



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
COORDENAÇÃO PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA
MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

REMOÇÃO DE ENXOFRE NA GASOLINA
ATRAVÉS DE PROCESSOS DE ADSORÇÃO
UTILIZANDO ZEÓLITA NiY

Maria Ires Nascimento Macêdo

Recife-PE

Abril, 2003

REMOÇÃO DE ENXOFRE NA GASOLINA ATRAVÉS DE
PROCESSOS DE ADSORÇÃO UTILIZANDO ZEÓLITA NiY

Maria Ires Nascimento Macêdo

*Dissertação de Mestrado apresentada
ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química
da Universidade Federal de Pernambuco*

Área de concentração: Processos Químicos

Orientadores: Prof^a. Dra. Celmy Ma. Bezerra de Menezes Barbosa
Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho

Recife – PE

Abril– 2003

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 07 de Abril de 2003 pela banca examinadora constituída pelos professores:

Profa. Dra. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa
Orientadora

Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho
Co-orientador

Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu
Examinador

Prof. Dra. Dulce Maria de Araújo Melo
Examinadora

Dedico este trabalho a DEUS por estar sempre comigo em todos os momentos e a minha família pelo apoio, incentivo, carinho que me deram ao longo de minha vida e pela educação que me foi dada para que hoje eu tenha alcançado mais uma vitória.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo que tem me oferecido e por sempre estar ao meu lado me guiando para um caminho melhor, dando-me forças para uma longa estrada;

Aos meus pais José Macêdo e Dora, meus irmãos Silas e Gelásio pelo incentivo, carinho, ajuda nos momentos mais difíceis, e o apoio sempre apostando e confiando em mim;

Aos orientadores Prof.^a Celmy Barbosa, Prof. Nelson Medeiros e Prof. Eduardo Falabella pelo apoio, amizade, orientação e conhecimentos transmitidos que contribuíram para meu aprendizado e o desenvolvimento desta pesquisa;

Ao laboratório LAMSA, ao Prof. Alexandre Shuller e a Prof. Valdinete Lins pelos equipamentos, vidrarias, materiais e reagentes cedidos. Ao Prof. Florival Rodrigues por ter cedido as instalações do Laboratório de Combustíveis para as análises no Analisador de Enxofre realizadas por Fernando e Cláudio;

Ao CENPES/PETROBRAS por ter cedido a zeólita NaY e pela ajuda na caracterização dos adsorventes;

A Marcelo do laboratório de Tecnologia Mineral pelo auxílio na separação da zeólita por granulometria.;

A Dona Dora pelo carinho, amizade e atenção. Aos colegas do DEQ pela ajuda e compreensão.

A todos os meus colegas do mestrado pelo apoio e incentivo, pelos grandes momentos que passamos juntos no decorrer deste curso e claro pelas nossas reuniões sempre marcadas por momentos de alegria. As minhas companheiras e amigas de todas as horas Flaviany, Carla, Georgia, Janaina, Éricka e Janete.

A Klessiom pelo companheirismo, ajuda e apoio no decorrer da pesquisa.

A UFPE pela oportunidade, aos funcionários e aos professores do Programa de Pós-Graduação do Departamento de Engenharia Química pelo profissionalismo, incentivo e cooperação no decorrer deste curso. A Flávio e Voleide pela atenção e auxílio no que precisasse.

A CAPES pela bolsa concedida, possibilitando a realização desta pesquisa.

Enfim, a todas as pessoas que colaboraram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho.

“Feliz aquele que transfere o que sabe e aprende o que ensina”.

Autor desconhecido

SUMÁRIO

	Página
LISTA DAS FIGURAS	i
LISTA DAS TABELAS	iii
NOMENCLATURA	iv
RESUMO	v
ABSTRACT	vi
1. INTRODUÇÃO.....	2
2. REVISÃO DA LITERATURA	6
2.1. A Questão Ambiental.....	6
2.2. A Gasolina.....	8
2.2.1. Processos de Obtenção da Gasolina.....	9
2.2.2. Processos de Remoção de Compostos Sulfurados.....	10
2.2.2.1. Processo de Hidrodessulfurização (HDS)	11
2.2.2.2. Processo de Hidrogenação.....	12
2.3. Novos processos usados para remoção de enxofre nos combustíveis.....	12
2.4. Níquel.....	17
2.5. Zeólitas.....	18
2. 5.1. Estrutura das Zeólitas.....	18
2.5.1.1. Zeólitas NaY.....	20
2.5.2. Aplicações das Zeólitas.....	21
2.5.3. Processo de troca Iônica.....	22
2.6. Fenômeno de Adsorção.....	23
2.6.1. Tipos de Adsorção.....	24
2.6.1.1. Fatores que Influenciam a Adsorção.....	26
3. MODELAGEM DOS PROCESSOS DE ADSORÇÃO.....	29
3.1. Isotermas de Adsorção.....	30
3.1.1. Modelo de Langmuir.....	31
3.1.2. Modelo de Freundlich.....	33

3.1.3. Modelo BET (Brunauer, Emmett e Teller)	34
3.2. Modelo de Langmuir-Freundlich.....	35
3.3. Cinética de Adsorção para a Remoção do Propanotiol.....	36
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
4.1. Materiais e Equipamentos.....	39
4.2. Métodos.....	41
4.2.1. Preparação dos Adsorventes Zeolíticos.....	41
4.2.1.1. Troca Iônica com Níquel.....	41
4.2.1.2. Caracterização dos adsorventes.....	43
4.2.1.2.1. Espectrofotometria de Absorção Atômica.....	43
4.2.1.2.2. Medidas de Adsorção de Nitrogênio.....	44
4.2.1.2.3. Difração de Raios-X.....	45
4.2.1.2.4. Análises de Propriedades Físicas e Químicas.....	46
4.2.2. Preparação das Soluções (gasolina sintética)	47
4.2.3. Análise de Concentração do Líquido.....	47
4.2.4. Estudo Cinético.....	48
4.2.5. Estudo de Equilíbrio.....	48
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1. Caracterização dos adsorventes.....	51
5.1.1. Análise Química.....	51
5.1.2. Caracterização Textural.....	52
5.1.3. Difração de Raios-X.....	53
5.2. Cinética de Adsorção na Remoção do Propanotiol.....	56
5.3. Equilíbrio de Adsorção na Remoção do Propanotiol.....	61
5. 4. Modelagem do Processo de adsorção na Remoção de Enxofre na Gasolina.....	66
5. 4.1. Modelagem para o adsorvente Ni (5%)Y.....	67
5. 4.2. Modelagem para o adsorvente Comercial Selextorb.....	69
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	72
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	76
APÊNDICE.....	81

ANEXO 1..... 89

ANEXO 2 90

LISTAS DE FIGURAS

FIGURA 2.1 - Estrutura da zeólita Y.....	20
FIGURA 4.1 - Classificação das Isotermas segundo Brunauer.....	45
FIGURA 5.1 - Difratoograma do adsorvente Ni (0,5%)Y.....	53
FIGURA 5.2 - Difratoograma do adsorvente Ni (1%)Y.....	54
FIGURA 5.3 - Difratoograma do adsorvente Ni (5%)Y.....	54
FIGURA 5.4 - Difratoograma do adsorvente NaY.....	55
FIGURA 5.5 - Difratoograma do adsorvente Selexsorb.....	56
FIGURA 5.6- Cinética da Adsorção na Remoção do Propanotiol com o adsorvente Ni (0,5%)Y.....	57
FIGURA 5.7- Cinética da Adsorção na Remoção do Propanotiol com o adsorvente Ni (1%)Y.....	58
FIGURA 5.8- Cinética da Adsorção na Remoção do Propanotiol com o adsorvente Ni (5%)Y.....	58
FIGURA 5.9- Cinética da Adsorção na Remoção do Propanotiol com o adsorvente comercial Selexsorb.....	59
FIGURA 5.10- Cinética da Adsorção na Remoção do Propanotiol com o suporte zeolítico NaY.....	60
FIGURA 5.11- Cinética da Adsorção na Remoção do Propanotiol, comparação entre os adsorventes.....	61
FIGURA 5.12 - Isotermas de Equilíbrio da Adsorção de Propanotiol com o adsorvente Ni (5%)Y.....	62
FIGURA 5.13 - Isotermas de Equilíbrio da Adsorção de Propanotiol com o adsorvente Comercial Selexsorb.....	63
FIGURA 5.14 - Isotermas de Equilíbrio da Adsorção de Propanotiol com o suporte zeolítico NaY.....	64
FIGURA 5.15- Comparação entre os adsorventes. Isotermas de Equilíbrio da Adsorção de Propanotiol.....	65
FIGURA 5.16 - Simulação da Evolução Cinética do Processo de Adsorção Adsorvente Ni (5%)Y.....	69

FIGURA 5.17 - Simulação da Evolução Cinética do Processo de Adsorção.

Adsorvente Comercial Selexsorb..... 70

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 - Especificações Estabelecidas (valores médios para a refinaria).....	11
TABELA 2.2 - Regulamentos internacionais para emissões de enxofre atuais e previstas.	13
TABELA 2.3 - Parâmetros da Isoterma de Freundlich para os adsorventes usados a 20°C	15
TABELA 2.4 - Classificação das zeólitas quanto aos tamanhos dos poros.....	18
TABELA 2.5 - Aplicações das Zeólitas.....	21
TABELA 2.6- Comparativo Adsorção Física e Quimissorção.....	24
TABELA 4.1 - Condições obtidas para a troca Iônica com Níquel.....	42
TABELA 5.1- Resultados referentes à análise de absorção atômica dos adsorventes zeolíticos com níquel.....	52
TABELA 5.2 – Resultados obtidos da caracterização textural dos adsorventes.....	52
TABELA 5.3 - Parâmetros das Isotermas de Equilíbrio de adsorção, obtidos através dos modelos de Langmuir e Freundlich.....	67
TABELA 5.4 - Constantes obtidas nas etapas do processo de adsorção.....	70

NOMENCLATURA

C:	Concentração do enxofre na fase líquida (mg/L)
C_0 :	Concentração inicial do enxofre na fase líquida (mg/L)
K_{eq} :	Constante de equilíbrio (L/mg)
K_{ad} :	Constante de adsorção (L/mg.h)
K_d :	Constante de dessorção (L/mg.h)
r_{ad}	Taxa de reação de adsorção
r_{ad}	Taxa de reação de dessorção
q:	Capacidade de adsorção no equilíbrio (mg/g)
q_m :	Capacidade máxima de adsorção no equilíbrio (mg/g)
n:	Ordem da reação de velocidade da cinética de adsorção
M_s :	Massa do adsorvente (g)
θ :	Número de sítios ativos
V_L :	Volume de líquido da solução (L)
t:	Tempo (min)
S:	Enxofre
b:	Constante de afinidade entre o adsorvente e o sorbato (L/mg)

RESUMO

As pressões da sociedade por combustíveis de melhor qualidade e menos danosos ao meio ambiente têm conduzido agências de proteção ambiental, a tornar mais estritas as especificações de derivados de petróleo. O interesse em melhorar a qualidade da gasolina, com o propósito de seguir as leis ambientais e melhorar a eficiência dos motores automotivos, tem promovido o desenvolvimento e formulação de novos processos.

A utilização da adsorção com aplicação prática de suas propriedades para separação e purificação de materiais de processos industriais é relativamente recente, e vem mostrando vantagens como um processo alternativo tanto do ponto de vista de custos como de seletividade para diversos processos, no caso, tratamento e purificação de emissões poluentes gasosos.

No presente trabalho foram utilizados três adsorvente zeolíticos preparados a partir da zeólita NaY através de troca iônica com o sal NiCl_2 , sob agitação com controle de temperatura e pH. A troca foi efetuada de tal maneira que os adsorventes obtivessem 0,5%, 1% e 5% de níquel (NiO). A secagem foi efetuada em estufa a 120°C durante 12 horas e a calcinação ocorreu em mufla a 500°C por 1 hora. Os adsorvente foram caracterizados por espectrofotometria de absorção atômica, difração de raios-X (XRD) e medida de área superficial por adsorção de N_2 . O adsorvente Ni (5%)Y apresentou melhor resultado com área de BET $687,88\text{m}^2/\text{g}$, área de microporos $639,78\text{m}^2/\text{g}$ e área superficial externa de $50,1\text{m}^2/\text{g}$.

Experimentos de equilíbrio e de cinética foram conduzidos em banho finito, processando-se a mistura sintética (com propanotiol como o contaminante e o ciclohexeno, como o hidrocarboneto), em presença dos adsorventes preparados. Paralelamente foram realizados estudos comparativos com um adsorvente comercial Selexsorb a fim de avaliar a melhor eficiência deste processo.

Os dados experimentais das isotermas de equilíbrio foram ajustados com o modelo de Langmuir-Freudlich de segunda ordem para o adsorvente Ni (5%)Y, constante de equilíbrio $9,507 \times 10^7 \text{ L/mg}$ e constante de adsorção de $7,29 \times 10^2 \text{ L/mg.h}$. O adsorvente comercial Selexsorb, de primeira ordem, apresentou constante de equilíbrio $1,010 \times 10^3 \text{ L/mg}$ e constante de adsorção $1,001 \times 10^2 \text{ L/mg.h}$.

Palavras Chave: zeólitas, enxofre, adsorção, gasolina

ABSTRACT

The needs of fuels of higher performance and less pollutant made the agencies for environmental protection edit stricter specification for oil derivatives. To abide to these and to improve the performance of automotive motors research and development of new processes have been proposed.

Adsorption as a unit operation in large scale separation and purification of products of industrial process has been employed for the last twenty years. Due to technical improvements it is selectivity in several process and price reduction, in this sense, treatment and purification emissions of gaseous pollutants may be mentioned. On these work three zeolites adsorbents from NaY zeolite were prepared through ion exchange with NiCl under agitation and controlled temperatures at the end of preparation and pH. The adsorbents had 0,5% w/w, 1% w/w and 5% w/w of nickel (NiO), respectively. The zeolite after its impregnation was dried in a stove at 120°C for 12 hours and calcinated at 500°C for the 1 hour in a furnace. It was then characterized by atomic adsorption spectrometry, ray-X (XRD) diffraction and BET superficial area with nitrogen adsorption. The Ni (5%)Y zeolite adsorbent presented best result with a BET area of 687,88m²/g, area of micropores 639,78 m²/g and superficial external area of 50,1m²/g.

Equilibrium and Kinetic experiments were conducted in a batch reactor with a synthetic mixture of propanethiol as pollutant and cyclohexeno as the hydrocarbon, starding for gasoline with 1000 ppm of sulfur in the presence of the prepared adsorbents. To evaluate the best efficiency of this process, the results were compared with the results conducted with Selexsorb commercial adsorbent.

The experimental data of the equilibrium isotherms for NiY(5%)Y zeolite were adjusted to a second order Langmuir-Freudlich model with an equilibrium constant 9,507x10² L/mg and adsorption constant of 7,29x10² L/mg.h For the commercial adsorbent Selexsorb, of first order model was employed, and the equilibrium constant was 1,010x10² L/mg and adsorption constant of 1,001x10² L/mg.h.

Keywords: zeolites, sulphur, adsorption, gasoline

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

O petróleo é um importante combustível fóssil com uma composição complexa apresentando quatro famílias de compostos: hidrocarbonetos alifáticos, cíclicos, aromáticos e moléculas contendo átomos de nitrogênio, enxofre ou oxigênio na sua estrutura. Os compostos orgânicos contendo enxofre (S) constituem uma pequena, mas importante fração desses combustíveis e devido a sua difícil biodegradabilidade são considerados compostos recalcitrantes. O petróleo bruto convencional contém entre 0,04 a 5% de enxofre (S) e em termos gerais, petróleos de densidades mais elevadas possuem teores de enxofres superiores (KROPP, et al, 1997). A presença deste elemento não só contribui para a corrosão de ductos e outros equipamentos da refinaria, mas também, quando da combustão desses produtos, liberta dióxido de enxofre (SO_2), um dos principais poluentes atmosféricos responsável pelas chuvas ácidas (DENOME et al., 1993). Além disso, quando presente em concentrações superiores a 100 ppm, o SO_2 é nocivo ao homem, provocando irritações nas mucosas e na pele. Exposições breves a concentrações na ordem dos 400-500 ppm são letais, já que provoca dilatação das membranas mucosas e espasmos dos músculos dos brônquios. A combinação de poeiras com o SO_2 agrava os efeitos nocivos sobre o homem (SCHMIDT et al., 1973).

Tendo em conta a utilização crescente dos derivados do petróleo, como a gasolina, a emissão de enxofre para a atmosfera constitui, assim, um dos problemas ambientais da atualidade. Este problema poderá agravar-se ainda, se não forem tomadas as devidas precauções, uma vez que reservas de combustíveis com baixo teor de enxofre atualmente são raras (KONISHI, et al., 1997). Em 1990 eram produzidos a nível mundial 70 milhões de

barris de petróleo por dia, com uma percentagem de enxofre superior a 1,1%. No entanto prevê-se que em 2010 a produção ultrapasse os 83 milhões aumentando também o teor de enxofre contido no petróleo para 1,27% (MONTICELLO, 1998).

As soluções para minimizar a quantidade de enxofre presente na gasolina, são diversas e apresentam diferentes níveis de complexidade. A solução mais efetiva e abrangente, apesar de custo elevado, para o problema de enxofre está no processo de hidrocrackeamento das cargas utilizando catalisadores específicos, que promovem a hidrogenação de derivados sulfurosos (mercaptanos, tióis e tiofeno) (SOUSA-AGUIAR, 2000).

Processos de adsorção têm sido pesquisados para a remoção do enxofre na gasolina, pois têm a vantagem de proporcionar baixos custos operacionais e não necessitar de alta tecnologia.

A procura por métodos mais eficientes de remoção de SO_2 de gases de combustão tem sido objeto de constante investigação. Os tratamentos atualmente existentes geram produtos inconvenientes, muitas vezes de difícil aproveitamento. As alternativas até então oferecidas não permitem ainda identificar um processo, como mais eficiente e adequado que os outros.

A utilização da adsorção com aplicação prática de suas propriedades para separação em grande escala e purificação de materiais de processos industriais é relativamente recente, e vem mostrando vantagens como um processo alternativo tanto do ponto de vista

de custos como de seletividade para diversos processos, no caso, tratamento e purificações da poluição do ar.

Neste trabalho foram desenvolvidos adsorventes zeolíticos contendo Níquel, visando à redução do teor de enxofre na gasolina. Os diferentes adsorventes preparados foram comparados com um adsorvente comercial e os estudos foram realizados usando uma gasolina sintética (mistura ciclo-hexeno/propanotiol). O tratamento foi realizado pelo processo adsorativo da remoção de enxofre com modelagem cinética e de equilíbrio do processo em banho finito.

O presente trabalho está inserido no Projeto “Remoção do Enxofre em Combustíveis Através de Processos de Adsorção” aprovado pela FINEP no programa Rede de Catálise N/NE. Está em linha com os objetivos do PROGASOLINA (Programa Tecnológico da Gasolina) da Petrobrás, de desenvolver esquemas de refino que produzam gasolina com menos teor de enxofre, mais estável e que reduzam as emissões de poluentes.

REVISÃO DA LITERATURA

2. REVISÃO DA LITERATURA

Serão abordados neste capítulo, a questão ambiental que trata dos problemas causados pelos compostos sulfurosos ao homem e ao meio ambiente; a gasolina e os processos de remoção de seus compostos sulfurosos e finalmente sobre as zeólitas e o processo de adsorção, que está sendo muito abordado no processo de remoção de enxofre na gasolina.

2.1 – A Questão Ambiental

Durante o século XX, grandes problemas de poluição do ar causaram grandes consequências à saúde da população no mundo. Um dos casos mais famosos foi o que aconteceu em Londres, Inglaterra, em 1952, onde morreram mais de 4000 pessoas. Pesquisadores ambientais e médicos que visitaram hospitais e fizeram estudos sobre aumento da mortalidade, descobriram vários casos crônicos de doenças pulmonares e verificaram a diminuição da qualidade de vida para muitos habitantes (FOUNDATION, 1998).

Um jornal canadense da saúde pública publicou em 1988 que este tipo de poluição afetava cerca de 11 centros urbanos canadenses. Este estudo revelou ainda que anualmente, aproximadamente 5000 pessoas morrem prematuramente devido à poluição do ar. Além de consequências à saúde, a emissão desses poluentes à atmosfera acarreta muitos problemas ambientais que enfrentamos hoje, como a chuva ácida, aquecimento global e degradação da camada de ozônio (BURNETT, 1998).

Os automóveis contribuem para a poluição do ar mais do que qualquer outra atividade humana. Estes são responsáveis por mais de 90% das emissões de CO e 50% de NO_x, HC e particulados (SO_x). O aumento crescente da concentração de compostos como monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO_x), óxidos de enxofre (SO_x) e hidrocarbonetos eliminados no ar provoca graves problemas à saúde humana e ao meio ambiente (GONZÁLEZ & BATISTA, 2000).

A presença de compostos de enxofre na gasolina é limitada com o objetivo de controlar as emissões de gases tóxicos durante a combustão, como, por exemplo, o dióxido de enxofre (SO₂). Isto porque gases tóxicos como SO₂ causam sérios problemas relacionados às vias respiratórias, ocasionando lesões sérias aos pulmões. Além disso, quando o SO₂ combina-se com vapor d'água existente na atmosfera provoca a “chuva ácida” que contamina o solo, rios, lagos e plantações e ainda destruição de monumentos (ENERGY AND ENVIRONMENTAL ANALYSIS, 1997).

O enxofre não tem nenhum valor intrínseco no combustível automotivo. Atualmente está na gasolina porque é uma impureza do petróleo. Diversos processos da refinaria reduzem o nível de enxofre durante o refino do petróleo, mas concentrações significativas podem ficar remanescentes nas misturas finas dos combustíveis (ENERGY AND ENVIRONMENTAL ANALYSIS, 1997).

A partir da década de 60, a crescente conscientização de algumas sociedades mais avançadas a respeito da influência da qualidade do ar atmosférico na saúde das populações urbanas tem resultado na implementação e no constante aprimoramento de legislações, as quais impõem para fontes móveis, níveis de emissões destes poluentes cada vez menores.

Esses procedimentos têm sido reproduzidos em alguns países em desenvolvimento, como por exemplo, o Brasil, guardando naturalmente as especificações locais (APPEL, 2000).

Em 1970, nos EUA leis foram colocadas em prática exigindo novas tecnologias no controle de emissão de poluentes para a melhoria na qualidade da gasolina e no diesel. Apesar dessas iniciativas até hoje, muitas regiões ainda não conseguem controlar a poluição atmosférica (ENERGY AND ENVIRONMENTAL ANALYSIS, 1997).

Atualmente é dada muita atenção a tal assunto, exigindo das refinarias uma melhoria nos processos visando diminuição da quantidade de gases poluentes liberada no meio ambiente. No Brasil novas tecnologias estão sendo estudadas junto a PETROBRAS, como resposta às exigências ambientais impostas a nível mundial, associadas à presença de compostos de enxofre e aromáticos nas frações de petróleo com o objetivo de diminuir a concentração desses compostos poluentes na atmosfera (PINSON et al., 2000).

2. 2 - A Gasolina

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

No Brasil, é utilizada uma gasolina com a seguinte composição, 80% de gasolina e 20% de álcool etílico (etanol). É considerada a única no mundo com essas especificações. O teor de álcool na gasolina é especificado pela Agência Nacional do Petróleo – ANP e é objeto de lei federal. Além da octanagem, que representa o poder antidetonante da gasolina, outros fatores devem ser considerados para a produção de uma gasolina de qualidade

elevada, como, por exemplo, a sua volatilidade, a sua estabilidade e a sua corrosividade, de forma a garantir o funcionamento adequado dos motores (PETROBRAS, 2001).

2.2. 1- Processos de Obtenção da Gasolina

Inicialmente, a gasolina obtida pela destilação do petróleo – era simplesmente a fração mais volátil do petróleo. Após algum tempo, outros processos surgiram, numa tentativa de aumentar o rendimento desta extração. Um deles é o *craqueamento*, que consiste numa quebra de moléculas maiores, também presentes no petróleo, em outras menores, que pertencem à fração da gasolina. O *craqueamento térmico* usa calor e altas pressões para efetuar a conversão das moléculas, enquanto que o *craqueamento catalítico*, é um método muito mais econômico e eficaz e utiliza catalisadores que facilitam a quebra das moléculas. Outros métodos incluem: a *polimerização*, que é a conversão de olefinas gasosas, tais como propileno e butileno, em moléculas maiores, dentro da faixa da gasolina; a *alquilação*, um processo que combina uma olefina e uma molécula como isobutano e a *isomerização*, que é a conversão de hidrocarbonetos de cadeia normal para hidrocarbonetos de cadeia ramificada. A gasolina é uma mistura bastante complexa, com mais de uma centena de diferentes hidrocarbonetos. A faixa de ebulição da gasolina utilizada em automóveis varia de 30°C a 200°C (PETROBRAS, 2001).

Também importante é a *reforma catalítica*, que é um processo de refino com duas principais finalidades, conversão de nafta de baixo IO (índice de octano) em outra de maior IO e produção de hidrocarbonetos aromáticos (PETROBRAS, 2001).

O *hidrocraqueamento* é um processo industrial para transformar em gasolina e outros combustíveis líquidos, as frações mais pesadas resultantes da destilação do petróleo. A reação catalítica de hidrocraqueamento é feita entre 250 e 430°C sob pressão de hidrogênio (15-150 bar) e na presença de catalisadores ácidos (LUNA & SCHUCHARDT, 2001).

2. 2.2- Processos de Remoção de Compostos Sulfurados

Os compostos de enxofre são removidos de um grande número de correntes provenientes das unidades no processo das refinarias. Essa remoção é necessária para que a legislação ambiental seja obedecida, no que diz respeito às emissões de SO_x.

A gasolina contém de 150 a 3000 ppm em peso de enxofre, é um “blend” de variadas correntes de refino, cada uma contendo uma diferente quantidade de compostos sulfurosos e de outros contaminantes (IRVINE R., 1999).

A maior fonte de S para o “pool” de gasolina é a nafta de craqueamento, cuja contribuição varia de 90 a mais de 99% do teor. As cargas de alimentação das unidades de FCC tendem a ser mais pesadas e ricas em S, enquanto a gasolina deve ter este teor drasticamente reduzido para atender à legislação ambiental. A tática de processar frações leves de baixo teor de enxofre (S) minimiza o problema, mas não o resolve quando níveis muito baixo são exigidos. A Tabela 2.1 mostra as especificações estabelecidas para a quantidade de compostos sulfurosos na gasolina e no diesel.

TABELA 2.1- Especificações Estabelecidas para a quantidade de compostos sulfurosos na gasolina e no diesel. (valores médios para a refinaria) (American Petroleum Institute, 2002)

		Gasolina	Diesel	
USA-	2004	80 ppm	2000	500 ppm
	2006	30 ppm	2005	50 ppm
EUROPA-	2000	150 ppm	2000	350 ppm
		50 ppm	2005	50 ppm
JAPÃO-	2005	50 ppm	2000	100 ppm
			2005	50 ppm
CANADÁ-	2005	30 ppm	2000	500 ppm
			2005	50 ppm

Em longo prazo, as opções convencionais para a solução deste problema estão sendo estudadas, atualmente existem muitos processos que minimizam a quantidade desses poluentes na gasolina, porém requer uma alta tecnologia, novos estudos vêm surgindo com o objetivo de minimizar estes custos e ainda melhorar a qualidade dos combustíveis.

Atualmente são usados nas refinarias processos físicos e químicos para remoção dos compostos sulfurosos. Esses tratamentos têm custos muito elevado, envolvendo uma tecnologia sob condições extremas: elevadas temperaturas (200 a 425°C) e altas pressões (150 a 250 psi) (IZUMI et al., 1994).

2. 2.2.1- Processo de Hidrodessulfurização (HDS)

O processo de hidrodessulfurização é um processo que tem como objetivo remover impurezas indesejáveis de compostos sulfurados em frações hidrocarbônicos através de reações com o hidrogênio.

Enquadra-se nos processos de hidrotratamento (HDT), com a finalidade de obter produtos em especificações de consumo e realizar pré-tratamento de cargas para o uso em outros processos catalíticos.

Nas refinarias os principais processos responsáveis pelo enquadramento da maior parte dos combustíveis em especificações para consumo são os de hidrotratamento (HDT).

Os compostos sulfurados são também causadores de corrosão além de venenos para catalisadores metálicos, como os de platina empregados na reforma catalítica de naftas, visando à produção de aromáticos e gasolina de alta octanagem e os de níquel empregados na reforma catalítica, visando produção de gás de síntese e hidrogênio (JÚNIOR FARO, 1994).

2. 2.2.2 - Processo de Hidrogenação

Este processo utiliza o hidrogênio para remover as espécies indesejáveis, como enxofre e nitrogênio, das correntes da refinaria. Sob condições severas e com catalisadores apropriados, o hidrogênio pode saturar ligações oleofínicas e aromáticas. Esse tratamento com o hidrogênio oferece uma melhora a resistência à degradação oxidativa (KIRK & OTHMER, 1994).

2.3 - Novos processos usados para remoção de enxofre nos combustíveis

Os efeitos nefastos causados pelo SO₂ presente na atmosfera levaram vários países e a União européia a restringir as suas emissões destes compostos. A Tabela 2.2 mostra os regulamentos atuais para emissões de enxofre.

TABELA 2.2 - Regulamentos internacionais para emissões de enxofre atuais e previstas (MONTICELLO, 1998).

País	Produto	Concentração atual (ppm)	Concentração alvo (ppm)	Ano
União Européia	Petróleo	3500	1000	1999
União Européia	Petróleo Bruto	33000	10000	1999
Coréia do Sul	Gasóleo	2000	500	2000
Tailândia	Gasóleo	5000	500	2000
Estados Unidos	Gasolina	400	50-100	2000
União Européia	Gasóleo	500	200	2000
União Européia	Gasóleo	350	<100	2005

Os limites estipulados na Califórnia da quantidade de enxofre na gasolina em 1976, eram de 500 ppm. Este valor foi reduzido para 400 ppm em 1978, 300 ppm em 1980 e remanesceu no nível de 300 ppm até 1996. No Brasil, a especificação atual é de 1000 ppm de enxofre (Portaria 309 ANP, 2001) e será reduzida para 400 ppm para a gasolina comum e 80 ppm para a gasolina premium em 2004, e 80 ppm para todas as gasolinas em 2008. Na Europa a especificação atual é de 150 ppm e em 2005 será de 30 ppm, enquanto que na Califórnia (EUA), a especificação é de 40 ppm desde o ano de 1996 (ISMAIL, 1999).

Os benefícios do tratamento da carga do FCC (Fluid Catalytic Cracking) são bem conhecidos, aumentando a conversão em produtos nobres, reduzindo o delta coque, o consumo de catalisador e as emissões de SO_x no regenerador. Atualmente, dispõe-se de diversas técnicas para a redução do enxofre na gasolina do FCC como o fracionamento das naftas, hidrotratamento, tratamento caústico ou a combinação de pré-fracionamento e

hidrotratamento. Cada uma das técnicas tem suas vantagens e desvantagens, dependendo da sua aplicação particular, porém exige uma tecnologia cara e sofisticada (IRVINE, 1999).

A utilização da adsorção como aplicação prática de suas propriedades, para separação em grande escala e purificação de materiais de processos industriais, é relativamente recente, e vem mostrando vantagens como processo alternativo tanto no ponto de vista de custos como de seletividade para diversos processos, no caso, tratamento e purificações da poluição do ar. Surge como alternativa econômica e eficiente para complementar, o processo do hidrotratamento do FCC com a vantagem de não comprometer a octanagem e conferir níveis muito baixos de enxofre.

O uso de zeólitas para o tratamento de efluentes de combustão contendo SO_2 tem atraído a atenção de vários pesquisadores nas últimas décadas. Este processo, além de ser relativamente simples, conta com a vantagem de recuperar o SO_2 adsorvido e a possibilidade de se utilizar um catalisador inserido na estrutura do adsorvente de forma que durante o processo de regeneração do adsorvente o SO_2 seja transformado em SO_3 e posteriormente em ácido sulfúrico, produto que possui alta demanda (VENSELAAR, 1981).

SALEM (1994) realizou um estudo de remoção de compostos sulfurosos da nafta usando o processo de adsorção. Os adsorventes utilizados foram Carvão ativado, Zeólita 5A e a zeólita 13 X. A zeólita 13X mostrou uma alta capacidade de adsorção para altas concentrações de enxofre. O carvão ativado apresentou uma capacidade de adsorção três vezes superior que a zeólita 13X. A zeólita 5A mostrou o comportamento desfavorável para adsorção de enxofre de nafta, conforme mostra a Tabela 2.3.

TABELA 2.3 – Parâmetros da Isoterma de Freundlich para os adsorventes usados a 20°C (SALEM, 1994).

Parâmetro	Carvão ativado	Zeólita 5A	Zeólita 13X
n	3,31	3,0508	1,5912
K (mg/l)	5,93x10 ⁻⁶	2,3885x10 ⁻⁶	0,2729
q _s (mg/g)	0,8605	0,1367	3,765x10 ⁻³
q _s / q _{Scarbon}	1	1,159	0,1137
			1,1406
			0,303
			1,3255
			0,3521

Aplicando o modelo de Langmuir, os dados da zeólita 13X não se ajustaram. Para o carvão ativado também não foi muito preciso.

GOLLAKOTA & CHRISWELL (1998) empregaram uma zeólita do tipo silicalita para a remoção de SO₂ de gases combustíveis. Usaram uma coluna de aço inoxidável com dimensões de 6,3 mm de raio por 50 mm de comprimento. A mesma foi recheada com 0,5 g de silicalita com granulometria entre 40 e 60 mesh. A capacidade de adsorção foi avaliada através das curvas de ruptura (breakthrough). Os autores concluíram que a capacidade de adsorção da silicalita (à pressão atmosférica e 25 °C) é maior que a da zeólita ZSM-5 da Móbil e carvão ativo da Amoco. A capacidade de adsorção para a silicalita foi 37,9 mg de SO₂/g de adsorvente, para a ZSM-5 20,9 mg de SO₂/g de adsorvente e 16,7 mg de SO₂/g de adsorvente para o carvão ativo.

KOPAC & KAYMARC (1998) investigou as propriedades a adsorção de SO₂ em peneiras moleculares as zeólitas 5A, 4A e AW 300, numa faixa de temperatura de 523 e

718K. Os resultados mostraram que a adsorção de SO_2 nos adsorventes estudados em ordem decrescente foi $\text{AW 300} > 4\text{A} > 5\text{A}$.

SOUZA (2002) realizou um estudo da dessulfurização do gás natural usando peneiras moleculares, dentre essas elas usou a zeólita 5A. Os resultados foram favoráveis e a zeólita 5A pode ser usada para a remoção de compostos sulfurosos do gás natural, porém possui uma pequena capacidade de adsorção, onde a quantidade máxima adsorvida foi de 2,5 mg de $\text{H}_2\text{S/g}$ de adsorvente.

SILVA (2002) estudou o processo de adsorção de SO_2 de gases combustíveis usando a zeólita silicalite em coluna de leito fluidizado borbulhante. A análise do dióxido de enxofre (SO_2) foi desenvolvida no aparelho de Orsat e o método de análise foi o do Peróxido de Hidrogênio (método acidimétrico). Os resultados mostraram que a maior remoção de SO_2 ocorreu nos primeiros 20 minutos de processo e a saturação do leito ocorreu a partir de 60 minutos aproximadamente e o tempo de ruptura ocorreu em 10 min.

BARROS (2002) realizou a remoção de compostos sulfurosos da gasolina através do processo de adsorção usando adsorventes zeolíticos preparados a partir da zeólita NaY. No seu estudo foram preparados três tipos de adsorventes contendo respectivamente 0,5%, 1% e 5% de zinco e para fazer uma comparação foi usado também um outro adsorvente comercial Selexsorb CDX da Alcoa. Os resultados mostraram que o adsorvente que obteve melhor desempenho na remoção do enxofre foi com 5% de zinco (ZnY 5%) apresentando uma capacidade máxima de adsorção de 12 mg de S/g de adsorvente. Os outros adsorventes zeolíticos com 0,5% de zinco (ZnY-0,5%), o comercial Selexsorb e suporte zeolítico

apresentaram desempenhos semelhantes o tempo de saturação dos adsorventes estudados ficou em torno de 100 min.

2.4 – Níquel

O níquel apresenta vários estados de oxidação de (-1) a (+4). Seu comportamento químico é restrito ao estado de oxidação +2. Estados de oxidação maiores são instáveis e difíceis de serem estabilizados a temperaturas mais altas (LEE, 1996).

Nos vários estados de oxidação, o níquel forma uma série de compostos, entre esses incluem-se os haletos, óxidos, sulfetos e selenetos, sais de todos os ácidos comuns e vários compostos de coordenação. O NiO possui estrutura cúbica de face centrada (CFC) com parâmetros de rede ($a=0,4195$ nm). é verde na forma NiO e quando aquecido a 400°C transforma-se em Ni_2O_3 (preto), retornando à fase NiO a temperaturas superiores a 600°C (VASSILIOU, 1989).

2.5 – Zeólitas

Zeólitas são aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos (principalmente sódio, potássio, magnésio e cálcio), estruturados em redes cristalinas tridimensionais, compostas de tetraedros do tipo TO_4 ($\text{T}=\text{Si}, \text{B}, \text{Ge}, \text{Fe}, \text{P}, \text{Co}...$) unidos nos vértices através de átomos de oxigênio (LUZ, 1995).

O surgimento e posterior desenvolvimento deste tipo de material possibilitou um grande impulso nos processos de separação por adsorção, uma vez que apresenta um

tamanho de poro bem definido, podendo o material ser seletivo à adsorção de uma espécie cujo tamanho da molécula é da mesma ordem de grandeza dos poros.

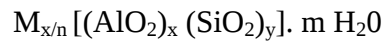
2. 5.1 – Estrutura das Zeólitas

A estrutura das zeólitas apresenta canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares, nas quais se encontram os íons de compensação, moléculas de água ou outros adsorvatos e sais. A alta eficiência de adsorção das zeólitas está relacionada com a grande superfície interna, devido à sua estrutura cristalina ser caracterizada por cavidades espaçosas, permitindo assim a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos. No entanto, essa transferência é limitada pelo diâmetro dos poros das zeólitas. Dessa forma, só podem ingressar ou sair do espaço intracristalino aquelas moléculas cujas dimensões são inferiores a um certo valor crítico, que varia de uma zeólita para outra. A mordenita tem uma superfície interna de $400 \text{ m}^2/\text{g}$ e a da clinoptilolita é de $300 \text{ m}^2/\text{g}$. Para o caso da mordenita a quantidade de SO_2 adsorvido é $47\text{-}120\text{ml/g}$. A Tabela 2.4 mostra a classificação das zeólitas quanto aos tamanhos dos poros.

TABELA 2.4- Classificação das zeólitas quanto aos tamanhos dos poros (GIANNETTO, 1990).

Zeólita	Átomos de O que formam a abertura	Diâmetro de poro ($\text{\AA}$)	Exemplos
Poro extragrande	18	$9 < \theta$	MCM-9, VPI-5
Poro grande	12	$6 < \theta < 9$	Y, β , Ω
Poro mediano	10	$5 < \theta < 6$	ZSM-5, ZSM-11
Poro pequeno	8	$3 < \theta < 5$	Erionita, A

Nas zeólitas mais comuns, na fórmula TO_4 , o T representa Si ou o Al. A fórmula química por célula unitária é:



Sendo M cátion de valência n; m o número de moléculas de água e x+y números de tetraedros por célula unitária.

A estrutura das zeólitas confere às mesmas propriedades de grande importância para os processos industriais, destacando-se (BRECK, 1974):

- a) Alto grau de hidratação,
- b) Baixa densidade e grande volume de vazios quando desidratada,
- c) Estabilidade da estrutura cristalina, quando desidratada,
- d) Propriedades de troca catiônica,
- e) Canais uniformes nos cristais desidratados,
- f) Condutividade elétrica,
- g) Adsorção de gases e vapores,
- h) Propriedades catalíticas.

Uma das características da zeólita é sua grande superfície de contato que propicia uma ampla superfície exposta que pode reter apreciável número de moléculas de gases. A quantidade de gás adsorvido por um determinado sólido depende, principalmente, dos seguintes fatores:

- Natureza do adsorvente e do gás sendo adsorvido;
- Área superficial do adsorvente;

- Superfície disponível¹;
- Temperatura de processo;
- Pressão do gás.

As zeólitas também possuem uma outra propriedade particularmente útil que é sua capacidade de troca iônica, ou seja, a capacidade de trocar total ou parcialmente seus cátions de compensação (BRECK, 1974).

2. 5.1.1- Zeólita NaY

A zeólita Y apresenta estrutura cristalina caracterizada pela união entre octaedros truncados e relação Si/Al acima de 1.5. Estes octaedros (conhecidos como cavidades sodalitas ou beta) são unidos por quatro de suas faces hexagonais, criando grandes cavidades chamadas supercavidades ou cavidades alfa, com diâmetro de 12,4 Å (GIANNETTO, 1990), como mostrada na Figura 2.1.

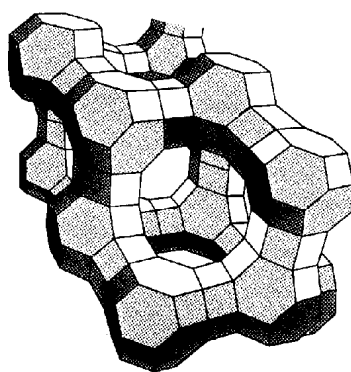


FIGURA 2.1- Estrutura da zeólita Y

¹ Diferente da área superficial, a *superfície disponível* é a área superficial acessível às moléculas a serem adsorvidas.

2. 5.2 -Aplicações das Zeólitas

Zeólitas têm sido utilizadas principalmente como adsorventes para purificação de gases e como trocadores iônicos em detergentes, mas se mostram extremamente úteis como catalisadores no refino de petróleo, na petroquímica e na síntese de produtos orgânicos, cujas moléculas possuem diâmetro cinético inferior a 10 Å (LUNA, 2001). A Tabela 2.5 mostra exemplos de aplicações industriais das zeólitas.

TABELA 2.5- Aplicações das Zeólitas (GIANNETTO, 1990).

Adsorção	
Purificação • Abrandamento de Gases (Remoção de Enxofre do Gás Natural) • Purificação de Gases Industriais (Adsorção de CO₂ na Água) • Descontaminante Ambiental (Adsorção de NO_x e SO_x provenientes da combustão de gasolina)	Separação • Parafinas lineares/Ramificadas • Xilenos • Olefinas
Troca Iônica • Abrandamento de águas industriais e domésticas • Tratamento de despejos amoniacais • Suporte de fertilizantes e drogas medicinais • Tratamento de despejos radioativos • Tratamentos de despejos inorgânicos	Catálise • Craqueamento catalítico • Hidrocraqueamento • Hidroisomerização • Transformação de metanol em gasolina • Alquilação, Isomerização de aromáticos C₈. • Síntese orgânica

A aplicação das zeólitas na indústria do controle de poluição ambiental está tornando-se cada vez mais importante, devido não somente ao baixo custo de determinadas aplicações, mas também devido ao maior aperfeiçoamento no conhecimento de suas propriedades e características. Contudo, a tendência na área de novos materiais é englobar,

sem dúvida, o desenvolvimento de novos tipos de zeólitas, assim como, modificações químicas nas zeólitas já existentes.

2. 5.3- Processo de troca Iônica

O processo de troca iônica envolve o contato de uma fase fluida livre (líquida ou gasosa) com uma fase rígida (sólida), particulada, que tem a propriedade de reter e guardar seletivamente, uma ou mais de uma, entre as espécies contidas inicialmente no fluido. Em geral, pode-se recuperar o soluto ou ainda, purificar e reutilizar o adsorvente de modo que devem existir também as condições de reversibilidade.

O comportamento do processo de troca iônica nas zeólitas, de forma geral, depende dos seguintes fatores (SHERMAN, 1978).

- § Natureza das espécies catiônicas, o tamanho, a carga e a hidratação do cátion;
- § Capacidade de coordenação do íon metálico com os oxigênios da rede cristalino;
- § Temperatura;
- § Concentração das espécies catiônicas na solução;
- § Localização, número e tipo de cátions de compensação da estrutura zeolítica;
- § Espécies aniônicas associadas aos cátions em solução;
- § Natureza do solvente (na grande maioria dos casos, a troca iônica ocorre em solução aquosa, embora alguns trabalhos já tenham sido realizados utilizando-se solventes orgânicos);
- § Característica estrutural da zeólita em questão.

No presente trabalho, durante a preparação do adsorvente zeolítico foi realizada troca iônica entre a zeólita NaY e NiCl_2 para que o Ni seja suportado na mesma.

2. 6- Fenômeno de Adsorção

A adsorção é um fenômeno de transferência de massa de um soluto presente em uma fase fluido para a superfície porosa de uma fase sólida (adsorvente), através de interação física ou química das moléculas do soluto com a superfície do adsorvente. O soluto adsorvido permanece na superfície porosa do sólido, onde ele apresenta uma menor energia livre de Gibbs. Como a molécula adsorvida possui menor liberdade rotacional que a molécula na fase fluida, a mudança de entropia na adsorção (ΔS) é necessariamente negativa. Pela equação (2.1) impõem-se que a variação de entalpia molar (ΔH) seja negativa, ou seja, a adsorção é um processo exotérmico (CAVALCANTE JR., 1998).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.1)$$

A adsorção é causada principalmente por forças de Van der Waals ou forças eletrostáticas entre as moléculas do soluto e os átomos que compõem a superfície do adsorvente. Portanto, os adsorventes são caracterizados pelas suas propriedades superficiais, tais como área superficial ou polaridade.

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

2. 6.1- Tipos de Adsorção

A adsorção é dividida em dois tipos: **adsorção física**, que envolve somente forças intermoleculares fracas, também conhecida como adsorção de Van der Waals, e **adsorção química** ou adsorção ativada (quimissorção), que envolve a formação de ligação química entre a molécula de adsorbato e a superfície do adsorvente, a Tabela 2.6 mostra um comparativo entre estes tipos de adsorção (CAVALCANTE JR., 1998).

TABELA 2.6 - Comparativo Adsorção Física e Quimissorção (CAVALCANTE JR., 1998).

Adsorção Física	Quimissorção
Baixo calor de adsorção	Alto calor de adsorção
Não específica	Altamente específica
Não dissociação de espécies adsorvidas	Pode envolver dissociação
Somente significativa a baixas temperaturas	Possível em ampla variação de temperatura
Rápida, não-ativada, reversível	Ativada, pode ser lenta e irreversível
Sem transferência de elétrons, mesmo que ocorra a polarização do soluto	Transferência de elétron levando a formação de ligação química entre soluto e superfície
Monocamada ou multicamada	Somente monocamada

Adsorção física é o resultado de forças de atração entre moléculas de um sólido e a substância a ser adsorvida, quando, por exemplo, as forças de atração intermolecular entre um sólido e um gás (ou vapor) são maiores, que aquelas existentes entre as moléculas dos gases e o gás vai condensar na superfície do sólido, mesmo que sua pressão seja mais baixa que a pressão de vapor do meio em que ele se encontra, a substância adsorvida não penetra

dentro do adsorvente, mas, ao invés disso, permanece inteiramente em sua superfície. No equilíbrio, a pressão parcial da substância adsorvente iguala-se àquela da fase gasosa; através do abaixamento da pressão da fase gasosa ou aumento da temperatura, o gás adsorvido é rapidamente dessorvido, mantendo suas características. Este tipo de adsorção acontece devido às forças intermoleculares envolvendo dipolos. Uma molécula que apresenta separação das cargas positiva e negativa possui um momento de dipolo que pode ser permanente ou não. A natureza desta diferença de polaridade é a responsável pelo aparecimento de forças secundárias de ligação e pontes de hidrogênio e forças de Van der Walls (CAVALCANTE JR., 1998).

A adsorção física é caracterizada pelo baixo calor de adsorção e pelo fato de o equilíbrio ser reversível e estabelecido rapidamente.

Adsorção química ou **quimissorção**, por outro lado, é resultado de interação química entre a superfície do sólido e as moléculas da substância adsorvida. A força das ligações químicas em questão é muito maior que aquelas encontradas na adsorção física, e é acompanhada de um alto calor de adsorção. O processo é freqüentemente irreversível e, na dessorção, a substância inicialmente adsorvida sofre mudanças na sua estrutura (CAVALCANTE JR., 1998).

Na adsorção química, a atração entre o adsorvente e o adsorbato pode ser comparada com a ligação covalente entre átomos. O adsorbato não consegue se acumular em mais do que uma única camada e por ser um tipo de fenômeno extremamente específico, a ligação pode ser específica para grupos funcionais ou sítios particulares.

Para ambos o tipo de adsorção descrito acima é de fundamental importância que o sólido adsorvente tenha uma grande superfície de contato, ou seja, deve ser altamente poroso apresentando capilares através dos quais as moléculas de gás possam penetrar e “banhar” o sólido (CAVALCANTE JR., 1998).

2. 6.1.1- Fatores que Influenciam a Adsorção

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

- Área superficial do adsorvente: Uma área superficial específica grande é preferível por aumentar a capacidade de adsorção, mas a criação de uma área superficial interna grande em volume limitado inevitavelmente provoca o aparecimento de grande número de poros de tamanho pequeno em superfície de adsorção. O tamanho do microporo determina a capacidade das moléculas de soluto de acessá-lo, de tal modo que a distribuição de tamanho do poro é outra propriedade importante para a caracterização de adsorvidade de adsorventes;
- Temperatura: Normalmente, as reações de adsorção são exotérmicas. Assim sendo, o aumento da temperatura diminui o grau de adsorção. As alterações na entalpia de adsorção são, em geral, da ordem dos calores de condensação, e assim, variações reduzidas de temperatura não alteram significativamente o processo de adsorção;
- pH: O pH da solução onde se encontra o soluto pode influenciar o grau de adsorção, visto que íons hidrogênio e hidróxido podem ser fortemente adsorvidos, e a adsorção de outros íons é grandemente influenciada pelo pH. Uma vez que a adsorção ocorre devido às forças intermoleculares, a presença de íons na solução exerce influência direta na adsorção;

- Múltiplos solutos: Diferentes solutos presentes na solução podem aumentar mutuamente a adsorção, agir relativamente independentes ou interferir um com o outro;
- Natureza do adsorvente e do soluto: As características físico-químicas do adsorvente e do adsorbato influenciam grandemente na taxa e na capacidade de adsorção, pois sua solubilidade será de grande relevância, assim como o número de compostos a serem adsorvidos;
- Polaridade: A polaridade superficial corresponde a afinidade com substâncias polares tais como a água. Adsorventes polares são chamados hidrofílicos, enquanto os não-polares são hidrofóbicos. Adsorventes, como o carvão, são tipicamente não polares.

MODELAGEM CINÉTICA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

3 - Modelagem dos processos de adsorção

A dinâmica do processo de adsorção pode ser interpretada segundo o mecanismo difusional ou ainda a partir de um tratamento cinético. Estas duas interpretações devem conduzir bem evidentemente a de velocidades iguais para o processo.

O processo de adsorção de um soluto na superfície de um adsorvente pode ser decomposto em etapas elementares sucessivas. Cada uma destas etapas podendo controlar o fenômeno global dentro das condições dadas.

Considerando uma partícula de adsorvente que suposta porosa colocada no seio do fluido. A adsorção do soluto sobre o adsorvente necessita de (RUTHVEN, 1984):

- a) Transporte do seio da fase fluida até a vizinha imediata da superfície externa do adsorvente. Esta transferência resultar de um processo de difusão molecular que se coloca dentro da fase fluida ao exterior da partícula;
- b) Transferência do exterior da partícula ao interior dos poros. Esta etapa resulta igualmente de um processo de difusão que pode ser revelado da junção de outros fenômenos (efeito Knudsen). Esta difusão é colocada na fase fluida mais ao interior dos poros do sólido;
- c) Adsorção propriamente dita, é a fixação na superfície do adsorvente (parede dos poros). Esta etapa é muito rápida e não influencia sobre o processo global;
- d) Transferência sobre a superfície dela mesma, na fase adsorvida, das regiões de concentrações elevadas até a região de fraca concentração. Este processo é uma migração na superfície. Podemos comparar uma variedade de mecanismo de difusão.

É importante o desenvolvimento de modelos que possam descrever e prever o comportamento do processo estudado, a fim de que sejam determinados os parâmetros necessários para obter as condições de operação do sistema. A modelagem do processo de remoção do enxofre da gasolina através da adsorção aplicada neste trabalho corresponde à representação das isotermas de equilíbrio de adsorção obtidas em banho finito.

3. 1- Isotermas de Adsorção

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

A isoterma de adsorção é a relação de equilíbrio entre a concentração na fase do fluido e a concentração nas partículas do adsorvente a uma dada temperatura. Para gases, a concentração é usualmente dada em porcentagem de mol ou como uma pressão parcial. Para líquidos, a concentração é freqüentemente expressa em unidades de massa, tal como partes por milhão. A concentração do adsorbato no sólido é dada como massa adsorvida por unidade de massa do adsorvente original. A isoterma linear passa através da origem e a origem e a quantidade adsorvida é proporcional a concentração no fluido. As isotermas que são convexas para cima são chamadas favoráveis porque uma carga de sólido relativamente alta pode ser obtida em baixa concentração no fluido. Por exemplo, a isoterma de

Langmuir, $X/W = bKC/(1+KC)$, onde W é a carga de adsorbato, C é a concentração no fluido, e b e K são constantes, é do tipo favorável, quando $KC \gg 1$ a isoterma é fortemente favorável, e quando $KC \ll 1$ a isoterma é quase linear. Assim, a isoterma de Langmuir, que tem uma simples base teórica não se mostra como um bom ajuste para muitos sistemas de adsorção física. A equação de Freundlich, $X/W = KC^{1/m}$, onde $m < 1$, é um melhor ajuste principalmente para adsorção de líquidos (Mc CABE et al., 1985).

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

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

3.1.1 -Modelo de Langmuir

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

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

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

A isoterma de Langmuir pode ser expressa da seguinte forma:

$$q = \frac{q_m}{(b + C)} \quad (3.1)$$

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

A equação da isoterma de Langmuir, já linearizada:

$$\frac{1}{q} = \left(\frac{1}{b q_m} \right) \frac{1}{C} + \frac{1}{q_m} \quad (3.2)$$

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

3.1.2 -Modelo de Freundlich

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

$$q = K C^{1/n} \quad (3.3)$$

ou

$$\text{Log } q = (1/n) \log C + \log K \quad (3.4)$$

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

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

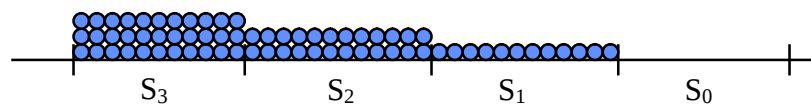
3.1.3 - Modelo BET (Brunauer, Emmett e Teller)

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

- § Cada molécula da primeira camada oferece um sítio para as camadas subseqüentes;
- § As moléculas da segunda camada em diante, que se encontram em contato com outras moléculas, comportam-se essencialmente como líquido saturado;
- § A entalpia da primeira camada é a entalpia de adsorção;
- § A entalpia das camadas subseqüentes é considerada igual à própria entalpia de vaporização de adsorbato.

Propuseram uma generalização da teoria de Langmuir. Os autores adotaram hipóteses semelhantes a anunciadas por Langmuir. A principal diferença resulta em fazer com que as moléculas do soluto possam se adsorver sobre um sítio ocupado. O calor liberado ao curso da adsorção sobre tais sítios é então igual ao calor normal de liquefação. Sendo S_0 , S_1 , S_2 , S_i as áreas cobertas com apenas 0, 1, 2,.....,i camadas de moléculas adsorvidas.

DERIVAÇÃO DA EQUAÇÃO DE "BET"



O modelo BET é representado pela equação (6):

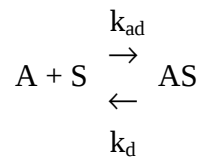
$$\frac{q}{q_m} = \frac{b\left(\frac{p}{p_s}\right)}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right)\left(1 - \frac{p}{p_s} + \frac{bp}{p_s}\right)} \quad (3.5)$$

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

3.2 -Modelo de Langmuir-Freundlich

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

A interação contaminante / adsorvente pode ser descrita pela equação abaixo:



Temos que:

$$\S \text{ Taxa de adsorção: } k_{ad} C (1-\theta)^n \quad (3.6)$$

$$\S \text{ Taxa de dessorção: } k_d \theta^n \quad (3.7)$$

No equilíbrio,

$$\frac{q}{1-q} = \frac{k_a}{k_d} C^{1/n} = bC^{1/n} \quad (3.8)$$

Então:

$$q = \frac{q}{q_m} = \frac{bC^{1/n}}{1 + bC^{1/n}} \quad (3.9)$$

Sendo C: concentração do adsorbato (mg/L), $b=k_{ad}/k_d$: a constante de equilíbrio de adsorção, θ : a fração de cobertura, n e d: constantes do modelo, k_{ads} : constante de adsorção, k_d : constante de dessorção, q : concentração do sorbato (mg/g) e q_m : o limite de saturação da monocamada (mg/g). A equação (3.9) pode ser re-arranjada de modo a fornecer a seguinte equação:

$$q = \frac{q_m C^{1/n}}{\frac{1}{b} + C^{1/n}} \quad (3.10)$$

$$\frac{1}{q} = \frac{\frac{1}{b} + C^{1/n}}{q_m C^{1/n}} = \frac{\frac{1}{b}}{q_m C^{1/n}} + \frac{C^{1/n}}{q_m C^{1/n}} \quad (3.11)$$

Linearizando a equação de equilíbrio, obtém-se:

$$\frac{1}{q} = \left(\frac{1}{b q_m} \right) \frac{1}{C^{1/n}} + \frac{1}{q_m} \quad (3.12)$$

Então plotando o gráfico de $1/q$ versus $1/C$, obteremos o valor de $1/q_m$ e o valor de b/q_m será dado pela inclinação da curva (SOUZA, 2002).

3. 3- Cinética de Adsorção para a Remoção do Propanotiol

A avaliação cinética da interação propanotiol/adsorvente, operada em banho finito, sob agitação, considerou os efeitos da adsorção representados pelas equações (3.6) e (3.7), seguindo o modelo de Langmuir-Freundlich.

Propondo um modelo cinético de adsorção, a expressão da taxa de remoção do propanotiol na solução, é expressa por:

$$r = r_{ad} - r_d$$

$$r = K_{ad} C (1 - \theta)^n - K_d \theta^n \quad (3.13)$$

$$\frac{dq}{dt} = K_{ad} C (1-q)^n - K_d q^n \quad (3.14)$$

Sendo, C = Concentração de soluto (equilíbrio); θ = Fração de cobertura; K_{ad} = Constante de adsorção; K_d = Constante de dessorção

Resultante da aplicação do modelo proposto de ordem “n” ao balanço de massa na fase líquida efetuado sobre o sistema para o propanotiol, tem-se a seguinte equação de modelo:

$$M_A \frac{dq}{dt} = - V_L \frac{dC}{dt} \quad (3.15)$$

Sendo, M_A a massa do adsorvente (g); V_L o volume da solução (L);

Substituindo a equação (3.14) na equação (3.15) obtém-se a equação para o modelo cinético de adsorção para a remoção do propanotiol representado pela equação (3.16)

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{M_A}{V_L} [K_{ad} C (1-q)^n - K_d q^n] \quad (3.16)$$

$$\text{Sendo, } q = \frac{q}{q_m} \text{ e } q = \frac{(C_0 - C)}{M_A} V_L$$

MATERIAIS E MÉTODOS

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo descreve os materiais e equipamentos necessários à realização dos experimentos, bem como os métodos empregados, tendo em vista a remoção de enxofre da gasolina. Consta de etapas que vão desde a preparação de adsorventes zeolíticos, através da troca iônica com o níquel, a caracterização desses adsorventes e a obtenção do comportamento cinético e de equilíbrio de processo de adsorção através do método de banho finito com a utilização de solução de gasolina sintética.

Neste trabalho foram preparados três adsorventes zeolíticos contendo 0,5%, 1% e 5% de Níquel, respectivamente. Para isso foi utilizada a zeólita sintética NaY fornecida pelo CENPES/PETROBRAS com razão sílica-alumínio de 5,63. Os adsorventes foram caracterizados por espectrofotometria de absorção atômica para determinação do teor de níquel, adsorção de nitrogênio como forma de medir a área superficial, e difração de raios-X para observar a microestrutura do adsorvente. Em seguida, foi realizado um estudo cinético e de equilíbrio, através da adsorção utilizando uma mistura sintética de ciclohexeno e o propanotiol com a finalidade de remoção de compostos sulfurosos na gasolina. Foi realizado também um estudo comparativo com um adsorvente comercial Selexsorb Alcoa, nas mesmas condições.

4. 1- Materiais e Equipamentos

Os reagentes e os equipamentos utilizados no processo de preparação dos adsorventes zeolíticos bem como na preparação das soluções (gasolina sintética) para a análise da concentração da fase líquida na obtenção do comportamento cinético e de equilíbrio da adsorção estão listados a seguir.

Reagentes

- Ciclohexeno P.A. com pureza de 99,5 em peso, massa molecular = 82,15 g/mol, densidade = 0,811, ponto de ebulição=83°,marca Merck. *Este reagente foi utilizado na mistura sintética para representar os hidrocarbonetos da gasolina.*
- Propanotiol P.A. com pureza de 96% em peso, massa molecular= 76,16g/mol, densidade = 0,84, ponto de ebulição=67-68°,marca Merck. *Este reagente foi utilizado na mistura sintética para representar o composto sulfuroso da gasolina.*
- Solução de ácido clorídrico a 6%. *Usado para controlar o pH durante a troca iônica.*

Materiais e Equipamentos

Procedência

- Vidrarias em Geral: Vidrolabor
 - Balão de fundo chato de 2 L;
 - Erlemeyers de 250 mL em vidro com tampa teflon;
 - Barras magnéticos;
 - Papel de filtro Whatman
 - Pipeta Volumétrica de 1 mL;
 - Pipetas graduadas de 5 e 10 mL;
 - Funil de porcelana;
 - Papel de pH;
 - Funil de Buchner; Merck
 - Filtro Micropore em Teflon
 - Seringas de vidro de 3 mL;
- Forno MUFLA Altronic

- Balança Digital
- Agitadores Magnéticos com Aquecimento
- Analisador de Enxofre-EDX 700 SHIMADZU

4. 2 – Métodos

4. 2.1- Preparação dos Adsorventes Zeolíticos

4. 2.1.1- Troca Iônica com Níquel

ARROYO em 1992 estudou a troca iônica com cátions de zinco através de um planejamento experimental do método fatorial completo em dois níveis (2^4) a fim de determinar a influência dos fatores tais como: temperatura, pH, razão Zn^{++}/Na^+ e teor de sólidos que exercem sobre a troca iônica. Verificou-se que a temperatura, a razão de Zn^{++}/Na^+ e a interação de primeira ordem destas duas variáveis foram os fatores que mostraram significância no processo de troca iônica estudado. Neste estudo obteve-se outros dados essenciais como: o tempo de troca iônica de 2 horas a uma temperatura de 298K, pH 4, razão de Zn^{++}/Na^+ igual a 1 e teor de sólidos no reator de 15%.

Inicialmente a zeólita NaY foi separada por granulometria através de peneiras para preparar o adsorvente numa faixa de 150 a 200 mesh.

Os adsorventes foram preparados de acordo com as condições estabelecidas por ARROYO e mostrado na Tabela 4.1.

TABELA 4.1 - Condições obtidas para a troca Iônica com Níquel (ARROYO, 1992)

Ni (%)	T (K)	pH	Ni ⁺⁺ /Na ⁺
0.5	298	4	0.1
1.0	323	5	0.2
5.0	348	6	1.0

Em um balão de 2 L de fundo chato, colocou-se a zeólita e deixou sob agitação durante 2 horas em um agitador magnético a uma velocidade de 4 rpm. Adicionou-se lentamente a solução de cloreto de níquel com um auxílio de uma pipeta de 10 mL e durante essa troca o pH foi controlado com o auxílio de uma solução de HCl a 6%. Em seguida a suspensão de zeólita foi filtrada a vácuo lavando com água destilada na mesma temperatura da solução, até não apresentar mais íons de cloreto testando com a solução de AgNO₃. A torta foi colocada em estufa para secar por 12 horas a 393K.

Após a preparação dos adsorventes foi necessário conhecer sua composição química para confirmar o teor do metal presente e detectar a presença de contaminantes ou outros constituintes. Diante disso foi realizado um ataque químico que consiste em atacar a estrutura da zeólita para que se verifique a quantidade de níquel incorporado. A metodologia do ataque químico está descrito em anexo 1. Em seguida o material foi enviado para análise de absorção atômica.

Após a determinação da quantidade de níquel incorporado na zeólita, realizou-se a calcinação em mufla a 873K por uma hora. Utilizaram-se cadinhos de porcelana nos quais

o material (adsorvente zeolítico) foi uniformemente distribuído. Em seguida os adsorventes foram guardados em um dessecador.

4. 2.1.2- Caracterização dos adsorventes

Após a preparação dos adsorventes, o material foi caracterizado com finalidade de confirmar o teor do níquel presente, detectar a presença de contaminantes e conhecer a composição química, através das seguintes análises.

4.2.1.2.1- Espectrofotometria de Absorção Atômica

A espectrofotometria de absorção atômica é uma técnica analítica, usada em larga escala, que utiliza essas transições eletrônicas para a determinação de traços metálicos em diferentes matrizes. Essa técnica consiste no fornecimento de energia térmica para se obter a atomização e de energia de uma fonte luminosa para a excitação dos átomos produzidos (estados eletrônico excitado), cuja absorção é quantizada (BEATY & KERBER, 1993).

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

As análises foram realizadas utilizando-se um Espectrofotômetro de Absorção Atômica de duplo feixe Varian modelo 1475 Gemini em chama de ar-acetileno.

4.2.1.2.2-Medidas de Adsorção de Nitrogênio

Em análises de adsorção podem ser empregados diversos adsorvatos, entretanto, o mais utilizado é o nitrogênio a temperatura de nitrogênio líquido (77). O uso de temperaturas baixas aumenta as fracas forças de adsorção, o que facilita as medidas experimentais (GIANNETO, 1990).

A adsorção nos espaços intracristalinos regulares das zeólitas conduz a uma isoterma do tipo I, na classificação de Brunauer (Figura 4.1), a qual indica um quase completo preenchimento dos poros a pressões relativas baixas. Nestas isotermas, a adsorção aumenta rapidamente e logo alcança um valor constante para pressões relativamente baixas ($p/p_0 < 0.15$). Este tipo de isoterma é atribuído a uma adsorção em multicamadas e o valor limite da adsorção reflete um completo preenchimento dos microporos. É, pois, característica de sólidos essencialmente microporos, como é o caso das zeólitas (ARROYO, 1992).

A isoterma do tipo II é obtida com adsorventes não-porosos ou macroporosos e é característica de adsorção em mono-multicamadas. A isoterma do tipo III é convexa ao eixo p/p_0 em toda a sua extensão. As isotermas deste tipo não são comuns, a curvatura gradual apresentada por tais materiais é atribuída às interações adsorbato-adsorvente. O fator característico das isotermas do tipo IV é a sua histerese, que é associada à condensação capilar acontecendo nos mesoporos e limitada a faixa de p/p_0 alta. A parte inicial desta isoterma é atribuída a adsorção em mono-multicamada da mesma forma que acontece com as isotermas do tipo II. A isoterma do tipo V é incomum e relacionada ao tipo isoterma III na qual a interação adsorvente-adsorbato é fraca. Na isoterma do tipo VI a definição dos

patamares depende do sistema e da temperatura, representa uma adsorção em multicamadas numa série de passos consecutivos sobre uma superfície uniforme não porosa (ARROYO, 1992).

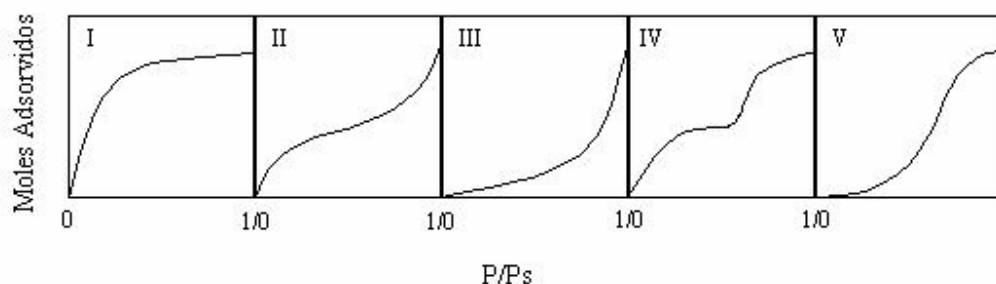


Figura 4.1-Classificação das Isotermas segundo Brunauer.

4.2.1.2.3- Difração de Raios-X

A difração de raios-X é a ferramenta mais utilizada para identificar e caracterizar materiais como catalisadores e peneiras moleculares entre outras, ou seja, materiais cristalinos que tem seus átomos arrumados de uma maneira periódica e tridimensional. Cada átomo desse sólido cristalino contribui para o espectro de difração obtido.

Os dados obtidos com difratograma de DRX fornecem muitas informações sobre o material desde a estrutura cristalina das fases presentes, passando pela detecção e medida de defeitos do cristal até determinação do tamanho do cristalino. Em resumo, é uma técnica importante na pesquisa e no desenvolvimento de materiais com certa estrutura (SOUZA, 2002).

As análises de difração de raios-X foram realizadas no laboratório de difração de raios-X, do Departamento de Física, UFPE, o equipamento utilizado foi um aparelho

Phillips, modelo PW 3710, onde se empregou o método do pó em lâmina escavada de vidro utilizando radiação Cu K α de cobre.

4.2.1.2.4 -Análises de Propriedades Físicas e Químicas

Praticamente todas as propriedades macroscópicas do meio poroso são influenciadas, em menor ou maior escala, pela estrutura do adsorvente, a partir de seus parâmetros mais significativos, dentre eles: Porosidade, tamanho e distribuição de tamanhos de poros, área superficial específica e massa específica.

Os parâmetros citados, bem como as qualidades de superfície externa e a composição química do adsorvente são fatores que afetam fortemente a capacidade, seletividade, regenerabilidade, cinética, compatibilidade e custo num processo de adsorção.

Porosidade é definida como a fração de volume aparente da amostra porosa que é ocupada pelos poros ou espaços vazios. Em valor numérico, varia entre zero e 1, dependendo do tipo de estrutura porosa envolvida (KNAEBEL, 1995).

A distribuição de tamanho de poros é uma propriedade que indica a fração de espaços vazio dentro de uma partícula ocupada por microporos ($d_p > 20 \text{ \AA}$), mesoporos ($20 \text{ \AA} \leq d_p < 500 \text{ \AA}$) a macroporos ($d_p > 500 \text{ \AA}$). As dimensões dos poros influenciam tanto a capacidade como com a cinética, embora as relações sejam complexas (KNAEBEL, 1995).

Área superficial representa a área da superfície intersticial de espaços vazios (ou poros), tanto por unidade de massa, como por unidade de volume do material poroso. Ela é importante porque determina a capacidade de adsorção do material. Geralmente, os valores

de área de superfície variam de 5 a 3000 m²/g. Em princípio, quanto maior a área específica, maior será a capacidade de adsorção do adsorvente.

A massa específica é uma propriedade típica de toda matéria, correspondente a razão entre a massa e o volume de uma determinada matéria. Contudo, quando precisamente medida, a massa específica revela muito sobre a composição de uma liga, fornece informação com a qual mantem-se um processo sob controle e entre outras (KNAEBEL, 1995).

4. 2.2- Preparação das Soluções (gasolina sintética)

A mistura sintética composta por propanotiol (que representa o contaminante) e ciclo-hexeno (que representa a quantidade de hidrocarbonetos), foi preparada com uma concentração de 1000 ppm de propanotiol para as corridas experimentais do estudo cinético. Para o estudo do equilíbrio foram utilizadas as seguintes concentrações 100, 200, 300, 400, 500, 700, 800, 900, 1000 e 1100 ppm. No preparo nessas concentrações foi usada uma balança digital com precisão de 10⁻⁴.

4. 2.3- Análise de Concentração do Líquido

As amostras obtidas através dos estudos de adsorção foram analisadas através de um Analisador de Enxofre (Espectrômetro de Raios-X por Energia Dispersiva EDX) disponível no Laboratório de Combustíveis. Funciona com a temperatura no detector de -170°C, possui atmosfera de ar na câmara de análise e seu tempo de leitura para é de 300s.

Para realizar as análises, foi necessário preparar soluções padrões de 100, 300, 500, 700, 1000 ppm de enxofre diluído em ciclo-hexeno, para fazer a curva de calibração do equipamento.

4. 2.4- Estudo Cinético

O estudo cinético foi realizado com os três adsorventes zeolíticos preparados e com um outro adsorvente comercial (Selexsorb CDX da Alcoa), na mesma granulometria de 150-200 mesh.

Para isto foi usado o método de banho finito de líquido em um erlemeyer de 250 mL com tampa de teflon contendo 100 mL de uma solução de 1000 ppm de enxofre contendo e 10g de adsorvente. Este foi mantido sob agitação por 10 horas a temperatura ambiente (28°C). Foram retiradas alíquotas de 1 mL nos intervalos de 0.5, 5, 10, 15, 30, 60, 120, 240, 360, 480, 600 minutos. As amostras foram filtradas em filtros Micropore e analisadas através do Analisador de Enxofre para que fosse obtida a quantidade adsorvida de enxofre de acordo com o tempo, com o objetivo de avaliar o tempo de saturação.

4. 2.5- Estudo de Equilíbrio

Com os resultados do teste cinético, foi realizado o estudo de equilíbrio utilizando o adsorvente zeolítico com 5% de Níquel, a zeólita NaY e o adsorvente comercial (Selexsorb CDX da Alcoa).

Os testes foram realizados em balões de vidro de capacidade de 25 mL, a temperatura ambiente (28°C) sob agitação por 24 horas. Neles continha 10 mL da mistura sintética e 1 g do adsorvente. As concentrações utilizadas foram: 100, 200, 300, 500, 700,

800, 900, 1000, 1100 ppm. Antes de iniciar o teste foi retirada uma amostra da solução antes do equilíbrio. Ao final, retiram-se alíquotas que foram filtradas em filtro Micropore e em seguida foram levadas para análises no Analisador de Enxofre.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos durante a preparação e caracterização dos adsorventes zeolíticos e do adsorvente comercial (Selexsorb CDX Alcoa), bem como as análises do processo de remoção de enxofre da gasolina, através do estudo cinético e de equilíbrio de adsorção, com o uso de soluções sintéticas (propanotiol e ciclo-hexeno). Foram quantificados parâmetros associados ao equilíbrio e à cinética de adsorção do propanotiol através do modelo de Langmuir-Freundlich.

5.1- Caracterização dos adsorventes

Após a preparação dos adsorvente é necessário conhecer sua composição química para confirmar o teor do metal presente e detectar a presença de contaminantes ou outros constituintes. Conhecida a composição química dos vários elementos do adsorvente é necessário determinar a natureza e estrutura dos compostos químicos. Nesta etapa, serão discutidos os resultados da caracterização das análises de espectrofotometria de absorção atômica, adsorção de nitrogênio (caracterização textural) e difração de raios-X dos três adsorventes zeolíticos preparados para obter os teores de níquel: Ni (0,5%)Y, Ni (1%)Y e Ni (5%)Y e do adsorvente comercial selexsorb.

5. 1.1- Análise Química

As análises de espectrofotometria de absorção atômica dos adsorventes preparados foram realizadas de acordo com o procedimento mencionado no item 4.2.1.2. Verificou-se que a quantidade de níquel incorporada foi satisfatória, mostrando que a eficiência da troca iônica do sódio pelo níquel.

Os resultados são apresentados na Tabela 5.1 com seus respectivos teores de Níquel (%) incorporados:

TABELA 5.1- Resultados referentes à análise de absorção atômica dos adsorventes zeolíticos com níquel.

Adsorventes Zeolíticos	Ni (0,5%)Y	Ni (1%)Y	Ni (5%)Y
Teores de níquel (%)	0,56	1,49	5,31

5. 1.2 – Caracterização Textural (Adsorção de Nitrogênio)

As análises de Adsorção de Nitrogênio por BET realizadas com os adsorventes zeolíticos e com o adsorvente comercial, descrita de acordo com o item 4.2.1.2, são mostrados na Tabela 5.2.

TABELA 5.2 – Resultados obtidos da caracterização textural dos adsorventes.

Adsorvente	Área de Microporos (m ² /g)	Área BET (m ² /g)	Área Superficial Externa (m ² /g)	Volume de Microporos (m ³ /g)
NiY-0,5%	698,35	705,79	7,44	0,32
NiY-1%	683,59	690,68	7,02	0,32
NiY-5%	639,78	687,88	50,1	0,29
Selexsorb	254,47	440,46	286,29	0,13
NaY	631,51	637,15	5,64	0,30

Analisando os resultados da Tabela 5.2, observa-se que com a incorporação do Níquel ao suporte NaY houve um aumento na área de microporos, na área de BET e na área superficial externa.

A incorporação do níquel ao suporte zeolítico gerou um aumento na área de microporos, na área de BET na área superficial externa. Podendo justificar esse aumento nos parâmetros devido a desaluminação da zeólita como também durante a troca iônica com a retirada de silicatos por níquel.

Observa-se que o adsorvente Ni (5%)Y apresenta uma área superficial externa bem maior que os demais adsorventes preparados indicando uma geração de mesoporos. A Selexsorb apresentou uma área superficial externa bem maior do que todos os adsorventes, caracterizando-o assim como material mesoporoso.

5. 1.3- Difração de Raios-X

Análises preliminares da difração de raios-X dos adsorventes zeolíticos preparados são apresentados nas Figuras 5.1 a 5.3.

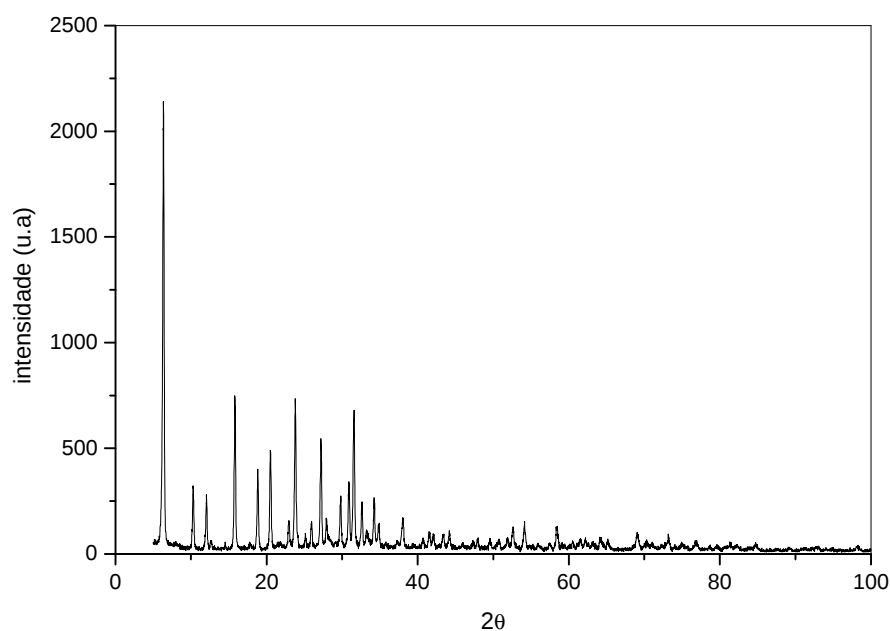


FIGURA 5.1– Difratograma do adsorvente Ni (0,5%)Y

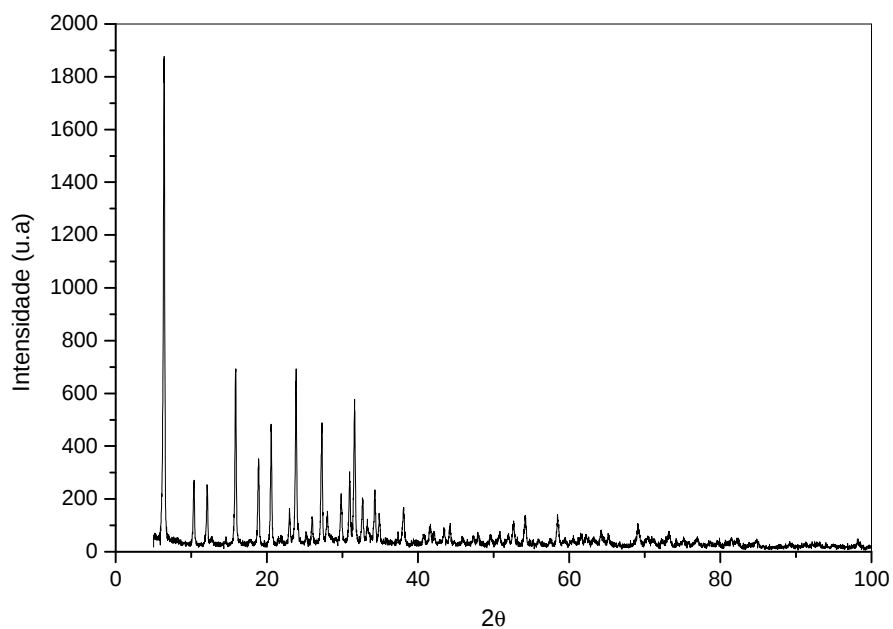


FIGURA 5.2 – Difratoograma do adsorvente Ni (1%)Y

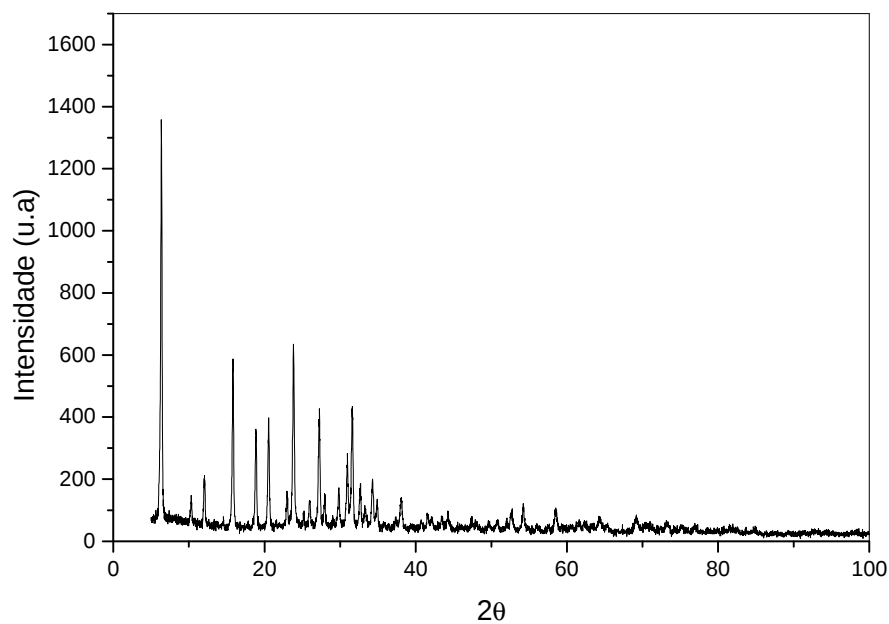


FIGURA 5.3 – Difratoograma do adsorvente Ni (5%)Y

Os adsorventes zeolíticos Ni (5%)Y (Figura 5.1), Ni (1%)Y (Figura 5.2) e Ni (0,5%)Y (Figura 5.3) apresentam os picos semelhantes, ou seja, são isomórficos. Os dados de difração de raios-X confirmam a presença de fases cristalinas para todos os adsorventes usados nesse trabalho.

O conjunto de picos observados nos ângulos de $2\theta = 10,16^\circ$ a $58,48^\circ$ confirma a presença de silicatos de níquel e alumínio na estrutura do adsorvente zeolíticos Ni (0,5%)Y e Ni (1%)Y e entre os ângulos $2\theta = 14,25^\circ$ a $46,78^\circ$ para o adsorvente Ni (5%)Y. Observa-se também a presença de óxido de alumínio e níquel nos três adsorventes preparados Figuras 5.1 a 5.3, nos ângulos de $11,16^\circ$ a $71,28^\circ$.

A figura 5.4 mostra o difratograma do suporte zeolítico NaY. Observam-se picos típicos da zeólita do tipo NaY, comprovando que não houve alteração na estrutura dos adsorventes preparados.

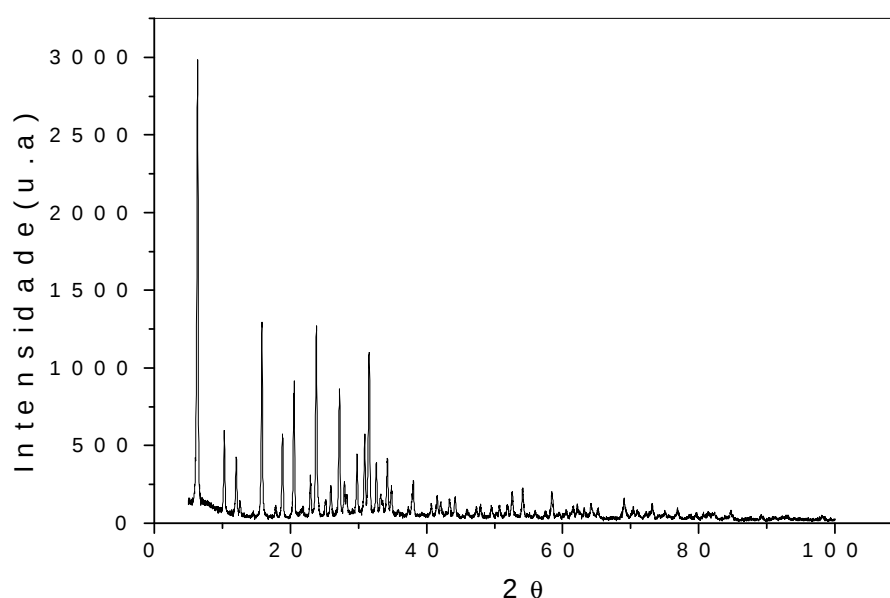


FIGURA 5.4 – Difratograma do adsorvente NaY

Analisando a Figura 5.5, na estrutura do adsorvente Selexsorb CDX observa-se a presença do óxido de alumínio em $2\theta = 10,99^\circ$ a $44,53^\circ$ e óxido de Alumínio e silício em $2\theta = 8,00^\circ$ a $39,31^\circ$.

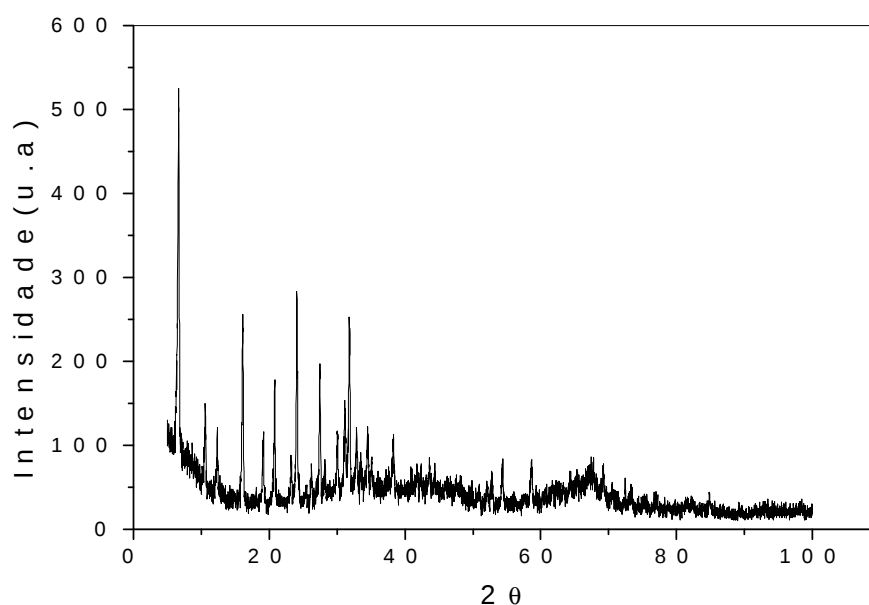


FIGURA 5.5 – Difratograma do adsorvente Selexsorb CDX

5.2 – Cinética de Adsorção na Remoção do Propanotiol

As evoluções cinéticas obtidas durante os experimentos estão mostradas nas Figuras 5.6 a 5.10 realizadas de acordo com as suas condições operacionais.

O sistema foi realizado em banho finito, sob agitação, com 10g do adsorvente colocado em uma solução de 1000 ppm de (propanotiol) diluído em ciclohexeno a uma temperatura de 28°C , ocorrendo assim o contato fluido-sólido entre as soluções sintéticas e os adsorventes no processo de adsorção.

Os estudos cinéticos foram realizados usando soluções sintéticas com concentração de 1000 ppm de enxofre sobre a forma de propanotiol, concentração máxima exigida na gasolina pelos órgãos governamentais.

A Figura 5.6 mostra o comportamento cinético na remoção do propanotiol pelo adsorvente Ni (0,5%)Y. Observa-se que logo nos primeiros minutos ocorre a adsorção atingindo o equilíbrio em torno de 200 minutos. Sua capacidade de adsorção cinética é $q_{\text{Ni (0,5\%)Y}} = 5,91\text{mg/g}$.

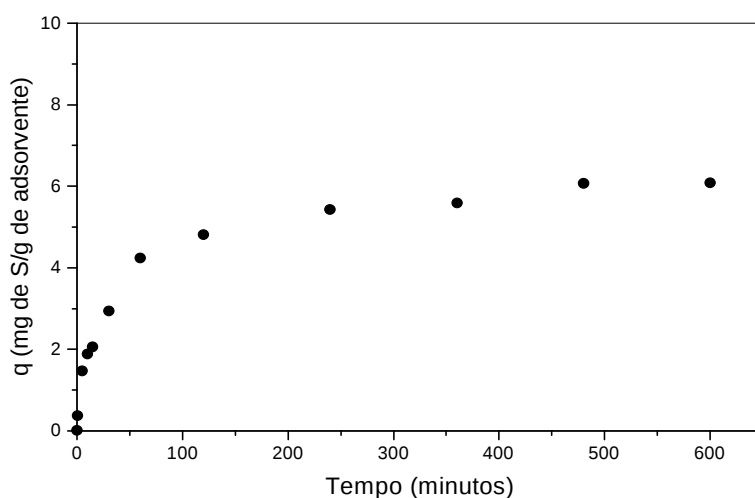


FIGURA 5.6 – Cinética da Adsorção na Remoção do Propanotiol com o adsorvente Ni (0,5%)Y. Condições Experimentais: T= 28°C, M_A= 10g, C=1000 ppm, D_p= 150-200 mesh.

As Figuras 5.7 e 5.8, mostram o comportamento cinético do adsorvente Ni (1%)Y e Ni (5%)Y respectivamente.

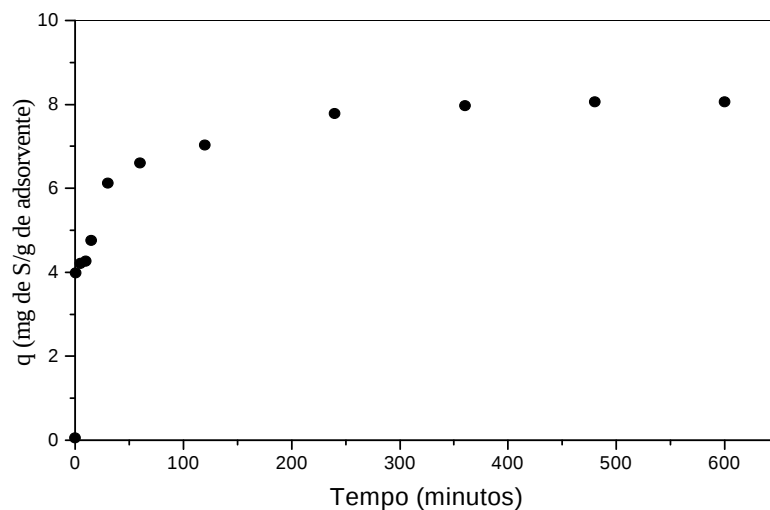


FIGURA 5.7 – Cinética da Adsorção na Remoção do Propanotiol com o adsorvente Ni (1%)Y. Condições Experimentais: $T= 28^{\circ}\text{C}$, $M_A= 10\text{g}$, $C=1000\text{ ppm}$, $D_p= 150\text{-}200\text{ mesh}$

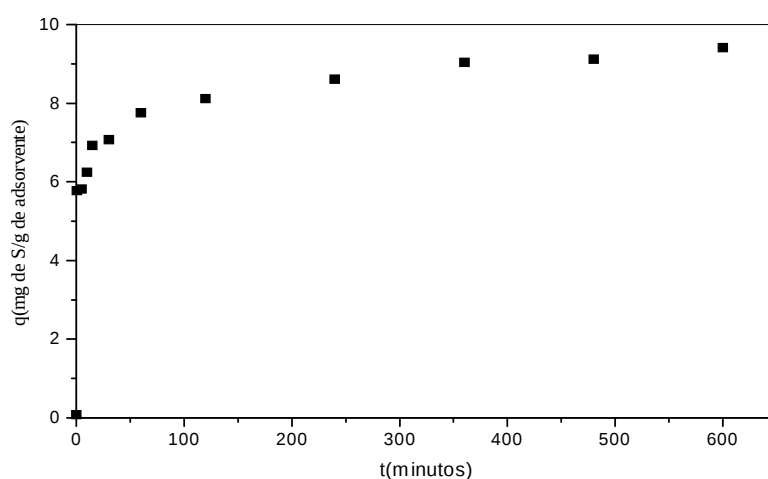


FIGURA 5.8 – Cinética da Adsorção na Remoção do Propanotiol com o adsorvente Ni (5%)Y. Condições Experimentais: $T= 28^{\circ}\text{C}$, $M_A= 10\text{g}$, $C=1000\text{ ppm}$, $D_p= 150\text{-}200\text{ mesh}$.

Analisando as Figuras 5.7 e 5.8 observa-se um aumento da quantidade de enxofre adsorvida e removida com o tempo. Verifica-se que as cinéticas foram bastante rápidas nos primeiros minutos, alcançando a maior parte da remoção em torno de 50 minutos. Após 200 minutos ocorre um equilíbrio no sistema. As capacidades de adsorção para os adsorventes são respectivamente: $q_{\text{Ni (1\%)Y}} = 8,0 \text{ mg/g}$ e $q_{\text{Ni (5\%)Y}} = 9,2 \text{ mg/g}$.

Nas Figuras 5.9 e 5.10 representam o comportamento cinético na adsorção do enxofre para o adsorvente comercial Selexsorb da Alcoa e para o suporte zeolítico NaY respectivamente. Verifica-se que as capacidades de adsorção para os adsorventes são pequenas comparadas com os outros, $q_{\text{Selexsorb}} = 4,10 \text{ mg/g}$ e $q_{\text{NaY}} = 2,2 \text{ mg/g}$.

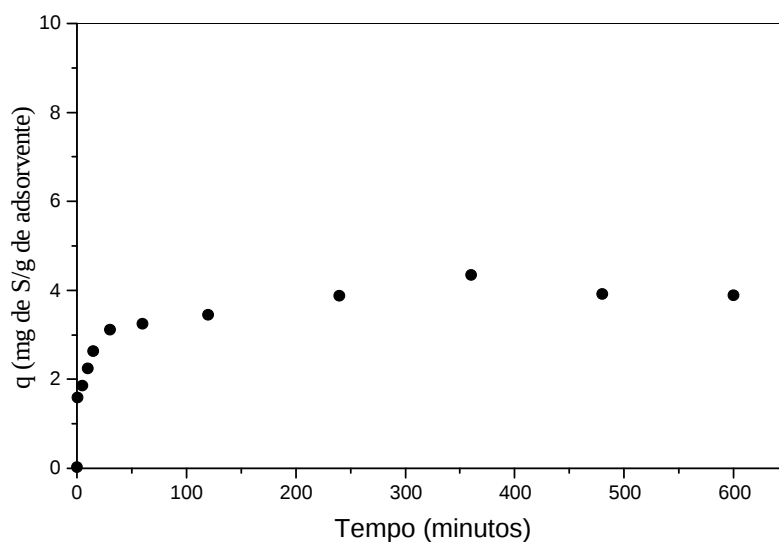


FIGURA 5.9 – Cinética da Adsorção na Remoção do Propanotiol com o adsorvente comercial Selexsorb. Condições Experimentais: $T = 28^{\circ}\text{C}$, $M_A = 10\text{g}$, $C = 1000 \text{ ppm}$, $D_p = 150\text{-}200 \text{ mesh}$.

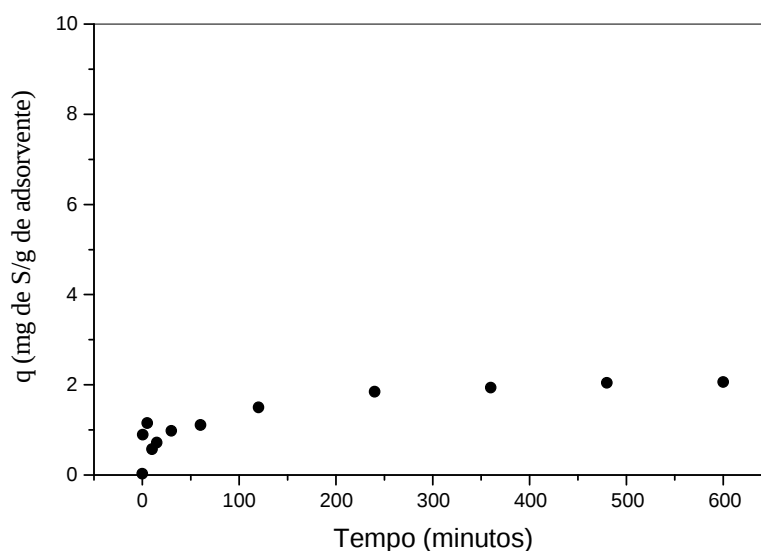


FIGURA 5.10 – Cinética da Adsorção na Remoção do Propanotiol com o suporte zeolítico NaY. Condições Experimentais: $T=28^{\circ}\text{C}$, $M_A=10\text{g}$, $C=1000\text{ ppm}$, $D_p=150\text{-}200\text{ mesh}$.

A Figura 5.11 compara os resultados obtidos para os diversos adsorventes utilizados. Observa-se inicialmente que a adsorção está restrita a uma fina camada sobre a parede do adsorvente. Confirmando que com aumento do tempo os poros mais largos vão sendo preenchidos, e quando o tempo do sistema iguala-se ao tempo de saturação o sólido estará completamente cheio com o condensado (adsorbato). O tempo de equilíbrio de adsorção no contato líquido-sólido é atingido acima de 100 minutos, ou seja, onde se observou a maior parte da remoção do enxofre estabilizando-se em torno dos 250 minutos.

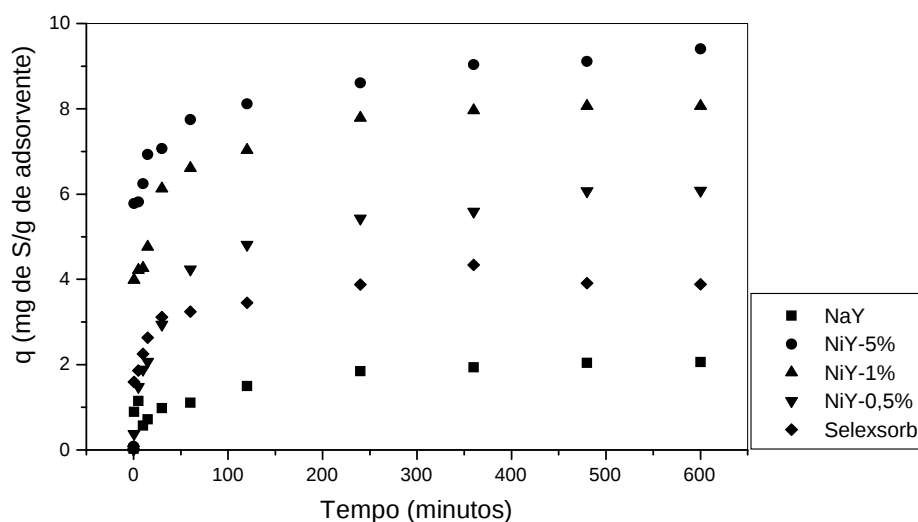


FIGURA 5.11 – Cinética da Adsorção na Remoção do Propanotiol, comparação entre os adsorventes. Condições Experimentais: $T = 28^{\circ}\text{C}$, $M_A = 10\text{g}$, $C = 1000\text{ ppm}$, $D_p = 150\text{-}200\text{ mesh}$.

Verifica-se que o adsorvente Ni (5%)Y apresentou uma capacidade de adsorção maior que os outros adsorventes utilizados, com o tempo menor que 100 minutos. Fazendo uma comparação com os resultados obtidos na caracterização dos adsorventes, o aumento da área de microporos, a área de BET e na superficial externa evidencia a importância de incorporar o níquel a zeólita para a remoção de compostos sulfurosos.

5. 3 – Equilíbrio de Adsorção na Remoção do Propanotiol

Os resultados obtidos durante a cinética de adsorção do enxofre na solução sintética (com propanotiol), nos levam a realização do estudo do equilíbrio de adsorção para quantificar as capacidades máximas de adsorção, com o adsorvente Ni (5%)Y pois apresentou melhor capacidade de adsorção observada nos experimentos. Para uma comparação foram usados o adsorvente comercial Selexsorb e o suporte zeolítico NaY.

As Figuras 5.12 a 5.15 representam as isotermas obtidas para os três adsorventes mediante suas condições experimentais. Os experimentos foram realizados com cinco concentrações diferentes de enxofre a 28°C com o banho finito agitação durante todo o processo. Este estudo possibilitou a determinação da capacidade de adsorção e tempo de saturação, tipo de isoterma e interação entre adsorvente-adsorbato.

As isotermas de adsorção apresentam a quantidade adsorvida (mg de S/g de adsorvente) contra a concentração do adsorbato retido na fase sólida (ppm).

A figura 5.12 mostra o comportamento da isoterma de equilíbrio de adsorção para o adsorvente Ni (5%)Y.

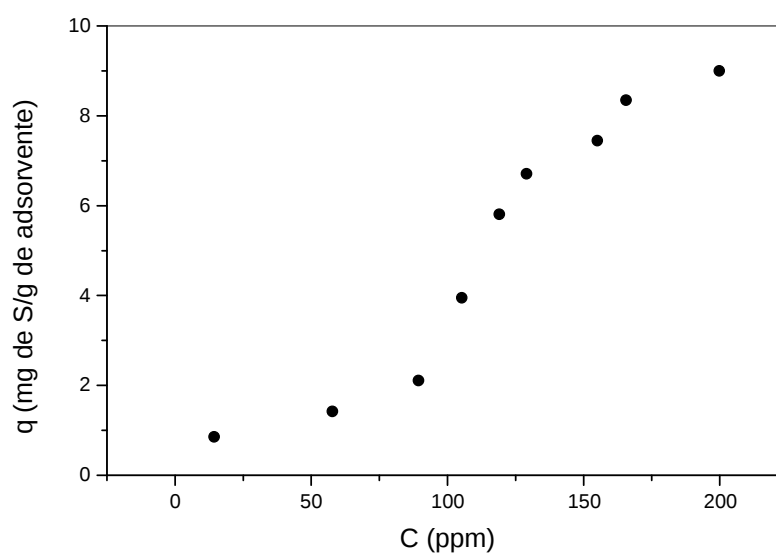


FIGURA 5.12 – Isotermas de Equilíbrio da Adsorção de Propanotiol com o adsorvente Ni (5%)Y. Condições Experimentais: T= 28°C, M_A= 1g, D_p= 150-200 mesh.

Os resultados mostrados na Figura 5.12, nos levam a afirmar uma isoterma de equilíbrio da adsorção do Ni (5%)Y com comportamento do tipo IV, indicando uma

geração de mesoporos. Observa-se que a isoterma de adsorção é desfavorável até 140 ppm, após esta concentração o comportamento torna-se favorável para a adsorção. O completo preenchimento dos poros ocorre com quantidade adsorvida de 8,3 mg de S/g de adsorvente.

Já analisando o caso do adsorvente comercial Selexsorb na Figura 5.13, pode-se afirmar que a isoterma de equilíbrio para este adsorvente apresenta um comportamento do tipo IV, que o caracteriza como sendo material mesoporoso. Observa-se que a isoterma de adsorção é desfavorável até 280 ppm, após esta concentração o comportamento torna-se favorável para a adsorção. O completo preenchimento dos poros ocorre com quantidade adsorvida de 6,3 mg de S/g de adsorvente.

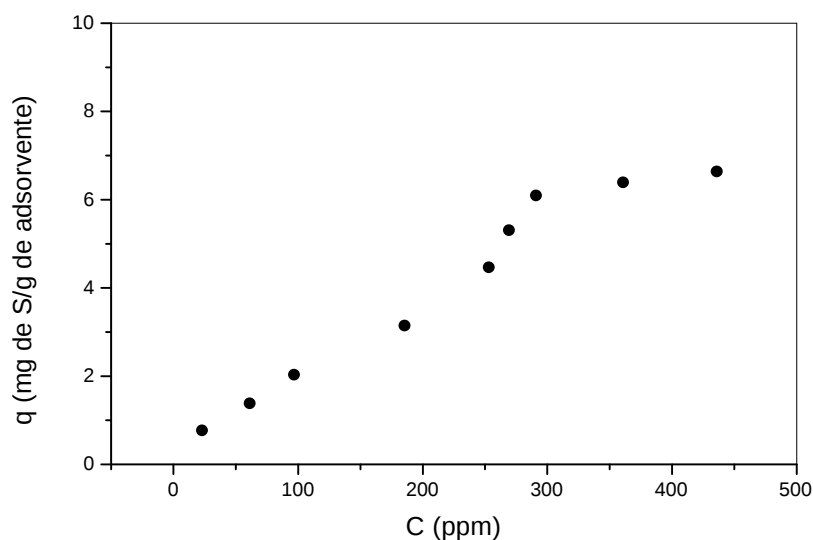


FIGURA 5.13 – Isotermas de Equilíbrio da Adsorção de Propanotiol com Selexsorb. Condições Experimentais: $T=28^{\circ}\text{C}$, $M_A=1\text{g}$, $D_p=150\text{-}200$ mesh.

A Figura 5.14 representa o comportamento da isoterma de equilíbrio de adsorção para o suporte zeolítico NaY.

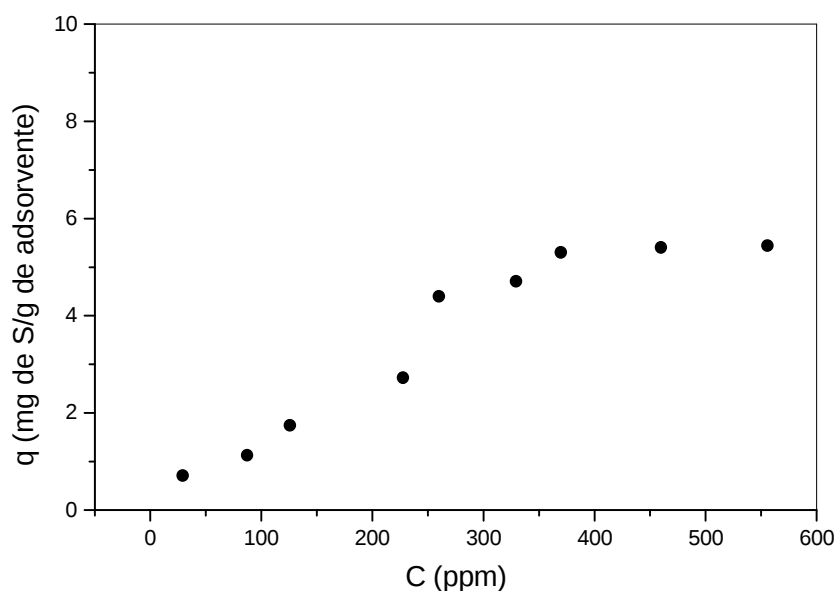


FIGURA 5.14 – Isotermas de Equilíbrio da Adsorção de Propanotiol com o suporte zeolítico NaY. Condições Experimentais: $T = 28^{\circ}\text{C}$, $M_A = 10\text{g}$, $D_p = 150\text{-}200\text{ mesh}$.

Observa-se que no caso do suporte zeolítico NaY, mostrado na Figura 5.14, o comportamento da isoterma de adsorção apresenta comportamento do tipo I, caracterizando-o como um material microporoso, verificando como desfavorável para o processo até 260 ppm, após esta concentração o comportamento torna-se favorável para a adsorção. O completo preenchimento dos poros ocorre com quantidade adsorvida de 6,1 mg de S/g de adsorvente.

Na Figura 5.15 representa a comparação das isotermas de equilíbrio dos adsorventes Ni (5%)Y, Selextorb e o suporte zeolítico NaY.

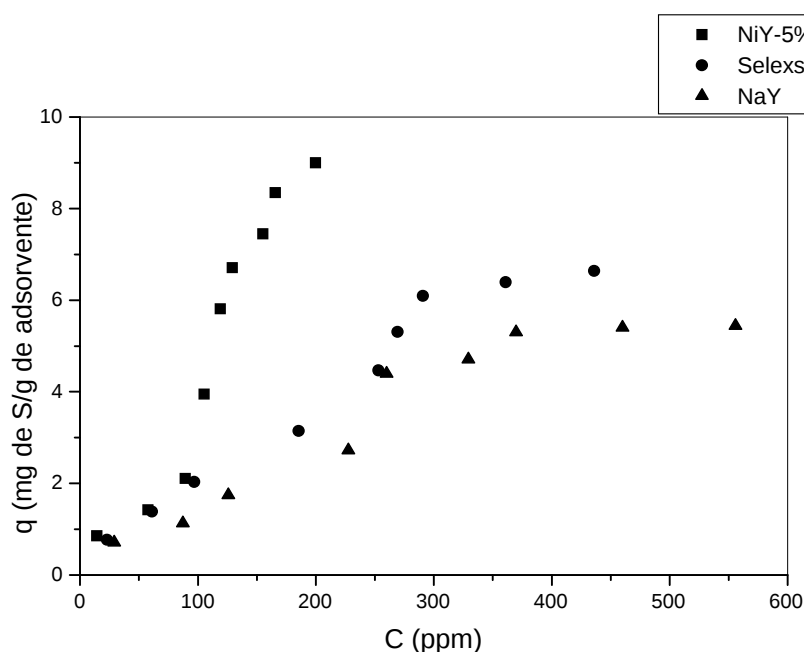


FIGURA 5.15 – Comparação entre os adsorventes Ni (5%)Y, Selexsorb e o suporte zeolítico. Isotermas de Equilíbrio da Adsorção de Propanotiol. Condições Experimentais: $T= 28^{\circ}\text{C}$, $M_A= 10\text{g}$, $D_p= 150\text{-}200\text{ mesh}$.

Analisando as isotermas de equilíbrio representadas na Figura 5.15, e fazendo uma comparação observa-se que dos três adsorventes utilizados, o adsorvente Ni (5%)Y apresentou uma maior capacidade de adsorção na remoção de enxofre com relação aos demais adsorventes estudados, comprovado com os resultados obtidos durante o estudo cinético.

Comparando os resultados obtidos para cinética do adsorvente Ni (5%)Y na Figura 5.8 com os obtidos para isoterma de adsorção na Figura 5.12, verificamos que o equilíbrio é atingido em menos que 80 minutos para uma concentração inicial de 1000 ppm de enxofre, observando que o ponto correspondente à concentração final é de 150 ppm.

A partir das linearizações das curvas de equilíbrio foi possível quantificar as capacidades dos adsorventes através das isotermas de adsorção, obtendo os valores da ordem da reação e das constantes de equilíbrio (K_{eq}) segundo Modelo de Freundlich e Langmuir por meio das equações 5.1 e 5.2.

$$\log (x/m)=\log K_{eq} + 1/n \log C \quad (5.1)$$

$$\frac{d^3}{d} = \frac{1 - K^{sd} C}{K^{sd} C} \quad (5.2)$$

As isotermas de adsorção forneceram o valor limite para a concentração de adsorbato, ponto no qual não há mais adsorção do adsorbato pelo adsorvente, pois os poros estão saturados pelo adsorbato, dessa forma foi possível saber qual a concentração a ser utilizada de modo a não saturar o poro do adsorvente com o adsorbato.

5. 4 – Modelagem do Processo de adsorção na Remoção de Enxofre na Gasolina

Os modelos desenvolvidos no capítulo 3 foram confrontados com os resultados obtidos nas experiências de equilíbrio e de cinética nos contatos das soluções sintéticas, contendo o propanotiol, com os adsorventes Ni (5%)Y, por ter apresentado melhor desempenho durante este trabalho, e o adsorvente comercial Selexsorb.

Através das equações (3.3) e (3.5) foram encontrados os parâmetros necessários para realizar a modelagem cinética dos adsorventes, a constante de equilíbrio (K_{eq}), a ordem da reação (n) e a capacidade máxima de remoção do enxofre (q_s). Os modelos de Langmuir e Freundlich têm sido utilizados com certa frequência na literatura. Para efeito de comparação com os resultados obtidos pela isoterma de adsorção, e por gerar isoterma de

uso comum, eles foram utilizados neste trabalho para obtenção do parâmetro q_s , capacidade máxima de adsorção do contaminante propanotiol pelo adsorvente. Estes valores estão relacionados na Tabela 5.3.

TABELA 5.3 - Parâmetros das Isotermas de Equilíbrio de adsorção, obtidos através dos modelos de Langmuir e Freundlich

Parâmetro	Adsorvente Ni (5%)Y	Adsorvente comercial Selexsorb
n	2	1
K_{eq} (L/mg)	$9,507 \times 10^{-2}$	$1,010 \times 10^{-3}$
q_s (mg/g)	8,3	6,3

Comparando os resultados obtidos neste trabalho com os de BARROS (2002) que estudou adsorventes ZnY, verifica-se que ambos os adsorventes possuem uma afinidade com o enxofre provavelmente devido ao estado de oxidação de ambos os metais tendo o adsorvente Zn (5%)Y apresentado um melhor desempenho na remoção de enxofre devido ao metal zinco ser um ácido mais mole que o níquel, enquanto que o enxofre é uma base mole.

5. 4.1- Modelagem para o adsorvente Ni (5%)Y

O modelo de equilíbrio de adsorção do tipo Langmuir–Freundlich para o adsorvente Ni (5%)Y foi aplicado para o sistema Propanotiol/Adsorvente, cujas reações estão descritas pela equação 3.16. A taxa de reação, que se encontra detalhado no ANEXO 2, para este modelo é:

$$\frac{dq}{dt} = K_{ad} C \left(1 - \frac{q}{q_m}\right)^n - K_d \left(\frac{q}{q_m}\right)^n \quad (5.3)$$

Efetuada um balanço de massa sobre o sistema para o propanotiol, tem-se a seguinte equação:

$$-V_L \frac{dC}{dt} = M_s \frac{dq}{dt} \quad (5.4)$$

Sendo, M_A a massa do adsorvente (g); V_L o volume da solução (L);

Aplicando a equação (5.3) na equação (5.4), obtém-se a seguinte equação de modelo para o adsorvente Ni (5%)Y:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{M_A}{V_L} K_{ads} \frac{1}{q_m^2} \left[C q_m^2 - 2C q_m (C_o - C) \frac{V_L}{M_s} + C(C - C_o)^2 \left(\frac{V_L}{M_s} \right) - \frac{1}{K_{eq}} (C - C_o)^2 \left(\frac{V_L}{M_s} \right) \right] \quad (5.5)$$

Substituindo os valores encontrados anteriormente no item 5.4 na Tabela 5.3 e utilizando o programa resolvido numericamente por um método de integração do tipo Runge Kutta de 4ª ordem, seguido da aplicação de um método de otimização Box3, procurando-se minimizar a função objetiva entre os valores experimentais e calculados das concentrações dos componentes da adsorção.

As constantes de adsorção (K_{ads}) e a de equilíbrio (K_{eq}) do modelo aplicado ao processo são quantificadas e apresentados na Tabela 5.4.

A Figura de 5.16 ilustra comparações entre os valores teóricos e experimentais para o processo de adsorção, indicando bom ajuste do modelo proposto quantificando-se desvios médios da ordem de 10^{-2} .

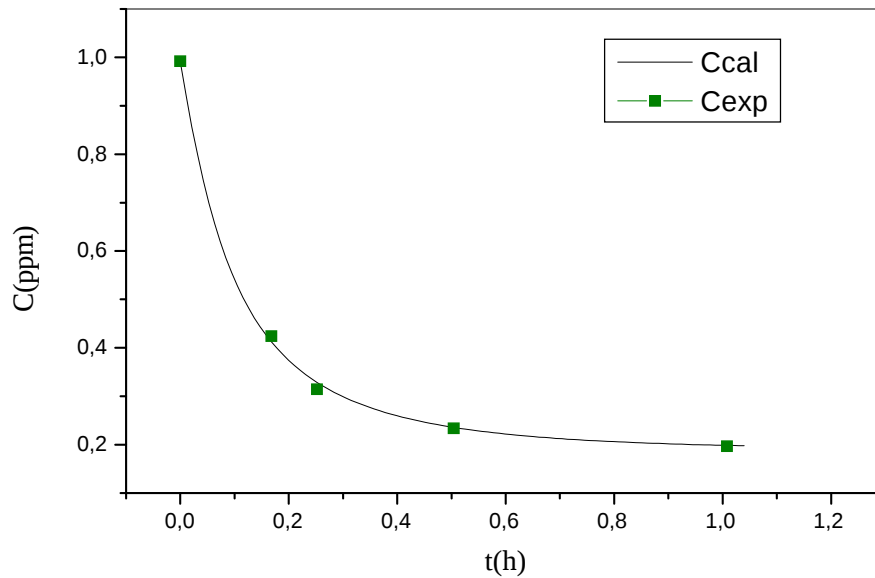


FIGURA 5.16 – Simulação da Evolução Cinética do Processo de Adsorção. Adsorvente Ni (5%)Y- Concentração inicial de 1000 ppm à temperatura de 28°C.

O ajuste do modelo proposto proporcionou a quantificação das constantes envolvidas nas etapas do processo, obtendo-se uma função objetiva de ordem 10^{-2} .

5. 4.2- Modelagem para o adsorvente Comercial Selexsorb

Aplicando o mesmo modelo cinético proposto para o adsorvente Ni (5%)Y, obtém-se a seguinte equação de modelo para o adsorvente comercial Selexsorb:

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{M_A}{V_L} K_{ads} \frac{1}{q_m} \left[C \left(q_m - \left(\frac{C_0 - C}{M_s} V_L \right) \right) - \frac{1}{K_{eq}} (C - C_0)^2 \left(\frac{V_L}{M_s} \right) \right] \quad (5.6)$$

Seguindo o mesmo caminho do método de integração numérica do tipo Runge Kutta de 4ª ordem, seguido da aplicação de um método de otimização Box3, procurando-se minimizar a função objetiva entre os valores experimentais e calculados das concentrações dos componentes da adsorção.

A Figura 5.17 ilustra comparações entre os valores teóricos e experimentais para o processo de adsorção, indicando bom ajuste do modelo proposto quantificando-se desvios médios da ordem de 10^{-2} , para o contato do propanotiol com o adsorvente Selexsorb.

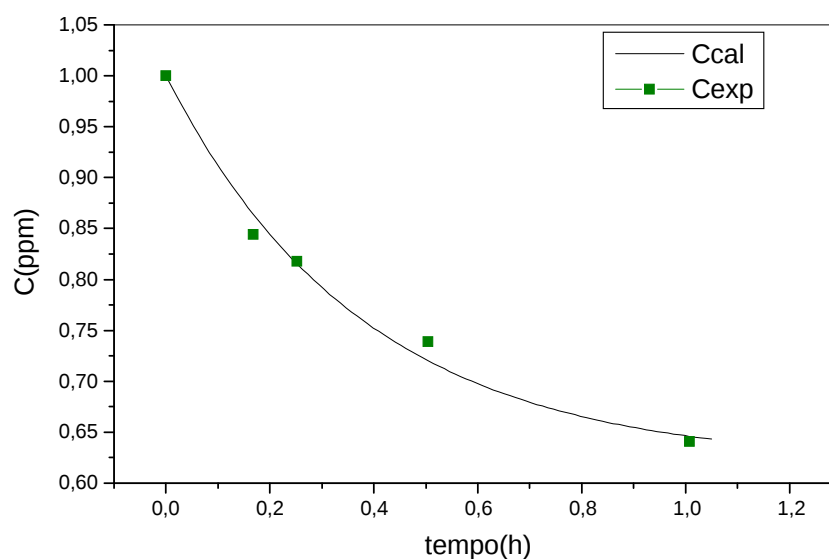


FIGURA 5.17 – Simulação da Evolução Cinética do Processo de Adsorção. Adsorvente Comercial Selexsorb. Concentração inicial de 1000 ppm à temperatura de 28°C.

Os valores das constantes das etapas do processo de adsorção são quantificados e apresentados na Tabela 5.4.

TABELA 5.5 - Constantes obtidas nas etapas do processo de adsorção

Selexsorb	Ni (5%)Y
-----------	----------

$k_{\text{ads}} \text{ (L/mg.h)} \times 10^2$	$K_{\text{eq}} \times 10^2 \text{ (L/mg)}$	$k_{\text{ads}} \text{ (L/mg.h)} \times 10^3$	$K_{\text{eq}} \times 10^2 \text{ (L/mg)}$
1,001	1,010	7,294	9,507

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6. CONCLUSÕES

Como resposta às exigências ambientais impostas a nível mundial associadas a presença de enxofre e aromáticos das frações de petróleos torna-se necessário a busca no desenvolvimentos de novos processos capazes de minimizar a presença destes compostos da poluição. O processo de adsorção é uma das alternativas para atenuar a remoção de compostos sulfurosos na gasolina como um complemento com os demais processos que já existem nas indústrias. A vantagem desse processo é que apresenta baixos custos não necessitando de alta tecnologia.

Nesta pesquisa foram preparados e caracterizados três adsorventes zeolíticos que foram comparados entre si e com um adsorvente comercial Selexsorb CDX Alcoa. Dos resultados obtidos, pode-se concluir que:

- O método utilizado para a preparação dos adsorventes foi eficiente uma vez que houve incorporação do teor de níquel desejado (0,5%,1% e 5%) ao suporte zeolítico NaY e não provocou alteração nas suas estruturas conforme resultados de difração de raios-X;
- Os adsorventes possuem características de materiais microporosos com exceção do adsorvente Ni (5%)Y que apresenta geração de um material mesoporoso. Os resultados da análise de raios-X mostraram que os adsorventes preparados apresentaram picos semelhantes, ou seja, são isomórficos.

- Os resultados mostram que os adsorventes apresentaram uma melhor capacidade de adsorção na remoção do propanotiol da mistura sintética que o adsorvente comercial. Isso mostra a necessidade de se incorporar o níquel ao suporte zeolítico;
- Os adsorventes Ni (0,5%)Y, Ni (1%)Y, o suporte zeolítico NaY e a Selexsorb apresentaram comportamentos cinéticos semelhantes com tempo de saturação um pouco acima de 100 minutos; O adsorvente Ni (5%)Y apresentou uma melhor remoção do propanotiol com o tempo de saturação em torno de 80 minutos;
- As isothermas de equilíbrio de adsorção dos adsorventes Ni (5%)Y e Selexsorb mostraram que os adsorventes apresentam comportamentos favoráveis a remoção de enxofre. As isothermas mostraram comportamento do tipo IV, no adsorvente Ni (5%)Y indicando a geração de mesoporos enquanto que o adsorvente Selexsorb possui características de material mesoporoso.
- Diante dos estudos realizados nesta pesquisa conclui-se que o adsorvente Ni (5%)Y apresentou resultados bastante satisfatório tanto no estudo cinético como no estudo de equilíbrio com a capacidade de adsorção de 8,3 mg de S/g, maior que o adsorvente comercial Selexsorb que apresentou uma capacidade de adsorção de 6,3 mg de S/g.
- O modelo de Langmuir-Freundlich foi aplicado para ajustar os dados experimentais de equilíbrio na modelagem cinética de remoção do propanotiol. As isothermas foram bem ajustadas. Como resultados, para o adsorvente Ni (5%)Y tem-se ordem 3, com constante de equilíbrio $9,507 \times 10^7$ (L/mg) e constante de adsorção de $7,29 \times 10^2$ L/mg.h. Já para o adsorvente comercial Selexsorb de ordem 1, apresentou constante de equilíbrio $1,010 \times 10^3$ (L/mg) e constante de adsorção $1,001 \times 10^2$ L/mg.h. Estes resultados evidenciam que o adsorvente Ni (5%)Y é mais favorável à adsorção do enxofre.

– Os adsorventes zeolíticos com níquel preparados podem ser usados no processo de remoção de compostos sulfurosos da gasolina, uma vez que diante dos estudos realizados apresentaram resultados bastante satisfatórios para o processo de adsorção.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar um estudo dinâmico com os adsorventes preparados com níquel em coluna de adsorção;
- Realizar estudo da regeneração desses adsorventes com a finalidade de reduzir custos no processo;
- Estudo de adsorventes zeolíticos contendo teores de níquel maiores que 5%.

**REFERÊNCIAS
BIBLIOGRÁFICAS**

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARROYO, P.A. - Caracterização e Avaliação de Zeólitas Y Ultraestáveis Contendo Zinco, Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1992.
- AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE-API, Air Quality: Reformulated Gas Helps Clear the Air. Website pesquisado no dia:25.05.2002. <http://www.api.org/>
- APPEL, L. G.- Catalisadores Veiculares: Diesel e Gasolina, V Seminário Ibero Americano de Catálise para a Proteção Ambiental, Maringá, 2000.
- BARROS. A.L.M. - Uso de zeólitas Zn-Y como adsorvente para a remoção de enxofre da gasolina. Dissertação de mestrado, UFPE, Recife, 2002.
- BATISTA, S. M. & GONZALES, A.U.-Catalisadores Metal/Zeólita para a redução Seletiva de NO com Hidrocarbonetos em Efluentes Gasosos Contaminantes, V Seminário Ibero Americano de Catálise para a Proteção Ambiental, Maringá, 2000.
- BEATY, R. D. & KERBER, J.D.- Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry, 1993.
- BRECK, D.W. – *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*, John Wiley and Sons, Inc., New York, Malabar, Flórida, 1974.
- BUARQUE, H. L. B. Adsorção multicomponente de xilenos em zeólita Y no equilíbrio. Dissertação (Mestrado de Engenharia Química)-Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFRN, 1999.
- BURNETT, R.T.- The effect of the urban ambient air pollution mix on daily mortality rates in 11 Canadian cities. Canadian Journal of Public Health. Vol. 89. pp. 152-156,1998.
- CAVALCANTE JR., C.- Separação de Misturas por Adsorção: Dos Fundamentos ao Processamento em Escala Comercial, Tese Submetida ao Concurso Público para professor Titular, UFC, 1998.

- DENOME, S.A.; OLSON, E.S.; YOUNG, K.D.-Identification and cloning of genes involved in specific desulfurization of dibenzothiophene by *Rhodococcus* sp. Strain IGTS8. Appl. Environ. Microbiol. 59: 2837-2843, 1993.
- 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. <http://www.epa.gov/otaq/consumer.htm#pollutant>
- FOUNDATION, D. S. - *Taking Our Breath Away, The Health Effects of Air Pollution and Climate Change*. October, 1998.
- GIANNETTO, G. P.- *Zeolitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales*, Editorial Innovación Tecnológica, Fac. de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela, 1990
- GOLLAKOTA, S. V. & CRRISWELL, D.- Study of an adsorption process using silicalite for sulfur dioxide removal from combustion gases, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 27(1), 139-143, 1988.
- GONZÁLEZ, E. A. U. & BATISTA, M. S.- Catalisadores Metal/Zeólita para a Redução de NO com Hidrocarbonetos em Efluentes Gasosos contaminantes, V Seminário Ibero Americano de Catálise para a Proteção Ambiental, Maringá, 2000.
- IRVINE, R.– Consider Latest Low Cost Breakthrough For Low Sulfur Gasoline, LA, publication of the Hart Energy Group, p. 18-19 Summer, 1999.
- ISMAIL, S. – Drivers That Will Steer the Oil Refinery Safely Into the 21st Century, NJ, publication of the Hart Energy Group, p. 28 Summer, 1999.
- IZUMI, Y.; OHSHIRO, T.; OGINO, H.; HINE, Y.; Shimao, M. – Selective desulfurization of dibenzothiophene by *Rhodococcus erythropolis* D-1. Appl. Environ. Microbiol. 60: 223-226, 1994.
- JÚNIOR, A. C. F.- Os Processos de HDT: Solução para os Combustíveis, V Seminário Ibero Americano de Catálise para a Proteção Ambiental, Maringá, 2000.
- JÚNIOR, A. C. F.- Curso de Catálise Catalisadores de Processos Catalíticos - *Os Sulfetos e os Hidrotatamentos*, São Paulo, Editado pelo Instituto Brasileiro de Petróleo, 29 de agosto a 02 de setembro. 57 p., 1994
- KIRK, R. E. & OTHMER, D.F.- Gasoline and Other Motor Fuels, *Encyclopédia of Chemical Technology*, 4^a Edição, New York, John Wiley & Sons, vol. 12, p.356-360, 1994.

- KNAEBEL, K.S. - *For your Nest Separation Consider Adsorption*, Chemical Engineering, Vol. 102, nº 11, pp.92-102, 1995.
- KONISHI, J.; ISHII, Y.; ONAKA, T.; OKUMURA, K.; SUZUKI, M.- Thermophilic carbon-sulfur-bond-targeted biodesulfurization, Appl. Environ. Microbiol. 63: 3164-3169, 1997.
- KOPAC, T.E. & KAYMAK. M. K. - Dynamic adsorption of SO₂ on zeolite molecular sieves. Chem. Eng. Commun. 164, pp. 99-110, 1998.
- KROPP, K. G.; ANDERSON, J.T.; FEDORAK, P.M. – Bacterial transformations of 1,2,3,4-tetrahidrodibenzothiophene and Dibenzothiophene. Appl. Environ. Microbiol. 63: 3032-3042, 1997.
- LEE, J. D. - Química Inorgânica não tão concisa . 4ª Edição. São Paulo, Edgar Blucher, 1996.
- LUNA, F. J. & SCHUCHARDT, U. – Modificação de zeólitas para uso em catálise, Química Nova, Vol. 24, Nº 6,885-892, 2001.
- LUZ, A.B. - Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais, Rio de Janeiro: Editado pelo CETEM/CNPq, 1995
- McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P.- “Unit Operations of Chemical Engineering”, McGraw-Hill, 1985.
- MONTICELO, D.J. – Riding the fossil fuel biodesulfurization wave. Chemtech. 28: 38-45, 1998.
- PINSÓN, M.H.; CENTERNO, A.; GIRALDO, S.A. Nuevos Catalizadores para Hidrotratamiento usando Metales Nobles (MN): Efecto de la Naturaleza de la Superficie de Impregnación y de la Oxidación de Trazas de COVS, V Seminário Ibero Americano de Catálise para a Proteção Ambiental, 2000, Maringá.
- PETROBRAS. Comentários sobre o Petróleo e os processos de refino. Site pesquisado no dia:12.03.2002
http://www2.petrobras.com.br/minesite/sala_de_aula/processo/
- PETROBRAS.Comentários sobre a gasolina. Site pesquisado no dia:17.03.2002
<http://www.petrobras.com.br/conpet/gasolina.html> -
- RUTHVEN, D.M., Principles of Adsorption and Adsorption Processes, Wiley Interscience, John Wiley & Sons, New York, 1984.
- SALEM, A.B.S.H. - Nafta Desulfurization by Adsorption, Ind. Eng. Chem. Res., 33, p. 336-340, 1994.

- SILVA, M.G.C. - Adsorção de SO₂ em leito fluidizado de zeólita, Anais do XIV Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Natal, UFRN, 2002.
- SING, K.S.W.-Reporting Physisorption data for gas/solid systems. Ind. Engineering Foundation Conference, Bavari, Proceeding (Fundamental of Adsorption) MYERS, A. L. BELFORT, G. (editors), New York: Foundation Engineering, 1984, p.567-583, 1984.
- SOUSA-AGUIAR, E. F.- Problemas Ambientais Associados ao Processo de Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado (FCC), V Seminário Ibero Americano de Catálise para a Proteção Ambiental, Maringá, 2000.
- SOUZA, J.R.- Dessulfurização de Gás Natural Usando Peneiras Moleculares, Dissertação de Mestrado, UFRN, 2002.
- SHERMAN, J.D.- *Ion Exchange Separations with Molecular Sieve Zeolites*, AIChE Symposium Series, Adsorption and ion exchange separations, vol. 74, nº 179, p. 98-116, 1978.
- SCHMIDT, M.; SIEBERT, W.; BAGNALL, K.W.- “*The chemistry of sulphur, selenium, tellurium and polonium*” Pergamon Texts in Inorganic Chemistry, vol. 15, Pergamon Press, Oxford, 1973.
- VASSILIOU, J.K.; HORNBOSTEL, M.; ZIEBARTH, R. DISALVO, F.J. *Jornal Solid State Chemistry* 81, p. 245-249, 1989.
- VENSELAAR, J.- Evolution of Flue Gas Dessulfurization Processes- Paper presented during the workshop on FGD organized by the working party on environmental of Chemical Engineering in Vienna,1981.

APÊNDICE

Neste apêndice serão mostrados os resultados obtidos durante o estudo cinético e de equilíbrio para o estudo de adsorção na remoção de enxofre na gasolina.

v Dados experimentais obtidos no estudo de adsorção do adsorvente Ni (0,5%)Y

TABELA 1 – Dados experimentais obtidos durante o estudo cinético para o adsorvente Ni (0,5%)Y

t (min)	Área	C (ppm)	q
0	0,040	1005,02	0,00
0,5	0,042	968,68	0,37
5	0,042	858,31	1,47
10	0,040	817,45	1,88
15	0,042	799,44	2,06
30	0,038	712,32	2,93
60	0,039	582,75	4,23
120	0,040	524,88	4,81
240	0,038	463,24	5,42
360	0,041	447,16	5,58
480	0,041	399,34	6,06
600	0,043	398,23	6,07

v Dados experimentais obtidos no estudo de adsorção do adsorvente Ni (1%)Y

TABELA 2 - Dados experimentais obtidos durante o estudo cinético para o adsorvente Ni (1%)Y

t (min)	Área	C (ppm)	q
0	0,004	1000,5	0,05
0,5	0,031	607,19	3,98
5	0,019	584,24	4,21
10	0,015	579,31	4,26
15	0,016	529,57	4,76
30	0,014	393,53	6,12
60	0,014	345,13	6,60
120	0,011	302,79	7,03
240	0,010	227,22	7,78
360	0,009	209,74	7,96
480	0,009	199,54	8,06
600	0,009	199,72	8,06

v Dados experimentais obtidos no estudo de adsorção do suporte Zeolítico NaY

TABELA 3 – Dados experimentais obtidos durante o estudo cinético para o suporte Zeolítico NaY

t (min)	Área	Conc,	q
0	0,04	1008,36	0,02
0,5	0,040	921,38	0,89
5	0,039	895,84	1,15
10	0,042	953,40	0,57
15	0,041	939,30	0,71
30	0,040	913,15	0,97
60	0,040	900,33	1,10
120	0,038	860,86	1,50
240	0,041	826,34	1,84
360	0,039	817,17	1,93
480	0,042	806,56	2,04
600	0,014	804,65	2,06

TABELA 4 – Dados experimentais obtidos durante o estudo de equilíbrio para o suporte Zeolítico NaY

Estudo de Equilíbrio			
Concentração	Área	Conc,	q
100	0,005	29,09	0,70

200	0,007	87,16	1,12
300	0,010	125,82	1,74
500	0,017	227,45	2,72
700	0,018	260,04	4,39
800	0,021	329,20	4,70
900	0,025	369,81	5,30
1000	0,031	459,81	5,41
1100	0,025	555,81	5,44

v Dados experimentais obtidos no estudo de adsorção do adsorvente Ni (5%)Y

TABELA 5 – Dados experimentais obtidos durante o estudo da cinética para o adsorvente Ni (5%)Y

t (min,)	Área	C (ppm)	q
0	0	1002,6	0,08
0,5	0,032	432,89	5,77
5	0,029	429,14	5,81
10	0,028	386,64	6,24
15	0,026	317,87	6,93
30	0,025	304,33	7,06
60	0,020	236,09	7,74
120	0,019	199,24	8,11
240	0,018	150,25	8,60
360	0,014	106,99	9,03
480	0,014	99,74	9,11
600	0,013	70,28	9,40

TABELA 6 – Dados experimentais obtidos durante o estudo de equilíbrio para o adsorvente Ni (5%)Y

Estudo de Equilíbrio			
Concentração	Área	C (ppm)	q

100	0,004	14,29	0,85
200	0,008	57,77	1,42
300	0,010	89,36	2,10
500	0,014	105,23	3,94
700	0,018	119,02	5,80
800	0,020	129,03	6,70
900	0,019	155,02	7,44
1000	0,019	165,56	8,34
1100	0,020	199,80	9,00

V Linearização da Isoterma de Equilíbrio para o estudo dos parâmetros através dos modelos de Langmuir e Freundlich,

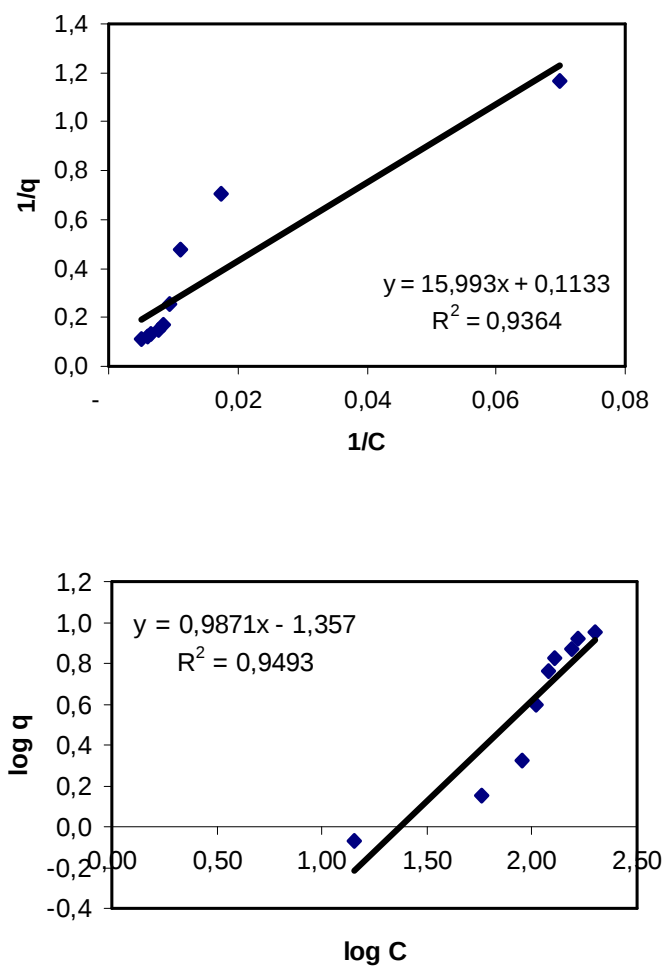


Figura 1 – Linearização da Isoterma de Equilíbrio para o adsorvente Ni (5%)Y

v Dados experimentais obtidos no estudo de adsorção do adsorvente Selexsorb CDX

TABELA 7 – Dados experimentais obtidos durante o estudo cinético para o adsorvente Comercial Selexsorb CDX da Alcoa

t (min)	Área	C (ppm)	q
0	0,040	1008,5	0,02
0,5	0,041	851,19	1,59
5	0,039	824,95	1,85
10	0,038	785,86	2,25
15	0,039	747,54	2,63
30	0,040	699,73	3,11
60	0,038	686,63	3,24
120	0,040	665,74	3,45
240	0,040	622,95	3,87
360	0,035	577,00	4,33
480	0,033	619,84	3,91
600	0,036	622,41	3,88

TABELA 8 – Dados experimentais obtidos durante o estudo de equilíbrio para o adsorvente Comercial CDX Selexsorb da Alcoa

Estudo de Equilíbrio			
Concentração	Área final	C (ppm)	q
100	0,003	22,91	0,77
200	0,015	61,16	1,38
300	0,006	96,82	2,03
500	0,007	185,45	3,14
700	0,015	253,04	4,46
800	0,012	269,20	5,30
900	0,014	290,81	6,09
1000	0,017	360,81	6,39
1100	0,018	435,81	6,64

v Linearização da Isoterma de Equilíbrio para o estudo dos parâmetros através dos modelos de Langmuir e Freundlich,

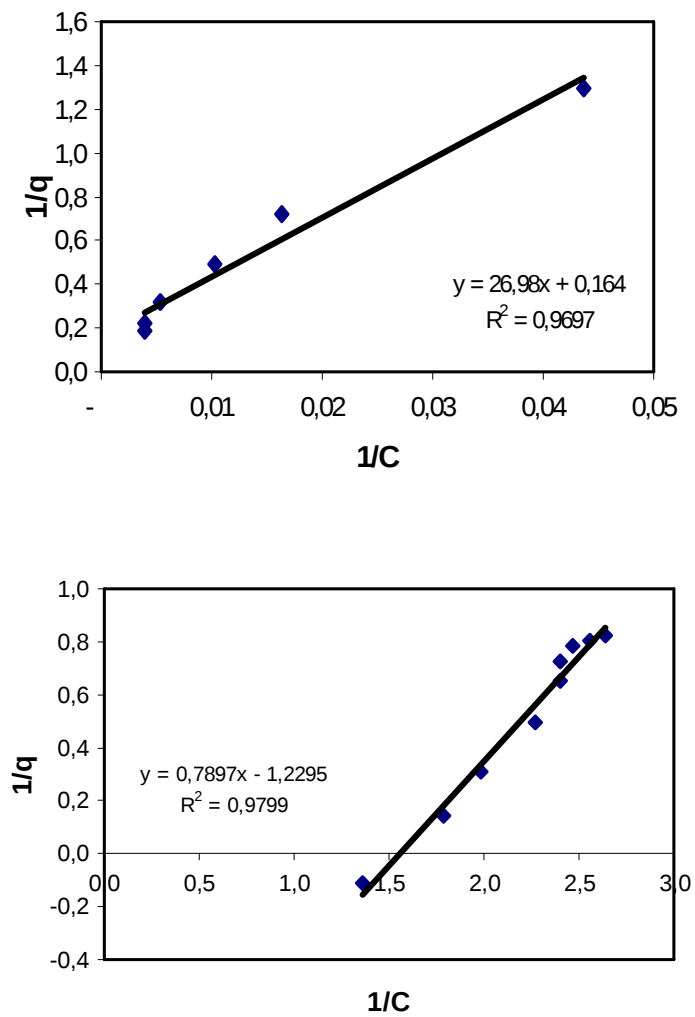


Figura 2 – Linearização da Isoterma de Equilíbrio para o adsorvente Comercial Selexsorb CDX da Alcoa

ANEXOS

ANEXO 1

v Método usado para realizar o ataque químico

– Materiais

Béquers de Teflon

Pipetas Volumétricas de 10 mL

Balão Volumétrico de 250 mL

Proveta de Teflon

Chapa elétrica

Adsorvente Zeolítico Preparado

– Reagentes

Ácido Clorídrico concentrado

Ácido Nítrico concentrado

Ácido Fluorídrico concentrado

– Procedimento Experimental

Em um béquer de teflon de 50 mL pesou-se 1,0000g do adsorvente preparado e em seguida umedeceu o material com HCl concentrado. Adicionaram-se 15 mL de ácido fluorídrico e levou o béquer na chapa quente até a secura total.

Retirou-se o béquer da chapa e deixou esfriar. Depois 5 mL de HCl concentrado foram adicionados e levou o béquer novamente a chapa quente até a secura. Adicionaram-se 10 mL de HCl e 10 gotas de HNO_3 concentrado. Levou-se a chapa até a fervura para dissolver o resíduo. Adicionou-se água destilada até a metade do béquer e levou à fervura.

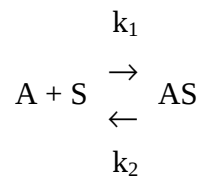
Deixou-se esfriar e em seguida transferiu para um balão de 250 mL e completou com água destilada. Em seguida levou-se para realizar análise no Espectrofotômetro de Absorção Atômica para detectar a quantidade de níquel trocada com o suporte zeolítico NaY.

ANEXO 2

– Modelagem Matemática da Cinética de Adsorção.

Na modelagem matemática foi utilizado o modelo de Langmuir-Freundlich, onde foram desprezados os efeitos de resistência à transferência de massa uma vez que o sistema usado foi o banho finito.

A avaliação cinética da interação propanotiol/adsorvente, operadora em banho finito sob agitação, considerou-se os efeitos da adsorção representados pela equação (5).



$$\text{Taxa de adsorção: } K_{ad} C (1-\theta)^n \quad (2)$$

$$\text{Taxa de dessorção: } K_d \theta^n \quad (3)$$

$$r = r_{ads} - r_d$$

$$r = K_{ad} C (1 - \theta)^n - K_d \theta^n \quad (4)$$

$$\frac{dq}{dt} = K_{ad} C (1-q)^n - K_d q^n \quad (5)$$

Onde,

$$\theta = \frac{q}{q_m} \quad (6)$$

$$K_{eq} = \frac{K_{ads}}{K_d} \quad (7)$$

Substituindo as equações (6) e (7) na equação (5), e levando a ordem n=1 para o adsorvente comercial Selexsorb, obtém-se:

$$\frac{dq}{dt} = K_{ad} C \left(1 - \frac{q}{q_s}\right) - K_d \frac{q}{q_m} \quad (8)$$

$$\frac{dq}{dt} = K_{ad} \frac{1}{q_m} \left[C(q_m - q) - \frac{1}{K_{eq}} q \right] \quad (9)$$

O balanço de massa do sistema fornece:

$$M_A \frac{dq}{dt} = - V_L \frac{dC}{dt} \quad (10)$$

Substituindo a equação (9) na equação (10) e desenvolvendo

$$- V_L \frac{dC}{dt} = M_s K_{ad} \frac{1}{q_m} \left[C(q_m - q) - \frac{1}{K_{eq}} q \right] \quad (11)$$

$$\frac{dC}{dt} = \frac{M_s}{V_L} K_{ad} \frac{1}{q_m} \left[C(q_m - q) - \frac{1}{K_{eq}} q \right] \quad (12)$$

Sabe-se que:

$$q = \left(\frac{C_o - C}{M_s} \right) V_L \quad (13)$$

Escrevendo em função de q ,

$$\frac{dC}{dt} = - \frac{M_s}{V_L} K_{ad} \frac{1}{q_m} \left[C(q_m - \left(\frac{C_o - C}{M_s} V_L \right)) - \frac{1}{K_{eq}} \left(\frac{C_o - C}{M_s} V_L \right) \right] \quad (14)$$

Resultante da aplicação do modelo proposto com parâmetro $n=1$ ao balanço de massa efetuado sobre o sistema para o propanotiol, para o adsorvente comercial Selexsorb, tem-se a seguinte equação de modelo:

$$\frac{dC}{dt} = K_{ad} \frac{1}{q_m} \left[C \left(\frac{V_L}{M_s} q_m - (C_o - C) \right) - \frac{1}{K_{eq}} (C_o - C) \right] \quad (15)$$

Com as seguintes constantes,

$$C_o = 1010,89 \text{ mg/L}$$

$$q_m = 6,3$$

$$M_s = 10\text{g}$$

$$V_L = 0,1\text{L}$$

$$K_{eq} = 1,001 \times 10^{-2}$$

E a equação do modelo para o adsorvente Ni (5%)Y, com o parâmetro $n=2$ está representada pela equação (16) tendo como constantes os valores descritos abaixo:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{M_A}{V_L} K_{ads} \frac{1}{q_m^2} \left[C q_m^2 - 2C q_m (C_o - C) \frac{V_L}{M_s} + C(C - C_o)^2 \left(\frac{V_L}{M_s} \right) - \frac{1}{K_{eq}} (C - C_o)^2 \left(\frac{V_L}{M_s} \right) \right] \quad (16)$$

$$C_o = 1005,90 \text{ mg/L}$$

$$q_m = 8,3$$

$$M_s = 10\text{g}$$

$$V_L = 0,1\text{L}$$

$$K_{eq} = 9,507 \times 10^{-2}$$