

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

José Edilson Neves

**REDUÇÃO DO TEOR DE ENXOFRE DE GASOLINAS SINTÉTICAS
ATRAVÉS DO PROCESSO DE ADSORÇÃO UTILIZANDO PENEIRAS
MESOPOROSAS MCM-41**

Dissertação de Mestrado

CAMPINA GRANDE – PARAÍBA
2003

José Edilson Neves

**REDUÇÃO DO TEOR DE ENXOFRE DE GASOLINAS SINTÉTICAS
ATRAVÉS DO PROCESSO DE ADSORÇÃO UTILIZANDO PENEIRAS
MESOPOROSAS MCM-41**

Dissertação apresentada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Operações e Processos.

ORIENTADORES: Prof^ª. Odelsia Leonor Sánchez de Alsina, Dra. e Prof^ª. Maria Wilma N. C. Carvalho, Dra.



N499r Neves, Jose Edison
 Reducao do teor de enxofre de gasolinas sinteticas
 atraves do processo de adsorcao utilizando peneiras
 mesoporosas MCM-41 / Jose Edison Neves. - Campina Grande,
 2003.
 76 f.

 Dissertacao (Mestrado em Engenharia Quimica) -
 Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciencias
 e Tecnologia.

 1. Adsorcao 2. Combustiveis 3. Dessulfurizacao 4.
 Dissertacao - Engenharia Quimica I. Alsina, Odelsia Leonor
 Sanchez de II. Carvalho, Maria Wilma Nunes Cordeiro III.
 Universidade Federal de Campina Grande - Campina Grande
 (PB)

CDU 544.723.2(043)

José Edílson Neves

**REDUÇÃO DO TEOR DE ENXOFRE DE GASOLINAS SINTÉTICAS
ATRAVÉS DO PROCESSO DE ADSORÇÃO UTILIZANDO PENEIRAS
MESOPOROSAS MCM-41**

Esta dissertação foi avaliada segundo as normas do **Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Química** da Universidade Federal de Campina Grande.

Campina Grande, 10 de Setembro de 2003.

BANCA EXAMINADORA



Prof^a. ODELSIA LEONOR SÁNCHEZ DE ALSINA, Dra.
ORIENTADORA, UFCG



Prof^a. MARIA WILMA N. C. CARVALHO, Dra.
ORIENTADORA, UFCG



Prof. RAMDAYAL SWARNAKAR, Dr.
EXAMINADOR INTERNO, UFCG



Prof^a. CELMY MARIA BEZERRA DE MENEZES
BARBOSA, Dra.
EXAMINADORA EXTERNA, UFPE

Dedico este trabalho à memória de meu pai, Heleno José das Neves e a minha mãe, Sebastiana Maria das Neves que na sua simplicidade, mesmo em momentos difíceis, foram responsáveis pela minha formação profissional.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela sua grande misericórdia ao me conceder força e sabedoria para o cumprimento dessa árdua tarefa;

À Agência Nacional de Petróleo pelo apoio financeiro para realização desse trabalho;

Aos meus orientadores: Prof^ª Dra. Odelsia Leonor Sánchez de Alsina e Prof^ª. Dra. Maria Wilma N. C. Carvalho pela compreensão, amizade, sinceridade e confiança bem como pelos ensinamentos concedidos;

Aos coordenadores do curso de pós-graduação em Engenharia Química: Prof. Dr. Luis Gonzaga Sales Vasconcelos e Prof. Dr. Romildo Pereira Brito pela oportunidade de realização do Mestrado;

Aos professores que contribuíram com a minha formação;

À secretaria do curso de pós-graduação em Engenharia Química (D. Maria José e Maricé) pelo apoio e atenção;

A minha família (irmã, mãe e cunhado) que num momento de recomeço de minha vida, me ofereceu condições físicas e psicológicas para o cumprimento da minha meta. Em especial à minha irmã Gorete que fez a revisão gramatical do texto;

A minha querida noiva, Débora, pelo apoio e incentivo nas dificuldades e também pelas orientações na escrita e crítica realizada;

A todos que direta ou indiretamente foram essenciais para realização dessa pesquisa, em especial ao meu amigo Marcus Vinicius Lia Fook e a Professora Celmy Maria B. de Menezes.

RESUMO

A presença de compostos de enxofre tanto nas cargas de petróleo bruto quanto em algumas frações obtidas nos processamentos e o crescente rigor nas legislações ambientais têm exigido a busca de novas tecnologias para redução do teor de enxofre nos combustíveis obtidos nos processos de refino. As tecnologias convencionais (hidrotratamentos) utilizadas atualmente para este fim envolvem custos altos, instalações complexas e uso de catalisadores sofisticados. As projeções nacionais e internacionais para a concentração de enxofre nos combustíveis automotivos apontam para um nível muito baixo, próximo de zero a curto, médio e longo prazo dependendo do local. Esse nível representa uma redução muita grande e um patamar dificilmente atingido com a tecnologia convencional, pois requer uma dessulfurização muito acentuada, isto é, mais de 95% de conversão. Recentemente, propostas têm aparecido visando à remoção adicional de enxofre na gasolina por intermédio de processos de adsorção. Tais processos são muito menos complexos do que os hidrotratamentos convencionais e partem do princípio de que adsorventes específicos são capazes de seletivamente capturarem compostos como tióis (mercaptans), tiofenos e benzotiofenos, ainda presentes nas correntes efluentes dos sistemas de dessulfurização. Neste trabalho foi utilizada a peneira molecular MCM-41 como material adsorvente e um combustível sintético (ciclohexeno/propanotiol). A peneira molecular MCM-41 foi sintetizada à temperatura ambiente, caracterizada através das técnicas Difração de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura e Adsorção/Dessorção de Nitrogênio. Depois de obtida a fase desejada (MCM-41), foram desenvolvidos testes cinéticos e de equilíbrio em um sistema de banho finito com o objetivo de estudar a redução do teor de enxofre da gasolina sintética. Os resultados mostraram uma baixa relação quantidade de adsorvente/volume de solução tratada, quando comparada com valores obtidos em sistemas tendo zeólitas naturais como adsorventes. Por outro lado constatou-se a necessidade de ativação da MCM-41 através da inserção de sítios metálicos já que durante o processo adsortivo tanto o propanotiol (contaminante com enxofre) quanto o ciclohexeno (representação típica das frações leves da gasolina) foram adsorvidos.

Palavras Chaves: MCM-41, Dessulfurização, Combustíveis, Adsorção, Mercaptans.

ABSTRACT

The presence of sulfur containing compounds in the feeds of crude oil in some petroleum fractions obtained by their processing and the increasing environmental constraints have demanded the search for new technologies to reduce the sulfur contents in the fuels produced by these refining processes. The conventional hydrotreating technologies used at present for this purpose involve high costs, complex facilities and uses sophisticated catalysts. The national and international projections for the sulfur contents in transportation fuels, are going to be at the levels close of zero in short, medium and long period depending on the place. These levels represent a big reduction and a will be attained with much difficulty with the conventional technology, because it needs a deep desulfurization, that means a more than 95% of conversion. Recently, proposals have appeared for the additional removal of sulfur contents in the gasoline through the processes of adsorption. Such processes are less complex than the conventional hydrotreating and are based on the ability of a specific adsorbente to selectively adsorb sulfur compound as tióis (mercaptans), tiofenos and benzotiofenos which are present in the refinery streams. In the present study MCM-41 was used as adsorbente material and a cyclohexene/mercaptan as synthetic fuel. The MCM-41 was synthesized at ambient temperature and characterized by X-ray powder diffraction, scanning electron Microscopy and N₂ Adsorption-desorption techniques. After obtaining the desired MCM-41, kinetic tests were carried out in system of a finite bath with the objective of studying the reduction of the sulfur contents of the synthetic gasoline. The results showed a low relationship for adsorbente quantity / treated solution volume, when compared with obtained values observed for system of natural zeolite as adsorbente. On the other hand the need of activation of MCM-41 by inserting metallic sites is suggested because during the adsorptive process the mercaptan as well as the cyclohexene were adsorbed.

Key words: MCM-41, Desulfurization, Fuel, Adsorption, Mercaptan.

SUMÁRIO

	Página
CAPÍTULO I – Introdução	14
CAPÍTULO II – Revisão Bibliográfica	16
2.1 – O Meio Ambiente e os Combustíveis Automotivos	16
2.2 - A Gasolina	18
2.3 - O Processo de Dessulfurização	20
2.3.1 - O Hidrotratamento	21
2.3.2 - A Extração Cáustica	22
2.3.3 - A Dessulfurização Adsorção	22
2.4 – O Enxofre	27
2.5 – As Mercaptans	27
2.6 – O Fenômeno de Adsorção	28
2.6.1 - Definição	28
2.6.2 – Tipos de Adsorção	28
2.6.3 – Aplicação da Adsorção	29
2.6.4 - Adsorventes	29
2.6.5 – Isotermas de Adsorção	30
2.6.5.1 – A Lei de Henry	30
2.6.5.2 – Isoterma de Langmuir	31
2.6.5.3 – Isoterma de Freundlich	32
2.6.5.4 – Isoterma de Langmuir-Freundlich	32
2.6.5.5 – Isoterma de B.E.T	32
2.7 – Cinética de Adsorção	34
2.8 – Materiais Mesoporosos	35
2.9 – Técnicas de Caracterização de Materiais Sólidos	37
2.9.1 – Difração de Raios X a Ângulos Baixos	38
2.9.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura	38
2.9.3 – Adsorção-Dessorção de Nitrogênio	39
CAPÍTULO III – Modelagem Matemática da Cinética de Adsorção	40
3.1 - Modelo difusional controlada pela difusão no mesoporo	40

3.2 - Modelo difusional – “Shrinking Core”	41
CAPÍTULO IV – Materiais e Metodologia Experimental	44
4.1 - Materiais e Equipamentos	44
4.2 - Síntese da Peneira Molecular MCM-41	44
4.3 - Técnicas de Caracterização	45
4.3.1 - Difração de Raios-X	45
4.3.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura	45
4.3.3 - Adsorção-Dessorção de Nitrogênio	45
4.4 - Preparação de Soluções	46
4.5 - Análise da Concentração da Fase Líquida	46
4.6 - Estudo Cinético	47
4.7 - Estudo do Equilíbrio	48
4.8 – Estudo da Coadsorção	48
CAPÍTULO V – Resultados e Discussão	49
5.1 - Caracterização	49
5.1.1 – Difração de Raios-X a Ângulos Baixos	49
5.1.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura	51
5.1.3 - Adsorção-Dessorção de Nitrogênio	53
5.2 - Análise da Concentração da Fase Líquida	55
5.3 - Estudo Cinético	55
5.4 - Estudo do Equilíbrio	57
5.5 - Estudo da Coadsorção	58
5.6 - Modelagem dos Dados Cinéticos	59
CAPÍTULO VI – Conclusões	62
SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	64
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65
ANEXOS 1 - Curvas de Calibração	72
ANEXOS 2 - Dados Experimentais e de Modelagem Matemática	73

LISTA DE FIGURAS

	Página
FIGURA 2.1 <i>Tecnologias de dessulfurização classificadas pela natureza do tipo de processo para remoção de enxofre (BABICH AND MOULIJN, 2002)</i>	20
FIGURA 2.2 <i>Fluxograma simplificado do processo de dessulfurização baseado na adsorção seletiva a temperatura ambiente (SARS) e hidrodessulfurização de frações concentradas de enxofre (HDSCS) (XIAOLIANG AND SONG, 2002)</i>	24
FIGURA 2.3 <i>Fluxograma simplificado do processo de dessulfurização adsorção (IRVAD) (BABICH AND MOULIJN, 2002)</i>	26
FIGURA 2.4 <i>Tipos de isotermas de adsorção de B.E.T</i>	33
FIGURA 2.5 <i>Diagrama esquemático do pellet adsorvente mostrando as três principais resistências para transferência de massa (RUTHVEN, 1984)</i>	34
FIGURA 2.6 <i>Representação esquemática da estrutura da MCM-41</i>	36
FIGURA 2.7 <i>Isotermas de adsorção / dessorção de N₂ do MCM-41(ZHAO et al., 1994)</i>	37
FIGURA 3.1 <i>Diagrama esquemático indicando os perfis de concentração para a adsorção através de pellets (ou aglomerado de partículas) sobre condições de controle difusional no macroporo (RUTHVEN, 1984)</i>	42
FIGURA 4.1 <i>Sistema de análise de enxofre por Fluorescência de Raios-X, Modelo RayNY, marca Shimadzu</i>	46
FIGURA 4.2 <i>Equipamento Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva, EDX-700, Modelo RayNY, marca Shimadzu</i>	47
FIGURA 5.1 <i>Difratograma Padrão do MCM-41(BECK, et al, 1992)</i>	49
FIGURA 5.2 <i>Difratograma de Raios-X para o MCM-41 não calcinado</i>	50
FIGURA 5.3 <i>Difratograma de Raios -X para o MCM-41 calcinado</i>	50
FIGURA 5.4 <i>Micrografia do MCM-41 não calcinado com ampliação de 3500 vezes</i>	51
FIGURA 5.5 <i>Micrografia do MCM-41 calcinado com ampliação de 3500 vezes</i>	51

FIGURA 5.6	<i>Mapeamento de Silício do MCM-41 não calcinado com ampliação de 3500 vezes</i>	52
FIGURA 5.7	<i>Mapeamento de Silício do MCM-41 calcinado com ampliação de 3500 vezes</i>	52
FIGURA 5.8	<i>Isoterma de adsorção de N₂ para a amostra de MCM-41 não calcinada</i>	53
FIGURA 5.9	<i>Isoterma de adsorção de N₂ para a amostra de MCM-41 calcinada</i>	53
FIGURA 5.10	<i>Concentração de enxofre versus tempo (massa de adsorvente: 5,0 gramas)</i>	55
FIGURA 5.11	<i>Concentração de enxofre versus tempo (massa de adsorvente: 0,5 gramas)</i>	56
FIGURA 5.12	<i>Curva de Uptake para o sistema gasolina sintética (propanotiol e ciclohexeno) e adsorvente MCM-41 à Temperatura ambiente sob agitação de 500 RPM</i>	57
FIGURA 5.13	<i>Isoterma de adsorção para o sistema gasolina sintética (propanotiol e ciclohexeno) e adsorvente MCM-41 à temperatura ambiente sob agitação de 50 RPM</i>	58
FIGURA 5.14	<i>Cromatograma da solução de propanotiol (pico 2), ciclohexeno (pico 3) e ciclohexano (pico 4) após 6 horas de agitação</i>	59
FIGURA 5.15	<i>Aplicação do modelo difusional (equação 3.4) proposto por RUTHVEN (1984)</i>	60
FIGURA 5.16	<i>Aplicação do modelo "Shrinking Core"</i>	61
FIGURA A1	<i>Curva de calibração usada nos ensaios da cinética de adsorção ($R^2 = 0,9957$).</i>	72
FIGURA A2	<i>Curva de calibração usada nos ensaios de equilíbrio de adsorção ($R^2 = 0,9986$).</i>	72

LISTA DE TABELAS

	Página
TABELA 1 <i>Tipos de compostos organossulfurados presentes na gasolina</i>	18
TABELA 2 <i>Composição Típica do "Pool" da Gasolina nos EUA (SHOREY et al., 1999)</i>	19
TABELA 3 <i>Resultados obtidos por adsorção/dessorção de Nitrogênio</i>	54
TABELA A1 <i>Dados experimentais obtidos no ensaio preliminar da cinética de adsorção (Solução: Propanotiol e Ciclohexeno; Adsorvente: MCM-41; volume de solução: 50 mL; massa do adsorvente: 5,0 gramas)</i>	73
TABELA A2 <i>Dados experimentais obtidos no primeiro ensaio da cinética de adsorção (Solução: Propanotiol e Ciclohexeno; Adsorvente: MCM-41; volume de solução: 50 mL; massa do adsorvente: 0,5 gramas)</i>	73
TABELA A3 <i>Dados experimentais obtidos no segundo ensaio da cinética de adsorção (Solução: Propanotiol e Ciclohexeno; Adsorvente: MCM-41; volume de solução: 50 mL; massa do adsorvente: 0,5 gramas)</i>	74
TABELA A4 <i>Dados experimentais obtidos no terceiro ensaio da cinética de adsorção (Solução: Propanotiol e Ciclohexeno; Adsorvente: MCM-41; volume de solução: 50 mL; massa do adsorvente: 0,5 gramas).</i>	74
TABELA A5 <i>Dados experimentais obtidos no ensaio de equilíbrio de adsorção (Solução: Propanotiol e Ciclohexeno; Adsorvente: MCM-41).</i>	75
TABELA A6 <i>Dados para aplicação do modelo difusional (equação 3.4) proposto por RUTHVEN (1984). Solução: propanotiol e ciclohexeno; adsorvente MCM-41; temperatura ambiente sob agitação de 500 RPM. Equação de ajuste: $Y=0,0561X$, $R^2=0,966$. (Solução: Propanotiol e Ciclohexeno; Adsorvente: MCM-41).</i>	75
TABELA A7 <i>Dados para a aplicação do modelo "Shrinking Core". Solução: propanotiol e ciclohexeno; adsorvente MCM-41; temperatura ambiente sob agitação de 500 RPM. Equação de ajuste: $Y=0,0002X$, $R^2=0,9149$. (Solução: Propanotiol e Ciclohexeno; Adsorvente: MCM-41).</i>	76

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

Siglas

smog	Combinação dos termos smoke e fog
EPA	Environmental Protection Agency
HDS	Hidrodessulfurização
M41S	Mesoporous Sieves
MCM	Mesoporous Crystalline Material
FCC	Fluid Catalytic Cracking
MTBE	Metil Terc-Butil Éter
SARS	Selective Adsorption of the Sulfur Compounds
HDSCS	Hydrodesulfurization of the Concentrated Sulfur fraction
IRVAD	Combinação dos termos “ IRVine ” e “ ADsorção ”
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
B.E.T.	Braunauer, Emmett e Teller
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura

Símbolos

q_0	Capacidade de adsorção em equilíbrio com c_0
q_0'	Capacidade de adsorção em equilíbrio com c_0
q_s	Capacidade máxima de adsorção no equilíbrio
q	Capacidade de adsorção no equilíbrio
q_m	Capacidade de adsorção da monocamada
q^-	Capacidade de adsorção média no cristal
q_t	Capacidade de adsorção num certo tempo
q_e	Capacidade de adsorção no equilíbrio
m_t	Massa adsorvida num certo tempo
m_∞	Massa adsorvida em $t \rightarrow \infty$
r_c	Raio do cristal
c	Concentração na fase líquida

c_0	<i>Concentração inicial de adsorbato na solução</i>
D_c	<i>Difusividade intercrystalina</i>
D_p	<i>Coeficiente de difusão</i>
R	<i>Constante universal dos gases</i>
R	<i>Raio da zona saturada</i>
R_f	<i>Raio do núcleo isento de adsorbato</i>
R_p	<i>Raio da partícula adsorvente</i>
r	<i>Raio do cristal</i>
T	<i>Temperatura</i>
t	<i>Tempo</i>
U	<i>Energia interna</i>
n	<i>Constante experimental</i>
K_{eq}	<i>Constante de equilíbrio</i>
P	<i>Pressão do sistema</i>
P_s	<i>Pressão saturação do adsorbato na temperatura do sistema</i>
ε_p	<i>Porosidade da partícula</i>
τ	<i>Constante de tempo difusional</i>

1 INTRODUÇÃO

Atualmente em função de exigências da sociedade por produtos que estejam dentro das especificações e de boa qualidade, as refinarias têm buscado ininterruptamente novas tecnologias bem como um avanço nas tecnologias existentes.

A gasolina, o diesel e os combustíveis não automotivos representam de 75 a 85% dos produtos de uma refinaria. Um dos grandes problemas associado aos combustíveis é a presença de enxofre nas correntes de refino. Quando sofre combustão, o enxofre pode gerar SOx que em contato com H₂O forma o ácido sulfúrico altamente prejudicial às partes metálicas dos equipamentos, além de que quando presente na atmosfera, o SOx polui e pode provocar a chuva ácida (USHIMA, 1989).

Outro fato relevante é que os catalisadores automotivos, projetados para oxidação de hidrocarbonetos, oxidação de monóxido de carbono e redução de óxidos de nitrogênio, são "envenenados" na presença de enxofre (ENERGY ENVIRONMENTAL ANALYSIS, 1997; SHIPINSKY, 1998) contribuindo dessa forma para o aumento da poluição ambiental. Em face destes aspectos as legislações ambientais tornam-se mais rigorosas exigindo combustíveis mais limpos, isentos de agentes poluidores.

Pesquisadores de todo o mundo têm despertado para a necessidade de encontrar novas tecnologias para a dessulfurização de combustíveis. Os hidrotratamentos que representam os processos tradicionais na remoção de enxofre apresentam algumas características de certa forma desfavoráveis: grandes investimentos em instalações, utilização de altas pressões, uso de catalisadores sofisticados à base de Cobalto e Molibdênio e necessidade de hidrogênio no processo (TOPSOE et al., 1996; FURIMSKY AND MASSOTH, 1999). A hidrodessulfurização convencional (HDS) não consegue reduzir 100% do enxofre dos combustíveis sem comprometer outras características necessárias aos combustíveis como: percentual de oxigênio, pressão de vapor, percentual de benzeno, percentual de aromáticos, ponto de bolha, octanagem da gasolina, número

de cetanos do diesel, etc (DIRECTIVE OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNIL, BRUSSELS COM (2001); ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA) CLEAR AIR ACT TIER 2, 1999).

Dentre os processos não convencionais de dessulfurização, encontra-se a adsorção (IRVINE et al., 1999). Esse processo vem sendo pesquisado devido a sua simplicidade de instalação e princípio. Baseia-se na captura seletiva de compostos organossulfurados como mercaptans, tiofenos e benzotiofenos.

Neste trabalho utilizou-se como adsorvente a peneira mesoporosa MCM-41 com o objetivo de estudar a redução do teor de enxofre de uma gasolina sintética constituída por uma mistura de ciclohexeno e propanotiol através do processo de adsorção.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica foi estruturada de tal forma a contemplar itens relacionados com o tema em foco, sendo eles: *o meio ambiente e os combustíveis automotivos, a gasolina, o processo de dessulfurização, o enxofre, o fenômeno de adsorção, os materiais mesoporosos e técnicas de caracterização de materiais sólidos.*

2.1 O Meio Ambiente e os Combustíveis Automotivos

O “smog” (combinação de smoke com fog) é a forma mais conhecida de poluição do ar. Esse fenômeno ocorre em muitas cidades do mundo e tem como principais causadores, as emissões dos automóveis. Os combustíveis automotivos, quando queimados, têm contribuído para a poluição do ar mais do que qualquer outra atividade humana. Os danos causados por essa poluição estendem-se desde prejuízos à saúde humana até problemas globais relacionados ao meio ambiente como o efeito estufa e a diminuição da camada de ozônio. Nas últimas décadas, na tentativa de controlar as emissões automotivas, foram desenvolvidos os conversores catalíticos, colocados antes do tubo de escape, no sistema de exaustão. A primeira geração dos conversores catalíticos (conversores de duas vias) controlava gases contendo carbono, inclusive monóxido de carbono, CO, completando sua combustão em dióxido de carbono. A geração mais moderna de conversores catalíticos (conversores de três vias) oxida não apenas os gases com carbono, mas, também reduz os óxidos de nitrogênio. Os conversores catalíticos são constituídos à base de metais nobres como a platina, paládio e ródio. Recentemente foi descrito algum avanço no uso de catalisadores à base de metais menos valiosos tais como cobre e cromo que, apesar de serem recicláveis, parte deles é perdida (BAIRD, 2002).

De acordo com estudos realizados pela US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1999), foi percebido que o enxofre reduzia a eficiência dos catalisadores automotivos devido ao “envenenamento”. A baixas temperaturas o dióxido de enxofre (SO₂) é adsorvido fortemente pelo catalisador e em catalisadores altamente ativos, o dióxido de enxofre (SO₂) é reduzido a sulfato cobrindo a

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

Há estatísticas de que, no mundo inteiro, 14% das emissões globais de CO₂, 60% de CO, hidrocarbonetos e chumbo, 30% de NOx e 20% de particulados são provenientes das descargas dos automóveis (SAGAR, 1995).


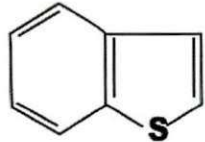
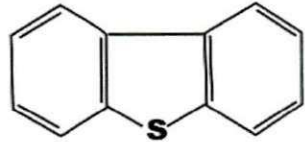
Preocupados com esses dados alarmantes, os órgãos ambientais têm alterado as regulamentações dos combustíveis automotivos e das emissões nas próprias refinarias. Recentes propostas de regulamentação feitas pelo DIRECTIVE OF THE EUROPEAN PARLIAMENT, 2001 E ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA), 1999 surgiram com o objetivo de reduzir o teor de enxofre nos combustíveis automotivos.

De acordo com várias estimativas, serão investidos de 10 a 15 bilhões de dólares na indústria de refino Européia e em torno de 16 bilhões na indústria americana para atender à nova legislação ambiental no sentido de produzir combustíveis limpos. Na Comunidade Européia e nos EUA, os novos limites de teor de enxofre (S) na gasolina e diesel a partir de janeiro de 2005 serão de 30 e 50 ppm (DIRECTIVE OF THE EUROPEAN PARLIAMENT, 2001; US EPA, 1999). Na Alemanha, já está em vigor o limite de 10 ppm de S no diesel e gasolina desde novembro de 2001. No Brasil, a legislação atual permite um teor máximo de enxofre de 1000 ppm que deverá ser reduzido para 80 ppm e 400 ppm em 2004 para as gasolinas premium e comum, respectivamente, e para 80 ppm em 2008 para todas as gasolinas (AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, 2001). De fato, dentro de 5 a 10 anos, em todo o mundo, o teor de enxofre nos combustíveis automotivo aponta para nível zero.

2.2 A Gasolina

O petróleo é uma mistura de compostos cuja constituição básica apresenta hidrocarbonetos de 1 a 60 átomos de carbono (YEPSIN AND WITOSHKIN, 1991), compostos sulfurados, nitrogenados e oxigenados. Por ser derivada do petróleo, a gasolina é um produto que apresenta na sua composição compostos químicos sulfurados tais como: mercaptans, tiofenos, benzotiofenos, cujas estruturas químicas podem ser vistas na tabela 1.

Tabela -1- Tipos de compostos organossulfurados presentes na gasolina.

Tipo de composto organossulfurado	Estrutura química
Mercaptans	R-S-H
Sulfetos	R ¹ -S-R ²
Dissulfetos	R ¹ -S-S-R ²
Tiofeno	
Benzotiofeno	
Dibenzotiofeno	

Fonte: BABICH AND MOULIJN, 2002.

Essa característica da gasolina deve-se ao fato de que os processos usados para dessulfurização não eliminam na sua totalidade o teor de enxofre existente. Para obter a gasolina durante o refino, vários processos são aplicados, entre eles destilação direta, craqueamento catalítico, craqueamento térmico, reforma catalítica,

alquilação, isomerização, etc. Convencionalmente, a gasolina que é oriunda da destilação direta do petróleo chama-se gasolina de destilação direta, a gasolina obtida da reforma catalítica chama-se gasolina de reforma e, assim, têm-se gasolinas obtidas das diferentes frações de petróleo.

A “gasolina acabada” constitui-se num “blend” de naftas de isomerização, de reforma, de alquilação, de coqueamento e de FCC (Fluid catalytic cracking). Grande parte do enxofre presente na gasolina provém da nafta do FCC, portanto, o tratamento da gasolina do FCC é essencial para redução do teor de enxofre no produto final. O teor de enxofre de outras gasolinas refinadas não é um problema para a legislação ambiental em vigor, porém, para se obter gasolina com teor de enxofre menor que 30 ppm, as refinarias terão que tratá-la também. A gasolina do FCC contém de 150 ppm a 3000 ppm em peso de enxofre (IRVINE et al., 1999). A quantidade de gasolina do FCC no “blend” nos EUA encontra-se na média de 36% com um percentual de enxofre de 98% (SHOREY et al., 1999) - ver Tabela 2. Um índice relativamente alto de remoção de enxofre da gasolina é conseguido usando-se catalisadores convencionais ou avançados à base de Cobalto, Molibdênio e Níquel, nos processos de hidrotreatamento que usam hidrogênio como reagente.

Tabela - 2 - Composição Típica do “Pool” da Gasolina nos EUA.

Fração do refino	% em volume	% de S em peso
Gasolina Alquilada	12	-
Nafta do craqueamento	1	1
Nafta hidrocraqueada	2	-
Nafta do FCC	36	98
Gasolina isomerizada	5	-
Gasolina de destilação direta	3	1
Butanos	5	-
MTBE (Metil terc-butil éter)	2	-
Gasolina de reforma	34	-
Total	100	100

Fonte: SHOREY et al., 1999.

A gasolina de boa qualidade (com propriedades desejáveis) é obtida quando se consegue gasolina com resistência à compressão, volatilidade e estabilidade à oxidação (YEPSIN AND WITOSHKIN, 1991).

2.3 O Processo de Dessulfurização

Os métodos mais comuns para remoção de enxofre dos combustíveis automotivos são: hidrotreatamento, extração cáustica e adsorção em leito fixo. Para produção de gasolina com teor de enxofre menor que 40 ppm, o uso desses métodos torna o processo extremamente caro (IRVINE, 1998). De forma geral, os processos de dessulfurização podem ser classificados em dois grupos: “HDS convencionais” e “HDS não-convencionais”, dependendo do uso do hidrogênio para remover o enxofre. Nos processos convencionais, o hidrogênio é usado para decompor compostos organossulfurados e eliminar o enxofre da corrente de refino, enquanto que os processos não convencionais não utilizam hidrogênio. De outra forma, a dessulfurização pode ser classificada de acordo com a natureza do processo físico-químico para remoção do enxofre, (ver Figura 2.1) (BABICH AND MOULIJN, 2002).

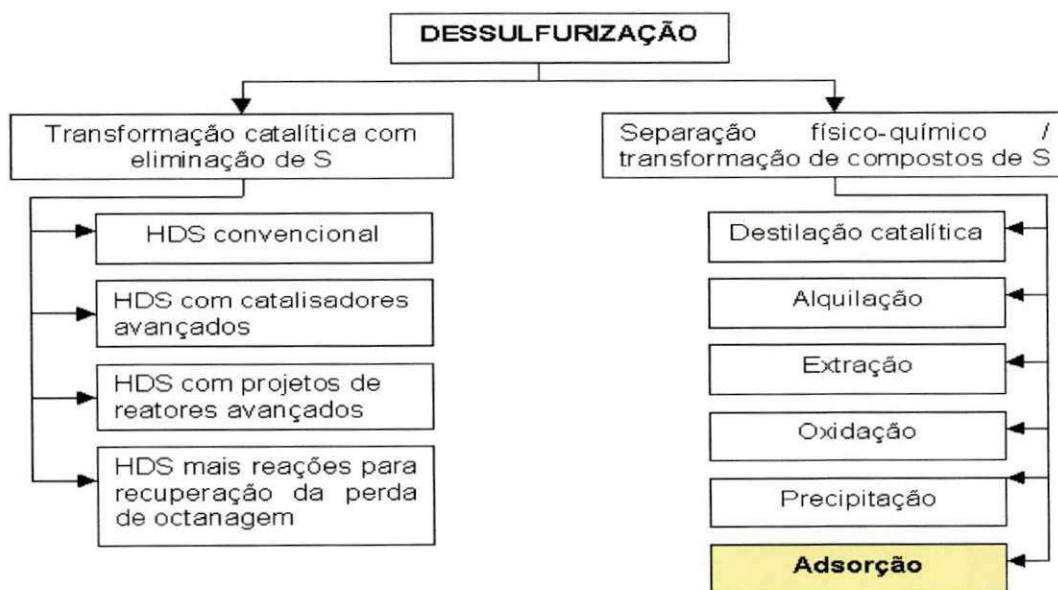


Figura - 2.1- Tecnologias de dessulfurização classificadas pela natureza do tipo de processo para remoção de enxofre (BABICH AND MOULIJN, 2002).

2.3.1 O Hidrotratamento

A HDS convencional converte compostos organossulfurados em sulfeto de hidrogênio (H_2S) e hidrocarbonetos. Num processo típico de hidrotratamento, uma quantidade de enxofre é removida da corrente de refino através da reação de compostos de enxofre com o gás hidrogênio (H_2) na presença de catalisadores adequados para formar sulfetos de hidrogênio. O sulfeto de hidrogênio é removido da corrente gasosa de produtos através de um solvente de lavagem (por exemplo, amina) seguido pela sua conversão para enxofre elementar (S) na planta de Claus. O processo de hidrotratamento normalmente envolve a mistura da corrente de hidrocarbonetos com o gás hidrogênio (normalmente vindo do processo de reforma catalítica); a mistura hidrocarboneto/gás é aquecida e passa através de um leito catalítico em um reator. O produto do reator é resfriado e separado em fases líquida e gasosa, sendo a corrente gasosa descarregada na planta de Claus (IRVINE, 1998). Para uma análise mais detalhada desse processo, recomenda-se consultar a literatura (TOPSOE et al., 1996; FURIMSKY AND MASSOTH, 1999).

O maior problema da dessulfurização da gasolina consiste no fato de que o hidrotratamento convencional, que representa o processo mais utilizado, resulta em uma significativa redução da octanagem na nafta gerando também um maior consumo de hidrogênio, além de reduzir o percentual de aromáticos nos produtos finais diminuindo sua qualidade (SONG, 2002; DESAI et al., 1994).

BABICH AND MOULIJN (2002) analisando as tecnologias usadas para dessulfurização comentam que em certos casos trocar o hidrotratamento por tecnologias não convencionais de dessulfurização parece não ser atrativo, entretanto, reforçam que para se conseguir baixíssimos índices de teor de enxofre no produto final são necessários avançados processos, avançados projetos de reatores e avançados catalisadores. Nessa ótica, afirmam que a integração do hidrotratamento com tecnologias não convencionais parece se apresentar como alternativa para redução de enxofre em combustíveis a níveis próximos a zero. Enfim, concluem que esse aspecto é importante para refinarias que não estão aptas para incrementar a remoção de enxofre de combustíveis usando condições mais

severas nos processos de hidrotreatamento devido a limitações nas condições operacionais dos reatores.

2.3.2 A Extração Cáustica

O processo de extração cáustica é capaz de extrair de combustíveis, compostos sulfurados na forma de mercaptans. Mercaptans são compostos corrosivos, os quais devem ser extraídos dos combustíveis e, dessa forma, atender às especificações exigidas para os produtos. Entretanto, esse processo é ineficiente para extração de outras frações sulfuradas encontradas na gasolina de FCC (responsável principal pelo teor de enxofre na gasolina), tais como sulfetos e tiofenos. Os problemas associados à extração cáustica são: geração de resíduos líquidos perigosos (ao meio ambiente e ao homem), corrente gasosa com odor desagradável oriunda do estágio de oxidação, e dificuldades para tratamento e descarte das correntes ricas em dissulfetos (IRVINE, 1998).

2.3.3 Dessulfurização Adsorativa

Um dos processos não convencionais de dessulfurização é a adsorção (ADS). Esse processo baseia-se na capacidade de um material sólido (adsorvente), inicialmente livre de composto sulfurado, adsorver seletivamente compostos sulfurados presentes na corrente de refino. Nesse processo, o adsorvente torna-se saturado do composto sulfurado num determinado tempo caracterizando o "breakthrough" do composto sulfurado. Atingido esse estágio, o adsorvente deve ser regenerado para evitar a contaminação da corrente tratada (IRVINE, 1998). A regeneração do adsorvente é usualmente realizada através de lavagem do adsorvente gasto com um dessorvente resultando em uma corrente com alta concentração de compostos de enxofre. Conforme o mecanismo de interação entre o composto sulfurado e o adsorvente, a ADS pode ser dividida em dois grupos: dessulfurização adsorativa e dessulfurização por adsorção reativa. A primeira é baseada na adsorção física de compostos sulfurados pela superfície do sólido adsorvente. A dessulfurização por adsorção reativa tem como princípio a interação química entre o adsorvente e os compostos sulfurados. A regeneração do adsorvente consumido dá-se com a eliminação de H_2S , S ou SO_x dependendo do

processo aplicado. A eficiência da dessulfurização é determinada principalmente pelas propriedades do adsorvente: capacidade de adsorção, seletividade para compostos organossulfurados, durabilidade e regenerabilidade (BABICH AND MOULIJN, 2002).

Os adsorventes Carbono ativado, zeólita, catalisadores CoMo e sílica-alumina foram testados na dessulfurização adsortiva em uma corrente de destilados médios com 1200 ppm de S em um reator de leito fixo (SAVAGE et al., 1995). O processo visou à eliminação de alguns compostos sulfurados ainda presentes na alimentação depois de um hidrotreatamento. O carbono ativado teve um bom desempenho na dessulfurização a 100°C por 75 minutos. Pelos dados apresentados não é possível estimar a capacidade de adsorção dos adsorventes. Para regeneração do adsorvente a coluna foi lavada com tolueno. O adsorvente foi completamente restaurado com 2 horas de lavagem a 100°C.

SALEM (1994) estudou a dessulfurização adsortiva para remoção de enxofre da nafta com 550 ppm inicial de enxofre usando carbono ativado, zeólita 5A e zeólita 13X como adsorventes. O carbono ativado apresentou a mais alta capacidade de adsorção, mas para baixas concentrações de enxofre a zeólita 13X foi superior na remoção de enxofre à temperatura ambiente. Diante desses resultados, uma combinação dos dois leitos foi proposta para aplicação industrial. O primeiro leito é composto de carbono ativado e é capaz de remover 65% do enxofre a 80°C. O segundo leito é carregado com zeólita 13X recuperando 100% do enxofre a temperatura ambiente se a razão adsorvente/alimentação é em torno de 800 g/L. Não foram apresentados dados sobre a regeneração do adsorvente.

XIAOLIANG, et al. (2002) estudaram a dessulfurização de combustíveis por adsorção seletiva usando um sólido adsorvente (A-1) à pressão e temperatura ambientes sem usar hidrogênio. Os resultados mostraram que compostos de enxofre podem ser adsorvidos seletivamente de combustíveis automotivos (gasolina, diesel, gasolina de avião) usando um metal de transição suportado por um sólido poroso. Com base nessa pesquisa foi proposto um novo processo integrado de dessulfurização para futura implantação em refinarias, o qual combina a adsorção

seletiva de compostos de enxofre (SARS) com a hidrodessulfurização das cargas com alta concentração de enxofre (HDSCS); Nesse processo o adsorvente é regenerado por um solvente de eluição seguido da remoção do solvente quando se obtém uma fração concentrada de enxofre que é submetida a hidrotreatamento. Esse processo é ilustrado na Figura 2.2.

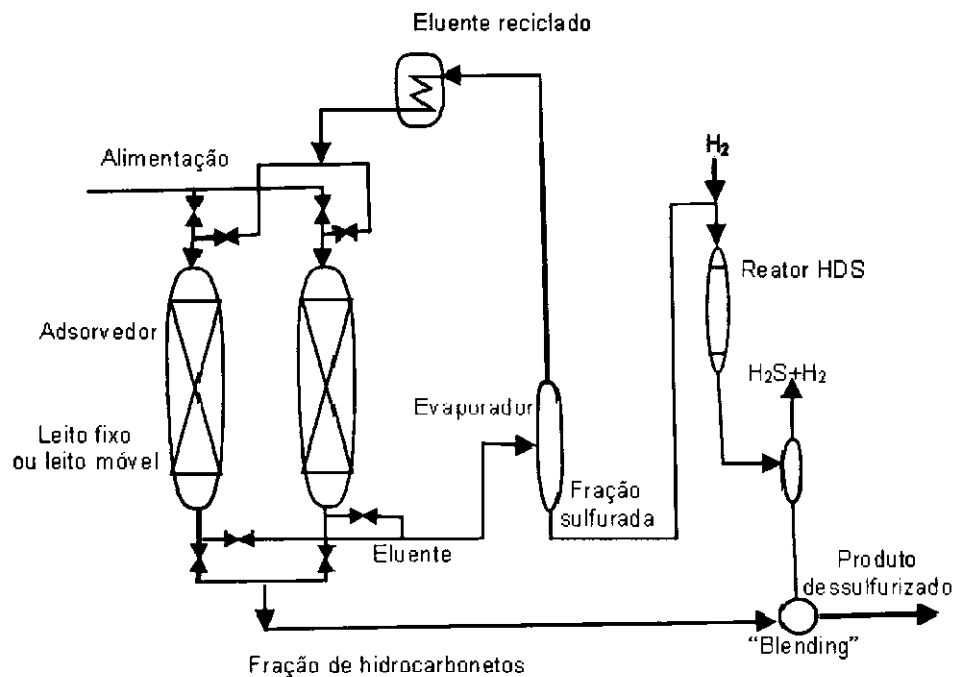


Figura-2.2- Fluxograma simplificado do processo de dessulfurização baseado na adsorção seletiva a temperatura ambiente (SARS) e hidrodessulfurização de frações concentradas de enxofre (HDSCS). (XIAOLIANG AND SONG, 2002).

Os autores relacionam as seguintes vantagens do SARS-HDSCS em relação a outras tecnologias: (1) o SARS é eficiente quanto à ultra-dessulfurização; (2) o SARS é operado à temperatura e pressão ambiente sem usar hidrogênio, o que induz a baixo consumo de energia, baixo investimento e baixo custo de operação; (3) a hidrodessulfurização (HDSCS), que segue o SARS, é realizada apenas com compostos sulfurados, o que diminui o consumo de hidrogênio, de energia e apresenta baixo investimento e baixo custo de operação; (4) devido à separação dos

aromáticos e olefinas dos compostos sulfurados pela adsorção e a alta concentração de enxofre, o reator do HDS pode ser muito pequeno, já que a coexistência de policiclos e aromáticos no processo de HDS reduzem a eficiência da dessulfurização; (5) não se espera redução na octanagem da gasolina, pois as olefinas são mantidas na mesma.

BARROS, (2002) estudou o desempenho de adsorção de compostos de enxofre na gasolina sintética (ciclohexeno/propanotiol) usando um adsorvente comercial (Selexsorb CDX da Alcoa), zeólita NaY e zeólita Zn(5%)Y em sistema de banho finito. O adsorvente zeolítico com 5% de zinco apresentou o melhor resultado para a remoção de enxofre.

MACEDO, (2003) sintetizou adsorventes zeolíticos do tipo NiY e avaliou a cinética de adsorção de enxofre em gasolinas sintéticas. Em comparação com o adsorvente comercial Selexsorb, o adsorvente Ni (5%)Y apresentou melhor capacidade de adsorção.

CLERICUZI et al. (2003) utilizaram adsorventes zeolíticos do tipo ZnY com diferentes teores de Zinco, preparados por troca iônica e peletizados em empastilhadeira utilizando grafite como ligante no estudo da remoção de enxofre na mistura ciclohexeno/propanotiol. O estudo cinético comparativo em coluna de adsorção indicou uma maior capacidade de adsorção de enxofre em gasolinas sintéticas para o adsorvente com maior teor de zinco.

Uma tecnologia baseada na adsorção, denominada de IRVAD (combinação do nome do inventor "IRvine" e o termo "ADsorção") foi desenvolvida por Black and Veatch Pritchard Engineering Company (IRVINE et al.,1999; IRVINE, 1998). O processo visa remover o largo espectro de compostos organossulfurados de várias correntes de refino incluindo a gasolina de FCC. De forma simplificada, o esquema do processo é mostrado na Figura 2.3 (BABICH AND MOULIJN, 2002).

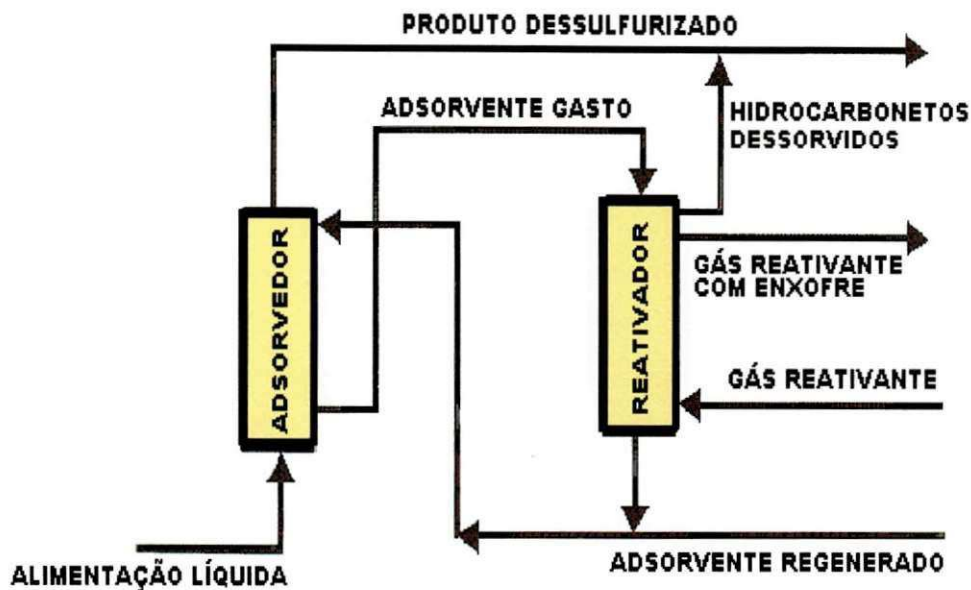


Figura-2.3- Fluxograma simplificado do processo de dessulfurização adsortiva (IRVAD).

A tecnologia usada é a de um leito móvel. O adsorvente entra em contato com a corrente de hidrocarbonetos ricos em enxofre num fluxo contra-corrente. Os hidrocarbonetos dessulfurizados são recuperados no topo do adsorvedor enquanto que o adsorvente gasto é recuperado na base do adsorvedor. O adsorvente gasto circula em um reativador, onde compostos organossulfurados e alguns hidrocarbonetos adsorvidos são desorvidos da superfície adsorvente. O adsorvente regenerado recircula de volta para o adsorvedor (BABICH AND MOULIJN, 2002). O IRVAD usa um adsorvente à base de alumina fabricado por Alcoa Industrial Chemicals. Para melhorar a capacidade de adsorção e seletividade o suporte inicial é modificado com um promotor inorgânico (IRVINE, 1998), entretanto a formulação do adsorvente não é conhecida. O processo IRVAD opera a 240°C a baixas pressões com uma razão em peso hidrocarbonetos/adsorvente em torno de 1.4. Por não requerer hidrogênio para dessulfurização, o processo não é acompanhado de saturação de olefinas não reduzindo a octanagem do combustível. Durante a regeneração, altas temperaturas são requeridas. A eficiência do IRVAD foi demonstrada em uma planta piloto de FCC (1276 ppm de S) e de nafta de

coqueamento (2935 ppm de S) promovendo no último uma redução de 90% do enxofre contido (IRVINE et al., 1999).

A literatura faz referências a outros processos de dessulfurização por adsorção: S Zorb da Phillips Petroleum (http://www.szorb.com/sulfur_removal.htm, 2001) e TreND da RTI (TURK AND GUPTA, 2001). Todos os processos diferem quanto ao mecanismo de adsorção, adsorvente e método de regeneração.

2.4 O Enxofre

Do ponto de vista da presença de enxofre no meio ambiente (na forma de gases) e nos processos de refino, sabemos que o enxofre é um elemento indesejável. Porém, se tratado antes de ser emitido de forma descontrolada na atmosfera, ou antes, de ser parte constituinte dos combustíveis automotivos, esse elemento pode tornar-se uma das matérias primas mais importantes na indústria química. A mais importante aplicação do enxofre é para obtenção do ácido sulfúrico, símbolo da indústria química, já que é o produto químico mais fabricado no mundo. Especificamente nas refinarias, o processo Claus produz o enxofre elementar a partir dos chamados gases de refinaria (H_2S e SO_2) obtidos nos processos de refino. Dentre outras aplicações do enxofre pode-se citar: (a) como aditivo do asfalto; (b) cimentos e concretos de enxofre; (c) tratamento de vegetação e do solo; (d) baterias de enxofre e metal alcalino; e (e) isolamento de espuma de enxofre (SHREVE AND BRINK, 1997).

2.5 As Mercaptans

A presença de enxofre na gasolina pode está associada à existência de compostos químicos com estrutura do tipo R-S-H denominados de mercaptans ou tióis. Um exemplo de mercaptan de estrutura simples é o propanotiol cuja fórmula estrutural é CH_3-CH_2-S-H . Este composto foi utilizado neste trabalho para a representação de compostos de enxofre presentes na gasolina.

2.6 O Fenômeno de Adsorção

2.6.1 Definição

Segundo a definição do IUPAC, adsorção é o enriquecimento (adsorção positiva ou simplesmente adsorção) ou empobrecimento (adsorção negativa) de um ou mais componentes de uma fase numa camada interfacial.

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

De acordo com HOLLAND AND ATHANASIOS (1983), a adsorção está incluída em uma classe mais geral das operações unitárias, a percolação, que é definida como um processo no qual o fluido passa através de um leito de material que tem a capacidade de alterar sua concentração. No processo de adsorção, a fase fluida denomina-se adsorbato e a fase sólida adsorvente.

2.6.2 Tipos de Adsorção

É possível distinguir dois tipos de adsorção: adsorção física, fisissorção ou adsorção de Van der Waals e adsorção química, quimissorção ou adsorção ativada.

A adsorção física é um fenômeno rápido e facilmente reversível devido à fraca interação intermolecular entre o adsorvente e os componentes adsorvidos. Normalmente, ocorrem depósitos de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície do adsorvente e as energias liberadas são baixas quando comparadas às energias envolvidas na quimissorção. Dado a essas características, a fisissorção normalmente constitui-se no princípio básico para a separação de componentes de misturas (CAVALCANTI JR., 1998).

A adsorção química ocorre quando a união entre o adsorvente e o adsorbato é muito intensa induzindo a formação de ligação química que envolve partilha de elétrons (COULSON AND RICHARDSON, 1985). O processo é, frequentemente, irreversível, sendo a fase adsorvida distribuída em forma de uma monocamada sobre a superfície do sólido. Por ser de alta especificidade, a quimissorção induz a liberação de energia comparável com aquela envolvida nas reações químicas (50-100 Kcal/mol) (CAVALCANTI JR., 1998).

2.6.3 Aplicação da Adsorção

Os processos de adsorção possuem alta aplicabilidade na indústria nos mais diferenciados ramos desde os farmacêuticos até os petroquímicos (MARRA, 1991). A literatura mostra um grande número de processos de adsorção na indústria, dentre eles podemos citar: adsorção de poluentes de soluções aquosas para o tratamento de efluentes (MCKAY et al., 1987); purificação de metano, etileno e outros hidrocarbonetos leves, separação de olefinas dos gases craqueados, recuperação do acetileno e outros petroquímicos de misturas diluídas com outros hidrocarbonetos (COSTA et al., 1981); remoção de componentes perigosos e venenosos de gases e líquidos (KELLER, 1995).

2.6.4 Adsorventes

Pode-se definir adsorventes como materiais sintéticos ou naturais com capacidade de manter o soluto em sua superfície pela ação de interações microscópicas. Em sua maioria, esses materiais apresentam estrutura porosa e microcristalina. A escolha do adsorvente é fundamental no processo de adsorção. RUTHVEN (1988) relaciona alguns requisitos básicos a serem considerados na escolha de um adsorvente: seletividade (adsorção preferencial de um ou mais componentes); estabilidade (capacidade de suportar manuseio resistindo a impactos mecânicos e elevação de temperatura no processo de dessorção); área superficial (área externa mais a área de poros). Essa última característica, associada ao tamanho dos poros, é a propriedade mais importante na escolha de um adsorvente. Outros fatores importantes na escolha de um adsorvente são: custo, eficiência, perda de carga, aglomeração, viabilidade, tamanho e distribuição dos poros. Dentre

os adsorventes comerciais encontram-se: a bentonita, o carvão ativado, a sílica gel, a alumina ativada, a bauxita, diversas argilas e as zeólitas, sendo esses últimos os mais recentes e responsáveis por grande percentual do mercado consumidor de adsorventes.

2.6.5 Isotermas de Adsorção

A isoterma de adsorção é uma expressão matemática que relaciona a concentração do soluto na interface com a sua concentração de equilíbrio na fase fluida à temperatura constante. Para descrever o equilíbrio de adsorção em termos das composições das fases sólidas e líquidas, foram propostos vários modelos matemáticos. Os modelos principais são: Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich e BET.

2.6.5.1 A Lei de Henry

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

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

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

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\partial q}{\partial c} \right)_T \equiv k = k_0 e^{-\Delta U_0 / RT} \quad (2.2)$$

Fisicamente, a lei de Henry corresponde à situação na qual a fase adsorvida está tão diluída que não há competição na superfície dos sítios nem interações significantes entre as moléculas adsorvidas (RUTHVEN, 1991).

2.6.5.2 A Isoterma de Langmuir

Embora desenvolvida originalmente para quimissorção, o modelo de Langmuir tem sido largamente utilizado para a adsorção física em sólidos microporosos particularmente em fase gasosa. As hipóteses assumidas neste modelo são as seguintes:

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

Assumindo essas hipóteses, Langmuir deduziu a expressão:

$$\frac{q}{q_s} = \frac{K \cdot c}{1 + K \cdot c} \quad (2.3)$$

O parâmetro q_s representa a máxima capacidade de retenção do adsorvente, indicativo da formação da monocamada completa ou do total preenchimento dos microporos no sólido adsorvente.

A linearização da equação de Langmuir permite escrever

$$\frac{c}{q} = \frac{1}{K \cdot q_s} + \frac{c}{q_s} \quad (2.4)$$

Fica, portanto, evidente que um gráfico de c/q_s versus c será uma linha reta cuja inclinação e intersecção, fornecem valores de K e q_s , caso os dados experimentais sejam compatíveis com a equação de Langmuir. Constata-se que poucos sistemas ajustam-se perfeitamente ao modelo de Langmuir. Esse modelo fornece uma simples representação qualitativa do comportamento de muitos sistemas (KIRK AND OTHMER, 1994).

2.6.5.3 A Isoterma de Freundlich

Em 1907 FREUNDLICH estudando alguns sistemas, propôs uma equação empírica que tentava representar as isotermas de adsorção:

$$q = k \cdot c^{1/n} \quad (2.5)$$

as constantes k e n dependem de fatores experimentais relacionando-se com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de a adsorção do adsorvente (CIOLA, 1981).

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

2.6.5.4 A Isoterma de Langmuir - Freundlich

A limitação do modelo teórico de Langmuir tem levado vários autores a introduzirem na expressão o modelo de potência de Freundlich (RUTHVEN, 1984), buscando dessa forma associar o teórico ao experimental para uma melhor representação dos dados.

$$\frac{q}{q_s} = \frac{K_{eq} \cdot c^n}{1 + K_{eq} \cdot c^n} \quad (2.6)$$

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

2.6.5.5 A Isoterma de B.E.T

Braunauer, Emmett e Teller analisaram dezenas de isotermas de fisissorção e observaram que, de forma geral, elas apresentam com comportamento que não são possíveis de explicar utilizando-se do modelo de Langmuir. Dessa forma

classificaram, então, as isotermas em cinco tipos característicos (SMITH, 1981) mostrados na Figura abaixo:

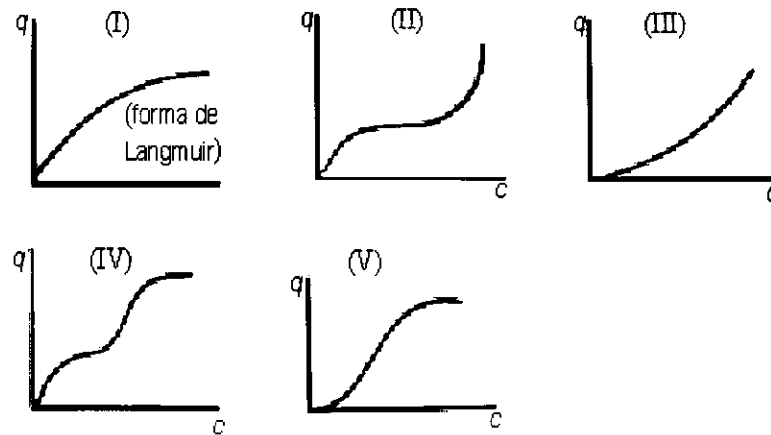


Figura - 2.4- Tipos de isotermas de adsorção de B.E.T.

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

- Cada molécula da primeira camada oferece um sítio para as camadas subsequentes;
- A entalpia da primeira camada é a entalpia de adsorção;
- As entalpias de adsorção da segunda camada em diante são iguais a entalpia de condensação do fluido.

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

$$\frac{q}{q_m} = \frac{1}{1 - \frac{P}{P_s}} - \frac{1}{1 + \frac{(a-1).P}{P_s}} \quad (2.7)$$

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

A equação (2.7) pode representar as isotermas de adsorção física dos tipos I, II, III, dependendo do valor da constante 'a'. O principal emprego do modelo de B.E.T. é na definição da área específica de sólidos, derivada da informação sobre a capacidade da monocamada, utilizando gases inertes como sorbatos (He, Ar, N₂).

2.7 Cinética de Adsorção

A construção de curvas denominadas de curvas de "Uptake" experimental representa, de forma geral, a metodologia para realização de medidas cinéticas nos processos de adsorção. O método consiste em acompanhar com o tempo a transferência de massa da fase fluida para o interior do sólido adsorvente. Essa transferência é a resultante de três etapas do processo: resistência do filme líquido externo; resistência difusional no macroporo, caso o material adsorvente seja constituído por pellets; resistência no microporo dos cristais adsorventes ou micropartículas. A representação esquemática de acordo com RUTHVEN (1984) pode ser vista na figura abaixo:

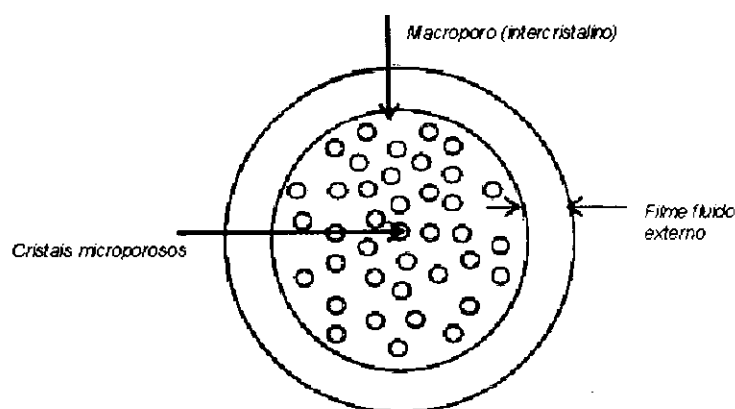


Figura -2.5 - Diagrama esquemático do pellet adsorvente mostrando as três principais resistências para transferência de massa (RUTHVEN, 1984).

Em muitos casos, a velocidade de adsorção é resultado apenas da dominância de uma das etapas ou a combinação entre elas. O conhecimento da etapa dominante do processo é de fundamental importância na modelagem do sistema já que é o fator que influenciará diretamente a eficiência de um processo particular. RUTHVEN (1984) sugere vários modelos, principalmente para sistema com zeólitas como adsorventes.

Para a modelagem matemática dos processos adsorptivos, a literatura apresenta diversas propostas (RUTHVEN, 1991). Alguns modelos postulam que a resistência à transferência de massa dominante é a difusão no microporo (ou mesoporo no caso de materiais mesoporosos) do cristal do adsorvente, enquanto que outros assumem como hipótese, a difusão no macroporo como etapa dominante do processo de adsorção. Há também modelos que contemplam os efeitos dos dois sistemas, macroporo e microporo. Neste trabalho, foram testados dois modelos para a cinética de adsorção: O modelo "Shrinking Core" cuja etapa controladora assumida foi a difusão no macroporo e um modelo que assume que a transferência de massa é dominada pela difusão no mesoporo. As considerações sobre estes modelos podem ser vistas no capítulo 3.

2.8 Materiais Mesoporosos

De acordo com a definição da IUPAC, materiais mesoporosos são aqueles que têm diâmetro de poros entre 20 e 500 Å. O interesse pela pesquisa desses materiais tem crescido em todo o mundo. Este fato deve-se não apenas ao interesse pelo estudo, mas, principalmente, à necessidade industrial de inserir em seus processos materiais mais eficientes e adequados, contemplando aspectos de limitações dos materiais microporosos como, por exemplo, permitir que moléculas de grandes dimensões tenham acesso às cavidades mantendo se possível às propriedades interessantes dos materiais microporosos e, desta forma, associando as vantagens das peneiras micro e mesoporosas (HUANG AND LI, 1998).

Em 1992, pesquisadores da Mobil Corporation descobriram a família dos silicatos/alumínofosfatos mesoporosa denominada de M41S com estrutura porosa uniforme (BECK et al., 1992). Esse fato resultou no ressurgimento da pesquisa

desses materiais, em todo o mundo. Um dos membros dessa família, o MCM-41, possui um arranjo regular de canais uniformes com diâmetro que varia de 15 a 100 Å, dependendo das condições de síntese (Figura 2.6).

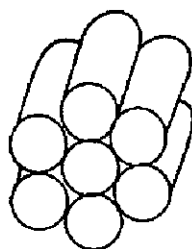


Figura -2.6- Representação esquemática da estrutura da MCM-41.

Os poros desses materiais são tão regulares quanto e consideravelmente maiores do que aqueles encontrados em materiais cristalinos como as zeólitas, oferecendo assim novas oportunidades de aplicação em catálise (CORMA et al., 1995; KOZHEVNIKOV et al., 1995; KLOETSTRA AND BECKKUM, 1995; ARMENGOL et al., 1995), separação química (THOMAS, 1994), e adsorção (RATHOUSKY et al., 1994; LIEWELLYN et al., 1995; BRANTON et al., 1993, 1994, 1995; FEUSTON et al., 1994).

A manutenção das propriedades interessantes dos materiais microporosos nas peneiras mesoporosas depende da composição e/ou modificação pós-síntese. A peneira mesoporosa MCM-41 é considerada o ponto de partida para posteriores preparação de materiais com heteroátomos substituintes do silício na estrutura, como por exemplo: alumínio, gálio, titânio, vanádio, ferro, manganês e cromo de acordo com o tipo de catálise que se deseja realizar ou da aplicação para a qual se destina o material. Sua síntese envolve como reagentes de partida uma fonte de silício, um surfatante, responsável pela formação dos poros e canais e um agente mineralizante, geralmente hidroxilas. As temperaturas de tratamento hidrotérmico variam de 100 a 150°C, por um período que varia de 2 a 110 horas (CARDOSO et al., 2001).

A preparação do MCM-41 resultará sempre em produtos com grande área superficial ($>1000 \text{ m}^2/\text{g}$) conforme encontrado por diversos autores (BHAUMIK AND TATSUMI, 2000), e grande volume poroso ($> 0.9 \text{ cm}^3/\text{g}$). Para sua caracterização, uma das técnicas utilizadas é a Difração de Raios-X. Nesse sentido a literatura (BECK et al., 1992) apresenta difratograma padrão que permite, por comparação, a identificação da fase mesoporosa MCM-41.

A curva de adsorção-dessorção de nitrogênio nas isotermas de MCM-41 mostra um ponto de inflexão em $p/p_0=0.38$, como mostra a Figura 2.7 (ZHAO et al., 1994), e a isoterma reversível sem o efeito de histerese (KRESGE et al., 1992; SCHMIDT et al., 1995). O ponto de inflexão está relacionado com o diâmetro do poro.

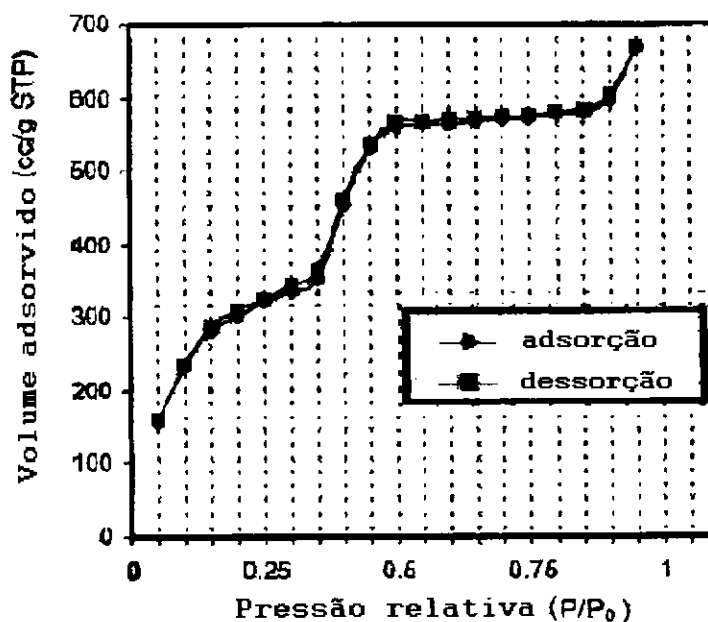


Figura - 2.7 - Isotermas de adsorção / dessorção de N_2 do MCM-41 (ZHAO et al., 1994).

2.9 Técnicas de Caracterização de Materiais Sólidos

O uso de materiais adsorventes em processos de adsorção implica na necessidade de conhecimento das características texturais e estruturais desses

materiais. Várias técnicas, utilizando princípios químicos e/ou físico-químicos são utilizadas atualmente. Segue a descrição de algumas delas.

2.9.1 Difração de Raios-X a Ângulos Baixos

Grande parte do nosso conhecimento sobre o interior dos sólidos vem da *difração de Raios-X*. Esta importante técnica é usada para determinar o arranjo dos átomos nos compostos sólidos e para determinar comprimento e ângulo de ligação (ATINKS, 2001).

Na técnica de Difração de pó, um feixe de raios-X de frequência única é direcionado para uma amostra pulverizada, espalhada em um suporte, e a intensidade da difração é medida quando o detector é movido em diferentes ângulos. O padrão obtido é característico do material na amostra e pode ser identificado por comparação com padrões de uma base de dados (ATINKS, 2001). Neste trabalho a difração de raios-X foi empregada visando à determinação da fase presente.

2.9.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica consiste na incidência de um feixe de elétrons, sob alto vácuo, acelerado por alta voltagem sobre a amostra de sólido. Basicamente existem dois princípios: A transmissão e a varredura (LUZ, 1998).

Na varredura, o feixe de elétrons incide na amostra e os elétrons retroespalhados na superfície do material são captados, com projeção da imagem numa tela de TV, atingindo resoluções de 100 Å. O feixe de elétrons, além de gerar uma imagem real com grande ampliação e alta resolução, produz raios-X fluorescente, emitidos pelos elementos químicos constituintes da amostra. Deste modo, pode-se realizar, isto é, determinar qualitativa e semiquantitativamente a distribuição desses elementos na amostra, segundo método de energia dispersiva (EDS) através de detectores de estado sólido (LUZ, 1998).

A microscopia eletrônica de varredura é normalmente muito utilizada na caracterização de sólidos, apesar de não detectar a presença de elementos com número atômico menor que 5, tais como Li, B, Be, etc. Esta vasta aplicação é devida à simplicidade na preparação da amostra, à possibilidade de se observar apenas aspectos superficiais dos grãos e curto tempo de análise, pois numa única operação se obtém o espectro completo dos elementos bem como é possível identificar a presença de outras fases, a morfologia e distribuição do tamanho das partículas (LUZ, 1998).

2.9.3 Adsorção-dessorção de Nitrogênio

As isotermas de adsorção podem ser determinadas experimentalmente por métodos estáticos ou dinâmicos. Independentemente do caso, a amostra deve ser previamente desgaseificada preferencialmente por aquecimento com evacuação.

Nos métodos estáticos, admite-se quantidades sucessivas da substância a adsorver num volume previamente evacuado onde se coloca a amostra e determina-se a quantidade adsorvida quando se atinge o equilíbrio para cada valor de pressão. A quantidade adsorvida pode ser determinada gravimetricamente, usando balanças, ou volumetricamente onde se aplica a lei dos gases ideais tendo-se o conhecimento prévio do volume do sistema. O gás freqüentemente utilizado nesse método é o nitrogênio (N_2) e o mesmo fornece importantes informações texturais e estruturais do sólido analisado.

3 MODELAGEM MATEMÁTICA DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO

3.1 Modelo difusional controlado pela difusão no mesoporo (RUTHVEN, 1984)

Para este modelo são feitas as seguintes considerações:

- A partícula do adsorvente é esférica;
- No início do processo, o adsorvente está isento de adsorbato;
- O coeficiente de difusividade independe da concentração;
- O processo adsortivo é isotérmico;
- A resistência no filme externo é eliminada nas condições do experimento;
- A concentração na fase líquida em torno da partícula é constante.

O transporte no processo de adsorção, considerando-se estas hipóteses, é representado pela equação da difusão na seguinte forma:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_c \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (3.1)$$

Para a configuração experimental adotada neste trabalho, as condições de contorno são:

Condição inicial: $q(r,0) = q_0$

Condições limites: $q(r_c, t) = q_0$ e $\left(\frac{\partial q}{\partial r} \right)_{r=0} = 0$

Com as condições acima, a solução para a equação (3.1), quando integrada no espaço para obter a concentração média na partícula, \bar{q} , é dada por RUTHVEN (1984):

$$\frac{q - q_0}{q_0 - q_0} = \frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D_c \cdot t}{r_c^2}\right) \quad (3.2)$$

Segundo RUTHVEN (1984), esta série é aproximada para a equação (3.3) quando o fracional “uptake” é maior que 0,7 (tempos longos) e para a equação (3.4) quando o fracional “uptake” é menor que 0,3 (tempos curtos).

$$1 - \frac{m_t}{m_\infty} \approx \frac{6}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D_c \cdot t}{r_c^2}\right) \quad (3.3)$$

$$\frac{m_t}{m_\infty} \approx \frac{6}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{D_c \cdot t}{r_c^2}\right)^{1/2} \quad (3.4)$$

3.2 Modelo difusional controlado pela difusão no macroporo – “Shrinking Core” (RUTHVEN, 1984)

Para este modelo são feitas as seguintes suposições:

- A partícula do adsorvente é esférica;
- A adsorção ocorre primeiramente na superfície externa da partícula;
- A frente de adsorção avança com o tempo para o interior da partícula (região ainda isenta de adsorbato);
- O processo é isotérmico;
- A concentração nos cristais está em equilíbrio com a concentração do adsorbato no macroporo;
- A concentração na fase líquida em torno da partícula é constante;
- O fluxo nos poros é constante;
- A adsorção ocorre completamente na frente de choque ($R = R_f$);
- Isoterma retangular;
- A resistência no filme externo é eliminada nas condições do experimento;

A Figura 5.1 abaixo mostra o perfil de concentração da fase fluida e da fase adsorvida:



Figura 3.1 – Diagrama esquemático indicando os perfis de concentração para a adsorção através de pellets (ou aglomerado de partículas) sobre condições de controle difusional no macroporo (RUTHVEN, 1984)

Dentro da partícula, o fluxo é dado por

$$4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_p \cdot D_p \cdot R^2 \frac{\partial c}{\partial R} \quad (3.5)$$

Integrando-se a um tempo constante, teremos:

$$c = \frac{f(t)}{r} + \text{constante}$$

Usando as condições de contorno

$$\begin{aligned} R \leq R_f & \quad q = 0 \\ R = R_p & \quad c = c_0 \\ R_f \leq R \leq R_p & \quad q = q_0 \end{aligned}$$

Realizando um balanço de massa em $R = R_f$, obteremos:

$$4 \cdot \pi \cdot D_p \cdot \varepsilon_p \left(R^2 \frac{\partial c}{\partial R} \right) = \frac{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_p \cdot D_p \cdot c_0}{1/R_f + 1/R} = -4 \cdot \pi \cdot R_f^2 \cdot q_s \frac{dR_f}{dt} \quad (3.6)$$

Integrando-se de R até R_p

$$\frac{\varepsilon_p \cdot D_p \cdot c_0 \cdot t}{R^2 \cdot q_s} = -\frac{1}{2} \left(\frac{R_f}{R_p} \right)^2 + \frac{1}{3} \left(\frac{R_f}{R_p} \right)^3 + \frac{1}{6} \quad (3.7)$$

Considerando que $1 - \frac{q_t}{q_e} = \left(\frac{R_f}{R_p} \right)^3$ a equação da curva de "uptake" é

$$\frac{t}{\tau} = 1 + 2 \left(1 - \frac{q_t}{q_e} \right) - 3 \left(1 - \frac{q_t}{q_e} \right)^{2/3} \quad (3.8)$$

Essa equação depois de linearizada assume a forma

$$\frac{1}{6} \frac{t}{\tau} = \left(\frac{3}{6} - \frac{2}{6} \frac{q_t}{q_e} \right) - \frac{3}{6} \left(1 - \frac{q_t}{q_e} \right)^{2/3} \quad (3.9)$$

Onde :

$$\tau = \frac{1}{6} \frac{R_p^2 \cdot q_s}{\varepsilon_p \cdot D_p \cdot c_0} \quad e \quad q_s \approx q_e \text{ (isoterma retangular)}$$

4 MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Nesse capítulo descreveremos os materiais utilizados bem como a metodologia experimental adotada seguindo os tópicos: materiais e equipamentos; síntese da peneira mesoporosa MCM-41; técnicas de caracterização; preparação de soluções; estudo cinético, estudo do equilíbrio e estudo de coadsorção.

4.1 Materiais e Equipamentos

- Hidróxido de Amônio (Solução 25% em peso da Merck)
- Tetraetilortosilicato (TEOS – Merck)
- Brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTABr – Merck)
- Ciclohexeno P.A. com pureza de 99% em peso, M = 82,15 g/mol, densidade = 0,811, ponto de ebulição = 83 °C – Merck
- Propanotiol P.A. com pureza de 96% em peso, M = 76,16 g/mol, densidade = 0,84, ponto de ebulição = 67 – 68 °C – Merck.
- Filtro Micropore em teflon
- Mufla Altronic
- Agitadores magnéticos
- Estufa
- Balança analítica
- Capela

4.2 Síntese da Peneira Molecular MCM-41

A síntese do MCM-41 é uma adaptação do método desenvolvido por CAI (1999), onde os reagentes usados foram: O TEOS como fonte de silício, CTABr como surfactante, Hidróxido de Amônio (25% em peso) e água destilada com teor diferente do método de origem (1/3 do teor de água do método original) pois se avaliou que a quantidade de água reportada no método poderia prejudicar o tempo de síntese e o rendimento da reação. A mistura reacional foi preparada na capela, adicionando-se o 462 mL de NH₄OH e 2,0 gramas de CTABr a 99 mL de água destilada, sob agitação de 500 RPM à temperatura ambiente. Quando a solução

tornou-se homogênea, um volume de 9,7 mL do TEOS foi vagarosamente adicionado, sob agitação, fornecendo após cerca de 1 minuto um sólido branco em suspensão. Após 2 horas, o produto obtido foi filtrado, lavado bastante com água destilada, secado em estufa (100°C) por 4 horas e depois calcinado em ar sob condições estáticas a 550°C por 4 horas sendo o aquecimento realizado num gradiente de 5°C/min.

A mistura reacional teve a seguinte composição molar: 175 H₂O: 69 NH₄OH: 0,125 CTABr: 1 TEOS.

4.3 Técnicas de Caracterização

As técnicas utilizadas neste trabalho para a caracterização da peneira molecular são descritas abaixo tendo sido realizadas na Universidade Estadual Paulista / Instituto de Química / Campus de Araraquara.

4.3.1 Difração de Raios-X a Ângulos Baixos

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro CARLS ZEISS, modelo URD6, empregando a radiação Cu operando a 40 kv e 40 mA e velocidade de goniômetro de 0,2/min. A amostra foi varrida na faixa de 2θ de 2° a 10°.

4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura foram realizadas em um equipamento Perkin Elmer modelo FT-IRSPECTROMETER SPECTRUM 2000 de reflectância difusa – DRIFT COLLECTOR.

4.3.3 Adsorção-dessorção de Nitrogênio

As medidas foram realizadas na temperatura do nitrogênio líquido utilizando um equipamento da Quantachrome Corporation (ASAP 2010). Antes de cada

análise, cerca de 0,05g de amostra eram tratadas a vácuo, a uma temperatura de 150°C por 2 horas. As áreas específicas foram estimadas pela equação de BET.

4.4 Preparação de Soluções

O combustível usado para os testes experimentais de adsorção foi uma gasolina sintética composta por ciclohexeno e propanotiol como fonte de enxofre. Foram então preparadas soluções de propanotiol em ciclohexeno nas seguintes concentrações (ppm de enxofre): 100, 200, 300, 400, 500, 600, 800, 1000, 1100.

4.5 Análise da Concentração da Fase Líquida

As análises de concentração de enxofre foram realizadas no equipamento Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva, EDX-700, Modelo RayNY, marca Shimadzu (Figura 4.1 e 4.2) para que fosse construída a curva de enxofre adsorvido versus tempo. Este procedimento foi desenvolvido para o adsorvente MCM-41 já que suas características texturais (grande diâmetro de poros) são distintas do adsorvente utilizado por BARROS, (2002) que pertence à classe dos materiais microporosos.

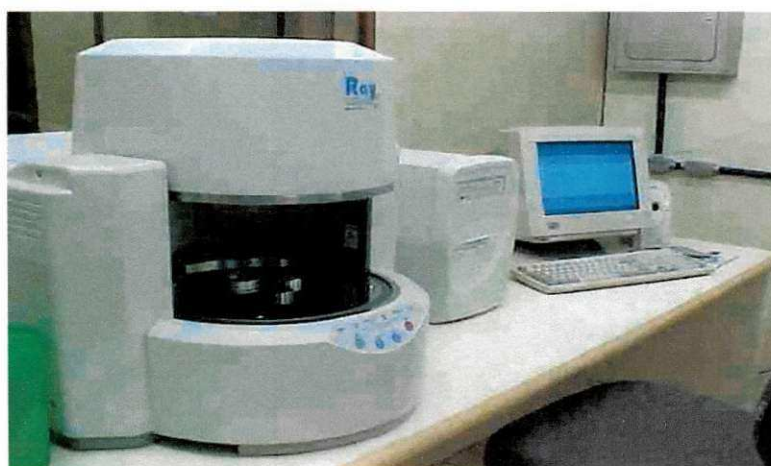


Figura - 4.1 - Sistema de análise de enxofre por Fluorescência de Raios-X, Modelo RayNY, marca Shimadzu.



Figura - 4.2 - Equipamento Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva, EDX-700, Modelo RayNY, marca Shimadzu.

4.6. Estudo Cinético

Com o objetivo de avaliar os intervalos de tempos ideais para tomadas de alíquotas, foi realizado um ensaio preliminar onde se utilizou a gasolina sintética com concentração de 1000 ppm de enxofre num sistema de banho finito com agitação de 500 RPM, volume de solução de 50 mL e massa de adsorvente de 5,0 gramas considerando-se que o teor máximo de enxofre admitido nas gasolinas brasileiras é de 1000 ppm com uma tendência de redução desse teor para 100 ppm em médio prazo. Para este teste os intervalos de tempo bem como a relação massa de adsorvente e volume de solução foram baseados no trabalho realizado por BARROS, (2002).

Numa segunda etapa baseada nos resultados preliminares, para o estudo cinético utilizou-se a gasolina sintética com concentrações de 1000ppm de enxofre, realizando-se ensaios em duplicata. A técnica adotada foi o método de imersão em banho finito com velocidades de agitação de 500 RPM. Usando um erlenmeyer de 125 mL com tampa de teflon, 50 mL da solução em análise com 0,5 g de adsorvente foi mantida em agitação durante 06 (seis) horas a temperatura ambiente (28°C). Foram retiradas alíquotas de aproximadamente 0,5 mL da solução antes do estudo cinético (branco) e nos intervalos de 5, 10, 15, 20, 30, 60, 120, 180, 240, 300 e 360 minutos para análise no equipamento Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X

por Energia Dispersiva, para que fosse construída a curva de enxofre adsorvido versus tempo. O procedimento acima foi desenvolvido para o adsorvente MCM-41 na granulometria 115 –170 mesh.

4.7 Estudo do Equilíbrio

O estudo do equilíbrio foi realizado em um meio dinâmico. A solução e o adsorvente a ser testado foram colocados em erlenmeyer de 25 mL hermeticamente fechado, e sob agitação de 50 RPM durante 6 horas. Ao final retirou-se amostras que foram analisadas no Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva. As concentrações estudadas no equilíbrio foram: 100, 200, 300, 400, 500, 600, 800 e 1100 ppm de enxofre. O procedimento acima foi desenvolvido para o adsorvente MCM-41 também na granulometria 115 –170 mesh.

4.8 Estudo da Coadsorção

Com o objetivo de se avaliar o fenômeno de coadsorção na solução de gasolina sintética (propanotiol e ciclohexeno) foi preparada uma solução de propanotiol, ciclohexeno e ciclohexano sendo este último a fase dispersante. A concentração de propanotiol como também de ciclohexeno foi de 500 ppm. Para o estudo da coadsorção foi mantida a proporção volume de solução/massa de adsorvente utilizada no estudo cinético, porém o volume de solução usado neste ensaio foi de 5 mL e a massa de adsorvente 0,05 gramas. A solução foi agitada a uma rotação de 50 RPM por um período de 6 horas, período este definido em função dos ensaios cinéticos que apontavam para um tempo de equilíbrio próximo ao valor usado. As análises de enxofre na solução final, após o equilíbrio, foram realizadas através de cromatografia gasosa. O equipamento utilizado para este fim foi um cromatógrafo à gás modelo GC 17A V3, marca shimadzu com detetor de ionização de chama nas seguintes condições: injetor a 120°C, coluna a 35°C e detetor a 150°C, vazão da fase móvel (N₂) de 1 mL/min.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização

5.1.1 Difração de Raios-X a Ângulos Baixos

O material obtido na síntese apresentou padrão de difração de raios-X compatível com o apresentado na literatura para a fase MCM-41 cujo padrão é ilustrado na Figura 5.1 (BECK, et al, 1992).

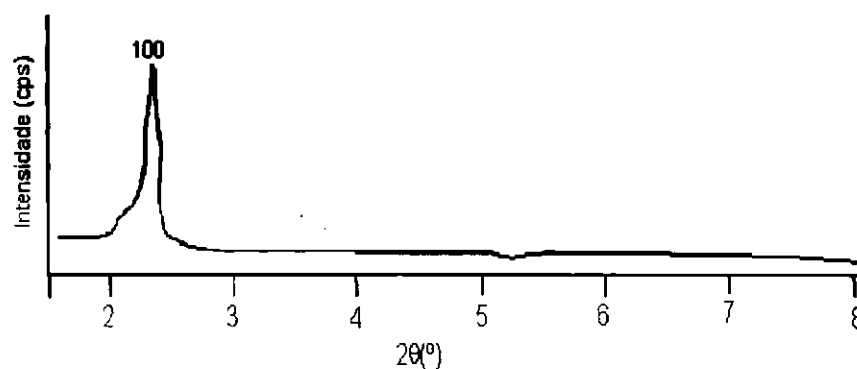


Figura - 5.1- Difratograma Padrão da MCM-41 (BECK, et al, 1992).

De forma bastante clara na Figura 5.2 pode-se observar o plano (100) compatível com o padrão da MCM-41, encontrado na literatura. Observa-se também os planos (110) e (200) característicos de um material bem organizado, comprovando que o teor de água usado (1/3 do teor do método original), a forma de secagem da amostra (a amostra foi secada em estufa a 100°C, enquanto que o método original recomenda a secagem em temperatura ambiente) e a metodologia de calcinação (a calcinação foi realizada de forma estática em contrapartida ao método original que realizou calcinação em fluxo) permitem obter a fase desejada (MCM-41).

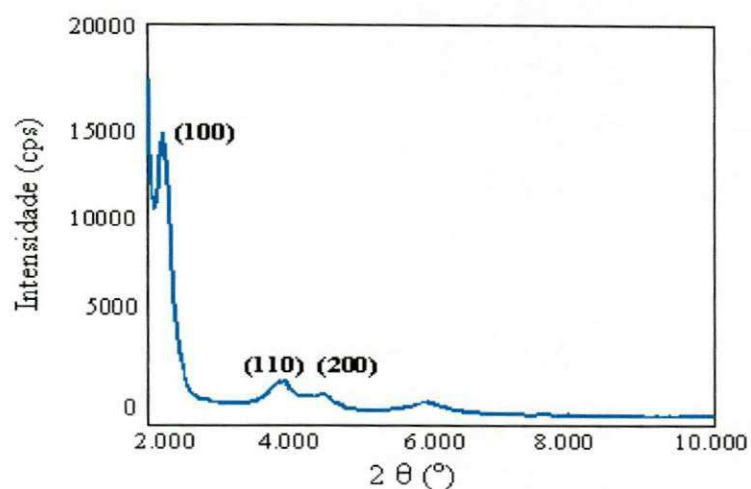


Figura 5.2- Difratoograma de Raios-X para a MCM-41 não calcinada.

Por outro lado a comparação entre os difratogramas da amostra não calcinada (Figura 5.2) e calcinada (Figura 5.3) sugere uma melhoria no grau de organização da amostra calcinada já que existe um aumento para a intensidade dos picos de raios-X para esta última.

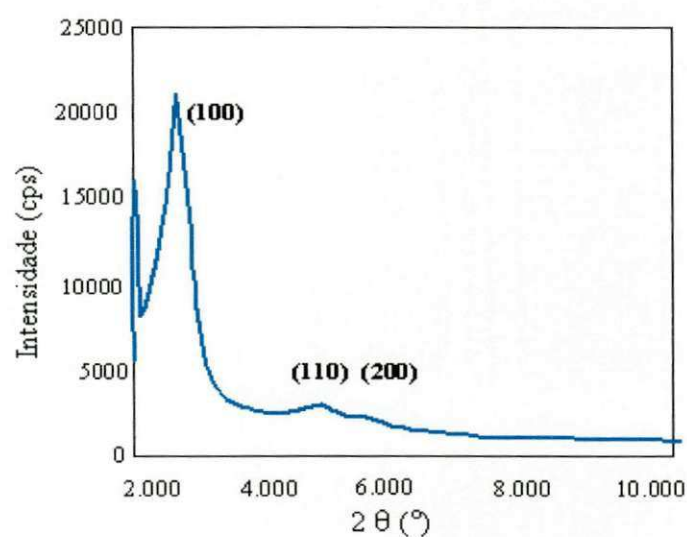


Figura - 5.3 - Difratoograma de Raios -X para a MCM-41 calcinada.

5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias das amostras de MCM-41 calcinada e não calcinada podem ser vistas nas Figuras 5.4 e 5.5. O aparecimento de regiões não preenchidas pelo material na amostra calcinada confirma o efeito da calcinação, responsável pela saída do surfatante cuja função é a formação dos canais da estrutura da MCM-41.

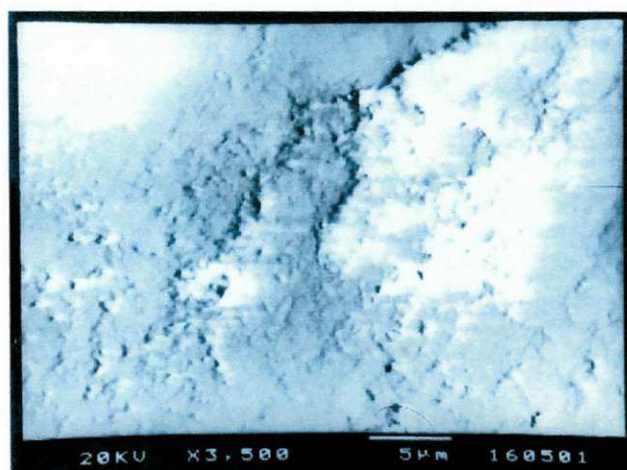


Figura - 5.4 - Micrografia da MCM-41 não calcinada com ampliação de 3500 vezes.

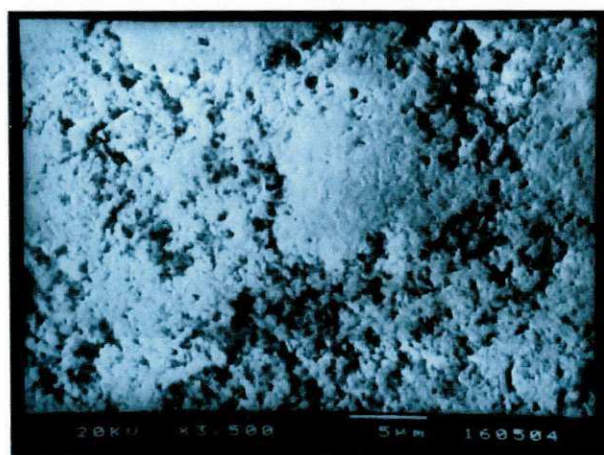


Figura - 5.5 - Micrografia da MCM-41 calcinada com ampliação de 3500 vezes.

Nas Figuras 5.6 a 5.7 são apresentados os mapeamentos do elemento químico silício. A análise da micrografia do material não calcinado mostra pequenas regiões com alta concentração de silício possivelmente caracterizando regiões de fase amorfa ou com baixa organização. Por outro lado, a micrografia da amostra calcinada apresenta uma distribuição mais regular do silício com o desaparecimento de regiões com alta concentração desse elemento caracterizando assim um material mais organizado. Este fato já havia sido identificado também pela técnica de difração de raios-X.

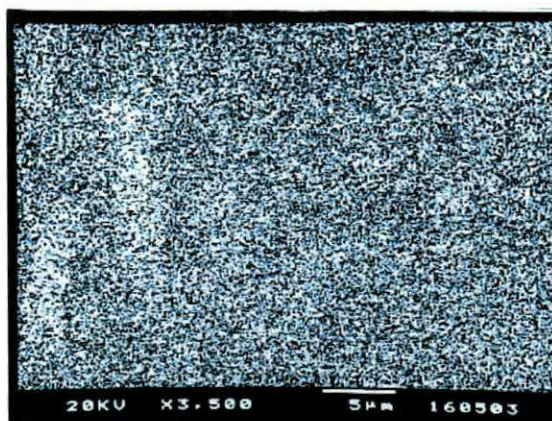


Figura - 5.6 - Mapeamento de Silício da MCM-41 não calcinada com ampliação de 3500 vezes.

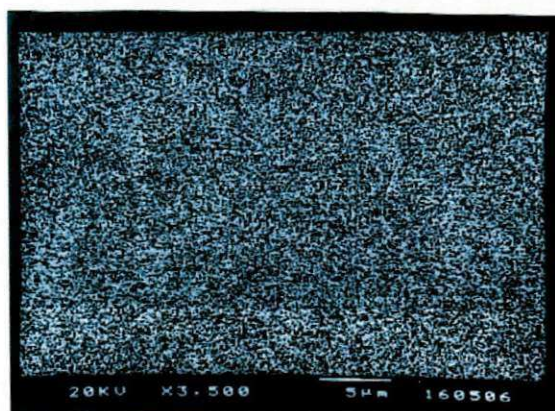


Figura - 5.7 - Mapeamento de Silício da MCM-41 calcinada com ampliação de 3500 vezes.

5.1.3 Adsorção-dessorção de Nitrogênio

Os resultados obtidos de acordo com as Figuras 5.8 e 5.9 mostram que a MCM-41 fornece uma isoterma do tipo II e IV, típicas de materiais mesoporosos conforme a classificação de B.E.T – ver item 2.6.5.5.

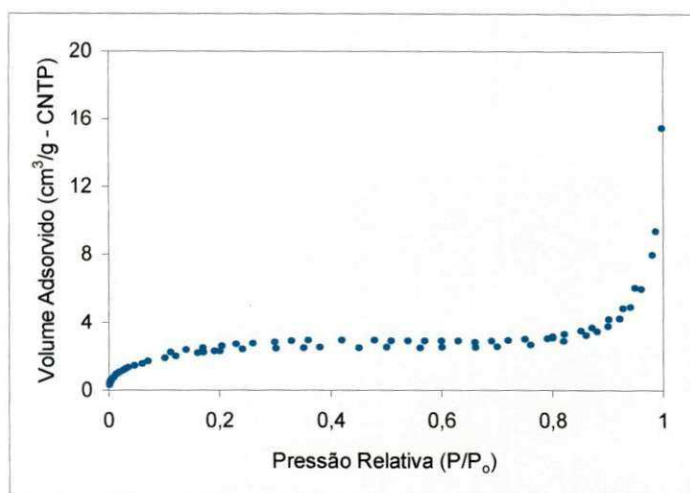


Figura – 5.8 - *Isoterma de adsorção de N₂ para a amostra de MCM-41 não calcinada.*

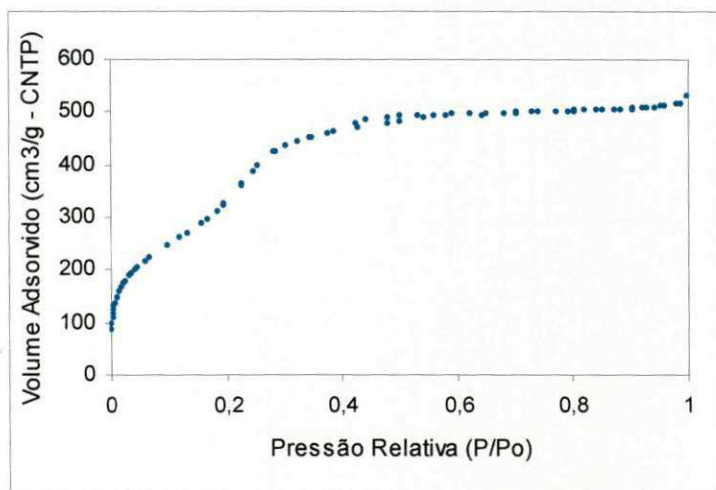


Figura - 5.9 - *Isoterma de adsorção de N₂ para a amostra de MCM-41 calcinada.*

A tabela 3 resume a caracterização por adsorção/dessorção de Nitrogênio.

Tabela – 3 – Resultados obtidos por adsorção/dessorção de Nitrogênio.

Característica	MCM-41 não calcinado	MCM-41 calcinado
Área superficial em P/Po 0.09750563 (m ² /g)	7,4329	966,79
Área superficial BET (m ² /g)	9,0291	1065,48
Área superficial LANGMUIR (m ² /g)	11,0373	1259,05
Área de MESOPORO (m ² /g)	8,3846	963,5127
Área superficial de poros BJH-Adsorção (15-3000 Å) (m ² /g)	4,5757	1340,03
Área superficial de poros BJH-Dessorção (15-3000 Å) (m ² /g)	6,6164	1491,98
Volume de poros < 3747 Å de diâmetro em P/Pó 0.994883062 (cm ³ /g)	0,023925	0,820598
Volume de Mesoporo (cm ³ /g)	0,00341	0,6840
Volume poroso BJH-Adsorção (15-3000 Å) (cm ³ /g)	0,022092	0,7760
Volume poroso BJH-Dessorção (15-3000 Å) (cm ³ /g)	0,023102	0,95137
Diâmetro de poro BET Å	105,9922	30,80
Diâmetro de poro BJH-Adsorção Å	193,1245	23,16
Diâmetro de poro BJH-Dessorção Å	139,6668	25,50

Conforme esperado e em consonância com a literatura, o material sintetizado apresentou áreas superficiais acima de 1000 m²/g, alto volume poroso (acima de 0,7 cm³/g) e diâmetro de poro acima de 20 Å. Comparativamente, a amostra calcinada tem maiores áreas superficiais e volumes porosos, fato previsível devido à presença do surfactante na amostra não calcinada. Quanto ao diâmetro médio de poros, houve uma acentuada redução após a calcinação, podendo-se justificar através da

melhoria na organização do material após a calcinação, fato corroborado pela difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura e já discutido anteriormente.

5.2 Análise da Concentração da Fase Líquida

De forma geral os resultados das análises da concentração da fase líquida foram bons, porém alguns valores se mostraram inconsistentes, devendo-se isto provavelmente ao fato de que a solução de gasolina sintética era composta por substâncias bastante voláteis bem como a possíveis erros experimentais. Os dados experimentais referentes, à calibração do equipamento bem como aos ensaios cinéticos e de equilíbrio, podem ser vistos nos anexos 1 e 2, tabelas A1-A5.

5.3 Estudo Cinético

A partir do estudo preliminar realizado segundo a metodologia descrita no item 4.5.1, se identifica maior concentração de enxofre na solução final (1000 ppm de S) comparada com a solução inicial (900 ppm de S). Estes dados são apresentados no anexo 2, tabela A1 e graficamente na Figura 5.10, sugerindo uma possível adsorção do ciclohexeno em detrimento da adsorção do enxofre.

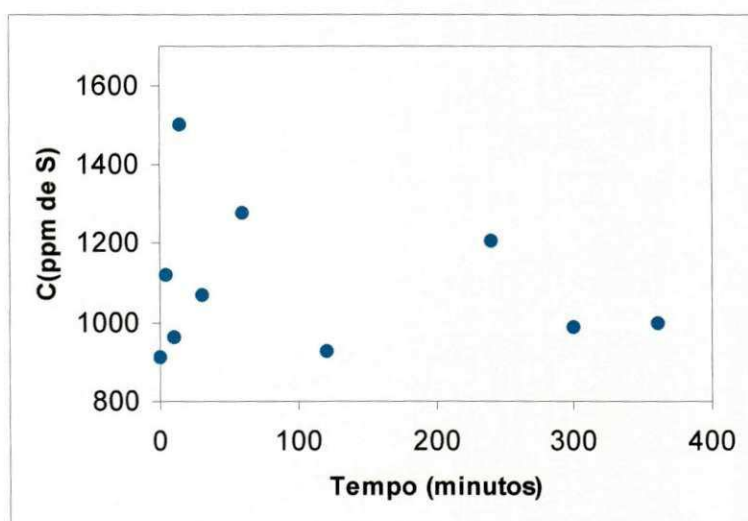


Figura - 5.10 - Concentração de enxofre versus tempo (massa de adsorvente: 5,0 gramas)

Como os resultados obtidos não foram consistentes, ou seja, com o passar do tempo eram obtidas soluções com concentrações de enxofre maior do que a concentração da solução inicial, a relação massa do adsorvente/volume de solução foi investigada como possível variável geradora do comportamento encontrado. Desta forma se realizou uma segunda etapa do estudo cinético preliminar com a redução da massa do adsorvente na solução, de 5,0 gramas para 0,5 g cujo resultado pode ser visto graficamente na Figura 5.11 e no anexo 2 tabela A2, onde pode se comprovar uma diminuição da concentração de enxofre com o tempo.

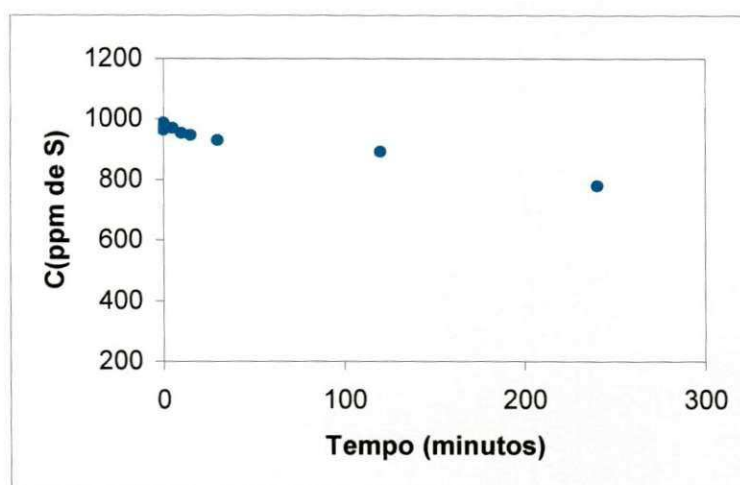


Figura - 5.11 - Concentração de enxofre versus tempo (massa de adsorvente: 0,5 gramas).

A partir destes dados o ensaio cinético foi repetido, nas mesmas condições do ensaio preliminar cujos resultados podem ser vistos graficamente na Figura 5.12, representativa da curva de uptake do sistema estudado e no anexo 2, tabelas A3-A4. A análise dessa massa de dados mostra uma tendência de saturação do adsorvente em tempos maiores que 300 minutos, o que refletirá em uma capacidade de adsorção em níveis maiores que 25 mg de S por grama de adsorvente. Comparativamente estes resultados se mostram promissores quando do uso de MCM-41 como adsorvente para purificação da gasolina. É de suma importância destacar a baixa relação massa de adsorvente/volume de solução, 0,5 grama/50 mL contra 10,0 grama/100 mL usados em outros sistemas estudados com diferentes adsorventes zeolíticos (BARROS, 2002; MACEDO, 2003).

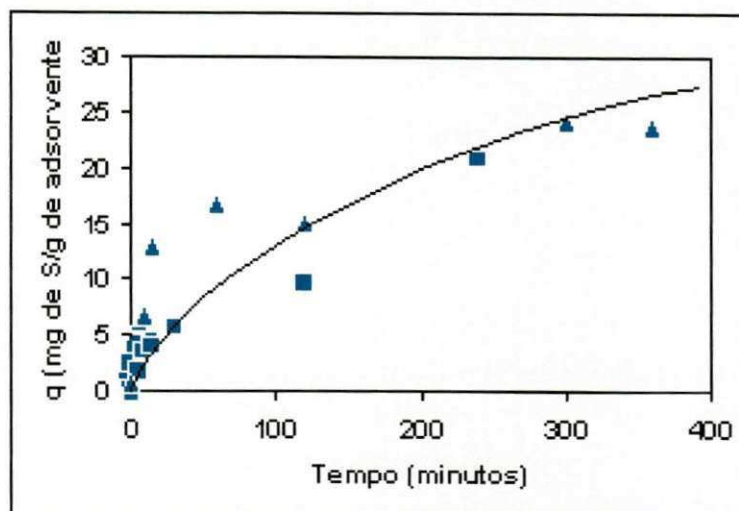


Figura - 5.12 - Curva de Uptake para o sistema gasolina sintética (propanotiol e ciclohexeno) e adsorvente MCM-41 à temperatura ambiente sob agitação de 500 RPM.

5.4 Estudo do Equilíbrio

Os resultados do ensaio de equilíbrio podem ser vistos graficamente na Figura 5.13 e no anexo 2, tabela A5. A capacidade de adsorção de enxofre pelo MCM-41 situa-se na faixa de 30 mg de S por grama de adsorvente, sendo este resultado um pouco maior do que o extrapolado pelos ensaios cinéticos, provavelmente por estes precisarem de um pouco mais de tempo para atingirem a faixa estável. A isoterma de adsorção obtida é do tipo IV, segundo a classificação de B.E.T, e característica de materiais mesoporosos com diâmetro de poro bem maior que o diâmetro cinético da molécula do adsorbato, observando-se, portanto, dois patamares. Comparativamente tais resultados se mostram promissores quando do uso de MCM-41 como adsorvente para purificação da gasolina, já que não se encontram na literatura capacidades de adsorção máxima de enxofre nesses níveis ao se usar outros materiais como adsorventes (BARROS, 2002; MACEDO, 2003; CLERICUZI, 2003). A ausência de dados na concentração de 800 ppm de S, deu-se devido à inconsistência de valores obtidos o que possivelmente ocorreu devido a erros experimentais.

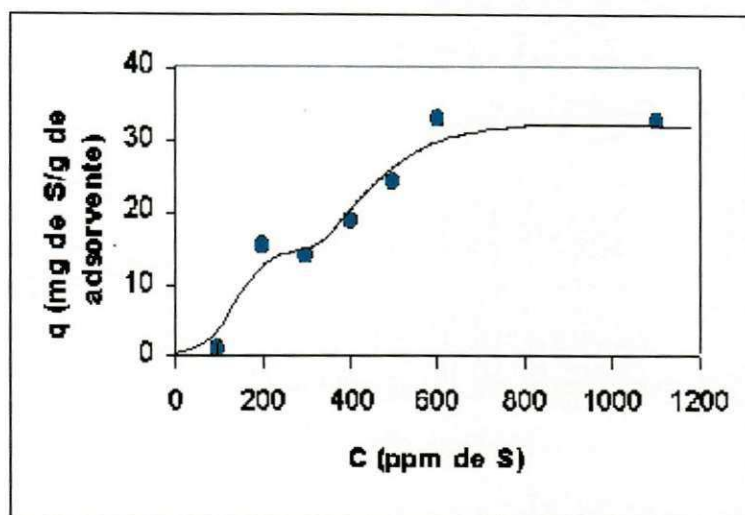


Figura - 5.13 - Isoterma de adsorção para o sistema gasolina sintética (propanotiol e ciclohexeno) e adsorvente MCM-41 à temperatura ambiente sob agitação de 50 RPM.

5.5 Estudo de Coadsorção

Os resultados conseguidos com o estudo de coadsorção estão expressos graficamente na Figura 5.14. As leituras realizadas no cromatograma, (Figura 5.14), indicaram uma concentração de enxofre de 415,69 e de 471,37 de ciclohexeno. Considerando que a solução inicial apresentava concentração de 500 ppm, tanto para o enxofre quanto para o ciclohexeno, nota-se uma seletividade na adsorção do propanotiol, entretanto é possível também comprovar a coadsorção do ciclohexeno mesmo que em níveis menores.

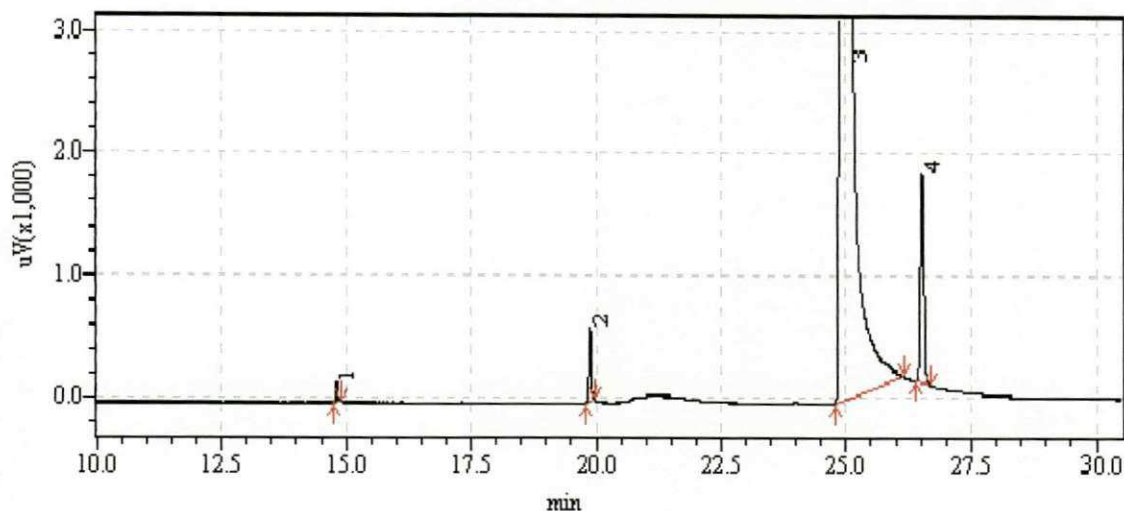


Figura - 5.14 - Cromatograma da solução de propanotiol (pico 2), ciclohexeno (pico 3) e ciclohexano (pico 4) após 6 horas de agitação.

5.6 Modelagem dos dados cinéticos

Os resultados experimentais encontrados neste trabalho foram tratados aplicando-se os modelos propostos por RUTHVEN (1984), Equação (3.4) e o modelo "Shrinking Core" ambos descritos no capítulo 3.

Usando-se os dados do anexo 2 (tabela A6) para o ensaio do modelo representado pela Equação (3.4), que é a solução para tempos curtos, foi plotado um gráfico da razão m_t/m_∞ contra \sqrt{t} (Figura 5.15). Caso os dados obtidos experimentalmente venham a se adaptarem a este modelo, deveremos obter uma reta passando pela origem de forma que sua inclinação poderá fornecer o coeficiente de difusão médio. A análise da Figura 5.15 mostra uma boa adaptação dos dados obtidos ao modelo proposto, onde se observa um bom coeficiente de correlação. Este valor (0,966) é aceitável, considerando-se que algumas premissas assumidas no modelo podem não ter sido reproduzidas experimentalmente, como por exemplo a manutenção do valor da concentração na fase líquida constante, temperatura constante, eliminação da resistência externa e forma geométrica dos macrocristais distinta da forma esférica.

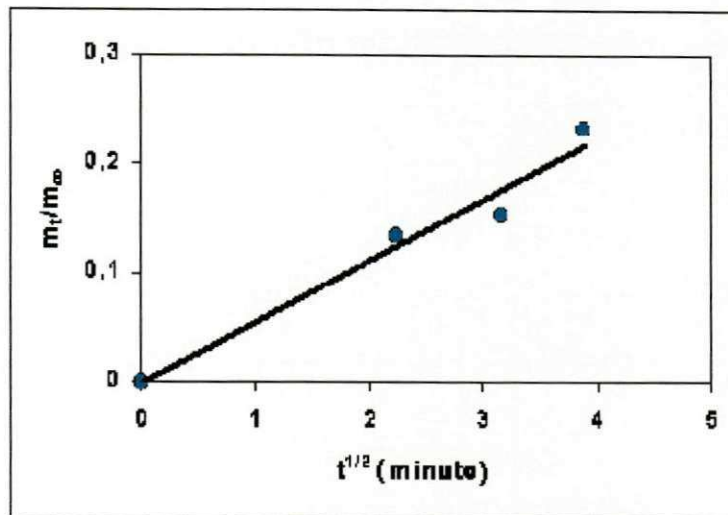


Figura - 5.15 – Aplicação do modelo difusional (equação 3.4) proposto por RUTHVEN (1984). Solução: propanotiol e ciclohexeno; adsorvente MCM-41; temperatura ambiente sob agitação de 500 RPM. Equação de ajuste: $Y=0,0561X$, $R^2=0,966$.

Com as informações obtidas no ajuste acima, pode-se calcular um coeficiente de difusão médio cujo valor é $1,55 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{seg}$. A literatura não apresenta valores de coeficientes de difusão para sistemas semelhantes ao utilizado neste trabalho, por isso não foi possível comparar a ordem de grandeza do coeficiente de difusão obtido.

Como dito anteriormente, foi também realizada a tentativa de aplicação do modelo “*Shrinking Core*” aos dados experimentais obtidos (anexo 2, tabela A7). Este modelo pressupõe, caso os dados experimentais se adequem ao mesmo, que um

gráfico da expressão $\left(\frac{3}{6} - \frac{2}{6} \frac{q_t}{q_e} \right) - \frac{3}{6} \left(1 - \frac{q_t}{q_e} \right)^{2/3}$ contra t , deve gerar uma reta

passando pela origem (Figura 5.16). Tomando-se como base o coeficiente de correlação, o ajuste conseguido com este modelo, apesar de aceitável, mostra-se de qualidade inferior ao obtido com o modelo anterior (Equação 3.4). Estes resultados comparativos podem ser encarados como coerentes, pois o modelo “*Shrinking Core*” além de assumir todas as premissas do modelo representado pela Equação 3.4,

idealiza também que a isoterma de adsorção deverá possuir forma retangular. Analisando-se a isoterma de adsorção conseguida neste estudo, pode-se observar um desvio da idealidade proposta no modelo “*Shrinking Core*”, fato que justifica o ajuste obtido.

A determinação do coeficiente de difusão médio usando os dados de ajuste para este modelo não foi possível por não se dispor da porosidade do adsorvente, necessária para a realização deste cálculo.

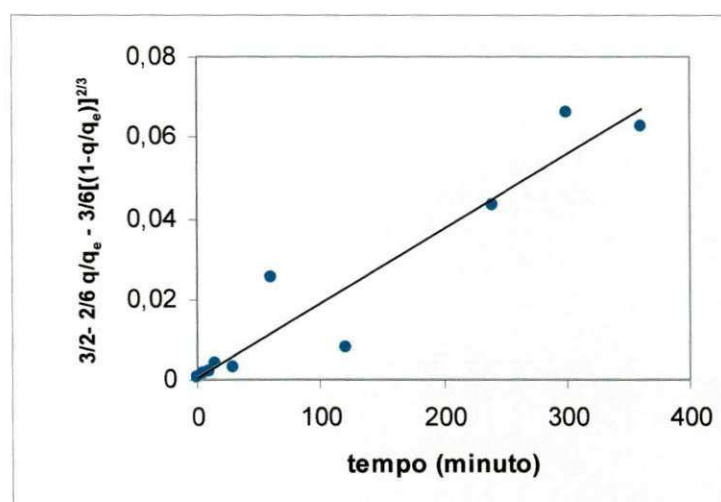


Figura - 5.16 - - Aplicação do modelo “*Shrinking Core*”. Solução: propanotiol e ciclohexeno; adsorvente MCM-41; temperatura ambiente sob agitação de 500 RPM. Equação de ajuste: $Y=0,0002X$, $R^2=0,9149$.

6 CONCLUSÕES

A busca por novos materiais que tornem os processos mais eficientes é uma tarefa de grande importância quando se trata da eliminação de contaminantes de enxofre nos destilados médios. Neste trabalho foi sintetizado um material mesoporoso, tipo MCM-41, ainda não pesquisado no que se refere à adsorção de enxofre de gasolinas. Considerando-se os resultados obtidos, podemos concluir que:

- O método de síntese à temperatura ambiente, pouco citado na literatura, se mostrou adequado na obtenção da fase desejada (MCM-41). O material sintetizado e calcinado apresenta-se mais organizado do que o material não calcinado;
- A metodologia desenvolvida mostrou-se atrativa pela sua simplicidade e tempo de síntese reduzido (2 horas). A mudança no teor de água da metodologia base de síntese não prejudicou a obtenção da fase MCM-41. Na obtenção de MCM-41 pode-se realizar calcinação em condições estática sem prejuízo na obtenção da fase citada;
- O uso da relação massa de adsorvente/volume de solução quando no mesmo nível de estudos realizados com materiais zeolíticos, produziu resultados de concentração final de solução, senão inconsistentes, de difícil interpretação devido a uma alternância de valores que em nenhum momento foi menor do o valor inicial de concentração.
- A curva cinética obtida aponta para uma capacidade de adsorção máxima de enxofre acima de 25 mg por grama de adsorvente e um tempo de saturação maior que 300 minutos.
- A relação massa de adsorvente/volume de solução para esse material no processo de adsorção é bem menor quando comparada com o valor usado para materiais microporosos, fato que influenciará diretamente nos custos dos processos face à necessidade do uso de pouca massa de adsorvente;

-
- O estudo de coadsorção indicou uma seletividade do MCM-41 pelo propanotiol, mostrando também indícios de adsorção de ciclohexeno, porém em níveis bem menores;
 - A isoterma de adsorção obtida neste trabalho é característica de material mesoporoso e do tipo IV, segundo a classificação de B.E.T;
 - A capacidade máxima de adsorção de enxofre, extrapolada pela isoterma de adsorção obtida, situa-se na faixa 30 mg por grama de adsorvente.
 - A modelagem dos dados cinéticos, considerando-se as fontes de erros experimentais, mostrou-se adequada em maior grau para o modelo difusional representado pela Equação 3.4 do que para o modelo “*Shrinking Core*”.

SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Baseados nas evidências encontradas neste trabalho considera-se com alto grau de importância, o desenvolvimento de novas pesquisas que visem estudar aspectos que não foram contemplados neste estudo dando continuidade e desenhando dessa forma o equacionamento final para a eliminação de contaminantes de enxofre em gasolinas. Sendo assim, sugere-se abaixo linhas de pesquisas a serem desenvolvidas em novos trabalhos:

- Sintetizar a peneira molecular MCM-41 na forma de pastilhas e testar a cinética de adsorção de compostos de enxofre em sistema do tipo leito fixo;
- Otimizar variáveis de processo, utilizando matriz de planejamento experimental, incluindo como variável de processo a relação massa de adsorvente/volume de solução;
- Testar modelos de cinética de adsorção mais avançados e mais representativos dos sistemas reais e comparar com os valores obtidos neste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO (ANP). Portaria 309, 2001.

ARMENGOL, E.; CANO, M. L.; CORMA, A.; GARCIA, 11; NAVARRO, M. T. Mesoporous Aluminosilicate MCM-11 as A Convenient Acid Catalyst for Friedel-Crafts Alkylation of a Bulky Aromatic Compound with Cinnamyl alcohol. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 519 520, 1995.

ATINKS, P. *Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente*; Porto Alegre: Bookman, p.336, 2001.

BABICH, I. V. AND MOULIJN, J. A. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review, 2002.

BAIRD, C. *Química Ambiental*: Porto Alegre: Bookman,., capítulo 3, p. 108, 120 – 122, 125, 2002.

BARROS, A. L. M. *Uso de zeólitas Zn-Y como adsorventes para a remoção de enxofre da gasolina*. Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, p.40-51 2002.

BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T. W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; MCCULLEN, S. B.; HIGGINS, J. B.; SCHLENKER, J. L. A. New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. *J. Am. Chem. Soc.* 114.10834-10843, 1992.

BHAUMIK, A.; TATSUMI, T. Organically Modified Titanium-Rich Ti-MCM-41, Efficient Catalyst for Epoxidation Reactions *J. Catalysis*, 189 31, 2000.

BRANTON, P. J.; HALL, P. G.; SING, K. S. W. Physisorption of Nitrogen and Oxygen by MCM-41, a Model Mesoporous Adsorption. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1257-1258, 1993.

BRANTON, P. J.; HALL, P. G.; K. S. W.; REICHERT, H.; SCHUTH, F.; UNGER, K. K. Physical Adsorption of Argon, Nitrogen and Oxygen by MCM-41, a Model Mesoporous Adsorbent. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 90, 2965-2967, 1994.

BRANTON, P. J.; HALL, P. G.; TREGUER, M.; SING, K. S. W. Adsorption of Carbon Dioxide, Sulfur Dioxide and Water Vapor by MCM-41, a Model Mesoporous Adsorbent. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 91, 2041-2043, 1995.

CAI, Q; LIN, W. Y.; XIAO, F. S.; PANG, W. Q.; CHEN, X. H; ZOU, B. S. The preparation of highly ordered MCM-41 with extremely low surfactant concentration. *Microp. Mesop. Mater.*, 32, p. 1-15, 1999.

CARDOSO, D.; JORDÃO, M. H. E MACHADO, F. S. in 2º Curso Ibero-Americano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes. Ed. UFSCar, São Carlos, 500-563, 2001.

CAVALCANTI JR., C. L. – Separação de Misturas por Adsorção: Dos Fundamentos ao Processamento em Escala Comercial, Tese Submetida ao Concurso Público para Professor Titular, Universidade Federal do Ceará, 1998.

CLERICUZI, G. Z.; BARBOSA, C. M. B. M.; AGUIAR, E. F. S. A.; BARROS, A. L. M. Estudo de Adsorventes Zeolíticos Contendo Zinco, para Remoção de Enxofre na Mistura 2- Propanotiol/Hexano, *Anais do Segundo Congresso Brasileiro em P&D de Petróleo e Gás* p 204, 2003.

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

CORMA, A.; MARTINEZ, A.; MARTINEZ-SORIA, V.; MONTÓN, J. B. Hydrocracking of Vacuum Gasoil on Novel Mesoporous MCM-41 Aluminosilicates catalysts. *J. Catal.* 153. 25-31, 1995.

COSTA, E.; SOTELO, J. L.; CALLEJA, G. Adsorption of binary and ternary hydrocarbon Gas Mixtures on Activated carbon: Experimental determination and theoretical prediction of the ternary equilibrium data. *AIChE Journal*, 27:1, pp 5-12, January, 1981.

COULSON, F. M. AND RICHARDSON, F. F. *Tecnologia Química*, 2ª edição, vol. III, Fundação Calouste Gulbenkian; 1985.

DESAI, P. H.; LEE, S. L.; JONKER, R. J.; DE BOER, M.; VRIELING, J.; SARLI, M. S. *Fuel Reformulation*, November, pp. 43-52, 1994.

DIRECTIVE OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL, Brussels COM 241final 11.05.2001.

ENERGY AND ENVIRONMENTAL ANALYSIS. Inc – Benefits and Cost of Potential Tier 2 Emission Reduction Technologies Final Report. Prepared for: U. S. Environmental Protection Agency Office of Mobile Sources, November 1997.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (US EPA) Clear Air Act Tier 2, 1999.

FEUSTON, B. P.; HIGGINS, J. B. Physical Adsorption of Argon, Nitrogen and Oxygen by MCM-41, a Model Mesoporous Adsorbent. *J. Phys. Chem.*, 98, 4459, 1994.

FREUNDLICH, H. and LOSEV, G. Z. *Physic. Chem.*, 59, 284-312, 1907 apud Cardoso, D. *Introdução*, 1987.

FURIMSKY, E.; MASSOTH, F. E. Deactivation of hydroprocessing catalysts *Catal Today*; 27:381, 1999.

GOMIDE, R. *Operações Unitárias*. Edição do Autor, São Paulo, Volume 4, 1980.

HOLLAND, C. D.; ATHANASIOS, L. I. *Computer Methods for Solving Dynamic Separation Problems*, McGraw-Hill Book Company, 1983.

HUANG, L. AND LI, Q. Proceedings of the 12th International Zeolite Conference, 707, 1998.

http://www.szorb.com/sulfur_removal.htm, 25.04.2001.

IRVINE, R. L. US Patent 5,730,860, 1998.

IRVINE, R.L.; BENSON, B.A.; VARRAVETO, D.M.; FRYE, R. A. NPRA Annual Meeting, AM-99-42, San Antonio, Texas; March 21-23, 1999.

KELLER, J. U. Theory of Measurement of Gas-adsorption equilibria by rotational oscillations. *Adsorption*, Vol. 1, pp. 283-290, 1995.

KIRK, R. E. AND OTHMER, D. F. – Petroleum (refinery processes), *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4^a edition, New York, John Wiley & Sons, v 18, p. 454-456, 1994.

KLOETSTRA, R. K.; BEKKUM, V. H. Base and Acid Catalysis by the Alkali-Containing MCM-41 Mesoporous Molecular Sieves. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1005-1006 1995.

KOZHEVNIKOV, I. V.; SINNEMA, A.; JANSEN, R. J. J.; PAMIN, K.; VAN BEKKUM, H. New Acid Catalyst Comprising Heteropoly acid on a Mesoporous Molecular Sieve MCM-41. *Catal. Lett.*, 30, 241-252, 1995.

KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; ROTH, W. J.; VARTULI, J. C.; BECK, J. S. Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism. *Nature*, 359, 710-712, 1992.

LIEWELLYN, P. C.; SCHÜTH, F.; GRILLET, Y.; ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; UNGER, K. K. Water Sorption on Mesoporous Aluminosilicate MCM-41. *Langmuir*, 11, 574-577, 1995.

LUZ, A. B.; POSSA, M. V.; ALMEIDA, S. L.. *Tratamento de Minérios*, Rio de Janeiro: CETEM/CNPQ, segunda edição, p. 81-84, 1998.

MACÊDO, M. I. N.; RAMALHO, K. T. D.; BARBOSA, C. M. B. M.; FILHO, N. M. L. Remoção de Enxofre na Gasolina Através do Processo de Adsorção Utilizando Adsorventes Zeolíticos NiY, 2003.

MARRA, W. D. Adsorção de Xilenos sobre Zeólita Y em Leito Fixo: Interpretação de Curvas Breakthrough. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – UFSCar, São Carlos, 1991.

MCKAY, G.; MCKEE, S.; WALTERS, H. R. J. Solid-liquid Adsorption Based on External Mass Transfer, Macropore and Micropore Diffusion. *Chemical Engineering Science*, vol 42, No 5, pp. 1145-1151. 1987.

RATHOUSKY, J.; ZUKAL, A.; FRANKE, O.; SCHULZ EKLOFF, G. Adsorption on MCM-41 Mesoporous Molecular Sieve. Part 1. Nitrogen Isotherms and Parameters of the Porous Structure. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 90*. 2821-2826, 1994.

RUTHVEN, D. M.; *Principles of adsorption and adsorption processes*., p.108, 1984.

RUTHVEN, D. M. Zeolites as Selective Adsorbentes – Synthetic Zeolites are used Widely as Selective Adsorbents in a Range of Large Scale Separation Processes. *Chemical Engineering Progress*, February, pp. 42-50, 1988.

RUTHVEN, D. M.; EIC, M.; RICHARD, E.; Diffusion of aromatics hydrocarbons in silicate Zeolites, vol. 11, set / out., , 647-653, 1991.

SAGAR, A. D. – Automobiles and Global Warming: Alternative Fuel and Other Option for Carbon Dioxide Emissions Reduction, *Ecological Impact Assessment Review*, v 15 nº 3, p. 241-274, 1995.

SALEM, A. B. S.H. Naptha Desulfurization by Adsorption, *Ind. Eng. Chem., Res*, 33, p. 336-340,1994.

SAVAGE, D. W.; KAUL, B. K.; DUPRE, G. D.; O'BARA, J. T.; WALES, W. E.; HO, T. C. US Patent 5,454,933(1995).

SCHMIDT, R.; AKPORLAYE, D.; STÖCKER, M.; ELLESTAD, O. H. Synthesis of Mesoporous MCM-41 Materials with High Levels of Tetrahedral Aluminium.. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1493-1494, 1995.

SCHMIDT, R.; HANSEN, E. W.; STÖCKER, M.; AKPORLAYE, D.; ELLESTAD, O. H. Pore Size Determination of MCM-41 Mesoporous Materials by Means of ^1H NMR Spectroscopy, N_2 Adsorption, and HREM. A Preliminary Study. J. Am. Chem. Soc., 117, 4019-4056, 1995.

SHIPINSKY, J. Why was Toyota's Camry Less Affected by Sulfur than the others Cars in the CRC LEV – Sulfur Fleet Test?, Presented to the EPA Sulfur Workshop, May 12, 1998.

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

SHREVE, R. N. AND BRINK, J. A. JR. *Indústrias de Processos Químicos*, Editora Guanabara, , 4^a edição, pg 261, 1997.

SMITH, J. M. *Chemical Engineering Kinetics*. McGraw-Hill Book Company, New York, 1981.

SONG, C. in: *Proceeding of Fifth International Conference on Refinery Processing, Held in Conjunction with ALChE Spring National Meeting* , New Orleans, pp. 3-12, 11-14 March 2002;

THOMAS, J. M. *The Chemistry of Crystalline Sponges*. Nature, 368, 289-290, 1994.

TOPSOE, H.; CLAUSEN, B. S.; MASSOTH, F. E. *Catalysis: science and technology*, vol. 11.: 310p, 1996.

TURK, B. S.; GUPTA, R. P. Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem Prep. 46:392-393 2001.

USHIMA, A. H. AND FILHO, R. V. Formação e Emissão de Enxofre em Chamas, In: 3º Workshop de Combustão e Propulsão, Anais, Lorena – SP – Editado pela Faculdade de Engenharia Química – FTI, 28 a 30 de novembro , p. 129-144, 1989.

XIAOLIANG, M.; SUN, L.; SONG, C. A new approach to deep desulfurization of gasoline, diesel fuel and jet fuel by selective adsorption for ultra-chean fuels and for fuel cell applications. Catalysis Today 77 107-116, 2002.

YEPSIN, G. AND WITOSHKIN, T. Refiners Have Options to Deal with Reformulate Gasoline, Oil & Gas Journal, p. 68, 8 April 1991.

ZHAO, X. S.; WANG, Q. X.; XU, L. Y.; LI, X. S. Direct Synthesis of Mesoporous Molecular Sieve MCM-41. Unpublished results, 1994.

ANEXO - 1

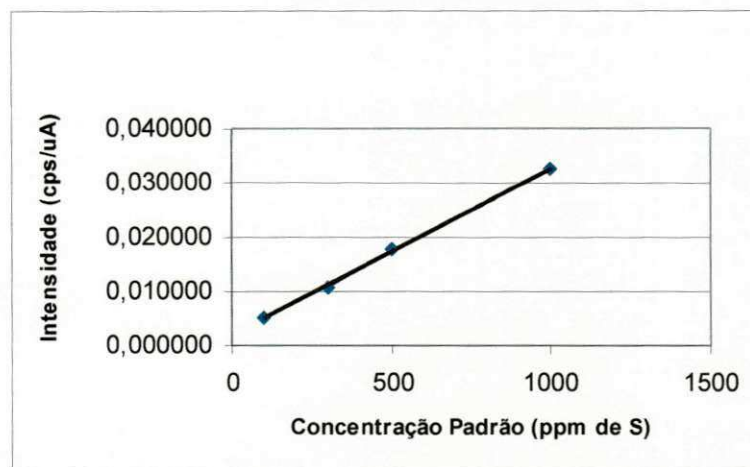


Figura - A1 - Curva de calibração usada nos ensaios da cinética de adsorção ($R^2 = 0,9957$).

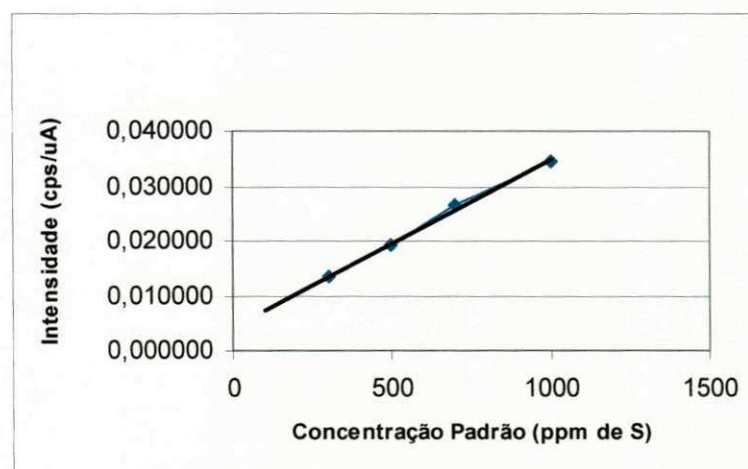


Figura - A2 - Curva de calibração usada nos ensaios de equilíbrio de adsorção ($R^2 = 0,9986$).

ANEXO - 2

Tabela - A1 - Dados experimentais obtidos no ensaio preliminar da cinética de adsorção (Solução: Propanotiol e Ciclohexeno; Adsorvente: MCM-41; volume de solução: 50 mL; massa do adsorvente: 5,0 gramas).

t (minuto)	C (ppm de S)
0	912,5034
5	1122,1354
10	960,3459
15	1501,2654
30	1069,6737
60	1279,088
120	927,1669
240	1208,862
300	988,6852
360	997,8532

Tabela - A2 - Dados experimentais obtidos no primeiro ensaio da cinética de adsorção (Solução: Propanotiol e Ciclohexeno; Adsorvente: MCM-41; volume de solução: 50 mL; massa do adsorvente: 0,5 gramas).

t (minuto)	C (ppm de S)	q (mg de S/grama de adsorvente)
0	985,6668	0
0	962,9625	2,27043
5	969,1710	1,64958
10	951,2213	3,44455
15	946,2566	3,94102
30	929,2273	5,64395
60	-	-
120	889,6476	9,60192
240	778,7985	20,68683
300	-	-
360	-	-

Tabela - A3 - Dados experimentais obtidos no segundo ensaio da cinética de adsorção (Solução: Propanotiol e Ciclohexeno; Adsorvente: MCM-41; volume de solução: 50 mL; massa do adsorvente: 0,5 gramas).

t (minuto)	C (ppm de S)	q (mg de S/grama de adsorvente)
0	996,9731	0
0	986,6463	1,03268
5	959,0362	3,79369
10	961,6074	3,53657
15	955,5628	4,14103
30	-	-
60	-	-
120	947,0149	4,99582
240	-	-
300	-	-
360	-	-

Tabela - A4 - Dados experimentais obtidos no terceiro ensaio da cinética de adsorção (Solução: Propanotiol e Ciclohexeno; Adsorvente: MCM-41; volume de solução: 50 mL; massa do adsorvente: 0,5 gramas).

t (minuto)	C (ppm de S)	q (mg de S/grama de adsorvente)
0	999,4124	0
0	999,4124	0,61741
5	944,8364	6,07501
10	938,6895	6,6897
15	878,0215	12,7565
30	-	-
60	838,0313	16,75552
120	857,1424	14,84441
240	-	-
300	764,1947	24,13918
360	768,4691	23,71174

Tabela - A5 - Dados experimentais obtidos no ensaio de equilíbrio de adsorção (Solução: Propanotiol e Ciclohexeno; Adsorvente: MCM-41).

Concentração Inicial (ppm de S)	Concentração. Final (ppm de S)
100	99,0151
200	169,2569
300	257,7512
400	323,8539
500	378,6855
600	401,2156
1100	741,1551

Tabela - A6 - Dados para aplicação do modelo difusional (equação 3.4) proposto por Ruthven (1984). Solução: propanotiol e ciclohexeno; adsorvente MCM-41; temperatura ambiente sob agitação de 500 RPM. Equação de ajuste: $Y=0,0561X$, $R^2=0,966$. (Solução: Propanotiol e Ciclohexeno; Adsorvente: MCM-41).

\sqrt{t}	m_t/m_∞
0	0,000000
2,236068	0,134889
3,162278	0,151889
3,872983	0,231556
7,745967	0,552000
10,95445	0,327000
15,49193	0,689667
17,32051	0,804667

Tabela - A7 - Dados para a aplicação do modelo “Shrinking Core”. Solução: propanotiol e ciclohexeno; adsorvente MCM-41; temperatura ambiente sob agitação de 500 RPM. Equação de ajuste: $Y=0,0002X$, $R^2=0,9149$. (Solução: Propanotiol e Ciclohexeno; Adsorvente: MCM-41).

Tempo (minuto)	$\left(\frac{3}{6} - \frac{2 q_t}{6 q_e}\right) - \frac{3}{6} \left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right)^{2/3}$
0	0,043556
5	0,134889
10	0,151889
15	0,231556
30	0,188000
60	0,552000
120	0,327000
240	0,689667
300	0,804667
360	0,790333