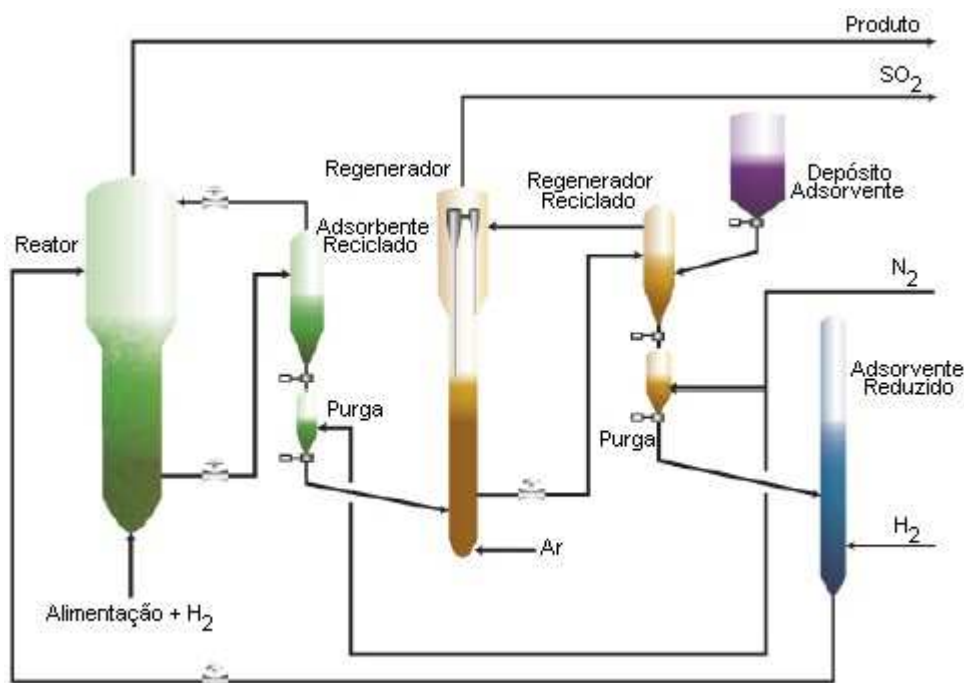


Figura II.6 - Unidade S Zorb com reator e seção de regeneração (Greenwood *et al.*, 2002).

A composição do adsorvente S Zorb não é descrita completamente, mas segundo Babich e Moulijn (2003), pode-se supôr que o zinco e outros óxidos de metal em suportes apropriados podem ser usados no processo. O óxido de zinco é mencionado como o componente principal do adsorvente de dessulfurização descrito nas patentes atribuídas a Phillips Petroleum Company. O adsorvente contém também óxido de alumina, sílica e níquel. Poels *et al.* (1995) testaram as diferentes opções para regenerar a superfície. O melhor desempenho foi observado para o sistema de *Ni/ZnO*. Devido ao seu elevado potencial em receber enxofre, o *ZnO* neste sistema age como um acceptor de enxofre que é liberado durante a regeneração da espécie sulfetada da superfície níquelar. O mecanismo é ilustrado no esquema da Figura (II.7).

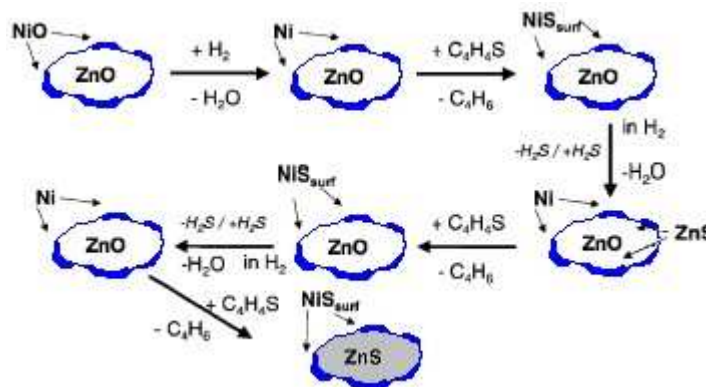


Figura II.7 - Mecanismo do processo de dessulfurização por adsorção reativa.

A principal limitação do processo de dessulfurização por adsorção reativa está relacionada com o rápido sobrecarregamento do adsorvente no caso de correntes da refinaria com teor elevado de enxofre. O teor elevado de enxofre requer uma grande quantidade de adsorvente ou uma configuração de processo apropriada, baseada na rápida cinética das reações de ativação-regeneração. De acordo com Babich e Moulijn (2003), para correntes que contém baixo teor de enxofre, a adsorção reativa requer o tratamento de grandes volumes de reagentes

diluídos de enxofre. Isto resulta em um elevado consumo de energia devido ao bombeamento dos hidrocarbonetos através do reator.

A lista dos processos discutidos acima não está completa. Limita-se aqui à discussão dos processos que são atrativos para a ultra dessulfurização de correntes da refinaria.

## II.7 Zeólita

Segundo Davis (1991), a palavra zeólita deriva das palavras gregas *zeo* que significa “ferver” e *lithos* que significa “pedra”. Mais de 40 tipos de cristais de zeólitas têm sido descobertos em minas naturais onde a atividade vulcânica pré-histórica ocorreu perto de água, ou onde tenha estado presente por milênios desde as erupções. A Figura (II.8) apresenta uma fotografia do mineral faujasita. Existem centenas de estruturas diferentes de zeólitas que podem ser sintetizadas industrialmente e muitas são análogas às zeólitas naturais.



Figura II.8 - Faujasita natural.

A zeólita trata-se de uma família de minerais na forma de aluminossilicatos cristalinos. Sua estrutura baseia-se em um tetraedro formado por quatro átomos de oxigênio enlaçados a um átomo de silício por meio de seus

quatro elétrons de valência. Estes tetraedros se conectam nas “esquinas” dos oxigênios para formar os cristais. Átomos de silício podem ser substituídos por alumínio nas unidades tetraédricas. Como o alumínio tem somente três elétrons de valência, o elétron que falta é proporcionado geralmente por adição de cátions (alcalinos ou alcalinos terrosos), seja, íons hidrogênio ou sódio, correspondente ao número de átomos de alumínio. Com isto se distorce o tetraedro produzindo um “sítio ácido” para a troca de outros íons. Isto faz com que a estrutura de uma zeólita natural seja hidrofílica e considerada como adsorvente polar. De acordo com Ruthven (1997), mudando a natureza do cátion intercambiável por troca iônica ou ajustando a relação silício/alumínio da estrutura, que determina a densidade do cátion, a zeólita resultante tem maior aplicação.

A zeólita tem porosidade natural devido à sua estrutura cristalina com aberturas (janelas), cavidades (canais) e supercavidades. É pelas aberturas que as moléculas chegam às cavidades e supercavidades para serem adsorvidas. As cavidades são os espaços menores da estrutura. As supercavidades são espaços maiores que as cavidades e podem inclusive conter cavidades. A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) classifica o tamanho das aberturas ou poros das zeólitas como segue:

- microporos  $< 20 \text{ \AA}$ ,
- mesoporos  $20 - 500 \text{ \AA}$ ,
- macroporos  $> 500 \text{ \AA}$ .

onde os microporos, por sua vez, são classificados de:

- poros pequenos  $< 4 \text{ \AA}$ ,
- poros médios  $4 - 6 \text{ \AA}$ ,
- poros grandes  $6 - 8 \text{ \AA}$ ,
- poros supergrandes  $> 20 \text{ \AA}$ .

Algumas características importantes das zeólitas, inclusive já mencionadas, são resumidas em:

- Elevada área superficial e elevada capacidade de adsorção,
- Capacidade de troca seletiva de íons,
- Pode adsorver moléculas na sua grande área superficial interna, sempre que estas possam atravessar as aberturas ou poros, num amplo espectro desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas (Luna, 2001),
- Pode ser utilizada como peneira molecular já que tem um tamanho de poro uniforme, e compatível com a maioria das moléculas das matérias primas usadas na indústria,
- Uma complexa rede de canais que lhe confere diferentes tipos de seletividade de forma.

As zeólitas, devido às suas excepcionais propriedades, têm sido utilizadas principalmente como adsorventes seletivos para purificação de gases, separação de fases e como trocadores iônicos em detergentes, mas se mostram extremamente úteis como adsorventes e catalisadores no refino de petróleo, na petroquímica, e na síntese de produtos orgânicos cujas moléculas possuem diâmetro cinético inferior a 10 Å.

### II.7.1 Zeólita *Y*

Faujasita é a denominação geral que se dá às zeólitas sintéticas *X* e *Y* e ao mineral faujasita, devido à sua estrutura semelhante. A estrutura tridimensional da zeólita *Y* é gerada por conexões de cavidades sodalitas com prismas hexagonais para dar uma formação caracterizada por grandes cavidades uniformes (Figura II.9c).

A Figura (II.9b) ilustra um exemplo de uma estrutura de cavidade comum, isto é, a cavidade sodalita (cubo-octaedro ou cavidade  $\beta$ ), constituída por 24 tetraedros de silício e alumínio ocupando os vértices, unidos por átomos de oxigênio (Figura II.9a). A supercavidade (Figura II.9b) tem um diâmetro de 12,5

Å e se tem acesso à cavidade sodalita de 6,6 Å de diâmetro pelas faces hexagonais, através de aberturas de 2,2 Å. São as mesmas faces hexagonais as que servem para unir os cubos octaedros; a pequena cavidade de comunicação é o prisma hexagonal.

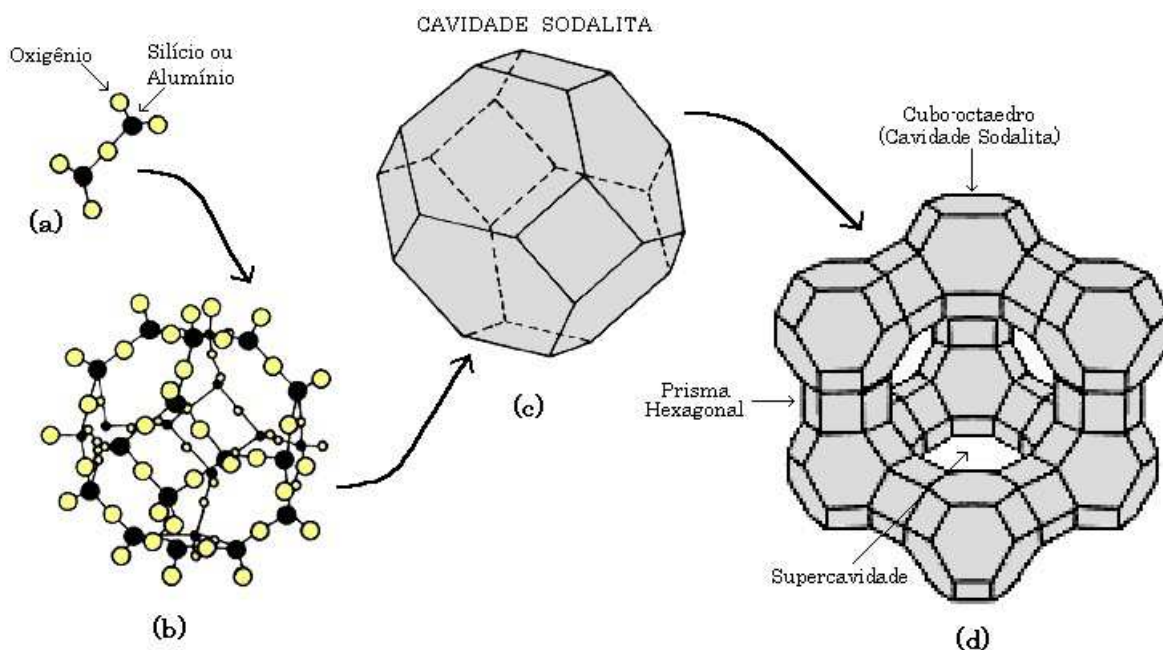


Figura II.9 - Estrutura de uma zeólita Y. (b e c) Representação simplificada de um cubo-octaedro, em que aparecem os átomos de oxigênio, silício e alumínio (a). Estes cubos octaedros unidos formam a zeólita faujasita ou Y(d).

Segundo Palomino *et al.* (2000), os cátions estão principalmente localizados em alguns sítios bem definidos, denominados pela seguinte nomenclatura de Smith, **I**, **I'**, **II**, **II'** e **III**. Como se pode observar na Figura (II.10), o sítio **I** está localizado no centro do prisma hexagonal. Cátions localizados neste sítio têm coordenação octaédrica e estão quase completamente inacessíveis a moléculas hóspedes. Devido à sua alta coordenação (6 oxigênios ligados), estes sítios são normalmente altamente povoados. O sítio **I'** está localizado sobre a base do prisma dentro da cavidade sodalita. Estes sítios são tri-coordenados (há três átomos de oxigênio na base do prisma) e são acessíveis unicamente a moléculas

capazes de penetrar através de um anel de 6 membros da supercavidade dentro da cavidade sodalita. Esta penetração não é possível para moléculas tais como  $CO$  ou  $N_2$ , mas ocorre para  $H_2$ . Devido à repulsão Coulômbica, a ocupação simultânea de sítios adjacentes **I** e **I'** é proibida. Os sítios **II** e **II'** estão no centro de anéis de 6 membros que conectam a cavidade sodalita e a supercavidade, respectivamente. Cátions localizados nestes sítios são também coordenados a três oxigênios do anel. Também neste caso a ocupação simultânea de sítios adjacentes, **II** e **II'**, é proibida. Finalmente, o sítio **III** está localizado na supercavidade próximo a anéis de 4 membros. Somente os sítios **II** e **III** estão acessíveis para moléculas de  $CO$  e  $NO$ . De acordo com Palomino *et. al* (2000), o sítio **III** será ocupado somente a baixas relações de  $Si/Al$  (zeólita  $X$ ). Segundo Takahashi *et al.* (2002) devido a que a zeólita  $Y$  ( $Si/Al = 2,43$ ) não tem cátions no sítio **III**, unicamente os cátions no sítio **II** são responsáveis pela adsorção de moléculas de tiofeno.

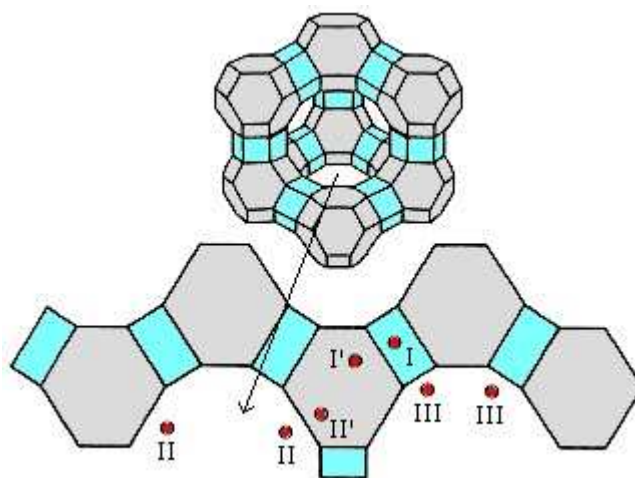


Figura II.10 - Localização dos sítios I, II e III na rede da zeólita  $Y$ .

## II.8 Adsorção por Complexação $\pi$

A ligação de complexação  $\pi$  é um tipo de ligação fraca que pode ser formada entre um adsorvente e um adsorbato. Os adsorventes que são usados para



separação e purificação baseados em complexação  $\pi$  são chamados de adsorventes de complexação  $\pi$ . Alguns destes adsorventes já vêm sendo utilizados comercialmente. A separação por complexação  $\pi$  é um subgrupo da complexação química onde a mistura está em contato com uma segunda fase contendo o agente complexante (King, 1987). Yang (2003) apresentou a complexação  $\pi$  como um grande potencial para aplicações futuras na separação e purificação, ambos para a indústria química, petroquímica e aplicações ambientais.

Essencialmente, os principais processos de adsorção industriais são baseados em interações de van der Waals e interações eletrostáticas entre o adsorbato e o adsorvente. Como sugerido por King (1987), ligações de complexações químicas são geralmente mais fortes do que as interações de van der Waals (dando origem assim a seletividades mais elevadas). Yang (2003) destacou que empiricamente a adsorção é “reversível” quando a energia de ligação é abaixo de 15 – 20 kcal/gmol, isto é, a dessorção pode ser alcançada facilmente por operações simples da engenharia tais como variações moderadas de pressão e temperatura.

A complexação  $\pi$  pertence ao grupo principal de metais de transição do bloco  $d$ , isto é, desde  $Sc$  a  $Cu$ ,  $Y$  a  $Ag$ , e  $La$  a  $Au$  na Tabela Periódica (total de 27 elementos). Ao interagir com uma molécula de gás ou de soluto, estes metais e seus íons podem formar as ligações habituais com seus orbitais  $\sigma$  e, além disso, seus orbitais  $d$  podem retro-doar densidade de elétron ao orbital  $\pi$  não ligado da molécula para ser unida (Yang, 2003).

A ligação forte entre o adsorbato e o adsorvente depende de:

- Vacância do orbital  $s$  do nível exterior do cátion que está na superfície do adsorvente,
- A quantidade de elétrons  $\pi$  na molécula adsorbato e a facilidade com que estes elétrons  $\pi$  podem ser doados ao orbital  $s$  do cátion,
- A quantidade de elétrons de orbital  $d$  do cátion e a facilidade com que eles podem ser doados para a molécula adsorbato.

Foram apresentados por Yang (2003) três tipos de adsorventes de complexação  $\pi$ :

- a. Monocamadas ou sais de monocamadas próximas suportadas em substratos porosos,
- b. Zeólitas de troca iônica,
- c. Resinas de troca iônica.

Entre estes três tipos, o tipo (a) e o tipo (c) são usados para separações de fases e o tipo (b) é utilizado para purificação. Neste trabalho serão abordados apenas os adsorventes de complexação  $\pi$  do tipo zeólita de troca iônica.

### II.8.1 Zeólita de troca iônica

A troca iônica é uma reação química. A troca iônica uni-univalente pode ser representada por:



onde  $A$  e  $B$  são cátions e  $S$  e  $Z$  denotam a fase solução e a zeólita. A seletividade para a troca iônica entre diferentes cátions depende da variação da energia livre da reação, porque a troca iônica é usualmente realizada em solução aquosa, e o congestionamento estérico pode ser um fator importante quando o tamanho do cátion, ou o cátion hidratado, é maior que a abertura.

O comportamento da troca iônica depende de:

- a. Natureza do cátion, tamanho e carga,
- b. Temperatura,
- c. Concentração do cátion em solução,
- d. Ânion e solvente, e
- e. Estrutura da zeólita.

Como regra geral, a seletividade de equilíbrio favorece cátions de maior valência. A seletividade favorece cátions com alto peso atômico para aqueles com a mesma valência. A seletividade segue também a ordem relativa da energia livre de reação para diferentes cátions, favorecendo a reação com a mesma energia livre de reação negativa (Yang, 2003).

Segundo Barros *et al.* (2003), a seletividade dinâmica da zeólita *NaY* foi mais eficiente para o cromo ( $Cr^{3+}$ ) quando competindo na presença dos cátions  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  ou  $K^{2+}$ . Sherry (1966) e Breck (1974) apresentaram séries de seletividade para a zeólita tipo *X* e *Y*, onde para níveis abaixo de 34 cátions/célula unitária (ou 40 % de troca iônica de uma zeólita *X* típica com 86 cátions por célula unitária), a ordem de seletividade por íons univalentes é:  $Ag \gg Tl > Cs > Rb > K > Na > Li$ . Esta série corresponde à ocupação de mais sítios cátions acessíveis (sítios **III** e **IV**) dentro da supercavidade. Os mesmos autores apresentaram também a série de seletividade para a zeólita *X* com 50 % de troca, a qual inclui o sítio **II** no anel 6 adjacente à supercavidade, que é:  $Ag \gg Tl > Na > K > Rb > Cs > Li$ . Estes sítios (**II**, **III**, e **IV**) estão expostos na supercavidade e por isso são importantes para a adsorção.

A seletividade para o íon usado na preparação de adsorventes de complexação  $\pi$  deste estudo,  $Cu^{2+}$ , não está disponível. Porém, o  $Cu^{2+}$  pode ser trocado com facilidade em vários tipos de zeólitas *ZSM*, *X* e *Y* (Takahashi *et al.*, 2001).

Na síntese de adsorventes de complexação  $\pi$ , tanto a forte ligação do cátion-adsorbato como o número total de cátions são importantes. A densidade do cátion depende da capacidade de troca do cátion da zeólita (Yang, 2003). A Tabela (II.2) fornece informação sobre a capacidade total de troca do cátion para vários tipos de zeólitas.

Estudos mais recentes identificaram que a capacidade de adsorção por complexação  $\pi$  aumenta com a capacidade de troca catiônica (CTC), que por sua vez, incrementa-se quando a técnica de troca iônica ocorrer em fase vapor (VPIE) ou em fase sólida (SSIE), comparativamente à técnica em fase líquida (LPIE)

(Hernández-Maldonado *et al.*, 2005, Li *et al.*, 2006). De acordo com Hernández-Maldonado *et al.* (2005), a técnica LPIE comumente limita-se a (a) seletividade da zeólita para novas espécies catiônicas serem introduzidas na estrutura; (b) passagens de cátions solvatados através das aberturas da zeólita; (c) hidrólises das espécies de cátions em solução aquosa. A hidrólise em solução aquosa de cobre (II) poderia levar à formação de espécies tais como  $Cu(OH)^+$ ,  $Cu(OH)_2$ ,  $Cu(OH)_3^-$ ,  $Cu(OH)_4^{2-}$  e  $Cu_2(OH)_2^{2+}$  e a presença de tais espécies limita o carregamento do metal de transição sendo trocado na zeólita.

Tabela II.2 - Capacidade de troca do cátion de várias zeólitas.

Zeólita	Relação $Si/Al$	Meq/g (anidro)
Chabazita	2	5
Mordenita	5	2,6
Erionita	3	3,8
Clinoptilolita	4,5	2,6
Zeólita A	1	7,0
Zeólita X	1,25	6,4
Zeólita Y	2,0	5,0

## II.9 Tipos de Isotermas de Adsorção

A adsorção pode ser classificada como adsorção física ou fisissorção e adsorção química ou quimissorção, dependendo da natureza da força superficial. Na adsorção química, há formação de uma união química entre a molécula de adsorbato e a superfície do adsorvente, conduzindo à formação de um composto químico de superfície. Neste tipo de adsorção, forma-se uma única camada de substância adsorvida na superfície do adsorvente. O calor de adsorção é da mesma ordem de grandeza do calor de reação. Por sua vez, na adsorção física ou

fisissorção, não há a formação de ligações químicas. O fenômeno envolve somente forças intermoleculares relativamente fracas, sem que haja alteração química das moléculas adsorvidas e com calor de adsorção baixo, da mesma ordem de grandeza do calor de condensação. Para este tipo de adsorção, pode-se ter várias camadas de moléculas adsorvidas. A adsorção física representa o fenômeno presente na maioria dos processos de separação.

A distribuição de um adsorbato entre o fluido e a fase adsorvida é governada pelo equilíbrio entre fases. Os dados de equilíbrio são geralmente apresentados na forma de uma isoterma que é um diagrama que mostra a variação da concentração da fase adsorvida em equilíbrio com a concentração da fase fluida ou a pressão parcial, à temperatura fixa (Ruthven, 1997).

A isoterma mostra a relação entre a quantidade molar de gás adsorvida ou dessorvida por um sólido em equilíbrio, a uma temperatura constante, em função da pressão do gás. O formato da isoterma é função do tipo de porosidade do sólido. O exame de numerosos resultados experimentais permitiu a classificação das isotermas de adsorção em seis tipos característicos, representados na Figura (II.11).

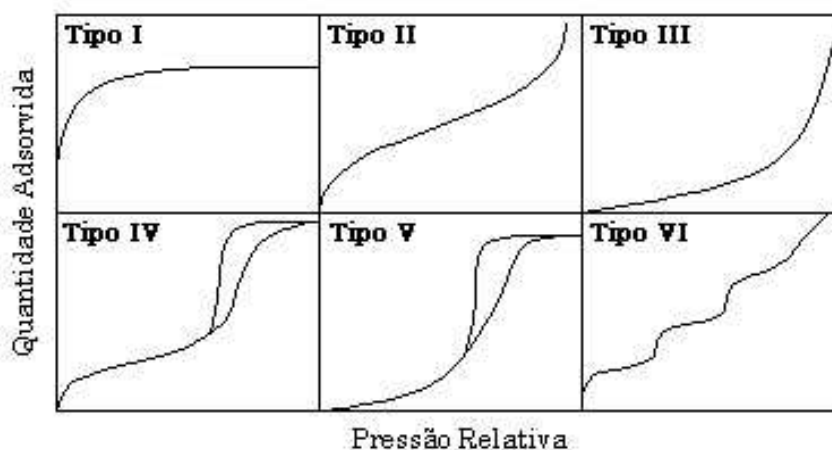


Figura II.11 - Representação esquemática dos seis tipos de isotermas de adsorção.

A isoterma tipo **I** é característica de sólidos microporosos. A quantidade adsorvida tende para um valor limite quando  $p/p_o \rightarrow 1$ , dependente do volume de microporos. A isoterma tipo **II** é característica de sólidos macroporosos ou não porosos, correspondente à adsorção em camadas múltiplas sobrepostas. A isoterma tipo **III** ocorre quando a interação adsorbato-adsorvente é baixa. A isoterma tipo **IV** é característica de sólidos mesoporosos nos quais ocorre o fenômeno de condensação capilar. A quantidade adsorvida tende para um valor máximo finito, correspondente ao enchimento completo dos capilares no estado líquido. A isoterma tipo **V**, igualmente à isoterma tipo **III**, é característica de interações adsorbato-adsorvente fracas. Ocorre histerese associada à condensação capilar em estruturas mesoporosas. A isoterma tipo **VI** é pouco freqüente. Este tipo de adsorção em degrau ocorre somente em sólidos com uma superfície não porosa quase uniforme. Com esta classificação fica claro que o tipo de isoterma é função do efeito do tamanho do poro sobre o fenômeno de adsorção.

Esforços têm sido empregados para descrever adequadamente o equilíbrio de adsorção, em termos das concentrações das fases, para os mais diversos sistemas e faixas de concentração. Neste sentido, são apresentadas a seguir algumas das equações já desenvolvidas que relacionam a concentração da fase adsorvida no sólido e a concentração da fase fluida.

### **Isoterma de Henry**

O tipo mais simples de isoterma é o modelo descrito por Henry:

$$q_e = HC_p \tag{II.2}$$

onde  $H$  representa a constante de Henry,  $q_e$  é a massa de soluto adsorvido por massa de adsorvente e  $C_p$  é a concentração de equilíbrio do soluto na fase fluida (massa de soluto por volume de fase fluida).

Esta é uma relação linear, normalmente válida para baixas concentrações de adsorbato. Em concentrações de fase fluida mais altas, a concentração no sólido aumentaria continuamente, o que não representa um comportamento real.

### Isoterma de Freundlich

Esta é uma equação bastante usada para descrever a isoterma de adsorção por sua relativa capacidade em se ajustar aos dados experimentais, aliada à simplicidade, o que facilita a estimativa de seus parâmetros.

$$q_e = K' C_p^{1/N'} \quad (\text{II.3})$$

onde  $K'$  e  $N'$  são as constantes de Freundlich.

É, no entanto, uma equação empírica que se ajusta bem em uma faixa estreita de concentrações e não segue a isoterma de Henry para concentrações mais baixas.

### Isoterma de Langmuir

É o primeiro modelo de isoterma que assume cobertura da monocamada na superfície do adsorvente. A relação entre as fases é descrita segundo:

$$q_e = \frac{q_s K C_p}{(1 + K C_p)} \quad (\text{II.4})$$

onde  $K$  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;  $q_s$  é a constante que representa a cobertura de adsorbato em uma monocamada, ou seja, a máxima adsorção possível.

O modelo assume as seguintes premissas: as moléculas são adsorvidas em um número fixo de sítios de localização bem definida, sendo que cada sítio pode adsorver apenas uma molécula; todos os sítios são energeticamente equivalentes e não há interação entre moléculas adsorvidas em sítios vizinhos. Observa-se que esta isoterma reproduz a isoterma de Henry para baixas concentrações, quando  $K C_p \ll 1$ , e assume um valor limite  $q_s$  de concentração na fase sólida para altas concentrações na fase fluida, quando  $K C_p \gg 1$ . Este valor limite  $q_s$  supostamente representa um número fixo de sítios na superfície do adsorvente.

### Isoterma de Langmuir-Freundlich

Este modelo une a equação de Langmuir (teórica) com o modelo de potência de Freundlich (experimental) para representar melhor os dados. O modelo tem a seguinte expressão matemática:

$$q_e = \frac{q_s K C_p^m}{1 + K C_p^m} \quad (\text{II.5})$$

onde  $m$  é uma constante do modelo.

### Isoterma de BET (Brunauer, Emmett, Teller, 1938)

O modelo BET assume que as moléculas são adsorvidas em camadas sobrepostas. Cada camada adsorve de acordo com o modelo de Langmuir. A isoterma BET é expressa pela equação:

$$q_e = \frac{q_s k' C_p}{(C_s - C_p) \left[ 1 + (k' - 1) \frac{C_p}{C_s} \right]} \quad (\text{II.6})$$

onde  $k'$  está relacionado com a saturação em todas as camadas e  $C_s$  é a concentração do soluto na saturação de todas as camadas. As isotermas de BET são caracterizadas pela forma de “S”. Este tipo de isoterma é bastante utilizado na adsorção de carvões.

## II.10 Adsorção em Colunas de Leito Fixo

Numa coluna de adsorção em leito fixo, os fatores que afetam as curvas de ruptura, os perfis de concentração na fase fluida e no adsorvente, e o conceito de zona de transferência de massa são importantes para compreender seu comportamento.



Segundo Tondeur *et al.* (1988), os fatores que afetam a forma da velocidade das curvas ou frentes de adsorção podem ser divididos em três grandes classes: fatores termodinâmicos, fatores cinéticos, e fatores fluidodinâmicos.

*Fatores termodinâmicos:* são aqueles que determinam a distribuição de equilíbrio dos solutos adsorvidos, entre a fase fluida e a fase sólida. Abrangem a concentração total do fluido, a porosidade do leito e da partícula e a capacidade do adsorvente como uma função da concentração do fluido, pressão e temperatura. Estas informações estão contidas nas isotermas e são fatores essenciais para o estabelecimento da velocidade e forma da frente de adsorção. Quanto maior for a capacidade de adsorção, mais baixa é a velocidade da frente.

*Fatores cinéticos:* são aqueles que governam a velocidade de transferência dos solutos do fluido para o sólido ou do sólido para o fluido. Essa transferência é essencialmente de natureza difusional, e é afetada pela fluidodinâmica local nas vizinhanças da partícula. Uma baixa velocidade de transferência resulta geralmente no alongamento da frente de adsorção.

*Fatores fluidodinâmicos:* podem ter diferentes origens, como, efeitos laminares, efeitos turbulentos, efeitos geométricos (canais devido à heterogeneidade de empacotamento) e instabilidades fluidodinâmicas (devido a diferenças de densidade e/ou viscosidade). Todos esses efeitos tendem a aumentar o tempo de residência das moléculas do soluto, e conseqüentemente alongar a frente.

De acordo com Lukchis (1973), para o auxílio de projetos de unidades industriais de adsorção em leito fixo, os sistemas dinâmicos de adsorção podem ser descritos de duas maneiras, uma através dos coeficientes de transferência de massa e a outra através do conceito de zona de transferência de massa. Neste último a resistência total é expressa em termos de uma quantidade de adsorvente não usada, a qual deve ser adicionada ao adsorvente necessário para o equilíbrio.

Na Figura (II.12), são ilustrados os perfis da quantidade adsorvida,  $q$ , versus a distância da entrada do leito,  $L$ , e os perfis da fase fluida,  $C$ , versus

tempo,  $t$ , considerando um leito adsorvente com uma alimentação líquida entrando pelo topo, e um efluente saindo pelo fundo. Comparando-se as duas curvas, observa-se que são similares, mas invertidas.

No tempo  $t_o$ , da Figura (II.12), alimenta-se o leito com uma vazão mássica,  $G$ , com concentração uniforme do componente adsorvível.

Para o gráfico de  $q$  vs.  $L$ , em um tempo  $t$ , na entrada do leito, a quantidade adsorvida é  $q_E$ , definida como zona de equilíbrio e na saída do leito a quantidade adsorvida é  $q_o$ , definida como leito não usado. Na zona intermediária, a quantidade adsorvida varia da saturação  $q_E$  até  $q_o$ , representada pela curva em forma de  $S$ . É nesta zona, chamada de zona de transferência de massa, que o componente adsorvível está sendo transferido do fluido até a fase adsorvida.

No gráfico  $C$  vs.  $t$ , inicialmente, a concentração do componente adsorvível no efluente é igual a  $C_o$ , um valor baixo relativamente à concentração  $C_E$  da alimentação.  $C_o$  é a concentração de equilíbrio correspondente a  $q_o$ . No tempo de ruptura,  $t_b$ , a concentração começa a crescer até  $C_E$  e a curva formada denomina-se de curva de ruptura. O tempo no qual ocorre uma ruptura estequiométrica é chamado de tempo estequiométrico,  $t_s$ .

O método de análise das curvas de ruptura baseia-se em balanços de massa globais, como o cálculo das áreas sob a curva, para a determinação da capacidade do leito, capacidade não usada, volume estequiométrico e velocidade média da frente. Estas grandezas são ilustradas (Figura (II.13)), mediante gráficos da concentração no fluido,  $C$ , versus volume,  $V$ .

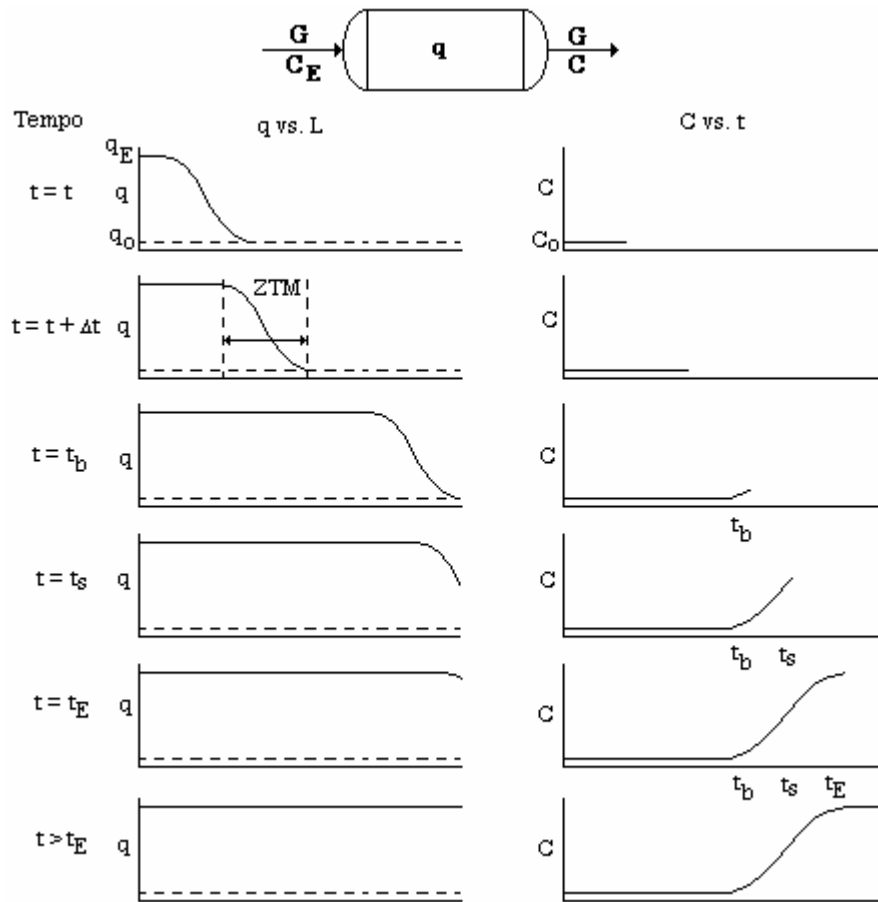


Figura II.12 - Perfis de concentração de um leito adsorvente – zona de transferência de massa (ZTM).

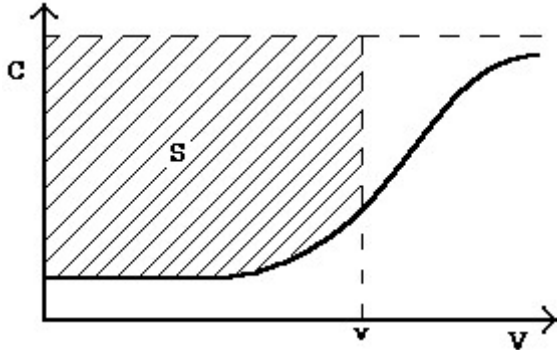
O volume estequiométrico é o volume no qual a curva “breakthrough” representaria uma perfeita função degrau, se não houvesse os efeitos de dispersão, e o leito estaria saturado com capacidade não usada nula.

A velocidade média da frente,  $W_s$ , é definida:

$$W_s = \frac{Q/A}{\bar{V}/V_b} \quad (\text{II.7})$$

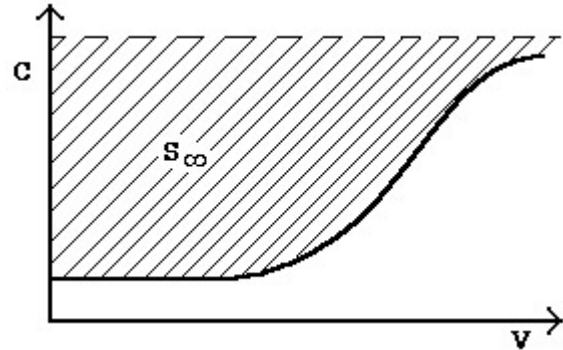
onde  $A$  é a área de seção do leito,  $Q$  é a vazão volumétrica e  $V_b$  é o volume do leito.

Capacidade do leito,  $S$ :



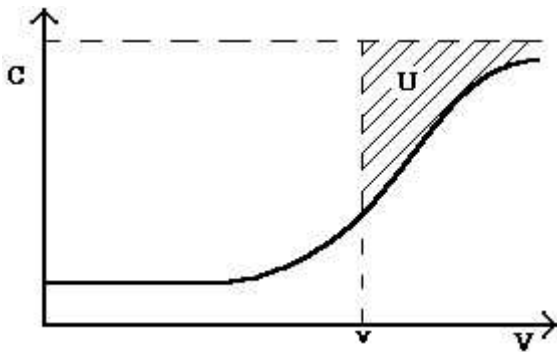
$$S = \int_0^v (C_f - C) dV$$

Capacidade máxima do leito,  $S_\infty$ :



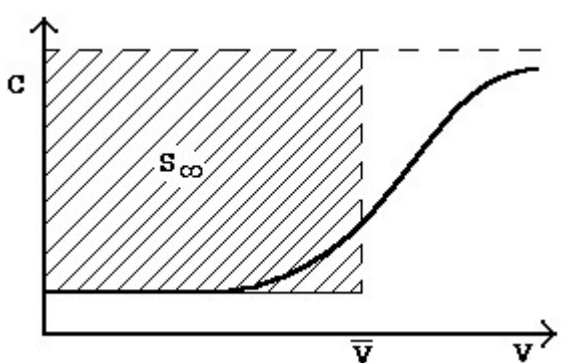
$$S_\infty = \int_0^\infty (C_f - C) dV = \int_{C_o}^{C_f} V dc$$

Capacidade do leito não usada,  $U$ :



$$U = S_\infty - S = \int_v^\infty (C_f - C) dV$$

Volume estequiométrico,  $\bar{V}$ :



$$\bar{V} = \frac{1}{C_f - C_o} \int_{C_o}^{C_f} V dc = \frac{S_\infty}{C_f - C_o}$$

Figura II.13 - Balanço de massa global das curvas de ruptura.

A capacidade máxima do leito,  $S_{\infty}$ , pode ser também expressa como a soma da capacidade do adsorvente mais a capacidade armazenada no fluido intersticial. Sendo  $V_b$  o volume do leito,  $\varepsilon$  a porosidade do leito fixo,  $q_o$  e  $q_f$  as concentrações da fase adsorvida em equilíbrio com  $C_o$  e  $C_f$ , respectivamente, então,

$$S_{\infty} = V_b(1 - \varepsilon) (q_f - q_o) + V_b\varepsilon (C_f - C_o) \quad (\text{II.8})$$

No próximo capítulo será apresentado o procedimento experimental proposto para o desenvolvimento deste trabalho.

# *CAPÍTULO III*

## **III MATERIAIS E MÉTODOS**

Este capítulo tem por objetivo apresentar uma descrição do procedimento experimental utilizado na realização dos experimentos de adsorção em batelada e em leito fixo.

O procedimento experimental de adsorção aplicado para a remoção de compostos de enxofre refratários compreende resumidamente as etapas de síntese e caracterização dos adsorventes, estudo cinético e de equilíbrio de adsorção em batelada, e estudo de adsorção em coluna de leito fixo. A primeira etapa refere-se à síntese de dois adsorventes de complexação  $\pi$ , tipo zeólita  $NaY$ , trocados ionicamente com sais de cobre, e também a caracterização química, textural e estrutural destes adsorventes. A segunda etapa abrange o levantamento das curvas de cinética e equilíbrio de adsorção em batelada de tiofeno, mono-componente, em várias misturas binárias com solvente orgânico e uma mistura multicomponente chamada de gasolina sintética, com o objetivo de compreender o fenômeno de adsorção no interior da partícula adsorvente, identificar o mecanismo envolvido e seus parâmetros fundamentais. Na última etapa experimental, é alimentada uma gasolina sintética a uma coluna de leito

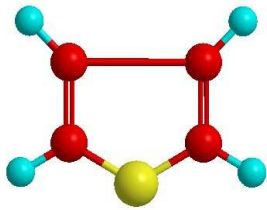
fixo, visando obter as curvas de ruptura necessárias para a determinação do tempo de saturação da coluna.

### III.1 Adsorbato, Adsorventes e Solventes

#### III.1.1 Adsorbato

O adsorbato escolhido como composto modelo de enxofre refratário ao hidrotratamento é o tiofeno, presente na maioria das frações da gasolina. Na Tabela (III.1), são apresentadas a estrutura molecular e as principais propriedades físico-químicas do tiofeno,  $C_4H_4S$  ou  $SCH=CHCH=CH$ .

Tabela III.1 - Estrutura molecular e principais propriedades físico-químicas do tiofeno.

Estrutura Molecular	Propriedades Físico-químicas
 <p>Tiofeno</p>	Massa molar: 84,14 [g/mol] Ponto de Ebulição: 84 [°C] Ponto de Fusão: -38 [°C] Densidade relativa (água = 1): 1,06 Solubilidade em água: nenhuma Pressão de vapor, kPa a 12,5°C: 5,3 Densidade relativa de vapor (ar = 1): 2,9 Ponto de fulgor: -1 [°C] Temperatura de auto-ignição: 395 [°C]

Fonte: International Chemical Safety Cards.

#### III.1.2 Adsorventes

Este estudo baseia-se na aplicação de adsorventes de complexação  $\pi$  tipo zeólita de troca iônica. Foi escolhida como zeólita base a  $NaY$ , que é um pó fino branco, e o íon escolhido para troca catiônica é o  $Cu^{1+}$ . Como mencionado anteriormente, a zeólita  $Cu(D)-Y$  apresenta grande interesse devido à sua promissora aplicação na dessulfurização de frações de petróleo (Yang *et al.*, 2001;

Takahashi *et al.*, 2002; Hernández-Maldonado e Yang, 2003; Yang *et al.*, 2003; Yang, 2003, Hernández-Maldonado *et al.*, 2005, Li *et al.*, 2006). A troca iônica do sódio pelo cobre monovalente foi realizada por dois caminhos diferentes que serão chamados de **CuY1** para indicar o primeiro método empregado e de **CuY2** indicando o segundo método de troca iônica. A síntese e troca iônica de ambos adsorventes em questão foram efetuadas pelo Prof. Pedro A. Arroyo da Universidade Estadual de Maringá.

A zeólita  $NaY$ , utilizada na troca iônica, possui a seguinte composição química em base mássica:  $SiO_2 = 66,4\%$ ;  $Al_2O_3 = 19,9 \%$ ;  $Na_2O = 12,6\%$ , fornecida pelo CENPES-PETROBRAS. Baseado no teor de alumínio, a CTC (capacidade de troca catiônica) teórica desta amostra é 390 meq/100g e a composição molar da cela unitária em base seca é:  $Na^{+}_{50}[(AlO_2)_{50}.(SiO_2)_{142}]$ .

O procedimento experimental utilizado para a obtenção da zeólita  $CuY1$  foi apresentado por Takahashi *et al.* (2001). Consiste basicamente na troca de  $Na^{1+}$  por  $Cu^{2+}$  seguida de uma redução parcial de  $Cu^{2+}$  a  $Cu^{1+}$ .

No procedimento de troca iônica dos adsorventes, o objetivo foi trocar 100% do íon sódio pelo íon cobre. A quantidade de cátion cobre utilizada na troca foi baseada na razão de equivalência 1:1 com o sódio (25 átomos de  $Cu^{2+}$  por cela unitária). O sal de troca utilizado foi o  $Cu(NO_3)_2.3H_2O$  com 98% de pureza. O teor de sólidos no vaso de troca foi de 25%, considerando-se 100g de zeólita em base seca. O procedimento de troca adotado foi:

1. Pesar 122,01g da zeólita  $NaY$
2. Ressuspender a massa de zeólita em um balão de três bocas, colocado num banho termostático sob agitação mecânica, em 130g de água deionizada e deixar aquecer a suspensão até 75°C;
3. Dissolver 48,8316g de  $Cu(NO_3)_2.3H_2O$  em 100g de água deionizada e transferir quantitativamente para o balão de três bocas;
4. Deixar trocar por 24h sob agitação a 75°C;



5. Filtrar e secar em estufa, em cadinho de porcelana de leito raso, por uma noite a 150°C, com o objetivo de provocar a migração dos cátions trocados para posições menos acessíveis na estrutura zeolítica;
6. Repetir o ciclo por mais três vezes.

A amostra final obtida foi secada em estufa e armazenada em um pote rotulado. Porções de 20g de *CuY* foram calcinadas em um calcinador de leito fixo acoplado a um sistema de alimentação de gases. O gás utilizado foi uma mistura de 5% de  $N_2$  em *He* numa vazão de 50mL/min. A rampa de aquecimento utilizada é esquematizada abaixo.

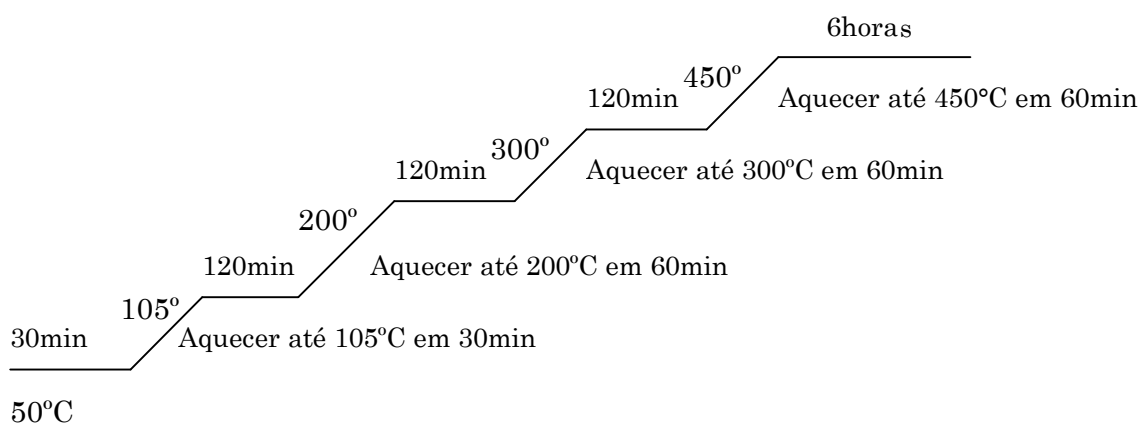
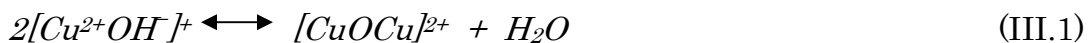


Figura III.1 - Rampa de aquecimento para a calcinação da zeólita.

Após a calcinação a amostra obtida, *CuYI*, foi armazenada em frasco com tampa e rotulado. Verificou-se que a amostra voltava à coloração que possuía antes da calcinação com o passar do tempo, devido à adsorção de umidade.

Segundo Takahashi *et al.* (2001), a redução de *Cu(II)Y* a *Cu(I)Y* pode ser realizada em uma corrente contendo uma mistura de *CO/He*, ou seja, redução com *CO*, ou por somente *He*, ou seja, auto-redução. A redução com *CO* é completa a 450°C com 75% de *CO* em *He* por 12 h. De acordo com Yang (2003), a auto-redução é concebível porque o  $Cu^{2+}$  é trocado como  $[Cu^{2+}OH]^+$ , ou seja, redução em uma atmosfera inerte sem o uso de um gás redutor. Em Takahashi *et al.*

(2001), a auto-redução foi realizada mediante um tratamento subsequente da amostra em *He* a 300 – 450°C segundo o seguinte mecanismo:



O adsorvente *CuY2* foi obtido, neste trabalho, por troca iônica direta com sal de *CuCl* pelo mesmo procedimento descrito para o *Cu(II)Y*. No entanto, esta amostra, *CuY2*, não foi calcinada, sendo a sua coloração semelhante à da amostra anterior, *CuY1*, após calcinação. Obteve-se, portanto, um pó fino ligeiramente esverdeado, diferentemente do adsorvente *CuY1* que é azul claro (Figura III.1).

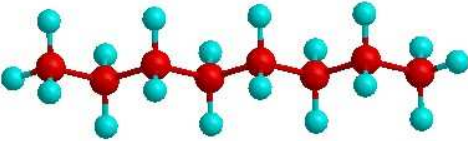
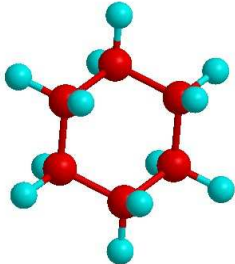
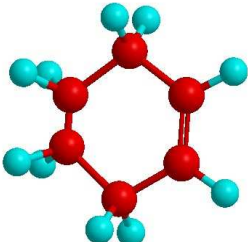
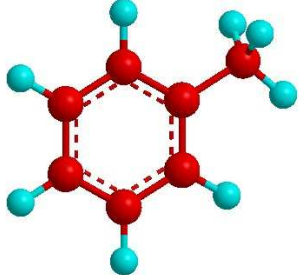


Figura III.2 - Adsorventes em pó, *CuY1* (esquerda) e *CuY2* (direita).

### III.1.3 Solventes

Os solventes a serem utilizados que tomam parte da composição da gasolina são: n-octano que representa as parafinas; o ciclohexano, que representa os naftênicos; o ciclohexeno, que representa as olefinas; e o tolueno, que representa os hidrocarbonetos aromáticos. Esta mistura multicomponente será denominada de Gasolina Sintética. Na Tabela (III.2), são apresentadas a estrutura molecular e as propriedades físico-químicas dos solventes.

Tabela III.2 - Estrutura molecular e principais propriedades físico-químicas dos solventes utilizados neste trabalho.

Estrutura Molecular	Propriedades Físico-químicas
 <p data-bbox="464 685 603 712">n-Octano</p>	<p data-bbox="807 465 1193 499">Massa molar: 114,22 [g/mol]</p> <p data-bbox="807 499 1203 533">Ponto de Ebulição: 125,7 [°C]</p> <p data-bbox="807 533 1161 566">Ponto de Fusão: -56,8 [°C]</p> <p data-bbox="807 566 1286 600">Densidade relativa (água = 1): 0,70</p> <p data-bbox="807 600 1251 633">Solubilidade em água: nenhuma</p> <p data-bbox="807 633 1283 667">Pressão de vapor, kPa a 20°C: 1,47</p> <p data-bbox="807 667 1374 701">Densidade relativa de vapor (ar = 1): 3,94</p> <p data-bbox="807 701 1123 734">Ponto de fulgor: 13 [°C]</p> <p data-bbox="807 734 1331 768">Temperatura de auto-ignição: 206 [°C]</p>
 <p data-bbox="443 1128 624 1160">Ciclohexano</p>	<p data-bbox="807 846 1161 880">Massa molar: 84,2 [g/mol]</p> <p data-bbox="807 880 1161 913">Ponto de Ebulição: 81 [°C]</p> <p data-bbox="807 913 1114 947">Ponto de Fusão: 7 [°C]</p> <p data-bbox="807 947 1270 981">Densidade relativa (água = 1): 1,8</p> <p data-bbox="807 981 1251 1014">Solubilidade em água: nenhuma</p> <p data-bbox="807 1014 1283 1048">Pressão de vapor, kPa a 20°C: 12,7</p> <p data-bbox="807 1048 1358 1081">Densidade relativa de vapor (ar = 1): 2,9</p> <p data-bbox="807 1081 1134 1115">Ponto de fulgor: -18 [°C]</p> <p data-bbox="807 1115 1331 1149">Temperatura de auto-ignição: 260 [°C]</p>
 <p data-bbox="443 1503 624 1534">Ciclohexeno</p>	<p data-bbox="807 1227 1177 1261">Massa molar: 82,14 [g/mol]</p> <p data-bbox="807 1261 1161 1294">Ponto de Ebulição: 83 [°C]</p> <p data-bbox="807 1294 1153 1328">Ponto de Fusão: -104 [°C]</p> <p data-bbox="807 1328 1286 1361">Densidade relativa (água = 1): 0,81</p> <p data-bbox="807 1361 1251 1395">Solubilidade em água: nenhuma</p> <p data-bbox="807 1395 1267 1429">Pressão de vapor, kPa a 20°C: 8,9</p> <p data-bbox="807 1429 1358 1462">Densidade relativa de vapor (ar = 1): 2,8</p> <p data-bbox="807 1462 1118 1496">Ponto de fulgor: -6 [°C]</p> <p data-bbox="807 1496 1331 1529">Temperatura de auto-ignição: 310 [°C]</p>
 <p data-bbox="472 1901 592 1933">Tolueno</p>	<p data-bbox="807 1615 1161 1648">Massa molar: 92,1 [g/mol]</p> <p data-bbox="807 1648 1182 1682">Ponto de Ebulição: 111 [°C]</p> <p data-bbox="807 1682 1137 1715">Ponto de Fusão: -95 [°C]</p> <p data-bbox="807 1715 1286 1749">Densidade relativa (água = 1): 0,87</p> <p data-bbox="807 1749 1251 1783">Solubilidade em água: nenhuma</p> <p data-bbox="807 1783 1267 1816">Pressão de vapor, kPa a 20°C: 2,9</p> <p data-bbox="807 1816 1358 1850">Densidade relativa de vapor (ar = 1): 3,2</p> <p data-bbox="807 1850 1110 1883">Ponto de fulgor: 4 [°C]</p> <p data-bbox="807 1883 1331 1917">Temperatura de auto-ignição: 480 [°C]</p>

Fonte: International Chemical Safety Cards.

## III.2 Caracterização dos Adsorventes

A caracterização dos adsorventes sintetizados foi realizada através dos seguintes ensaios: Absorção Atômica para análise da composição química, Distribuição de Tamanho de Partículas (DTP), por Malvern, que permite conhecer a distribuição dos tamanhos das partículas, Medida de Quimissorção de  $N_2$ , por ASAP, que determina a área superficial, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), para obter informações morfológicas, Redução à Temperatura Programada (TPR), para esclarecer características químicas da superfície, Difração de Raios X (DRX), que permite o estudo da estrutura cristalina, Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS) e Espectroscopia por Refletância Difusa na Região Ultravioleta-Visível (DRS), que avaliam o estado de oxidação.

Dentre os ensaios citados, o DTP, ASAP, TPR, DRX, DRS e XPS foram realizados no laboratório de caracterização textural da gerência de Tecnologias em Hidrorrefino e Processos Especiais (HPE) do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento, CENPES, da PETROBRAS, sob a supervisão da pesquisadora Sandra S. Ximeno Chiaro. Os demais ensaios foram realizados na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

### III.2.1 Composição Química

Para se determinar a composição química dos adsorventes, amostras foram encaminhadas à Central de Análises do Departamento de Química da UFSC. Diferentes métodos analíticos foram empregados na determinação da composição química: Espectrometria de Absorção Atômica para o Cobre (ASTM D16 88-77 D) e Alumínio (ASTM D857-79); Fotometria de Chama para o Sódio (ASTM D14 28-64); Potenciometria com Eletrodo de Íons Seletivo para íons Cloretos; e Gravimetria para determinar Sílica.

### III.2.2 Análise Textural

Sendo a adsorção um fenômeno de superfície, a caracterização textural, dada pelo conhecimento da área específica e a distribuição dos poros no sólido, é fundamental na interpretação e compreensão do processo adsorptivo. A textura do adsorvente é definida pela geometria dos espaços vazios nas partículas do adsorvente e pela porosidade.

A caracterização textural neste trabalho é determinada pelos seguintes parâmetros: área superficial específica, volume específico de poros, porosidade, e distribuição de tamanhos de poros. Estes parâmetros são normalmente determinados a partir de isotermas de equilíbrio de adsorção física de um gás.

Com o objetivo de se obter informações sobre as características porosas, principalmente sobre a área de um sólido a partir da isoterma de adsorção, vários métodos foram desenvolvidos com base em modelos empíricos e teóricos que já foram descritos no capítulo anterior. Neste ponto, é importante destacar o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET), frequentemente utilizado para medir a área específica (Brunauer *et al.*, 1938).

#### III.2.2.1 Adsorção B.E.T.

Para calcular a área superficial dos adsorventes microporosos, utiliza-se a isoterma de adsorção de B.E.T.; o volume do microporo pode ser obtido pelo método de Dubinin-Radushkevich (DR). A idéia principal do método de BET é que, conhecendo-se a quantidade de adsorbato necessária para formar uma monocamada e a área que ocupa uma destas moléculas adsorvidas, é possível estimar a área do sólido. Os adsorbatos normalmente utilizados para este fim são gases, como, por exemplo, o nitrogênio e o argônio, pois apresentam sempre adsorção não-específica (interação de forças de dispersão e repulsiva) com qualquer tipo de sólido (Teixeira *et al.*, 2001).

Neste trabalho, para a determinação das propriedades texturais dos adsorventes, empregou-se o método de adsorção de nitrogênio à temperatura do  $N_2$  líquido ( $-195,8^\circ\text{C} = 77\text{ K}$ ), nos equipamentos ASAP 2400 Micromeritics (CENPES/PETROBRAS), para os adsorventes em pó, e Autosorb-1C Quantachrome (Departamento de Eng. Química e Eng. de Alimentos da UFSC) para o pelet. As amostras em pó foram submetidas à degasagem sob vácuo (6,7 Pa), à temperatura de  $300^\circ\text{C}$  por 1h e o pelet, a  $350^\circ\text{C}$  por 3h.

Estes equipamentos de fisissorção operam com um programa que calcula, entre outros, área superficial de BET e de Langmuir, área e volume de microporo, e tamanho médio dos poros. Os cálculos baseiam-se em uma série de isotermas modelos para um tamanho de poro e uma determinada geometria (forma) e provê o método mais preciso para caracterizar o material poroso a partir dos dados de adsorção.

### *III.2.2.2 Porosidade*

A porosidade do pelet foi determinada utilizando o programa Imago 2.0 (Image Analysis System) do Laboratório de Meios Porosos e Propriedades Termofísicas (LMPT) da UFSC, a partir de imagens digitais obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). O Imago é uma ferramenta computacional de análise de imagem construída para analisar e quantificar propriedades micro e/ou macroestruturais de materiais porosos a partir de imagens 2D de microscopia. A porosidade ou fração de vazios presentes no adsorvente é um parâmetro que será utilizado na modelagem matemática.

### *III.2.2.3 Distribuição de Tamanhos das Partículas (DTP)*

O ensaio para obter a distribuição de tamanho das partículas foi realizado no CENPES/PETROBRAS mediante a utilização do equipamento analisador de partículas por difração de laser marca Malvern, modelo Mastersizer 2000.

Neste equipamento, durante a medida de difração de laser, as partículas atravessam um feixe de laser focalizado. Estas partículas refletem a luz em um

ângulo que é inversamente proporcional ao seu tamanho. A intensidade angular da luz refletida é então medida por uma série de detectores fotossensíveis. O mapa da intensidade refletida versus o ângulo é a fonte primária de informação para calcular o tamanho da partícula (Catálogo da Mastersizer 2000). O equipamento atende a vários tipos de amostras que vão desde emulsões e suspensões até pós-secos de 0,02  $\mu\text{m}$  a 2000  $\mu\text{m}$  de tamanho.

### III.2.3 Análise Estrutural

#### *III.2.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

O Microscópio Eletrônico de Varredura, MEV (Scanning Electron Microscope, SEM), é um equipamento que permite a obtenção de informações estruturais e químicas de amostras diversas. Um feixe fino de elétrons de alta energia incide na superfície da amostra onde, ocorrendo uma interação, parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem de BSE (ou ERE) - imagem de elétrons retroespalhados - ou nesta interação a amostra emite elétrons produzindo a chamada imagem de ES (elétrons secundários). Ocorre também a emissão de raios X que fornece a composição química elementar de um ponto ou região da superfície, possibilitando a identificação de praticamente qualquer elemento presente.

As imagens microscópicas e a composição elementar das amostras foram obtidas utilizando microscópio eletrônico de varredura Philips, modelo XL 30 com filamento de tungstênio, equipado de EDAX (Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X) do Laboratório de Caracterização Microestrutural (LCM) da UFSC. As amostras foram recobertas com ouro utilizando o aparelho Sputter Coater SCD 005 da BAL-TEC.

#### *III.2.3.2 Redução à Temperatura Programada (TPR)*

Na catálise, a técnica de redução à temperatura programada (TPR) junto com a dessorção à temperatura programada (TPD) fornecem informações bastante relevantes sobre as características de catalisadores metálicos e sobre os

sítios ativos, podendo ajudar a entender seu desempenho no curso de uma reação química. O TPR é uma observação direta das propriedades de redução-oxidação do catalisador e pode fornecer uma indicação sobre a associação ou não das propriedades catalíticas com o mecanismo redox. No trabalho de Bulánek *et al.* (2001), foram discutidas as propriedades redox de zeólitas com *Cu*, a partir da redução à temperatura programada por hidrogênio, justificando a aplicação deste método para a obtenção de dados sobre o estado de oxidação dos adsorventes sintetizados.

Para o experimento de redução em temperatura programada (TPR), realizado no CENPES/PETROBRAS no aparelho TPD/TPR 2900 Analyser da Micromeritics, aproximadamente 0,3 g das amostras foram previamente tratadas a 130°C durante a noite em estufa a vácuo e em seguida, oxidadas *in situ* a 300°C por 1 hora em fluxo de ar sintético. Nos cálculos, considera-se a massa seca obtida antes da redução. Para a eliminação de resíduos, a amostra foi resfriada à temperatura ambiente em fluxo de argônio e, em seguida, carregada por uma mistura redutora de 10 %  $H_2$  em Ar, com vazão de 50 mL/min. Este sistema foi aquecido até 500°C, com rampa de aquecimento de 10°C/min. As válvulas do equipamento, assim como o detector, operaram a 100°C. Para a otimização da análise, a corrente do detector foi mantida em 50 mA. A construção do perfil de dessorção da amostra foi possível mediante o uso do programa fornecido pela Micromeritics, que monitora o sinal de temperatura e o sinal de tensão do detector de condutividade térmica.

### III.2.3.3 Difração de Raios X (DRX)

A estrutura cristalina das zeólitas pode ser analisada por difração de raios X. Em um cristal, as moléculas estão arranjadas ordenadamente. Assim, quando um feixe de Raios X atinge um cristal, espalha-se ordenadamente de acordo com um padrão que reflete a estrutura do cristal. A imagem do padrão de espalhamento é fixada em um filme fotográfico realizado pelos Raios X.



O difratômetro de Raios X PHILIPS do CENPES/PETROBRAS foi utilizado nos ensaios de difração dos adsorventes trocados com *Cu*. As amostras foram secadas a 120°C por 12 horas. O equipamento operou com uma radiação  $K_{\alpha}$  do *Cu*, voltagem de 40 KV, corrente de 20 mA, com  $2\theta$  variando de 2° a 70° e velocidade de varredura de 4°/min.

#### III.2.3.4 Espectroscopia por Refletância Difusa (DRS)

De acordo com Delannay (1984), a análise de espectroscopia por refletância difusa - DRS (*Diffuse Reflectance Spectroscopy*), na região ultravioleta-visível (UV-Vis), permite identificar o estado de oxidação de, por exemplo, *Pt* através das transições *d-d* características dos metais de transição. A absorção da radiação ultravioleta ou visível excita os elétrons da molécula, dando origem a transições eletrônicas. Nestas transições, os elétrons de valência são promovidos de seu estado de base para estados de mais alta energia (estado excitado). De uma maneira geral, o tempo no estado excitado é da ordem de 8 – 10 s, findo o qual, o excesso de energia é emitido na forma radiativa (luminescência, fluorescência) ou na forma não-radiativa (decaimento térmico). Este último tipo de relaxação, isto é, sem emissão de luz, é importante para a espectroscopia de absorção UV-Vis.

Como apresentado por Delabie *et al.* (2000), a difração de raio X (DRX) fornece a informação sobre a posição dos íons do metal de transição na célula da unidade zeolítica. Entretanto, a informação detalhada sobre a coordenação do metal não pode ser obtida, já que nenhuma distinção entre os átomos de *Si* e *Al* pode ser feita, e o sítio da estrutura é uma média dos sítios ocupados e não ocupados. O DRS fornece uma maneira alternativa para estudar o ambiente de coordenação de íons de metal de transição nas zeólitas. A energia das transições *d-d* depende do número e da posição dos ligantes que cercam o íon do metal de transição (a rede de oxigênio, no caso das zeólitas). Este espectro fornece uma “impressão digital” do ambiente específico do metal na zeólita. Os espectros dos campos dos ligantes podem ser medidos experimentalmente por espectroscopia por refletância difusa (DRS).

Os espectros de refletância difusa na região de UV-VIS-NIR foram coletados em equipamento da PERKIN ELMER, modelo Lambda 900, do CENPES/PETROBRAS. As amostras são primeiramente peneiradas para ajuste de granulometria entre 250 - 325 mesh, logo secadas a 150°C por 1 hora e mantidas a vácuo até o momento da leitura. Os espectros foram tomados no modo refletância percentual na região de 200 a 850 nm, em intervalos de 2 nm, com fenda de 1 nm e velocidade de aquisição de 0,4 nm/min.

### *III.2.3.5 Espectroscopia Foto-eletrônica de Raios X (XPS)*

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) é uma técnica analítica para identificar elementos distribuídos em um adsorvente e para analisar a estrutura e composição da superfície de compostos químicos (sólidos). Proporciona informação sobre a energia de ligação. Em outras palavras, permite caracterizar o estado de oxidação dos elementos existentes numa amostra. Baseia-se na medida das energias de ligação dos fotoelétrons emitidos por uma amostra quando é bombardeada com uma fonte de raios X. Como a energia é característica de cada elemento e de seu estado de oxidação, torna-se possível a detecção de todos os elementos, exceto o hidrogênio e o hélio.

A aquisição de dados por XPS para os adsorventes *CuY1* e *CuY2* foi feita nos laboratórios do CENPES/PETROBRAS em espectrômetro VG Scientific, modelo ESCALAB MK II, com fonte de radiação *Al K $\alpha$* , operado a 10 kV e 10 mA. As amostras com granulometria entre 0,037 e 0,149 mm foram colocadas em um porta-amostra e introduzidas na câmara de ultra alto vácuo, à pressão de  $\pm 1 \times 10^{-7}$  Pa. A aquisição dos dados foi efetuada em modo de energia constante do analisador, com energia de passagem (CAE) de 50 eV. A aquisição dos dados foi multicanal, alternando continuamente entre as regiões analisadas, de modo a manter um mesmo carregamento superficial durante o intervalo da análise. As energias de ligação foram corrigidas com relação à linha do *Al2p*, com energia de ligação fixada em 74,5 eV. As razões atômicas foram calculadas corrigindo-se as áreas dos picos pela secção de choque de Scofield, considerando o livre caminho

médio dos fotoelétrons proporcionais a  $E_k^{1/2}$ , e pela função de transmissão do espectrômetro, proporcional a  $E_k^{-1/2}$ .

### III.3 Ensaios Preliminares de Adsorção

Os ensaios preliminares sobre o equilíbrio termodinâmico entre o adsorbato e adsorvente, e sobre a cinética de adsorção de enxofre nos adsorventes em pó, *CuY1* e *CuY2*, em batelada, compreendem o levantamento das curvas de cinética e de equilíbrio de adsorção mono-componente para misturas binárias e multicomponentes de compostos constituintes da gasolina. Para se atingir este objetivo são primordiais a preparação de soluções quantitativas e o condicionamento dos adsorventes mediante secagem e peneiramento.

O procedimento completo em batelada, que incluiu a preparação de soluções, condicionamento do adsorvente, corridas da cinética de adsorção, corridas do equilíbrio de adsorção e as leituras de enxofre nas amostras, foi realizado nos laboratórios de Hidrorrefino e Processos Especiais do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento, CENPES, da PETROBRAS, com a colaboração dos pesquisadores Sandra S. Ximeno Chiaro e José Luiz Zotín.

#### III.3.1 Condicionamento dos Adsorventes

Antes de cada corrida experimental, as amostras passaram por um tratamento prévio que consistiu no ajuste da umidade e da granulometria.

Os adsorventes *CuY1* e *CuY2* são de consistência sólida cujas partículas são extremamente finas e de tamanho variado. Por tal motivo escolheu-se uma faixa granulométrica de partículas entre 150 a 270 mesh. O ajuste granulométrico foi realizado através de peneiramento em peneiras da marca GRANUTEST.

Sabe-se que as moléculas de hidratação na zeólita ocupam as cavidades úteis e interferem na adsorção de moléculas, portanto sua eliminação garante os

espaços livres adsortíveis. O ajuste da umidade nos adsorventes foi realizado em estufa a 120°C durante a noite. Após este tempo, manteve-se em dessecador a vácuo até seu uso nas corridas.

### **III.3.2 Preparação das Soluções**

A gasolina sintética sem olefina, neste trabalho, é composta por uma mistura de 70% de n-octano representando as parafinas; 10% de ciclohexano, representando os naftenos e 20% de tolueno representando os hidrocarbonetos aromáticos, mais 1000 ppm do contaminante tiofeno (385 ppm base enxofre), representando os compostos de enxofre.

Para o estudo da adsorção de enxofre presente na gasolina sintética, é necessária a determinação do comportamento de componentes puros separadamente, ou seja, misturas binárias de cada solvente orgânico com o tiofeno. Para isso foi preparada uma solução padrão de tiofeno (EM SCIENCE, 99%) em n-octano (MERCK, 99%) e soluções estoques de tiofeno em n-octano (VETEC, 99%), tiofeno em ciclohexano (ISO FAR, 99%), e tiofeno em tolueno (VETEC, 99%). Logo, a partir das soluções estoques, realizaram-se todas as diluições necessárias para os experimentos. Os solventes utilizados neste trabalho são de qualidade P.A. Para a solução padrão e para alguns testes preliminares, foi utilizado o solvente n-octano de marcas diferentes.

Todas as soluções foram preparadas no equipamento CHEMSPEED, modelo ASW 1000, cuja descrição e funcionamento serão detalhados na próxima seção.

As soluções utilizadas nas corridas da cinética e da isoterma, inclusive as soluções padrões, foram preparadas a partir de alíquotas de soluções estoques de 2000 ppm de enxofre com tiofeno e cada solvente orgânico.

Foram utilizadas como padrão de enxofre várias soluções de tiofeno em n-octano nas seguintes concentrações: 10, 20, 50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100 ppm (em massa, base enxofre). As leituras do enxofre total

destas soluções realizadas no analisador de enxofre/nitrogênio, série 9000 ANTEK do CENPES/PETROBRAS, permitiram o levantamento da curva de calibração utilizada como base para as próximas leituras das soluções estoques e das corridas experimentais.

O analisador ANTEK 9000N/S é projetado para análise rápida de amostras sólidas, líquidas ou gasosas por detecção simultânea de nitrogênio e enxofre total. O método de detecção do nitrogênio é por quimiluminiscência. A detecção do enxofre é dada pelo método de UV-fluorescência com precisão de 40 ppb, segundo a seguinte equação:



### III.3.3 Equipamento CHEMSPEED

O CHEMSPEED, modelo ASW1000, do CENPES/PETROBRAS, ilustrado na Figura (III.2), é um sintetizador automático para reações sob pressão e temperatura, capaz de realizar dezenas de sínteses simultaneamente, para a obtenção de efeitos variáveis em processos automatizados e robotizados. O equipamento permite a preparação do reagente, síntese, purificação e análise. A Figura (III.3) mostra as partes principais do equipamento.



Figura III.3 - Foto ilustrativa do equipamento CHEMSPEED ASW1000.



Figura III.4 - Componentes do CHEMSPEED. 1) suporte principal, 2) robô, 3) agulha, 4) seringas de 10 e 1 mL, 5) reservatório de solvente, 6) suporte de soluções estoques, 7) rinsagem de agulha, 8) suporte de reatores, 9) conjunto de 16 reatores, 10) agitador, 11) unidade de resfriamento e aquecimento, 12) linha de fluido transferência de calor, 13) unidade de vácuo, e 14) linha de vácuo.

O sistema é provido do programa Chemspeed-G735 versão 2.10, cuja programação segue as seguintes etapas: definir a “Bandeja”, Figura (III.4), ou superfície coberta pelo braço do robô, logo criar o/os método(s) a ser(em) utilizado(s), isto é, uma síntese do protocolo construída com tarefas, e por último determinar a aplicação onde os diferentes passos de uma síntese são conectados, simulados e finalmente realizados.

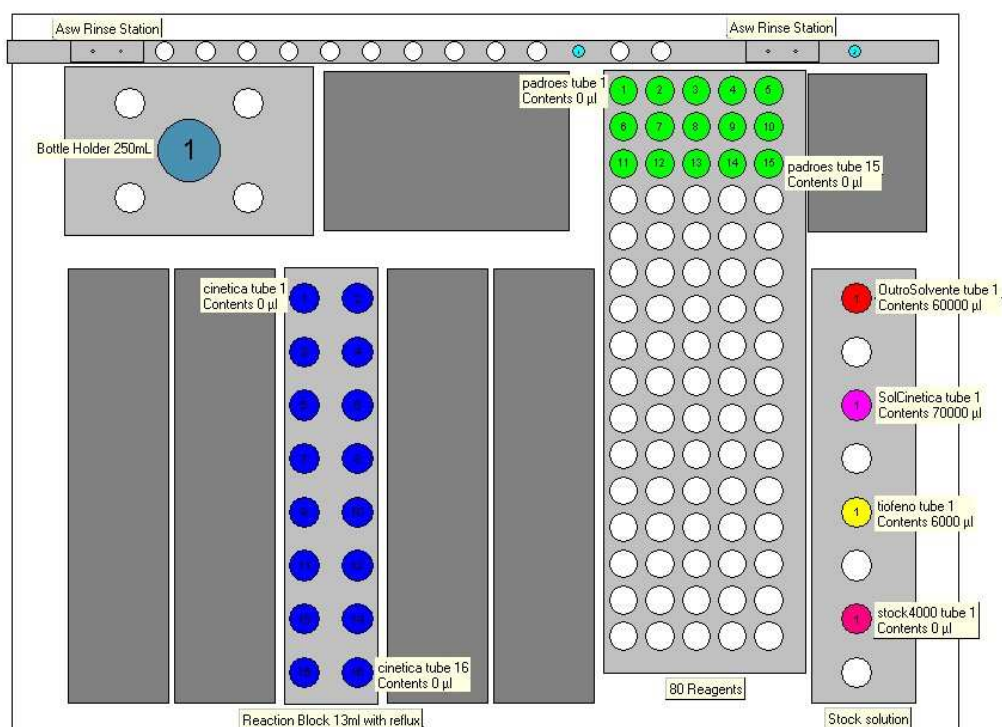


Figura III.5 - Bandeja de trabalho definida para o CHEMSPEED.

Os métodos e aplicações criados são os seguintes:

- a. Limpeza da linha e troca de solvente;
- b. Calibração das seringas;
- c. Preparação da solução estoque;
- d. Preparação de padrões de tiofeno;
- e. Secagem do adsorvente;

- f. Preparação da solução para cinética;
- g. Cinética de adsorção;
- h. Isoterma de adsorção;
- i. Fechar/abrir reatores.

A linha das seringas no CHEMSPEED continha inicialmente água destilada. Para o uso neste trabalho foi trocada por etanol P.A. (VETEC) e depois n-octano P.A. (MERK). Nas próximas corridas a limpeza da linha consistiu em passar primeiramente ar, em seguida etanol P.A. (VETEC), acetona P.A. (VETEC), ar, e finalmente o solvente de trabalho. Os solventes de trabalho utilizados, além do n-octano, foram o ciclohexano, tolueno e gasolina sintética.

O volume medido, por ambas as seringas de 1 e 10 mL, foi calibrado neste trabalho. A calibração das seringas consistiu em medir diferentes alíquotas de n-octano no CHEMSPEED e dispensá-las em frascos vazios de vidro de amostragens previamente pesados. Os frascos contendo o volume dispensado são pesados e, pela diferença em massa junto com a densidade do solvente, determinou-se o volume real medido.

### III.3.4 Cinética de Adsorção

Verifica-se que quando uma quantidade de sólido adsorvente entra em contato com uma fase fluida (gás ou líquida); contendo um componente que sofre adsorção (adsorbato), a concentração deste componente diminui com o tempo até alcançar a estabilidade (tempo de equilíbrio).

O estudo cinético em batelada é realizado com a finalidade de determinar o tempo de equilíbrio de adsorção do adsorbato tiofeno nos adsorventes zeolíticos *CuY1* e *CuY2*.

O método de imersão em volume finito (banho finito) é utilizado para obter o perfil de concentração do adsorbato em função do tempo. O método consiste em



colocar uma massa conhecida do adsorvente em contato com uma solução, de massa e composição conhecidas, do componente a ser adsorvido, em um recipiente com agitação e temperatura constante. A agitação é ajustada de modo a minimizar o efeito da formação de filme líquido em torno das partículas de adsorvente. Amostras são retiradas e analisadas para obter a variação na composição do líquido com o tempo.

As corridas da cinética de adsorção foram realizadas no equipamento CHEMSPEED para ambos adsorventes *CuY1* e *CuY2* nas soluções binárias de tiofeno em n-octano, tiofeno em ciclohexano e tiofeno em tolueno, assim como também para a solução multicomponente, gasolina sintética sem olefina.

O procedimento experimental para as soluções binárias e multicomponentes com os adsorventes *CuY1* e *CuY2* consistiu basicamente em preparar soluções de 50 ou 100 ppm de enxofre, pesar e condicionar o adsorvente, e retirar alíquotas em intervalos de tempo de 1, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30 e 60 minutos. As soluções de 50 ou 100 ppm, sejam binárias ou multicomponentes, foram preparadas a partir das suas respectivas soluções estoques de 2000 ppm de enxofre como mostra a Tabela (III.3). Logo, pesou-se aproximadamente 0,5 g do adsorvente *CuY1* ou *CuY2*, retirado do dessecador a vácuo, e transferiu-se em cada reator do conjunto de reatores da Figura (III.3 (9)), um para cada tempo de amostragem, ou seja, um total de 10 reatores para 10 tempos de amostragem. Depois se realizou uma secagem do adsorvente dentro do CHEMSPEED para garantir a eliminação de qualquer aumento da umidade durante a pesagem. A aplicação do condicionamento do adsorvente compreende o método de secagem e o método de resfriamento. A tarefa de secagem comanda o equipamento para trabalhar a 100 mBar de pressão e 130°C por 40 minutos, com um intervalo de 20 minutos para atingir esta temperatura. A tarefa de resfriamento comanda reduzir a temperatura a 25°C, com um tempo máximo de espera de 15 minutos, e mantê-lo nesta temperatura por 10 minutos a 900 mBar. Em seguida, sob as mesmas condições, adiciona-se 5 mL da solução em questão, em cada reator, aciona-se o agitador a 900 rpm e controla-se o tempo de adsorção. A contagem do

tempo para cada reator inicia-se exatamente depois de adicionados os 5 mL. Após este tempo, a amostragem, em 1, 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 60 e 120 minutos, foi realizada com ajuda de seringa e porta filtro descartável da Millipore, com membrana de fluoropore FG de 0,22  $\mu\text{m}$  de poro. A alíquota amostrada foi coletada em tubos de vidro para cromatografia, selados e guardados no congelador para sua posterior leitura no analisador ANTEK.

Tabela III.3 - Concentração em ppm de enxofre das soluções preparadas nas corridas da cinética de adsorção em batelada.

	<i>CuY1</i>	<i>CuY2</i>
n-Octano	100 ppm	–
Ciclohexano	50 ppm	50 e 100 ppm
Tolueno	100 ppm	100 ppm
Gasolina Sintética s/ olefina	385 ppm	385 ppm

### III.3.5 Isoterma de Adsorção

Para o estudo de equilíbrio, o levantamento das isotermas nas concentrações de 50, 100, 200, 300, 500, 700, 800, 900, 1000 e 1100 ppm de enxofre, foi realizado para os adsorventes *CuY1* e *CuY2* nos solventes binários tiofeno em n-octano, tiofeno em ciclohexano, tiofeno em tolueno e na gasolina sintética. O procedimento experimental foi realizado no equipamento CHEMSPEED e consistiu resumidamente na pesagem e secagem do adsorvente, preparação das soluções de diferentes concentrações e amostragem após atingir o equilíbrio de adsorção a 25°C.

Para iniciar as corridas de equilíbrio, pesou-se aproximadamente 0,5 g do adsorvente e secou-se nas mesmas condições descritas na seção anterior para a cinética de adsorção. Com o conjunto de reatores no suporte do equipamento contendo os adsorventes secos a 25°C, 900 mBar e agitação a 900 rpm de rotação,

iniciou-se a preparação de 5 mL de soluções de 50, 100, 200, 300, 500, 700, 800, 900, 1000 e 1100 ppm de enxofre em cada reator, no total 10 reatores para cada concentração. Uma vez terminada a preparação das soluções pelo equipamento, fechou-se o reator para evitar perdas por evaporação e deixou-se nessas condições por uma noite (entre 15 a 20 horas) para garantir que cada reator atingisse o equilíbrio de adsorção. Após este tempo de contato, abriu-se o reator para realizar a amostragem com seringa e porta filtro, como descrito na cinética de adsorção.

Uma vez obtida a curva de equilíbrio experimental, procede-se ao ajuste dos dados a uma das isotermas apresentadas na seção II.9.

### III.4 Peletização

No que concerne a este trabalho experimental, deve-se enfatizar a necessidade de peletizar o adsorvente a ser utilizado, inicialmente na forma de pó fino, e sua posterior caracterização. O propósito da peletização do adsorvente é obter um sólido mais resistente, bem como reduzir a existência de aglomerados e facilitar o fluxo de alimentação na coluna de leito fixo. A peletização é uma operação de moldagem por extrusão na qual partículas finamente divididas são aglomeradas em uma forma compacta, chamada pelet.

O pelet utilizado no estudo de adsorção em coluna de leito fixo foi obtido a partir do adsorvente em pó, *CuY1*. O processo foi realizado em duas etapas com uma formulação de 15% de  $Al_2O_3$ , mais especificamente: 89,3 g e 104,4 g de zeólita *CuY1*, 17 g e 16,89 g de alumina Pural SB, 72,7 mL e 103 mL de ácido acético 4%, para a primeira e segunda etapa, respectivamente (Händle, 2007). A coextrusão da zeólita com o agente ligante, alumina Pural SB (pureza aproximada 75%), foi feita em grau com pistilo. A alumina Pural SB da Condea Chemie é o nome comercial de uma pseudoboehmita obtida por hidrólise de alcóxidos, utilizada junto à zeólita visando aumentar a sua resistência mecânica sem modificar a área superficial. A peptização da mistura se deu através da adição de ácido acético utilizando uma bureta. A massa peptizada apresentou

sinais de Tixotropia. Em seguida, a moldagem em pelets cilíndricos foi realizada por extrusão com auxílio da Prensa de Sódio dotada de um orifício de saída de 2 mm de diâmetro. Depois de moldados, os pelets foram secados a 120°C por aproximadamente 12 h. Após a secagem, a massa apresentou uma película escura na superfície. Posteriormente, os pelets foram calcinados a 550°C por 3 h. Na tentativa de eliminar a película escura, fez-se nova calcinação da amostra a 550°C por 3 h com patamar em 300°C em atmosfera de Nitrogênio, mas a película permaneceu. O pelet final possui aproximadamente 2 mm de diâmetro e comprimento variável.

### **III.5 Estudo Cinético e de Equilíbrio em Batelada**

O estudo de adsorção em batelada compreende os experimentos cinéticos e de equilíbrio realizados com o adsorvente *CuYI* peletizado e com a mistura multicomponente, Gasolina Sintética. Previamente aos experimentos, foi feito também o condicionamento do adsorvente e a preparação das soluções. As análises do enxofre, para obtenção da curva de calibração do tiofeno e das amostras, foram realizadas por Cromatografia Gasosa. Estes experimentos foram desenvolvidos no Laboratório de Transferência de Massa, LABMASSA, do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, da UFSC.

#### **III.5.1 Análise Cromatográfica**

O método de análises químicas para determinação do tiofeno utilizado nesta etapa do trabalho foi a Cromatografia em Fase Gasosa. A cromatografia é um método físico de separação, no qual os componentes a serem separados são distribuídos entre duas fases: uma fase fixa de grande área superficial denominada fase estacionária, e a outra, um fluido que percola através dela sendo, por isto, denominada fase móvel (Lanças, 1993). O equipamento utilizado foi o Cromatógrafo a Gás, marca Shimadzu, modelo GC-17A com detector de ionização de chama (DIC ou FID). Foi empregada uma coluna apolar de

composição 5% fenil-metil polisiloxane da marca J & W Scientific. A sensibilidade do detector foi otimizada ajustando os fluxos de ar e de hidrogênio, também a quantidade injetada e a relação “split” correspondente. As condições de operação que garantiram uma ótima separação dos compostos foram as seguintes:

**Coluna:** DB-5, 30m x 0,25 mm, filme 0,25  $\mu$ m

**Forno:** 35°C (8 min) para 120°C a 70°C/min (2 min)

**Detector:** FID, 250°C

**Injetor:** 0,1  $\mu$ L, split 1:100, 200°C

**Gás de Arraste:** hélio, 15,42 cm/s, 50 kPa

**Gás Combustível:** hidrogênio, 60 kPa

**Gás Comburente:** ar sintético, 50 kPa

**Gás de Make-up:** hélio, 80 kPa

Nestas condições, os tempos de retenção registrados são de 7,17 min para o ciclohexano, 7,33 min para o tiofeno, 7,89 min para o ciclohexeno, 10,18 min para o tolueno e 11,00 min para o octano, conforme o cromatograma exemplificado na Figura (III.5).

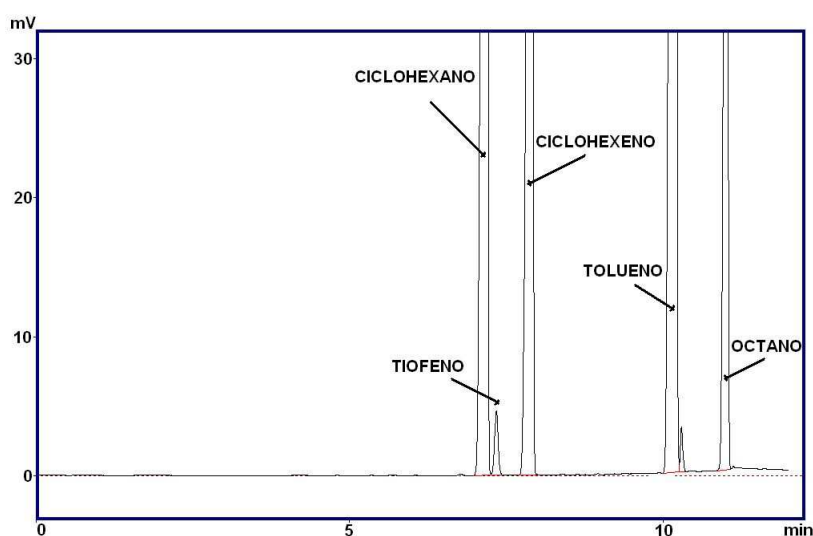


Figura III.6 - Exemplo de cromatograma para a gasolina sintética com olefina.

A área do pico foi obtida por integração utilizando o programa CLASS GC-10 que acompanha o equipamento e, para relacionar esta área com a concentração da amostra, empregou-se o método padrão externo onde a quantidade da amostra de concentração desconhecida é determinada a partir do gráfico de calibração. O ajuste da curva de calibração de sete níveis foi realizado pelo método dos mínimos quadrados implementados no programa.

Para aumentar a precisão das leituras a baixas concentrações de tiofeno, foram adicionadas às amostras (1:1) em todos os casos alíquotas iguais (1 µL) de uma solução de tiofeno em ciclohexeno de concentração conhecida (1000 ppm de enxofre), aqui chamada de Aditivo e, por balanço de massa, obteve-se a concentração inicial das amostras. Seguindo-se este procedimento foi realizada a curva de calibração de padrões de tiofeno em ciclohexeno com as seguintes concentrações de enxofre: 500, 600, 700, 800, 900, 1000 e 1100 ppm.

### III.5.2 Condicionamento do Adsorvente

Para cada corrida, foi ajustada a umidade e o tamanho do adsorvente. O ajuste da umidade foi realizado em estufa a 160°C durante uma noite. Para adequar o comprimento final dos pelets em 1 mm utilizou-se uma lâmina.

### III.5.3 Preparação das Soluções

A partir da composição química da gasolina, foi escolhida uma mistura de solventes orgânicos e um composto de enxofre, que será chamada de gasolina sintética. A gasolina sintética, ou gasolina sintética com olefina, tem aproximadamente a seguinte composição: 50% de n-octano (VETEC P.S. 99% teor C.G.), 10% de ciclohexano (VETEC UV/HPLC), 20% de tolueno (VETEC UV/HPLC), 20% de ciclohexeno (VETEC P.A. 99%) representando as olefinas, e quantidades que variam de 2600 ppm (1000 ppm *S*) a 1300 ppm (500 ppm *S*) do contaminante tiofeno (FLUKA 98%), representando os compostos de enxofre.

A partir de soluções estoques de tiofeno em ciclohexeno, prepararam-se os padrões da curva de calibração utilizando balões volumétricos e também, das soluções estoques de tiofeno em octano, realizaram-se todas as diluições necessárias para os experimentos. Os solventes utilizados são de alta pureza indicados para cromatografia.

#### III.5.4 Cinética de Adsorção (Gas. Sint. s/ Olefina)

A determinação experimental do perfil de concentração do enxofre na fase fluida com o tempo foi possível mediante o uso do método de imersão em banho finito, inicialmente utilizado no estudo preliminar de adsorção em batelada com os adsorventes em pó e a gasolina sintética sem olefina. O procedimento empregado neste caso consistiu em deixar em contato 250 mL de uma gasolina sintética com 1000 ppm de tiofeno (385 ppm *S*) e 15 g do adsorvente seco, num frasco erlenmeyer com tampa esmerilada de vidro, sob agitação constante em agitador magnético e à temperatura ambiente. Foram amostradas alíquotas usando seringa e porta filtro em intervalos de tempo de 1, 5, 10, 20, 40, 60, 90, 120, 180, 240, 300 e 360 min. Após as filtragens, foi misturado 1  $\mu$ L de cada amostra com 1  $\mu$ L do aditivo em tubinhos de vidro de cromatografia, os quais foram selados para posterior análises por cromatografia gasosa. Os experimentos foram realizados em duplicata para o adsorvente *CuYI* peletizado e em pó.

#### III.5.5 Isoterma de Adsorção (Gas. Sint. s/ Olefina)

O levantamento das isotermas de equilíbrio no adsorvente *CuYI* peletizado foi realizado nas concentrações de 100, 300, 500, 600, 800, 1000 e 1100 ppm de enxofre. O experimento consistiu em pesar aproximadamente 5 g do pelet seco e colocar em 7 frascos de vidro com tampa de 80 mL de capacidade. Adicionou-se 50 mL de gasolina sintética nas diferentes concentrações de enxofre em estudo para cada frasco, permitindo a obtenção simultânea de vários pontos experimentais. Devidamente tampados, os frascos foram colocados em um “shaker” com agitação

orbital (MARCONI MA-410) à temperatura ambiente (25°C), e mantida nestas condições até garantir que foi atingido o equilíbrio termodinâmico (aproximadamente 30 h). Após este tempo, foi realizada a amostragem com seringa e porta filtro para sua posterior leitura no cromatógrafo.

### III.6 Estudo de Adsorção em Leito Fixo – Levantamento das Curvas de Ruptura

O estudo de adsorção em coluna de leito fixo tem como propósito obter a capacidade de adsorção no leito e explorar variáveis experimentais, tais como, vazão e concentração, das operações de adsorção de enxofre na forma de tiofeno e regeneração do leito. O adsorvente utilizado foi o pelet *CuYI*, escolhido mediante análise dos resultados preliminares de adsorção e a caracterização dos adsorventes, e a carga alimentada foi a gasolina sintética com olefina.

Nesta seção, será apresentada a concepção de um equipamento experimental que permite desenvolver, de forma simples e confiável, estudos fundamentais sobre o processo de adsorção e regeneração em escala de bancada, permitindo a avaliação de algumas variáveis do processo. A técnica a ser adotada para a realização de tais estudos é a análise de curvas de ruptura, freqüentemente utilizada em estudos de adsorção quando o interesse é obter dados fundamentais para o projeto de unidades industriais e a avaliação do desempenho de diferentes adsorventes.

Na Tabela (III.4), são apresentados alguns parâmetros do adsorvente e os métodos utilizados para a caracterização. A porosidade e a área específica, já mencionados anteriormente, foram determinadas por análises de imagem (Imago 2.0) e por adsorção de B.E.T. (ASAP), respectivamente. O diâmetro médio dos pelets foi calculado considerando o raio de uma esfera equivalente ao volume do cilindro. Já a massa de uma partícula foi obtida por pesagens consecutivas de lotes de partículas, com número de partículas conhecido, previamente tratadas termicamente (160°C).



Tabela III.4 - Parâmetros e métodos a serem utilizados no adsorvente peletizado.

Caracterização do Adsorvente	
Parâmetros	Método
Diâmetro médio das Partículas	Cálculo de uma esfera equivalente
Massa da Partícula	Pesagem
Densidade do Sólido	$\rho_s = \frac{\rho_{ap}}{(1 - \varepsilon_p)}$ ; $\rho_{ap} = \frac{M_p}{V_p}$ ; $V_p = \frac{\pi d_p^2 h}{4}$

### III.6.1 Coluna de Leito Fixo

A unidade de bancada de adsorção em leito fixo é composta de uma coluna de leito fixo montada em um sistema contendo facilidades como bombas, válvulas, reservatórios de alimentação para carga e gás de tratamento.

Na Figura (III.6), é apresentada uma imagem da unidade de bancada de adsorção em leito fixo empregada para a realização dos experimentos. A coluna de adsorção (4) é de vidro, graduada, de 45 cm de comprimento e 1,1 cm de diâmetro, com alimentação pelo fundo e amostragem pelo topo. A unidade conta com um reservatório de alimentação (1) e um reservatório para o gás nitrogênio provido de sistema de remoção de traços de água por adsorção em sílica (5). Conta ainda com bomba peristáltica (2), válvulas (3) e bico de amostragem.



Figura III.7 - Imagem da unidade de bancada de adsorção em leito fixo. 1) Frasco de solução, 2) bomba peristáltica, 3) válvulas, 4) coluna de leito fixo, 5) coluna de secagem de gás.

### III.6.2 Preenchimento da Coluna de Adsorção

Antes de realizar o preenchimento da coluna, o adsorvente é tratado termicamente e pesado conforme descrito na próxima seção. O preenchimento da coluna com o adsorvente é uma etapa importante já que dela depende a configuração do leito adsorvedor. O mesmo foi realizado cuidadosamente com ajuda de vibrações moderadas no fundo da coluna na medida em que foi carregada pelo topo. Uma vez que o nível das partículas do adsorvente atinge o comprimento desejado de leito, procede-se à alimentação do gás nitrogênio seco pelo fundo.

Os parâmetros e métodos utilizados para a caracterização física do leito de partículas encontram-se na Tabela (III.5).

Tabela III.5 - Parâmetros e métodos a serem aplicados ao leito adsorvente.

Caracterização do Leito	
Parâmetros	Método
Diâmetro, $D_L$	Medição
Comprimento, $L$	Medição
Volume, $V_L$	$V_L = \frac{\pi D_L^2 L}{4}$
Massa de Adsorvente, $M$	Pesagem
Densidade de Empacotamento, $\rho_L$	$\rho_L = \frac{M}{V_L}$
Porosidade, $\varepsilon_b$	$\varepsilon_b = 1 - \frac{M}{\rho_{ap} V_L}$

### III.6.3 Levantamento de Curvas de Ruptura ou “Breakthrough”

O procedimento experimental proposto para a realização do levantamento de curvas de ruptura ou “breakthrough” na unidade de bancada de adsorção e regeneração em leito fixo foi dividido em três etapas: secagem e pesagem do leito, adsorção e regeneração. As curvas de ruptura de adsorção são obtidas com o objetivo de avaliar a capacidade de adsorção do leito, e determinar como esta é influenciada pela vazão e concentração de alimentação. Os testes de regeneração foram realizados para avaliar a capacidade de recuperação do adsorvente.

Os trabalhos em colunas de leito fixo de Marra (1991), na adsorção de xilenos sobre zeólita, e Hernández-Maldonado e Yang (2003), de tiofeno em zeólitas  $CuY$  e  $AgY$ , contribuíram na elaboração desta proposta para os experimentos de adsorção e regeneração do leito.

Os testes foram realizados com o adsorvente peletizado  $CuY1$  e com a carga modelo, gasolina sintética (50% de n-octano; 10% de ciclohexano; 20% de

ciclohexeno e 20% de tolueno), com diferentes concentrações do contaminante tiofeno.

### *III.6.3.1 Secagem e pesagem do Leito*

Em cada corrida, primeiramente foi carregada a coluna com os pelets até uma altura de aproximadamente 40 cm, medida na coluna graduada. Esta quantidade de massa foi transferida cuidadosamente numa cápsula de porcelana e levada numa estufa a 160°C por 5 h, depois disso foi resfriada em dessecador e posteriormente pesada, determinando-se assim a quantidade de massa isenta de umidade a ser utilizada na respectiva corrida. Este procedimento foi repetido até obter medidas de massa constante.

Antes de cada corrida, a massa já pesada foi levada novamente em estufa a 160°C por 5 h e, estando nessa temperatura, foi transferida rápida, porém cuidadosamente para a coluna. A operação de secagem do leito realiza-se devido à alta higroscopicidade do adsorvente e para padronizar a umidade do leito antes de cada teste. Imediatamente depois de preenchida a coluna, alimenta-se pelo fundo gás nitrogênio durante 30 minutos, com o objetivo de garantir que o adsorvente atinja a temperatura ambiente sem que absorva umidade. Neste sentido, foi montado também um sistema de secagem por adsorção em coluna de sílica para eliminar possíveis traços de água presentes no gás.

Após os 30 minutos de passagem do gás e com o adsorvente à temperatura ambiente, interrompe-se a entrada de gás e alimenta-se, também pelo fundo, a carga de gasolina sintética com ajuda das válvulas, momento em que se dá início ao processo de adsorção.

### *III.6.3.2 Adsorção*

Os experimentos de adsorção em leito fixo foram realizados com a gasolina sintética com olefina de aproximadamente 400 e 1000 ppm em massa de enxofre e para duas vazões diferentes de aproximadamente 3,6 e 1,8 mL/min, segundo a

Tabela (III.6). A válvula localizada entre a bomba e a válvula de alimentação da coluna foi utilizada para ajustar a vazão de saída da bomba ao valor de trabalho.

Tabela III.6 - Condições experimentais das corridas de adsorção de tiofeno na zeólita *CuY1*.

	Corrida A	Corrida B	Corrida C	Corrida D
Comprimento, cm	39,0	39,3	40,0	40,0
Vazão, mL/min	3,6	1,8	3,6	1,8
Concentração, ppm <i>S</i>	1008	950	400	390

Após o condicionamento do adsorvente e a vazão ajustada, ligou-se a bomba **3** (Figura III.6) para transportar a carga de gasolina sintética desde o frasco **1** até o fundo da coluna (**4**). O instante em que a solução entra em contato com o leito é tomado como sendo o tempo zero para o início do experimento.

Uma vez que a solução percorreu todo o leito adsorvedor, iniciou-se a amostragem coletando, cerca de 1 mL, em intervalos regulares de tempo (1 ou 2 min.), até que a saturação seja conseguida e o efluente atinja a concentração da alimentação. As amostras foram coletadas em frascos de vidro com selo e armazenadas em geladeira para posterior análise cromatográfica. Ao final do experimento, a coluna foi purgada com a passagem de nitrogênio.

Depois de cada corrida de adsorção, o adsorvente utilizado foi regenerado por diferentes métodos e posteriormente analisada a sua capacidade de recuperação mediante novas corridas de adsorção.

### III.6.3.3 Regeneração

Nesta etapa, é necessário alterar o equilíbrio termodinâmico do sistema através de um dos seguintes mecanismos: aumento da temperatura, diminuição da pressão, deslocamento (passagem de fluido que se adsorve mais), *stripping* com gás inerte (*P* e *T* constantes), *stripping* com vapor (térmico + deslocamento),

agentes químicos (variação do pH), microondas e outros. A regeneração do leito tem como finalidade a “limpeza” do adsorvente removendo o enxofre adsorvido nas partículas. A seguir é determinada a sua capacidade de regeneração.

Segundo Yang *et al.* (2003), a regeneração do adsorvente *CuY* pode ser realizada com tratamento térmico ou com solventes. O tratamento térmico é por meio de gases a 350 e 450°C, e o tratamento com solvente é feito à temperatura ambiente com o solvente dimetilformamida (DMF) ou com tetracloreto de carbono (*CCl<sub>4</sub>*) e posterior aquecimento para remoção dos solventes. Hernández-Maldonado e Yang (2003) constataram que, sob uma atmosfera de nitrogênio a 350°C, a regeneração do adsorvente *Cu(I)-Y* não recupera a capacidade original; já a regeneração sob ar a 350°C, seguida de reativação com hélio a 450°C, recupera praticamente toda a capacidade original (redução de 5%).

Baseados nos resultados experimentais bibliográficos, foram testados vários métodos de regeneração do adsorvente em nível preliminar. Os testes de regeneração do adsorvente aplicados neste trabalho são fundamentados no tratamento térmico.

Uma vez terminado o teste de adsorção e com a coluna purgada, transferiu-se cuidadosamente a massa do leito para um recipiente e aplicou-se os diferentes métodos apresentados na Tabela (III.7), obtendo-se assim a regeneração do leito.

Tabela III.7 - Métodos de regeneração do leito adsorvedor.

	<b>Procedimentos</b>
<b>Método 1</b>	1. Secagem em estufa a 160°C 2. Forno Mufla a 350°C por 3h
<b>Método 2</b>	1. Secagem em Rotavapor (Fisatom F-802) 2. Forno Mufla a 350°C por 3h
<b>Método 3</b>	1. Secagem em capela a temperatura ambiente 2. Forno Mufla a 350°C por 3h

Ao finalizar os procedimentos do método de regeneração empregado, investigou-se a nova capacidade de adsorção do leito através de corridas de adsorção experimentais nas mesmas condições preliminares.

#### III.6.3.4 *Balanco de Massa Global*

O balanço de massa global é utilizado para a análise das curvas de ruptura, tendo-se como objetivo a determinação da capacidade de adsorção do leito.

Antes de calcular a capacidade máxima de adsorção é necessário determinar o tempo estequiométrico ( $t_{st}$ ). O tempo estequiométrico é o tempo equivalente para que um degrau de concentração na entrada da coluna apareça como um degrau na saída da mesma, sendo calculado pela seguinte equação:

$$t_{st} = \int_0^{\infty} \left( 1 - \frac{C_A}{C_A^f} \right) dt \quad (\text{III.1})$$

onde  $C_A$  é a concentração do tiofeno na fase fluida e o índice superior ( $f$ ) indica condição inicial ou de alimentação.

A capacidade máxima de adsorção ( $q_{max}$ ) é obtida por balanço de massa, considerando que a quantidade da espécie química introduzida na coluna é igual à que saiu mais a quantidade retida no adsorvente e na coluna.

$$QC_A^f t_{st} = V \varepsilon_b C_A^f + V(1 - \varepsilon_b) \varepsilon_p C_A^f + V(1 - \varepsilon_b)(1 - \varepsilon_p) q_{max} \rho_s \quad (\text{III.2})$$

sendo  $Q$  a vazão volumétrica e  $V$  o volume total da coluna.

No próximo capítulo será apresentada a formulação matemática empregada no desenvolvimento deste trabalho.

# *CAPÍTULO IV*

## **IV MODELAGEM MATEMÁTICA**

No presente capítulo é apresentada a modelagem matemática empregada neste estudo para descrever o comportamento de uma coluna de adsorção em leito fixo, a partir do modelo agrupado de difusão nos poros que considera as resistências de transferência de massa interna e externa à partícula do adsorvente. Os modelos matemáticos foram desenvolvidos para o processo de adsorção em batelada e na coluna de adsorção em leito fixo.

As equações governantes entre as fases foram escritas em coordenadas esféricas para o modelo em batelada e em coordenadas cilíndricas para o modelo em leito fixo. A modelagem envolve equações de conservação da espécie química para as fases, líquida interna e externa à partícula, e sólida, que descrevem a variação da concentração do soluto em função do tempo e da posição. Juntamente com os experimentos em escala de bancada, a modelagem proposta será útil para estudar e projetar, de forma efetiva e econômica, o processo de remoção de enxofre por adsorção em colunas de leito fixo.



## IV.1 Modelagem da Cinética de Adsorção em Batelada

O objetivo deste estudo é descrever a cinética de adsorção em batelada a partir de conceitos que descrevam a transferência de massa no nível da partícula do adsorvente. O modelo obtido será validado com os resultados experimentais coletados em sistemas de imersão em banho finito.

Inicialmente é necessário conhecer e modelar o equilíbrio entre os componentes da mistura e o adsorvente, e depois partir para a avaliação das resistências à transferência de massa na partícula do adsorvente, desde a fase externa até nos microporos.

A cinética de adsorção de um adsorbato em um adsorvente sólido poroso pode ser estudada considerando um conjunto de resistências à transferência de massas identificadas como: resistência à transferência de massa no filme externo à partícula, resistência à difusão nos macroporos da partícula e resistência à difusão nos microporos da partícula. Uma ou mais destas resistências podem ser consideradas controladoras no desenvolvimento do modelo; tudo dependerá do sistema adsorbato-solvente-adsorvente e das condições do experimento. A resistência no filme externo dependerá das condições hidrodinâmicas do sistema, afetando a espessura da camada laminar que envolve o adsorvente. Na região do macroporo, o adsorbato pode difundir-se por vários mecanismos como: difusão molecular, difusão de Knudsen, difusão na superfície e fluxo “Poiseuille”. Na região dos microporos, os efeitos estéricos e interações de campo potencial entre a molécula e os canais microporosos são, na maioria dos casos, dominantes.

### IV.1.1 Desenvolvimento do Modelo

Conforme já mencionado anteriormente, os pelets do adsorvente zeolítico são constituídos de pequenos microcristais agrupados adequadamente. Eles têm, portanto, uma estrutura porosa bimodal devido à microporosidade dos cristais, e da macroporosidade intercristalina, respectivamente. O modelo aqui proposto, baseado no trabalho apresentado por Santacesaria *et al.* (1982a), considera a

difusão interna no macroporo como a etapa determinante, devido à diferença geométrica entre o tamanho dos microcristais e do pelet.

Verifica-se que as dimensões dos cristais (microporos) das zeólitas aqui estudadas são diminutas se comparadas às dimensões das partículas do adsorvente, seja ele em pó ou pelet; portanto, a contribuição da difusão na microporosidade intracristalina do adsorvente pode ser considerada desprezível. Por outro lado, o efeito da transferência de massa no filme externo também é considerado desprezível, já que os experimentos cinéticos foram conduzidos sob forte agitação, de modo a minimizar o efeito da formação de filme líquido em torno das partículas.

Desta maneira, o modelo utilizado para descrever o fenômeno de adsorção em banho finito considera, como etapa controladora do processo, a difusão do adsorbato nos macroporos do adsorvente, sendo o equilíbrio de adsorção imediatamente atingido assim que as moléculas do adsorbato completem seu percurso no macroporo.

Outras simplificações assumidas na modelagem foram: partículas esféricas de diâmetro uniforme, processo isotérmico e difusão apenas no sentido radial da partícula.

#### *IV.1.1.1 Balanço de Massa no Banho Externo*

A equação para o fluxo de massa de adsorbato, do banho externo para o interior dos poros do adsorvente, é dada pela lei de Fick, segundo a seguinte expressão:

$$N = -D \left. \frac{dC_p}{dr} \right|_{r_p} \quad (\text{IV.1})$$

onde  $N$  é o fluxo de massa de adsorbato, do banho externo para o interior dos poros do adsorvente,  $D$  é a difusividade efetiva do adsorbato através dos poros do adsorvente,  $C_p$  é a concentração do adsorbato na fase líquida no interior da partícula (poro),  $r$  é a distância radial com relação ao centro da partícula e  $r_p$  é o

raio da partícula. A difusividade efetiva do adsorbato através dos poros da partícula,  $D$ , pode ser expressa pelo produto entre a difusividade efetiva do adsorbato através da área total da partícula,  $D_e$ , e a porosidade interna da partícula,  $\varepsilon_p$ . Logo, multiplicando-se o fluxo  $N$  pela área total das partículas no banho,  $A_t$ , pode-se obter a equação para a taxa de transferência de massa de adsorbato do banho externo para o adsorvente, pela Equação (IV.2),

$$\blacksquare \text{ Taxa de transferência de massa de adsorbato: } -\varepsilon_p D_e A_t \left. \frac{dC_p}{dr} \right|_{r_p} \quad (\text{IV.2})$$

onde a área externa total,  $A_t$ , é dada pelo produto entre a área de uma partícula e o número de partículas, dada pela Equação (IV.3),

$$A_t = 4\pi r_p^2 \frac{V_t(1-\varepsilon_e)}{\frac{4}{3}\pi r_p^3} = \frac{3}{r_p} V_t(1-\varepsilon_e) \quad (\text{IV.3})$$

sendo que  $r_p$  é o raio da partícula,  $V_t$  é o volume total do banho e  $\varepsilon_e$  é a fração de líquido no banho. A relação  $3/r_p$  é a área interfacial da partícula obtida dividindo-se a área lateral pelo o volume total da esfera.

A variação da massa de adsorbato no banho externo com o tempo é igual a:

$$\blacksquare \text{ Variação da massa de adsorbato no banho: } \varepsilon_e V_t \frac{dC_e}{dt} \quad (\text{IV.4})$$

onde  $C_e$  é a concentração de adsorbato na fase líquida no exterior da partícula e  $t$  é o tempo.

Fazendo-se um balanço de massa de adsorbato no sistema banho externo/partícula adsorvente, verifica-se que a variação da massa de adsorbato no banho externo à partícula de adsorvente (taxa de massa que se acumula no banho externo) é igual à taxa de massa de adsorbato que é transferida do banho externo para o adsorvente. Desta forma, substituindo a Equação (IV.3) na Equação (IV.2) e igualando a expressão resultante à Equação (IV.4) chega-se, após simplificações, à equação diferencial que define o balanço de massa na fase externa do banho:

$$\frac{dC_e}{dt} = -\varepsilon_p \frac{3}{r_p} D_e \frac{(1-\varepsilon_e)}{\varepsilon_e} \frac{\partial C_p}{\partial r} \Big|_{r_p} \quad (\text{IV.5})$$

#### IV.1.1.2 Balanço de Massa na Fase Líquida Interna

Considerando-se como elemento diferencial de volume uma casca esférica de raio  $r$  e espessura  $dr$ , o balanço de massa (em termos de entrada, saída e acúmulo de massa) no interior de uma partícula de adsorvente pode ser descrito como:

- Taxa de massa que entra:  $-\varepsilon_p 4\pi r^2 \Big|_r D_e \frac{\partial C_p}{\partial r}$  (IV.6)

- Taxa de massa que sai:  $-\varepsilon_p 4\pi r^2 \Big|_{r+dr} D_e \frac{\partial C_p}{\partial r}$  (IV.7)

- Taxa de acúmulo no macroporo:  $\varepsilon_p 4\pi r^2 dr \frac{\partial C_p}{\partial t}$  (IV.8)

- Taxa de acúmulo no microporo:  $\rho_s 4\pi r^2 dr (1-\varepsilon_p) \frac{\partial q^*}{\partial t}$  (IV.9)

onde  $\rho_s$  é a massa específica da fase sólida e  $q^*$  é a concentração do adsorbato na fase sólida.

Substituindo-se os termos dados pelas Equações (IV.6) a (IV.9) no balanço de massa no volume de controle (taxa de massa que entra – taxa de massa que sai = acúmulo de massa + taxa de geração) e simplificando-se os termos, obtém-se a Equação (IV.10), que é a equação diferencial do balanço de massa para a fase líquida interna à partícula do adsorvente.

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} = \frac{1}{r^2} D_e \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) - \rho_s \frac{(1-\varepsilon_p)}{\varepsilon_p} \frac{\partial q^*}{\partial t} \quad (\text{IV.10})$$

### IV.1.1.3 Balanço de Massa na Fase Sólida

Na fase sólida do adsorvente, considera-se que a pseudo-reação de adsorção é muito rápida comparada com a transferência de massa através dos macroporos, isto é, o equilíbrio de adsorção é instantâneo quando o adsorbato alcança o sítio ativo. Portanto a equação da fase sólida é descrita como:

$$\frac{\partial q^*}{\partial t} = \frac{df_{eq}(C_p)}{dC_p} \frac{\partial C_p}{\partial t} \quad (\text{IV.11})$$

onde  $f_{eq}(C_p)$  é uma função que descreve a relação de equilíbrio entre as fases sólida e líquida, ou seja, a isoterma de equilíbrio. A Equação (IV.12) é a isoterma de Langmuir-Freundlich utilizada neste trabalho.

$$f_{eq}(C_p) = q_e = \frac{q_s K C_p^m}{1 + K C_p^m} \quad (\text{IV.12})$$

## IV.1.2 Condições Iniciais e de Contorno

As condições iniciais e de contorno empregadas na modelagem do processo de adsorção em batelada são dadas por:

$$t = 0 \quad ; \quad C_e = C_e^o \quad (\text{IV.13})$$

$$t = 0, r \geq 0 \quad ; \quad C_p(r, 0) = C_p^o(r) \quad (\text{IV.14})$$

$$t > 0, r = r_p \quad ; \quad C_p(r_p, t) = C_e(t) \quad (\text{IV.15a})$$

$$t > 0, r = 0 \quad ; \quad \left. \frac{\partial C_p}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (\text{IV.15b})$$

$$t = 0, r \geq 0 \quad ; \quad q_e = q_e^o \quad (\text{IV.16})$$

onde o índice superior (  $^o$  ) indica condição inicial.

### IV.1.3 Parâmetro de Transporte

A difusividade efetiva,  $D_e$ , é o parâmetro de transporte calculado mediante a seguinte equação:

$$D_e = \frac{D_{Am}}{\tau} \quad (\text{IV.17})$$

onde  $D_{Am}$  é a difusividade molecular do adsorbato (tiofeno) na mistura (gasolina sintética) e  $\tau$  é a tortuosidade.

A difusividade molecular foi estimada utilizando-se a correlação empírica que utiliza o volume molar ( $V_b$ ), Lysis e Ratcliff (1968), indicada para solventes orgânicos,

$$\frac{D_{Am}\mu_m}{T} = \frac{8,52 \times 10^{-8}}{V_{b_m}^{1/3}} \left[ 1,40 \left( \frac{V_{b_m}}{V_{b_A}} \right)^{1/3} + \left( \frac{V_{b_m}}{V_{b_A}} \right) \right] \quad (\text{IV.18})$$

onde o volume molar da mistura,  $V_{b_m}$ , foi estimado a partir do cálculo do *volume de Le Bas* (Poling *et al.*, 2001) e a viscosidade da mistura,  $\mu_m$ , pelo método dos Índices de Misturas dado pela correlação de Chevron. As equações de Chevron para o índice de viscosidade de cada componente ( $I_{\mu_i}$ ) e da viscosidade da mistura são:

$$I_{\mu_i} = \frac{\ln(\mu_i)}{\ln(\mu_i \times 1000)} \quad (\text{IV.19})$$

$$\mu_m = \exp\left(\frac{I_{\mu_m} \times \ln 1000}{1 - I_{\mu_m}}\right) \quad (\text{IV.20})$$

sendo que o índice de viscosidade da mistura,  $I_{\mu_m}$ , foi determinado aplicando-se a aditividade em base volumétrica.

Devido ao fato de que a difusividade molecular não considera a natureza tortuosa dos poros e a existência de restrições no caminho percorrido por uma

molécula ao longo de um poro, a tortuosidade,  $\tau$ , é um fator introduzido na forma de uma correção da difusividade molecular permitindo determinar a difusividade efetiva. Froment e Bischoff (1990) encontraram valores da tortuosidade que vão de 1,5 a 10. De acordo com Kärger e Ruthven (1992), o fator de tortuosidade é um parâmetro estrutural que não deveria depender do adsorbato e nem das condições experimentais. Considerando-se esta simplificação, a tortuosidade neste trabalho foi obtida ajustando-se os valores no modelo matemático adotado aos dados experimentais.

#### IV.1.4 Procedimento Numérico

As equações governantes, Equações (IV.5), (IV.10) e (IV.11), bem como as condições iniciais e de contorno, Equações (IV.13) a (IV.16), constituem um sistema de equações diferenciais parciais que serão discretizadas, dentro do domínio de interesse, pelo Método de Volumes Finitos (Maliska, 1995). Por este método obtém-se uma aproximação numérica através da integração das equações no volume elementar e no tempo.

Para que a integração seja realizada, é necessário o uso de funções de interpolação espaciais e no tempo assumidas entre os pontos nodais do volume elementar. A função de interpolação pode ser assumida de acordo com o problema físico em questão. Uma vez que a adsorção é um fenômeno puramente difusivo, pode aplicar-se como função de interpolação espacial uma função de interpolação linear. Os efeitos difusivos se transmitem no fluido em todas as direções, evitando uma direção preferencial, portanto são termos elípticos que admitem a função de interpolação linear, aqui empregada.

A função de interpolação no tempo pode ser explícita, totalmente implícita e implícita quando as propriedades são avaliadas no instante anterior, no instante atual ou em um instante intermediário do intervalo de tempo, respectivamente. Neste trabalho será utilizada a formulação explícita.

Na Figura (IV.1) é apresentado um esquema da malha unidimensional que foi utilizada na discretização.

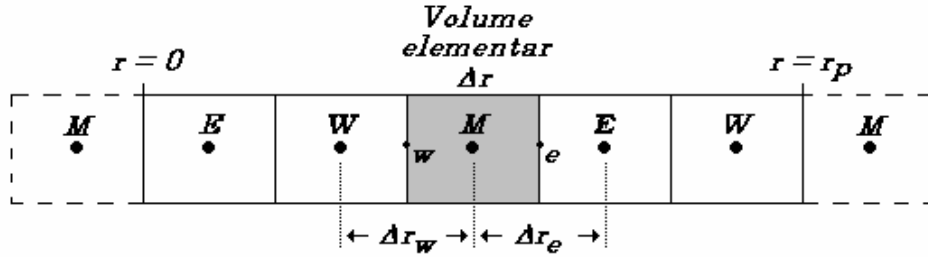


Figura IV.1 - Malha para discretização das equações do modelo de Adsorção.

Se a Equação (IV.11) for substituída na Equação (IV.10) e realizada a integração de cada termo desta e da Equação (IV.5), no volume de controle centrado em  $M$ , no espaço e no tempo, aplicando-se as funções de interpolações respectivas e rearranjando-se os termos, obtêm-se as equações governantes na forma discretizada (IV.21) e (IV.22), respectivamente.

$$C_e^{n+1} = \left(1 + \frac{A_1 \Delta t}{\Delta r}\right) C_e|_e^n - \left(\frac{A_1 \Delta t}{\Delta r}\right) C_p|_w^n \quad (\text{IV.21})$$

$$C_p|_M^{n+1} = C_p|_M^n + \frac{A_3 \Delta t}{\Delta r^2} (C_p|_E^n + C_p|_W^n - 2C_p|_M^n) + \frac{A_4 \Delta t}{2\Delta r} (C_p|_E^n - C_p|_W^n) \quad (\text{IV.22})$$

Sendo  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  e  $A_4$  representados por:

$$A_1 = -\varepsilon_p \frac{3}{r_p} D_e \frac{(1-\varepsilon_e)}{\varepsilon_e} \quad (\text{IV.23})$$

$$A_2 = \rho_s \frac{(1-\varepsilon_p)}{\varepsilon_p} \quad (\text{IV.24})$$

$$A_3 = \frac{D_e}{\left(1 + A_2 \frac{df_{eq}}{dC_p}\right)} \quad (\text{IV.25})$$

$$A_4 = \frac{2D_e}{r \left(1 + A_2 \frac{df_{eq}}{dC_p}\right)} \quad (\text{IV.26})$$



A Equação (IV.21) permite determinar a concentração do adsorbato na fase fluida externa à partícula e a Equação (IV.22), a concentração do adsorbato na fase fluida dentro dos poros.

Foi desenvolvido um algoritmo computacional, escrito em linguagem MATLAB R12, para a solução numérica das equações discretizadas. As condições iniciais e as condições de contorno, bem como a relação de equilíbrio das fases foram requisitos fundamentais na resolução das equações do modelo.

## IV.2 Modelagem da Coluna de Adsorção em Leito Fixo

### IV.2.1 Desenvolvimento do Modelo

Diversos modelos, de maior ou menor complexidade, têm sido usados para prever o comportamento dinâmico de uma coluna de adsorção em leito fixo. O que se requer é um modelo matemático que permita prever a concentração da espécie química de interesse a partir de alguma alteração na concentração de alimentação ou no fluxo através do leito. Morbidelli *et al.* (1982) e Santacesaria *et al.* (1982a, 1982b) apresentaram o modelo agrupado de difusão nos poros para prever com boa precisão o comportamento da adsorção em colunas de leito fixo. Posteriormente Cerutti (2003) também aplicou o mesmo modelo na separação por adsorção de compostos petroquímicos em unidades de leito móvel simulado conseguindo bons desempenhos numéricos. Portanto, este modelo foi aplicado neste trabalho considerando os efeitos da resistência difusional à transferência de massa externa e intraparticular e da difusão axial no fluido ao longo da coluna.

Considera-se um volume de controle, conforme esquematizado na Figura (IV.2), de uma coluna contendo o adsorvente *CuY1* em leito fixo, através do qual escoava uma corrente, gasolina sintética, contendo o enxofre a ser adsorvido.

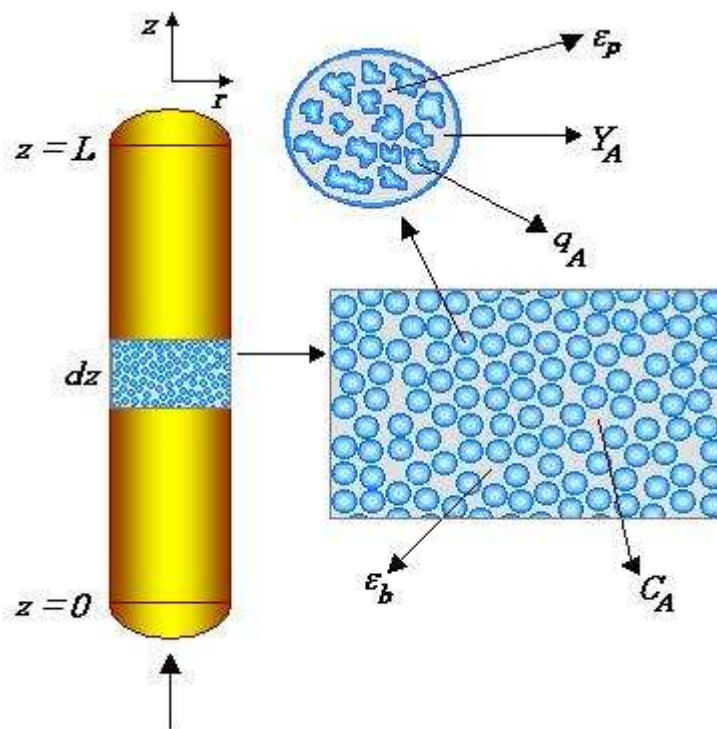


Figura IV.2 - Volume de controle da unidade de adsorção em leito fixo.

Inicia-se a formulação do modelo considerando-se as seguintes hipóteses:

- Partículas esféricas uniformes,
- Regime transiente,
- Temperatura constante e uniforme,
- Coordenadas cilíndricas, para descrever a coluna de adsorção,
- Fluxo unidimensional,
- Porosidade do leito constante e uniforme,
- Ausência de gradientes de concentração radiais,
- Geração de calor nula.

### IV.2.1.1 Balanço de Massa na Fase Fluida Externa

Conforme as hipóteses assumidas, aplicou-se o princípio de conservação de massa na fase fluida para a espécie química adsorvida no volume de controle arbitrário, ilustrado na Figura (IV.2).

Considerou-se que, no volume de controle, de comprimento,  $dz$ , e área de seção transversal,  $A$ , o fluido escoar no sentido positivo do eixo  $z$  com uma concentração,  $C_A$ , do componente adsorvível, através do leito de adsorvente. A concentração deste mesmo componente na fase fluida dentro da partícula é  $Y_A$  e da fase sólida adsorvente é  $q^*$ . Analisando-se separadamente cada contribuição do balanço de massa para a fase fluida neste volume de controle, tem-se:

$$\blacksquare \text{ Taxa de massa entrando: } [\varepsilon_b AN]_z \quad (\text{IV.27})$$

onde  $\varepsilon_b$  representa a porosidade do leito e  $N$ , o fluxo mássico total do enxofre.

$$\blacksquare \text{ Taxa de massa saindo: } [\varepsilon_b AN]_{z+\Delta z} \quad (\text{IV.28})$$

$$\blacksquare \text{ Taxa de massa acumulada: } \frac{\partial(VC_A)}{\partial t} = V \frac{\partial(C_A)}{\partial t} = \varepsilon_b Adz \frac{\partial(C_A)}{\partial t} \quad (\text{IV.29})$$

sendo  $V$ , o volume total do volume de controle.

$$\blacksquare \text{ Taxa de massa transferida: } -Adz(1 - \varepsilon_b)a_p K_L (C_A - Y_A) \quad (\text{IV.30})$$

onde  $a_p$  é a área interfacial das partículas (que é  $3/r_p$  para uma esfera, segundo Equação (IV.3)) e  $K_L$  é o coeficiente global de transferência de massa.

Escrevendo-se as Equações (IV.27) a (IV.30) em termos do balanço de massa (taxa de massa que entra – taxa de massa que sai = acúmulo de massa + taxa de geração de massa), chega-se à Equação (IV.31):

$$[\varepsilon_b AN]_z - [\varepsilon_b AN]_{z+\Delta z} - Adz(1 - \varepsilon_b)a_p K_L (C_A - Y_A) = \varepsilon_b Adz \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad (\text{IV.31})$$

Dividindo a Equação (IV.31) pelo volume da fase fluida no volume de controle, simplificando os termos e aplicando o limite para o volume do volume de controle tendendo a zero, obtém-se:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \frac{\partial N}{\partial z} = -\frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} a_p K_L (C_A - Y_A) \quad (\text{IV.32})$$

O fluxo mássico total da espécie química,  $N$ , na direção  $z$ , leva em conta a contribuição convectiva dada pelo escoamento com uma velocidade intersticial do fluido,  $v$ , constante ao longo do leito, e a contribuição difusiva/dispersiva, representada pelo coeficiente de dispersão axial no leito,  $D_l$ .

$$N = vC_A - D_l \frac{\partial C_A}{\partial z} \quad (\text{IV.33})$$

Substituindo-se a Equação (IV.33) na Equação (IV.32), resulta a equação diferencial da fase fluida para a espécie química:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \frac{\partial(vC_A)}{\partial z} - D_l \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} = -\frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} a_p K_L (C_A - Y_A) \quad (\text{IV.34})$$

#### IV.2.1.2 *Balço de Massa na Fase Fluida Interna*

Considerando o leito fixo onde as partículas do adsorvente encontram-se sem movimento, o balanço de massa para a fase fluida no interior da partícula compreende somente os termos de acúmulo e geração.

- Taxa de massa acumulada:  $(1-\varepsilon_b) Adz \left[ \varepsilon_p \frac{\partial Y_A}{\partial t} + (1-\varepsilon_p) \rho_s \frac{\partial q^*}{\partial t} \right]$  (IV.35)

- Taxa de massa transferida:  $Adz(1-\varepsilon_b) a_p K_L (C_A - Y_A)$  (IV.36)

Igualando-se as Equações (IV.35) e (IV.36), obtém-se:

$$(1 - \varepsilon_b) Adz \left[ \varepsilon_p \frac{\partial Y_A}{\partial t} + (1 - \varepsilon_p) \rho_s \frac{\partial q^*}{\partial t} \right] = Adz (1 - \varepsilon_b) a_p K_L (C_A - Y_A) \quad (\text{IV.37})$$

Dividindo-se os termos da Equação (IV.37) pelo volume da fase sólida no volume de controle e tomando-se o limite para o volume tendendo a zero, obtém-se a equação diferencial do balanço de massa da espécie química  $A$  para a fase fluida no interior da partícula adsorvente.

$$\frac{\partial Y_A}{\partial t} + \rho_s \frac{(1 - \varepsilon_p)}{\varepsilon_p} \frac{\partial q^*}{\partial t} = \frac{a_p K_L}{\varepsilon_p} (C_A - Y_A) \quad (\text{IV.38})$$

#### IV.2.1.3 *Balanço de Massa na Fase Sólida*

O balanço de massa para a fase sólida de uma partícula de adsorvente dentro do volume de controle é obtido a partir da expressão da taxa de adsorção já apresentada na modelagem da adsorção em batelada, representada pela Equação (IV.11) e que assume a seguinte expressão para o leito:

$$\frac{\partial q^*}{\partial t} = \frac{df_{eq}(Y_A)}{dY_A} \cdot \frac{\partial Y_A}{\partial t} \quad (\text{IV.39})$$

Conforme visto, a função ( $f_{eq}(Y_A)$ ) que descreve a relação entre a concentração do sólido ( $q^*$ ) e a concentração no líquido no interior da partícula, é a isoterma de adsorção. A resposta a uma perturbação na composição de alimentação envolve uma zona de transferência de massa (ZTM) ou frente de concentração que se propaga através da coluna com uma velocidade característica determinada pela isoterma de equilíbrio. Neste estudo a isoterma utilizada foi a Isoterma de Langmuir-Freundlich, Equação (IV.12).

## IV.2.2 Condições Iniciais e de Contorno

Para viabilizar a solução das equações diferenciais do modelo, Equações (IV.34), (IV.38) e (IV.39) e portanto para conhecer as distribuições, na posição e no tempo, das concentrações mássicas de enxofre na coluna, torna-se necessário aplicar condições iniciais e de contorno.

### IV.2.2.1 Condições Iniciais

Implica no conhecimento da propriedade, concentração de enxofre, no início do processo de transferência de massa para as fases em questão, que são:

Fase Fluida:

$$C_A = C_A^o (C_A^o = 0) \quad \text{para} \quad t = 0 \quad (0 < z < L) \quad (\text{IV.40})$$

Fase sólida:

$$Y_A = Y_A^o = C_A^o \quad \text{para} \quad t = 0 \quad (0 < z < L) \quad (\text{IV.41})$$

onde  $L$  é o comprimento da coluna.

### IV.2.2.2 Condições de Contorno

As condições de contorno referem-se ao valor ou informação da concentração de enxofre em posições específicas no domínio de cálculo ou nas fronteiras desse domínio. Neste trabalho serão utilizadas as seguintes condições de contorno:

Para  $z = 0$

- A condição de Danckwerts: nesta condição, o fluxo mássico total de enxofre imediatamente antes do volume de controle da entrada é igual a duas parcelas, uma que considera a contribuição convectiva e outra que considera a difusiva/dispersiva, imediatamente após a sua entrada.

$$v^f C_A^f = v C_A \Big|_{z=0} - D_l \frac{\partial C_A}{\partial z} \Big|_{z=0} \quad \text{para} \quad t > 0 \quad (\text{IV.42})$$

onde o índice superior ( $f$ ) indica a condição de alimentação da coluna.

Para  $z = L$

- A condição de derivada nula na saída: considera-se nulo o gradiente de concentração do enxofre, ou seja, no volume de controle da saída, a concentração mássica de enxofre na fase fluida não varia.

$$\left. \frac{\partial C_A}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad \text{para} \quad t > 0 \quad (\text{IV.43})$$

### IV.2.3 Parâmetros de Transporte

Analisando-se os termos das equações do modelo, Equações (IV.34), (IV.38) e (IV.39), observa-se que existem parâmetros de transporte cujos valores são desconhecidos e que são necessários para sua solução. Estes parâmetros são o coeficiente de dispersão axial,  $D_l$ , e o coeficiente global de transferência de massa,  $K_L$ . Os mesmos foram calculados através de correlações empíricas encontradas na literatura e amplamente utilizadas.

O coeficiente de dispersão axial,  $D_l$ , foi estimado utilizando-se a correlação de Butt (1980), válida para líquidos em leito empacotado, em função do número de Peclet,  $Pe_p$ , e o número de Reynolds,  $Re$ , definidos por,

$$\varepsilon_b Pe_p = 0,2 + 0,011 Re^{0,48} \quad (\text{IV.44})$$

$$D_l = \frac{v d_p}{Pe_p} \quad (\text{IV.45})$$

$$Re = \frac{\rho_l v d_p}{\mu_m} \quad (\text{IV.46})$$

onde  $d_p$  é o diâmetro da partícula adsorvente e  $\rho_l$  é a massa específica do fluido.

O coeficiente global de transferência de massa,  $K_L$ , é obtido da expressão (IV.47) que considera as resistências à transferência de massa externa ( $k_e$ ) e interna à partícula ( $k_i$ ), dispostas em série.

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_e} + \frac{1}{k_i \varepsilon_p} \quad (\text{IV.47})$$

A resistência à transferência de massa externa é um parâmetro afetado pelas condições hidrodinâmicas do fluxo podendo ser descritas pelo número de Sherwood ( $Sh$ ). Das diversas correlações existentes na literatura para se obter o número de Sherwood em função dos números de Reynolds ( $Re$ ) e Schmidt ( $Sc$ ), o melhor ajuste foi obtido com a correlação apresentada por Santacesaria *et al.* (1982b), que considera o fator de forma ( $\psi$ ) e uma definição modificada do número de Reynolds,

$$\frac{Sh}{Sc^{1/3} Re_m} = 0,91 Re_m^{-0,51} \psi \quad \text{para } Re_m < 50 \quad (\text{IV.48})$$

onde os números de Sherwood, Schmidt e Reynolds modificado são definidos como:

$$Sh = \frac{k_e d_p}{D_{Am}} \quad (\text{IV.49})$$

$$Sc = \frac{\mu_m}{\rho_l D_{Am}} \quad (\text{IV.50})$$

$$Re_m = \frac{\rho_l v d_p}{\mu_m 6(1 - \varepsilon_b) \psi} \quad (\text{IV.51})$$

O fator de forma foi calculado a partir da esfericidade da partícula que relaciona a área externa da esfera com mesmo volume da partícula com a área da partícula. As equações utilizadas foram:



$$\psi = \frac{A_{esf}}{A_{cil}} \quad ; \quad A_{esf} = \pi D_{esf}^2 \quad ; \quad D_{esf} = \left( \frac{6V_{cil}}{\pi} \right)^{1/3} \quad (IV.52)$$

O valor médio do coeficiente de transferência de massa interno à partícula foi proposto por Glueckauf (1955) e aplicado neste trabalho para determinar o  $k_i$ ,

$$\overline{k_i} = \frac{10 D_{Am} / \tau}{d_p} \quad (IV.53)$$

A difusividade molecular e a tortuosidade foram determinadas conforme apresentado no estudo em batelada, portanto, o valor da difusividade efetiva obtida em batelada é a mesma que foi utilizada na coluna.

#### IV.2.4 Procedimento Numérico

A solução numérica do sistema de equações diferenciais parciais e suas condições iniciais e de contorno, que descrevem o comportamento da coluna de adsorção em leito fixo, foi obtida novamente utilizando o Método de Volumes Finitos.

Na discretização, a integração das equações no tempo e no espaço foi realizada sobre o volume elementar no domínio do problema, conforme esquematizado na Figura (IV.3)

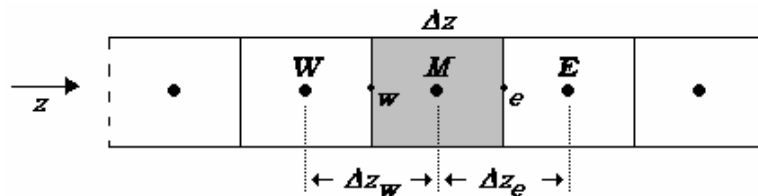


Figura IV.3 - Volume elementar para a Coluna de Leito Fixo.

Cada termo da Equação (IV.34), do balanço de massa na fase fluida externa, foi integrado sobre o volume centrado em  $\mathbf{M}$ , no espaço e no tempo e, dividindo-se a expressão final por  $\Delta t \Delta z$ , obtém-se:

$$\begin{aligned} & \frac{(C_A|_M^{n+1} - C_A|_M^n)}{\Delta t} + \frac{[(vC_A)|_e^{n+\theta} - (vC_A)|_w^{n+\theta}]}{\Delta z} - \frac{D_l}{\Delta z} \left( \frac{\partial C_A}{\partial z} \Big|_e^{n+\theta} - \frac{\partial C_A}{\partial z} \Big|_w^{n+\theta} \right) = \\ & = -\frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} a_p K_L (C_A|_M^{n+\theta} - Y_A|_M^{n+\theta}) \end{aligned} \quad (\text{IV.54})$$

Para a interpolação no tempo, a variável  $\theta$  foi assumida como sendo igual a 0, característico da formulação explícita, isto é, o novo valor da variável da equação é calculado a partir das outras variáveis avaliadas no tempo anterior. Da mesma forma, o valor das variáveis ou derivadas das variáveis nas interfaces do volume elementar, indicados pelos pontos  $e$  e  $w$ , foi obtido utilizando a função de interpolação espacial WUDS (“Weight Upstream Differencing Scheme”, Maliska, 1995). Neste esquema o valor da variável  $\phi$  e dos gradientes nas interfaces do volume de controle é aproximado da seguinte forma:

$$\phi|_e = \left( \frac{1}{2} + \alpha \right) \phi|_M + \left( \frac{1}{2} - \alpha \right) \phi|_E \quad ; \quad \phi|_w = \left( \frac{1}{2} + \alpha \right) \phi|_W + \left( \frac{1}{2} - \alpha \right) \phi|_M \quad (\text{IV.55})$$

$$\frac{\partial(\phi)}{\partial z} \Big|_e = \beta \frac{(\phi_E - \phi_M)}{\Delta z} \quad ; \quad \frac{\partial(\phi)}{\partial z} \Big|_w = \beta \frac{(\phi_M - \phi_W)}{\Delta z} \quad (\text{IV.56})$$

Os coeficientes  $\alpha$  e  $\beta$  são os responsáveis pelo tipo da função de interpolação para cada malha, que leva em conta os efeitos difusivos e convectivos do problema físico em questão. Assim, as expressões adotadas para os coeficientes ( $\alpha$  e  $\beta$ ), e para o número de Peclet da malha ( $Pe_m$ ), foram:

$$\alpha = \frac{Pe_m^2}{10 + 2Pe_m^2} \quad ; \quad \beta = \frac{1 + 0,005Pe_m^2}{1 + 0,05Pe_m^2} \quad (\text{IV.57})$$

$$Pe_m = \frac{v\Delta z}{D_l} \quad (\text{IV.58})$$

Portanto, substituindo-se as Equações (IV.55) e (IV.56) na Equação (IV.54) e considerando-se  $\theta = 0$ , obtém-se a equação discretizada da fase fluida externa:

$$\begin{aligned} & \frac{(C_A|_M^{n+1} - C_A|_M^n)}{\Delta t} + \frac{\left[ 2\alpha(vC_A)|_M^n + (1/2 - \alpha)(vC_A)|_E^n - (1/2 + \alpha)(vC_A)|_W^n \right]}{\Delta z} \\ & - \frac{D_l}{\Delta z^2} (\beta C_A|_E^n + \beta C_A|_W^n - 2\beta C_A|_M^n) = -\frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} a_p K_L (C_A|_M^n - Y_A|_M^n) \end{aligned} \quad (\text{IV.59})$$

Com relação à equação da fase fluida interna, foi feita a substituição da Equação (IV.39) na Equação (IV.38), obtendo-se uma única equação a ser discretizada. A equação resultante é:

$$\frac{\partial Y_A}{\partial t} + \rho_s \frac{(1 - \varepsilon_p)}{\varepsilon_p} \left( \frac{\partial q_e}{\partial Y_A} \cdot \frac{\partial Y_A}{\partial t} \right) = \frac{a_p K_L}{\varepsilon_p} (C_A - Y_A) \quad (\text{IV.60})$$

A derivada  $\partial q_e / \partial Y_A$  é calculada analiticamente a partir da isoterma de adsorção, portanto, não precisa ser discretizada. Da mesma forma que na equação da fase fluida externa, a discretização da Equação (IV.60) foi realizada integrando-se todos os termos no espaço e no tempo, no volume centrado em  $M$ . Logo, dividindo-se por  $\Delta t \Delta z$  e considerando novamente a formulação explícita para a integração no tempo, obtém-se a equação discretizada para a fase fluida interna:

$$\begin{aligned} & \frac{(Y_A|_M^{n+1} - Y_A|_M^n)}{\Delta t} + \rho_s \frac{(1 - \varepsilon_p)}{\varepsilon_p} \left[ \frac{\partial q_e}{\partial Y_A} \left( \frac{Y_A|_M^{n+1} - Y_A|_M^n}{\Delta t} \right) \right] = \\ & = \frac{a_p K_L}{\varepsilon_p} (C_A|_M^n - Y_A|_M^n) \end{aligned} \quad (\text{IV.61})$$

Para a discretização das condições de contorno foram adicionados volumes fictícios nas fronteiras do volume de controle. Em seguida aplicou-se a função de interpolação WUDS para o espaço e as equações resultantes foram:

Para a condição de Danckwerts:

$$C_A|_M = \frac{C_A^f + \left[ \frac{D_l \beta}{v^f \Delta Z} - \left( \frac{1}{2} - \alpha \right) C_A|_E \right]}{\left( \frac{1}{2} + \alpha \right) + \frac{D_l \beta}{v^f \Delta Z}} \quad (\text{IV.62})$$

Para a condição de saída:

$$\beta \frac{(C_A|_M - C_A|_W)}{\Delta Z} = 0 \quad \therefore \quad C_A|_M = C_A|_W \quad (\text{IV.63})$$

O algoritmo computacional para a resolução destas equações foi também desenvolvido em linguagem MATLAB R12.

No capítulo seguinte serão apresentados e discutidos os resultados obtidos neste trabalho.

# *CAPÍTULO V*

## **V RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na caracterização química, textural e estrutural dos adsorventes em pó *CuY1* e *CuY2* e os ensaios de adsorção preliminares de ambos os adsorventes. Em seguida serão apresentados e analisados os resultados obtidos no estudo da cinética e do equilíbrio de adsorção em batelada, bem como os resultados do estudo de adsorção em coluna de leito fixo utilizando o adsorvente *CuY1* peletizado, previamente caracterizado. Para finalizar, serão apresentados os resultados numéricos obtidos através da solução dos modelos matemáticos desenvolvidos para descrever a cinética de adsorção e o comportamento da coluna de leito fixo, e a validação do modelo mediante confrontação com os resultados experimentais.

Os resultados obtidos na caracterização dos adsorventes também podem ser encontrados em Navarro *et al.* (2004).

## V.1 Caracterização dos Adsorventes

### V.1.1 Composição Química

Os resultados obtidos em base mássica (seca) das amostras em pó *CuY1* e *CuY2*, bem como da zeólita *NaY* utilizada na troca iônica são apresentados na Tabela (V.1).

Tabela V.1 - Análise química dos adsorventes.

Amostra	<i>Cu</i> (%)	<i>Na</i> (%)	<i>AlO<sub>2</sub></i> (%)	<i>SiO<sub>2</sub></i> (%)	<i>Cl<sup>-</sup></i> (%)	Troca Iônica (%)
<i>NaY</i>	-	9,0	23,1	67,9	-	-
<i>CuY1</i>	8,2	2,8	25,3	63,7	-	66
<i>CuY2</i>	27,5	2,4	20,2	48,4	1,5	111

A zeólita *NaY* de partida possui uma CTC (capacidade de troca catiônica teórica) de 3,9 meq/g, isto em termos de porcentagem em massa equivale a 12,38 % de *Cu<sup>2+</sup>* e 24,77 % de *Cu<sup>1+</sup>* intercambiáveis. Respeitando que dois íons *Na<sup>+</sup>* são trocáveis com um íon *Cu<sup>2+</sup>* e um íon de *Na<sup>+</sup>* com um íon *Cu<sup>1+</sup>*, o adsorvente *CuY1*, obtido a partir do método de troca com nitrato de cobre, alcançou 66 % da capacidade de troca iônica e o adsorvente *CuY2*, obtido a partir do sal de cloreto de cobre, alcançou um teor equivalente a 111 % da capacidade de troca. Na literatura alguns autores citam a obtenção de teores de *Cu* superiores à capacidade de troca iônica, utilizando o método de impregnação no ponto úmido a partir do acetato de *Cu* (Gervasini *et al.*, 2000), por sucessivas trocas a pH inferior a 6 (Moretti *et al.*, 1999) e por troca iônica no estado sólido a partir do *CuCl* em zeólita *HY* (Li *et al.*, 2001; Shibata e Seff, 1997). A presença de cloretos no adsorvente *CuY2* também indica uma possível impregnação do sal que não participou da troca iônica elevando o teor de cobre na amostra e sugerindo um valor de troca catiônica acima do teórico. Estes valores serão comparados com os resultados das análises químicas superficiais do XPS mais adiante.

A zeólita original  $NaY$  tem uma fórmula de cela unitária de  $Na^{+}_{51}[(AlO_2)^{-}_{51} \cdot (SiO_2)_{145}]$ . A partir dos resultados da análise química para a amostra  $CuY1$ , da fórmula estequiométrica da  $NaY$ , e considerando ainda que a relação  $SiO_2/AlO_2$  é constante (sem desaluminação) e que todo o sódio tivesse sido trocado pelo  $Cu^{2+}$ , a cela unitária teórica correspondente fica:  $Cu^{2+}_{25,5} [(AlO_2)^{-}_{51} \cdot (SiO_2)_{145}]$ . Por outro lado, supondo que todo o cobre é  $Cu^{+}$ , a fórmula da cela unitária teórica calculada é:  $Cu^{+}_{41,1} Na^{+}_{9,9} [(AlO_2)^{-}_{51} \cdot (SiO_2)_{145}]$ .

A análise de cloretos realizada na amostra  $CuY2$  resultou em um valor residual de 1,5 % em base seca, o que justifica a necessidade de uma lavagem do material após a troca iônica.

### V.1.2 Adsorção de B.E.T.

Os ensaios para a medição do tamanho dos poros e a isoterma de adsorção de  $N_2$  dos adsorventes  $CuY1$  e  $CuY2$  em pó e  $CuY1$  peletizado foram realizados no equipamento ASAP 2400 (CENPES/PETROBRAS) e Autosorb-1C (EQA/UFSC), conforme descrição apresentada no Capítulo III.

#### V.1.2.1 Área superficial, tamanho e volume dos poros

Os resultados obtidos nestes ensaios, para a  $NaY$  de partida e para os adsorventes  $CuY1$  e  $CuY2$  em pó e  $CuY1$  pelet, são mostrados na Tabela (V.2).

Tabela V.2 - Tamanhos de poros dos Adsorventes.

Adsorvente	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Área Superficial Externa (m <sup>2</sup> /g)*	Área de Microporos (m <sup>2</sup> /g)*	Volume de Microporos (cm <sup>3</sup> /g)*	Diâmetro médio dos Poros (Å)
$NaY$	756	8	748	0,35	15
$CuY1$	685	10	675	0,32	15
$CuY2$	389	11	378	0,18	16
$CuY1$ pelet	621	514	107	0,10	31

(\*) Determinado pela aproximação “t-plot” (equação de Harkins-Jura, Gregg e Sing, 1982).

Comparando-se os resultados obtidos para os adsorventes em pó *CuY1* e *CuY2* com relação ao adsorvente *NaY*, apresentados na Tabela (V.2), observa-se que a incorporação de cobre nos materiais provoca uma perda de área superficial BET, com diminuição proporcional da área e volume dos microporos. Verifica-se que estas diminuições foram mais acentuadas para o adsorvente *CuY2* (48,5%), comparativamente ao adsorvente *CuY1* (9,4%). Este efeito pode ser atribuído ao elevado teor de cobre (27,5%) encontrado. O valor do diâmetro médio obtido para ambos adsorventes em pó, *CuY1* e *CuY2*, classifica-os como adsorventes microporosos ( $< 20 \text{ \AA}$ ).

Com relação ao pelet do adsorvente *CuY1*, verifica-se uma ligeira diminuição da área superficial (9,3%) e uma duplicação do diâmetro dos poros quando comparado ao mesmo adsorvente em estado de pó. Observa-se também uma significativa redução da área e volume de microporos, o que proporciona uma contribuição de 82,7% de área superficial externa para área superficial total. De uma maneira geral, o processo de peletização do adsorvente *CuY1*, que ocorre com a adição do ligante de alumina, não afetou significativamente a área superficial e os aglomerados de partículas parecem formar poros mais largos e rasos de maior diâmetro diminuindo subsequentemente a microporosidade do material. A Figura (V.1) ilustra melhor a diferença na dimensão do diâmetro dos poros dos adsorventes em pó com relação ao pelet. Este gráfico representa a distribuição do tamanho dos poros, segundo o método BJH (Barret, Joyner e Halenda, 1951), que assume a pressão relativa inicial perto da unidade e que todos os poros de forma cilíndrica são preenchidos pelo fluido favorecendo o cálculo dos mesoporos a partir da dessorção da isoterma. Já na Figura (V.2) pode-se observar a distribuição de tamanho dos poros para o pelet *CuY1* determinada pelo método HK de Horvath e Kawazoe (1983), que é baseado na adsorção do nitrogênio a 77 K a baixos valores de pressões relativas da isoterma de adsorção, estimando-se a distribuição dos microporos em forma de fenda.



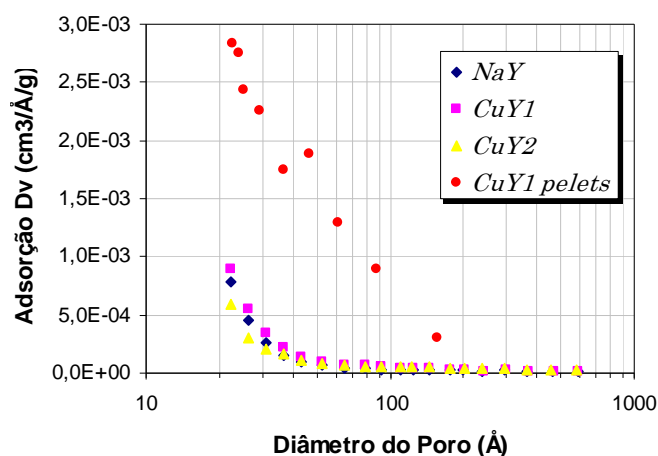


Figura V.1 - Distribuição do tamanho dos poros dos adsorventes em pó e peletizado pelo método BJH (Barret *et al.*, 1951).

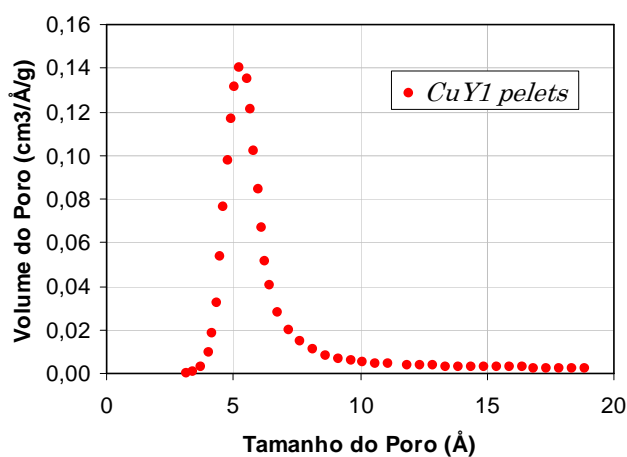


Figura V.2 - Distribuição de tamanho dos poros do adsorvente *CuY1* peletizado pelo método de HK (Horvath e Kawazoe, 1983).

### V.1.2.2 *Isoterma de Adsorção de N<sub>2</sub>*

As isotermas obtidas para os adsorventes em pó *NaY*, *CuY1* e *CuY2*, e para o pelet *CuY1*, são apresentadas nas Figuras (V.3) e (V.4). A curva inferior mostra a quantidade de gás adsorvida com o aumento da pressão relativa, enquanto que o ramo superior representa a quantidade de gás dessorvida no processo inverso.

Os diferentes caminhos de evaporação e condensação entre os processos de adsorção e dessorção caracterizam uma histerese.

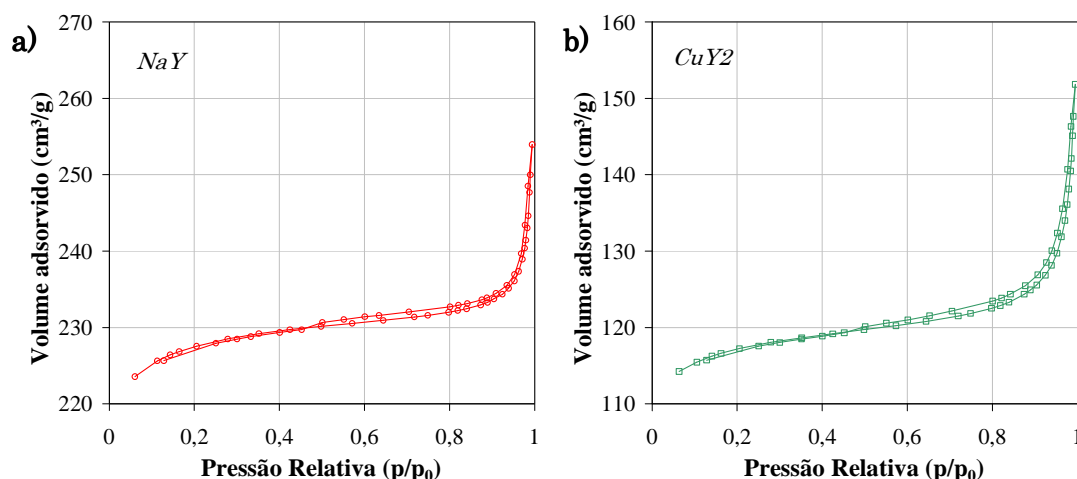


Figura V.3 - Isothermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  das zeólitas NaY (a) e CuY2 (b).

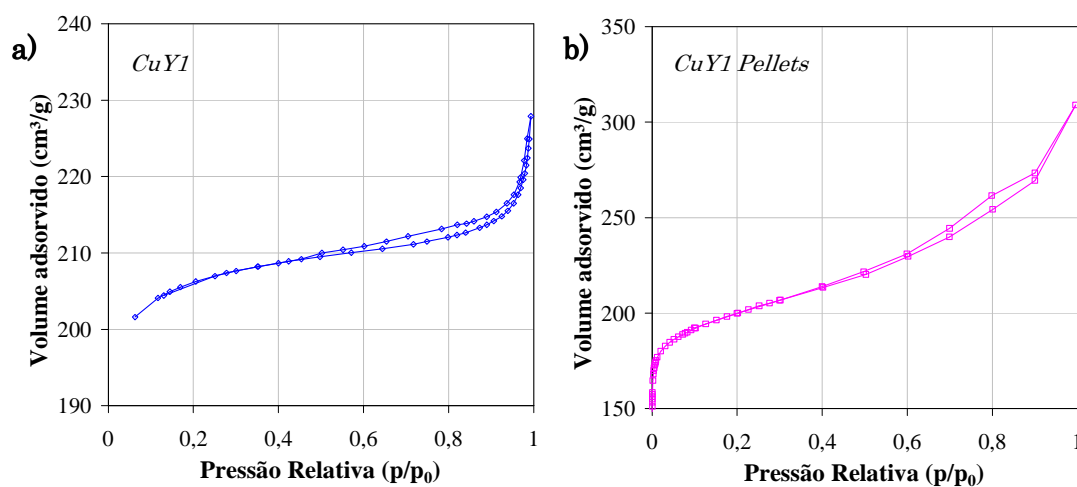


Figura V.4 - Isothermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  das zeólitas CuY1 em pó (a) e pelet (b).

As curvas indicam uma isoterma do tipo IV e curvas de histerese do tipo  $H_3$  conforme a classificação IUPAC (Sing *et al.*, 1985). Este tipo de isoterma é característica da condensação capilar de materiais mesoporosos com contribuições microporosas (Gregg e Sing, 1982). A curva do tipo  $H_3$  é observada freqüentemente em agregados não rígidos de partículas em forma de placa,

originando poros tipo fenda (Gregg e Sing, 1982). Em todas as curvas dos adsorventes em pó observa-se que, para baixos valores de pressão relativa ( $p/p_0 \cong 0,05$ ), o volume do gás adsorvido não parte de zero. Ocorre um brusco aumento deste volume, no caso da zeólita *NaY* a  $224 \text{ cm}^3/\text{g}$ , similar à amostra *CuY1*, próximo a  $202 \text{ cm}^3/\text{g}$ , enquanto que para a amostra *CuY2* é de  $114 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Este “salto” de volume de gás adsorvido em pequenas pressões relativas confirma a existência de microporos (diâmetro  $< 20 \text{ \AA}$ ). Quanto maior for a quantidade de microporos, maior é o volume de gás adsorvido (Gregg e Sing, 1982); portanto, a quantidade de microporos no adsorvente em pó *CuY1* é maior que no adsorvente *CuY2*, como apresentado nos resultados da Tabela (V.2). Nota-se também que neste adsorvente o volume máximo de gás adsorvido a  $p/p_0 = 1$  é maior que no adsorvente *CuY2* ( $228 \text{ cm}^3/\text{g}$ , no *CuY1* contra  $152 \text{ cm}^3/\text{g}$ , no *CuY2*).

Na Figura (V.4b) mostra-se o volume adsorvido para o adsorvente *CuY1* peletizado. A isoterma do pelet apresenta um ramo quase vertical na primeira região da curva que indica uma grande facilidade de adsorção dos microporos presentes no adsorvente; após o preenchimento destes, que acontece em ordem crescente de tamanho, existe uma região significativa de adsorção dos poros de maior tamanho ou mesoporos atingindo o máximo de  $309 \text{ cm}^3/\text{g}$  antes da condensação capilar.

### V.1.3 Porosidade

Porosidade é a fração de vazios de um sólido poroso. A porosidade do pelet foi determinada neste trabalho com o objetivo de identificar e quantificar os espaços vazios presentes no material para distinguir da sua fração sólida. Este valor é um dos parâmetros empregados nos cálculos da modelagem matemática.

Para a determinação da porosidade do pelet do adsorvente *CuY1* foram escolhidos aleatoriamente 4 pelets para a obtenção das imagens no MEV. As imagens foram feitas de um corte transversal do pelet a uma ampliação de 250 vezes o tamanho real. A Figura (V.5a) apresenta, por exemplo, a imagem do MEV obtida do pelet número 4.

Através da técnica do processamento digital de imagens no programa Imago 2.0, modificou-se a informação, presente na imagem, com o intuito de torná-la mais adequada à interpretação visual. Assim, a imagem digital obtida no MEV, Figura (V.5a), é considerada como uma matriz bidimensional cujas linhas e colunas identificam os pontos da imagem (pixels) e cujos valores representam a intensidade de níveis de cinza em cada ponto. Cada elemento desta matriz é denominado de pixel. Em seguida realizou-se a “binarização” da imagem, Figura (V.5b), que é um método global baseado no histograma de níveis de cinza, que através da adoção de um único valor de nível de cinza de corte, que opera em toda a imagem separa as regiões de pretos e brancos. Nesta etapa foi realizada a quantificação dos parâmetros geométricos tais como a porosidade e a distribuição de tamanhos dos poros do pelet. Maiores informações podem ser obtidas em Fernandes (1994).

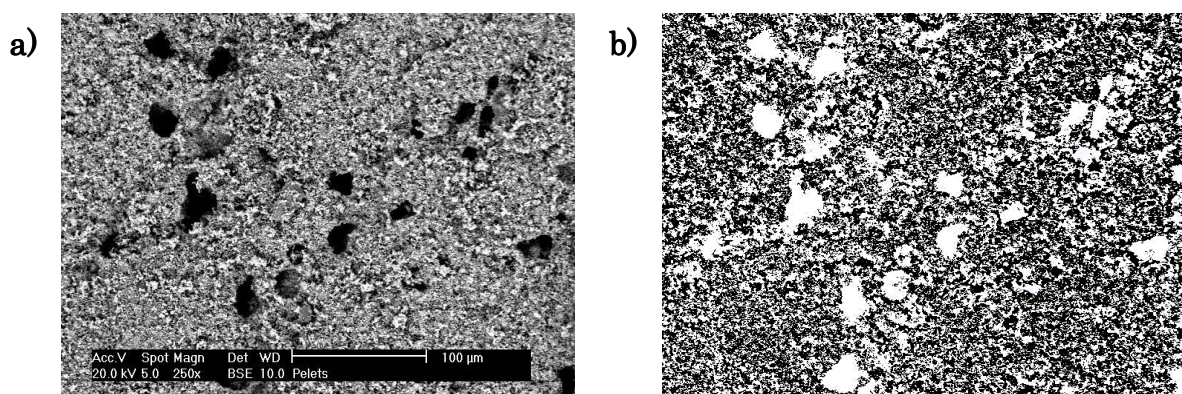


Figura V.5 - Imagens do pelet n°. 4. (a) micrografia do MEV, (b) imagem binária do Imago.

A porosidade determinada para cada pelet pelo Imago encontra-se na Tabela (V.3), sendo utilizada como porosidade final neste trabalho a média de todos os valores obtidos.

Tabela V.3 - Porosidade do pelet.

Porosidade do Pelet			
n°. 1	n°. 2	n°. 3	n°. 4
0,43	0,45	0,45	0,47
Média = <b>0,45</b>			

Além de quantificar a porosidade, o programa Imago forneceu dados sobre a distribuição do diâmetro dos poros, identificados de acordo com as imagens analisadas. Estes dados foram organizados no histograma conforme mostra a Figura (V.6) para o pelet número 4. A distribuição dos tamanhos dos poros obtidos pelo Imago concordam com a distribuição de diâmetros dos microporos e mesoporos determinados pela adsorção BET.

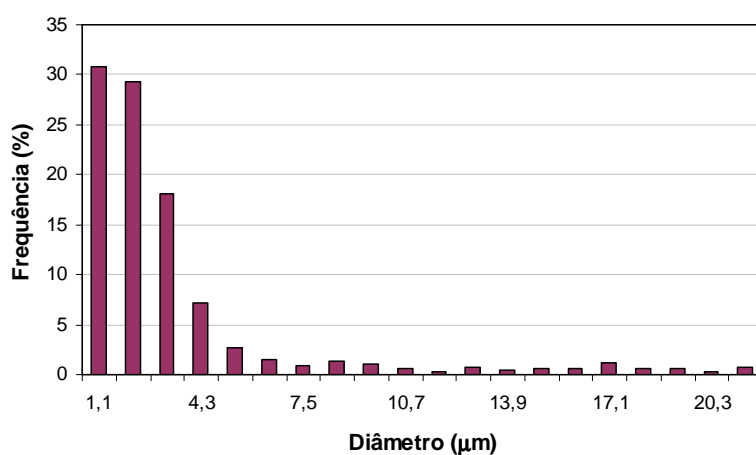


Figura V.6 - Porcentagem de frequência dos poros com relação ao diâmetro no pelet n°. 4.

### V.1.4 Distribuição de Tamanhos das Partículas (DTP)

Determinou-se a distribuição do tamanho das partículas das amostras em pó *CuY1* e *CuY2* por difração a laser. A Figura (V.7) apresenta o percentual do volume acumulado e a distribuição do volume de partículas para as amostras *CuY1* e *CuY2*. A partir da análise das curvas de volume acumulado, verifica-se que em ambos adsorventes predominam partículas maiores que 1  $\mu\text{m}$ , sendo que 50 % do volume total das partículas encontram-se abaixo de 10  $\mu\text{m}$  (para o *CuY1*,  $d(0,5) = 10,3 \mu\text{m}$  e para o *CuY2*,  $d(0,5) = 9,6 \mu\text{m}$ ), e os tamanhos de partículas que cortam a distribuição em 10 e 90 % do volume total são: 2 e 25  $\mu\text{m}$  para o *CuY1*, e 1 e 68  $\mu\text{m}$  para o *CuY2*, respectivamente, conforme apresentado na Tabela (V.4).

Pela distribuição de tamanho das partículas, observa-se também que os dois adsorventes não possuem tamanhos de partículas uniformes, apresentando um intervalo de tamanho de partícula compreendido entre aproximadamente 0,3 e 120  $\mu\text{m}$ , destacando-se em ambos três modas, sendo a primeira centrada entre 0,4-0,5  $\mu\text{m}$ , uma segunda centrada em 3  $\mu\text{m}$  e a mais intensa centrada em 15  $\mu\text{m}$ . Estes resultados sugerem a necessidade, do ponto de vista do laboratório, de separar as partículas por intervalos de tamanhos utilizando peneiras visando trabalhar com diâmetros uniformes.

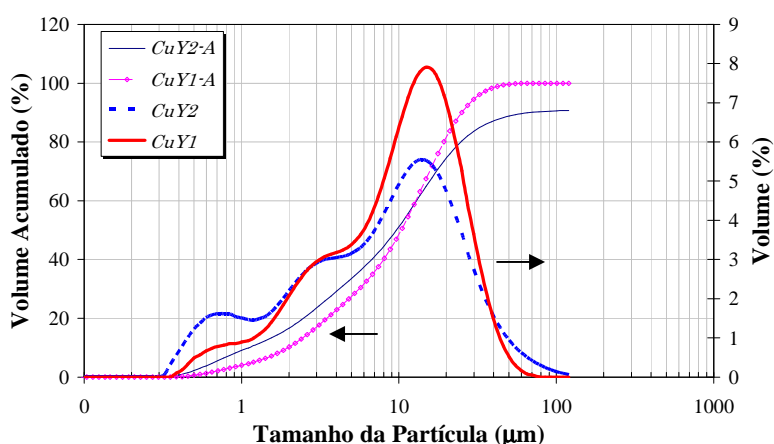


Figura V.7 - Distribuição do tamanho das partículas em função do percentual do volume e do volume acumulado.

Tabela V.4 - Distribuição do tamanho das partículas em pó do *CuY1* e *CuY2*.

Valores Acumulativos	Tamanho médio ( $\mu\text{m}$ )	
	<i>CuY1</i>	<i>CuY2</i>
10% das partículas abaixo de	2	1
50% das partículas abaixo de	10	10
90% das partículas abaixo de	25	68

### V.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para os adsorventes em pó *NaY* e *CuY1*, para o pelet do adsorvente *CuY1* puro, e também para o pelet *CuY1* depois da adsorção de enxofre, conforme apresentados na Figura (V.8), Figura (V.9) e Figura (V.10), respectivamente. Estas micrografias foram realizadas com o objetivo de se conhecer e comparar as estruturas morfológicas do adsorvente e também para determinar a porosidade do pelet utilizando o programa Imago.

A troca iônica do sódio pelo cobre no adsorvente *CuY1* não modificou visivelmente a estrutura morfológica do adsorvente precursor *NaY1*, como seria de esperar, uma vez que a troca foi inferior ao máximo, observando-se estruturas cristalinas de aproximadamente  $0,5 \mu\text{m}$  como mostra a Figura (V.8). Apenas distingue-se uma menor aglomeração dos cristais de tamanhos não uniformes no adsorvente *CuY1*.

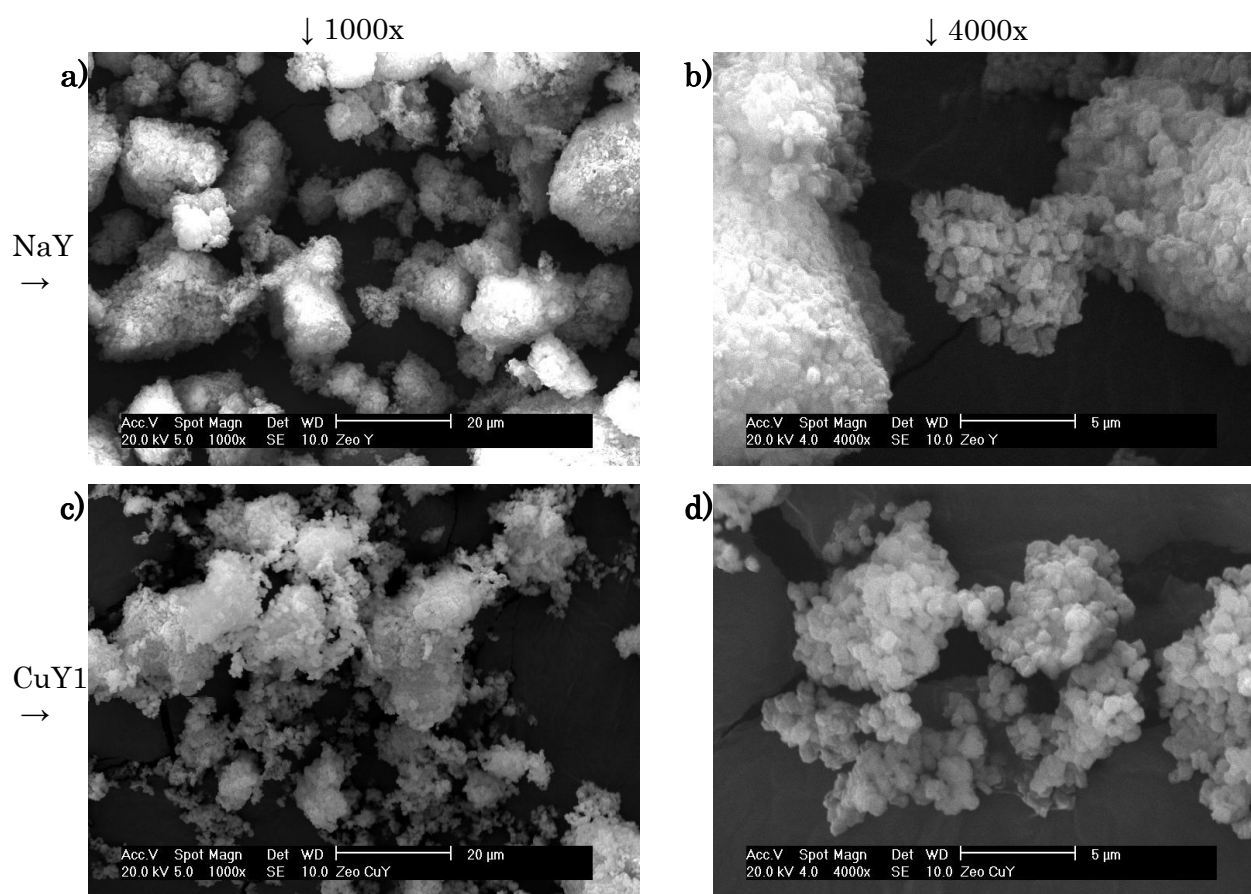


Figura V.8 - Micrografias SE dos adsorventes em pó: *NaY* e *CuY1* a uma ampliação de 1000x (a), (c) e de 4000x (b), (d), respectivamente.

Uma ampliação em 30 vezes do pelet de 2 mm de diâmetro pode ser vista na Figura (V.9a). Decorrente do processo de peletização verifica-se a formação irregular de orifícios entre os aglomerados de comprimento variável de aproximadamente 10 a 50 μm, conforme ilustrado na Figura (V.9b) e na Figura (V.9c). Estes espaços seriam formados no processo de extrusão da mistura alumina-zeólita. Observa-se também que a formação dos cristais no interior da estrutura do pelet foi bem distribuída e sem visíveis aglomerados, mantendo-se a forma hexagonal característica de zeólitas *Y* (Figura (V.9d)).



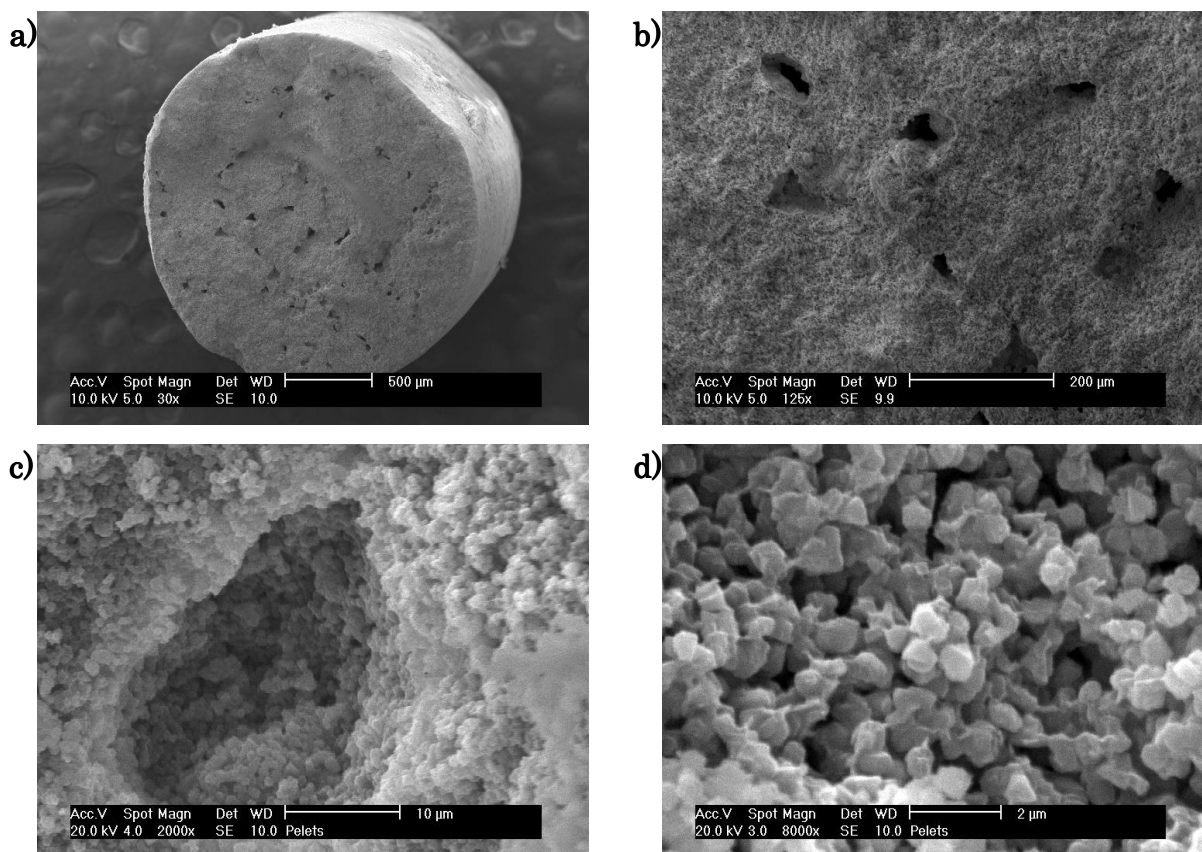


Figura V.9 - Micrografias SE do pelet do adsorvente *CuYI* antes da adsorção de enxofre com ampliação de 30x (a), 125x(b), 2000x(c) e 8000x(d).

Após uma corrida de adsorção em leito fixo foi separada uma partícula do leito adsorvedor para ser analisada no MEV. A imagem obtida é mostrada na Figura (V.10). Como podem ser observados, na Figura (V.10a), os cristais apresentam pequenos agregados de partículas que aparecem em tons mais claros. Ampliando-se a imagem em 8000 vezes, Figura (V.10b), observa-se que estas partículas apresentam formas indefinidas e que podem ser atribuídas à adsorção superficial do enxofre.

A Figura (V.11) fornece os espectros dos adsorventes estudados obtidos por espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDAX) no MEV. Destaca-se a semelhança obtida entre os espectros em pó e pelet do adsorvente *CuYI*, uma vez que a peletização não modificou a sua composição química.

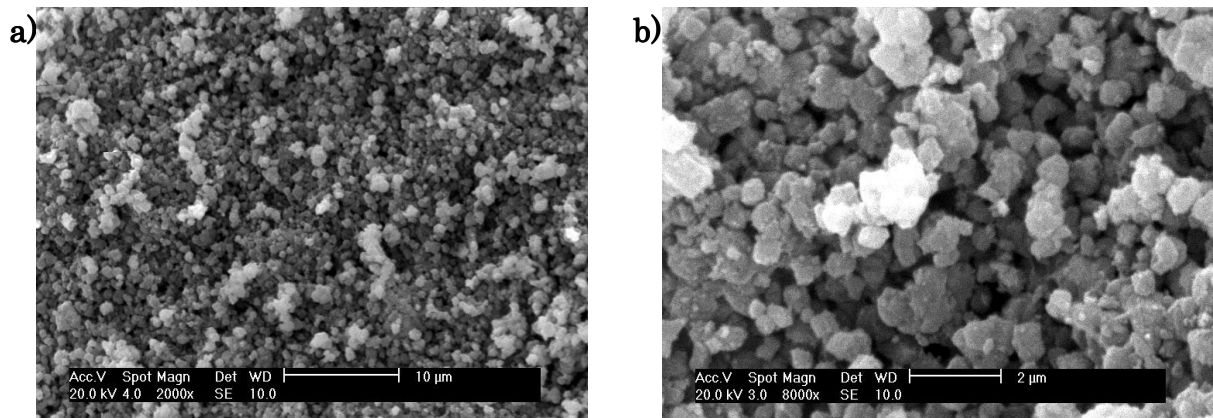


Figura V.10 - Micrografias SE do pelet do adsorvente *CuYI* depois da adsorção de enxofre com ampliação de 2000x (a) e 8000x(b).

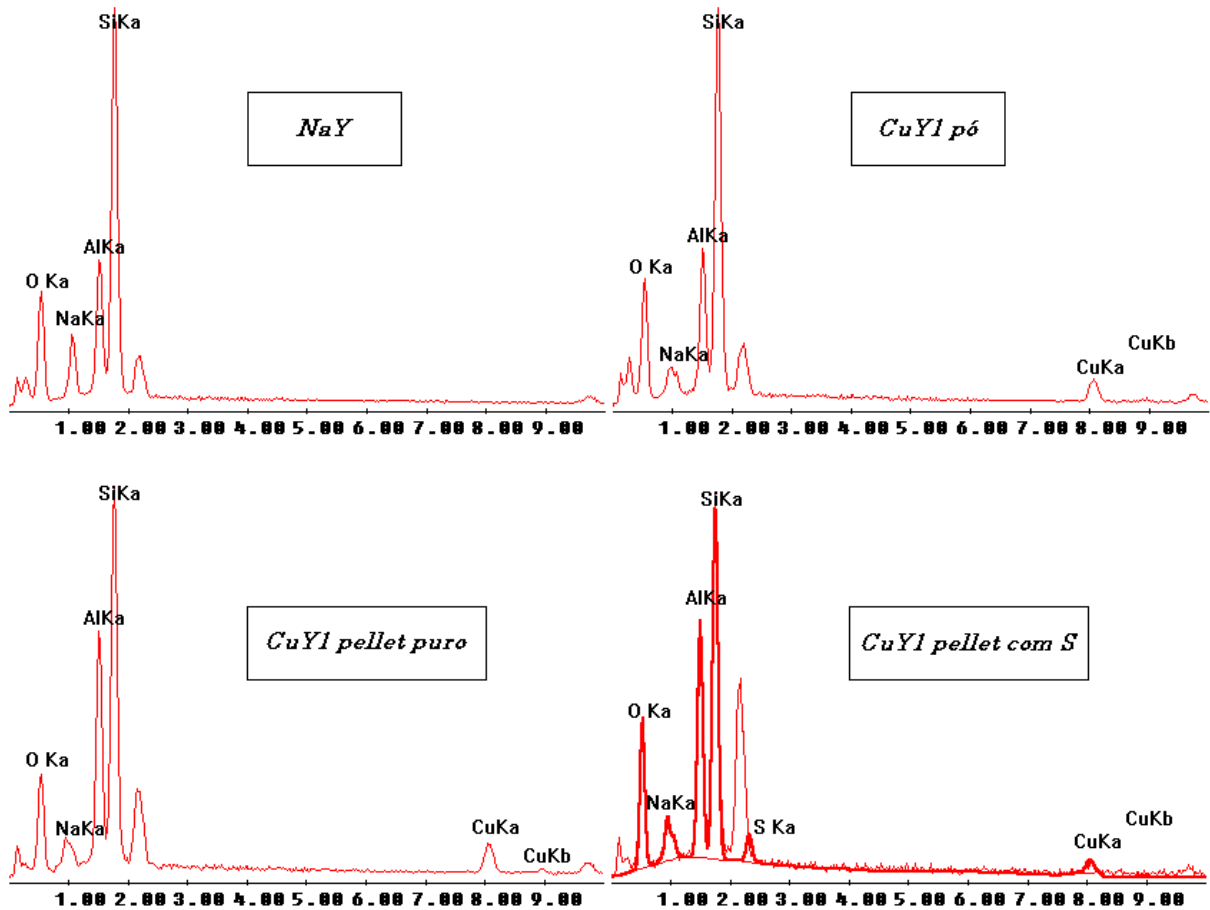


Figura V.11 - Espectros dos adsorventes em pó e pelet.

### V.1.6 Redução à Temperatura Programada (TPR)

De acordo com a literatura, a redução do cobre pode ocorrer em mais de uma etapa dependendo das espécies envolvidas e da interação destas espécies com o suporte. Segundo Wang *et al.* (2000), dependendo do método de preparação utilizado para a troca iônica, os sítios metálicos podem ser constituídos por cátions isolados e/ou espécies metálicas dispersas como oxo-cátions  $(Me-O-Me)^{+(2n-2)}$  ou cátions  $(MeO)^{+(n-2)}$ , sendo  $n$  a valência do metal. Bulánek *et al.* (2001) propõem maior redução dos íons  $Cu$  em zeólitas com menor teor de  $Al$ .

Na Figura (V.12) são apresentados os perfis de consumo de  $H_2$ , em unidades arbitrárias, como função da temperatura de redução para os adsorventes em pó  $CuY1$  e  $CuY2$ . Na faixa de temperatura estudada, o perfil de TPR- $H_2$  do  $CuY1$  apresenta um único pico de redução, largo e centrado a  $194^\circ C$ ; já no perfil do  $CuY2$ , detectaram-se três picos bem definidos: o primeiro centrado a  $204^\circ C$ , que é bem mais intenso que o da amostra  $CuY1$ , um segundo pico centrado em  $365^\circ C$  com um ombro em  $337^\circ C$  e o terceiro pico com máximo em  $472^\circ C$ . Este último pico apresenta uma queda acentuada logo após o máximo em função da programação de temperatura do equipamento.

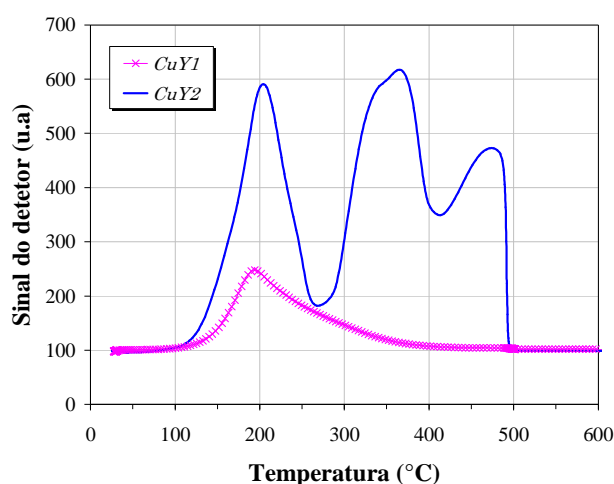


Figura V.12 - Perfis de TPR dos adsorventes em pó  $CuY1$  e  $CuY2$ .

Os dois adsorventes mostraram um pico de redução ao redor de 200°C que, segundo a literatura, pode estar associado à redução de íons  $Cu^{2+}$  a  $Cu^{1+}$  provenientes de espécies isoladas (Urquieta-González *et al.*, 2002) ou em oxocátions  $(Cu-O-Cu)^{2+}$  (Urquieta-González *et al.*, 2002, Oliveira *et al.*, 2004). Este pico poderia ainda expressar o consumo total de  $H_2$  correspondente à redução de  $Cu^{2+}$  a  $Cu^o$  de espécies de  $CuO$  (Bulánek *et al.*, 2001, Urquieta-González *et al.*, 2002).

Os picos presentes a temperaturas superiores, observados apenas no adsorvente  $CuY2$ , corresponderiam à redução de  $Cu^{1+}$  a  $Cu^o$  (Urquieta-González *et al.*, 2002, Oliveira *et al.*, 2004). Os máximos correspondentes à redução de  $Cu^{1+}$  a  $Cu^o$  seriam sensíveis ao aumento da relação  $Si/Al$  na zeólita (Oliveira *et al.*, 2004).

### V.1.7 Difração de Raios X (DRX)

A Figura (V.13) apresenta o difratograma de raios X para as duas amostras zeolíticas em pó,  $CuY1$  e  $CuY2$ , e para a zeólita  $NaY$  matriz. De uma forma geral, verifica-se que os diferentes métodos utilizados para a obtenção de  $CuY1$  e  $CuY2$  preservaram a estrutura característica da zeólita, quando comparada com o difratograma da zeólita  $NaY$  de partida. Destaca-se ainda, comparando-se os dois difratogramas com a  $NaY$  original, um aumento do conteúdo de material amorfo caracterizado pelo aumento do sinal de linha de base.

A análise dos padrões de difração para as amostras  $NaY$  e  $CuY1$  indicou excelente ajuste com o padrão *JCPDS* 43-0168, típico de zeólita  $Y$  sódica. Já para a amostra  $CuY2$  o padrão de reconhecimento dos picos de difração indicou, além do padrão *JCPDS* 43-0168, a presença de um padrão de difração coincidente com um oxiclureto de  $Cu^{2+}$ , identificado como paratacamite *JCPDS* 25-1427. Nos destaques (a), (b) e (c) da Figura (V.13), são ilustrados os picos de difração identificados como oxiclureto correspondentes ao ângulo  $2\theta$  em 16,2; 32,5; 38,5; 39,7; 50,7 e 53,8°. De acordo com a literatura, embora alguns dos picos observados pudessem ser atribuídos a uma mistura de cobre metal –  $Cu^o$  – representado

pelos picos a 43 e 50° (Rao *et al.*, 1999), óxido cúprico –  $CuO$  – pelos picos de baixa intensidade a 35,7 e 38,5° (Urquieta-González *et al.*, 2002) e óxido cuproso –  $Cu_2O$  – a  $2\theta = 39,7^\circ$  (Oliveira *et al.*, 2004), o banco de pesquisa não acusou estas estruturas.

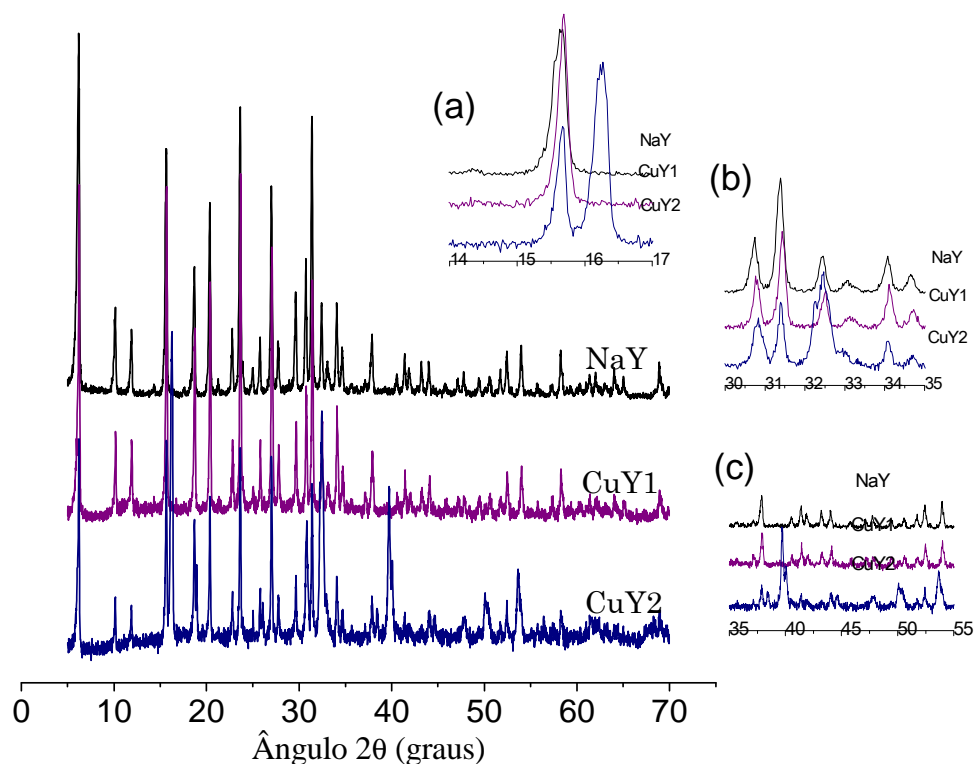


Figura V.13 - Difratoogramas de raios X das zeólitas em pó  $NaY$ ,  $CuY1$  e  $CuY2$ .

Os resultados de difração para o adsorvente  $CuY1$  são indicativos de uma boa distribuição do íon cobre nas cavidades da estrutura cristalina. Por outro lado, não se elimina a possibilidade de existirem cristais de cobre com tamanho inferior a 4 nm que não seriam detectados pelos raios X.

### V.1.8 Espectroscopia por Refletância Difusa (DRS)

Os resultados de DRS obtidos na região UV-VIS de 200 a 850 nm, para as zeólitas em pó *CuY1* e *CuY2*, estão ilustrados na Figura (V.14). Como é de se esperar, não foi observada nenhuma banda de absorção considerável para a zeólita *NaY* utilizada na troca iônica. Pode-se destacar que, assim como observado nos perfis de TPR-H<sub>2</sub>, os espectros de refletância difusa das amostras *CuY1* e *CuY2* apresentam características muito diferentes.

A fim de evidenciar algumas bandas, a Figura (V.14) foi decomposta em duas sub-regiões apresentadas na Figura (V.15). Na região de 200 a 275 nm, pode-se observar que ambas apresentam um máximo a 210 nm e, embora para alguns autores (Urquieta-González *et al.*, 2002) este máximo seja efeito da estrutura da zeólita, não foi observada esta banda de forma intensa na amostra de *NaY*. A amostra *CuY2* apresenta ainda duas bandas, uma não muito definida a 218 nm e outra a 248 nm. Segundo Praliaud *et al.* (1998), a região do espectro UV até 320 nm corresponderia à banda de transferência de carga de espécies de *Cu<sup>1+</sup>*. Já na região seguinte, a amostra *CuY1* apresenta uma banda bem definida cujo máximo ocorre em 387 nm, enquanto nesta mesma região da amostra *CuY2* o espectro se divide em duas bandas, uma a 343 e outra a 467 nm. Segundo a mesma fonte (Praliaud *et al.*, 1998), esta seria a região de transferência de carga das espécies de *Cu<sup>2+</sup>*. Acima de 600 nm, as amostras não apresentam nenhuma banda definida; contudo é visível o descolamento da linha de base, que pode ser tomado como indicativo da presença de outras espécies em pequenas quantidades.

Apesar do adsorvente *CuY2* apresentar uma banda centrada em 467 nm dentro da faixa do espectro visível que corresponde à cor azul, a aparência dele é levemente esverdeada enquanto que o adsorvente *CuY1* é azul pálido. A banda de adsorção do *CuY1* é mais intensa na região UV do espectro e se prolonga, com maior intensidade que o *CuY2*, até a região visível, passando pela região do violeta até o verde; já o *CuY2* parece ter baixa interação em ambas as regiões

sendo a mais significativa na região visível, porém de menor intensidade que o *CuY1*.

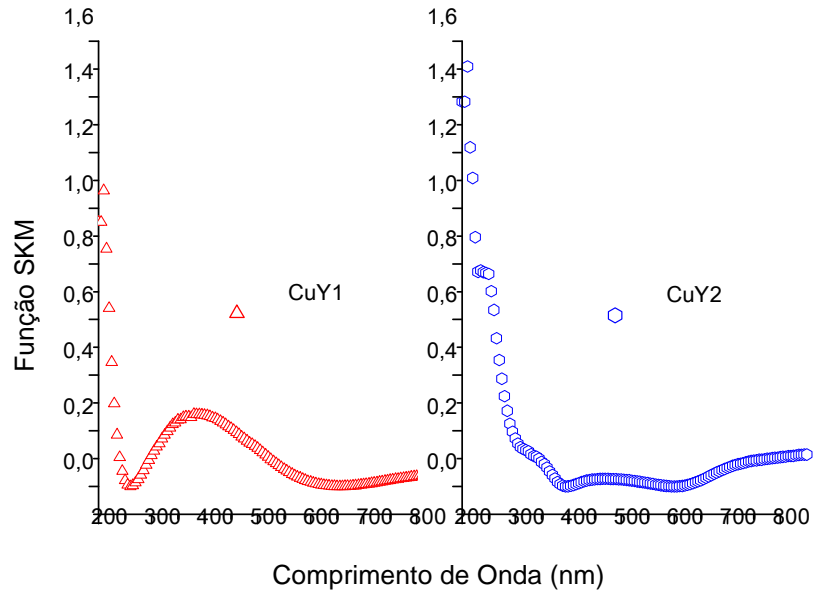


Figura V.14 - Espectro de DRS das zeólitas em pó *CuY1* e *CuY2*.

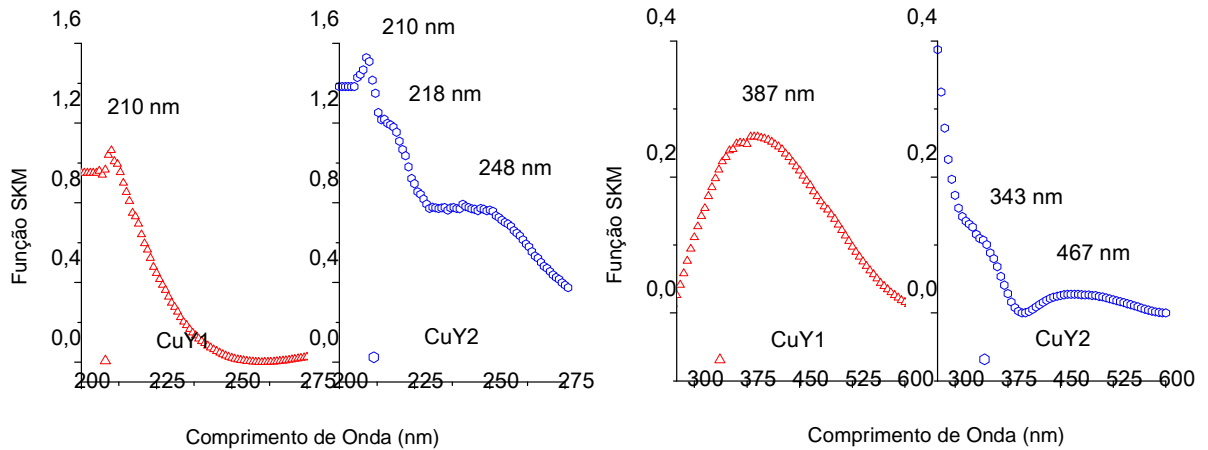


Figura V.15 - Destaque dos espectros de DRS das zeólitas em pó *CuY1* e *CuY2*.

### V.1.9 Espectroscopia Foto-eletrônica de Raios X (XPS)

A análise de XPS foi realizada para investigar o estado de oxidação superficial do cobre nos adsorventes em pó *CuY1* e *CuY2*. A Figura (V.16) mostra uma visão geral dos espectros da energia de ligação para o adsorvente *CuY1* (a) e *CuY2* (b) no intervalo de 0 – 1000 eV. De uma forma geral, ambos adsorventes apresentam picos cujas energias são mostradas na Tabela (V.5). O adsorvente *CuY2* apresenta um pico de *Cl 2p* a 199 eV não encontrado no *CuY1*. A presença de cloro na amostra *CuY2* provém do excesso de reagente (*CuCl*) utilizado na troca iônica, sendo que, para o *CuY1*, foi empregado sal de nitrato.

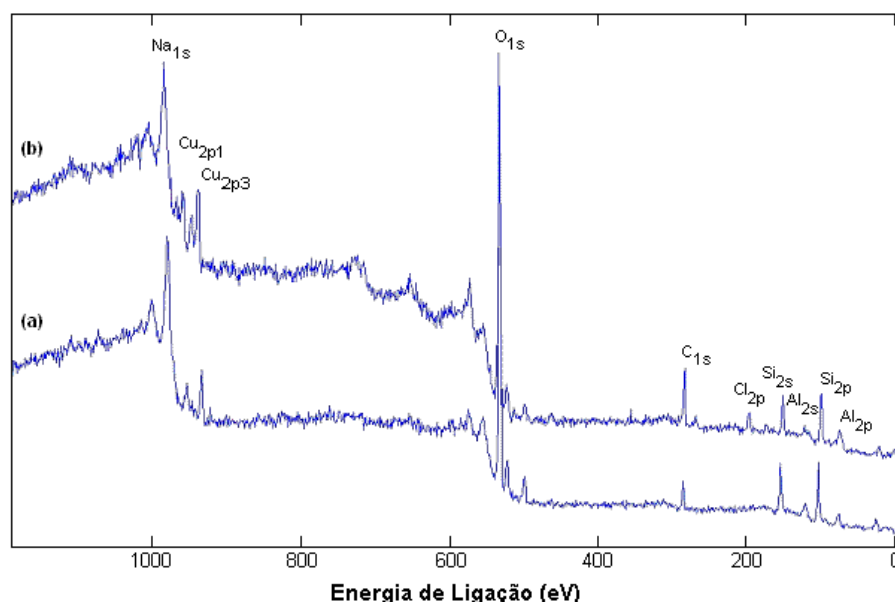


Figura V.16 - Visão geral dos espectros XPS para o *CuY1* (a) e *CuY2* (b).

Tabela V.5 - Energia de ligação do *CuY1* e *CuY2* no intervalo de 0 – 1000 eV.

<i>CuY1</i> e <i>CuY2</i>								
	<i>Na 1s</i>	<i>Cu 2p<sub>1/2</sub></i>	<i>Cu 2p<sub>3/2</sub></i>	<i>O 1s</i>	<i>C 1s</i>	<i>Si 2s</i>	<i>Al 2s</i>	<i>Si 2p</i>
Energia (eV)	1071	952	932	531	284	153	117	102



De acordo com Bolis *et al.* (2000), os valores padrões da energia de ligação (BE) para as espécies de  $Cu^{1+}$  apresentam picos  $2p_{3/2}$  na região 932,2 – 932,8 eV ( $Cu_2S$ ,  $CuCl$  e  $Cu_2O$ ), enquanto que para as espécies  $Cu^{2+}$  o pico é deslocado a maiores energias tais como 933,7 eV para  $CuO$  ou 935,0 eV para  $CuCl_2$ . Um comportamento similar é observado no pico de origem  $2p_{1/2}$ . Além disso, espécies  $Cu^{2+}$  apresentam dois picos adicionais chamados de satélites nas regiões de 941 – 946 eV e 961 – 965 eV.

Na Figura (V.17) apresentam-se os espectros obtidos no intervalo espectral  $Cu2p$  para os adsorventes em pó  $CuY1$  e  $CuY2$ , e para o cobre metálico utilizado como padrão interno. Observam-se espectros bem diferentes para ambos os adsorventes, além de deslocamentos dos picos principais a maiores energias quando comparados ao  $Cu^0$ . Na Tabela (V.6), a energia de ligação no espectro  $2p_{3/2}$  de 933,5 eV, a baixa energia cinética (KE) de 912,2 eV e 1845,7 eV do parâmetro de Auger, e a ausência de picos satélites, indicam presença de espécies  $Cu^{1+}$  no adsorvente  $CuY1$ . Resultados similares de 933,0, 912,7 e 1845,7 eV foram obtidos por Sexton *et al.* (1985), respectivamente. Entretanto, a existência ou não de frações de  $Cu^0$  superficial nas amostras fica evidente através da energia Auger que é de 1851,3 eV, contra 1845,7 eV para o  $CuY1$  e 1848,5 eV para o  $CuY2$ . A energia de ligação para o  $Cu$  metálico também está deslocada para valores de 918 a 919 eV, enquanto que as amostras apresentam valores de 912,2 eV para  $CuY1$  e 915,4 eV para o  $CuY2$ , acompanhando a tendência de valores encontrada na literatura.

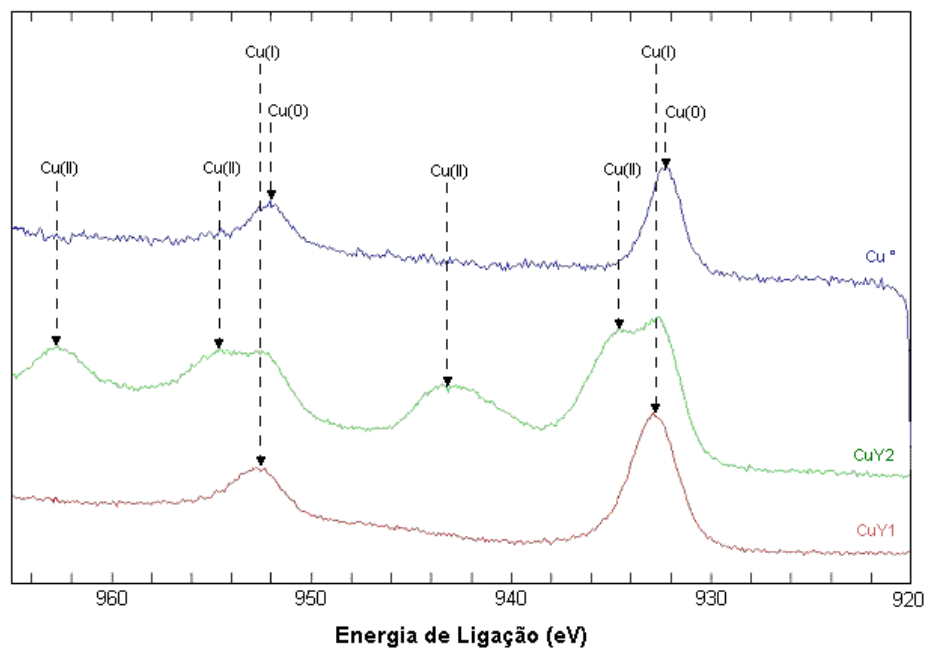


Figura V.17 – Espectros XPS no intervalo *Cu 2p* das amostras em pó *CuY1* e *CuY2*, e do padrão cobre metálico.

Tabela V.6 - Energia de ligação XPS e energia cinética Auger do *Cu* para os adsorventes estudados.

	<i>Cu 2p<sub>1/2</sub></i>			<i>Cu 2p<sub>3/2</sub></i>			KE Auger (eV)	Parâmetro Auger (eV)
	BE (eV)	FWHM (eV)	$\Delta E$ Satélite (eV)	BE (eV)	FWHM (eV)	$\Delta E$ Satélite (eV)		
<i>CuY1</i>	953,2	3,1	-	933,5	2,8	-	912,2	1845,7
<i>CuY2</i>	952,8	5,2	~ 9	933,1	4,9	~ 9	915,4	1848,5

O espectro do adsorvente *CuY2* apresenta, além dos mesmos picos encontrados no *CuY1*, picos principais deslocados a maiores energias e picos satélites característicos de espécies  $Cu^{2+}$  (Lee *et al.*, 2003). Na Figura (V.17), os picos principais associados a espécies  $Cu^{2+}$  aparecem em torno de 934 eV no espectro  $2p_{3/2}$  e 954 eV no  $2p_{1/2}$ ; já os picos satélites encontram-se a uma energia de separação ( $\Delta E$ ) de aproximadamente 9 eV dos picos principais. Além disso,

observa-se na Tabela (V.7), que a separação spin-orbital, ou seja, a diferença entre os picos  $2p_{3/2}$  e  $2p_{1/2}$  e a largura máxima à meia altura (FWHM) de ambos os picos se mantém. Os picos satélites correspondem a efeitos dos estados finais que se originam quando o fotoelétron concede energia a um outro elétron do átomo. Como consequência, o fotoelétron perde energia cinética e aparece a um maior valor de energia de ligação no espectro. Este elétron vai para um estado não ocupado (shake up) ou não ligado (shake off) de maior energia. No caso do cobre, as características dos picos “shake up” dos níveis  $2p_{3/2}$  e  $2p_{1/2}$  são o diagnóstico de uma camada  $3d^9$  não ocupada no  $Cu^{2+}$ , que não acontece na  $3d^{10}$  do  $Cu^{1+}$  (Capece *et al.*, 1982; Romand *et al.*, 1978). Estes resultados sugerem a existência de ambos estados de oxidação  $Cu^{1+}$  e  $Cu^{2+}$  na superfície do adsorvente  $CuY2$ , e a falta de evidências reforça a ausência de  $Cu^0$  e de espécies de oxicloreto de cobre encontrado na análise de DRX.

A amostra  $CuY1$  foi analisada duas vezes obtendo-se comportamentos diferentes. Na segunda análise, foi aumentado o tempo de pré-tratamento na câmara de vácuo até 24 h e o tempo de varredura de 10 para quase 30 scans. Observou-se uma alteração na linha  $Cu2p$  indicando que poderia estar ocorrendo uma mudança do estado químico do  $Cu$  dentro da câmara que resultou no quase desaparecimento do pico satélite de  $Cu^{2+}$ . Isto leva a supor que a amostra  $CuY1$  é muito sensível às condições ambientais e que mesmo recebendo tratamento térmico antes da análise de XPS, as operações de transferência lhe permitem absorver umidade oxidando uma fração do  $Cu^{1+}$  a  $Cu^{2+}$  na superfície da zeólita. Este comportamento pode estar relacionado com a mudança na intensidade da coloração do  $CuY1$  proporcional ao tempo de exposição ao ambiente, partindo do azul pálido até chegar ao verde claro. De acordo com Hernández-Maldonado *et al.* (2005), íons  $Cu^{1+}$  tornam-se oxidados na presença de água (umidade) ou moléculas de oxigênio e estes processos são acelerados na presença simultânea de ambas as espécies oxidativas.

Na Tabela (V.7), é apresentada a composição e razão mássica dos adsorventes  $CuY1$  e  $CuY2$  obtidas no ESCA do XPS. Comparando-se os dois

adsorventes, verifica-se a existência de uma quantidade de cobre na superfície do adsorvente *CuY2* três vezes maior que na do *CuY1*, e uma relação *Cu/Si* maior no *CuY2*. Observa-se também uma diminuição significativa da % *Si* e a presença de cloro no adsorvente *CuY2*. Tudo indica que grande quantidade de cobre na superfície do *CuY2* esteja presente na forma de *CuCl<sub>2</sub>* e a outra seja parte da estrutura cristalina como espécie *Cu<sup>1+</sup>*. No adsorvente *CuY1*, a maior quantidade de *Si* sugere a integração do cobre na estrutura da zeólita. Comparando-se a relação *Cu/Si* do *CuY1* (0,13) e do *CuY2* (0,56) obtida na análise química dos adsorventes, Tabela (V.1), com a relação *Cu/Si* obtido pelo ESCA, verifica-se valores muito próximos para ambas as fases.

Tabela V.7 - Composição e razão mássica dos adsorventes obtidos por XPS (ESCA).

	<i>Cu</i> (% m.)	<i>O</i> (% m.)	<i>Si</i> (% m.)	<i>Cl</i> (% m.)	<i>Cu/Si</i>
<i>CuY1</i>	5,8	48,6	45,6	-	0,13
<i>CuY2</i>	15,1	43,9	34,1	6,9	0,44

Considerando-se a composição química superficial aqui determinada, a porcentagem de troca catiônica muda de 66 % para 52 % no *CuY1* e de 111 % para apenas 61 % no *CuY2*. A significativa diferença entre a composição química do cobre e também de cloretos determinada na superfície e no volume da amostra *CuY2* reforça a idéia da presença de um excesso de sal na estrutura da zeólita excedente da troca iônica.

Com base nos resultados do XPS que indicam espécies predominantes de *Cu<sup>1+</sup>* no adsorvente *CuY1*, as observações do TPR podem ser revistas e interpretadas como sendo uma única espécie de cobre, diferente do *CuY2*, com estado de oxidação (1+). Esta observação também pode ser aplicada ao resultado do DRS onde a principal banda de absorção encontra-se mais deslocada na região UV próximo ao visível, característico de espécies de *Cu<sup>1+</sup>*. A preservação da estrutura cristalina e a ausência de cristais detectáveis pelo DRX no *CuY1*

sugerem que as espécies de cobre estão bem distribuídas e os cristalitos, se houverem, são muito pequenos e sem a presença de grandes aglomerados. Portanto, na troca iônica, a área superficial determinada pela adsorção BET do nitrogênio não foi muito comprometida apresentando mesoporos e grandes quantidades de microporos, concordando com os resultados de DRX. Conseqüentemente, o adsorvente *CuY1* parece apresentar um ambiente químico e estrutura cristalina ordenada com boa área superficial e de microporos que indicariam disponibilidade de sítios ativos de adsorção. Entretanto, a instabilidade do adsorvente ao ambiente observada na coloração e nos resultados do XPS que indicam a oxidação do cobre ao estado (2+), pode afetar a adsorção química apresentada na forma de ligações de complexação  $\pi$  que os compostos de  $Cu^{1+}$  formam com os compostos de enxofre.

Já no adsorvente *CuY2*, a troca catiônica com sal de *CuCl* modificou significativamente a sua estrutura apresentando uma perda da área superficial e volume de poros de quase 50 % com relação ao *NaY*, detectada pela adsorção BET. Esta alteração pode ser atribuída à composição química final que acusou uma grande quantidade de cobre e a presença de cloretos na amostra. Os valores das larguras à meia altura dos picos (FWHM) determinados pelo XPS denotam fortes diferenças entre os ambientes químicos da amostra *CuY1* e *CuY2*, sendo este último mais elevado, indicando que nesta amostra mais de uma espécie poderiam estar presentes. Os valores da energia de ligação dos picos principais e satélites, e a posição do valor da linha Auger  $L_{3M_{4,5}M_{4,5}}$  indicaram a presença de espécies de  $Cu^{2+}$  e  $Cu^{1+}$  e a ausência de  $Cu^0$ . Estes resultados concordam com os picos de redução mostrados no TPR para ambos os estados de oxidação das espécies, que por sua vez, também foram observados no DRS através de várias bandas de absorção de baixa intensidade, sendo a mais representativa na região do visível atribuída às espécies de  $Cu^{2+}$ . Os picos no difratograma de raios X do *CuY2* acusaram presença de oxiclreto de  $Cu^{2+}$  e a preservação da estrutura cristalina com relação ao precursor. Desta forma, a presença de *Cl* na amostra *CuY2* proveniente do excesso de reagente poderia ter conduzido à formação de  $CuCl_2$ , além de aglomerados de oxiclretos de cobre na superfície da zeólita

indicando uma possível inativação de parte do material de *Cu* e subsequente bloqueio de sítios zeolíticos que podem comprometer a eficiência de adsorção.

## V.2 Resultados Experimentais

### V.2.1 Ensaios Preliminares de Adsorção

Nesta seção, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos no estudo cinético e de equilíbrio de adsorção do tiofeno presente na gasolina sintética sem olefina mediante a utilização dos adsorventes em pó *CuY1* e *CuY2*. Os experimentos foram conduzidos no equipamento CHEMSPEED e a determinação do enxofre nas amostras foi realizada através do analisador ANTEK do CENPES/PETROBRAS. Esta etapa do trabalho visa obter as primeiras informações sobre a capacidade de adsorção de enxofre dos adsorventes sintetizados e que, junto com a análise da caracterização, possibilite indicar qual dos adsorventes será utilizado no estudo de adsorção em batelada e em coluna de leito fixo.

Em seguida, serão apresentados também estudos de cinética e equilíbrio de adsorção em batelada com o adsorvente *NaY*, o adsorbato tiofeno e o solvente, ciclohexano, com o objetivo de comparar a capacidade de adsorção da zeólita *NaY* com os adsorventes estudados. Estes experimentos foram realizados no LABMASSA/EQA/UFSC utilizando o espectrofotômetro UV/Visível para quantificar o enxofre das amostras.

#### V.2.1.1 Cinética de Adsorção em Batelada

Dados experimentais da cinética de adsorção do enxofre com os adsorventes em pó *CuY1* e *CuY2* foram obtidos utilizando a técnica de banho finito conforme descrito na seção III.3.4 do capítulo III. As condições iniciais em cada experimento encontram-se listadas na Tabela (V.8), para o adsorvente *CuY1*, e na Tabela (V.9), para o *CuY2*.

Tabela V.8 - Características das soluções para os experimentos de cinética de adsorção em batelada para o adsorvente *CuY1*.

	n-Octano	Ciclohexano	Tolueno	Gasolina sintética sem olefina
Massa de adsorvente (g)	0,5	0,5	0,5	0,5
Volume de solução (mL)	5	5	5	5
Conc. inicial da solução (ppm S)	100	50	100	385
Massa específica a 25°C (g/mL)	0,7000	0,8000	0,8700	0,7382

Tabela V.9 - Características das soluções para os experimentos de cinética de adsorção em batelada para o adsorvente *CuY2*.

	Ciclohexano	Tolueno	Gasolina sintética sem olefina
Massa de adsorvente (g)	0,5	0,5	0,5
Volume de solução (mL)	5	5	5
Concentração inicial da solução (ppm S)	50 e 100	100	385
Massa específica a 25°C (g/mL)	0,8000	0,8700	0,7382

As curvas foram obtidas coletando-se amostras em diferentes intervalos de tempo que vão de 1 a 60 minutos e determinando-se a sua concentração na fase fluida. Na Figura (V.18), apresentam-se os resultados obtidos da cinética de adsorção utilizando como adsorvente a zeólita *CuY1* em pó. Para as mesmas concentrações iniciais de enxofre, observam-se perfis bem diferentes para o n-octano e tolueno, sendo que este último não apresentou adsorção apreciável no tempo total de análise. Um comportamento similar foi encontrado com o adsorvente *CuY2* utilizando solução de tolueno, conforme mostra a Figura (V.19). Este aparente bloqueio do tolueno na adsorção de enxofre pode indicar uma concorrência de sítios ativos de adsorção que faz desacelerar o processo. O perfil com solução de n-octano atingiu a concentração mínima de 55 ppm de enxofre

(base mássica) aos 5 minutos do início e permaneceu constante até os 60 minutos da amostragem, obtendo-se uma redução da concentração de 42 % com relação ao inicial. Já o perfil com o ciclohexano estabilizou rapidamente atingindo uma redução de 26% no tempo estudado.

Verifica-se, na Figura (V.19), um rápido processo de adsorção para as concentrações iniciais de enxofre de 50 e 100 ppm em ciclohexano, utilizando o adsorvente *CuY2*, tendo ao final uma redução de 34 e 40%, respectivamente.

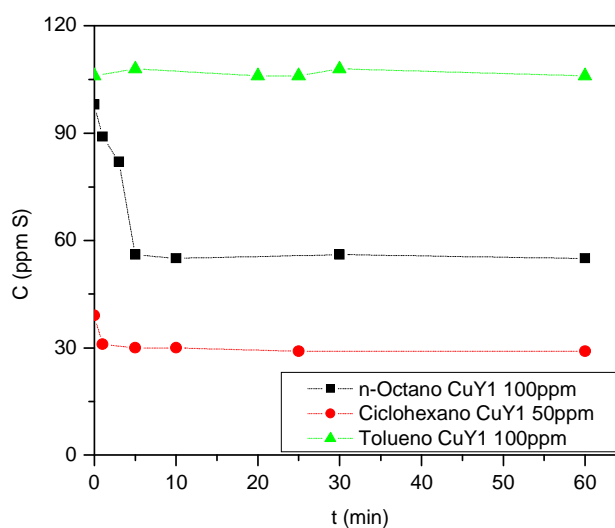


Figura V.18 - Cinética de adsorção em vários solventes para o adsorvente *CuY1*.

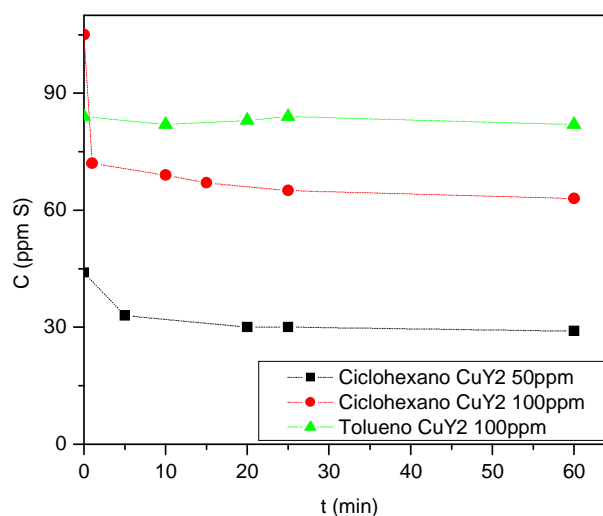


Figura V.19 - Cinética de adsorção em vários solventes para o adsorvente *CuY2*.



Comparando-se o comportamento dos perfis cinéticos de ambos adsorventes na solução de gasolina sintética sem olefina, Figura (V.20), nota-se uma adsorção mais lenta quando utilizado o adsorvente *CuY2*, ao contrário do adsorvente *CuY1* que estabiliza aos 5 minutos da análise, indicando uma cinética de adsorção mais favorável ao enxofre para a gasolina sintética sem olefina. Verifica-se também uma maior redução da concentração final de enxofre para o adsorvente *CuY1* de 38 % contra 22 % para o *CuY2*.

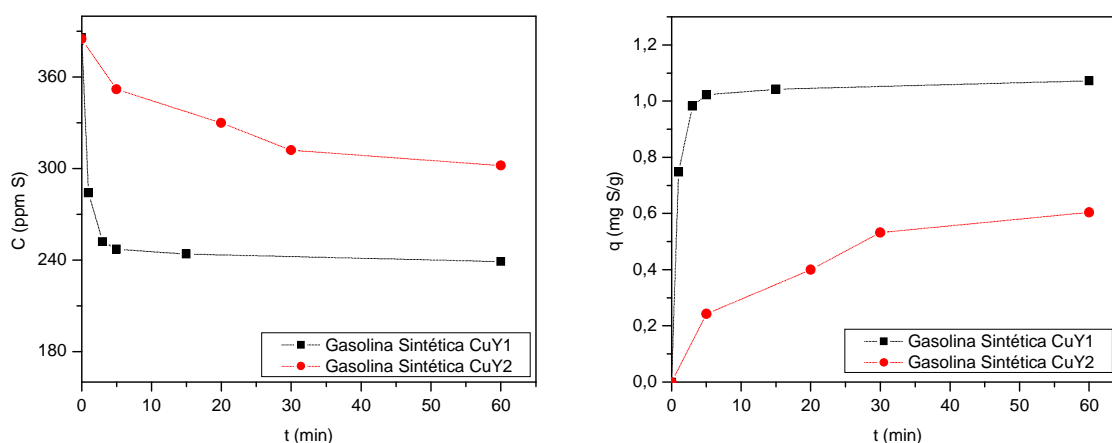


Figura V.20 - Cinética de adsorção na gasolina sintética sem olefina para os adsorventes *CuY1* e *CuY2*.

A massa adsorvida na fase sólida é obtida por balanço de massa considerando-se a concentração no banho ( $C$ ), e a massa de adsorvente ( $m_a$ ), através da seguinte equação:

$$q = \frac{(C_i - C)V_t \rho_l}{m_a} \quad (\text{V.1})$$

A curva da cinética para o adsorvente *NaY* foi obtida em um sistema contendo 10 mL de uma solução de 100 ppm de tiofeno (40 ppm *S*) em ciclohexano e 1 g de adsorvente seco. Amostragens foram feitas em intervalos de tempo de 5, 10, 20, 30, 60 e 120 minutos e analisadas em espectrofotômetro UV/Visível. A

Figura (V.21) apresenta a cinética do adsorvente *NaY* para a concentração inicial de 40 ppm de enxofre. Após 20 minutos de contato com o adsorvente, o sistema atingiu o equilíbrio e a capacidade de adsorção obtida foi de 0,193 mg/g. A porcentagem de adsorção obtida foi de 62 %. Comparando-se com os adsorventes *CuY1* e *CuY2* também em estado de pó em presença de ciclohexano, observa-se uma cinética mais lenta, porém com maior eficiência de adsorção.

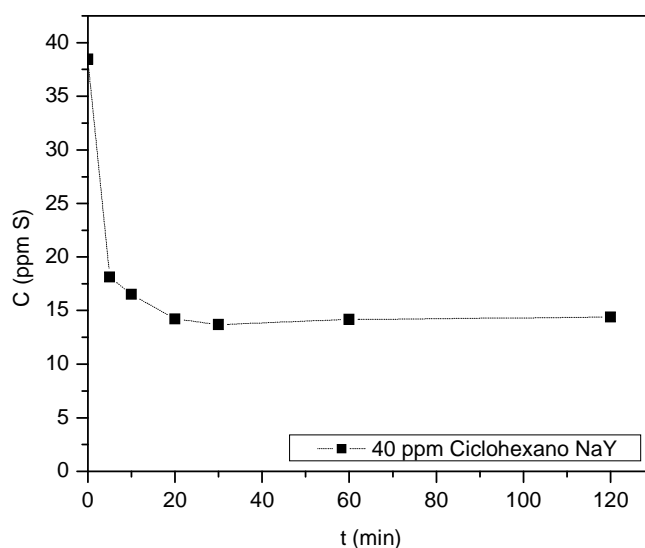


Figura V.21 - Cinética de adsorção do enxofre em ciclohexano com o adsorvente *NaY*.

### V.2.1.2 Isoterma de Adsorção

Foram levantados dados de equilíbrio de adsorção para o enxofre diluído em ciclohexano, tolueno e gasolina sintética sem olefina utilizando o adsorvente *CuY1* e *CuY2*; diluições em n-octano também foram empregadas com o adsorvente *CuY1*. As condições experimentais, descritas na seção III.3.5, para o adsorvente *CuY1* são mostradas na Tabela (V.10) e, para o *CuY2*, na Tabela (V.11), onde *C* é a concentração de enxofre inicial e *m* é a massa de adsorvente. As isotermas experimentais foram construídas a partir da determinação das concentrações finais no banho em equilíbrio com a concentração do adsorvente,

calculadas pela Equação (V.1). Dentre os modelos matemáticos avaliados, apresentados na seção II.9, a isoterma de Langmuir-Freundlich foi escolhida para representar o equilíbrio de adsorção dos sistemas estudados por apresentar em cada caso o melhor ajuste com os resultados experimentais.

Tabela V.10 - Valores experimentais da isoterma de enxofre com o adsorvente *CuY1*.

<i>CuY1</i>							
n-Octano		Ciclohexano		Tolueno		Gasolina Sint.	
<i>C</i> (ppm <i>S</i> )	<i>m</i> (g)	<i>C</i> (ppm <i>S</i> )	<i>m</i> (g)	<i>C</i> (ppm <i>S</i> )	<i>m</i> (g)	<i>C</i> (ppm <i>S</i> )	<i>m</i> (g)
130,83	0,5026	35,19	0,5053	156,37	0,5015	177,94	0,5033
167,68	0,5030	50,23	0,5047	391,12	0,5006	251,06	0,5050
249,03	0,5040	85,84	0,5238	563,65	0,5030	332,25	0,5050
365,78	0,5091	130,00	0,5045	626,91	0,5050	439,16	0,5070
454,92	0,5097	218,44	0,5025	708,14	0,5040	508,29	0,5088
535,33	0,5060	306,42	0,5071	752,53	0,5054	625,59	0,5028
		439,69	0,5075	826,22	0,5035	680,22	0,5040
		614,92	0,5041				

Tabela V.11 - Valores experimentais da isoterma de enxofre com o adsorvente *CuY2*.

<i>CuY2</i>					
Ciclohexano		Tolueno		Gasolina Sint.	
<i>C</i> (ppm <i>S</i> )	<i>m</i> (g)	<i>C</i> (ppm <i>S</i> )	<i>m</i> (g)	<i>C</i> (ppm <i>S</i> )	<i>m</i> (g)
32,58	0,5094	42,29	0,5003	165,98	0,5080
41,82	0,5130	152,84	0,5024	197,89	0,5030
73,78	0,5051	387,57	0,5038	277,90	0,5025
170,45	0,5028	555,22	0,5034	493,45	0,5031
285,47	0,5103	715,31	0,5035	572,72	0,5070
391,34	0,5034	756,89	0,5066	633,75	0,5050
489,57	0,5055	812,96	0,5032		

A Figura (V.22) permite a comparação do comportamento da adsorção de enxofre em cada um dos solventes que fazem parte da composição da gasolina sintética sem olefina. Verifica-se que ambos adsorventes em pó, *CuY1* e *CuY2*, possuem isotermas próximas para os solventes n-octano e ciclohexano, ao contrário das isotermas de tolueno. Com as regressões de parâmetros do modelo Langmuir-Freundlich, obteve-se em todos os casos um bom ajuste dos dados experimentais à exceção do tolueno que apresentou baixo coeficiente de correlação. Desconsiderando-se o ajuste para o tolueno, as capacidades máximas calculadas através da regressão estiveram na faixa de 4,48 e 6,72 mg/g para o ciclohexano com o *CuY1* e *CuY2*, respectivamente. A capacidade máxima ( $q_s$ ), a constante de equilíbrio ( $K$ ), e o coeficiente de correlação ( $r^2$ ) para cada sistema encontram-se na Tabela (V.12).

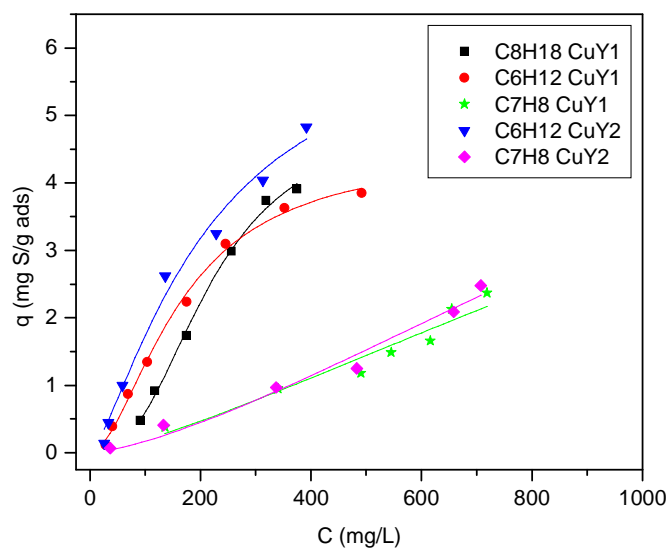


Figura V.22 - Dados experimentais e isoterma de Langmuir-Freundlich de enxofre em várias soluções. (—) ajuste.

Tabela V.12 - Parâmetros referentes ao modelo Langmuir-Freundlich para os adsorventes em pó *CuY1* e *CuY2*.

<i>CuY1</i>	<i>K</i>	<i>q<sub>s</sub></i>	<i>m</i>	<i>r<sup>2</sup></i>
n-Octano	9,83x10 <sup>-7</sup>	4,95	2,57	0,997
Ciclohexano	1,20x10 <sup>-4</sup>	4,48	1,77	0,997
Tolueno	4,00x10 <sup>-5</sup>	11,96	1,32	0,940
Gasolina Sint. s/ olefina	8,77x10 <sup>-9</sup>	3,74	3,20	0,987
<i>CuY2</i>	<i>K</i>	<i>q<sub>s</sub></i>	<i>m</i>	<i>r<sup>2</sup></i>
Ciclohexano	6,50x10 <sup>-4</sup>	6,72	1,36	0,988
Tolueno	2,00x10 <sup>-5</sup>	13,90	1,43	0,978
Gasolina Sint. s/ olefina	3,38x10 <sup>-11</sup>	2,50	4,64	0,981

A característica do tolueno de apresentar uma isoterma menos favorável ao enxofre na forma de tiofeno poderia ser explicada considerando a semelhança nos momentos dipolares entre o tiofeno e tolueno (0,4 D no tolueno e 0,5 D no tiofeno), que por sua vez é nula nos outros solventes (0 D) aumentando a afinidade pelo adsorvente. Isto também indica que a contribuição do momento dipolar foi maior à alta polarizabilidade do tolueno (12,3x10<sup>-24</sup> cm<sup>3</sup>) com relação ao tiofeno (9,7x10<sup>-24</sup> cm<sup>3</sup>).

Uma vez que os momentos dipolares próximos do tolueno com relação ao tiofeno poderiam ter favorecido a maior interação do tolueno com os adsorventes, e na ausência de outros compostos que alterem a polaridade da solução, a adsorção do tiofeno ficou desfavorável. Um comportamento similar foi encontrado na literatura com o benzeno, composto aromático semelhante ao tolueno, utilizando zeólitas trocadas com *Ag* (Takahashi *et al.*, 2002). Uma capacidade de adsorção comprometida com a presença de compostos aromáticos também foi observada por King e Li (2006). Estes resultados esclarecem melhor o comportamento observado na cinética de adsorção do tiofeno diluído em tolueno, apresentado anteriormente. Por outro lado a menor interação observada nos demais solventes com relação ao adsorvente parece acontecer por serem

hidrocarbonetos de moléculas maiores comparadas ao tiofeno que não poderiam ser fortemente adsorvidas.

Na Figura (V.23) apresentam-se as isotermas de enxofre experimentais e o ajuste obtido pelo modelo de Langmuir-Freundlich para soluções de 385 ppm *S* (1000 ppm tiofeno) em gasolina sintética sem olefina, utilizando-se os adsorventes em pó *CuY1* e *CuY2*. Embora a zeólita *CuY2* adsorva maior quantidade de enxofre inicialmente, a sua capacidade de adsorção máxima de enxofre determinada pelo modelo é de 2,50 mg/g, menor que da *CuY1* que é 3,74 mg/g. Valores de capacidades de adsorção próximos, porém menores, foram observados na gasolina sintética sem olefina quando comparada com as obtidas com seus componentes separadamente. Esta diminuição da capacidade poderia estar relacionada com a presença de tolueno competindo por sítios catiônicos de cobre.

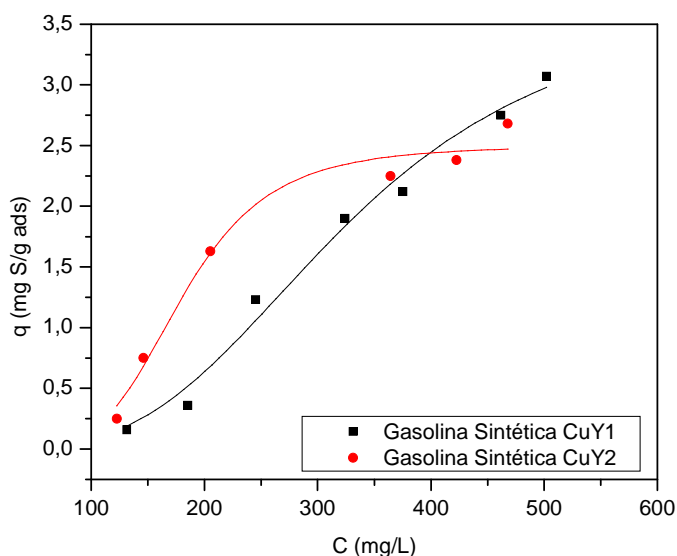


Figura V.23 - Dados experimentais e isoterma de Langmuir-Freundlich do enxofre na gasolina sintética sem olefina. (—) ajuste.

Foram obtidos também dados de equilíbrio de adsorção para uma solução de tiofeno em ciclohexano com o adsorvente *NaY*. Para o estudo de equilíbrio,

foram utilizados 10 frascos de vidro de 30 mL, contendo 10 mL de solução e 1 g de adsorvente em agitação constante, à temperatura ambiente. Os frascos de vidro possuíam as concentrações de: 100, 200, 500, 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200 e 1300 ppm de enxofre. Uma vez atingido o equilíbrio, foram retiradas amostras com seringas e filtro Micropore; posteriormente analisou-se a absorvância no espectrofotômetro UV/Visível. A Figura (V.24) mostra os dados experimentais e o ajuste do modelo de Langmuir-Freundlich para o adsorvente *NaY*.

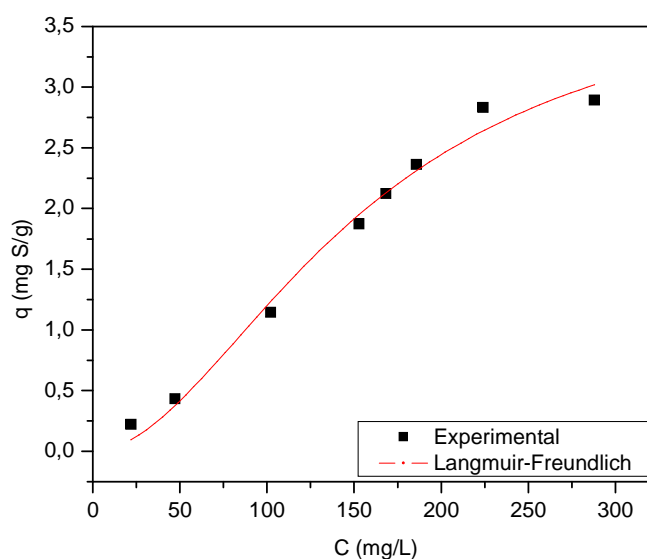


Figura V.24 - Dados experimentais e isoterma de Langmuir-Freundlich para o sistema tiofeno e ciclohexano no adsorvente *NaY*.

A melhor correlação com os dados experimentais ( $r^2 = 0,988$ ) obteve-se com um valor de  $q_s = 3,96$  mg/g,  $K = 7 \times 10^{-5}$  (L/mg) e  $m = 1,89$ . Verifica-se que uma menor capacidade de adsorção (3,96 mg S/g) foi encontrada utilizando o adsorvente *NaY* em ciclohexano quando comparada à mesma solução utilizando os adsorventes *CuY1* (4,48 mg S/g) e *CuY2* (6,72 mg S/g).

## V.2.2 Estudo Cinético e de Equilíbrio em Batelada

Os experimentos preliminares de adsorção anteriormente apresentados com as zeólitas em pó *CuY1* e *CuY2* indicaram que ambos adsorventes possuem afinidades para com o tiofeno e o tolueno, sendo que o *CuY1* apresentou maior capacidade de adsorção de enxofre com a gasolina sintética sem olefina. A caracterização dos mesmos revelou uma maior área superficial e volumes de microporos, estrutura cristalina uniforme, estrutura química ordenada com presença de espécies  $Cu^{1+}$  para o adsorvente *CuY1*, com relação ao *CuY2*. Além disso, no adsorvente *CuY2*, foi detectado elevado teor de cloro e cobre que levariam à diminuição da área superficial obtida. Por conseguinte, foi escolhida a zeólita *CuY1* para ser estudada em sistemas de batelada e leito fixo, cujos resultados experimentais serviram de base para o restante do trabalho.

Os procedimentos experimentais para a obtenção dos resultados apresentados a seguir foram executados no laboratório LABMASSA/EQA/UFSC e a técnica utilizada para determinar as frações de enxofre nas amostras foi a cromatografia em fase gasosa, conforme descrito na seção III.5.

### V.2.2.1 Cinética de Adsorção

Na Figura (V.25) são mostradas as curvas da cinética obtidas para o adsorvente *CuY1* na forma de pelets e de pó em solução de gasolina sintética com olefina. A visível semelhança dos perfis obtidos sugere que a forma do adsorvente, pó ou pelets parece não interferir significativamente na cinética de adsorção do enxofre. Em ambos os casos o equilíbrio foi atingido após 40 minutos de contato e obteve-se 47 % de adsorção. Os valores obtidos diferem dos obtidos com os adsorventes *CuY1* e *CuY2* em pó na gasolina sintética sem olefina (Figura V.20) devido a que, neste caso, a adsorção foi mais lenta; entretanto, alcançou-se um resultado quase 10 % superior em capacidade de adsorção. Embora a presença da olefina seja indesejada para a adsorção do tiofeno, conforme discutido por King e Li (2006), o comportamento aqui registrado pode estar relacionado com uma



possível interação das moléculas da olefina com os outros componentes modificando a polaridade resultante da solução.

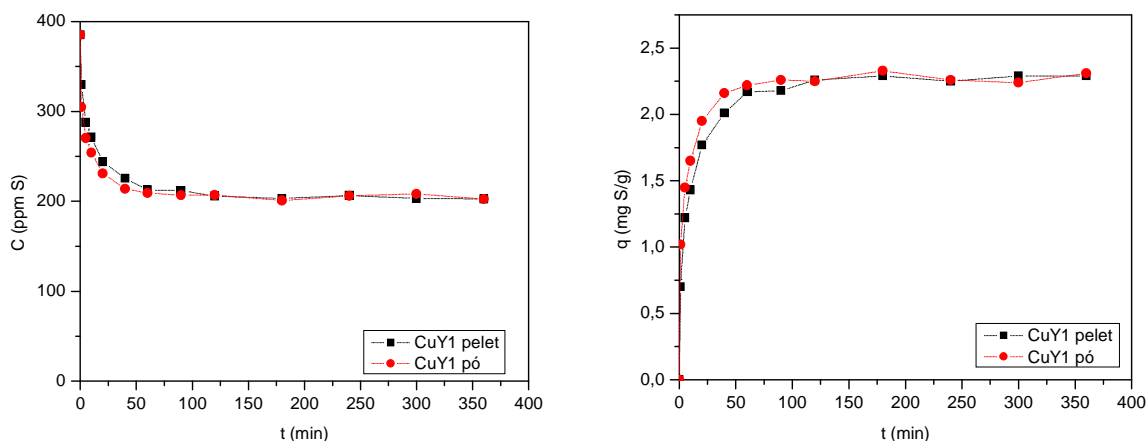


Figura V.25 - Cinética de Adsorção de enxofre para o adsorvente *CuY1* pelet e pó.

### V.2.2.2 Isoterma de Adsorção

A isoterma de equilíbrio para a gasolina sintética com olefina utilizando o adsorvente peletizado *CuY1* foi obtida segundo procedimento experimental apresentado na seção III.5.5 do capítulo III. As condições do experimento encontram-se na Tabela (V.13) e os valores dos parâmetros do modelo encontram-se na Tabela (V.14).

A Figura (V.26) apresenta os dados experimentais de concentrações de enxofre na fase sólida e na fase líquida em equilíbrio, junto com o ajuste de parâmetros da isoterma de Langmuir-Freundlich da gasolina sintética com olefina utilizando o pelet do adsorvente *CuY1*. A capacidade máxima de adsorção obtida foi de 4,33 mg S/g que equivale a 11,4 mg tiofeno/g. Confrontando este resultado com os obtidos com os adsorventes em pó *CuY1* (3,74 mg S/g) e *CuY2* (2,50 mg S/g) na gasolina sintética sem olefina, observa-se um aumento da capacidade de adsorção concordando com os resultados cinéticos de adsorção antes analisados.

Tabela V.13 - Valores experimentais da isoterma para o pelet do adsorvente *CuY1*.

<i>CuY1</i>	
<i>C</i> (mg/L)	<i>m</i> (g)
59,2	5,0240
125,16	5,0305
200,99	5,0252
245,72	5,0323
333,65	5,0558
424,78	5,0230
483,98	5,1350

Tabela V.14 - Parâmetros do modelo Langmuir-Freundlich para o pelet do adsorvente *CuY1*.

	<i>K</i>	<i>q<sub>s</sub></i>	<i>m</i>	<i>r<sup>2</sup></i>
<i>CuY1</i> – Gas. Sint. c/ olefina	$2 \times 10^{-5}$	4,33	2,00	0,996

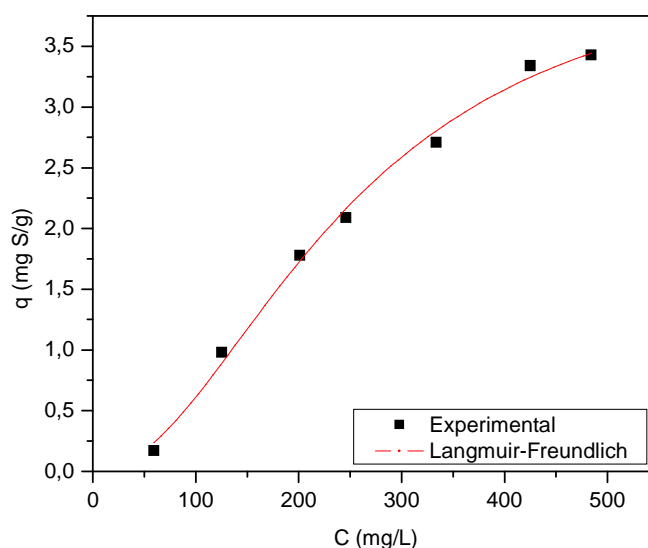


Figura V.26 - Dados experimentais e isoterma de Langmuir-Freundlich para a gasolina sintética com olefina no adsorvente peletizado *CuY1*.

Com zeólitas trocadas com zinco numa solução de propanotiol em ciclohexeno, Barros (2002) obteve a capacidade máxima de adsorção de 11,54 mg/g. Takahashi *et al.* (2002) empregaram zeólitas trocadas com cobre em misturas em fase vapor de tiofeno com hélio obtendo 113 mg/g, a 120°C, e 122 mg/g, a 90°C. Esta diferença na capacidade de adsorção poderia ser justificada considerando que a dissolução do adsorbato foi realizada com compostos de natureza diferente ao tiofeno disponibilizando os sítios ativos de adsorção. A alteração do comportamento da adsorção observado neste trabalho mostra que o solvente é uma variável que representa um papel importante na interação do adsorbato com o adsorvente.

### V.2.3 Estudo de Adsorção em Leito Fixo

O levantamento das curvas de ruptura foi realizado em coluna empacotada de leito fixo com o adsorvente *CuYI* peletizado segundo procedimento descrito no capítulo III.

O diâmetro médio do pelet determinado a partir do cálculo do diâmetro de uma esfera equivalente foi de 0,15 cm e a massa média de uma partícula foi de 0,0039 g. A massa específica aparente do pelet, calculada segundo as expressões matemáticas anteriormente apresentadas, foi de 1,2701 g/cm<sup>3</sup> e a massa específica real, de 2,3170 g/cm<sup>3</sup>.

Com a finalidade de verificar a influência das variáveis do processo na capacidade de adsorção do leito, foram realizadas quatro corridas de adsorção com o adsorvente puro, modificando-se a vazão e a concentração de entrada no leito. A primeira variável modificada foi a vazão de alimentação nos valores de 3,6 mL/min e 1,8 mL/min e a segunda variável foi a concentração de alimentação, tomando-se como referência a concentração atual de comercialização da gasolina de 1000 ppm *S* e a concentração inicialmente considerada como especificação da gasolina brasileira para o ano 2007, de 400 ppm *S*.

Posteriormente foi realizada a regeneração do leito com o objetivo de avaliar a nova capacidade de adsorção obtida.

### V.2.3.1 Adsorção

Nas corridas **A** e **B**, gasolina sintética com concentração de 1000 ppm *S* foi alimentada na coluna para duas vazões diferentes de 3,6 e 1,8 mL/min, respectivamente, e nas corridas **C** e **D**, gasolina sintética com 400 ppm *S* para as mesmas vazões, respectivamente. O líquido que deixa a coluna foi amostrado periodicamente em intervalos de tempo variáveis até que a saturação fosse alcançada, ou seja, até que a concentração de enxofre de saída fosse igual à de entrada. As condições experimentais de cada corrida encontram-se na Tabela (V.15) e os resultados obtidos na Tabela (V.16).

A curva de ruptura foi confeccionada traçando o tempo de amostragem no eixo das abscissas versus a relação entre a concentração de saída e a concentração inicial ( $C/C_0$ ) no eixo das ordenadas. O tempo inicial de amostragem foi determinado considerando-se o tempo experimental transcorrido para percorrer o leito, acrescido do tempo de coleta da amostra, sendo descontado o tempo transcorrido do fim do leito até a saída do efluente (tubulação).

Tabela V.15 - Condições experimentais de cada corrida de adsorção em leito fixo.

	Corrida A	Corrida B	Corrida C	Corrida D
Concentração, $C_A^f$ [ppm <i>S</i> ]	1008	942	401	390
Vazão, $Q$ [mL/min]	3,6	1,8	3,6	1,8
Massa adsorvente, $M$ [g]	17,3149	17,8962	17,4303	17,3225
Porosidade do leito, $\varepsilon_b$	0,632	0,623	0,639	0,641
Comprimento do leito, $L$ [cm]	39,0	39,3	40,0	40,0

Tabela V.16 - Resultados obtidos nas corridas de adsorção em leito fixo.

Corrida A		Corrida B		Corrida C		Corrida D	
<i>t</i> (min)	<i>C</i> (ppm)	<i>t</i> (min)	<i>C</i> (ppm)	<i>t</i> (min)	<i>C</i> (ppm)	<i>t</i> (min)	<i>C</i> (ppm)
6,76	0,00	14,25	0	9,83	5,22	16,85	10,06
7,26	0,00	15,50	5,67	11,83	23,80	17,85	19,75
8,01	26,47	16,50	15,15	13,83	41,28	19,85	17,45
10,01	42,02	18,50	20,69	15,83	55,56	21,85	24,25
11,01	35,71	19,50	17,55	17,83	45,95	25,85	30,82
12,01	81,76	20,50	24,13	19,83	55,95	27,85	26,98
13,01	88,08	22,50	41,77	21,83	85,00	29,85	46,36
14,01	90,45	23,50	38,87	23,83	81,22	33,85	36,62
15,01	121,24	24,50	35,45	25,83	88,07	35,85	34,52
18,01	131,48	27,50	20,98	27,83	78,86	37,85	46,76
20,01	170,15	29,50	57,55	29,83	98,26	41,85	50,99
21,01	129,10	30,50	49,92	33,83	104,79	45,85	38,42
23,01	184,89	32,50	62,55	35,83	106,1	49,85	68,86
27,01	293,58	36,50	71,23	39,83	134,73	53,85	62,95
28,01	331,18	38,50	59,65	41,83	166,37	57,85	70,85
29,01	448,03	40,50	64,92	45,83	157,42	61,85	71,42
31,01	532,76	43,50	89,63	48,83	189,82	65,85	88,46
34,01	693,03	44,50	73,59	50,83	185,84	69,85	86,24
35,01	900,64	46,50	108,33	52,83	223,47	71,85	91,76
39,01	990,40	47,50	140,43	54,83	236,11	75,85	93,73
41,01	1016,95	48,50	136,61	56,83	230,05	77,85	103,87
42,01	1000,64	50,50	184,51	60,83	278,47	81,85	115,29
44,01	1011,95	51,50	163,46	63,83	297,95	83,85	133,63
48,01	1010,70	52,50	222,54	68,83	339,01	87,85	123,94
		53,50	224,12	72,83	353,85	89,85	158,01
		55,50	282,93	77,83	348,40	93,85	146,53
		56,50	318,98	80,83	381,33	95,85	164,75
		59,50	334,75	83,83	366,20	101,85	177,16
		61,50	438,44	85,83	390,02	107,85	181,74
		65,50	510,15	88,83	387,10	109,85	197,98
		67,50	683,09	91,83	398,06	115,85	223,38
		71,50	836,82	95,83	409,62	117,85	225,93
		73,50	897,36	98,83	402,01	121,85	251,87
		75,50	903,20	101,83	401,87	129,85	287,29
		78,50	934,28			133,85	346,48
		81,50	926,24			137,85	351,70
		83,50	942,13			141,85	369,41
		85,50	942,33			147,85	368,55
						151,85	388,75
						157,85	391,43
						159,85	390,82

A partir dos dados experimentais, obtêm-se as curvas de ruptura da composição de saída versus o tempo de amostragem. A Figura (V.27) e (V.28) apresentam as curvas de ruptura obtidas nas corridas de adsorção em leito fixo. Na Figura (V.27), compara-se a influência da vazão de alimentação para duas concentrações diferentes e na Figura (V.28) a influência da concentração inicial para duas vazões diferentes no perfil da curva de ruptura.

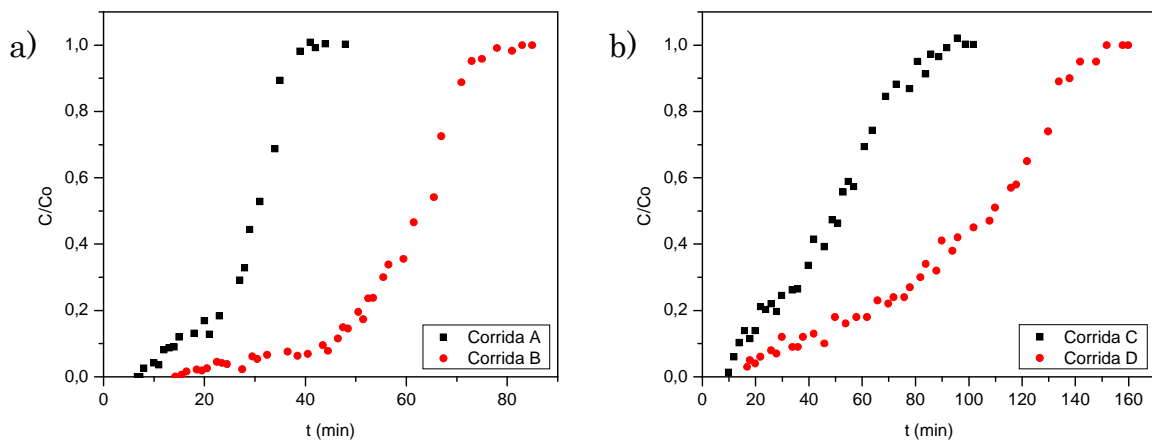


Figura V.27 - Influência da vazão de alimentação. a) 1000 ppm, Corrida A (3,6 mL/min), Corrida B (1,8 mL/min). b) 400 ppm, Corrida C (3,6 mL/min), Corrida D (1,8 mL/min).

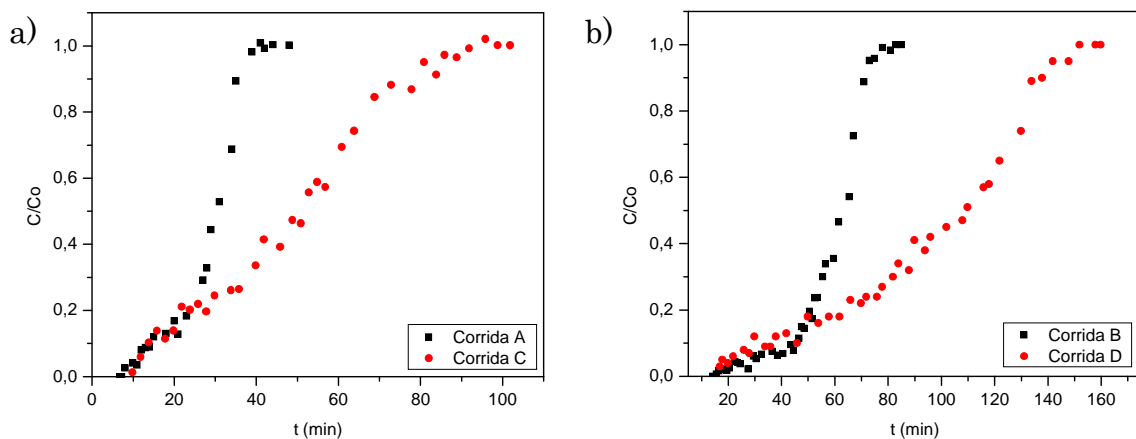


Figura V.28 - Influência da concentração de alimentação. a) 3,6 mL/min, Corrida A (1000 ppm), Corrida C (400 ppm). b) 1,8 mL/min, Corrida B (1000 ppm), Corrida D (400 ppm).

Para melhor visualização da influência das variáveis do processo na capacidade de adsorção do leito, apresenta-se a Figura (V.29), que contém dois gráficos, sendo um da capacidade de adsorção versus a vazão de alimentação (a) e o outro, a capacidade versus a concentração inicial (b).

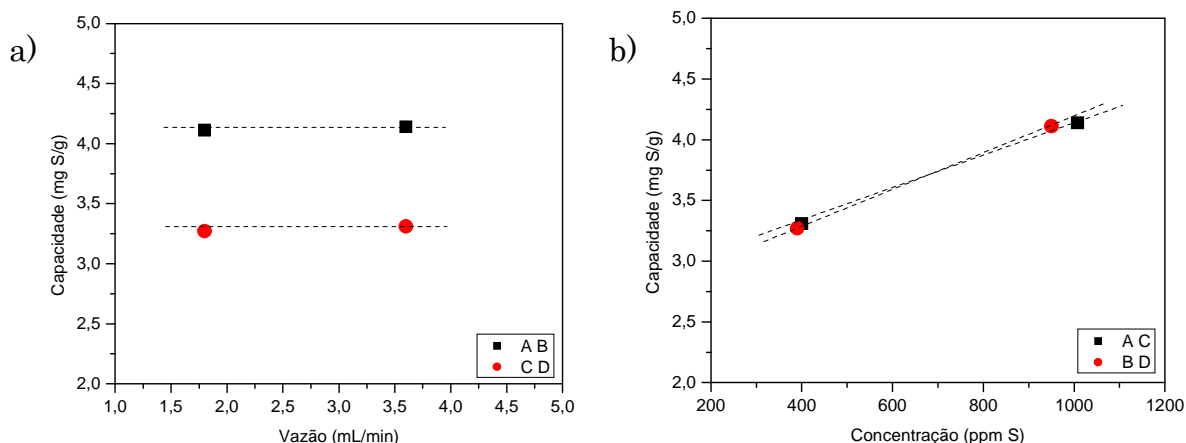


Figura V.29 – Capacidade máxima de adsorção do leito em função das variáveis do processo. a) vazão de alimentação, b) concentração de alimentação.

A partir das Figuras (V.27) e (V.28), observa-se uma modificação dos perfis determinados, especialmente com relação ao tempo de ruptura. O tempo estequiométrico da corrida **A** (27,97 min) foi menor do que o tempo da corrida **B** (59,80 min), assim como na corrida **C** (48,42 min) com relação ao **D** (97,60 min). Analisando-se este resultado verifica-se que, de **A** para **B** e de **C** para **D**, respectivamente, foi realizada uma diminuição da vazão, sendo que para menores vazões, maior é o tempo necessário para saturar a coluna.

Com relação à capacidade de adsorção, é de se esperar que um aumento da vazão até um limite, que não prejudique a capacidade dinâmica do processo, beneficie o mesmo, já que as resistências externas à transferência de massa no adsorvente tendem a diminuir. Nota-se, através dos resultados apresentados na Figura (V.29a), que no intervalo das vazões estudadas esta tendência não foi observada e as capacidades de adsorção permaneceram constantes com a variação da vazão.

Já, de **A/B** para **C/D** ocorreu uma diminuição da concentração de alimentação. Observa-se que esta variação influenciou no sentido de aumentar a capacidade de adsorção quanto maior for a concentração de alimentação (Figura V.29b), resultado que pode ser explicado pela isoterma de adsorção (Figura V.26). A variação de concentração também alterou as curvas de ruptura (Figura V.28) apresentando diferentes tempos de ruptura muito próximos de 8 e 10 min para as corridas **A** e **C** e de 15 e 16 min para as corridas **B** e **D**, respectivamente. Portanto, as maiores capacidades de adsorção do leito foram obtidas nas corridas **A** e **B** de 4,14 e 4,11 mg *S/g* e as menores nas corridas **C** e **D** de 3,31 e 3,27 mg *S/g*, respectivamente.

Estudos mais recentes constataram um aumento na capacidade de adsorção do leito quando o leito adsorvedor provém do método de troca catiônica em fase vapor (VPIE) ou em fase sólida (SSIE), com relação ao método em fase líquida (LPIE) utilizado neste trabalho (Hernández-Maldonado *et al.*, 2005; Li *et al.*, 2006). Os métodos em fase vapor e fase sólida atingem maiores capacidades de troca catiônica, aumentando a quantidade de íons  $Cu^{1+}$  responsáveis pelas ligações de complexação  $\pi$ . Isto sugere que mais cátions estariam localizados em sítios expostos de adsorção devido à alta concentração destes cátions na estrutura, favorecendo assim a capacidade de adsorção.

No método em fase líquida, além de apresentar menor eficiência na troca catiônica do  $Na^+$  por  $Cu^{2+}$  e a incompleta redução do  $Cu^{2+}$  a  $Cu^{1+}$  (Hernández-Maldonado e Yang, 2003; Hernández-Maldonado *et al.*, 2005; King e Faz, 2006; King e Li, 2006; Li *et al.*, 2006), durante a troca iônica em solução aquosa, existe a possibilidade da hidrólise do sal do metal formando novas espécies de cobre que podem comprometer a adsorção. Desta forma, Hernández-Maldonado *et al.* (2005) conseguiram uma capacidade de adsorção no leito de 4,58 mg *S/g* utilizando uma gasolina comercial de 335 ppm *S* e o adsorvente  $Cu(I)-Y$  com 75 % de troca iônica em fase líquida e 75 % de redução do cobre, e no diesel comercial, um aumento de 75 % na capacidade de adsorção do leito utilizando o adsorvente com troca iônica em fase vapor. Li *et al.* (2006) estudaram o efeito da velocidade de alimentação



para uma solução de 500 ppm de tiofeno, 20 % benzeno e 80 % de n-octano, obtendo uma adsorção máxima de 5,64 mg *S/g* e mínima de 1,41 mg *S/g* para o adsorvente *Cu(I)-Y (LPIE)* com 36 % de troca catiônica. Para o *Cu(I)-Y (VPIE)* de completa troca catiônica, obtiveram um máximo de 7,92 mg *S/g* e um mínimo de 2,69 mg *S/g*. Verificaram também que a redução do  $Cu^{2+}$  a  $Cu^{1+}$  no adsorvente *Cu(I)-Y (LPIE)* foi realizada no local de adsorção, ou seja, no instante anterior ao processo de adsorção no leito. Assim, os efeitos do ambiente que denotam a instabilidade do adsorvente contendo íons  $Cu^{1+}$  observados neste trabalho e na literatura podem ser atenuados. O adsorvente *CuYI* apresentou 66 % de troca catiônica em fase líquida e a redução do estado de oxidação do cobre ocorreu após a troca iônica e não antes das corridas de adsorção, portanto, não se descarta a possibilidade de que alguns íons  $Cu^{1+}$  possam ter-se oxidado durante o pré-tratamento do adsorvente, interferindo na capacidade de adsorção do leito.

Durante as corridas de adsorção, foram observadas mudanças de coloração no adsorvente e aumento da temperatura à medida que o líquido foi preenchendo a coluna. A elevação da temperatura foi verificada aproximando a mão na coluna de vidro perto da região que está sendo preenchida com a solução. Este calor liberado pode ser relacionado ao calor exotérmico de adsorção que apresenta o processo.

A alteração de cor do adsorvente ocorreu do azul claro (Figura V.30b) para o cinza e chegando até quase preto (Figura V.30c). Num dado instante de tempo, observa-se uma região azul na entrada e no fim da coluna, onde o líquido ainda não passou, uma região escura onde o líquido já passou e uma região cinza onde se encontra o líquido, como pode ser observada na Figura (V.30a). A intensidade da cor escura sugere a saturação do sistema confirmada pela análise da concentração do efluente, e a mesma pode ser função da temperatura justificando a cor clara na entrada da coluna que recebe alimentação fresca. Outros autores também observaram o mesmo comportamento. De acordo com Hernández-Maldonado e Yang (2003), a cor escura pode estar relacionada com a formação de complexos de tiofeno/cobre, sabendo-se que os cristais de  $Cu_2S$  são de cor preta.

King e Li (2006) observaram a mesma troca de cor somente no adsorvente  $Cu(I)Y$  e não nos adsorventes  $Cu(II)Y$  e  $NaY$ , indicando a formação de reações químicas adicionais entre os compostos do combustível alimentado e o cobre, possivelmente levando à redução do metal. Ambos os estudos também encontraram que dissoluções com somente n-octano ou iso-octano não induzem à mudança de cor dos adsorventes.

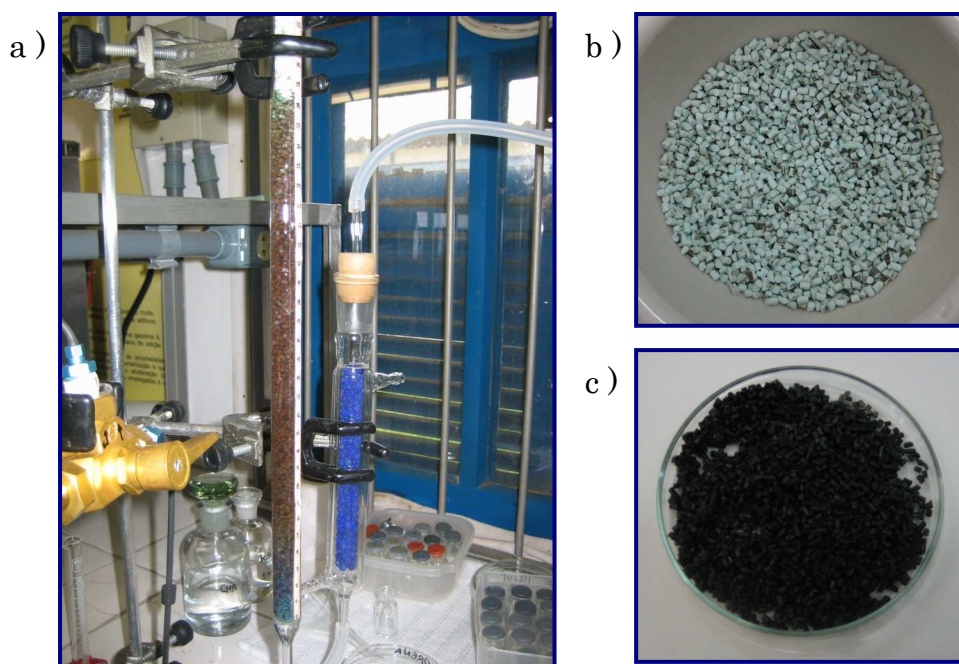


Figura V.30 - Coloração do adsorvente: a) na coluna, b) inicial, c) final.

### V.2.3.2 Regeneração

Para se determinar a capacidade de regeneração do leito adsorvedor, foi alterado o equilíbrio de adsorção submetendo o adsorvente a um tratamento térmico. Após o processo de adsorção, a secagem do adsorvente molhado de solução (Figura V.30c) foi realizada de diferentes maneiras segundo apresentado no Capítulo III. Na Figura (V.31), é apresentada a coloração dos adsorventes obtida depois da secagem por cada método adotado, com o adsorvente virgem.

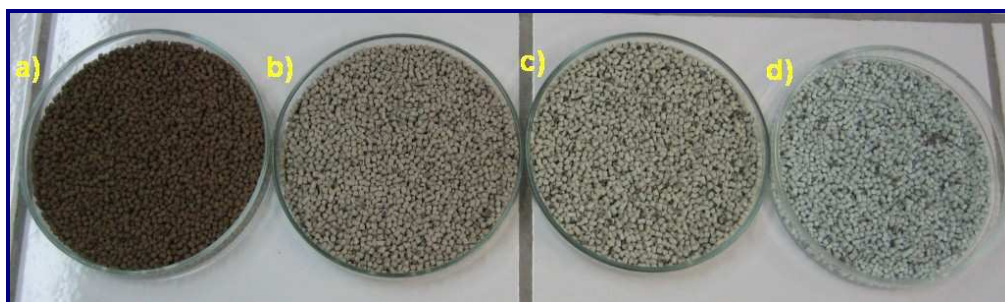


Figura V.31 - Coloração do adsorvente: a) secagem em estufa 160°C, b) secagem em rota vapor, c) secagem à temperatura ambiente, d) adsorvente virgem.

A etapa de secagem do Método 1 consistiu em colocar todo o conteúdo da coluna de uma corrida de adsorção em estufa a 160°C por 5 h. O adsorvente partiu da coloração preta para a cor marrom escura e uniforme (Figura V.31a). Em seguida submeteu-se o mesmo a 350°C no forno mufla por 3h. A diferença na coloração antes e depois da mufla é mostrada na Figura (V.32a). Por este método conseguiu-se uma recuperação parcial da cor original do adsorvente e o restante permaneceu com diferentes tons de marrom. O mesmo aconteceu com o método 2, Figura (V.32b); depois do tratamento em mufla; grande quantidade de pelets ficaram em tons marrom de menor intensidade que o método 1, indicando que o tratamento por rota vapor do método 2 foi mais eficiente na recuperação da cor. Por este motivo e considerando que o tratamento com ar realizado por Hernández-Maldonado e Yang (2003) foi promissor, partiu-se para o método 3 que consistiu na secagem em capela com corrente de ar à temperatura ambiente até permanecer numa cor uniforme como mostrado na Figura (V.31c). Observa-se na Figura (V.32c) a recuperação total da cor original do adsorvente após o mesmo tratamento em mufla a 350°C em que foram submetidos os outros métodos.

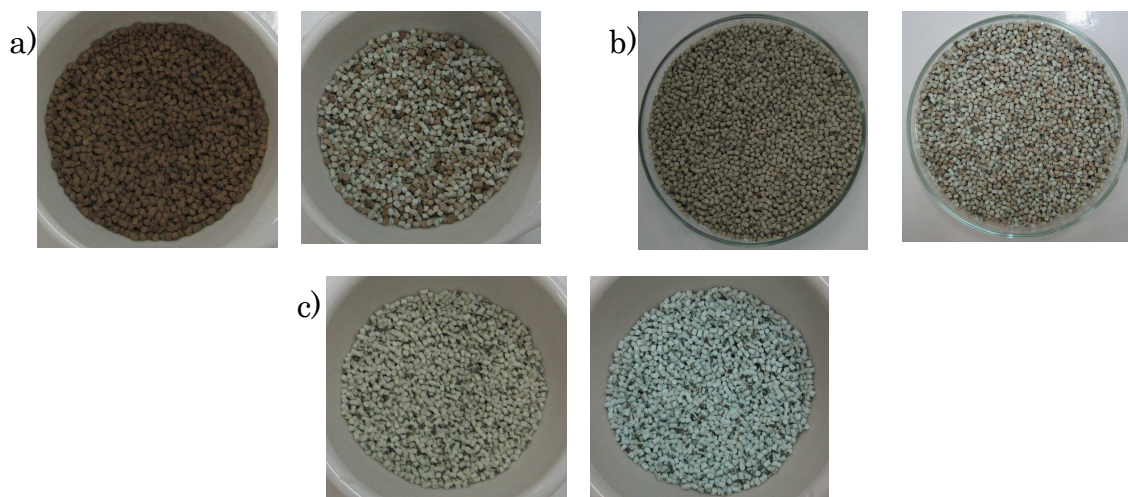


Figura V.32 - Coloração dos adsorventes: a) método 1, b) método 2, c) método 3; sendo a imagem da esquerda, o antes, e da direita, o depois da mufla a 350°C.

Uma vez que a cor escura do adsorvente poderia estar relacionada com a formação de compostos de enxofre com o cobre e a recuperação visível do adsorvente ao tom de origem ocorreu com o método **3**, o mesmo foi indicado para analisar a capacidade de adsorção resultante através de novas corridas de adsorção em condições semelhantes ao inicial.

Desta forma, o leito adsorvedor da corrida **A** e da corrida **B** foi submetido ao tratamento térmico conforme o método **3**. Depois de finalizado o tratamento, realizou-se o procedimento normal de adsorção antes adotado para as corridas selecionadas, segundo as condições experimentais mostradas na Tabela (V.17).

Tabela V.17 - Condições experimentais das corridas de regeneração do leito.

	Regeneração A	Regeneração B
Concentração, $C_A^f$ [ppm S]	980	980
Vazão, $Q$ [mL/min]	3,6	1,8
Massa adsorvente, $M$ [g]	17,3097	17,8924
Porosidade do leito, $\varepsilon_b$	0,632	0,622
Comprimento do leito, $L$ [cm]	39	39,2

Na Tabela (V.18) são apresentados os resultados obtidos nas corridas de adsorção usando o leito adsorvedor regenerado termicamente. Para a corrida de adsorção denominada, regeneração **A**, foi utilizado o leito de adsorvente e as mesmas condições de adsorção empregados na corrida **A**, e para a regeneração **B**, a corrida **B**.

Na Figura (V.33a) mostra-se o perfil da curva de ruptura obtida com a corrida de adsorção de regeneração **A** e, a Figura (V.33b), com a corrida de regeneração **B**. Nestas figuras também são apresentadas as curvas de rupturas obtidas nas corridas de adsorção com o adsorvente puro, sem regeneração.

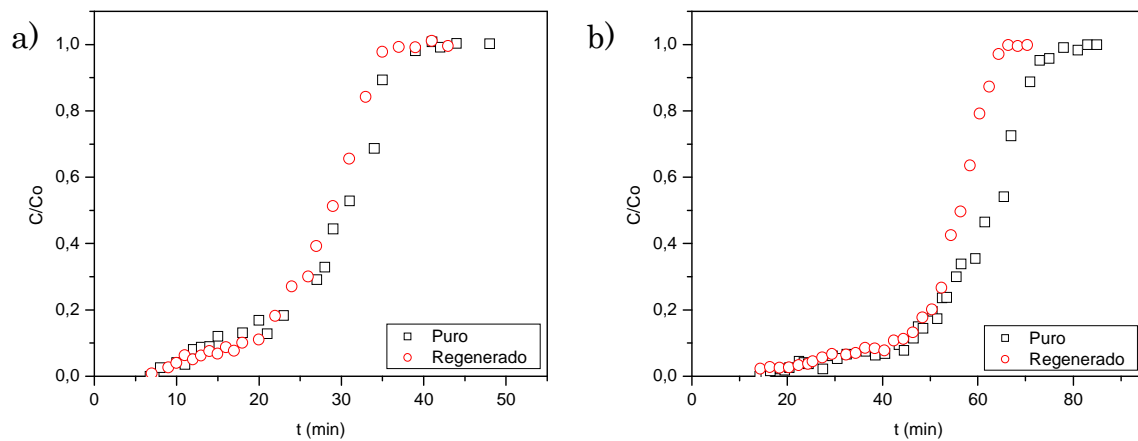


Figura V.33 - Curvas de Ruptura do adsorvente puro e regenerado. a) Regeneração da corrida A. b) Regeneração da corrida B.

Tabela V.18 - Resultados obtidos nas corridas de regeneração do leito.

Regeneração A		Regeneração B	
<i>t</i> (min)	<i>C</i> (ppm)	<i>t</i> (min)	<i>C</i> (ppm)
6,97	8,65	14,37	22,14
8,97	26,05	16,37	27,43
9,97	39,26	18,37	24,79
10,97	61,90	20,37	25,85
11,97	49,84	22,37	32,54
12,97	61,22	24,37	37,14
13,97	74,14	25,37	43,97
14,97	66,83	27,37	55,81
15,97	85,94	29,37	65,28
16,97	76,09	32,37	63,71
17,97	99,43	34,37	68,71
19,97	108,74	36,37	83,47
21,97	178,18	38,37	82,21
23,97	265,45	40,37	76,36
25,97	294,64	42,37	105,32
26,97	384,71	44,37	110,05
28,97	502,57	46,37	129,52
30,97	643,18	48,37	173,98
32,97	825,55	50,37	197,92
34,97	958,71	52,37	261,34
36,97	973,15	54,37	417,41
38,97	972,13	56,37	486,78
40,97	991,34	58,37	622,46
42,97	976,26	60,37	775,85
		62,37	856,23
		64,37	952,14
		66,37	978,65
		68,37	975,24
		70,37	979,21

A capacidade máxima de adsorção calculada utilizando o leito regenerado foi de 3,79 mg *S*/g para a regeneração **A** e 3,73 mg *S*/g para a regeneração **B**. Registrou-se uma recuperação do leito de 91,5 % e 90,7 % da capacidade de adsorção inicial quando comparadas com as corridas **A** e **B**, respectivamente. Cabe ressaltar que as corridas de regeneração não foram realizadas exatamente nas mesmas concentrações iniciais das corridas de adsorção, mas sim em concentrações muito próximas; portanto, esta diferença não foi considerada no cálculo de recuperação do leito e as mesmas podem sofrer pequenas modificações

conforme visto anteriormente. Resultados semelhantes a estes foram obtidos por Hernández-Maldonado e Yang (2003), onde a regeneração do adsorvente *Cu(I)-Y* sob ar a 350°C, seguido de reativação em hélio a 450°C, resultou numa redução de 5 % da capacidade original do leito.

### V.3 Resultados Numéricos

No capítulo IV, foi apresentado de forma detalhada o modelo agrupado de difusão nos poros empregado para prever o comportamento de adsorção em batelada e em leito fixo utilizado neste trabalho. Nesta seção, primeiramente serão expostas as condições operacionais empregadas na obtenção da cinética de adsorção em batelada junto com os resultados numéricos obtidos, e em seguida as condições e resultados obtidos na coluna de adsorção em leito fixo. Os resultados numéricos serão confrontados com os resultados experimentais para a validação do modelo matemático proposto.

#### V.3.1 Cinética de Adsorção em Batelada

As condições experimentais utilizadas na obtenção da curva da cinética de adsorção do tiofeno presente na gasolina sintética com olefina, empregando-se o adsorvente peletizado *CuYI*, foram consideradas como base na simulação do processo. Os dados de entrada e os parâmetros do modelo matemático encontram-se resumidos na Tabela (V.19).

A porosidade do banho,  $\varepsilon_e$ , foi calculada segundo a seguinte equação:

$$\varepsilon_e = \frac{V_t}{V_t + V_{ap}} \quad (\text{V.2})$$

onde  $V_t$  é o volume de líquido externo ao banho e o  $V_{ap}$  o volume aparente do sólido.

Tabela V.19 - Dados de entrada e parâmetros do modelo para a cinética de adsorção em batelada.

<b>Parâmetros do Experimento</b>	
Concentração inicial do banho, $C_e^o$ [ppm S]	385
Porosidade do banho, $\varepsilon_e$	0,929
Porosidade da partícula, $\varepsilon_p$	0,452
Diâmetro da partícula, $d_p$ [cm]	0,15
Massa específica real do sólido, $\rho_s$ [g/L]	2317
<b>Parâmetros de Transporte</b>	
Difusividade molecular, $D_{Am}$ [cm <sup>2</sup> /min]	0,0016
Difusividade efetiva, $D_e$ [cm <sup>2</sup> /min]	0,0015
Tortuosidade, $\tau$	1,1
<b>Parâmetros do Programa</b>	
Número de pontos no raio	61
Passo de tempo, [min]	0,0005
Número total de iterações no tempo	300001

Foram arbitrados vários valores para o fator de tortuosidade da partícula de adsorvente e o melhor ajuste numérico com os dados experimentais foi encontrado para o valor de 1,1. Este valor será empregado para calcular a difusividade efetiva necessária para obter a curva da cinética em batelada e a curva de ruptura em leito fixo.

A Figura (V.34) mostra os dados experimentais e os dados numéricos obtidos com o modelo. Verifica-se um bom ajuste entre os dados, obtendo-se uma média dos desvios entre as concentrações finais, numérica e experimental, de 5,6 %.



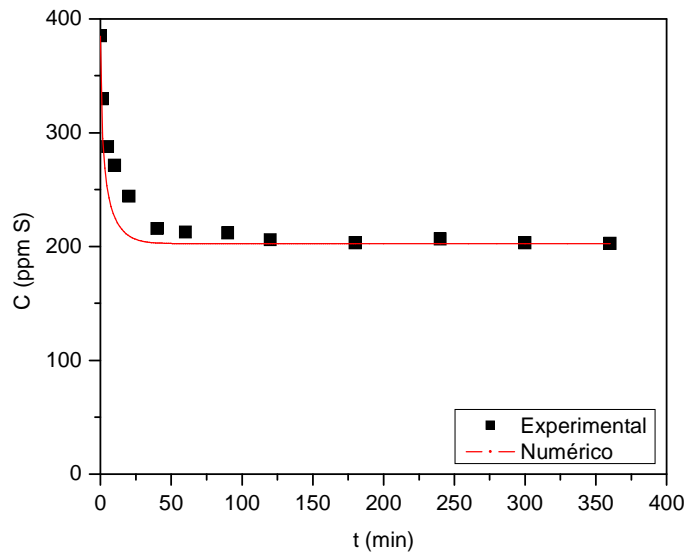


Figura V.34 - Dados experimentais e numéricos para a cinética de adsorção do enxofre em batelada.

### V.3.2 Coluna de Adsorção em Leito Fixo

As corridas experimentais de adsorção (**A**, **B**, **C** e **D**) na coluna de leito fixo, empregando-se como alimentação a gasolina sintética com olefina e como leito adsorvedor o pelet da zeólita *CuY1*, foram simuladas utilizando o programa computacional desenvolvido conforme modelo matemático descrito no capítulo IV. Os dados de entrada e os parâmetros do modelo aplicados em cada situação no programa encontram-se na Tabela (V.20).

Tabela V.20 - Dados de entrada e parâmetros do modelo para todas as curvas de ruptura.

<b>Parâmetros do Experimento</b>	<b>Corrida A</b>	<b>Corrida B</b>	<b>Corrida C</b>	<b>Corrida D</b>
Comprimento da coluna, $L$ [cm]	39,0	39,3	40,0	40,0
Diâmetro da coluna, $D_L$ [cm]	1,1	1,1	1,1	1,1
Conc. na entrada, $C_{A^0}$ [ppm S]	1008,43	942,45	401,15	390,0
Vazão de entrada, $Q$ [mL/min]	3,6	1,8	3,6	1,8
Porosidade do leito, $\varepsilon_b$	0,632	0,623	0,639	0,641
Porosidade da partícula, $\varepsilon_p$	0,452	0,452	0,452	0,452
Massa esp. do fluido, $\rho_l$ [g/mL]	0,7599	0,7599	0,7599	0,7599
Massa esp. do sólido, $\rho_s$ [g/L]	2317	2317	2317	2317
Viscosidade do fluido, $\mu_m$ [g/cm.min]	0,354	0,354	0,354	0,354
<b>Parâmetros de Transporte</b>				
Difusividade molecular, $D_{Am}$ [cm <sup>2</sup> /min]	0,0016	0,0016	0,0016	0,0016
Coef. transf. massa int., $k_i$ [cm/min]	0,1001	0,1001	0,1001	0,1001
Coef. transf. massa ext., $k_e$ [cm/min]	0,9859	0,9696	0,9861	0,9600
Coef. global transf. massa, $K_L$ [cm/min]	0,0432	0,0432	0,0432	0,0432
Esfericidade, $\psi$	0,83	0,83	0,83	0,83
Coef. dispersão axial, $D_l$ [cm <sup>2</sup> /min]	2,6419	1,3472	2,6429	1,3482
<b>Parâmetros do Programa</b>				
Número de volumes de controle	80	80	80	80
Passo de tempo, [min]	0,01	0,01	0,01	0,01
Número total de iterações no tempo	6001	9001	12001	18001

As curvas de rupturas construídas a partir dos resultados experimentais e numéricos são apresentadas na Figura (V.35), sendo a Figura (V.35a) relativa aos dados da corrida **A**, a Figura (V.35b), da corrida **B**, a Figura (V.35c), da corrida **C** e a Figura (V.35d), da corrida **D**. Verifica-se que em todos os casos os resultados numéricos apresentam boa concordância com os resultados experimentais. Os menores desvios médios entre os dados, de 4 e 4,3 %, resultaram nas corridas **A** e **C**, respectivamente, e os maiores de 18,2 %, para a corrida **B**, e 10,9 %, para a corrida **D**. Estes resultados indicam que o modelo matemático proposto descreve

com boa concordância o comportamento da adsorção em coluna de leito fixo, sendo que o mesmo revelou-se mais preciso para maiores vazões de alimentação.

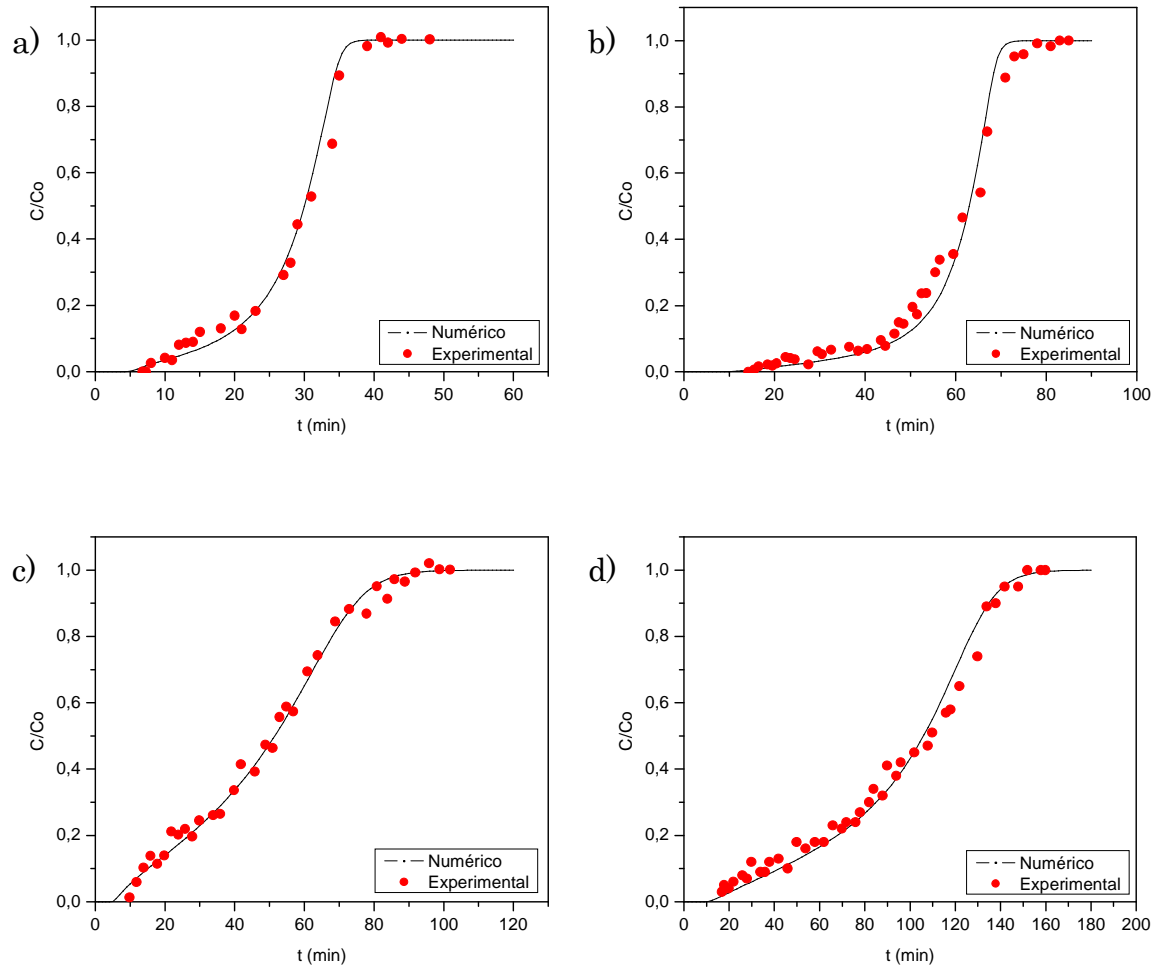


Figura V.35 - Resultados experimentais e numéricos das curvas de adsorção em leito fixo. a) corrida A, b) corrida B, c) corrida C e d) corrida D.

Analisando-se os efeitos dos parâmetros envolvidos na determinação das curvas de ruptura, nota-se que o coeficiente de transferência de massa interno contribui significativamente na determinação do coeficiente global de transferência de massa, sendo que a influência do coeficiente de transferência de massa externo é praticamente desprezível, com relação a do coeficiente de transferência de massa interno.

Observa-se também que a alteração da vazão de alimentação na faixa estudada, a qual afeta diretamente o coeficiente de transferência de massa externo, não modificou significativamente o coeficiente global de transferência de massa, concordando com os resultados experimentais obtidos. Isto novamente comprova que a resistência externa à transferência de massa é praticamente desprezível com relação à resistência interna à transferência de massa.

# *CAPÍTULO VI*

## VI CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A troca catiônica do sódio presente na zeólita *NaY* com o cobre por dois procedimentos diferentes utilizando sais de cobre (I) e cobre (II) permitiu a síntese de dois adsorventes de composição e estruturas diferentes. O adsorvente *CuY1* trocado com sal de cobre (II) e posterior redução incorporou, segundo análise química, 8,2 % de cobre, correspondendo a uma CTC de 66 %. O adsorvente *CuY2* trocado com sal de cobre (I) apresentou um valor de CTC acima do teórico (111 %), pois a análise química no volume da amostra detectou 27,5 % de cobre.

Conforme os perfis obtidos através de XPS, DRS, TPR e DRX, a amostra de *CuY1* parece apresentar um ambiente químico mais ordenado cujo parâmetro de Auger indicou predominância de espécies  $Cu^{1+}$  em concordância com o espectro de DRS, que apresentou uma única banda de maior deslocamento na região UV próximo ao visível e também um único pico de redução no perfil do TPR. O DRX mostrou uma estrutura cristalina preservada típica de zeólitas *Y*, indicando uma boa distribuição do cobre e ausência de cristais na estrutura. Nas micrografias do MEV também não se observam modificações da estrutura morfológica com

relação ao precursor. A incorporação do cobre provocou uma diminuição de 9,4 % da área superficial e volume de microporos obtidos pela adsorção BET. A mudança na coloração e no estado de oxidação registrados na análise de XPS indicaram a instabilidade do adsorvente em contato com o meio ambiente.

Na amostra *CuY2*, além de alta concentração de cobre, foram encontrados cloretos que diminuíram pronunciadamente a área BET e o volume de microporos. Os resultados do XPS indicaram a presença de espécies de  $Cu^{2+}$  e  $Cu^{1+}$  e a ausência de  $Cu^0$ , em concordância com os resultados do TPR, que apresentaram dois picos de redução para ambos os estados de oxidação, e do DRS, com várias bandas de absorção de baixa intensidade, sendo a mais representativa na região do visível atribuída às espécies de  $Cu^{2+}$ . Além disso, o banco de dados do DRX detectou oxicloretos de cobre na estrutura cristalina. Desta forma, as cavidades da estrutura da zeólita podem estar obstruídas e as mesmas podem comprometer o processo de adsorção diminuindo assim a sua capacidade.

Estudos preliminares de adsorção em batelada à temperatura ambiente com os adsorventes em pó *CuY1* e *CuY2* indicaram que o tolueno afeta a capacidade de adsorção do tiofeno e a sua presença na composição da gasolina diminui o desempenho dos adsorventes, ao contrário do octano e do ciclohexano, que apresentaram menor interferência. Os adsorventes trocados com cobre mostraram maior capacidade de adsorção do tiofeno diluído em ciclohexano quando comparados com o adsorvente precursor. O adsorvente *CuY1* apresentou melhor desempenho que o *CuY2* na adsorção do tiofeno em gasolina sintética sem olefina.

Foi escolhida a amostra *CuY1* como adsorvente indicado para o estudo de adsorção em batelada e em colunas de leito fixo por apresentar maior capacidade de adsorção, uma estrutura cristalina e morfológica uniforme e predominância de espécies  $Cu^{1+}$  conhecidas por aumentar a adsorção do tiofeno através das ligações de complexação  $\pi$ . As capacidades de adsorção do tiofeno em gasolina sintética contendo olefina, obtidas utilizando-se o pelet do adsorvente, foram maiores do

que as capacidades obtidas com o mesmo adsorvente em pó e sem a presença da olefina na composição da gasolina.

Curvas de ruptura em coluna de leito fixo para a gasolina sintética com olefina utilizando o pelet do adsorvente *CuYI* foram obtidas para duas vazões de alimentação, 3,6 e 1,8 mL/min, e duas concentrações, 1000 e 400 ppm de enxofre, aproximadamente. A maior concentração de alimentação de enxofre aumentou a capacidade máxima de adsorção do leito e a variação da vazão de entrada na coluna, no intervalo escolhido, não modificou apreciavelmente a capacidade de adsorção do leito. A saturação do leito foi acompanhada de mudança na coloração e na temperatura dos pelets. A cor final escura do pelet pode estar relacionada à formação de complexos de cobre com o tiofeno e a elevação da temperatura, com o calor liberado devido ao processo exotérmico.

Testes de regeneração do leito adsorvedor também foram realizados alterando o equilíbrio térmico do sistema. Dentre as três condições diferentes de secagem dos pelets testadas (em estufa, em rota vapor e em temperatura ambiente), antes de realizar o tratamento em mufla, a secagem em temperatura ambiente mostrou visualmente melhor resultado, pois o adsorvente recuperou a cor azul clara inicial. Com o adsorvente assim recuperado, novas corridas de adsorção comprovaram uma regeneração em torno de 90 %.

Foi desenvolvida a modelagem matemática da cinética de adsorção em batelada, bem como em coluna de leito fixo, utilizando o modelo agrupado de difusão no poro. Estas modelagens foram implementadas em um programa computacional para fins de simulação numérica destes processos. Os parâmetros de equilíbrio e cinéticos de adsorção do enxofre obtidos nos experimentos em batelada utilizando o pelet do adsorvente *CuYI*, junto com os coeficientes de transferência de massa calculados a partir de correlações empíricas, foram usados nos modelos para reproduzir os experimentos em leito fixo. Os resultados da simulação usando o modelo aplicado ao leito fixo foram comparados com os resultados experimentais apresentando muito boa concordância. Desta forma pode-se concluir que a isoterma de Langmuir-Freundlich e as equações na fase

líquida e sólida do modelo agrupado de difusão no poro conseguem descrever com boa precisão o comportamento do equilíbrio de adsorção do enxofre, a difusão na partícula e o processo de adsorção na coluna de leito fixo, utilizando o adsorvente *CuY1*.

Considerando-se os resultados obtidos neste trabalho, visando complementar e continuar esta investigação, são apresentadas as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- Avaliar o desempenho de adsorção do enxofre em batelada e em leito fixo utilizando o adsorvente *CuY1* e *CuY2*, para diferentes temperaturas de operação.
- Implementar a redução do  $Cu^{2+}$  para  $Cu^{1+}$  do adsorvente *CuY1 in situ* dentro da coluna para evitar possíveis perdas por oxidação do cobre.
- Testar o comportamento e a capacidade de adsorção do enxofre no adsorvente *CuY1* com outros solventes constituintes da gasolina e com uma gasolina comercial.
- Determinar a seletividade da olefina com relação aos compostos da gasolina utilizando o adsorvente *CuY1*.
- Sintetizar novos adsorventes zeolíticos trocados com metais de transição utilizando métodos de troca iônica em fase vapor ou em fase sólida, para aumentar a capacidade de troca catiônica.
- Desenvolver modelos matemáticos mais robustos para a difusão na partícula, considerando, por exemplo, a difusão nos microporos e a taxa da pseudo-reação de adsorção, permitindo assim avaliar outros coeficientes de transportes.



# REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BABICH, I. V. and MOULIJN, J. A. *Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review*. Fuel, 82; 607 – 631; 2003.
- BARRET, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. *The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances*. J. Am. Chem. Soc.; 73; 373 – 380; 1951.
- BARROS, A. L. *Uso de zeólitas Zn-Y como adsorventes para a remoção de enxofre da gasolina*. Dissertação de mestrado. UFPE; Recife – PE; 2002.
- BARROS, M. A. S. D.; ZOLA, A. S.; ARROYO, P. A.; SOUZA-AGUIAR, E. F.; TAVARES, C. R. G. *Binary Ion Exchange of Metal Ions in Y and X Zeolites*. Braz. J. Chem. Eng.; 20(4); 413 – 421; 2003.
- BHANDARI, V. M.; KO, C. H.; PARK, J. G., HAN, S. S.; CHO, S. H.; KIM, J. N. *Desulfurization of Diesel Using Ion-Exchanged Zeolites*. Chem. Eng. Sci.; 61; 2599 – 2608; 2006.
- BOLIS, V.; MAGGIORINI, S.; MEDA, L.; D'ACAPITO, F.; TURNES PALOMINO, G.; BORDIGA, S.; LAMBERTI, C. *X-ray Photoelectron Spectroscopy and X-ray Absorption Near Edge Structure Study of Copper Sites Hosted at the Internal Surface of ZSM-5 Zeolite: A Comparison with Quantitative and Energetic Data on the CO and NH<sub>3</sub> Adsorption*. J. Chem. Phys.; 113(20); 9248 – 9261; 2000.
- BRECK, D. W. *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use*. John Wiley & Sons; New York; NY; 1974.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. J. Amer. Chem. Soc.; 60; 309 – 319; 1938.
- BULÁNEK, R.; WICHTERLOVÁ, B.; SOBALÍK, Z.; TICHÝ, J. *Reducibility and Oxidation Activity of Cu ions in Zeolites Effect of Cu ion Coordination and Zeolite Framework Composition*. Appl. Catal. B: Environ., 31; 13 – 25; 2001.

- BUTT, J. B. *Reaction Kinetics and Reactor Design*. Prentice-Hall: Englewood Cliffs; NJ; 1980.
- CAPECE, F. M.; DI CASTRO, V.; FURLANI, C.; MATTOGNO, G.; FRAGALE, C.; GARGANO, M.; ROSSI, M. “*Copper Chromite*” Catalysts: XPS Structure and Correlation with Catalytic Activity. *J. Elect. Spect. Rel. Phen.*; 27; 119 – 128; 1982.
- CERUTTI, E. L. *Separação de Compostos Petroquímicos em Unidades de Leito Móvel Simulado*. Dissertação de mestrado. UFSC; Florianópolis – SC; 2003.
- CLERICUCI, G.; BARBOSA, C. M. B.; SOUZA-AGUIAR, E. F.; MEDINA, N. *Estudo de Adsorventes Zeolíticos Contendo Zinco para Remoção de Enxofre na Mistura 2-Propanotiol/Hexano*. Anais 2º P & D em Petróleo e Gás; Rio de Janeiro-RJ; 2003.
- DAVIS, M. E. *Zeolites and Molecular Sieves: Not Just Ordinary Catalysts*. *Ind. Eng. Chem. Res.*; 30; 1675 – 1683; 1991.
- DELABIE, A.; PIERLOOT, K.; GROOHAERT, M. H.; WECKHUYSEN, B. M.; SCHOONHEYDT, R. A. *Study of the Coordination of Cu<sup>2+</sup> in Zeolite Y: Interaction with Water and Ammonia*. *Microporous and Mesoporous Materials*; 37; 209 – 222; 2000.
- DELANNAY, F. *Characterization of Heterogeneous Catalysts*. Marcel Dekker Inc.; New York; 1984.
- FERNANDES, C. P. *Caracterização morfotopológica de espaços porosos: reconstituição multiescala e simulação de processos de invasão de fluidos não-molhantes*. Tese de doutorado. UFSC; Florianópolis – SC; 1994.
- FROMENT, G. F.; BISCHOFF, K. B. *Chemical Reactor Analysis and Design*. 2 ed.; New York; John Wiley & Sons; 1990.
- GERVASINI, A.; PICCIAU, C.; AUROUX, A. *Characterization of Copper-exchanged ZSM-5 and ETS-10 Catalysts with Low and High Degrees of Exchange*. *Micropor. Mesopor. Mater.*; 35 – 36; 457 – 469; 2000.
- GLUECKAUF, E. *Formula for diffusion into sphere and their application to chromatography*. *Trans. Faraday Soc.*; 51; 1540 – 1551; 1955.

- GREENWOOD, G.; KIDD, D.; GISLASON, J.; SLATER, P. *Sulfur Removal from Gasoline and Diesel: Reaching Low levels Without Sacrificing Fuel Quality or Quantity*. 17<sup>th</sup> World Petroleum Congress; RJ-Brazil: CD-ROM; 2002.
- GREGG, S. J.; SING, K. S. W. *Adsorption, surface area and porosity*. 2ed.; Academic Press; London; 1982.
- HÄNDLE, F. *Extrusion in Ceramics (Engineering Materials and Processes)*. 1ed; Springer; Berlín, 2007.
- HART DOWNSTREAM ENERGY SERVICES. <http://www.hartenergyconferences.com>
- HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. J. and YANG, R. T. *Desulfurization of Liquid Fuels by Adsorption via  $\pi$ -Complexation with Cu(I)-Y and Ag-Y Zeolites*. Ind. Eng. Chem. Res; 42; 123-129; 2003.
- HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. J.; YANG, F. H.; QI, G.; YANG, R. T. *Desulfurization of Transportation Fuels by  $\pi$ -Complexation Sorbents: Cu(I)-, Ni(II)-, and Zn(II)-zeolites*. Appl. Catal. B: Environ.; 56; 111 – 126; 2005.
- HORVATH, G.; KAWAZOE, K. *Method for Calculation of Effective Pore Size Distribution in Molecular Sieve Carbon*. J. Chem. Eng. Jpn.; 16; 470 – 475; 1983.
- HUANG, H. Y.; PADIN, J.; YANG, R. T. *Comparison of  $\pi$ -Complexations of Ethylene and Carbon Monoxide and Cu<sup>+</sup> and Ag<sup>+</sup>*. Ind. Eng. Chem. Res.; 38; 2720; 1998.
- HUANG, H. Y.; PADIN, J.; YANG, R. T. *Anion and Cation Effects on Olefin Adsorption on Silver and Copper Halides: Ab Initio Effective Core Potential Study of  $\pi$ -Complexation*. J. Phys. Chem. B; 103; 3206; 1999.
- INTERNATIONAL CHEMICAL SAFETY CARDS (ICSCs) -  
<http://www.ilo.org/public/english/protection/safework/cis/products/icsc/>.
- JARAYAMAN, A.; YANG, R. T.; MUNSON, C. L.; CHINN, D. *Deactivation of  $\pi$ -Complexation Adsorbents by Hydrogen and Rejuvenation by Oxidation*. Ind. Eng. Chem. Res.; 40; 4370; 2001.

- KÄRGER, J.; RUTHVEN, D. M. *Diffusion in Zeolites and other Microporous Solids*. Ed. R. W. Rousseau; John Wiley & Sons; New York; NY; 1992.
- KING, C. J. *Separation processes based on reversible chemical complexation, In Handbook of Separation Process Technology*. Ed. R. W. Rousseau; John Wiley & Sons; New York; NY; 1987.
- KING, D. L.; FAZ, C.; FLYNN, T. *Desulfurization of Gasoline Feedstocks for Application in Fuel Reforming*; SAE Paper 2000-01-0002; Society of Automotive Engineers; Detroit, MI, 2000.
- KING, D. L.; LI, L. *Some Aspects of Copper-Exchanged Zeolite Y Chemistry in the Removal of Sulfur Components from Hydrocarbon Streams*. Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.; 50; 436 – 438; 2005.
- KING, D. L.; LI, L. *Removal of Sulfur Components from Low Sulfur Gasoline Using Copper Exchanged Zeolite Y at Ambient Temperature*. Catalysis Today; 116; 526 – 529; 2006.
- KING, D. L.; FAZ, C. *Desulfurization of Tier 2 Gasoline by Divalent Copper-Exchanged Zeolite Y*. Applied Catalysis A: Gen. 311; 58 – 65; 2006.
- KOPAÇ, T. *Non-isobaric adsorption analysis of SO<sub>2</sub> on molecular sieve 13X and activated carbon by dynamic technique*. Chem. Eng. and Proc., 38; 45 – 53; 1999.
- LANÇAS, F. *Cromatografia em Fase Gasosa*. Ed. Acta; São Carlos; SP; 1993.
- LEE, S. H. D.; KUMAR, R.; KRUMPELT, M. *Sulfur removal from diesel fuel-contaminated methanol*. Sep. and Purif. Tech.; 26; 247 – 258; 2002.
- LEE, S. Y.; METTLACH, N.; NGUYEN, N.; SUN, Y. M.; WHITE, J. M. *Copper Oxide Reduction through Vacuum Annealing*. Appl. Surf. Sci.; 206; 102 – 109; 2003.
- LI, Z.; XIE, K.; SLADE, R.C.T. *High Selective Catalyst CuCl/MCM-41 for Oxidative Carbonylation of Methanol to Dimethyl Carbonate*. Appl. Catal.; 209; 85 – 95; 2001.

- LI, Y; YANG, F. H.; QI, G.; YANG, R. T. *Effects of Oxygenates and Moisture on Adsorptive Desulfurization of Liquid Fuels with Cu(DY Zeolite*. Catalysis Today; 116; 512 – 518; 2006.
- LUKCHIS, G. M. *Adsorption Systems*. Chemical Engineering; June; 1973.
- LUNA, F. J.; *Modificação de Zeólitas para uso em Catálise*. Quim. Nova; 24(6); 885 – 892; 2001.
- LUSIS, M. A.; RATCLIFF, G. A. *Diffusion in Binary Liquid Mixtures at Infinite Dilution*. Can. J. Chem. Eng.; v46; 385 – 387; 1968.
- MA, X.; SAKANISHI, K.; MOCHIDA, I. *Hydrodesulfurization reactivities of various sulfur compounds in diesel fuel*. Ind. Eng. Chem. Res.; 33; 218 – 222; 1994.
- MA, X.; SCHOBERT, H. H. *Molecular simulation on hydrodesulfurization of thiophenic compounds over MoS<sub>2</sub> using ZINDO*. J. Mol. Catal. A: Chem.; 160; 409 – 427; 2000.
- MA, X.; SUN, L.; SONG, C. *A new approach to deep desulfurization of gasoline, diesel fuel and jet fuel by selective adsorption for ultra-clean fuels and for fuel cell applications*. Catalysis Today; 77; 107 – 116; 2002.
- MALISKA, C. R. *Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional*. Brasil; LTC – Livros Técnicos e Científicos S. A.; 1995.
- MARRA, W.D. *Adsorção de Xilenos sobre Zeólita Y em Leito Fixo: Interpretação de Curvas Breakthrough*. UFSCar; Dissertação de Mestrado; 83p; 1991.
- MASTERSIZER 2000, Catálogo. <http://www.malvern.com/ms2000>.
- MIKHAIL, S.; ZAKI, T.; KHALIL, L. *Desulfurization by an economically adsorption technique*. Applied Catalysis A: Gen. 227; 265 – 278; 2002.
- MORBIDELLI, M.; SERVIDA, A.; STORTI, G.; CARRÀ, S. *Simulation of Multicomponent Adsorption Beds. Model Analysis and Numerical Solution*. Ind. Eng. Chem. Fundam.; v. 21; 123 – 131; 1982.

- MORETTI, G.; DOSSI, C.; FUSI, A.; RECCHIA, S.; PSARO, R. *A Comparison between Cu-ZSM-5, Cu-S-1 and Cu-mesoporous Silica-alumina as Catalysts for NO Decomposition*. Appl. Catal. B: Environ.; 20; 67 – 73; 1999.
- NAVARRO, M.L.M.; CHIARO, S.S.X.; PINTO, R.R.C.; ARROYO, P.A.; SOUZA, A.A.U.; GUELLI U. SOUZA, S.M.A. *Caracterização de Zeólitas Trocadas com Cobre aplicadas na Remoção de Compostos de Enxofre presentes na Gasolina*. Tecnología limpia para el aprovechamiento de olefinas ligeras; Alicante – Espana; CYTED; Cap. 13; 1; 232 – 246; 2004.
- OLIVEIRA, A. M.; PERGHER, S. B.; MORO, C. C.; BAIBICH, I. M. *Decomposição do NO sobre Cu Suportado em Zeólitas*. Quim. Nova; 27(2); 226 – 230; 2004.
- PADIN, J.; YANG, R. T. *New Sorbents for Olefin-Paraffin Separations by Adsorption via  $\pi$ -Complexation: Synthesis and Effects of Substrates*. Chem. Eng. Sci.; 55; 2607; 2000.
- PADIN, J.; YANG, R. T; MUNSON, C. L. *New Sorbents for Olefin-Paraffin Separations and Olefin Purification for C4 Hydrocarbons*. Ind. Eng. Chem. Res.; 38; 3614; 1999.
- PALOMINO, G. T; BORDIGA, S.; ZECCHINA, A. *XRD, XAS, and IR Characterization of Copper-Exchanged Y Zeolite*. J. Phys. Chem. B; 104; 8641 – 8651; 2000.
- POELS, E. K.; VAN BEEK, W. P.; DEN HOED, W.; VISSER, C. *Deactivation of fixed-bed nickel hydrogenation catalysts by sulfur*. Fuel; 74; 12; 1800 – 1805; 1995.
- POLING, B.E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. *The properties of gases and liquids*. 5. ed.; New York; McGraw-Hill; 2001.
- PORTARIA ANP N° 309 - 27/12/2001 - DOU 28/12/2001 - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – [http://www.anp.gov.br/petro/legis\\_qualidade.asp](http://www.anp.gov.br/petro/legis_qualidade.asp).
- PRALIAUD, H.; MIKHAILENKO, S.; CHAJAR, Z.; PRIMET, M. *Surface and Bulk Properties of Cu-ZSM-5 and Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Solids During Redox Treatments. Correlation with the Selective Reduction of Nitric Oxide by Hydrocarbons* Appl. Catal. B: Environ.; 16(4); 359 – 374; 1998.

- RAO, R.S.; BAKER, T.K.; VANNICE, A. *Furfural Hydrogenation Over Carbon-supported Copper*. Catal. Letters; 60; 51 – 57; 1999.
- REGE, S. U.; PADIN, J.; R.; YANG, R. T. *Olefin-Paraffin Separations by Adsorption: Equilibrium Separation by  $\pi$ -Complexation vs Kinetic Separation*. AIChE J.; 44; 799; 1998.
- ROMAND, M.; ROUBIN, M.; DELOUME, J. P. *Esca Studies of Some Copper and Silver Selenides*. J. Elect. Spect. Rel. Phen.; 13; 229 – 242; 1978.
- RUTHVEN, D. M. *Encyclopedia of Separation Technology, A Kirk-Othmer Encyclopedia*. 1<sup>st</sup> Ed.; John Wiley & Sons; New York; 1997.
- SALEM, A. S. H. *Naphtha Desulfurization by Adsorption*. Ind. Eng. Chem. Res., 33; 336 – 340; 1994.
- SALEM, A. S. H.; HAMID, H. S. *Removal of Sulfur Compounds from Naphtha Solutions Using Solid Adsorbents*. Chem. Eng. Tech.; 20; 342; 1997.
- SANTACESARIA E.; MORBIDELLI M.; DANISE P.; MERCENARI M.; CARRÀ S. *Separation of Xylenes on Y Zeolites. 1. Determination of the Adsorption Equilibrium Parameters, Selectivities, and Mass Transfer Coefficients through Finite Bath Experiments*. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.; 21; 440 – 445; 1982a.
- SANTACESARIA, E.; MORBIDELLI, M.; SERVIDA, A.; STORTI, G.; CARRÀ, S. *Separation of Xylenes on Y Zeolites. 2. Breakthrough Curves and their Interpretation*. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.; v 21; 446 – 451; 1982b.
- SEXTON, B. A.; SMITH, T. D.; SANDERS, J. V. *Characterization of Copper-Exchanged Na-A, X and Y Zeolites with X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Transmission Electron Microscopy*. J. Elect. Spect. Rel. Phen.; 35; 21 – 43; 1985.
- SHERRY, H. S.; *The Ion-Exchange Properties of Zeolites. I. Univalent Ion Exchange in Synthetic Faujasite*. J. Phys. Chem.; 70; 1158 – 1168; 1966.
- SHIBATA, W.; SEFF, K. *Pb<sup>2+</sup> Exchange Isotherms for Zeolite Na-X at pH 5, 6 and 7*. Zeolites; 19(1); 87 – 89; 1997.

- SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. *Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity*. Pure Appl. Chem.; 57; 603 – 619; 1985.
- SONG, C. and MA, X. *New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization*. Appl. Catal. B: Environ., 41; 207 – 238; 2003.
- TAKAHASHI, A.; YANG, F. H.; YANG, R. T. *Aromatics/Aliphatics Separation by Adsorption: New Sorbents for Selective Aromatics Adsorption by  $\pi$ -Complexation*. Ind. Eng. Chem. Res.; 39; 3856; 2000.
- TAKAHASHI, A.; YANG, R. T.; MUNSON, C. L.; CHINN, D. *Cu(I)-Y Zeolite as a Superior Adsorbent for Diene/Olefin Separation*. Langmuir; 17; 8405; 2001.
- TAKAHASHI, A.; YANG, R. T. *New Adsorbents for Purification: Selective Removal of Aromatics*. AIChE J.; 07; 48; 1457 – 1468; 2002.
- TAKAHASHI, A.; YANG, F. H.; YANG, R. T. *New Sorbents for Desulfurization by  $\pi$ -Complexation: Thiophene/Benzene Adsorption*. Ind. Eng. Chem. Res., 41; 2487 – 2496; 2002.
- TEIXEIRA, V.G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. *Principais Métodos de Caracterização da Porosidade de Resinas à Base de Divinilbenzeno*. Quim. Nova; 24; 6; 2001.
- TONDEUR, D.; GORIUS, A.; BAILLY, M. *Dynamics of fixed bed adsorbers*. Nato ASI Adsorption: Science & Technology; Vimeiro, Portugal; July; 1988.
- URQUIETA-GONZÁLEZ, E.A.; MARTINS, L.; PEGUIN, R.P.S.; BATISTA, M.S. *Identification of Extra-Framework Species on Fe/ZSM-5 and Cu/ZSN-5 Catalysts Typical Microporous Molecular Sieves with Zeolite Structure*. Mater. Res.; 5(3); 321 – 327; 2002.



- WANG, X.; CHEN, H.; SACHTLER, W.M.H. *Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> by Hydrocarbons Over Co/ZSM-5 Catalysts Prepared with Different Methods*. Appl. Catal. B: Environ.; 26(4); 227 – 239; 2000.
- WEITKAMP, J.; SCHWARK, M.; ERNEST, S. *Removal of Thiophene Impurities from Benzene by Selective Adsorption in Zeolite ZSM-5*. J. Chem. Soc.; Chem. Commun.; 1133; 1991.
- YANG, R. T. *Adsorbents: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons; New York; NY; 2003.
- YANG, R. T.; HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. J.; YANG, F. H. *Desulfurization of Transportation Fuels with Zeolites under Ambient Conditions*. Science; 301; 79 – 81; 2003.
- YANG, R. T.; TAKAHASHI, A.; YANG, F. H. *New Sorbents for Desulfurization of Liquid Fuels by  $\pi$ -Complexation*. Ind. Eng. Chem. Res., 40; 6236 – 6239; 2001.

# 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](#)