UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

P

P

E

Q

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

REMOÇÃO DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS PRESENTES NA MISTURA MODELO DE QUEROSENE DE AVIAÇÃO UTILIZANDO ADSORVENTES TIPO PEROVSQUITAS MODIFICADAS

Mestrando: Rogério Lopes da Silva

Orientadora: Profª Dra. Celmy Mª B. de Menezes Barbosa

PPEQ - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
CEP. 50740-521 – Cidade Universitária- Recife - PE
Telefaxs: 0-xx-81- 21267289

Recife / PE
Março / 2009

ROGÉRIO LOPES DA SILVA

REMOÇÃO DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS PRESENTES NA MISTURA MODELO DE QUEROSENE DE AVIAÇÃO UTILIZANDO ADSORVENTES TIPO PEROVSQUITAS MODIFICADAS

Dissertação apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Profª Dr.ª Celmy Mª B. de M. Barbosa

Recife, março de 2009

S586r **Silva, Rogério Lopes da.**

Remoção de ácidos naftênicos presentes na mistura modelo de querosene de aviação utilizando adsorventes tipo perovsquitas modificadas / Rogério Lopes da Silva. – Recife: O Autor, 2009.

xviii, 120 folhas, il : tabs., grafs.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2009.

Inclui Bibliografia, Apêndice e Anexo.

1. Engenharia Química. 2. Querosene de Aviação. 3.Acidez Naftênica. 4.Perovsquita. I. Título.

UFPE

660.2 **CDD (22. Ed.)** **BCTG/ 2009-085**

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 27 de março de 2009 a Banca Examinadora constituída pelos professores:

Profa.Dra. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa
Departamento de Engenharia Química da UFPE

Profa.Dra. Valdinete Lins da Silva
Departamento de Engenharia Química da UFPE

Profa.Dra. Maria Wilma Nunes Cordeiro Carvalho
Centro de Ciências e Tecnologia da UFCG

AS TRÊS ÁRVORES

Havia no alto de uma montanha três árvores que sonhavam o que seriam depois de grandes.

A primeira olhando as estrelas disse:

-- Eu quero ser o baú mais precioso do mundo, cheio de tesouros.

A segunda, olhando o riacho suspirou:

-- Eu quero ser um navio grande para transportar reis e rainhas.

A terceira, olhou o vale e disse:

-- Quero ficar aqui no alto da montanha e crescer tanto que as pessoas ao olharem para mim levantem os olhos e pensem em Deus.

Muitos anos se passaram e, certo dia, três lenhadores cortaram as árvores que estavam ansiosas em se transformadas naquilo que sonhavam. Mas os lenhadores não costumavam ouvir ou entender de sonhos... Que pena...

A primeira árvore acabou sendo transformada em um cocho de animais coberto de feno.

A segunda virou um simples barco de pesca, carregando pessoas e peixes todos os dias.

A terceira foi cortada em grossas vigas e colocada de lado num depósito.

Então, desiludidas e tristes, as três perguntaram:

-- Por que isso?

Entretanto, numa bela noite, cheia de luz e estrelas, uma jovem mulher colocou seu bebê recém-nascido naquele cocho de animais e, de repente, a primeira árvore percebeu que continha o maior tesouro do mundo.

A segunda árvore estava transportando um homem que acabou por dormir no barco em que se transformara. E quando a tempestade quase afundou o barco, o homem levantou-se e disse:

-- Paz!

E num relance, a segunda árvore entendeu que estava transportando o rei do céu e da terra.

Tempos mais tarde, numa sexta feira, a terceira árvore espantou-se quando suas vigas foram unidas em forma de cruz e um homem foi pregado nela. Logo se sentiu horrível e cruel.

Mas logo no domingo seguinte, o mundo vibrou de alegria. E a terceira árvore percebeu que nela havia sido pregado um homem para a salvação da humanidade, e que as pessoas sempre se lembrariam de Deus e de seu filho ao olharem para ela.

As árvores haviam tido sonhos e desejos, mas, sua realização foi mil vezes maior do que haviam imaginado.

A DEUS.

"Construir equipamentos e operar processos de preparação de fórmulas que ajudem a solucionar os grandes problemas do meio ambiente, o tratamento dos esgotos, o controle da poluição, ou que contribuam para melhorar a qualidade de vida das pessoas, esse é o papel do Engenheiro Químico".

(AUTOR DESCONHECIDO)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por tudo que fez e está fazendo na minha vida, sem ele eu não conseguiria concluir este curso;

As minhas irmãs, Rejane Lopes e Renata Lopes por me darem força, e minha amada noiva Katherinny Médicis por ser minha fonte de energia;

Á minha orientadora Profª Drª. Celmy Barbosa pelas lições e ensinamentos de companheirismo e disciplina ao longo do curso, me ajudando desde que trabalhei com ela na coordenação da graduação em engenharia química e que me proporcionou a alegria de me tornar mestre, muito obrigado professora;

As secretárias da coordenação de Engenharia Química Nadja Barreto e Maria do Socorro pelo incentivo e conselho ao da minha estada no Departamento de Engenharia química;

A professora e coordenadora atual do curso de graduação em Engenharia Química, Maria de Los Angeles P. F. Palha, por ter sido muito importante ao longo de minha vida no DEQ.

Aos meus colegas e amigos do Departamento de Engenharia Química, sempre guardarei boas lembranças de todos, em especial a Felipe Giovanni por além de ser meu irmão foi meu mentor e ajudante em todo o meu mestrado;

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química pelos conhecimentos transmitidos;

Ao Profº Alexandre Ricardo Pereira Schuler, pela realização das análises cromatográficas em seu Laboratório, com imensa atenção sempre que solicitada por mim, muito obrigado;

A UFPE, em especial a todos do Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química;

A PETROBRAS pelos recursos financeiros para a realização desta pesquisa;

A CAPES por possibilitar a realização de minha pesquisa através da concessão da bolsa.

SUMÁRIO

ÍNDICEDE TABELAS....xi
ÍNDICE DE FIGURAS....xii
LISTA DE SÍMBOLOS....xv
RESUMO....xvi
ABSTRACT....xvii

1. Introdução....1

2. Revisão bibliográfica....4

2.1 Petróleo....4

2.2 Origem do petróleo....5

2.3 Características do petróleo brasileiro....5

2.4 As propriedades físicas do petróleo....8

2.5 Constituintes do petróleo....9

2.6 Outras impurezas....11

2.7 Querosene de aviação (QAV)....13

2.7.1 Características do QAV....15

2.8 Ácidos naftênicos....17

2.8.1 Mecanismo da corrosão naftênica....19

2.8.3 Manifestação da corrosão naftênica....20

2.8.4 Aplicações dos ácidos naftênicos....23

2.8.5 Efeitos dos ácidos naftênicos....24

2.9 Diluição com óleos crus leves....25

2.10 Uso de inibidores de corrosão....25

2.11 Métodos de mitigação....25

2.12 Materiais de construção de melhor qualidade....26

2.13 Novas possibilidades para mitigação da corrosão naftênica....28

2.14 Possíveis soluções para a corrosão naftênica....32

2.15 Princípios fundamentais da adsorção....34

2.15.1 Definição de adsorção 34
2.15.2 Adsorção química e adsorção física 35
2.15.3 Equilíbrio de adsorção 36
2.15.4 Equilíbrio monocomponente 37
2.15.5 Equilíbrio multicomponente 40
2.15.6 Forças de adsorção 40
2.16 Modelagem do processo de adsorção 41
2.17 Modelo de Langmuir-Freundlich. 42
2.18 Modelo da difusão 45
2.19 Modelo de transferência de massa externa no filme 47
2.20 Modelo de transferência de massa externa no filme e no poro 48
2.21 Perovsquitas 51
2.21.1 Modificação da estrutura da perovsquita 53
2.22 Métodos de preparação dos óxidos do tipo Perovsquitas 54
2.22.1 Misturas de óxidos 55
2.22.2 Método de Co-precipitação 55
2.22.3 Processo Sol-Gel 56
2.22.4 Método do precursor polimérico (Método citrato) ou ainda Método de Pechini. 56
2.23 Técnicas para caracterização de materiais adsorventes 58
2.23.1 Análise química (Espectrofotometria de Absorção Atômica - AA) 58
2.23.2 Difração de raios-X (DRX) 58
2.23.3 Caracterização textural (Adsorção de Nitrogênio por BET) 60
2.23.4 Análise termogravimétrica 60
2.23.5 Análise da concentração na fase líquida 61
3. Metodologia 63
3.1 Síntese do óxido tipo perovsquita 63

3.2 Caracterização dos adsorventes preparados 64
3.2.1 Análise química (Espectrofotometria de absorção atômica-AA) 64
3.2.2 Difração de raios-X (DRX) 64
3.2.3 Caracterização textural - Adsorção/dessorção de nitrogênio (método BET) 65
3.2.4 Análise termogravimétrica (TG/DTG) 65
3.2.5 Preparação da solução modelo 65
3.2.6 Análise da concentração dos ácidos naftênicos na fase líquida. 66
3.3 Estudo da cinética de adsorção 66
3.4 Estudo do equilíbrio de adsorção 66
3.5 Modelagem matemática 67
3.5.1 Modelagem matemática do equilíbrio de adsorção 67
3.5.2 Modelagem matemática da cinética de adsorção 69
4. Resultados e discussões 73
4.1 Caracterização dos adsorventes sintetozados 73
4.1.1 Análise química (Espectrofotometria de absorção atômica- AA) 73
4.1.2 Difração de raios-X (DRX). 74
4.1.3 Caracterização textural, Adsorção-dessorção de nitrogênio (método BET) 80
4.1.4 Análise termogravimétrica (TG/DTG) 83
4.1.5 Estudo cinético 87
4.1.6 Estudos de equilíbrio de adsorção 89
4.2 Modelagem matemática 92
4.2.1 Modelagem matemática do equilíbrio de adsorção 93
4.2.2 Modelagem matemática da cinética de adsorção 93
5. Conclusões e Sugestões 97
5.1 Conclusões 97
5.2 Sugestões para trabalhos futuros 98

6. Referências bibliográficas..... 99

ANEXO A 108

Apêndice A 112

Apêndice B 118

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Características dos tipos de petróleos.....6

Tabela 2: Comparação entre propriedades de óleos crus.....7

Tabela 3: Composição Elementar Média do Petróleo.....8

Tabela 4: Compostos presentes no petróleo e seu teor em (%).....10

Tabela 5: Faixa de variação dos metais contaminantes do petróleo.....11

Tabela 6: Frações do Petróleo e seus principais usos na indústria do petróleo.....13

Tabela 7- Influência da velocidade e da turbulência numa linha de transferência em trechos retos e curvos em uma refinaria a temperatura de 360°C.....23

Tabela 8: Aplicação de ácidos naftênicos refinados.....24

Tabela 9: Parâmetros da adsorção física e adsorção química.....36

Tabela 10: Valores experimentais e teóricos de Ni, Mg e La presentes nas estruturas tipo Perovsquitas.....73

Tabela 11: Adsorção- dessorção de N_2 pelo método de BET.....81

Tabela 12: Área superficial externa dos adsorventes (BET).....82

Tabela 13: Parâmetros obtidos a partir do modelo de BET para o equilíbrio de adsorção.....92

Tabela 14: Parâmetros obtidos a partir do modelo BET para o cinética de adsorção.....94

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de uma coluna de destilação.....12

Figura 2: Algumas estruturas de ácidos naftênicos.....17

Figura 3: Estrutura dos ácidos naftênicos; m >1; R= pequeno grupo alifático; p = nº de anéis geminados.....18

Figura 4: Taxa de corrosão naftênica de aço carbono.....19

Figura 5: Esquema da torre de destilação atmosférica.....21

Figura 6: Esquema da torre de destilação a vácuo.....22

Figura 7 - Isotermas de corrosão para aço carbono em mistura de óleo e ácidos naftênicos.....27

Figura 8: Classificação das isotermas.....38

Figura 9: Reações envolvidas no método Pechini.....57

Figura 10: Geometria do difratômetro de Bragg - Brentano.....59

Figura 11: Estrutura da perovsquita.....51

Figura 12: Modelo estruturado da perovsquita com estrutura ABO_3.....52

Figura 13: Múltiplas camadas da teoria de BET.....67

Figura 14: Difratogramas de raios-X para os adsorbentes: MgO, NiO, La_2O_3 , $MgNiO_3$, $LaNiO_3$……..……..……74

Figura 15: Difratogramas de raios-X para os adsorventes: NiO, MgO, (N.C) $MgNiO_3$, (C) $MgNiO_3$.....75

Figura 16: Difratogramas de raios-X para os adsorbentes: NiO; MgO; La_2O_3, (N.C) $LaNiO_3$; (C) $LaNiO_3$, $LaNiO_3$(JCPDS 88-0633).....76

Figura 17: Difratogramas de raios-X para os adsorbentes: NiO, MgO, La_2O_3, $La_{0,25}Mg_{0,75}NiO_3$, $LaNiO_3$ (JCPDS 88-0633).....77

Figura 18: Difratogramas de raios-X para os adsorbentes: NiO, MgO, La_2O_3, (N.C) $La_{0,5}Mg_{0,5}NiO_3$, (C) $La_{0,5}Mg_{0,5}NiO_3$, $LaNiO_3$ (JCPDS 88-0633).....78

Figura 19: Difratogramas de raios-X para os adsorbentes: NiO, MgO, La_2O_3, (N.C) $La_{0,75}Mg_{0,25}NiO_3$, (C) $La_{0,75}Mg_{0,25}NiO_3$, $LaNiO_3$ (JCPDS 88-0633).79

Figura 20: Difratogramas de raios-X para os adsorbentes: $MgNiO_3$, $La_{0,25}Mg_{0,75}NiO_3$, $La_{0,5}Mg_{0,5}NiO_3$, $La_{0,75}Mg_{0,25}NiO_3$, $LaNiO_3$.....80

Figura 21: Curvas de análise termogravimétrica (TG) e termodiferencial (DTG) para o adsorvente $LaNiO_3$.....83

Figura 22: Curvas de análise termogravimétrica (TG) e termodiferencial (DTG) para o adsorvente $La_{0,25}Mg_{0,75}NiO_3$.....84

Figura 23: Curvas de análise termogravimétrica (TG) e termodiferencial (DTG) para o adsorvente $La_{0,5}Mg_{0,5}NiO_3$.....85

Figura 24: Curvas de análise termogravimétrica (TG) e termodiferencial (DTG) para o adsorvente $La_{0,75}Mg_{0,25}NiO_3$.....86

Figura 25: Curvas de análise termogravimétrica (TG) e termodiferencial (DTG) para o adsorvente $MgNiO_3$.....86

Figura 26: Cinética de adsorção da acidez naftênica, para os adsorbentes: $LaNiO_3$, $La_{0,75}Mg_{0,25}NiO_3$, $La_{0,5}Mg_{0,5}NiO_3$, $La_{0,25}Mg_{0,75}NiO_3$ e $MgNiO_3$, em fase líquida.....87

Figura 27: Cinética de adsorção da acidez naftênica, para os adsorventes $LaNiO_3$, $La_{0,75}Mg_{0,25}NiO_3$, $La_{0,5}Mg_{0,5}NiO_3$, $La_{0,25}Mg_{0,75}NiO_3$ e $MgNiO_3$, em fase sólida.....88

Figura 28: Rendimento p/os adsorventes, $LaNiO_3$, $La_{0,75}Mg_{0,25}NiO_3$, $La_{0,5}Mg_{0,5}NiO_3$…...88

Figura 29: Gráfico do rendimento p/os adsorventes, $MgNiO_3$, $La_{0,25}Mg_{0,75}NiO_3$……..…89

Figura 30: Isoterma de equilíbrio de adsorção do adsorvente $La_{0,25}Mg_{0,75}NiO_3$.....90

Figura 31: Curva cinética de adsorção para o sistema QAV modelo adsorvente.....91

Figura 32: Curva cinética da capacidade máxima de adsorção para o adsorvente.....91

Figura 33: Curva de equilíbrio de adsorção do ácido dodecanóico com o adsorvente $La_{0,25}$.....93

Figura 34: Curva cinética de adsorção para o $La_{0,25}Mg_{0,75}NiO_3$ Versus o modelo da força.....94

Figura 35: Curva cinética da capacidade de adsorção para o $La_{0,25}Mg_{0,75}NiO_3$ Versus o.....95

TERMINOLOGIA

AA	Absorção atômica
AISI	Especificação para aços inoxidáveis
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM D664	*Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration;*
ASTM D974	*Standard Test Method for Acid and Base Number by Color-Indicator Titration;*
BET	*Isoterma de Brunauer–Emmett–Teller*
CG	Cromatografia a gás
COVC	Compostos orgânicos voláteis clorados
COVs	Compostos orgânicos voláteis
DRX	Difração de raios - X
DTG	Termogravimetrica diferencial
FID	Detector de ionização de chama
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier
GLP	Gás liquefeito de petróleo
HPLC	Cromatografia líquida de alto desempenho
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
KOH	Hidróxido de potássio;
NAN	Número de acidez naftênica
NAT	Número de acidez total
NN	Número de neutralização;
OTP	Óxidos do tipo perovsquita
OTPs	Óxidos tipo perovsquitas
QAV	Querosene de aviação;
SPE	Extração em fase sólida
UOP	*UOP LCC Company*

LISTA DE SÍMBOLOS

a	Área interfacial específica (cm^{-1})
C	Concentração em um dado instante de tempo (g/mL)
C_0	Concentração inicial (g/mL)
Ce	Concentração no equilíbrio (g/mL)
Cs	Concentração do adsorbato na fase líquida na monocamada (g/mL), aparece na equação de BET para isotermas do tipo III
k_{ad}	Constante de adsorção (mL/g)
k_d	Constante de dessorção (s^{-1})
K_{eq}	Constante de equilíbrio de adsorção (s^{-1})
M	Massa de adsorvente (g)
M	Nº de unidades de CH_2
N	Indica o número de átomos de carbono
n_1	Indica o número de átomos de carbono
q	Concentração de adsorbato na fase sólida (g adsorbato/g adsorvente)
q_e	Concentração de adsorbato na fase sólida no equilíbrio (g de adsorvente/g de ácido)
r	Distância radial ao centro da partícula sólida (cm)
R	Raio da partícula e adsorvente (cm)
S	Área externa específica (cm^2)
T	Tempo (s)
V_L	Volume da solução (mL)
Z	Número de hidrogênios retirados do anel aromático (varia entre 0 e -6)
pH	Potencial de hidrogênio
Kps	Produto de solubilidade

RESUMO

No presente trabalho foram preparados adsorventes do tipo perovsquitas $La_{1-x}Mg_xNiO_3$, onde x=0; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0. A incorporação de magnésio resultou no aumento da basicidade do material e consequentemente da sua afinidade pelos ácidos. Os materiais adsorventes preparados foram caracterizados por espectrofometria de absorção atômica (AA), difração de raios-X (DRX), medida de área superficial por adsorção de N_2 (BET), análise termogravimétrica (TGA) e termogravimétrica diferencial (DTG). Os resultados da caracterização para os adsorventes preparados indicaram que a incorporação do magnésio não comprometeu a estrutura mesoporosa. Estudo cinético de adsorção de acidez naftênica foi realizado utilizando-se a mistura ácida dodecanóico/n-dodecano. O melhor resultado foi apresentado com o adsorvente $La_{0,25}Mg_{0,75}NiO_3$ com Cs = 2,0 g de ácido/g adsorvente e rendimento de 38% de remoção do ácido. Isotermas de equilíbrio de adsorção para esse adsorvente mostrou capacidade máxima de adsorção de 0,68g de ácido/g de adsorvente, e comportamento do tipo III. A cinética de adsorção foi modelada considerando-se um modelo de Força Motriz Linear. O objetivo principal deste trabalho foi a remoção da acidez naftênica do querosene de aviação (QAV) com uso de adsorvente do tipo perovsquita $La_{1-x}Mg_xNiO_3$. A corrosão por ácidos naftênicos a altas temperaturas nas unidades de refino é um dos maiores problemas nas refinarias de todo o mundo, por causarem envenenamento do catalisador e paradas operacionais de alto custo. A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) estabelece a especificação para comercialização do QAV, destinado exclusivamente ao consumo em turbinas de aeronaves, em todo o território nacional. Com relação à acidez total esta especificação é de 0,015 mg de KOH/g de cru. Os óleos nacionais estão cada vez mais ácidos, estimulando a busca por novos e eficientes métodos de mitigação. As atuais formas de mitigação da corrosão naftênica acarretam problemas de ordem operacional e econômica. O processo de adsorção tem a vantagem de poder recuperar os ácidos orgânicos, que são precursores de produtos para conservação de madeira, surfactantes e aditivos para lubrificantes, desta forma não há formação de resíduos poluentes, contribuindo com o meio ambiente, sendo esta uma característica fundamental para o desenvolvimento de um processo atualmente.

Palavras-Chave: QAV, Acidez naftênica, Perovsquita, $La_{1-x}Mg_xNiO_3$.

ABSTRACT

In this work were prepared adsorbents of type perovsquitas $La_{1-x}Mg_xNiO_3$, where x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0. The addition of magnesium resulted in increased basicity of the material and consequently the affinity of the acids. The adsorbents prepared materials were characterized by atomic absorption espectrofometria (AA), X-ray diffraction (XRD) measurement of surface area for adsorption of N_2 (BET), thermogravimetric analysis (TGA) and differential thermogravimetry (DTG). The results of characterization for the prepared adsorbents indicated that the incorporation of magnesium is not committed to mesopores structure. Kinetic studies of adsorption of naphthenic naphtha acidity was performed using a mixture dodecanoic acid / n-dodecane. The best result was presented with the adsorbent $La_{0,\ 25}Mg_{0,\ 75}NiO_3$ with Cs = 2.0 g of acid / g adsorbent and 38% yield of the removal of acid. Isotherms of adsorption equilibrium for this adsorbent showed maximum adsorption capacity of 0.68 g of acid / g of adsorbent, and type III behavior. The kinetics of adsorption was modeled considering a model of Linear Driving Force. The main objective of this work was the removal of naphthenic naphtha acidity of aviation kerosene (QAV) with use of the adsorbent type perovsquita $La_{1-x}Mg_xNiO_3$. The corrosion by naphthenic acids at high temperatures in the refining units and one of the biggest problems at refineries around the world, to cause poisoning of the catalyst and stop the high operational cost. The National Agency of the Petrel, Natural Gas and Biofuels (ANP) provides a specification for marketing of QAV, designed exclusively for use in aircraft turbines, throughout the national territory. With respect to this specification and total acidity of 0015 mg KOH / g of crude. The oils are increasingly national acids, stimulating the search for new and efficient methods of mitigation. Current forms of mitigation of naphthenic naphtha cause corrosion problems in the operational and econemica. The process of adsorption has the advantage of being able to recover the Orgon acids, which are precursors to the preservation of wood products, surfactants and additives for lubricants, so no waste is formed from pollutants, contributing to the environment, which is a key feature to develop a process today.

Keywords: QAV, Naphthenic acids, Perovsquita, $La_{1-x}Mg_xNiO_3$.

CAPÍTULO I

1. Introdução

Existem referências de utilização do petróleo na Bíblia. Alguns povos utilizavam o petróleo há cerca de 600 anos para o cozimento de alimentos, iluminação e aquecimento. Apenas no século XIX Edwin Laurence Drake fez jorrar petróleo em escala comercial iniciando uma corrida ao chamado ouro negro fazendo com que a produção mundial no ano seguinte atingisse a marca de 70.000 toneladas. Em 1887, com o advento dos motores a explosão, as frações de petróleo passaram a ter grandes aplicações, surgindo assim à gasolina, o diesel e o querosene de aviação entre outros (CASTELLAR, 2006).

O petróleo é formado essencialmente de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos. Dentre as impurezas presentes no petróleo estão os compostos de enxofre, compostos oxigenados, compostos nitrogenados e compostos metálicos, com concentrações de metais variando de ppb a ppm. Assim, o petróleo, além de hidrocarbonetos, pode apresentar uma série de contaminantes que podem levar a sua desqualificação, tais como os ácidos naftênicos, os quais são classificados entre os principais causadores de corrosão nas refinarias.

A corrosão por ácidos naftênicos nas unidades de refino é um dos maiores problemas nas refinarias de todo o mundo e principalmente nas refinarias do Brasil. A presença de ácidos naftênicos e compostos de enxofre aumentam significativamente a corrosão nas partes expostas a altas temperaturas das unidades de destilação de petróleo (COOPER, 1972).

Várias medidas para reduzir os ácidos naftênicos e os compostos de enxofre já foram estudadas, como a adição de inibidores, óxido de cálcio ou soda cáustica e a redução da atividade do ácido, entre outras. Entretanto, estes procedimentos não se mostraram eficientes e ainda acarretaram problemas diversos. Uma vez que as características de escoamento do petróleo sofrem alteração em função da adição de novos elementos, isto acarreta alterações no projeto. A remoção dos ácidos orgânicos por neutralização com hidróxidos de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, por exemplo, gera problemas de disposição de efluentes alcalinos como dióxido de carbono (CO_2) (GREANEY, 2003).

Uma possível forma para remover esses ácidos das frações destiladas do petróleo é através da adsorção em materiais porosos. O processo para remoção de ácidos naftênicos do QAV por adsorção tem a vantagem de poder recuperar os ácidos orgânicos, que são precursores de produtos para conservação de madeira, surfactantes e aditivos para lubrificantes, não havendo portanto, formação de resíduos poluentes, contribuindo com o meio ambiente, sendo esta uma característica fundamental para o desenvolvimento de um processo atualmente. Porém existem poucos processos descritos na literatura descrevendo a utilização de materiais adsorventes a frações do petróleo (GAIKAR & MAITI, 2996; ZOU et al, 1997; UOP, 1995).

O objetivo deste trabalho foi preparar adsorventes que possam vir a ser utilizados na adsorção de ácidos naftênicos, visando sua aplicação posterior! Óxidos mistos tipo perovsquitas foram escolhidos, uma vez que apresenta alta estabilidade e uma série de propriedades que fazem destes materiais um potencial para aplicação em novas tecnologias! A adição de óxidos de matais alcalinos terrosos e de lantanídeos contribui para a estabilidade do material e influencia na sua basicidade.

Neste trabalho, adsorventes do tipo $La_{1-x}Mg_xNiO_3$ foram sintetizados por uma rota semelhante ao método Pechini. Os materiais preparados foram caracterizados e, em seguida, avaliados quanto à capacidade de remoção de ácidos naftênicos em querosene de aviação (QAV), através de estudos comparativos de adsorventes em sistema de banho finito utilizando mistura modelo QAV, de ácido n-dodecanóico em n-dodecano.

CAPÍTULO II

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Petróleo

O petróleo (do latim petrus, pedra e oleum, óleo), no sentido de petróleo bruto, é uma substância oleosa, inflamável, geralmente menos densa que a água, com cheiro e coloração que pode variar desde o incolor ou castanho claro e até mesmo o preto, passando por verde e marrom. Sendo uma mistura de compostos orgânicos, cujos principais constituintes são os hidrocarbonetos. Os outros constituintes são compostos orgânicos contendo elementos químicos como nitrogênio, enxofre, oxigênio (chamados genericamente de compostos NSO) e metais, principalmente níquel e vanádio. É um recurso natural não renovável, e também atualmente a principal fonte de energia. Dele extraem-se variados produtos, sendo os principais: benzinas, óleo diesel, gasolina, alcatrão e polímeros plásticos (ULLER, 2007).

Este óleo já provocou muitas guerras, e é a principal fonte de renda de muitos países, especialmente no oriente médio. Estão associados ao petróleo, o gás natural, sedimentos (areia) e água salgada. A separação da água e dos sedimentos é iniciada no campo de produção, pois não estão incorporadas ao óleo (impurezas oleofóbicas) e finalizada nas refinarias (dessalinização).

Além de cada vez mais pesado, o óleo brasileiro vem apresentando outra característica muito desfavorável que é seu índice de acidez naftênica, que provoca a corrosão dos equipamentos em particular dos fornos, responsáveis por 20% dos investimentos da unidade de destilação de combustíveis. De 1995 para 2003, aumentou em 60% o índice de acidez médio dos óleos nacionais passando de 0,40 mg de KOH/g de cru para 0,64 mg de KOH/g de cru. As refinarias vêm se adaptando desde 1986 para processar crus com média acidez naftênica, sendo a solução mais econômica sua diluição com outros óleos de baixa acidez. Entretanto, acredita-se que no futuro haverá pouco petróleo para diluição e que a acidez acabará se distribuindo nas frações mais leves provocando a corrosão de outros equipamentos, como os internos das torres de destilação atmosférica e a vácuo (ULLER, 2007).

As descobertas mais recentes de petróleo no litoral do Brasil têm mostrado a incidência de petróleo com elevado teor de ácidos naftênicos, assim como na China e África, com isso óleos crus têm sido processados em plantas construídas com aços convencionais e de baixo custo, exigindo que algumas modificações sejam feitas.

Para as refinarias um dos temas de maior interesse é a corrosão por ácidos naftênicos, este fenômeno é muito complexo e já se sabe que este tipo de corrosão é função do ácido, da presença de outros constituintes no petróleo, da temperatura e do fluxo do fluido. Este problema com o processamento de óleos ácidos não é recente nas refinarias, desde a década de 30 (século 20), foi identificado nos Estados Unidos. Observa-se a presença de ácidos naftênicos em muitos óleos crus provenientes das refinarias na Califórnia, Leste Europeu, Rússia, China, e Venezuela (CASTELLAR, 2006).

2.2 Origem do petróleo

Admite-se que esta origem esteja ligada à decomposição dos seres que compõem o plâncton organismos em suspensão nas águas doces ou salgadas tais como protozoários, celenterados e outros, causada pela pouca oxigenação e pela ação de bactérias. Estes seres decompostos foram, ao longo de milhões de anos, se acumulando no fundo dos mares e dos lagos, sendo pressionados pelos movimentos da crosta terrestre e transformaram-se na substância oleosa que é o petróleo. Ao contrário do que se pensa o petróleo não permanece na rocha que foi gerado a *Rocha Matriz* mais se desloca até encontrar um terreno apropriado para se concentrar. Estes terrenos são denominados *Bacias Sedimentares*, formadas por camadas ou lençóis porosos de areia, arenitos ou calcários. O petróleo aloja-se ali, ocupando os poros rochosos formando "*Lagos*". Ele acumula-se, formando jazidas. Ali se encontra o gás natural na parte mais alta, e petróleo e água nas mais baixas (CASTELLAR, 2006).

2.3 Características do petróleo brasileiro

Tem havido aumento da produção de petróleos nacionais pesados, com alto teor de enxofre, elevada concentração de ácidos naftênicos, elevados teores de metais, nitrogênio que aparece sob a forma de nitrogênio básico. Para que esses óleos sejam processados se importa óleo leve para diluir o nacional, o que contribui para o desequilíbrio da balança comercial, logo se torna

vital o investimento em pesquisa de novas tecnologias que permitam o processamento de óleos crus com estas especificações. A Tabela 1 mostra as características de cinco tipos de petróleos:

Tabela 1: Características dos tipos de petróleos (ULLER, 2007).

Superpesado	Pesado	Intermediário	Leve	Superleve
Venezuela	Brasil	Arábia Saudita	Europa	Argélia
Boscan	Marlim	Arabian Médium,	Brent Blend,	Saharan Blend,
10°API	20°API	31°API	38°API	47°API

*O grau API é calculado de acordo com a fórmula abaixo descrita.

A classificação que tem sido mais utilizada para os petróleos, em especial pelos refinadores, foi estabelecida pelo U. S. Bureau of Mines, e a ferramenta usada para identificá-los é o fator de caracterização UOP (KUOP), que é um indicativo da origem e natureza de um petróleo. O Método UOP 375-59(1) define uma forma de determinação deste fator a partir do °API e da viscosidade cinemática de um petróleo.

É obtido pela fórmula:

ºAPI = (141,5 ÷ densidade da amostra à temperatura de 60°F) - 131,5 em que a densidade é medida relativamente à densidade da água

A densidade, portanto, pode ser obtida por:

$$\rho = \frac{141,5}{^{\circ}API + 131,5}$$

Obs: 60°F correspondem a 15,55...°C

O grau de API permite classificar o petróleo em

- Petróleo leve ou de base Parafínica: Possui ºAPI maior que 31,1. Contém, além de alcanos, uma porcentagem de 15 a 25% de cicloalcanos.

- Petróleo médio ou de base Naftênica: Possui ºAPI entre 22,3 e 31,1. Além de alcanos, contém também de 25 a 30% de hidrocarbonetos aromáticos.
- Petróleo pesado ou de base Aromática: Possui ºAPI menor que 22,3 e é constituído, praticamente, só de hidrocarbonetos aromáticos.

O petróleo encontrado pela Petrobras no campo petrolífero de Tupi (bacia de Santos) em Novembro de 2007 foi testado e classificado como 28º API, leve, se comparado com o petróleo pesado comum nas águas brasileiras (GONÇALVES, 2001).

Entre janeiro e abril de 2006, por exemplo, o Brasil comprou petróleo por um preço médio de U$ 64,00 o barril, e vendeu o brasileiro por U$ 46,00 o barril. Isso gerou um prejuízo de quase um bilhão de dólares para na balança comercial (CASTELLAR, 2006).

Da observação da Tabela 2 pode-se constatar a problemática para o refino dos petróleos brasileiros. Observa-se que os óleos brasileiros apresentam °API abaixo do óleo árabe, o que os caracteriza como mais pesados que o árabe. Relativamente o teor de enxofre dos óleos brasileiros é menor que o árabe. As quantidades de nitrogênio, asfaltenos, metais e acidez são maiores que a do óleo árabe.

Tabela 2: Comparação entre propriedades de óleos crus (ULLER, 2007).

Especificação	Marlim	Cabiunas	Árabe Leve
°API	19,7	24,7	33,3
S (%peso)	0,75	0,47	1,63
N (%peso)	0,45	0,27	0,09
Acidez (mg KOH/g)	1,01	0,83	0,08
Asfaltenos (%peso)	2,60	2,80	1,10
Ni (mg/kg)	19	14	3,5
V (mg/kg)	24	12	14

2.4 As propriedades físicas do petróleo

As propriedades variam bastante, podem ser muito fluídos e claros, com grandes proporções de destilados leves, e óleos muito viscosos e escuros com grandes proporções de destilados pesados. Esta é a forma mais simples de se classificar os óleos crus: leves e pesados. Pelo fato dos óleos serem constituídos, basicamente, de hidrocarbonetos a sua densidade específica varia inversamente com a relação atômica C/H.

A densidade específica do óleo cru pode variar de 0,70 a 1,00. Em geral, ele é inflamável na temperatura ambiente. Seu odor pode apresentar características agradáveis, típicas de compostos aromáticos, até o aroma fortemente desagradável produzido pelos compostos de enxofre (CASTELLAR, 2006).

A composição elementar varia muito pouco porque o óleo cru é composto por séries homólogas de hidrocarbonetos, a Tabela 3 mostra a composição média de cada componente presente ou constituinte do petróleo.

Tabela 3: Composição Elementar Média do Petróleo (CASTELLAR, 2006)

ELEMENTO	% em peso
Carbono	83 a 87
Hidrogênio	11 a 14
Enxofre	0,06 a 8
Nitrogênio	0,11 a 1,7
Oxigênio	0,5
Metais (Fé, Ni, V, etc)	0,3

2.5 Constituintes do petróleo

O óleo cru pode ser agrupado em quatro séries químicas básicas: parafinas, naftênicas, aromáticas e olefinas. A maioria dos óleos crus compõe-se de misturas dessas três séries em proporções variáveis, e amostras de petróleo retiradas de dois diferentes reservatórios não serão completamente idênticas.

As séries parafínicas de hidrocarbonetos, também chamadas de série metano (CH_4), compreendem os hidrocarbonetos mais comuns entre os óleos crus. É uma série saturada de cadeias aberta com a fórmula geral C_nH_{2n+2}, na qual C é o carbono, H é o hidrogênio e n um número inteiro. As parafinas, líquidas à temperatura normal e que entram em ebulição entre 40 e 200 ºC são os constituintes principais da gasolina. Os resíduos obtidos pelo refino de parafinas de baixa densidade são ceras parafínicas plásticas e sólidas. (ULLER, 2007).

A série naftênica, que tem fórmula geral C_nH_{2n}, é uma série cíclica saturada. Constitui uma parte importante de todos os produtos líquidos de refinaria, mas forma também a maioria dos resíduos complexos das faixas de pontos de ebulição mais elevados. Por essa razão, a série é geralmente de maior densidade. O resíduo do processo de refino é um asfalto, e os petróleos nos quais essa série predomina são chamados óleos de base asfáltica.

A série aromática, de fórmula geral C_nH_{2n-6}, é uma série cíclica não-saturada. Seu membro mais comum é o benzeno (C_6H_6), está presente em todos os óleos crus, mais como uma série os aromáticos geralmente constituem somente uma pequena porcentagem da maioria dos óleos.

As olefinas são as matérias primas básicas para a produção dos polímeros industriais (plásticos) mais comumente usados como, polietileno (o plástico da sacolinha de supermercado), polipropileno (brinquedos, eletrodomésticos e plásticos de engenharia) e polibutadieno (pneus). (ULLER, 2007).

Além desse número praticamente infinito de hidrocarbonetos que formam o óleo cru, geralmente estão presentes enxofre, nitrogênio e oxigênio em quantidades pequenas mas muito importantes. Muitos elementos metálicos são encontrados no óleo cru, inclusive a

maioria daqueles encontrados na água do mar, como vanádio e níquel. O óleo cru pode também conter pequenas quantidades de restos de material orgânico, como fragmentos de esqueletos silicosos, madeira, esporos, resina, carvão e vários outros remanescentes de vida pretérita (ULLER, 2007).

A Tabela 4 apresenta os diferentes compostos presentes no petróleo e seu teor (%) no óleo onde pode ser visto que a percentagem em peso é pequena em relação à base principal do petróleo que são os hidrocarbonetos, enquanto que a Tabela 5 mostra a faixa de variação dos metais contaminantes, presentes no óleo, em negrito estão os metais estudados no presente trabalho, magnésio na proporção de 1,0 a 2,0 partes por milhão (ppm em peso) e níquel de 3,0 a 120 partes por milhão (ppm em peso).

Tabela 4: Compostos presentes no petróleo e seu teor em (%) (ULLER, 2007).

Tipos de Compostos	Teor (%) em Peso
Sulfurados	0,1 a 5
Nitrogenados	0,05 a 15
Oxigenados (não ácidos como resinas, cresóis etc.)	0 a 2
Oxigenados (ácidos naftênicos)	0,3 a 0,4
Organometálicos (ferro, níquel, cobre, vanádio, arsênio etc)	até 0,3

Tabela 5: Faixa de variação dos metais contaminantes do petróleo (ULLER, 2007).

Elemento	Faixa de variação no Petróleo / ppm
Cu	0.2 – 12.0
Ca	1,0 – 2,5
Mg	**1,0 – 2,5**
Ba	0,001 – 0,1
Sr	0,001 – 0,1
Zn	0,5 – 1,0
Hg	0,03 – 1,0
Ce	0,001 – 0,6
B	0,001 – 0,1
Al	0,5 -1,0
Ga	0,001 – 0,1
Ti	0,001 – 0,4
Zr	0,001 – 0,4
Si	0,1 – 5,0
Sn	0,1 – 0,3
Pb	0,001 – 0,2
V	5,0 – 1500
Fe	0,04 – 120
Co	0,001 – 12
Ni	**3,0 - 120**

2.6 Outras impurezas

- *Água*: encontrada parcialmente em solução ou emulsão estável;
- *Sedimentos:* minerais sólidos insolúveis na água e no óleo;
- *Sais inorgânicos:* Está sob a forma de cloreto de sódio e magnésio, carbonato de magnésio;
- *Ácidos orgânicos:* ácidos naftênicos, ácidos lineares e ácidos cíclicos derivados do ciclopentano e ciclohexano;
- *Combustível para aviação civil;*
- *Combustível para aviação militar:* de características de volatilidade mais rígidas que o primeiro, devido às variações de pressão acarretadas pelas súbitas decolagens e pousos que ocorrem neste caso. A Portaria ANP n.º137/00 (01/08/00) estabelece a especificação do QAV de origem nacional ou importado a ser comercializado em todo território nacional. Vale ressaltar que o QAV de que trata esta portaria só poderá ser

utilizado como combustível para turbinas de aeronaves, conhecido como QAV-1 (internacionalmente chamado JET A-1) (ULLER, 2007).

A Figura 1 mostra o esquema de uma coluna de destilação onde são separados os diversos combustíveis e em especial o querosene de aviação (QAV).

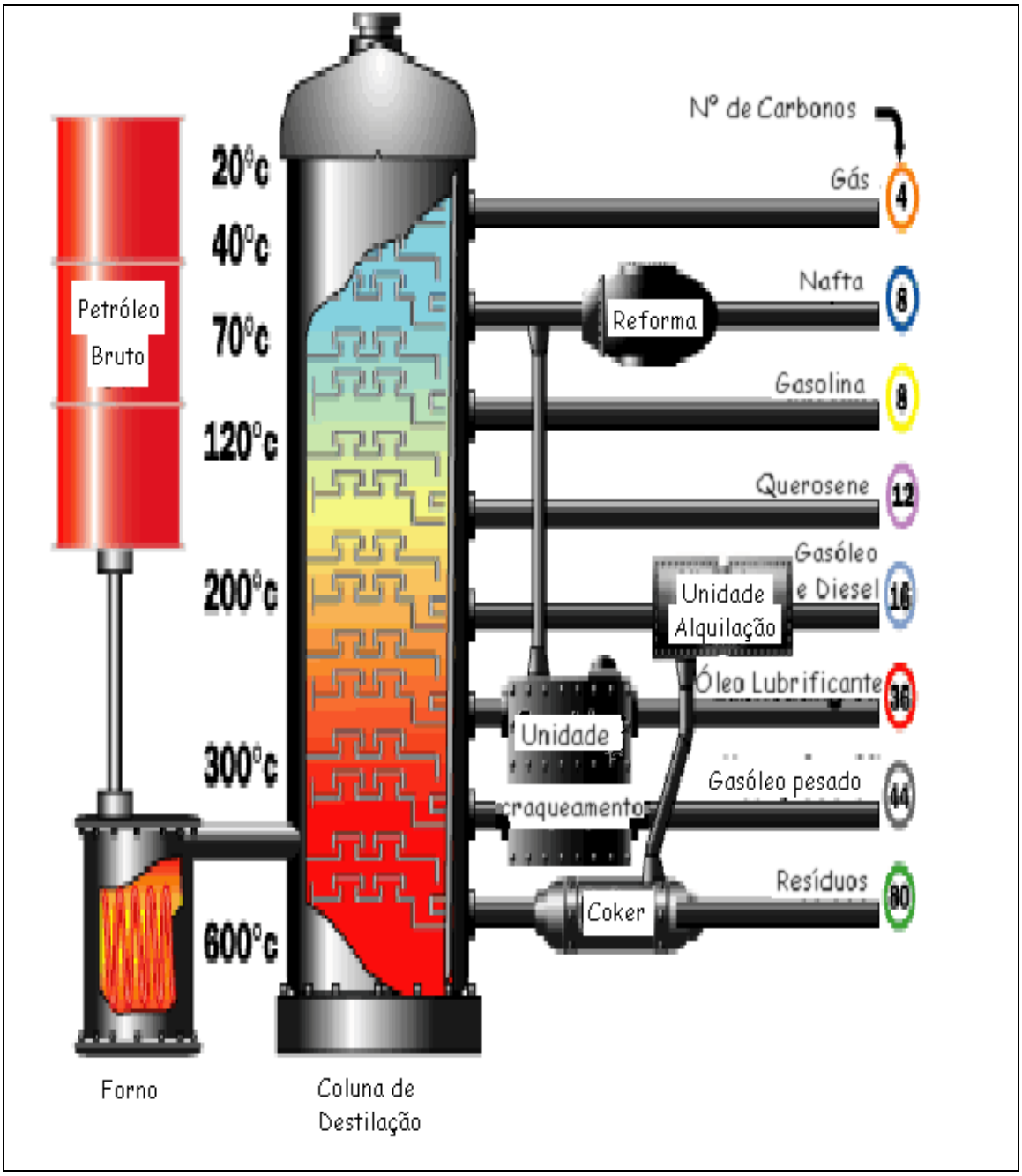

Figura 1: Esquema de uma coluna de destilação. (ULLER, 2007)

A Tabela 6 mostra as frações presentes nos crus e suas principais utilidades ou usos na indústria do petróleo, decorrentes da unidade de destilação atmosférica e/ou a vácuo.

Tabela 6: Frações do Petróleo e seus principais usos na indústria do petróleo (ULLER, 2007).

CORTE	FRAÇÃO	USO
C1 e C2	Gás combustível	Combustível de refinaria, matéria prima petroquímica.
C3 e C4	Gás liquefeito	Combustível doméstico e industrial, matéria prima para petroquímica, obtenção de gasolina de aviação, veículo propelente para aerosóis
20 – 220°C	Nafta	Gasolina automotiva de aviação, matéria prima para petroquímica, produção de solventes industriais.
150 – 300°C	Querosene	Querosene de jato (QAV), querosene de iluminação (QI), parafinas para a produção de detergentes.
100 – 400°C	Gasóleo atmosférico	Combustíveis para motores e diesel (óleo diesel), combustível doméstico e industrial, matéria prima para petroquímica (gasóleo petroquímico)
400 – 570°C	Gasóleo de vácuo	Carga para craqueamento (gasolina e GLP), produção de lubrificantes (subproduto - parafinas), matéria prima para petroquímica
Acima de 570°C	Resíduo de vácuo	Óleo combustível, asfalto (pavimentação e isolamento), lubrificantes de alta viscosidade, coque de petróleo

2.7 Querosene de aviação (QAV)

A descoberta da turbina a gás e em paralelo o crescimento da aviação civil provocaram um grande impacto na indústria do petróleo devido ao crescimento exponencial da demanda de combustíveis intermediários entre a gasolina e o querosene, acarretando alterações profundas nos esquemas de refino das refinarias.

Inicialmente usava-se como combustível para a aviação o querosene iluminante, de forma a se ter um produto de características semelhantes à gasolina, mas de menor risco de incêndio e de grande disponibilidade (CAVALCANTE JR, 1995).

Estas características elegeram uma fração de petróleo intermediária entre a nafta e o querosene iluminante como combustível ideal para jatos, a qual se denominou querosene de aviação. O QAV é produzido principalmente por destilação atmosférica através da seleção de petróleos em função de sua característica de bombeamento a baixas temperaturas (ponto de congelamento). Esta característica pode ser para alguns petróleos, limitante para a produção de QAV, e desse modo de acordo com o óleo selecionado o rendimento do produto varia na faixa de 6 a 25%. O QAV possui as seguintes classes de uso.

No processo de refino do petróleo, o QAV-1 é obtido na faixa da coluna de destilação que opera entre 150ºC e 300ºC. Por ter elevado poder calorífico, resistência física e química a variações de temperatura e pressão e ter boas características lubrificantes, é adequado à geração de energia, por combustão, em motores turbinados de aeronaves, no anexo A é apresentado as características da especificação do QAV (ANP, 2000).

É fundamental que o QAV permaneça líquido e homogêneo até a zona de combustão das aeronaves. O QAV-1 é produzido por fracionamento do petróleo através de destilação à pressão atmosférica. Passa também por tratamentos e acabamentos a fim de eliminar os problemas advindos de compostos sulfurados, nitrogenados e oxigenados. Os processos para remoção de mercaptanas são chamados de adoçamento, exemplos de tratamentos deste tipo é o processo Bender e o processo Merox (CAVALCANTE JR, 1995).

O processo Bender consiste na oxidação catalítica, em leito fixo, dos mercaptanas a dissulfetos, em meio alcalino, utilizando-se como agentes oxidantes, ar e enxofre elementar. O catalisador utilizado é à base de óxido de chumbo, sendo convertido na própria unidade a sulfeto de chumbo, através de tratamento com uma solução aquosa de sulfeto de sódio.

O processo Merox baseia-se na extração cáustica das mercaptanas presentes nos derivados, que posteriormente são oxidados a dissulfetos, ao mesmo tempo em que a solução cáustica é regenerada. As reações são promovidas por um catalisador organo-metálico (ftalocioanina de cobalto), em leito fixo para o caso do querosene de aviação ou dissolvido na solução de soda cáustica, quando a carga é de frações leves (CAVALCANTE JR, 1995).

2.7.1 Características do QAV

- *Químicas:* deve ser estável, proporcionar queima limpa, não ser corrosivo aos materiais constituinte da máquina e mínima tendência a produzir gomas e resíduos.
- *Físicas:* proporcionar o máximo de energia ocupando o menor volume possível, escoar perfeitamente em baixas temperaturas, ser facilmente atomizável, proporcionar partidas fáceis e seguras com o mínimo de perdas, ter mínima tendência a solubilizar a água e ser de manuseio seguro.
- *Térmicas:* proporcionar máxima autonomia de vôo, produzir uma chama cujos efeitos de radiação e de fuligem não sejam danosos à câmara de combustão, ser estável termicamente e ser líquido à temperatura de bombeamento.
- *Teor de aromáticos e de olefinas:* o QAV normalmente é composto de hidrocarbonetos parafínicos na faixa entre (33 - 61%), naftênicos (10 - 45%), aromáticos (12 - 25%) e olefinas (0,5 - 5%).
- *Densidade:* na faixa de (20 – 4ºC), uma vez que a densidade do QAV pode variar em limites amplos, é necessário controlá-la para facilidade de projeto e para assegurar o adequado funcionamento da máquina pelo controle da quantidade de combustível injetada. A faixa de limitação imposta para densidade é compromisso entre as necessidades de projeto da máquina, disponibilidade do produto e custos. Em todas estas parcelas a densidade é de grande importância, pois além de afetar diretamente a massa e o volume do combustível ela está ligada também com o seu poder calorífico, ou seja, com a quantidade de energia disponível no avião.

- *Viscosidade cinemática:* a viscosidade do QAV é limitada em um valor máximo de forma a ter mínimas perdas de pressão no escoamento a baixas temperaturas, bem como, permitir a adequada pulverização do combustível nos bocais injetores, o que possibilita melhores condições para a combustão.
- *Ponto de fulgor:* a limitação do ponto de fulgor está ligada à segurança no transporte e manuseio do produto. Como o ponto de fulgor está ligado diretamente com o conteúdo de frações leves do produto ele limita praticamente o início da faixa de destilação do produto.
- *Ponto de congelamento:* como o ponto de congelamento entende-se a temperatura na qual os cristais de hidrocarbonetos formados pelo resfriamento da amostra desaparecem quando a massa é sujeita ao aquecimento.

Os aromáticos em teor elevado além de ser altamente maléfico a suade do homem (causa câncer e mutações entre outras doenças) podem se tornar prejudiciais no QAV devido a sua chama altamente luminosa que combinada com a fumaça e os resíduos danificaria a câmara de combustão. Outra razão é que devido ao seu alto poder de solvência eles podem atacar elastômeros, material utilizado no sistema de combustível. (CAVALCANTE JR, 1995)

A Portaria ANP nº. 137/00 (01/08/00) estabelece a especificação do QAV de origem nacional ou importado a ser comercializado em todo território nacional. O QAV de que trata esta portaria só poderá ser utilizado como combustível para turbinas de aeronaves, conhecido como QAV-1 (internacionalmente chamado JET A-1).

2.8 Ácidos naftênicos

Ácidos naftênicos são ácidos orgânicos em geral, contidos no petróleo e seus derivados. Isto inclui os ácidos carboxílicos monopróticos com estrutura monocíclica saturada, bem como uma série de compostos, variando desde ácidos graxos com baixa massa molar, até ácidos complexos formados por múltiplos anéis de 5 e 6 carbonos, saturados e insaturados (BRUYN, 1998). Estes compostos podem, inclusive, conter em sua estrutura outros heteroátomos e outras funções, como fenol, indol e tiofeno (CLEMENTE & FEDORAK, 2005).

Os ácidos naftênicos são vistos como ácidos carboxílicos substituídos com grupos alquila de fórmula $R(CH_2)_mCOOH$, esta forma evidencia o fato dos ácidos naftênicos serem substituídos por um grupamento alquila.

Na Figura 2, *R* é um grupo alquila, *Z* descreve a deficiência (ausência) de hidrogênios e *m* é o numero de unidades de CH_2, e n o número de carbonos. O grupo R é usualmente um anel de ciclopentano, os ácidos de maior peso molecular podem ser bicíclicos ($12 < n < 20$), tricíclicos ($n > 20$) e também policíclicos (CLEMENTE, 2005).

A Figura 3 mostra a estrutura dos ácidos naftênicos com, m >1; R= pequeno grupo alifático; p = nº de anéis geminados.

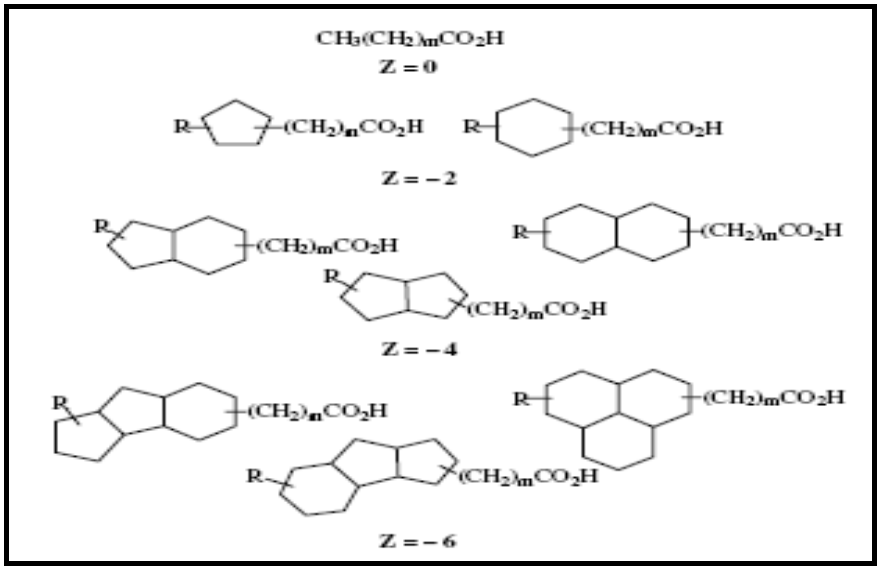

Figura 2: Algumas estruturas de ácidos naftênicos.
(CLEMENTE, 2005)

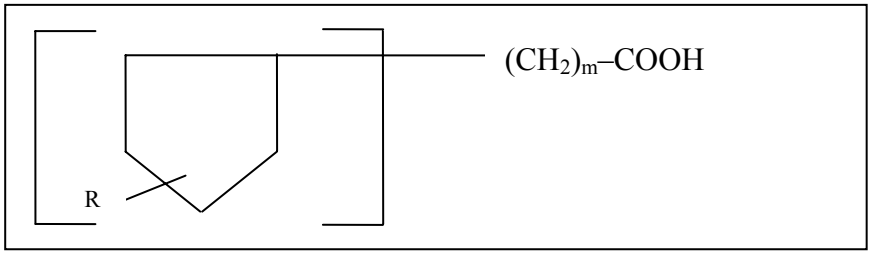

Figura 3: Estrutura dos ácidos naftênicos; m >1; R= pequeno grupo alifático; p = nº de anéis geminados (GAIKAR,1996).

Eles são oriundos da oxidação do petróleo e contribuem seriamente para problemas de corrosão podendo ainda resultar no envenenamento de catalisadores e paradas de alto custo (WU, 2004).

Em destilados, os ácidos naftênicos aumentam das frações mais leves até as mais pesadas. Eles possuem pontos de ebulição que podem variar até 400 °C, no máximo, isto vai depender da origem do petróleo (GAIKAR, 1996).

A corrosividade a altas temperaturas dos óleos crus de unidades de destilação é preocupação principal das refinarias. A presença de ácido naftênico e enxofre aumentam consideravelmente a corrosão. A diferença nas condições de operação, materiais de construção e a composição do óleo processado em cada refinaria aumentam o problema de corrosão de uma unidade para certo tipo de óleos crus (COOPER, 1972).

Ácidos naftênicos estão presentes em óleos crus em quantidades pequenas, geralmente menores que 3%. Dois dos testes padrões freqüentemente usados para determinar o nível de acidez de óleos são o método ASTM D974, um procedimento colorimétrico, e ASTM D664, um método potenciométrico. Vários pesquisadores tentaram correlacionar os valores do número de acidez total (NAT) de óleos crus e suas frações com as taxas de corrosão. Valores (NAT) crescentes são normalmente indicativos de corrosividade crescente, como mostrado na Figura 4 para o aço carbono (PIEHL, 1988).

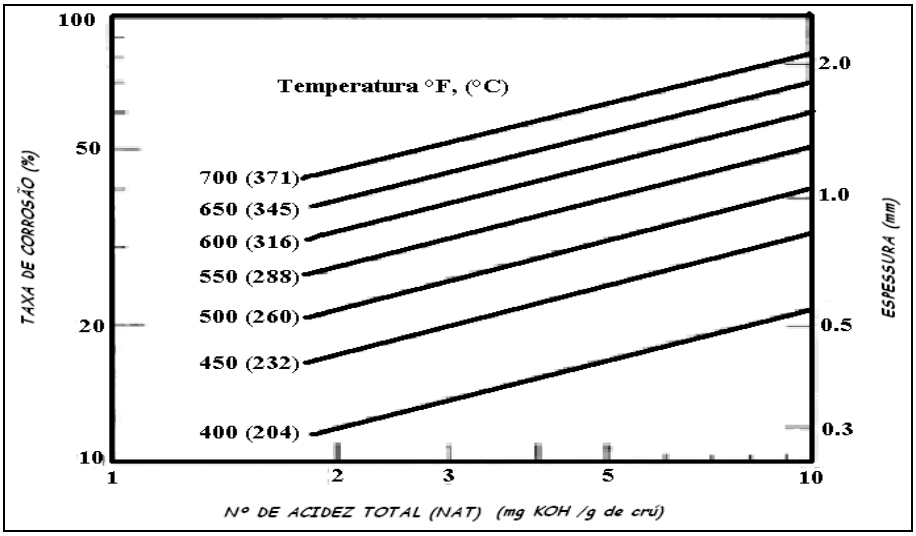

Figura 4: Taxa de corrosão naftênica de aço carbono (PIEHL, 1988).

2.8.1 Mecanismo da corrosão naftênica

O mecanismo aceito para a corrosão por ácidos naftênicos envolve a presença de sulfeto de hidrogênio (H_2S). Observando à formação de um produto de corrosão solúvel e um insolúvel no óleo, o naftenato de ferro e o sulfeto de ferro respectivamente, como mostram as reações A, B e C (YÉPEZ, 2005).

2.8.2 As reações do processo de corrosão por ácidos naftênicos

$$Fe + 2RCOOH \rightarrow Fe(RCOO)_2 + H_2 \quad (A)$$

$$Fe + H_2S \rightarrow FeS + H_2 \quad (B)$$

$$Fe(RCOO)_2 + H_2S \rightarrow FeS + 2RCOOH \quad (C)$$

Existem casos de corrosão naftênica que contradizem a teoria por ocorrerem com NAT abaixo de 0,5 mg de KOH/g de cru e com baixo teor de enxofre, como foram detectados em vários casos em aço carbono com óleos crus na África do Sul durante o processamento deste tipo de óleo cru. Estes casos excepcionais podem ser explicados com a ocorrência das reações D e E, que levam a formação de água *in situ* e subseqüente aumento da corrosão naftênica. (YÉPEZ, 2005)

$$R_2S = O + RSH \rightarrow R_2S + RSSR + H_2O \quad (D)$$

$$R_2S = O + H_2 \rightarrow R_2S + H_2O \quad (E)$$

2.8.3 Manifestação da corrosão naftênica

Derungs (1956) identificou as características e as condições de processo que favorecem a corrosão por ácidos naftênicos, ele sugeriu caminhos para minimizar os danos na coluna de destilação e identificou as unidades mais susceptíveis (SET Laboratories, 2007).

São identificadas principalmente três formas de corrosão por ácidos naftênicos: corrosão uniforme, corrosão por pites e corrosão-erosão. A presença de ácidos naftênicos aumenta consideravelmente a corrosão que já ocorre normalmente nos componentes das unidades de destilação que são submetidos a altas temperaturas, fragiliza esses equipamentos e pode se tornar um problema para a segurança dessas unidades (SLAVCHEVA, 1999).

As seções do processo suscetíveis a corrosão por ácidos naftênicos incluem, pré-aquecedores da carga, linhas de transferência, torre de destilação atmosférica, torre de destilação a vácuo e os tubos dos fornos, onde as temperaturas do metal também excedem 232,22°C. As Figura 5 e 6 mostram esquemas dos processos de destilação atmosférica e a vácuo, respectivamente, e as áreas sujeitas à ação corrosiva por ácidos naftênicos, em vermelho estão representados os locais típicos de ataque pelo ácidos naftênicos e em verde o local provável do ataque pelos ácidos (BALDUCCI, 2004).

Esses ácidos podem aumentar bastante à severidade da corrosão dos compostos de enxofre, promovendo a corrosão sulfúrica em ligas que normalmente resistem a esse ataque.

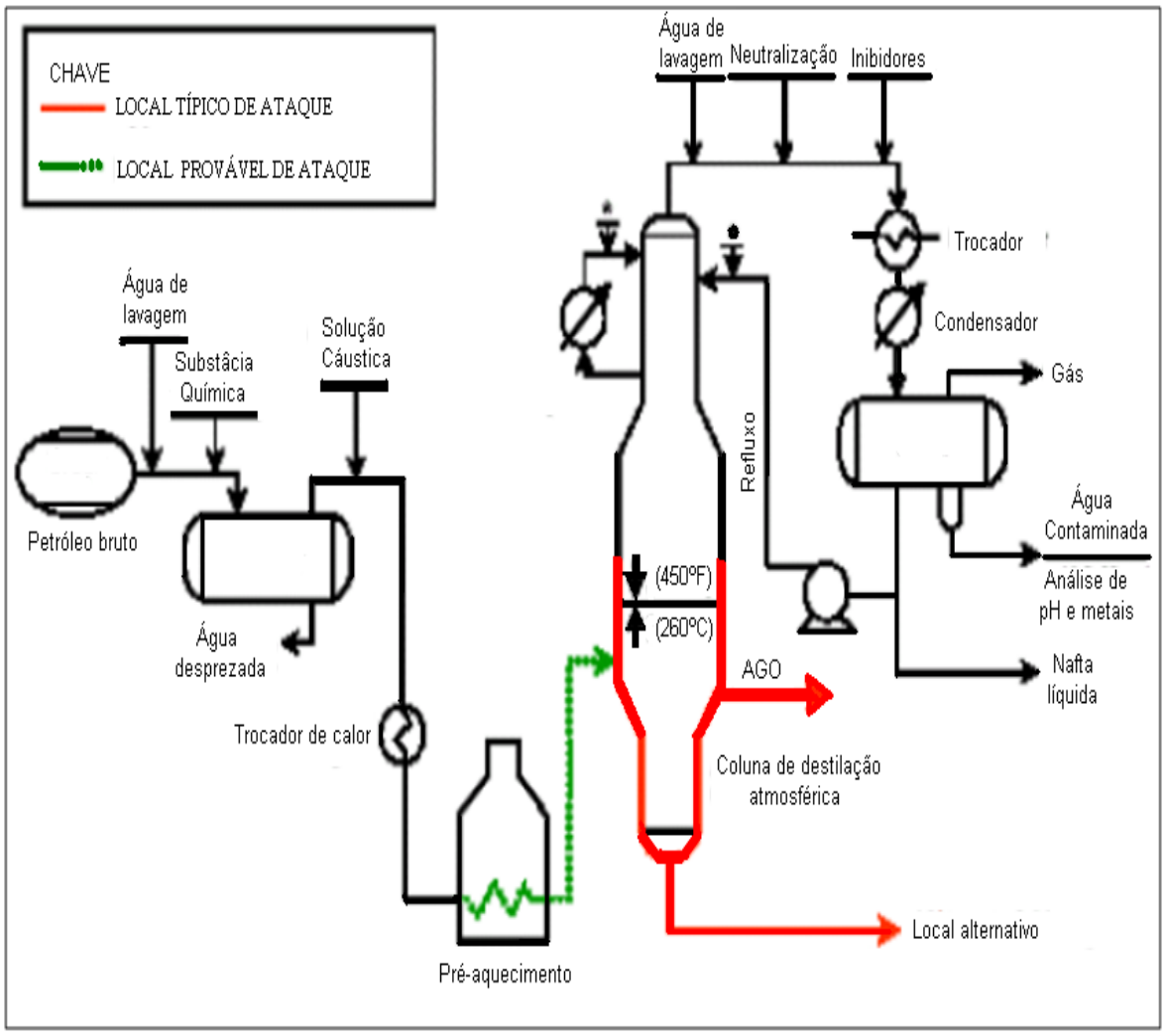

Figura 5: Esquema da torre de destilação atmosférica (BALDUCCI, 2004).

A corrosão é em alguns casos função da condensação, da temperatura e do NAT. Em outros casos, a corrosão é também função da velocidade de escoamento, da turbulência ou presença de escoamento bifásico (SET Laboratories, 2005).

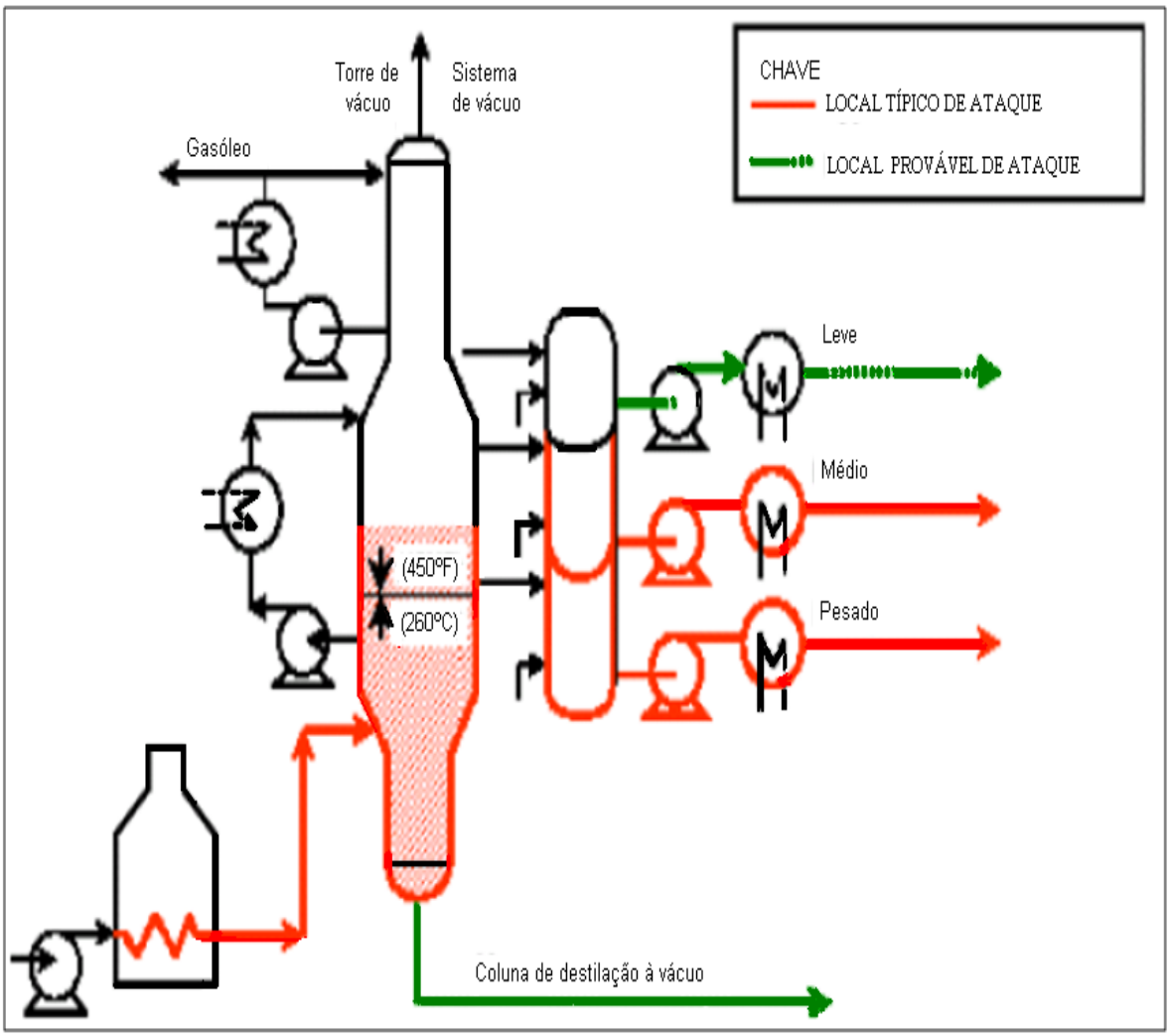

Figura 6: Esquema da torre de destilação a vácuo (BALDUCCI, 2004).

A Tabela 7 apresenta a influência da velocidade e da turbulência provocada pelo fluxo bifásico sobre a taxa de corrosão de alguns materiais de maior utilização nas refinarias a temperatura de 360°C. Com relação à influência da temperatura, a corrosão por ácidos naftênicos ocorre nos aços carbono, aços de baixa liga, aços inoxidáveis AISI 410 e austeníticos AISI 316 na faixa de temperatura de 200 a 400°C (SANTOS, 1992).

Tabela 7- Influência da velocidade e da turbulência numa linha de transferência em trechos retos e curvos em uma refinaria a temperatura de 360°C (BLANCO, 1983)

Material	**Índice de acidez mgKOH/g**	**Velocidade linear $m \cdot s^{-1}$**	**Taxa de corrosão $mm \cdot ano^{-1}$**
Aço carbono	1,5	73	12 (máx. nas curvas)
	1,5	26	0,6 (trecho reto)
5Cr - 0,5 Mo	1,5	73	2 (máx. nas curvas)
	1,5	26	0,6 (trecho reto)
	0,6	45	0,6 (máx. nas curvas)
9Cr – 1 Mo	1,5	73	0,7 (máx. nas curvas)
AISI 316	1,5	26	Não detectado

2.8.4 Aplicações dos ácidos naftênicos

Os ácidos naftênicos removidos possuem diversas aplicações, após sua remoção eles podem ser purificados e comercializados. Há possibilidade de desenvolvimento de rotas de aproveitamento do ácido naftênico removido, o que pode potencializar a viabilidade econômica do processo de remoção através da comercialização de produtos com alto valor agregado, além de tornar o óleo mais nobre (MCRS-LLC, 2007).

A Tabela 8 mostra algumas aplicações dos ácidos naftênicos de acordo com a classe do óleo em que eles são removidos.

Tabela 8: Aplicação de ácidos naftênicos refinados (MCRS-LLC, 2007).

Classe do óleo	Usos Típicos	Nº de Acidez (mgKOH/g óleo)
Óleo cru	Preservativos de madeira	160 – 230
Óleo semi-refinado	Aditivos para lubrificante Preservativos de madeira	170 – 250
Óleo refinado	Aditivos para tintas Aditivos para lubrificantes Aditivos para combustível Estabilizadores de aquecimento por UV	170 – 260
Óleo refinado de alta pureza	Adesivo de corda de pneus Secantes para tintas Produção de ésteres	220 – 310

2.8.5 Efeitos dos ácidos naftênicos

Os ácidos naftênicos são misturas complexas de vários ácidos, eles podem ser extraídos do petróleo para uma solução aquosa alcalina. O petróleo ou suas frações são tratados com uma solução alcalina para se isolar os ácidos naftênicos em seguida os sais extraídos são acidificados para obter as formas ácidas novamente, este procedimento não é seletivo, podendo ser extraídos outros ácidos muito mais fracos que os naftênicos e, portanto bem menos corrosivos. Estes métodos de extração são freqüentemente usados na preparação para análises quantitativas ou qualitativas de ácidos naftênicos (CLEMENTE, 2005).

Os efeitos de ácidos naftênicos na corrosão ou toxicidade dependem das concentrações e tipos de ácidos. Atualmente não há nenhum método que identifique ou quantifique ácidos naftênicos individuais. Assim, todos os métodos analíticos usados atualmente tratam estes ácidos como um grupo, ou como subgrupos baseados no número de átomos de carbono ou no número Z. Esta revisão realçará métodos usados para análises quantitativas de ácidos naftênicos, e para determinar a composição molecular de ácidos naftênicos (CLEMENTE, 2004).

2.9 Diluição com óleos crus leves

A concentração de ácidos naftênicos na corrente de alimentação de óleos crus pode ser reduzida através da diluição do cru de elevado NAT com um de baixo NAT, reduzindo a corrosão. A mistura de óleos pesados com óleos leves também altera a tensão de cisalhamento e pode ajudar a reduzir a corrosão, uma vez que as taxas de corrosão são diretamente proporcionais às tensões de cisalhamento (SLAVCHEVA, 1999).

2.10 Uso de inibidores de corrosão

Injeção de inibidores de corrosão pode prover proteção contra corrosão. Os inibidores que têm tido sucesso podem ser divididos em duas grandes categorias: inibidores fosforosos e inibidores não-fosforosos. Os inibidores fosforosos geralmente são mais efetivos que os não-fosforosos, mas eles são limitados devido a sua relação com o envenenamento dos catalisadores. Os inibidores a base de fósforos que têm sido relacionados na literatura sobrecorrosão revelam patentes usando ésteres de fosfato e ésteres de fosfito como fontes de fósforo (BRUYN, 1998).

2.11 Métodos de mitigação

A mitigação dos problemas de corrosão atualmente inclui o uso de inibidores de corrosão, substituição do material das tubulações ou remoção dos ácidos orgânicos.

Inibidores de corrosão do tipo filme de amina, usados em refinarias, têm se mostrado ineficientes enquanto que inibidores à base de fosfatos a altas temperaturas, não podem ser usados devido ao potencial envenenamento de catalisador no processo de refino. A substituição de materiais das tubulações envolve o uso de aço inoxidável especial com molibdênio. A remoção de ácidos orgânicos pode ser feita pela neutralização com hidróxidos de metais alcalinos ou alcalinos terrosos (GREANEY, 2003).

Estudos têm sido realizados visando à obtenção de novos processos para remoção de ácidos naftênicos da corrente de óleo, destacando-se a transformação desses ácidos nos correspondentes compostos não-acídicos e a remoção desses ácidos utilizando soluções sólidas de óxidos (OHSOL, US Patent 5.985,137/1999).

Algumas destas soluções apresentam custos elevados e problemas de operação, a remoção via neutralização com soda cáustica, gera problemas de disposição de efluentes alcalinos de soda gasta que precisam ser oxidados num reator antes de seu lançamento no meio ambiente. Os naftenatos podem provocar entupimento do leito catalítico. Além destes métodos de mitigação da acidez, existe a possibilidade de extração líquido-líquido usando uma solução alcoólica-alcalina ou uma solução de amônia.

A técnica de separação por adsorção é mais eficiente para soluções de hidrocarbonetos contendo soluto em baixas concentrações. Um grande número de adsorventes tem sido relatado em patentes (LOK, 1984; SLAVCHEVA, 1999). Em particular, a adsorção de ácidos naftênicos com zeólitas, aluminossilicatos e sílica-gel tem sido estudada (DOS SANTOS, 1992).

Alguns dos novos materiais empregados para remoção de acidez em hidrocarbonetos são soluções sólidas de óxidos de metais divalentes como, magnésio, cálcio, bário, níquel, cobalto, ferro, cobre e zinco, bem como de metais trivalentes como alumínio, gálio, cromo, ferro e lantânio (COOPER, 1972).

2.12 Materiais de construção de melhor qualidade.

Para se obter melhor durabilidade são recomendados como materiais de construção, ligas de cromo e/ou molibidênio de alto teor como materiais de construção.

Blanco (1983) mostrou que a taxa de corrosão do aço carbono é consideravelmente maior do que a do aço 5Cr-0,5Mo quando o óleo cru flui em altas velocidades, a partir de dados de corrosão que foram coletados de linhas de transferência de óleo cru a 360ºC.

Piehl (1988) evidenciou que aços carbono e aços AISI 410 corroem rapidamente quando empregados numa coluna de destilação à vácuo de óleo cru. Nestas mesmas condições, as ligas AISI 430, AISI 304, Incoloy 800 e Inconel 600 também corroem de forma similar, mas com taxas inferiores. Aço AISI 316 e outros aços inoxidáveis de alta liga não evidenciaram nenhuma corrosão significativa, mas ele observou que a liga AISI 316 pode ser corroída se a sua percentagem de molibdênio cair abaixo de um nível crítico (2-3%).

Gutzeit (1977) mostrou também que a taxa de corrosão dos aços carbono, 7Cr-0,5Mo e 9Cr-1Mo aumenta cerca de 2-5 vezes quando o valor do NAT é dobrado. Sob condições similares, a taxa de corrosão da liga AISI 410 aumenta cerca de 4-6 vezes. Contudo ele apontou que a resistência da liga AISI 410 com relação aos aços carbono e de baixo teor de Cr contra a corrosão é um pouco maior, assim como também foi sugerido por Derungs (1956). Ele produziu isotermas de corrosão que parecem ser as melhores para predizer as taxas de corrosão de materiais expostos em meios com ácidos naftênicos. As isotermas de corrosão de Gutzeit são apresentadas na Figura 7.

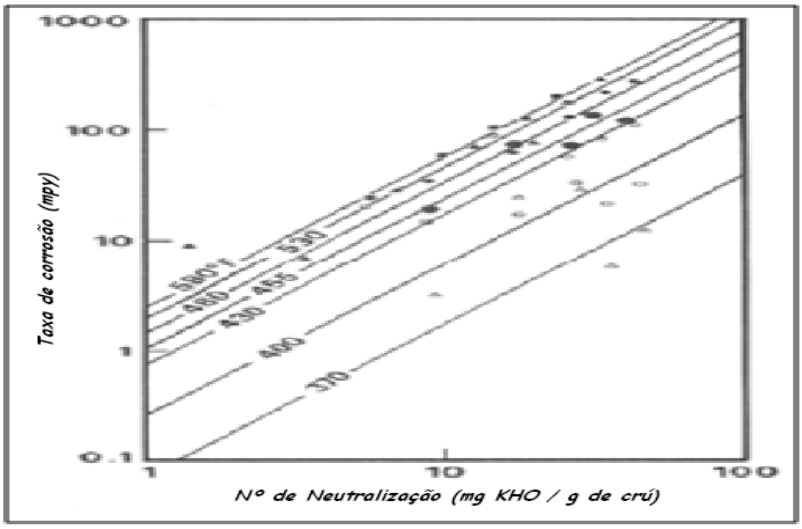

Figura 7 - Isotermas de corrosão para aço carbono em mistura de óleo e ácidos naftênicos (GUTZEIT, 1977).

Craig (1995) investigou a influência do molibdênio na resistência contra corrosão naftênica. Ele demonstrou que um aumento de 5 (cinco) vezes no teor de molibdênio aumenta a resistência contra a corrosão em 10 (dez) anos. Sob altas velocidades de escoamento, o efeito de proteção do molibdênio sob o material aumenta acentuadamente.

2.13 Novas possibilidades para mitigação da corrosão naftênica

Huang (2005) informou um novo método que usa radiação microondas para remover o ácido naftênico das frações oriundas da destilação a vácuo do óleo destilado. Quando o óleo destilado (a razão solvente/óleo era 0,23:1) foi irradiado por 5 min, com uma fonte de potência 375 W, sob pressão constante (0,11 MPa), e então repousou por 25 min, o número de acidez total (NAT) foi reduzido de 0,63 mg KOH/g para 0,0478 mg KOH/g, que foi suficiente para atender a especificação da Q/SHR001-95 (menor que 0,05 mg KOH/g) em óleo lubrificante, e a taxa de recuperação do óleo destilado foi 99,3%. O método de irradiação por microonda apresenta como vantagens a alta efetividade, a redução em menos tempo que os métodos convencionais e é ambientalmente amigável. Entretanto ele apresenta como desvantagens o consumo de energia elétrica e ainda ele destrói os ácidos naftênicos que possuem diversas aplicações, logo um processo de remoção dos ácidos naftêncios seria mais recomendável economicamente.

McMartin (2004) aplicou a fotólise a misturas de ácidos naftênicos e compostos individuais para determinar a eficácia de uma variedade de fontes de radiação UV/visível para redução da concentração dos ácidos naftênicos. Os resultados mostraram que nem as concentrações da mistura nem dos ácidos individuais foram significativamente reduzidas nas águas do Rio Athabasca. A fotólise com a fonte de radiação UV-254 foi a mais efetiva entre as aplicadas.

Clemente (2005) demonstrou que a biodegradação aeróbia de preparações de ácidos naftênicos em estudos de laboratório resultaram na diminuição das concentrações de ácidos naftênicos e em mudanças na distribuição dos ácidos residuais (CLEMENTE, 2004). Eles verificaram que os ácidos de massas moleculares baixas são mais suscetíveis a biodegradação que os ácidos de massas moleculares mais altas. Estes resultados de laboratório são consistentes com as observações das análises de amostras de óleo.

Gaikar (1996) estudou a adsorção de ácidos naftênicos em resinas comerciais de troca iônica fracas e fortes. A capacidade e constante de equilíbrio de adsorção nestas resinas são comparadas com as obtidas com zeólitas, bentonita e polivinilpirrodina. Resinas macroporosas de troca-iônica fracamente aniônicas com grupo amina terciário fraco têm boa capacidade de adsorção para a remoção de ácidos naftênicos de óleos quando comparadas a

resinas de troca aniônica fortes e mostram grande interação com ácidos naftênicos. Embora a resina aniônica forte mostre maior interação com ácidos naftênicos. A taxa de remoção de ácido naftênico é governada pela resistência devido à difusão no interior dos poros e também é caracterizada por sua dependência pela concentração.

Gaikar (1996) também verificou que a adsorção de ácidos naftênicos nas zeólitas é caracterizada pela baixa capacidade de adsorção, provavelmente devido aos tamanhos comparáveis dos poros e da molécula do ácido. A interação principal que há entre os grupos amina terciários nas resinas de troca iônica e os ácidos naftênicos são as interações ácido-base. As resinas de troca-iônica fracamente básicas mostraram maior capacidade de adsorção de ácidos naftênicos quando comparados às resinas de troca-iônica fortes provavelmente por causa dos fatores estruturais como porosidade e acessibilidade do grupo funcional.
Levando-se em consideração as dificuldades levantadas por Gaikar (1996) com relação ao emprego das zeólitas para a adsorção dos ácidos naftênicos pode-se esperar que a utilização de peneiras moleculares modificadas, para terem comportamento básico, através da incorporação de metais alcalinos terrosos será eficaz.

Foram verificadas as seguintes patentes referentes a remoção de ácidos naftênicos de óleos crus e suas frações:

A U.S. Patente N° 5.389.240 de 14 de fevereiro de 1995 trata de um método para remoção de ácidos naftênicos que pode ser eficazmente e convenientemente empregados na remoção de correntes de alimentação de hidrocarbonetos líquidos através da passagem de tais correntes com um número de acidez maior que 0,003 mg KOH/g por um leito com uma solução sólida de certos óxidos de metais obtidos a partir de hidrotalcitas. Os hidrocarbonetos tratados por este método consistem em querosene, destilados médios, gasóleo leve, gasóleo pesado, QAV, óleo diesel, nafta pesada, óleo lubrificante, óleo de forno. Esta solução é constituída de pelo menos um dos óxidos de metais divalentes como magnésio, cálcio, bário, níquel, cobalto, ferro e zinco e óxido de alumínio, que é um metal trivalente. A remoção de ácidos naftênicos é um suplemento importante aos processos de adoçamento de feedstocks ácidas e é particularmente aplicável a querosenes cujos números de acidez podem ser tão altos quanto aproximadamente 0,8 mg KOH/ g de querosene. As soluções sólidas de óxido de metal desta

invenção mostram capacidade de adsorção alta e podem remover pelo menos 95% dos ácidos naftênicos presentes em um feedstock de hidrocarbonetos líquidos.

A U.S. Patente N° 5.871.636 de 16 de fevereiro de 1999 apresenta um processo para redução da acidez de óleos crus por contato com do óleo cru com um hidrotratamento catalítico naausência de hidrogênio a temperatura de 285 – 345°C. Os catalisadores utilizados contêm pelo menos um dos metais cobalto, molibdênio, níquel e tungstênio como metal cataliticamente ativo, os catalisadores utilizados foram niquelmolibdênio ou cobalto/molibdênio suportados em um óxido refratário.

A U.S. Patente N° 5.897.769 de 27 e abril de 1999 descreve um processo para remover seletivamente ácidos naftênicos de baixo peso molecular de um óleo cru ácido pelo tratamento do cru com um hidrotratamento catalítico a temperaturas em torno de 200 – 370°C. A remoção dos ácidos naftênicos de baixo peso molecular (peso molecular inferior a 450g/mol) reduz a qualidade corrosiva dos crus ácidos. Os catalisadores de hidrotratamento consistem essencialmente de pelo menos um metal do grupo VIB e um metal não-nobre do grupo VIIIB e possuem um diâmetro de poro de 50 – 85 A, eles são essencialmente constituídos de cobalto, molibdênio, níquel e tungstênio.

A U.S. Patente N° 5.910.242 de 8 de junho de 1999 relata um processo para reduzir cataliticamente o número de acidez total de um óleo cru ácido que inclui o contato do óleo cru com um catalisador de hidrotratamento a uma temperatura de aproximadamente 200 - 370°C na presença de hidrogênio como gás de tratamento contendo sulfeto de hidrogênio a uma pressão total de aproximadamente 239 - 13.900 kPa, na qual a fração molar de sulfeto de hidrogênio no gás de tratamento é de 0,05 a 25. Os catalisadores usados são o óxido de cobalto/molibdênio ou óxido de niquel/tungstênio em um suporte refratário.

A U.S. Patente N° 5.914.030 ed 22 de junho de 1999 inclui um método para reduzir a quantidade de ácidos carboxílicos em correntes de alimentação de petróleo. O processo consiste na adição da alimentação de petróleo a um agente catalítico que inclui um óleo solúvel ou óleo que se pode dispersar em um composto de um metal selecionado dos grupos VB, VIB, VIIB e VIIIB, no qual a quantidade de metal na alimentação de petróleo é pelo menos aproximadamente 5ppm; em seguida a corrente de petróleo é aquecida com o agente catalítico em um reator a uma temperatura cerca de 204,44 – 426,67°C, sob uma pressão de

hidrogênio de 204,75 – 6996,33 kPa, e limpeza do reator contendo o petróleo e o agente catalítico com gás hidrogênio a uma taxa suficiente para manter a água combinada e a pressão parcial do gás carbônico abaixo de aproximadamente 344,75 kPa. As frações do petróleo que podem ser tratadas por este processo são o resíduo de vácuo, resíduo atmosférico, gasóleo devácuo ou misturas destes. Obtém-se uma redução na concentração dos ácidos carboxílicos de pelo menos 40%.

A U.S. Patente N° 6.086.751 de 11 de julho de 2000 trata de um método de redução da acidez naftênica do petróleo e suas frações a partir do flamejamento para remover substancialmente toda a água, ocorre recuperação separadamente dos vapores de água, gases leves e hidrocarbonetos leves. Seguindo-se um tratamento térmico do líquido recuperado para reduzir o teor de ácidos naftênicos, no qual os ácidos naftênicos são decompostos e o NAT é reduzido e por fim parte dos hidrocarbonetos leves recuperados da etapa de flamejamento é recombinada com o líquido tratado. Este processo emprega temperaturas em torno de 468,3°C por um tempo de aproximadamente 10 a 80 segundos e obtendo-se uma redução no NAT para valores inferiores a 0,5 mg KOH/g de óleo.

A U.S. Patente N° 6.281.328 relata um processo para tratar crus ácidos ou frações deste com um número de acidez compreendido entre 0,2 - 10 m KOH/g de óleo com o objetivo de reduzir ou eliminar a acidez pela adição de quantidades efetivas de aminas poliméricas cruzadas que possuem um pKa>9 tal como um polivinil amina e resinas de troca iônica que possuem grupos aminas. O processo tem utilidade para processamento de crus. A razão molar dos grupos amina para os grupos ácidos é de 0,5 - 15. A amina polimérica é regenerada com tratamento com CO_2, NH_3 ou solução aquosa alcalina. A amina polimérica cruzada com as moléculas ácidas presas é insolúvel no cru e pode ser separado ou isolado do cru, por exemplo, por filtração ou centrifugação, e regenerada deslocando os ácidos.

A patente U.S N°20020050466 de 2 de maio de 2002 relata um processo para abrir anéis naftênicos de compostos, e catalisadores que podem ser usados neste processo. O catalisador para abrir os anéis naftênicos é um catalisador polimetálico que inclui irídio e metais do grupo VIII, selecionado de pelo menos um dos metais Pt, Rh, e Ru, em uma quantidade efetiva para abertura dos compostos contendo anéis naftênicos a partir de um carbono terciário local. Este processo transforma compostos naftênicos em parafinicos que são mais desejáveis em

combustíveis, além de atender a crescente demanda por solventes parafinicos, por estes possuierm baixa toxicidade e biodegradabilidade.

A U.S. Patente N° 6.627.069 de 30 de setembro de 2003 relata um processo para reduzir o teor de ácidos naftênicos de óleos crus e suas frações na ausência de oxigênio e na presençade uma base aquosa selecionada de hidróxidos de metais do grupo IA e IIA, hidróxido de amônio ou misturas destas, um agente de transferência de fase, que é um sal onium quaternário acessivelmente básico e não-básicos em quantidades de 10-5 a 10-1 da fase aquosa e a uma temperatura e pressão efetivas por um tempo suficiente para produzir um petróleo tratado, o qual tem um teor de acidez naftênica reduzido e uma fase aquosa que contém sais naftenatos, agente de transferência de fase e a base.

As bases utilizadas são NaOH, KOH, hidróxido de amônio e misturas destas e a temperaturas acima de 180°C. Os agentes de transferência de fase acessivelmente não-básicos podem ser haleto de onium quaternário, sulfato de onium quaternário e o básico o hidróxido de onium quaternário. Vantajosamente, este processo facilita a extração de ácidos naftênicos de pesos moleculares mais altos (além dos ácidos naftênicos de pesos moleculares baixos), os quais permaneceriam na corrente de petróleo seguindo para extração cáustica. Isto resulta em teores de NAT mais baixos e redução da corrosão nos equipamentos da refinaria. Adicionalmente, verificou-se que a presença do agente de transferência de fase reduz a formação de emulsão em tratamento cáustico, e isto conduz a um aumento da processabilidade do método de redução da acidez.

2.14 Possíveis soluções para a corrosão naftênica

Como boa parte das refinarias brasileiras não foi projetada para processar o tipo de óleo descoberto atualmente nas bacias de Campos e no Rio Grande do Norte, a solução mais econômica, seria sua mistura com óleos de baixa acidez, porém o esforço de substituição de importações de petróleo e a manutenção da auto-suficiência alcançada em 2006 tornarão praticamente impossíveis esse procedimento.

Outra solução em curto prazo seria substituir o aço por outras ligas mais nobres nos pontos mais críticos dos equipamentos de refino, mas a crescente acidez dos óleos encontrados no

litoral brasileiro e a distribuição da acidez pelas frações mais leves tornarão necessária a troca não só dos refervedores como também dos internos das torres de destilação atmosférica e a vácuo. Essa solução esbarra também no problema de que esses aços especiais não são produzidos no Brasil.

No caso especifico do querosene de aviação (QAV), que entra em contato com uma variedade de materiais durante sua distribuição e uso é essencial que o combustível não corroa quaisquer destes materiais, especialmente os dos sistemas de combustível das aeronaves (COOPER, 1972).

Geralmente, tanques de combustível são de alumínio, contendo aço-carbono (AC) e outros metais, podem ter revestimentos com selantes (são materiais plásticos transparentes) e/ou elastômeros (polímeros, a temperatura ambiente podem ser alongados até duas ou mais vezes seu comprimento e retornam rapidamente ao seu comprimento original ao se retirar a pressão).

Os fabricantes de máquinas e estruturas aeronavais administram extensa compatibilidade de combustível testando antes de aprovar um material para uso do sistema para combustível (COOPER, 1972).

Compostos potencialmente corrosivos presentes em querosene de aviação incluem ácidos orgânicos e mercaptanas. As especificações limitam estas classes de compostos no querosene de aviação. Estudos possíveis para a solução do problema de acidez naftênica são:

- Tratamento do petróleo pesado antes de refinar de modo a melhorar a acidez naftênica;
- Processos térmicos que decompõem os ácidos naftênicos gerando H_2O, CO_2 e CO os quais são removidos continuamente por gases inertes;
- Hidrotratamento do petróleo bruto ou de suas frações com catalisadores usados para HDT (Ni-Mo ou Co-Mo em alumina). Em contato com o catalisador, os ácidos

naftênicos reagem com o hidrogênio produzindo água, enquanto que alguns compostos de enxofre reagem dando H_2S que é separado posteriormente;

- Neutralização por mistura do petróleo dessalgado com uma corrente gasosa de amônia que reage com os ácidos naftênicos formando um sal de amônio ($RCOONH_4$) que é decomposto termicamente produzindo uma amida e água;
- Reavaliação dos materiais com que são feitos os equipamentos atualmente existentes nas refinarias;
- Novas ligas metálicas;
- Melhor caracterização dos compostos naftênicos de modo, a saber, quais os mais agressivos (COOPER, 1972).

2.15 Princípios fundamentais da adsorção

2.15.1 Definição de adsorção

Entende-se por adsorção o fenômeno de interface (na superfície) pelo qual moléculas de uma fase fluida, gás ou líquido são transferidas para uma fase sólida, propriedade fundamental da adsorção e tem sua origem relacionada principalmente a um desequilíbrio de forças superficiais existentes no adsorvente. Através de um campo de força resultante criado ao redor da superfície, tem-se a atração das moléculas do fluido em contato com a superfície por certo tempo, o qual é definido como tempo de retenção (RUTHVEN, 1984).

Nos últimos anos a adsorção vem despertando grande interesse devido a sua aplicação na área industrial, apesar dela vir sendo pesquisada a mais de um século. Dentro das pesquisas em adsorção destaca-se o desenvolvimento de novos adsorventes considerando-se a crescente necessidade por estes materiais em novas aplicações.

Neste trabalho foi desenvolvido um material tipo perovsquita modificada com magnésio. Devido às propriedades básicas desse metal e as características da perovsquita espera-se encontrar elevada capacidade adsortiva para ácidos naftênicos.

Conforme Cavalcante Jr, 1995, o tempo de retenção da partícula fluida é função da energia de adsorção, desta forma ela é determinada pela intensidade da força com qual a partícula fluida é adsorvida.

2.15.2 Adsorção química e adsorção física

O fenômeno de adsorção pode ter natureza química ou física. Na adsorção química, ou quimissorção, há formação de uma união química entre a molécula de sorbato e a superfície do adsorvente, conduzindo à formação de um composto químico de superfície. Neste tipo de adsorção forma-se uma única camada de substância adsorvida na superfície do adsorvente. O calor de adsorção é da mesma ordem de grandeza do calor de reação. (RUTHVEN, 1984).

Na adsorção física, ou fisissorção, não há a formação de ligações químicas. O fenômeno é envolvido somente por forças intermoleculares relativamente fracas, sem que haja alteração química das moléculas adsorvidas e com calor de adsorção pequeno, da mesma ordem de grandeza do calor de condensação.

Para este tipo de adsorção podem-se ter várias camadas de moléculas adsorvidas. A Tabela 9 apresenta os parâmetros e as características dos fenômenos de adsorção física e química (RUTHVEN, 1984).

Tabela 9: Parâmetros da adsorção física e adsorção química (RUTHVEN, 1984).

Parâmetro	Adsorção Física	Adsorção Química
Calor de adsorção	Baixo, menor que 1-5 vezes o calor latente de vaporização.	Alto, maior que 1-5 vezes o calor latente de aporização.
Especificidade	Não específico.	Altamente específico.
Natureza da fase adsorvida	Monocamada ou multicamada; sem dissociação das espécies adsorvidas.	Somente monocamada; Pode ocorrer dissociação das espécies adsorvidas.
Faixa de temperatura	Significante somente a temperaturas relativamente baixas.	Possível em uma gama extensa de temperaturas.
Forças de adsorção	Sem transferência de elétrons, embora possa ocorrer à polarização do sorbato.	Com transferência de elétrons e formação de ligações químicas entre o sorbato e a superfície.
Reversibilidade	Rápida, não ativada, reversível.	Ativada, pode ser lenta e irreversível.

As maiorias dos processos de separação se processam com a adsorção física. Em hidrocarbonetos ocorre a adsorção física, a qual depende fundamentalmente da temperatura, e em geral a elevação de temperatura provoca diminuição da capacidade de adsorção, devido ao aumento de entropia na camada do adsorvente, ocasionado pela dessorção do sorbato (NASSAR & MAGDY, 1997).

2.15.3 Equilíbrio de adsorção

Quando um fluido com certa composição química entra em contato com um meio sólido adsorvente, ocorre a adsorção na superfície do mesmo de uma ou mais espécies químicas denominadas sorbato, e após um tempo suficientemente longo, o equilíbrio entre os dois meios é atingido. No equilíbrio, a quantidade de certo sorbato adsorvido por um sólido poroso será tanto maior quanto maior for à área interfacial do adsorvente, sendo o processo de adsorção função das variáveis pressão e temperatura e dos efeitos de transferência de massa envolvidos no sistema sorbato-adsorvente.

Nesta seção serão enfatizados os efeitos e propriedades termodinâmicas que conduzem ao equilíbrio de adsorção (NASSAR & MAGDY, 1997).

2.15.4 Equilíbrio monocomponente

A representação da dinâmica de adsorção de um processo de difusão utilizando sólidos porosos pode ser caracterizada de duas formas; através do equilíbrio de adsorção mono-componente e por meio do equilíbrio de adsorção multicomponente, de acordo com o número de sorbatos.

O equilíbrio de adsorção mono-componente ocorre devido ao contato entre um sorbato e um adsorvente sólido, a uma dada temperatura e pressão, estabelecendo desta forma uma relação de equilíbrio entre a quantidade de sorbato adsorvido no sólido e a concentração ou pressão parcial do sorbato na fase fluida. A representação destes dados de equilíbrio, normalmente ocorre na forma de isotermas (NASSAR & MAGDY, 1997).

A relação mais simples é representada por uma isoterma linear. De acordo com Ruthven (1984), a relação de equilíbrio entre a quantidade de sorbato adsorvida no sólido e sua concentração no fluido em sistemas zeolíticos é altamente não linear, exceto para baixas concentrações, onde o comportamento do sistema se aproxima da região da Lei de Henry. Como apresentado por Gonçalves (2001), a adsorção de moléculas sobre uma superfície uniforme em concentrações suficientemente baixas, de tal forma que todas as espécies estejam isoladas umas das outras, estabelecerá uma relação de equilíbrio linear, identificando, desta forma, uma região governada pela Lei de Henry. Esta região é expressa da seguinte forma:

$$q = K\,C \tag{1}$$

sendo q, a concentração de sorbato na fase adsorvida, diretamente proporcional à concentração de sorbato na fase fluida, C. A constante de proporcionalidade K, conhecida como constante de Henry, depende da temperatura e obedece à equação de van't Hoff.

A Lei de Henry é muito útil para estimativa de entalpias de adsorção a baixas concentrações, entretanto, torna-se limitada para concentrações de fase fluidas mais altas. Neste caso, a

concentração no sólido subiria continuamente, não obedecendo a um comportamento real (NASSAR & MAGDY, 1997).

Para concentrações mais elevadas na fase adsorvida, Brunauer (1940) apresentaram uma classificação qualitativa das isotermas de adsorção física, ilustradas na Figura 8.

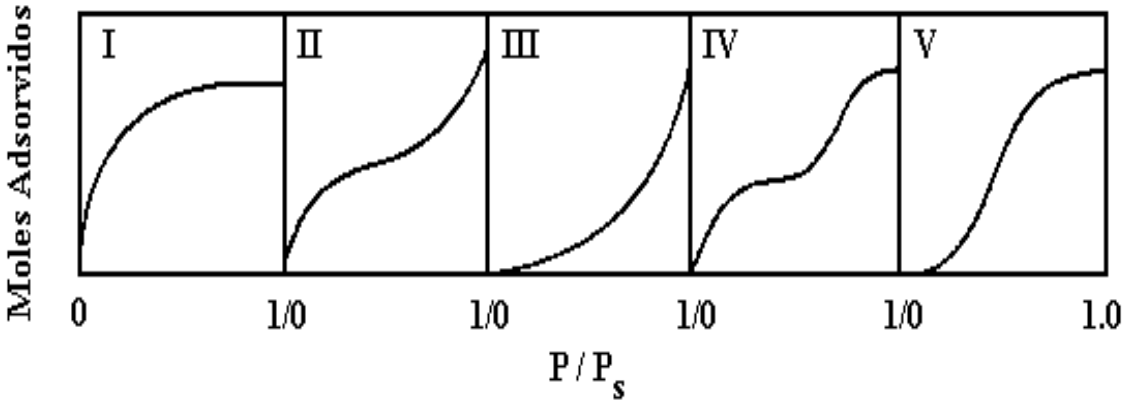

Figura 8: Classificação das isotermas (BRUNAUER, 1940).

A isoterma representada pelo tipo I é o tipo mais comum, sua configuração é característica de adsorventes microporosos devido ao tamanho dos poros do sólido, os quais não são muito maiores que o diâmetro molecular do sorbato. Com estes adsorventes há um limite desaturação devido ao total preenchimento do poro por uma única molécula de adsorbato. As isotermas dos tipos II e III resultam de adsorventes nos quais há uma extensa variação de tamanhos de poros. Esta variação permite ao adsorvente a capacidade de avançar de forma contínua de uma adsorção monocamada para multicamada, seguida de condensação capilar (BRUNAUER, 1940).

A formação de duas camadas superficiais adsorvidas é caracterizada pela isoterma do tipo IV, onde uma camada encontra-se sobre a superfície plana e a outra nas paredes de um poro cujo diâmetro é muito maior que o diâmetro molecular do sorbato. Caso os efeitos de atração intermolecular sejam grandes, ou seja, as atrações entre as moléculas adsorvidas são mais fortes que as interações sorbato-superfície, uma curva isotérmica do tipo V é observada.

Em várias ocasiões foram propostas, a partir de mecanismos de adsorção, expressões matemáticas que se ajustassem às distintas curvas isotérmicas experimentais.

O tratamento quantitativo formulado por Langmuir (1918) descreve o processo de adsorção correspondente a uma isoterma do tipo II. O modelo desenvolvido por Langmuir visa explicar o comportamento de uma adsorção monocamada. Ele assumiu a adsorção de moléculas sob um número fixo bem definido e localizado de sítios, todos energeticamente equivalentes, com capacidade de adsorver apenas uma molécula de cada vez, e sem interação com as demais moléculas adsorvidas pelos sítios vizinhos, o que equivale a considerar que todos os sítios possuem o mesmo calor de adsorção (BRUNAUER, 1940).

Langmuir para indicar a fração de sítios cobertos na superfície do adsorvente (θ), a qual é relacionada à concentração na fase adsorvida (q) e a concentração na fase adsorvida na saturação (q_s), propõe a seguinte expressão:

$$\theta = \frac{q}{q_s} = \frac{bC}{1+bC} \tag{2}$$

Quando a concentração de sorbato se torna baixa, a expressão reduz-se a Lei de Henry. Desta forma:

$$\lim_{C \to 0} \left(\frac{q}{q_s} \right) = bq_s = K \tag{3}$$

K, como no modelo da isoterma linear, representa a constante de equilíbrio da Lei de Henry.

O modelo BET (Brunauer-Emmett-Teller) adota o mecanismo de Langmuir, porém, introduzindo algumas simplificações e suposições para representar a adsorção em multicamadas. Conforme Cavalcante Jr (1998), cada molécula da primeira camada fornece um “sítio” para as camadas subseqüentes; as moléculas da segunda camada em diante, que se encontra 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 do sorbato.

Outros modelos de adsorção mono-componente, como Freundlich, Radke-Prausnitz, Sips e Tóth, podem ser encontrados na literatura (SUZUKI, 1990; RUTHVEN, 1984).

2.15.5 Equilíbrio multicomponente

Conforme Schwanke (2003), quando dois ou mais sorbatos existem em um sistema com a possibilidade de ocupar a mesma superfície adsorvente, a adsorção apresenta-se como multicomponente, tornando as isotermas mais complexas. Neste caso, as interações que ocorrem entre as diferentes espécies de sorbato existentes na fase fluida são de fundamental importância. Entretanto, devido à dificuldade de se obter dados experimentais, mesmo para sistemas multicomponentes mais simples, as informações necessárias sobre o equilíbrio multicomponente são na grande maioria dos casos, conseguidos a partir de isotermas monocomponentes (CHIANG, 1996).

A extensão do modelo de Langmuir para sistemas multicomponentes é considerada como a mais simples por assumir a não interação entre as moléculas adsorvidas. É geralmente usada na modelagem de processos de adsorção pela sua simplicidade e facilidade de incorporar aos complexos modelos propostos para representar os processos industriais (CAVALCANTE JR, 1995).

2.15.6 Forças de adsorção

A interação entre as moléculas do sorbato e a superfície do adsorvente tem origem no desequilíbrio de forças gerado quando do contato destas, o que pode ocasionar uma força resultante sobre a partícula fluida do sorbato, a qual caracteriza o fenômeno de adsorção. A natureza do sorbato e do adsorvente influencia diretamente a intensidade das forças de adsorção e com isto o tipo de adsorção, estas forças podem ser classificadas em três tipos:

- Forças de Van der Waals (dispersão e repulsão);
- Forças eletrostáticas (polarização e as interações dipolo e quadrupolo);
- Forças de interação sorbato-sorbato.

Cavalcante Jr. (1998) mostra que a contribuição de forças tipo van der Waals está sempre presente, enquanto as contribuições eletrostáticas e de interação entre as moléculas do sorbato dependerão do sistema adsorvente/sorbato.

As forças de dispersão, também chamadas de forças de London pertencem ao grupo das forças de van der Waals, geralmente muito fracas. Estas forças, baseadas na teoria da mecânica quântica, foram desenvolvidas em 1930 por Fritz London. Resultam de uma polarização momentânea induzida por flutuações rápidas na densidade eletrônica das moléculas vizinhas. Também pertencentes ao grupo das forças de van der Waals, as forças repulsivas refletem o tamanho finito das moléculas do sorbato. A interpenetração das nuvens eletrônicas é efetivamente proibida pela energia de interação repulsiva (GONÇALVES, 2001).

Forças eletrostáticas somente atuam na presença de adsorventes que possuam estrutura iônica, tais como as zeólitas. As interações eletrostáticas, representadas pela polarização, campo dipolo e campo quadrupolo, geram contribuições adicionais à energia de adsorção, devido ao campo elétrico que é promovido na superfície dos adsorventes iônicos.

Estas interações permitem a utilização de materiais sólidos específicos como adsorventes altamente seletivos a determinadas espécies químicas, combinando, para a separação de componentes em misturas complexas, o fenômeno de adsorção física com outros, como o de peneira molecular e autilização de sítios iônicos. As forças de interação sorbato-sorbato são mínimas para sistemas de adsorção com baixas concentrações de sorbato (GONÇALVES, 2001).

2.16 Modelagem do processo de adsorção

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

Para a modelagem matemática dos processos adsortivos, a literatura apresenta diversas propostas (Ruthven, 1984). Alguns modelos postulam que a resistência à transferência de massa dominante é a difusão no microporo (ou mesoporo no caso de materiais mesoporosos) do cristal adsorvente, enquanto que outros assumem como hipótese, a difusão no macroporo como etapa dominante do processo de adsorção. Há também modelos que contemplam os efeitos dos dois sistemas, macroporo e microporo.

2.17 Modelo de Langmuir-Freundlich.

Na modelagem matemática foi utilizado o modelo de Langmuir-Freundlich, desprezando efeitos de resistência à transferência de massa, no qual o sistema usado foi o banho finito, onde partículas de catalisador estão finamente divididas, descartando os efeitos de difusão intraparticular e sob agitação vigorosa, o que elimina os efeitos de transferência de massa externa.

A isoterma de Langmuir-Freundlich é dada por:

$$\theta = \frac{q}{q_S} = \frac{KC^n}{1 + KC^n} \tag{4}$$

sendo q é a concentração na fase sólida, C a concentração na fase líquida, q_S é concentração de saturação na fase sólida, K constante de equilíbrio e n a ordem.

Tomados os dados de adsorção no equilíbrio e linearizando, da Equação 1 podemos obter a Equação 5, podendo determinar os parâmetros de adsorção: q_S, K e n.

$$\frac{1}{q} = \left(\frac{1}{Kq_S}\right)\frac{1}{C^n} + \left(\frac{1}{q_S}\right) \tag{5}$$

Na avaliação cinética do ácido naftênico/adsorvente $La_{0,25}Mg_{0,75}NiO_3$, operada em batelada sob agitação, considerou-se os efeitos de adsorção representados pela Equação 6.

$$A + S \underset{d}{\overset{ad}{\rightarrow}} AS \tag{6}$$

sendo A o adsorbato e S um sítio ativo da superfície do adsorvente.

Taxa de adsorção:

$$r_{ad} = k_{ad} C(1-\theta)^n \tag{7}$$

Taxa de dessorção:

$$r_d = k_d \theta^n \tag{8}$$

Sendo k_{ad} e k_d respectivamente as constante de adsorção e dessorção.

Taxa do processo:

$$r = r_{ad} - r_d \tag{9}$$

$$r = k_{ad} C(1-\theta)^n - k_d \theta^n \tag{10}$$

$$\frac{dq}{dt} = k_{ad} C(1-\theta)^n - k_d \theta^n \tag{11}$$

sendo:

$\theta = \frac{q}{q_m}$ número de sítios livres na superfície do adsorvente;

$K_{eq} = \frac{k_{ad}}{k_d}$ constante de equilíbrio de adsorção.

Substituindo as equações 07 e 08 na equação 06, obtém-se:

$$\frac{dq}{dt} = \frac{k_{ad}}{q_m^n}\left[C\left(q_m - q\right)^n - \frac{1}{K_{eq}} q^n \right] \tag{12}$$

O balanço de massa do sistema fornece:

$$M_A \frac{dq}{dt} = -V_L \frac{dC}{dt} \tag{13}$$

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

$$-V_L \frac{dC}{dt} = M_A \frac{k_{ad}}{q_m^n}\left[C\left(q_m - q\right)^n - \frac{1}{K_{eq}} q^n \right] \tag{14}$$

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{M_A \cdot k_{ad}}{V_L \cdot q_m^n}\left[C\left(q_m - q\right)^n - \frac{1}{K_{eq}} q^n \right] \tag{15}$$

Sabe-se que:

$$q = \left(\frac{C_0 - C}{M_A} \right) V_L \tag{16}$$

Escrevendo em função de C,

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{M_A \cdot k_{ad}}{V_L \cdot q_m^n}\left[C\left(q_m - \frac{\left(C_0 - C\right)V_L}{M_A} \right)^n - \frac{1}{K_{eq}} \left(\frac{\left(C_0 - C\right)V_L}{M_A} \right)^n \right] \tag{17}$$

$$\left(q_m - \frac{\left(C_0 - C\right)V_L}{M_A} \right)^n = \left[\frac{V_L}{M_A} \left(\frac{M_A}{V_L} q_m - \left(C_0 - C\right) \right) \right]^n = \frac{V_L^n}{M_A^n} \left(\frac{M_A}{V_L} q_m - \left(C_0 - C\right) \right)^n$$

$$\left(\frac{\left(C_0 - C\right)V_L}{M_A} \right)^n = \frac{V_L^n}{M_A^n} \left(C_0 - C\right)^n$$

Logo: $$\frac{dC}{dt} = -\frac{V_L^{n-1} \cdot k_{ad}}{M_A^{n-1} \cdot q_m^n}\left[C\left(\frac{M_A}{V_L} q_m - \left(C_0 - C\right) \right)^n - \frac{1}{K_{eq}} \left(C_0 - C\right)^n \right] \tag{18}$$

Ruthven (1984) sugere vários modelos, principalmente para sistemas com zeólitas como adsorventes. Em muitos casos a velocidade de adsorção é resultado apenas da dominância de

uma das etapas de transferência de massa ou a combinação entre elas. O conhecimento da etapa dominante do processo é de fundamental importância na modelagem do sistema já que é o fator que influenciará diretamente a eficiência de um processo particular.

Para a modelagem matemática dos processos adsortivos, a literatura apresenta diversas propostas (RUTHVEN, 1984). Alguns modelos postulam que a resistência à transferência de massa dominante é a difusão no microporo (ou mesoporo no caso de materiais mesoporosos) do cristal do adsorvente, enquanto que outros assumem como hipótese, a difusão no macroporo como etapa dominante do processo de adsorção. Há também modelos que contemplam os efeitos dos dois sistemas, macroporo e microporo.

A avaliação cinética da remoção dos ácidos naftênicos por adsorção direta operando num sistema em batelada será avaliada de acordo com o modelo multicomponente de Langmuir-Freundlich (GONÇALVES, 2001).

2.18 Modelo da difusão

Neste modelo o fluxo de transferência de massa da substância, J_r, é dado pela 1ª Lei de Fick (Equação 18), isto é, através da difusão.

$$J_r = -D_{ef}.\nabla C \tag{18}$$

onde C é a concentração da substância que se difunde e D_{ef} o coeficiente de difusão efetivo.

A 2ª Lei de Fick, em coordenadas esféricas, é dada pela Equação (19):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r^2}\left\{\frac{\partial}{\partial r}\left(D_{ef}.r^2\frac{\partial C}{\partial r}\right) + \frac{1}{sen\theta}\frac{\partial}{\partial \theta}\left(D_{ef}.sen\theta\frac{\partial C}{\partial \theta}\right) + \frac{D_{ef}}{sen^2\theta}\frac{\partial^2 C}{\partial \phi^2}\right\} \tag{19}$$

Considerando-se as seguintes suposições:

• A concentração do adsorbato na fase fluida é uniforme;

• Ao início da difusão, a concentração do adsorbato na fase sólida é zero;

• A resistência à transferência de massa externa é desprezível, o que exige velocidade de agitação suficiente para minimizar a espessura da camada limite em torno da partícula do sólido;

• A difusão é radial, não havendo variações na concentração com a posição angular.

Com isso, a Equação 19 se reduz a:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r^2}\left\{\frac{\partial}{\partial r}\left(D_{ef}.r^2\,\frac{\partial C}{\partial r}\right)\right\} = D_{ef}\left(\frac{2}{r}\frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial^2 C}{\partial r^2}\right) \tag{20}$$

Para resolver a Equação 20, pode-se definir a seguinte variável adimensional (CREMASCO, 2002):

$$\varphi = \frac{C - C_e}{C_0 - C_e} \tag{21}$$

sendo C_e e C_0 são as concentrações no equilíbrio e no instante inicial, respectivamente. Utilizando a concentração adimensional definida pela Equação 21, obtém-se a Equação 22:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = D_{ef}\left(\frac{2}{r}\frac{\partial \varphi}{\partial r} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2}\right) \tag{22}$$

As condições inicial e de contorno adimensionalizadas são:

$\varphi(r,0) = 1,$ para $\forall r$;

$\left.\frac{\partial \varphi}{\partial r}\right|_{r=0} = 0$, para t<0, o que mostra um valor finito em r=0; $\varphi_R = 1$, para t>0.

A Equação 22 pode ser resolvida através do emprego do método de separação de variáveis, obtida a solução pode-se retornar às variáveis originais, obtendo como solução para a concentração média do adsorbato que se difunde nos poros do adsorvente a Equação 23.

$$\frac{\overline{C} - C_e}{C_0 - C_e} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\left(\frac{n\pi}{r} \right)^2 D_{ef}.t \right) \tag{23}$$

Esta solução assume um comportamento isotérmico, o que nem sempre é uma aproximação válida. A difusividade efetiva é considerada constante, o que seria uma aproximação válida para uma etapa de concentração diferencial, mas não necessariamente válida quando a variação de concentração é grande (PERUCH, 2001).

2.19 Modelo de transferência de massa externa no filme

Este modelo para adsorção em batelada com agitação foi proposto por FURUSAWA (1976). A equação da conservação da massa para o adsorbato no seio da fase líquida é dada pela Equação 24.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -k_L a(C - C_s) \tag{24}$$

C_S é a concentração de adsorbato na superfície externa da partícula, a é a área superficial da partícula por unidade de volume (área interfacial) e k_L é o coeficiente de transferência de massa na superfície. Quando a resistência à difusão interna pode ser desprezada e a isoterma é linear ($q = K . C_S$), uma solução analítica para a concentração em função do tempo pode ser obtida. Com a concentração no sólido, q, uniforme na partícula, temos:

$$\rho \frac{dq}{dt} = -k_L a(C - C_s) \tag{25}$$

$$\frac{dq}{dt} = K \frac{dC_s}{dt} \tag{26}$$

$$q = \frac{C_o - C}{\rho} \tag{27}$$

sendo ρ é a densidade das partículas, C_0 é concentração inicial e K é a constante de equilíbrio de adsorção.

Para as Equações 25 e 26 tem-se as seguintes condições iniciais:

Quando t = 0, C = C_0 e q = 0.

Resolvendo a Equação 25, levando em consideração as Equações 26 e 27 e com a condição inicial dada acima, obtém-se a solução apresentada na Equação 37:

$$\ln\left(\frac{C(t)}{C_o}-\frac{1}{1+\rho K}\right)=\left(\frac{1+\rho K}{\rho K}\right)k_L a.t-\ln\left(\frac{1+\rho K}{\rho K}\right) \tag{28}$$

sendo ρ (relação massa de adsorvente/volume de solução) pode ser obtida pela Equação 29 e a para partículas esféricas, a partir da Equação 30.

$$\rho=\frac{m}{V_L} \tag{29}$$

$$a=\frac{6\rho}{d_p\rho_p(1-\varepsilon_p)} \tag{30}$$

sendo d_p o diâmetro de uma partícula, ρ_p é densidade de uma partícula de adsorvente, ε_p é a porosidade interna de uma partícula, m a massa total das partículas de adsorvente e V_L o volume do líquido.

Plotando o gráfico de $\ln\left(\frac{C(t)}{C_o}-\frac{1}{1+\rho K}\right)$ *vs* t, podemos obter o coeficiente de transferência de massa na superfície. Se os dados experimentais se ajustarem bem à Equação 28 a hipótese de difusão interna desprezível é válida.

2.20 Modelo de transferência de massa externa no filme e no poro

Este modelo se baseia na transferência de massa externa e difusão no poro, para adsorção em batelada com agitação. Por meio dele podem-se avaliar os coeficientes de difusão e transferência de massa externa para o sistema considerado.

As seguintes hipóteses são assumidas para equacionar o modelo:

• A transferência de massa do adsorbato desde a solução até o interior dos poros da partícula adsorvente é governada pelo modelo de camada limite caracterizado pelo coeficiente de transferência de massa, k_L;

• As partículas de adsorvente são rígidas, homogêneas, esféricas e com porosidade e tamanho uniforme;

• O coeficiente de difusão intraparticular, D_{ef} é suposto constante;

• A fase líquida externa à partícula é uma mistura ideal, de forma a se poder utilizar uma concentração global representativa da mesma;

• Ocorre equilíbrio de adsorção instantâneo, logo a distribuição do adsorbato é modelada por uma isoterma de adsorção no interior dos poros;

• A concentração do meio é uma função do tempo, sendo o potencial de transferência de massa na superfície da partícula um valor instantâneo.

Neste modelo se considera duas fases: a solução aquosa de volume constante e as partículas porosas do adsorvente. Realizando um balanço de massa do adsorbato na solução aquosa de volume constante, obtém-se a Equação 31. O termo do lado esquerdo representa a velocidade de acumulação do adsorbato na fase líquida, a volume constante, sendo o sinal de negativo referente a adsorção na superfície da fase sólida. Sendo o lado direito a velocidade com que ocorre a difusão do "bulk" da fase líquida para a superfície externa da partícula do adsorvente.

$$V\frac{dC_i}{dt} = -mSk_L(C_i - C^*_{i,R}) \tag{31}$$

Condição inicial:

· $t = 0$ e $0 \leq r \leq R$, $C_i = C_{i,0}$;

sendo C_i é a concentração do adsorbato no seio da fase líquida externa à partícula;

$C^*_{i,R}$ concentração de adsorbato na fase líquida na superfície da partícula;

m massa de adsorvente;

V volume da fase líquida;

t tempo;

S área externa específica do adsorvente;

k_L coeficiente de transferência de massa externo.

A Equação 32 representa o balanço diferencial de massa de soluto para uma partícula de adsorvente, considerada esférica, incluindo a parcela representativa da adsorção sobre a fase sólida:

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_{i,r}}{\partial t} = D_{ef}\varepsilon_p\left(\frac{2}{r}\frac{\partial C_{i,r}}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_{i,r}}{\partial r^2}\right) - \rho_d \frac{\partial q_i}{\partial t} \tag{32}$$

Condição inicial:

· t = 0 e $0 \leq r \leq R$, Ci,r = 0;

· t = 0, $q_i = 0$.

Condições de contorno:

· Simetria no centro da partícula:

$$r = 0;\ \frac{\partial C_{i,r}}{\partial t} = 0 \text{, para } \forall \text{ t}$$

Continuidade do fluxo de massa na superfície externa:

$$r = R;\quad \frac{\partial C_{i,r}}{\partial r} = \frac{k_L}{D_{ef}}(C^*_{i,R} - C_{i,r}) \text{, para } \forall \text{ t}$$

sendo ε_p a porosidade da partícula sólida; D_{ef} coeficiente de difusão efetiva; q_i concentração de adsorbato na fase sólida; $C_{i,r}$ concentração de adsorbato na fase líquida no interior dos poros da partícula a uma distância radial r; t tempo; k_L coeficiente convectivo de transferência de massa; R raio da partícula esférica; ρ_d massa específica da partícula; $C^*_{i,R}$ concentração de adsorbato na fase líquida na superfície da partícula; r coordenada radial.

2.21 Perovsquitas

As perovsquitas são óxidos cerâmicos mistos com estrutura química do tipo ABO_3, onde os cátions com raios iônicos maiores têm número de coordenação 12 e ocupam o sítio A, e os cátions com raios menores apresentam número de coordenação 6 e localizam-se no sítio B, conforme as Figura 9 e Figura 10.

O oxigênio finaliza o empacotamento da estrutura cúbica, formando também um octaedro no qual um átomo do sítio B ocupa o centro. O sítio A é ocupado por um metal de terras raras ou metal alcalino e o B, por um metal de transição. Esses materiais possuem uma estrutura bem definida, sendo que a perovsquita com t = 1 (fator de tolerância) é do tipo cúbica, entretanto, essas estruturas aparecem freqüentemente distorcidas, principalmente para as simetrias ortorrômbicas e romboédricas.

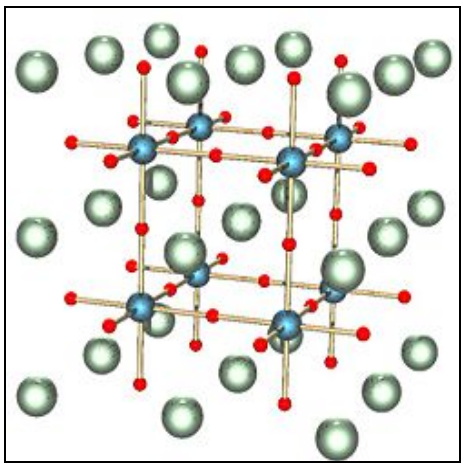

Figura 9: Estrutura da perovsquita (MCMARTIN, 2004).

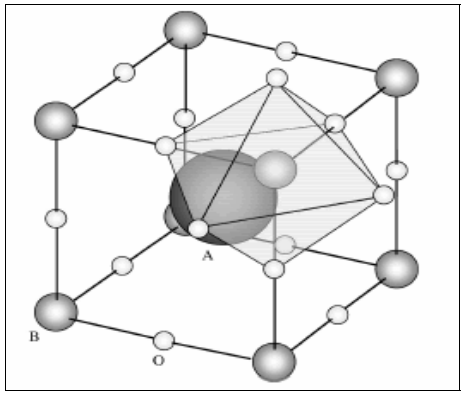

Figura 10: Modelo estruturado da perovsquita com estrutura ABO_3 (ALBUQUERQUE, 2005).

As esferas vermelhas são de átomos de oxigênio, azul-escuro cátions menores de metal e verde/azul são cátions maiores de metal. Um dos aspectos interessantes da estrutura perovsquita é a possibilidade de modificações na rede cristalina, que de forma geral são feitas pela dopagem nos sítios da estrutura, assumindo então a fórmula estrutural $A_xA'_{1-x}ByB'_{1-y}O_{3+\delta}$. Os óxidos tipo perovsquitas podem apresentar propriedades elétricas, magnéticas, ópticas e catalíticas que incentivam cada vez mais a síntese destes materiais, na fórmula estrutural acima descrita. δ significa o excesso ou deficiência de oxigênio devido a não estequiometria destas espécies (MCMARTIN, 2004).

Alguns óxidos de fórmula geral ABO_3 ou A_2BO_4 encontrados na natureza ou sintetizados, tais como, $BaTiO_3$, $BaMnO_3$, $LaCuO_4$, $La_{1-x}Mg_xNiO_3$ entre outros, apresentam semelhanças de estrutura, quando comparados com a perovsquita, tendo por este motivo, sido classificados como óxidos do tipo perovsquita. Porém, para que uma perovsquita possa ser formada ela deve obedecer a Equação 35, que estabelece uma relação entre os íons metálicos envolvidos. O resultado desta relação fornece um fator de tolerância (t) que deve estar entre 0,8 e 1,0.

$$t = (R_A + R_B) / \left[\left(2^{1/2}\right)\left(R_B + R_O\right) \right] \tag{35}$$

em que, R é o raio do íon A, B ou oxigênio e t é o fator de tolerância, $0,8 < t < 1,0$ = óxido do tipo perovsquita.

O íon A pode ser um metal terras raras, alcalino, alcalino terrosos ou outro íon de menor tamanho como Pb^{2+} e Bi^{2+}, que se encaixam dentro do sítio dodecaédrico da estrutura. Os íons B podem ser íons metálicos de transição 3d, 4d e 5d que se encaixam na estrutura octaédrica (TANABE, 2006).

Uma das grandes características desses óxidos é que ambos os cátions A e B podem ser substituídos parcialmente, levando a uma grande classe de materiais de fórmula geral $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_{3+\delta}$. Na fórmula δ representa o excessso ou deficiência de ixigênio devido a não estequiometria destas espécies.

Em muitos casos, quando ocorre uma substituição parcial dos íons (ou dopagem do material), há a formação de vacâncias devido à diferença de cargas ocasionada por essa substituição.

Assim, as substituições parciais do A e/ou B por metais com diferentes estados de oxidação produzem defeitos na estrutura das perovsquitas e esses defeitos podem ser classificados como vacância aniônica ou catiônica. Tais vacâncias estão relacionadas ao oxigênio não estequiométrico favorecendo, por exemplo, o transporte de íons dentro da estrutura e provocando diferenças na conduta catalítica (HARRIS, 1993; TEJUCA & FIERRO, 1993).

O interesse inicial pelo estudo desses materiais foi motivado por suas propriedades óticas, elétricas e magnéticas, e, comercialmente, as perovsquitas de elementos terras raras tem sido muito aplicadas na fabricação de eletrodos (CASTELLAN, 1972). Atualmente, em função das suas propriedades, elas tem sido também estudadas como catalisadores.

2.21.1 Modificação da estrutura da perovsquita

As propriedades catalíticas dos óxidos tipo perovsquita (OTPs) são estudadas desde a década de 50 e esses materiais têm sido empregados em reações de oxidação total de hidrocarbonetos, COVs (compostos orgânicos voláteis) e COVC (compostos orgânicos voláteis clorados).

A larga diversidade das propriedades que esses compostos exibem deve-se à possibilidade de síntese dos OTPs pela substituição parcial de cátions na posição A e B, originando compostos substituídos com fórmula $A_{1-x}A'_xB_{1-x}B'_xO_3$. Essas características são responsáveis pela variedade de reações nas quais são usados como catalisadores (MCMARTIN, 2004).

Outro aspecto importante das perovsquitas está relacionado à estabilidade do estado de oxidação pouco comum na estrutura cristalina, que pôde ser percebido pela descoberta do Cu^{+2} e Cu^{+3} na estrutura La-Ba-Cu, que favoreceu o desenvolvimento de perovsquitas e, conseqüentemente, a supercondutividade a altas temperaturas.

Tais distorções estão energicamente favorecidas para os cátions de d^0 como Ta^{5+} e Nb^{5+}, como também porque solitários íons de par como Bi^{3+}. Assim 1:2 ordenação é geralmente favorável para $Ba_3M_0Ta_2O_9$ Composições, em $La_3Mg_2TaO_9$ unindo instabilidade que seria o resultado de 2:1 ordenação acontece aos íons de oxigênio de compartilhados por dois Mg^{2+} íons. A configuração eletrônica de um Mg^{2+} ($[Ne]3s^0$) não é conducente a um deslocamento para o oxigênio. Conseqüentemente 1:1 ordenação ($La_2Mg(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_6$) está favorecida, mais de 2:1 ordenação ($La_3Mg_2TaO_9$) (MCMARTIN, 2004).

As propriedades dos OTPs dependem do método de síntese, pois podem ser preparados de acordo com as necessidades catalíticas específicas. No óxido tipo perovsquita ABO_3, A é o cátion maior que B, o cátion B está hexacoordenado e o cátion A é dodecacoordenado com os ânions oxigênio.

Na estrutura da perovsquita o cátion B ocupa a posição central no cubo e o A localiza-se no centro do octaedro. Desvios da estrutura cúbica ideal, como ortorrômbica, romboédrica, tetragonal, monoclínica e triclínica, são conhecidos, mas os três últimos casos são mais raros de ocorrer, sendo a ortorrômbica e romboédrica mais comum.

De acordo com a literatura, sabe-se que poucos óxidos tipo perovsquita apresentam estrutura cúbica simples à temperatura ambiente, apesar de muitos assumirem esta estrutura a temperaturas mais elevadas (MCMARTIN, 2004).

2.22 Métodos de preparação dos óxidos do tipo Perovsquitas

Catalisadores e adsorventes do tipo Perovsquitas podem ser obtidos por diferentes métodos de síntese, através do preparo por reações no estado sólido (por mistura de óxidos) ou preparação por via úmida. Dentre os métodos de síntese por via úmida, destaca-se a co´precipitação, processo sol-gel e método Pechini (CANDEIA, 2004).

2.22.1 Misturas de óxidos

O método de mistura de óxidos é considerado como uma tradicional reação no estado sólido, é muito empregado por causa do seu custo baixo. Apresenta algumas características insatisfatórias, pois necessita de queimas a altas temperaturas (acima de 800ºC), apresenta produtos de caráter multifásico, exibe grande distribuição de tamanho de partículas e perda de estequiometria devido à volatilização dos reagentes em temperaturas elevadas. Assim sendo, a reprodutibilidade do método é dificultada. O método cerâmico embora apresente a nomenclatura mistura de óxidos, utiliza como reagentes de partida, óxidos metálicos, carbonatos ou ainda outros sais adequados. Os reagentes são inicialmente misturados (mistura física) e moídos em um moinho de bola para reduzir o tamanho de suas partículas, aumentando-se as áreas superficiais específicas. A mistura é então calcinada em temperaturas elevadas para permitir a interdifusão dos cátions (KAKIHANA, et al, 1999; CANDEIA, 2004).

2.22.2 Método de Co-precipitação

O método de co-precipitação baseia-se na preparação de soluções homogêneas contendo os cátions desejados e na precipitação simultânea e estequiométrica desses cátions em solução, na forma de hidróxidos, oxalatos, carbonatos, etc. (LIU, Y, 2002; ZHENG, 2002). No processo de precipitação, um sólido insolúvel é formado a partir de uma solução. A precipitação de um sistema multicomponente origina os óxidos mistos. O precipitado gerado deve ser filtrado, lavado e calcinado.

Para a obtenção de produtos com alta qualidade, deve-se efetuar um rígido controle do pH, temperatura, tipo e concentração de reagentes. A precipitação simultânea exige das espécies em solução uma concentração suficiente para exceder o produto de solubilidade (Kps). Mudanças do pH, do solvente ou a adição de um ânion formador de sal insolúvel favorecem a precipitação simultânea. (LIU, 2002; ZHENG, 2002)

Com o intuito de diminuir a formação de aglomerados, os precipitados normalmente são submetidos a tratamentos de lavagem com líquidos orgânicos, pois reduzem as forças capilares presentes nos precipitados durante a secagem.

2.22.3 Processo Sol-Gel

O processo sol-gel tem permitido a obtenção de materiais com propriedades básicas para construção de uma rede sólida a partir da agregação de partículas coloidais ou polimerização de precursores em solução. O termo sol designa a formação de uma dispersão de partículas com diâmetros típicos de 1 a 100nm em meio líquido. Por outro lado, a expressão gel refere-se à estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios. Os géis coloidais resultam de aglomeração de partículas primárias devido a alterações das condições físico-químicas da suspensão, enquanto que os géis poliméricos preparados a partir de dispersões onde se promovem reações de polimerização. (LIU, 2002; ZHENG, 2002)

2.22.4 Método do precursor polimérico (Método citrato) ou ainda Método de Pechini

O método dos precursores poliméricos ou método Pechini tem sido bastante investigado para síntese de nanopartículas. Utilizam-se amplamente o ácido cítrico e o etilenoglicol. O ácido cítrico, com três grupos ácidos carboxílicos e um alcoólico na molécula, forma quelatos bastante estáveis com vários ínos metálicos e, juntamente com o etilenoglicol, sofre facilmente esterificação em temperaturas moderadas (~100°C). O sistema polimérico resultante tem uma distribuição uniforme de cátions por toda a rede. Assim, o polímero retém homogeneidade na escala atômica e deve ser calcinado em temperaturas controladas para produzir óxidos de finas partículas (LIU, 2002; ZHENG, 2002).

O método Pechini se destaca em relação aos outros métodos de síntese química, pois garante uma composição química reprodutível, com granulometria controlada, estrutura cristalina estável e alta pureza. Entretanto, os problemas de aglomeração e agregação não são adequadamente tratados. Outro problema encontrado no método é a remoção efetiva de grandes quantidades de orgânicos e a grande perda de massa durante o tratamento térmico.

O desenvolvimento de materiais adsorventes com estrutura tipo perovsquita para a indústria do petróleo ainda é muito recente, data basicamente do final da década de 80, quando da regulamentação das leis ambientais, em relação a poluentes automotivos. Entretanto, a produção desses materiais automotivos com estrutura tipo perovsquita para o controle ambiental, ainda está sendo aperfeiçoada. As aplicações tecnológicas desses produtos

dependem do desempenho do material preparado e da viabilidade econômica de sua produção em larga escala. O método de Pechini (também chamado de precursor polimérico ou citrato) é conhecido por ser simples, ter custo efetivo e uma rota versátil a baixa temperatura. (LIU, 2002; ZHENG, 2002)

Em 1967, Pechini desenvolveu um processo em três estágios para a preparação de um cursor de resina polimérica. O método tem primeiramente como princípio à formação de quelatos de cátions metálicos (dissolvidos como sais numa solução aquosa) com um ácido hidrocarboxílico, como o ácido cítrico (Figura 11). Após a síntese da solução de citrato, é adicionado um poliácool, como o etileno glicol, para promover a polimerização pela reação de poliesterificação entre o citrato do íon metálico e o etileno glicol como mostra a Figura 11 (CANDEIA, 2004).

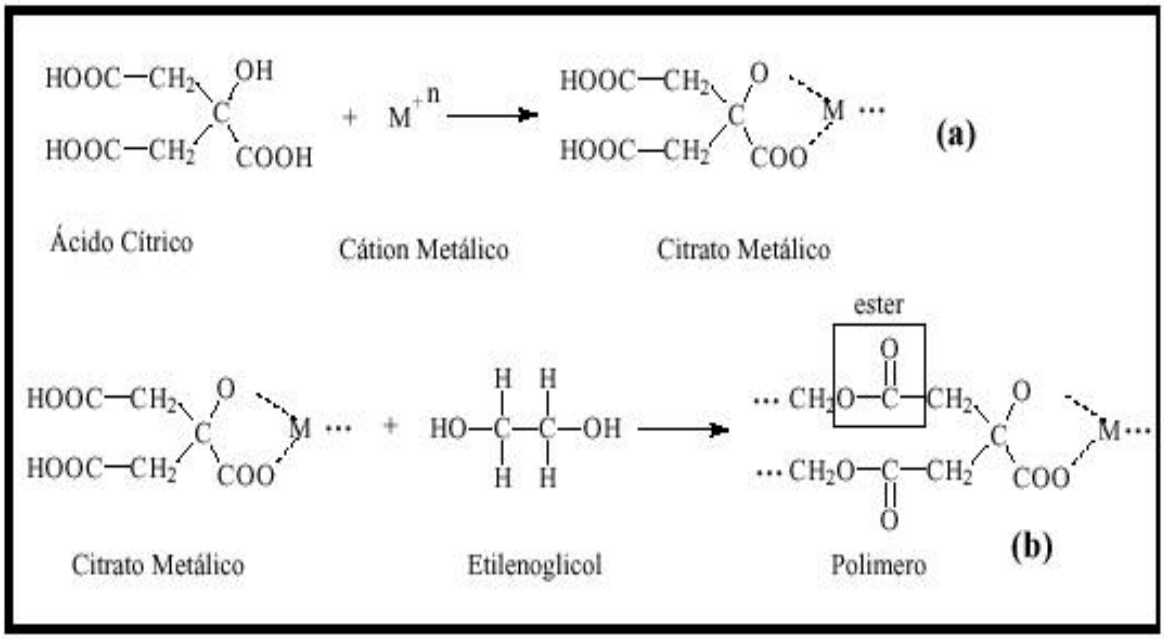

Figura 11: Reações envolvidas no método Pechini (SANTOS, 2002)

No processo de Pechini ocorre a distribuição dos cátions em nível molecular na estrutura polimérica. Os precursores metálicos são combinados quimicamente para formar os compostos na estequiometria desejada durante a pirólise ou tratamento térmica (SANTOS, 1992).

O aquecimento até temperaturas moderadas (100ºC), sob atmosfera de ar, causa a reação de condensação, com a formação de moléculas de água. Durante o aquecimento nessa temperatura ocorre a poliesterificação e a maior parte do excesso de água é removida, resultando numa "resina" polimérica sólida, que pode ser usada para preparar filmes ou pós. Para obtenção dos pós, essa matriz polimerizada é posteriormente decomposta por tratamentos térmicos (300 - 500ºC) com o propósito de eliminar o excesso de material orgânico e sintetizar a fase desejada, respectivamente (SANTOS, 1992).

O método de Pechini além de controlar a estequiometria e a morfologia, também controla as propriedades físicas e químicas (CANDEIA, 2004).

2.23 Técnicas para caracterização de materiais adsorventes

2.23.1 Análise química (Espectrofotometria de Absorção Atômica - AA)

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

2.23.2 Difração de raios-X (DRX)

A difração de raios-X é um método bem sucedido para a identificação de fases ordenadas. Além da simetria das dimensões da unidade cristalográfica e mudanças estruturais podem ser verificadas.

A difração de raios-X é observada porque o comprimento de onda dos raios-X está na mesma faixa das distâncias entre os átomos em materiais sólidos. Se os materiais são ordenados ocorre interferência construtiva entre os raios-X espalhados. Para registrar a difração dos raios-X com um dispositivo de Bragg-Brentano o material em pó é colocado em um prato e a fonte monocromática de raios-X e o detector são movidos sobre o plano da amostra de modo que toda faixa de 2θ graus é varrida como mostra a Figura 12.

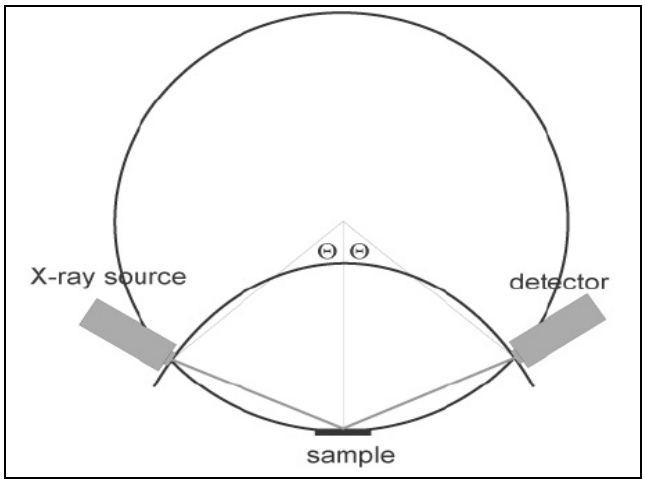

Figura 12: Geometria do difratômetro de Bragg-Brentano (LUCHINGER, 2004).

Em um difratograma padrão a intensidade (em contas por segundo, cps) é plotada versus o ângulo 2θ. A simetria do sólido pode ser caracterizada através da posição e da intensidade relativa das reflexões.

Como as paredes de materiais mesoporosos são amorfas e só o arranjo dos poros induz a regularidade no sólido, as reflexões usando o método do pó só são obtidas na faixa: $0{,}5<2\theta<10$. (LUCHINGER, 2004).

Em materiais mesoporosos a distância média comum entre os poros (vantagem de diâmetro de poro parede de poro) pode ser calculada, da posição da primeira reflexão de acordo com a Lei de Bragg (Equação 33) (n é a ordem de reflexão e λ é o comprimento de onda da radiação).

$$d = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot sen\theta} \tag{33}$$

2.23.3 Caracterização textural (Adsorção de Nitrogênio por BET)

O método mais amplamente usado para medida de adsorção de gás para caracterizar superfícies de materiais sólidos é a fisissorção de nitrogênio. Para obter medidas precisas de adsorção precisa a quantidade de gás de adsorvida deveria ser alta e a temperatura constante. Então medidas de fisissorção de nitrogênio são executadas freqüentemente a temperatura de nitrogênio líquida (-195.8C = 77,35 K). A quantidade de gás adsorvido é medida a pressões diferentes. (GIANNETO, 1990)

A medida é executada a volume constante. São adicionados volumes exatos de gás a um tubo de amostra que é imerso em nitrogênio líquido com uma quantidade conhecida de amostra. A quantidade de gás adsorvido pode ser calculada a partir da diferença de pressão medida no tubo de amostra após a adição de um volume conhecido. Se quantidades de gás adsorvido são plotadas *versus* a pressão, obtém-se uma curva chamada isoterma.

De acordo com convenções o volume de gás adsorvido é expresso em cm^3 a 0°C e 1 atm por g de material adsorvente. A pressão é exibida como pressão relativa p/p_0 onde p é a pressão no tubo de amostra e p_0 é a pressão de saturação do adsorvente a temperatura da medida.

2.23.4 Análise termogravimétrica

A análise térmica vem sendo muito utilizada em várias áreas científicas na caracterização de sólidos, pois possibilita uma avaliação rápida das mudanças ocorridas quando materiais de diferentes naturezas são submetidos a variações de temperatura.

Na análise termogravimétrica (ATG), a variação de massa de uma determinada amostra em uma atmosfera controlada é registrada continuamente como uma função da temperatura ou do tempo. Um gráfico de massa ou da percentagem de massa como função da temperatura é chamado de curva termogravimétrica. As análises termogravimétricas (TG/DTG) dos materiais em estudo foram realizadas em uma termobalanço da Mettler Toledo TGA/SDTA 851.

2.23.5 Análise da concentração na fase líquida

A cromatografia é uma técnica utilizada para a separação dos componentes de uma mistura. A separação cromatográfica é baseada na distribuição dos componentes entre uma fase estacionária e uma fase móvel. Esta separação resulta das diferenças de velocidade dos componentes arrastados pela fase móvel devido às diferentes interações com a fase estacionária.

Conhecidas as concentrações dos ácidos na fase líquida, pode-se determinar a concentração destes na fase sólida (superfície do adsorvente) a partir da Equação 34:

$$q = \frac{(C_0 - C)\, m_{ad}}{V_{sol}} \tag{34}$$

q é a concentração na fase sólida, C a concentração na fase líquida, C_0 a concentração inicial na fase líquida, m_{ad} a massa de adsorvente e V_{sol} o volume de solução.

CAPÍTULO III

3. Metodologia

Adsorventes à base de perovsquita modificada ($La_{1-x}Mg_xNiO_3$) foram preparados pela modificação do método químico dos precursores poliméricos desenvolvidos por Pechini (U.S. Patent 3.330.697), que consiste na mistura molar 3:1 de ácido cítrico e cátions metálicos e etilenoglicol na razão de 40/60 (% em massa) em relação ao ácido cítrico.

3.1 Síntese do óxido tipo perovsquita

A síntese adotada para o desenvolvimento do trabalho e as amostras policristalinas de composição nominal da perovsquita do tipo $La_{1-x}Mg_xNiO_3$, com (x = 0; 0; 0,25; 0,5; 0,75 e 1,0), sendo x (%) as frações mássicas incorporadas de Magnésio (Mg^{2+}), foram sintetizadas pelo método de Pechini modificado, utilizando como precursores; nitrato de lantânio hexahidratado $La(NO_3)_3.6H_2O$, acetato de magnésio tetrahidratado $C_4H_6MgO_4.4H_2O$, nitrato de níquel hexahidratado $Ni(NO_3)_2.6H_2O$, ácido cítrico, etileno glicol (direcionador estrutural) e água destilada.

Para a obtenção do gel foram adicionados 200 mL de água destilada juntamente com a massa de ácido cítrico em Becker de 500 mL em agitação moderada por 20 minutos a temperatura na faixa de (60 – 70) ºC, em seguida foi adicionado a massa de nitrato de níquel à solução permanecendo mais 40 minutos e a uma temperatura entre (60 – 70) ºC, depois foi adicionado a massa de acetato de magnésio previamente pesada, por 20 minutos com a temperatura na faixa de (60 – 70) °C, em seguida a massa de nitrato de lantânio pesada por mais 20 minutos na mesma faixa de temperatura.

Após essa primeira etapa, a temperatura da solução foi elevada para uma faixa entre (85 – 90) °C, e em seguida foi adicionado o volume de etileno glicol à solução (com uma relação estequiométrica de 1:3) em relação ao ácido cítrico, permanecendo sob agitação por 60 minutos. Foi realizado o tratamento térmico, submetendo-se o gel (solução) a uma temperatura de 300ºC e em seguida, submetendo a solução pré-tratada a uma temperatura de 900°C por 240 minutos em um forno de calcinação (PECHINI, Patent 3.330.697).

3.2 Caracterização dos adsorventes preparados

Os adsorventes foram caracterizados pelas seguintes técnicas:

3.2.1 Análise química (espectrometria de absorção atômica - AA), para determinação do teor de metal incorporado;

3.2.2 Difração de raios-X (DRX), para caracterização da estrutura cristalina;

3.2.3 Caracterização textural - Adsorção/dessorção de nitrogênio através do método de BET, para determinação de área superficial específica;

3.2.4 Análise termogravimétrica (ATG) e análise térmica diferencial (ATD), para estudos de estabilidade térmica.

3.2.5 Preparação da solução modelo;

3.2.6 Análise da concentração na fase líquida.

3.2.1 Análise química (Espectrofotometria de absorção atômica-AA)

Para a determinação do teor de magnésio, lantânio e níquel, nos adsorventes $LaNiO_3$, $La_{0,25}Mg_{0,75}NiO_3$, $La_{0,5}Mg_{0,5}NiO_3$, $La_{0,75}Mg_{0,25}NiO_3$ e $MgNiO_3$ foi utilizada a técnica de Espectrofotometria de Absorção Atômica, no equipamento Varian Modelo AA220FS da Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco –UFPE. Inicialmente foi realizado ataque químico para digestão das amostras, em triplicata e os extratos foram levados para a realização das análises.

3.2.2 Difração de raios-X (DRX)

A difração de raios-X (DRX) foi empregada para caracterização da estrutura cristalina. As amostras foram caracterizadas no Departamento de Engenharia Mecânica da UFPE,em um equipamento da Siemens modelo D-500 utilizando-se uma fonte de radiação de CuKα com voltagem de 40kV, corrente de 40mA . Os dados foram coletados na faixa de 2θ de 1,5 a 10 graus com passo de 0,01° e passo no tempo de 2,0 s.

3.2.3 Caracterização textural - Adsorção/dessorção de nitrogênio (método BET)

A determinação da área superficial específica dos adsorventes preparados foi realizada no Laboratório de de Processos Catalíticos/Unidade de caracterização de materiais (LPC/UFPE). A área superficial dos materiais foi determinada através da adsorção de N_2 a (77 ± 5) K usando o método BET em um equipamento Quantachrome Surface Área & Pore Size analyzer Nova 1000e.

3.2.4 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

As curvas termogravimétricas foram obtidas em uma termobalança SHIMADZU modelo TGA-50, em atmosfera de 20 mL/min de ar e 20 mL/min de nitrogênio. Nesta análise foram utilizados cadinhos de alumina, razão de aquecimento de 10 ºC/min, massa da amostra de (5,0 ± 0,5) mg em intervalo de temperatura de 25 a 900°C. As análises termogravimétricas foram realizadas na Universidade Federal da Paraíba – UFPB. A partir das curvas termogravimétricas das amostras antes da etapa de calcinação, foram determinadas as quantidades de água e de direcionador orgânico presente (CTMABr), bem como, as faixas de temperatura onde estas moléculas foram removidas.

3.2.5 Preparação da solução modelo

O ácido carboxílico n-dodecanóico foi selecionado como composto modelo para representar os ácidos naftênicos aromáticos e saturados. Este ácido foi usado nos testes de adsorção, devido suas propriedades físicas e similaridade com os compostos ácidos frequentemente encontrados no QAV. Soluções com este ácido foram preparadas empregando o n-dodecano como solvente (fase móvel). Este hidrocarboneto é representativo do QAV, (CHEVRON TEXACO, 2005).

As soluções de ácido naftênico em n-dodecano foram preparadas com concentrações em massa de 0%, 0,3%, 0,6%, 0,9%, 1,2%, 1,5%, 1,8%, 2,1%, 2,4%, 2,7%, 3,0%, 5,0% e 7,0%, as quais se baseiam em concentrações médias encontradas nos petróleos atualmente em todo mundo (GAIKAR, 1996, ZHANG, 2006). Estas soluções foram empregadas na construção da curva de equilíbrio de adsorção dos ácidos naftênicos para os adsorventes $LaNiO_3$, $La_{0,25}Mg_{0,75}NiO_3$, $La_{0,5}Mg_{0,5}NiO_3$, $La_{0,75}Mg_{0,25}NiO_3$ e $MgNiO_3$ e uma solução com

concentração de 3,0% para cinética de adsorção dos ácidos naftênicos com os materiais ppreparados.

3.2.6 Análise da concentração dos ácidos naftênicos na fase líquida.

A análise da acidez foi realizada por cromatografia a gás. As análises foram realizadas no Laboratório de Cromatografia Instrumental do Departamento de Engenharia Química da UFPE, tendo sido utilizado o cromatógrafo a gás CG MASTER, da marca CG com uma coluna CG745 carbowax (30 m *x* 0,53 mm *x* 1m) e detector de ionização de chama (FID) nas seguintes condições: injetor a 240°C, coluna a 200°C (isotérmico) e detector a 260°C, nitrogênio como gás de arraste a vazão de 5,0 mL . min^{-1}.

3.3 Estudo da cinética de adsorção

Os adsorventes preparados foram avaliados quanto a sua capacidade de remoção de ácidos naftênicos em QAV, através de estudos comparativos, utilizando-se uma mistura modelo de QAV (solução de ácido n-dodecanóico em n-dodecano) com concentração de 3,0% de ácido n-dodecanóico em massa num sistema de banho finito sob agitação de 220 rpm, volume de 50 mL e massa de adsorvente de 0,500 gramas (relação massa/volume de 0,01). Os intervalos de tempo para retirada de alíquotas de aproximadamente 0,1 mL foram: 0, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360, 420, 500, 600, 700 e 810 minutos, baseados em estudos cinéticos similares (SILVA, 2005) e levando-se em consideração que maiores quantidades de adsorbato são removidas no início do processo de adsorção.

A avaliação cinética da remoção dos ácidos naftênicos por adsorção com a perovsquita modificada $La_xMg_{1-x}NiO_3$ foi feita de acordo com o modelo monocomponente de Langmuir-Freundlich também conhecido como modelo de BET.

3.4 Estudo do equilíbrio de adsorção

Volumes de 10 mL da mistura modelo com concentrações de ácido naftênico variando em massa de 0%, 0,3%, 0,6%, 0,9%, 1,2%, 1,5%, 1,8%, 2,1%, 2,4%, 2,7%, 3,0%, 5,0% e 7,0% foram avaliados quanto ao seu estado de equilíbrio de adsorção empregando como adsorvente o $La_{1-x}Mg_xNiO_3$ com massa de 0,1000g (relação massa/volume de 0,01). Foram retiradas

alíquotas de aproximadamente 0,2 mL antes da adição do adsorvente para início do estudo de todas as amostras e após 8 horas foram retiradas novas alíquotas, este tempo foi empregado para se garantir que o sistema haveria alcançado o equilíbrio.

3.5 Modelagem matemática

Neste trabalho empregou-se modelagem da isoterma de adsorção do ácido naftênico para o adsorvente $La_{0,25}Mg_{0,75}NiO_3$ (DO, 1998). Para a modelagem cinética empregou-se o modelo que admite a transferência de massa externa no filme como etapa controladora, devido às características do sistema, relativas às propriedades do solvente e da agitação.

3.5.1 Modelagem matemática do equilíbrio de adsorção

O modelo BET apresentado por Brunauer et al.(1938), assume as hipóteses apresentadas pelo mecanismo de Langmuir, entretanto ela foi desenvolvida para explicar a adsorção multicamada. Na Figura 13, temos que s_0, s_1, s_2, s_3 e s_n são as áreas superficiais sem cobertura, cobertas por uma, duas, três e *n* camadas de moléculas de adsorbato.

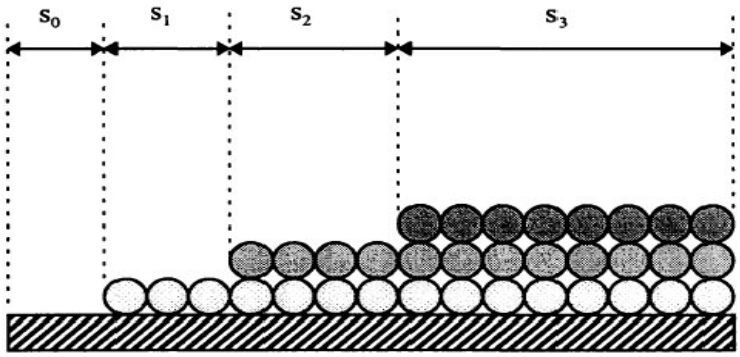

Figura 13: Múltiplas camadas da teoria de BET (DO, 1998).

Conforme Cavalcante Jr (1998), cada molécula da primeira camada fornece um "sítio" para as camadas subseqüentes; as moléculas da segunda camada em diante, que se encontra 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 do sorbato.

A cinética de adsorção e dessorção assumida por Langmuir é aplicada a este processo de adsorção multicamada, a qual admite a idealidade das camadas através das hipóteses de que a taxa de adsorção é igual à taxa de dessorção sendo válida para cada uma das *n* camadas do modelo BET; o calor de adsorção da segunda e das subseqüentes camadas é o mesmo e iguais aos calores de liquefação de cada uma das camadas (a energia de interação entre as moléculas de adsorbato e a superfície sólida é maior que o seu calor de vaporização) e que a razão entre as constantes das taxas de dessorção e adsorção, *g*, da segunda camada e subsequentes é a mesma (DO, 1998). Estas hipóteses conduzem ao desenvolvimento da Equação 36.

$$q = \frac{q_s b C}{\left(C_s - C\right)\left[1 + \left(b - 1\right)\frac{C}{C_s}\right]} \tag{36}$$

q é a quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio, q_S é quantidade adsorvida na saturação, C é a concentração do adsorbato na fase fluida e b é o parâmetro de afinidade entre o adsorbato e o adsorvente. Esta Teoria foi desenvolvida para uma placa plana e sem um número limite de camadas adsorvidas, as quais podem ser acomodadas sobre a superfície do adsorvente.

Quando o espaço para a adsorção é finito, como no caso dos poros de um adsorvente, o número de camadas é restrito a *n*. Aplicando raciocínio semelhante ao aplicado na dedução da Equação 37 chega-se à Equação de BET para *n* camadas:

$$q = \frac{q_s b C * 1 - (n+1)(C/C_s)^n - n(C/C_s)^{n+1}}{\left(C_s - C\right)\left[1 + \left(b - 1\right)(C/C_s) - b(C/C_s)^{n+1}\right]} \tag{37}$$

Quando *n* se aproxima do infinito a Equação 37 se reduz a equação clássica de BET((Equação 36). Quando *n* se aproxima da unidade, tem-se a equação de Langmuir (Equação 2). Embora a equação de BET para *n* camadas (Equação 24) possa explicar as isotermas do tipo I ao tipo III.

Para a adsorção do ácido naftênico, nesta pesquisa, empregou-se os adsorventes $La_{1-x}Mg_xNiO_3$, com x variando de 0; 0,25; 0,5; 0,75 e 1,0% em massa de magnésio. A isoterma de equilíbrio de adsorção para cada um destes materiais foi obtida pelo ajuste da Equação 36 aos dados experimentais obtidos, para isso utilizou-se a rotina *nlinfit* do programa MATLAB 7.3.

Esta rotina realiza o ajuste de curvas por regressão não-linear. O programa para o ajuste dos dados experimentais a equação de BET para isotermas do tipo III é apresentado no Apêndice A.

3.5.2 Modelagem matemática da cinética de adsorção

Neste trabalho considerou-se um modelo de força motriz linear, no qual o transporte de massa se deve à existência de um gradiente de concentração. Para o balanço de massa na fase fluida considerou-se a Equação 38, enquanto que na fase sólida o balanço de massa é dado pela Equação 39.

$$\frac{dC}{dt} = k_L a(C_s - C) \tag{38}$$

$$\rho \frac{dq}{dt} = -k_L a(C - C_s) \tag{39}$$

k_L é o coeficiente global de transferência de massa, a é a superfície interfacial do adsorvente e C_S a concentração na superfície do adsorvente. Este modelo admite um mecanismo combinado de transferência de massa. Admitiu-se que ocorre equilíbrio instantâneo na superfície do poro do adsorvente, desta forma assim que a molécula do adsorbato chega à entrada do poro ele atinge o equilíbrio. Desta forma a concentração C_S pode ser dada cada material, $La_{1-x}Mg_xNiO_3$. A isoterma de será representada a seguir pela Equação 40 da seguinte forma:

$$q = f(C_s) \tag{40}$$

Sendo assim a taxa de adsorção pode ser dada por:

$$\frac{dq}{dt} = g(C_s)\frac{dC_s}{dt} \tag{41}$$

Para um sistema adsortivo vale a seguinte Equação:

$$q = \frac{C_0 - C}{\rho} \tag{42}$$

A Equação 42 relaciona a concentração inicial na fase líquida C_0 com a relação massa de adsorvente/volume de solução e as concentrações na fase sólida e líquida em um dado instante de tempo, q e C, respectivamente. Ela também pode ser representada como:

$$C = C_0 - \rho q \tag{43}$$

Substituindo as Equações 41 e 42 na Equação 39 e realizando uma manipulação obtêm-se a Equação 30, que é a equação de balanço de massa para o sistema adsortivo ácido n-dodecanóico com materiais do tipo $La_{1-x}Mg_xNiO_3$.

$$\frac{dC_s}{dt} = \left(\frac{-k_L a}{\rho}\right)\left[C_s - C_0 + \left(\frac{m_{ads}}{V_L}\right) f(C_s)\right]\left(\frac{1}{g(C_s)}\right) \tag{44}$$

Esta equação obtém como solução o perfil de concentração na superfície do adsorvente, a partir deste perfil pode-se obter o perfil de concentração na fase sólida e no seio da fase líquida através do emprego das Equações 40 e 43, respectivamente. A solução deste problema exige que a equação de balanço seja representada desta forma uma vez que a relação entre as concentrações na fase sólida e na superfície do adsorvente é dada pela isoterma representada pela Equação 37. Esta equação só permite a obtenção da concentração na superfície do adsorvente a partir da concentração na fase sólida através do emprego de um método numérico para a solução de equações não-lineares, tais como o método da bisseção ou de Newton, por exemplo.

Para se estimar parâmetros de transporte de massa podem-se empregar métodos experimentais ou correlações, entretanto deve-se ter um conhecimento prévio das características do sistema. Levando em consideração que este trabalho é pioneiro, no tocante ao emprego desses materiais para adsorção de ácidos naftênicos utilizou-se um método numérico de otimização da solução da equação diferencial ordinária de primeira ordem representativa do balanço de massa do sistema aos dados experimentais da cinética de adsorção para cada adsorvente. Para

a realização desta otimização definiu-se uma função objetiva dada pelo quadrado da diferença entre a solução da Equação 44 e os dados experimentais (Equação 45).

$$f(k_L a) = \sum_{i=1}^{N} (C_{calc} - C_{\exp})^2 \quad (45)$$

C_{calc} e C_{exp} são as concentrações calculadas e experimentais, respectivamente. Neste caso a função objetiva é uma função de uma variável, que é o parâmetro a ser ajustado.

Esta otimização foi realizada no programa MATLAB 7.3, empregando a rotina *fminbnd*, a qual tem como entradas o perfil de concentração experimental, uma rotina para resolver a Equação 44 (foi empregada a rotina *ode45*, a qual se baseia em um método Runge-Kutta), as varáveis de operação do sistema (concentração inicial de ácido naftênico, massa de adsorvente e volume de solução) e retorna o parâmetro otimizado.

Os programas empregados para a modelagem cinética de adsorção da acidez naftênica em $La_{1-x}Mg_xNiO_3$ encontram-se no Apêndice B.

CAPÍTULO IV

4. Resultados e Discussões

O presente capítulo apresenta os resultados obtidos a partir da síntese e da caracterização dos materiais adsorventes do tipo perovsquita, assim como dos testes cinéticos e do equilíbrio químico de adsorção, com as suas respectivas modelagens matemáticas.

4.1 Caracterização dos adsorventes sintetozados

4.1.1 Análise química (Espectrofotometria de absorção atômica- AA)

Os valores nominais e os resultados da análise química quantitativa de lantânio, níquel e magnésio, obtidos por Espectrofotometria de absorção atômica são apresentados na Tabela 10. os valores mostram que a quantidade real dos metais contida nos adsorventes está próxima dos valores nominais, indicando que não ocorreram perdas significativas durante o tratamento térmico.

Tabela 10: Valores experimentais e teóricos de Ni, Mg e La presentes nas estruturas Perovsquitas.

Adsorvente	Valor teórico (mol)			Valor experimental (mol)		
	La	Mg	Ni	La	Mg	Ni
$LaNiO_3$	1,00	0,00	1,00	0,93	0,00	1,16
$La_{0,75}Mg_{0,25}NiO_3$	0,75	0,25	1,00	0,61	0,43	1,25
$La_{0,5}Mg_{0,5}NiO_3$	0,50	0,50	1,00	0,53	0,39	0,98
$La_{0,25}Mg_{0,75}NiO_3$	**0,25**	**0,75**	**1,00**	**0,17**	**0,91**	**1,11**
$MgNiO_3$	0,00	1,00	1,00	0,00	0,85	1,06

4.1.2 Difração de raios-X (DRX).

A partir do método de preparação dos adsorventes utilizado neste trabalho, obteve-se óxidos com alto grau de poureza, sem a presença de óxidos referentes aos materiais de partida e de outros possíveis subprodutos.

A Figura 14 apresenta o resultado de DRX para MgO, NiO, La_2O_3, $MgNiO_3$ e $LaNiO_3$, respectivamente.

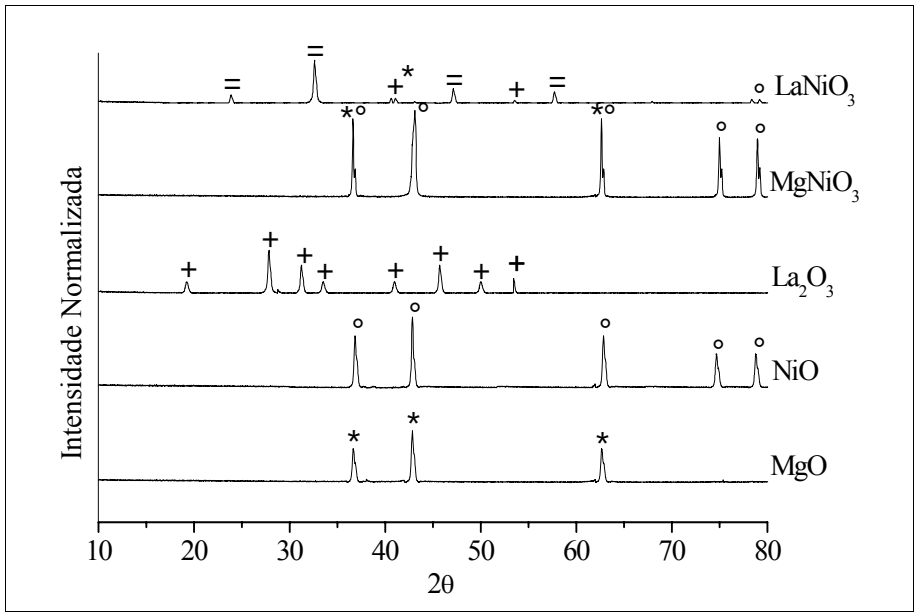

Figura 14: Difratogramas de raios-X para os adsorbentes:
* MgO - óxido de magnésio, ° NiO - óxido de níquel,
+ La_2O_3 - óxido de lantânio, *° $MgNiO_3$ - óxido de magnésio e níquel,
= $LaNiO_3$ - óxido de lantânio e níquel

No difratograma do adsorvente $LaNiO_3$, os picos de maior intensidade são em 2θ = 32,8º; 47,3º, 58,7º; 23,3º; 40,8º e 41,3º e estão de acordo com a literatura (JCPDS, 1995). Indicam a formação de estrutura cristalina, monofásica. Para o $MgNiO_3$, observa-se que a estrutura formada pelo método de síntese quando comparada com os respectivos padrões dos óxidos envolvidos, MgO e NiO, apresentam picos coexistentes e sobrepostos, não formando a estrutura tipo perovsquita e sim uma mistura homogênea de óxidos, $MgNiO_3$. Observa-se que o difratograma da amostra modificada com magnésio (x = 100% em massa), é similar ao difratograma padrão dos seus óxidos ou precursores.

A Figura 15 também mostra a coexistência dos picos dos respectivos óxidos resultando e a formação de uma mistura de óxidos homogêneos.

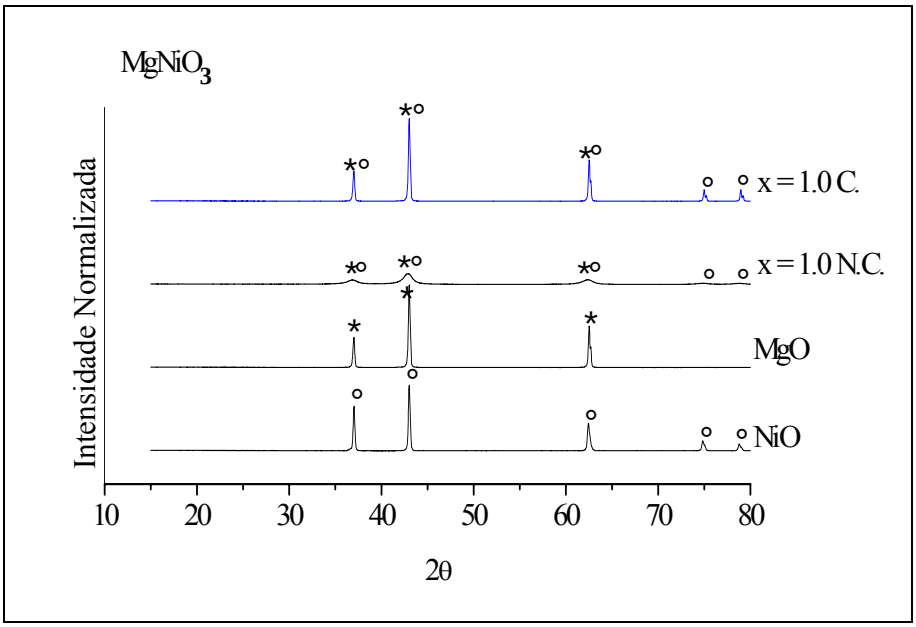

Figura 15: Difratogramas de raios-X para os adsorventes:
° NiO - óxido de níquel, * MgO - óxido de magnésio,
(N.C) $MgNiO_3$ - óxido de magnésio e níquel não-calcinado,
(C) $MgNiO_3$ - óxido de magnésio e níquel calcinada a 900ºC

A Figura 16 mostra que o $LaNiO_3$ calcinado a 900°C é semelhante ao encontrado na literatura (MELO et al, 2007) confirmando a formação da perovsquita, ou seja, $LaNiO_3$ (x = 0,0).

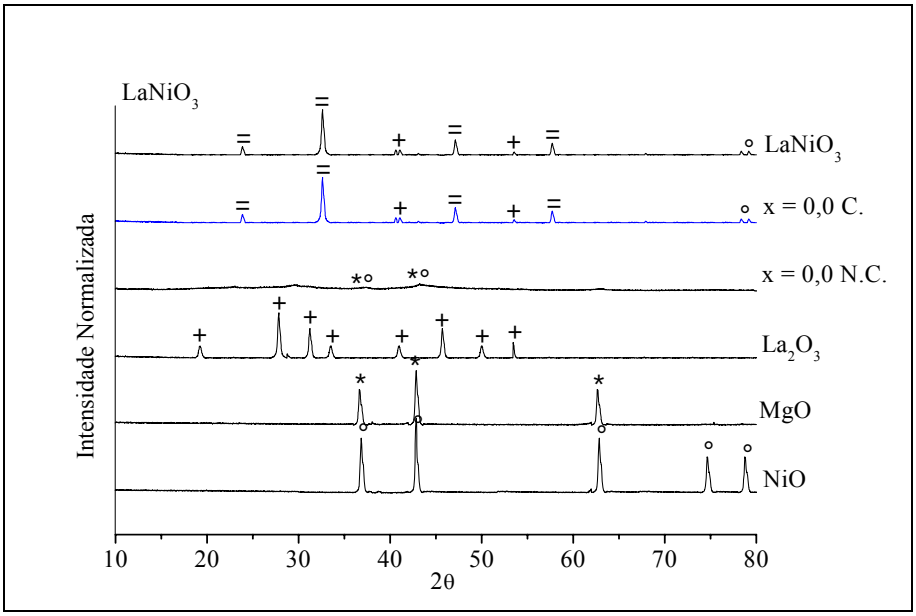

Figura 16: Difratogramas de raios-X para os adsorbentes:
° NiO - óxido de níquel; * MgO - óxido de magnésio;
+ La_2O_3 - óxido de lantânio (JCPDS 83-1355),
(N.C) $LaNiO_3$ - óxido de lantânio e níquel
(C) $LaNiO_3$ - óxido de lantânio e níquel calcinado a 900 ºC,
= $LaNiO_3$ - óxido de lantânio e níquel (JCPDS 88-0633)

Na Figura 17, entende-se que a perovsquita $La_{0,25}$ $Mg_{0,75}$ NiO_3 foi formada após a etapa de síntese. A presença destes picos característicos indica que a incorporação de 75% em massa de magnésio não comprometeu a estrutura da perovsquita.

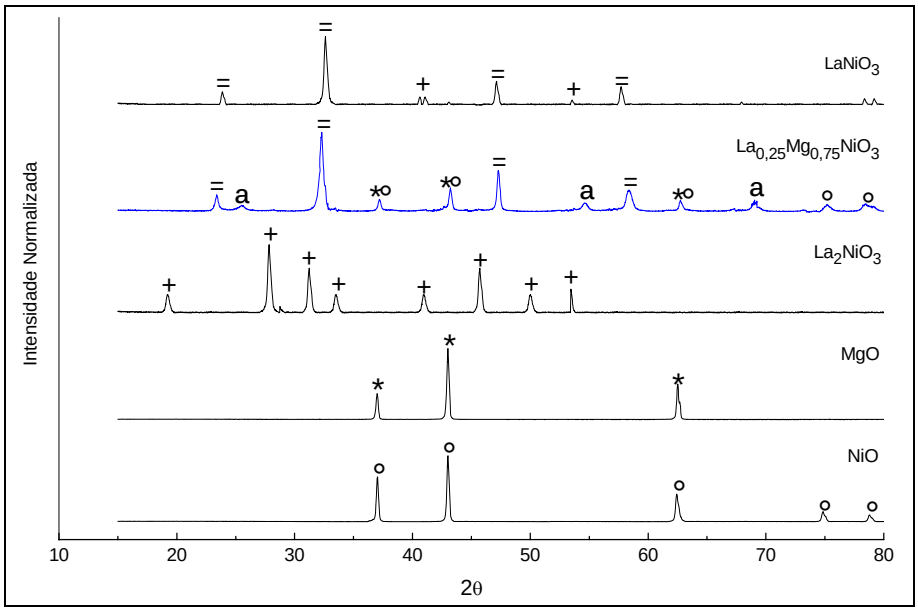

Figura 17: Difratogramas de raios-X para os adsorbentes:
° NiO - óxido de níquel, * MgO - óxido de magnésio,
+ La_2O_3 - óxido de lantênio,
(azul) La $_{0,25}$Mg $_{0,75}$$NiO_3$ – óxido de lantênio, magnésio e níquel,
= $LaNiO_3$- óxido de lantânio e níquel (JCPDS 88-0633)

Nas Figuras 18 e 19 observam-se picos ainda em formação, para o $La_{0,5}Mg_{0,5}NiO_3$ e para o $La_{0,75}Mg_{0,25}NiO_3$ não caracterizando a estrutura tipo perovsquita sintetizada;

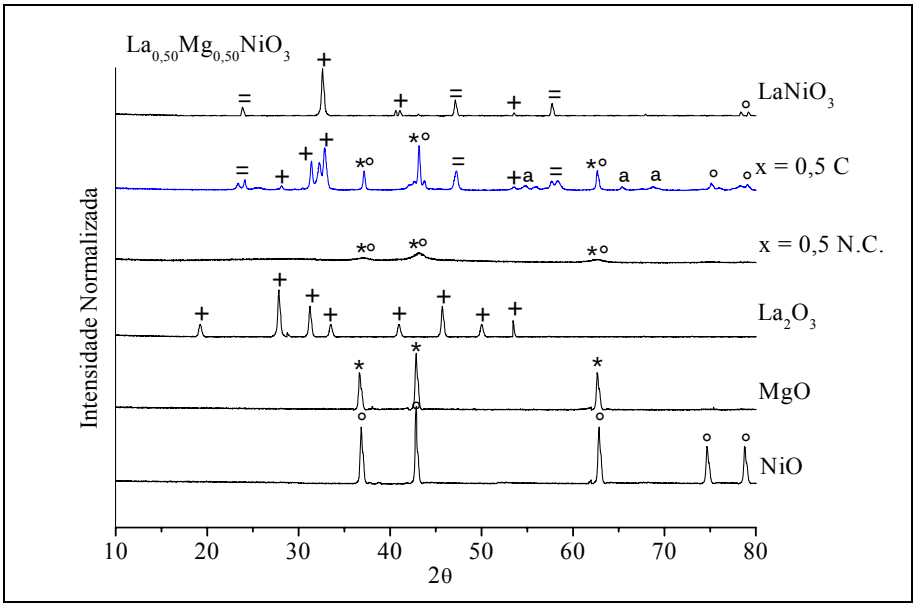

Figura 18: Difratogramas de raios-X para os adsorbentes:
° NiO - óxido de níquel, * MgO - óxido magnésio, + La_2O_3 - óxido de lantânio,
(N.C) La $_{0,5}Mg_{0,5}NiO_3$ - óxido de lantânio, magnésio e níquel não-calcinada,
(C) La $_{0,5}Mg_{0,5}NiO_3$ - calcinada a 900ºC, = $LaNiO_3$- (JCPDS 88-0633)

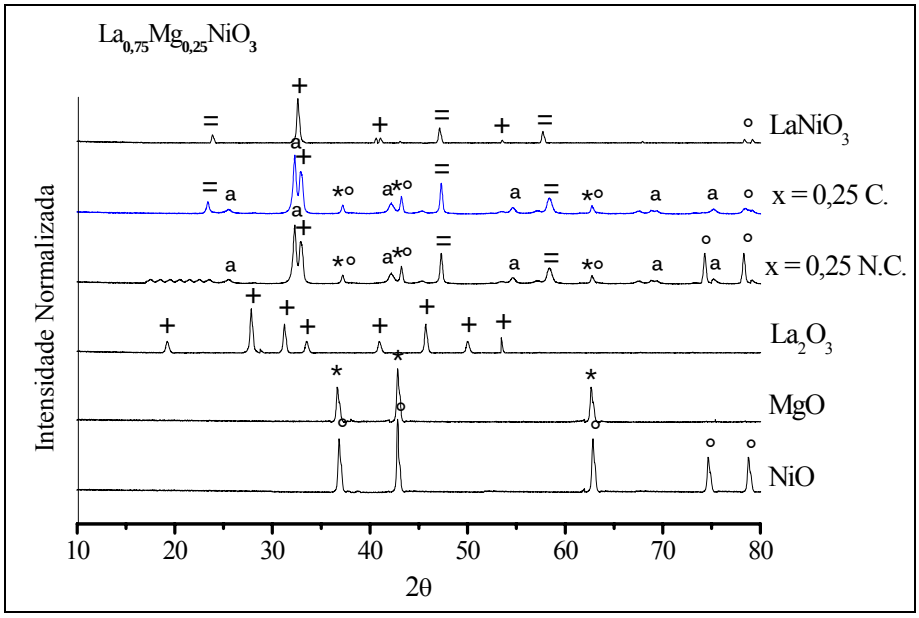

Figura 19: Difratogramas de raios-X para os adsorventes:
° NiO - óxido de níquel, * MgO - óxido de magnésio,
+ La_2O_3 - óxido de lantânio,
(N.C) La $_{0,75}$ Mg $_{0,25}NiO_3$ - óxido de lantânio, magnésio e níquel não-calcinada,
(C) La $_{0,75}$ Mg $_{0,25}$ NiO_3 - óxido de lantânio, magnésio e níquel calcinada a 900ºC,
=$LaNiO_3$ - óxido de lantânio e níquel (JCPDS 88-0633)

Na Figura 20 pode ser observado o difratograma das estruturas perovsquitas sintetizadas e caracterizadas, onde em azul está a estrutura que apresentou melhor cristalinidade, com melhor intensidade de picos na região onde 2θ = 24,7; 32,4; 48,3; 58,6 e 69,7.

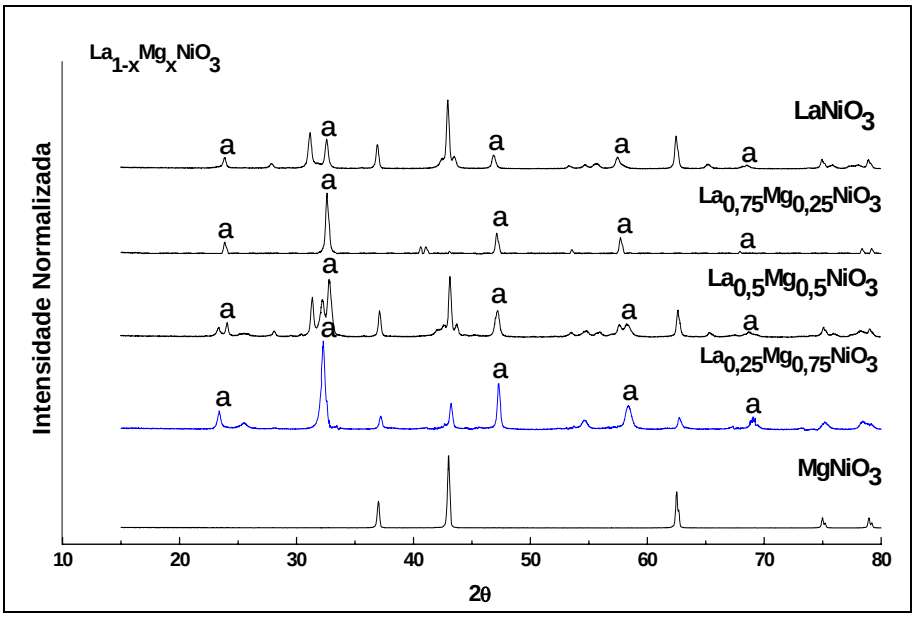

Figura 20: Difratogramas de raios-X para os adsorventes:
$MgNiO_3$ - óxido de magnésio e níquel,
(azul) $La_{0,25}Mg_{0,75}NiO_3$ - óxido de lantânio, magnésio e níquel,
$La_{0,5}Mg_{0,5}NiO_3$ - óxido de lantânio, magnésio e níquel,
$La_{0,75}Mg_{0,25}NiO_3$ - óxido de lantânio, magnésio e níquel,
$LaNiO_3$- óxido de lantânio e níquel

4.1.3 Caracterização textural, Adsorção-dessorção de nitrogênio (método BET)

Através da técnica de adsorção-dessorção de nitrogênio pelo método de BET, foram determinadas as áreas superficiais específicas dos adsorventes.

As Tabelas 11 e 12 apresentam os resultados da área superficial externa dos adsorventes preparados nesse trabalho, pelo método de Pechini modificado com metal (Mg) e o resultado obtido na literatura utilizando o mesmo método (GARCIA, J.S., 2003).

A Tabela 11 mostra os resultados obtidos por Adsorção-dessorção de nitrogênio para os adsorventes preparados neste trabalho, $LaNiO_3$, $La_{0,75}Mg_{0,25}NiO_3$, $La_{0,5}Mg_{0,5}NiO_3$, $La_{0,75}Mg_{0,25}NiO_3$, e $MgNiO_3$.

Tabela 11: Adsorção- dessorção de N_2 pelo método de BET.

Amostra	Área total BET (m^2/g)	Area superf.Ext. (m^2/g)	Diâmetro poroso BJH (Å)
$MgNiO_3$ Calcinado	14,65	11,78	48,39
$MgNiO_3$ Não-calcinado	14,51	39,76	27,82
$La_{0,75}Mg0_{0,25}NiO_3$ Calcinado	15,37	15,36	18,48
$La_{0,75}Mg0_{0,25}NiO_3$ Não-calcinado	28,49	28.49	48,17
$La_{0,5}Mg_{0,5}NiO_3$ Calcinado	14,31	14,31	18,47
$La_{0,5}Mg_{0,5}NiO_3$ Não-calcinado	43,91	15,37	36,46
$La_{0,25}Mg_{0,75}NiO_3$ Calcinado	**15,52**	**15,52**	**55,19**
$La_{0,25}Mg_{0,75}NiO_3$Não-calcinado	6.43	13,57	37,48
$LaNiO_3$ Calcinado	19,79	18,80	59,72
$LaNiO_3$Não-calcinado	11,68	4,92	35,66

O resultado da área superficial especifica para o óxido de lantânio puro apresentou um valor de 20 m^2/g preparado por precipitação (REVISTA MATÉRIA, 2007) bem próximo ao valor apresentado pela estrutura sintetizada no presente trabalho que foi de 19,79 m^2/g, como mostra a Tabela 11.

Entretanto, a adição de pequenas quantidades de magnésio (La/Mg = 20 e 10) conduziu a uma diminuição nos valores de área superficial específica (8 e 13 m2 .g-1). Estes resultados diferem daqueles obtidos por (IVANOVA, 2005) que observou que a adição de magnésio ao óxido de lantânio causava um aumento da área superficial específica. Este fato pode ser explicado considerando-se que foram empregados, nos dois trabalhos, diferentes materiais de partida e distintos métodos de preparação. Esses parâmetros desempenham um papel relevante em determinar as características estruturais e texturais dos sólidos.

É conhecido (ARAMENDÍA, 2003; HANEY, 1956; NATIJEVIC, 1978) que essas características dependem da natureza e da concentração das imperfeições da rede, tais como defeitos pontuais, defeitos em linha ou impurezas. Esses defeitos podem ser gerados durante a preparação do sólido, durante as etapas de envelhecimento ou tratamento térmico, que

convertem um precipitado amorfo em um sólido cristalino. Na preparação de óxidos metálicos, vários fatores podem afetar o produto final, tais como a concentração do íon metálico, o pH, o tempo de envelhecimento, a natureza dos íons presentes e outras transformações topo químicas. (NATIJEVIC, 1978)

Esses resultados mostram que o magnésio provoca uma diminuição da área superficial específica, mas causa um aumento desse parâmetro quando combinado ao níquel, sugerindo uma ação sinérgica entre os metais. Esses efeitos podem ser associados a uma variação do tamanho de partícula dos sólidos. Dessa forma, pode-se sugerir que a presença de magnésio, em pequenas quantidades, conduz a um aumento do tamanho de partícula do óxido de lantânio, mas, em presença do níquel, causa uma diminuição desse parâmetro. (IVANOVA, 2005)

A Tabela 12 mostra que a área superficial externa obtida através do método de Pechini modificado foi de 15,52 m^2g^{-1}, aproximadamente 14,0 vezes maior do que à área obtida através do mesmo método de síntese feita por GARCIA, J.S, 2003 que foi de 1,38 m^2g^{-1}.

Tabela 12: Área superficial externa dos adsorventes (BET).

Adsorvente	Área superficial (m^2g^{-1})	
	Pechini calcinado (900°C)	Co-precipitado Calcinado (800°C)
$LaNiO_3$	19,79; 1,38[(a)]	6,45
$La_{0,25}Mg_{0,75}NiO_3$	15,52	---------
$MgNiO_3$	14,65	---------

([a]) GARCIA, J.S., 2003 (método citrato, calcinado a 800°C)

Possivelmente essa diferença ocorreu pelo fato de se usar uma temperatura menor (100ºC a menos), visto que no presente trabalho os adsorventes foram calcinados a uma temperatura de 900° C e de acordo com (GARCIA, J.S, 2003), sua calcinação foi a 800°C, demonstrando assim, uma importância efetiva da temperatura de calcinação para a preparação do adsorvente.

4.1.4 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

As curvas termogravimétricas dos adsorventes $LaNiO_3$, $La_{0,75}Mg_{0,25}NiO_3$, $La_{0,5}Mg_{0,5}NiO_3$, $La_{0,75}Mg_{0,25}NiO_3$ e $MgNiO_3$ são mostradas nas Figuras 21 a 25. Tais curvas foram obtidas para se determinar a faixa de temperatura mais adequada para calcinação dos materiais visando á obtenção da fase perovsquita.

A curva termogravimétrica (TG/DTG) do $LaNiO_3$ Figura 21, apresentou quatro patamares de perda de massa. A primeira etapa, entre 25 e 100º C, que está associada com a umidade (água de hidratação) e as outras três, podem ser atribuídas à eliminação de outras substâncias voláteis adsorvidos no sólido:

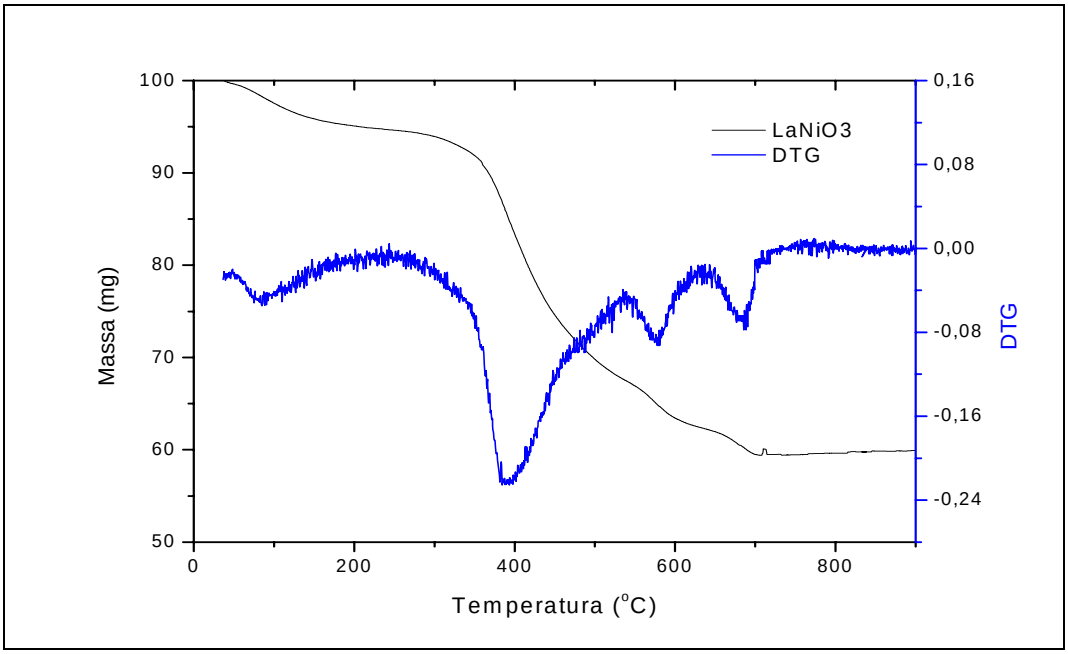

Figura 21: Curvas de análise termogravimétrica (TG) e termodiferencial (DTG) para o adsorvente $LaNiO_3$

As Figuras 22 a 25 apresentam os resultados de análise termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (DTA) dos adsorventes $LaMgNiO_3$, $La_{0,25}Mg_{0,75}NiO_3$, $La_{0,5}Mg_{0,5}NiO_3$, $La_{0,75}Mg_{0,25}NiO_3$ e $MgNiO_3$. Em todos os casos, observa-se um pico endotérmico a temperaturas inferiores a 100 ^oC, atribuído à saída de água e de outras substâncias voláteis adsorvidos no sólido, e está de acordo com trabalho desenvolvido por IVANOVA, 2005 e REVISTA METÉRIA, 2007).

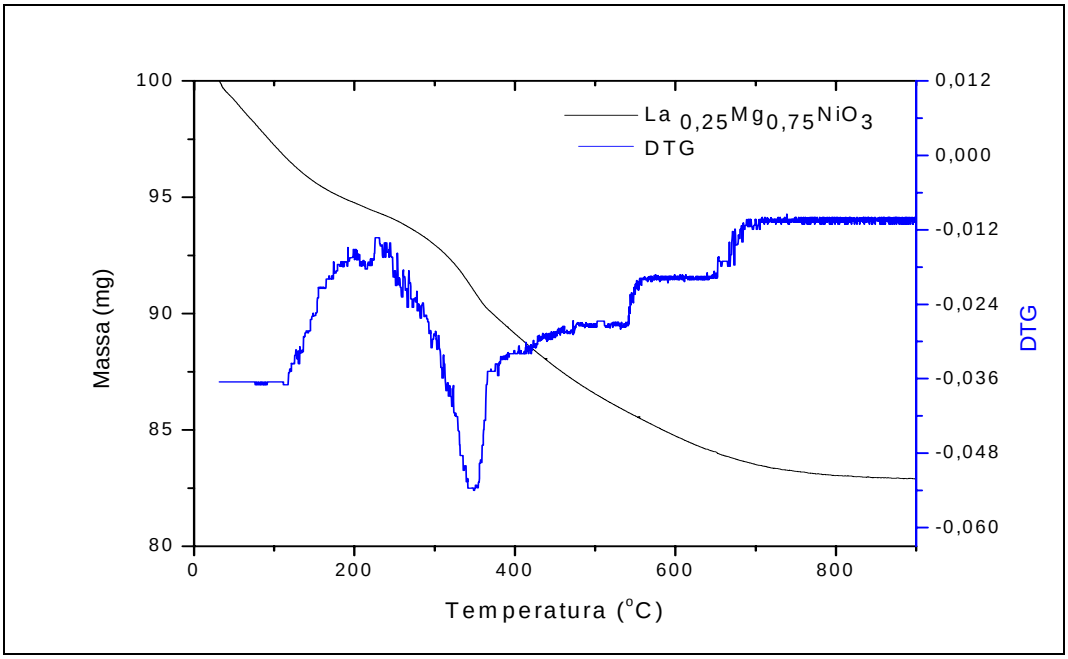

Figura 22: Curvas de análise termogravimétrica (TG) e termodiferencial (DTG) para o adsorvente $La_{0,25}Mg_{0,75}NiO_3$

Pode-se observar nas Figuras de 22 a 24 que a adição de magnésio ao hidróxido de lantânio não alterou o perfil das curvas térmicas, indicando que o processo de formação do óxido correspondente não foi afetado pelo dopante. Entretanto, nota-se que o pico na faixa de 380 a 400 ^oC se tornou mais intenso nas curvas dos materiais contendo magnésio, principalmente no adsorvente $La_{0,5}Mg_{0,5}NiO_3$ (Figura 23) o que pode ser atribuído à uma maior desidratação do óxido de magnésio que nos outros adsorventes com magnésio, e também ocorre nessa faixa de temperatura. (IVANOVA, 2005)

A adição de pequenas quantidades de magnésio causa o deslocamento desse pico para temperaturas mais baixas, indicando que a presença desse dopante facilita os processos de desidratação para formar os óxidos correspondentes. Entretanto, aumentando-se a quantidade desse dopante (magnésio), não são observados deslocamentos desse pico. (IVANOVA, 2005)

Uma segunda perda, agora de massa (proveniente da decomposição do acetato de magnésio) é observada na faixa de temperatura entre 350 – 700°C e acima de 700ºC uma posterior eliminação de compostos formados.

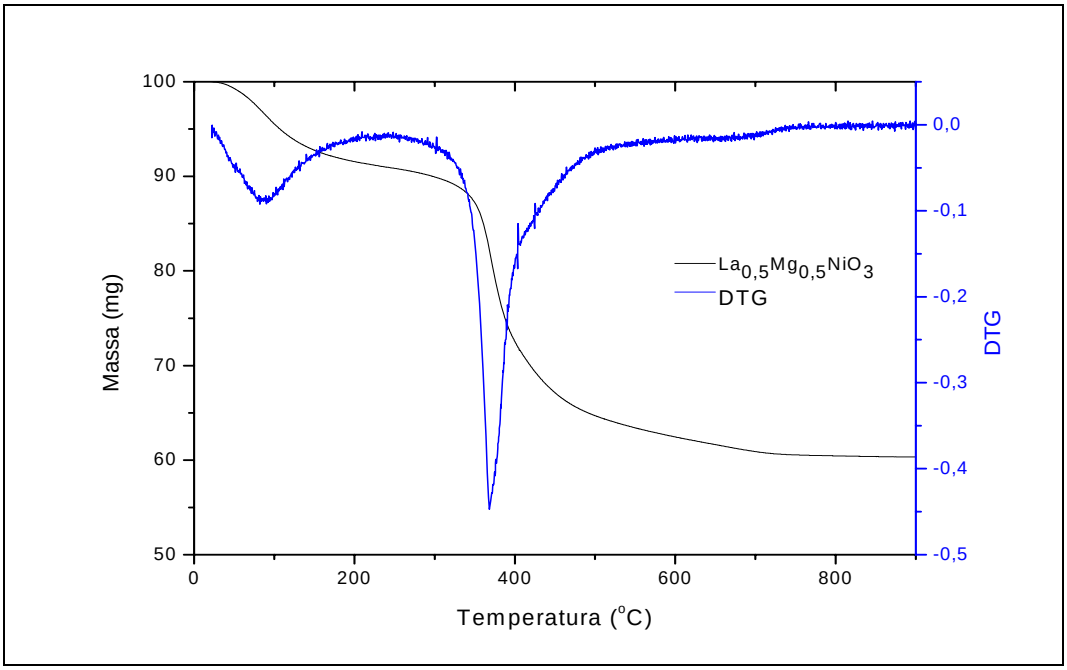

Figura 23: Curvas de análise termogravimétrica (TG) e termodiferencial (DTG) para o adsorvente $La_{0,5}Mg_{0,5}NiO_3$

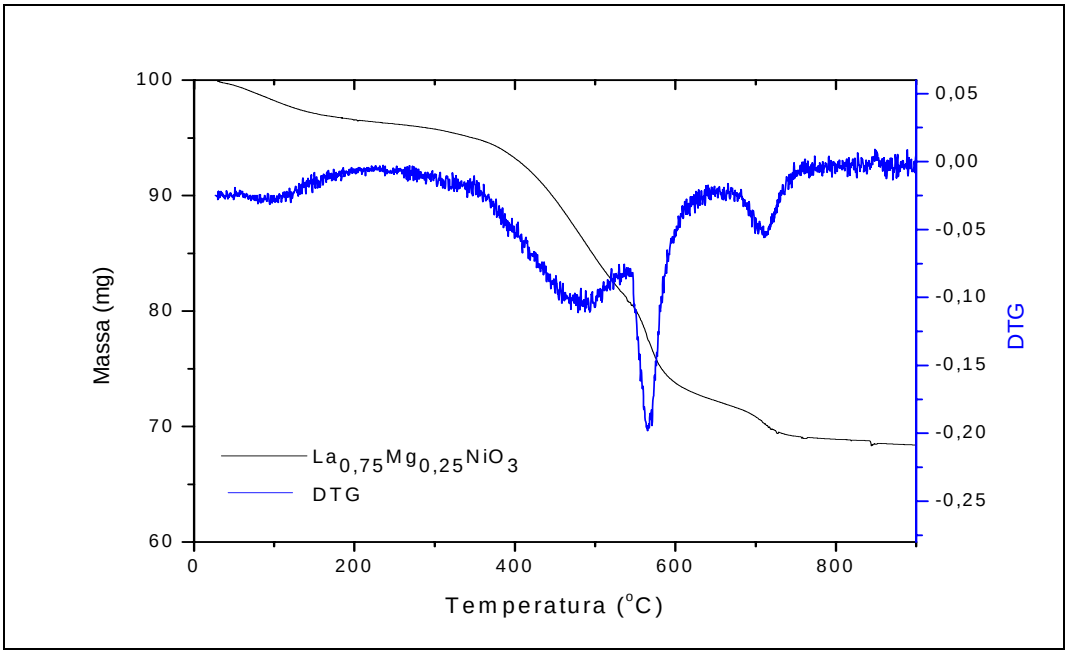

Figura 24: Curvas de análise termogravimétrica (TG) e termodiferencial (DTG) para o adsorvente $La_{0,75}Mg_{0,25}NiO_3$

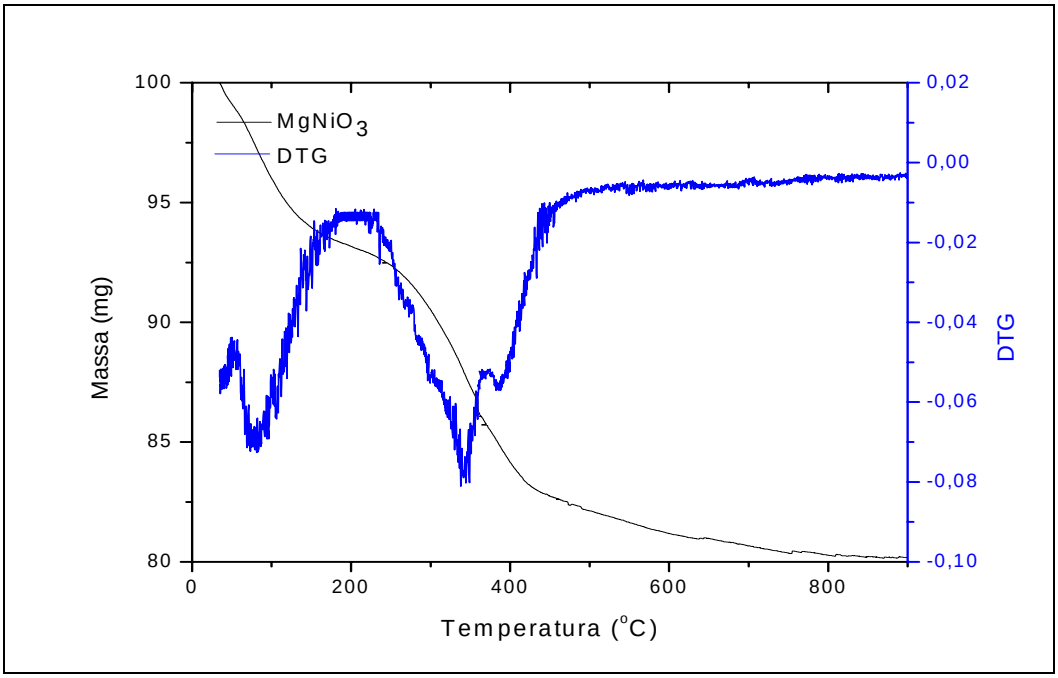

Figura 25: Curvas de análise termogravimétrica (TG) e termodiferencial (DTG) para o adsorvente $MgNiO_3$

4.1.5 Estudo cinético

A Figura 26 mostra os perfis de concentração da acidez naftênica para a fase líquida, para os adsorventes $LaNiO_3$, $La_{0,75}Mg_{0,25}NiO_3$, $La_{0,5}Mg_{0,5}NiO_3$, $La_{0,25}Mg_{0,75}NiO_3$ e $MgNiO_3$.

Na Figura 26 observa-se que a concentração do ácido dodecanóico diminui com o tempo. O adsorvente com estrutura perovsquita, $La_{0,25}Mg_{0,75}NiO_3$ apresentou o melhor resultado com uma concentração final de ≈ 2,0 g de ácido / g de adsorvente. Este adsorvente apresentou uma área superficial (BET) maior, em relação a $La_{0,5}Mg_{0,5}NiO_3$ e $La_{0,75}Mg_{0,25}NiO_3$, com incorporação de 75% de magnésio em massa, sem comprometimento da estrutura do material adsorvente.

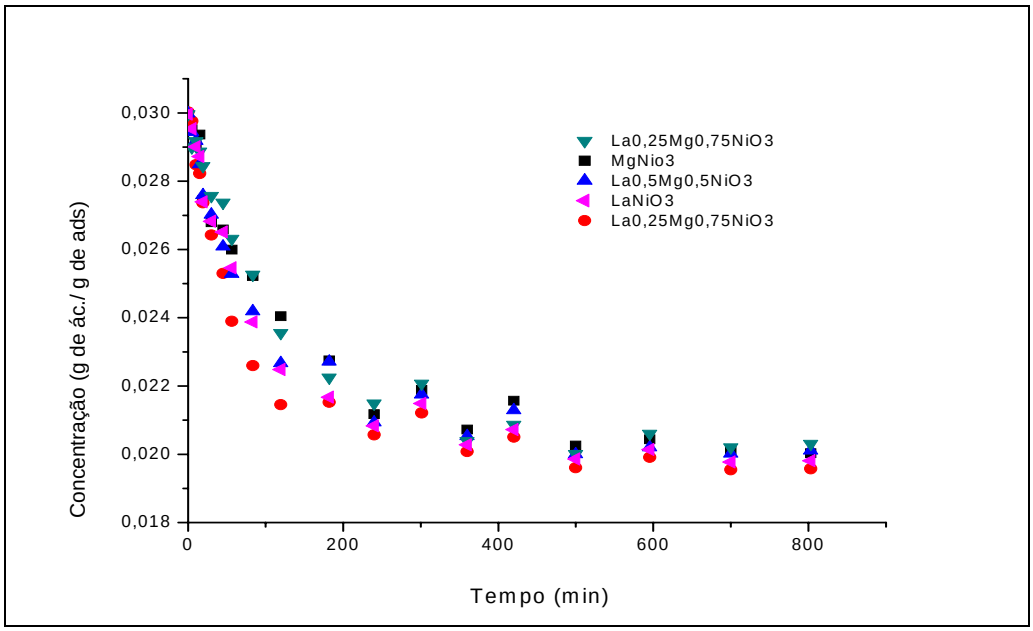

Figura 26: Cinética de adsorção da acidez naftênica, para os adsorbentes: $LaNiO_3$, $La_{0,75}Mg_{0,25}NiO_3$, $La_{0,5}Mg_{0,5}NiO_3$, $La_{0,25}Mg_{0,75}NiO_3$ e $MgNiO_3$, em fase líquida.

A Figura 27 mostra as capacidades cinéticas de adsorção da acidez naftênica empregando a mistura ácido dodecanóico/n-dodecano para o adsorvente $La_{0,25}Mg_{0,75}NiO_3$ foi de 0,68 g ácido/g adsorvente , em fase sólida. Valores comparados com (SILVA, 2007) que observou a capacidade de adsorção do MCM-41 ficando em torno de 0,62 g ácido/g adsorvente, enquanto que a capacidade de adsorção do MgMCM-41 em torno de 0,97 g ácido/g adsorvente.

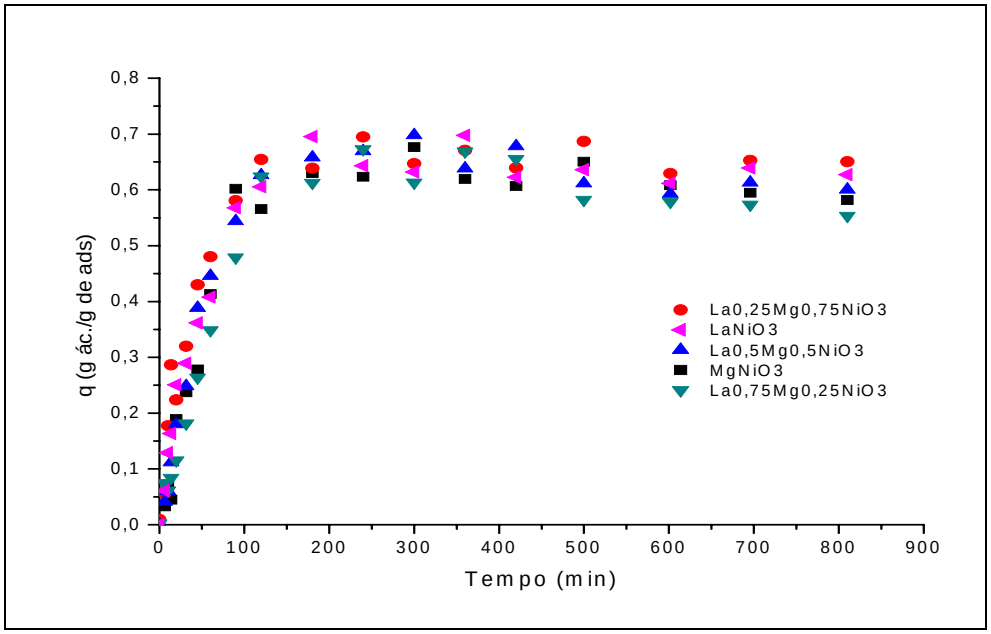

Figura 27: Cinética de adsorção da acidez naftênica, para os adsorventes $LaNiO_3$, $La_{0,75}Mg_{0,25}NiO_3$, $La_{0,5}Mg_{0,5}NiO_3$, $La_{0,25}Mg_{0,75}NiO_3$ e $MgNiO_3$, em fase sólida.

Nas Figura 28 e 29 observa-se um rendimento de 38% de remoção da mistura de ácido dodecanóico/n-dodecano para adsorvente La $_{0,25}$ Mg $_{0,75}$ NiO_3. Rendimento esse bem próximo ao rendimento conseguido por Silva em 2007 para os adsorventes MCM-41 e MgMCM-4, que foram de 28% e 42,67%, respectivamente.

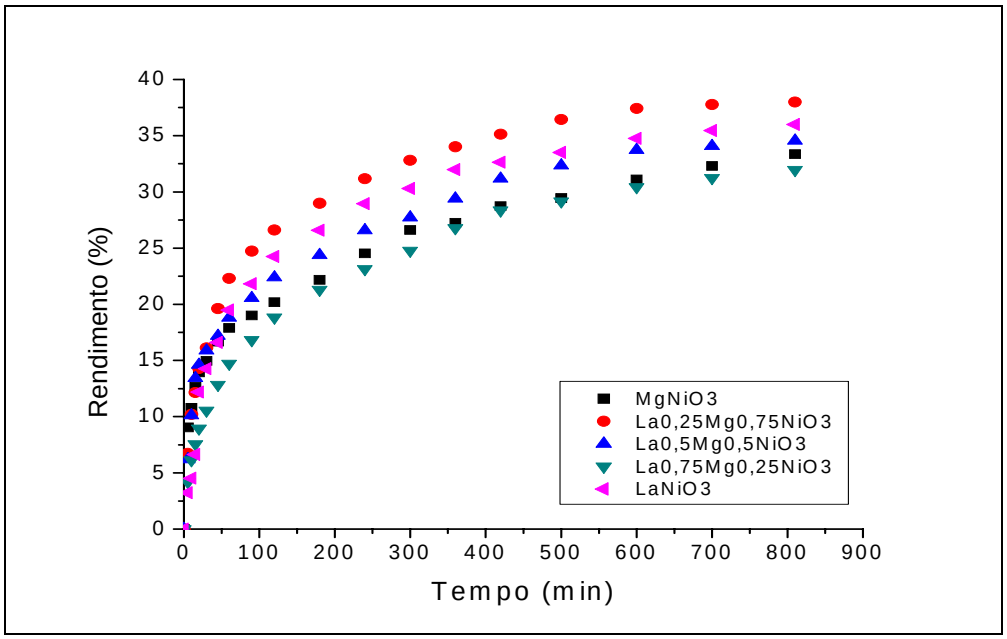

Figura 28: Rendimento para os adsorventes, $LaNiO_3$, $La_{0,75}Mg_{0,25}NiO_3$, $La_{0,5}Mg_{0,5}NiO_3$, $La_{0,25}Mg_{0,75}NiO_3$ e $MgNiO_3$.

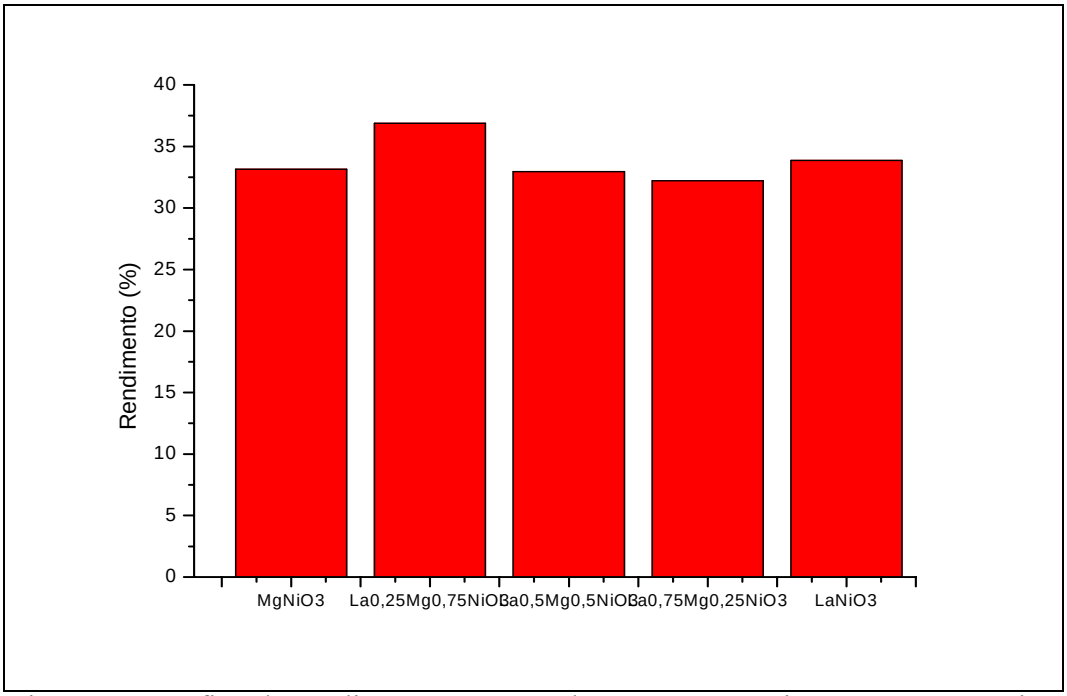

Figura 29: Gráfico do rendimento para os adsorventes, $MgNiO_3$, $La_{0,25}Mg_{0,75}NiO_3$, $La_{0,5}Mg_{0,5}NiO_3$, $La_{0,75}Mg_{0,25}NiO_3$ e $LaNiO_3$

4.1.6 Estudos de equilíbrio de adsorção

O valor da isoterma de equilíbrio de adsorção foi abtida a partir dos testes cinéticos (adsorbato em fase líquida), realizados com o adsorvente $La_{0,25}$ $Mg_{0,75}NiO_3$, o qual apresentou maior rendimento entre os adsorventes preparados, cerca de 38% de remoção. As concentrações iniciais utilizadas foram de 0,3%; 0,6%; 1,2%; 1,8%; 3,0%; e 5,0% de ácido dodecanóico ($C_{12}H_{24}O_2$) a partir do ácido láurico ($H_3C(CH_2)_{10}COOH$). Os valores foram obtidos a partir das Figuras 26 e 27.

A Figura 30 apresenta a isoterma de equilíbrio de adsorção para o MCM-41 e para o $La_{0,25}$ $Mg_{0,75}NiO_3$. A capacidade máxima de adsorção do $La_{0,25}$ $Mg_{0,75}NiO_3$ foi de 0,68 g ácido/g adsorvente (para este material não se empregou a concentração de 7,0%). Este dado revela que a incorporação do magnésio a estrutura do $La_{0,25}$ $Mg_{0,75}NiO_3$.

A isoterma de equilíbrio de adsorção obtida a partir dos testes cinéticos (adsorbato em fase líquida) para $La_{0,25}$ $Mg_{0,75}NiO_3$, apresenta comportamento do tipo III, característico de materiais mesoporosos, os quais apresentam diâmetros de poros maiores que os diâmetros das moléculas de adsorbato.

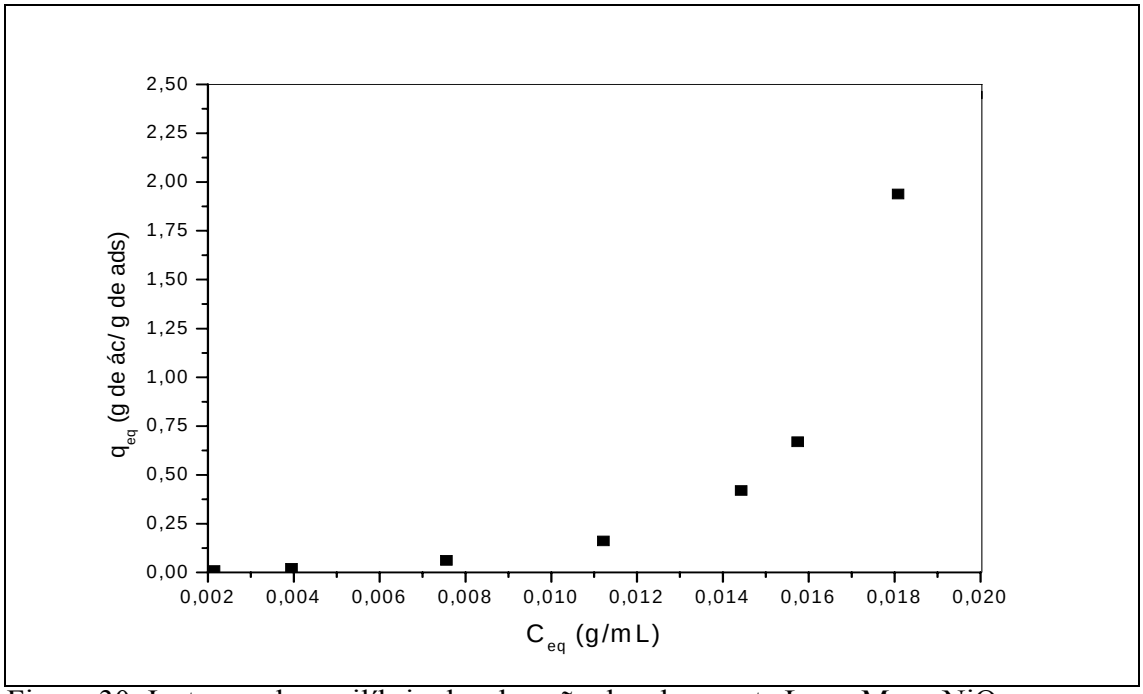

Figura 30: Isoterma de equilíbrio de adsorção do adsorvente $La_{0,25}$ $Mg_{0,75}NiO_3$

Nas Figuras 31 e 32 são apresentadas as curvas cinéticas de adsorção da mistura ácido dodecanóico/n-dodecano empregando o adsorvente $La_{0,25}$ $Mg_{0,75}NiO_3$. Observa-se que a concentração final de saturação foi de C_s=0,022 g / mL e que a capacidade de adsorção do $La_{0,25}$ $Mg_{0,75}NiO_3$ ficou em torno de 0,68 g ácido/g adsorvente. Trabalhos realizados por SILVA, (2007) mostraram valores de C_s e da capacidade de adsorção máxima (q) para os adsorventes MCM-41 e MgMCM-41 de, 0,026 g/ mL e 0,123 g/ mL, e 0,62g de ácido/g de adsorvente e 1,48 g de ácido/g de adsorvente, respectivamente. Estes dados revelam que a incorporação do magnésio àestrutura do MCM-41 na razão de Si/Mg = 20 aumenta por um fator de 2,4 a capacidade máxima de adsorção deste material. mesoporoso.

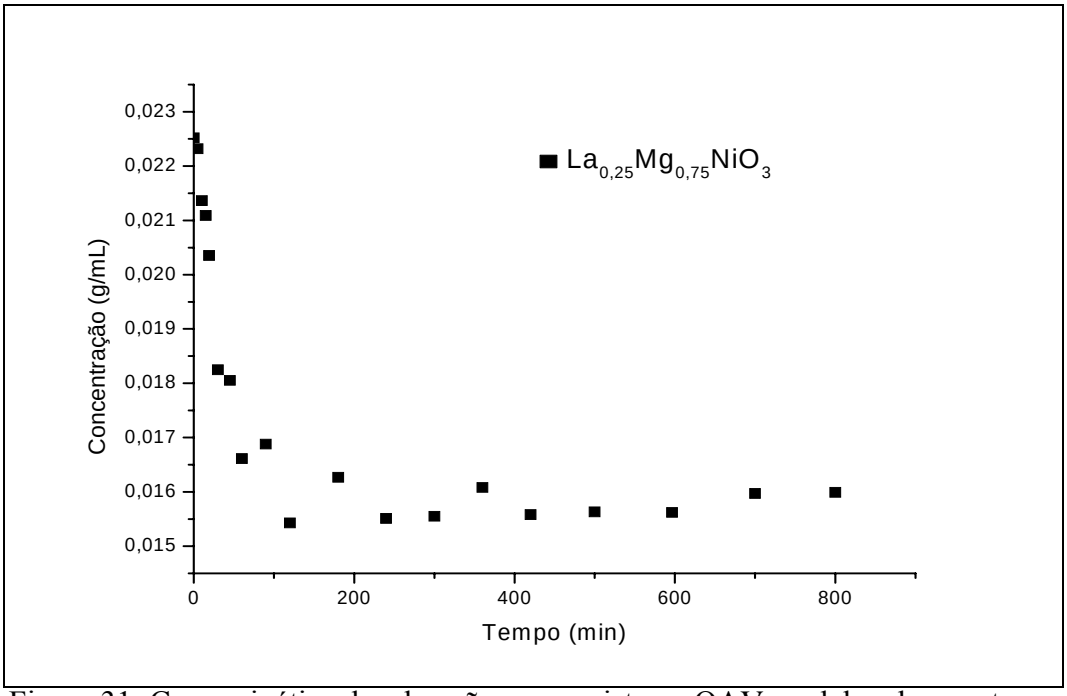

Figura 31: Curva cinética de adsorção para o sistema QAV modelo adsorvente $La_{0,25}Mg_{0,75}NiO_3$.

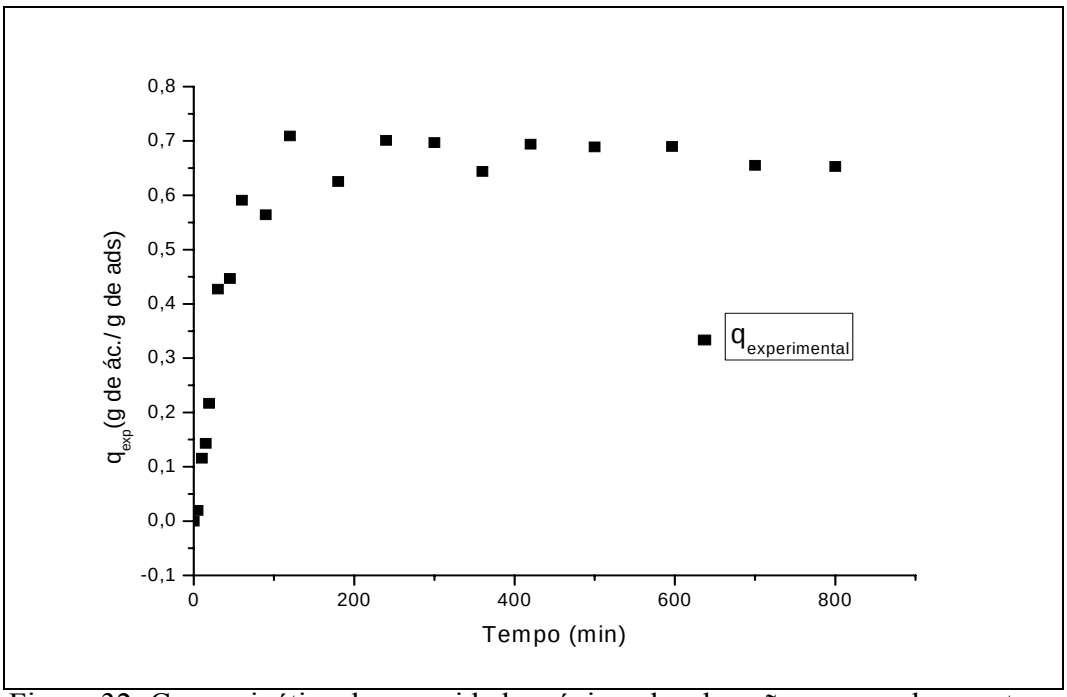

Figura 32: Curva cinética da capacidade máxima de adsorção para o adsorvente $La_{0,25}Mg_{0,75}NiO_3$

4.2 Modelagem matemática

A seguir são apresentados os resultados obtidos na modelagem matemática da cinética e do equilíbrio de adsorção da acidez do ácido n-dodecanóico no adsorvente $La_{0,25}Mg_{0,75}NiO_3$. Verificou-se um bom ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos e de equilíbrio propostos, fazendo-se uso do programa MATLAB 7.3 como mostra os apêndices A e B.

4.2.1 Modelagem matemática do equilíbrio de adsorção

Através da Equação 36 foram encontrados os valores da capacidade máxima de remoção do ácido naftênico (q_s), o parâmetro de afinidade entre o adsorbato e a superfície do adsorvente (b), Concentração de saturação do sólido adsorvente (C_s). Estes valores estão relacionados na Tabela 13 e foram comparados com os resultados apresentados por Silva (2007).

Tabela 13: Parâmetros obtidos a partir do modelo de BET para o equilíbrio de adsorção.

Adsorvente	q_s ($g_{ác.}/g_{ads}$)	b	$Cs(g_{ác.}/mL)$	Ajuste (R^2)
$La_{0,25}Mg_{0,75}NiO_3$	1,7671	0,0428	0,0216	0,99565

Os parâmetros obtidos pelo ajuste são consistentes. Como já explicado antes o parâmetro q_s é a concentração do ácido na fase sólida ocorrendo na monocamada, para o $La_{0,25}Mg_{0,75}NiO_3$ é maior do que o valor da capacidade máxima de adsorção do material, contradizendo resultados encontrados por Silva, (2007), cujos valores de q_s foram menores do que os valores da capacidade máxima de adsorção. Tal comportamento pode ser explicado pela modelagem matemática, onde existe uma distinção em relação à proposta por Silva, (2007), no qual além de ser mais simples no sentido de ter um menor número de parâmetros de entrada, a modelagem do presente trabalho considerou uma isoterma do tipo III e não do tipo IV.

Este comportamento também deveria ser esperado se fosse levado em consideração o valor do parâmetro b, o qual é uma medida do grau de afinidade entre o adsorbato e a superfície do adsorvente, isto é, na monocamada.

O ajuste entre o modelo e os dados experimentais foi bastante satisfatório, tendo apresentado uma correlação linear de 99,6%, visto que o ajustamento apresentado por Silva (2007) foi de 98,82%.

A Figura 33 mostra que o modelo da força linear motriz para o equilíbrio de adsorção do $La_{0,25}Mg_{0,75}NiO_3$ e a curva de equilíbrio de adsorção do ácido dodecanóico com o adsorvente $La_{0,25}Mg_{0,75}NiO_3$ são semelhantes, em outras palavras o modelo se aproximou de maneira satisfatória à curva de equilíbrio de adsorção.

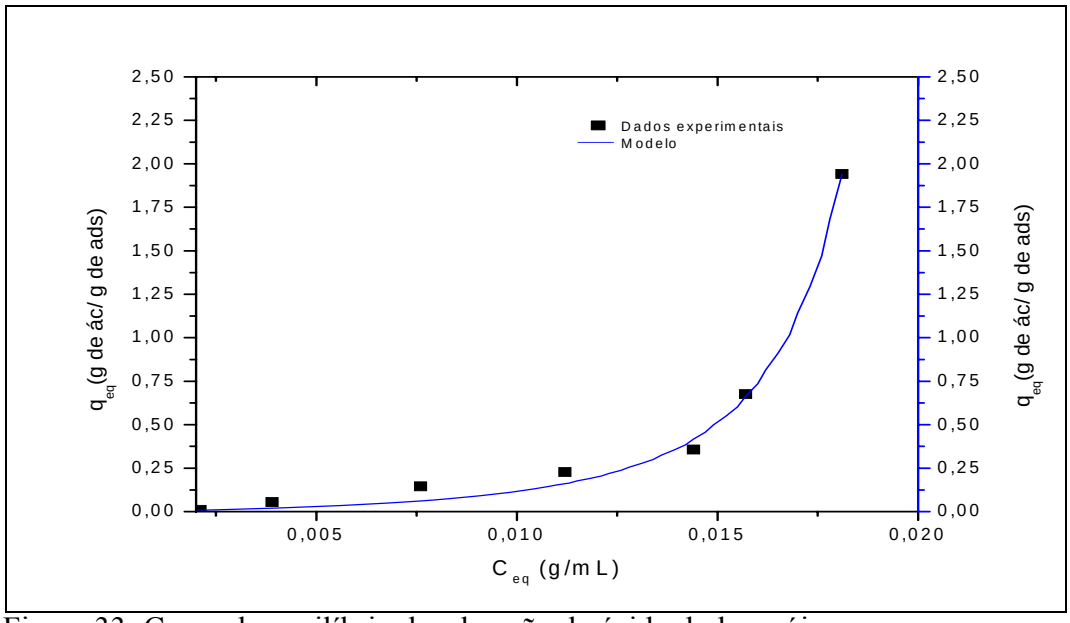

Figura 33: Curva de equilíbrio de adsorção do ácido dodecanóico com o adsorvente $La_{0,25}Mg_{0,75}NiO_3$ versus o modelo da força linear motriz

4.2.2 Modelagem matemática da cinética de adsorção

Os gráficos obtidos do modelo junto com os dados experimentais foram plotados nas Figuras 34 e 35 para o adsorvente $La_{0,25}Mg_{0,75}NiO_3$. O coeficiente global de transferência de massa $2{,}38.10^{-6}$ cm/s foi obtido da aplicação do modelo da força motriz linear para a cinética de adsorção do ácido n-dodecanóico em n-dodecano com o adsorvente $La_{0,25}Mg_{0,75}NiO_3$ e comparados com os resultados de Silva (2007) que foram $3{,}53.10^{-6}$ cm/s e $2{,}12.10^{-6}$ cm/s, para o MCM-41 e MgMCM-41, respectivamente. Pode-se observar que os valores estão dentro da mesma ordem de grandeza.

Através das Equações 28 e 29 foi encontrado o valor do coeficiente global de transferência de massa, com C_0 = 0,00225g/mL, e os respectivos ajustes do perfil de concentração e da capacidade adsortiva através do modelo de BET para o adsorvente $La_{0,25}\,Mg_{0,75}NiO_3$. Estes valores estão relacionados na Tabela 14.

Tabela 14: Parâmetros obtidos a partir do modelo de BET para o cinética de adsorção.

C_0(g/mL)	k_{La} (s^{-1})	Ajuste (R^2)	
		Perfi de Concentração	Curva da capacidade adsortiva
0,00225	0,0155	0,99922	0,99058

Pelas Figuras 34 e 35 verifica-se que o modelo proposto para a cinética de adsorção satisfaz a curva cinética do ácido dodecanóico com o adsorvente $La_{0,25}\,Mg_{0,75}NiO_3$.

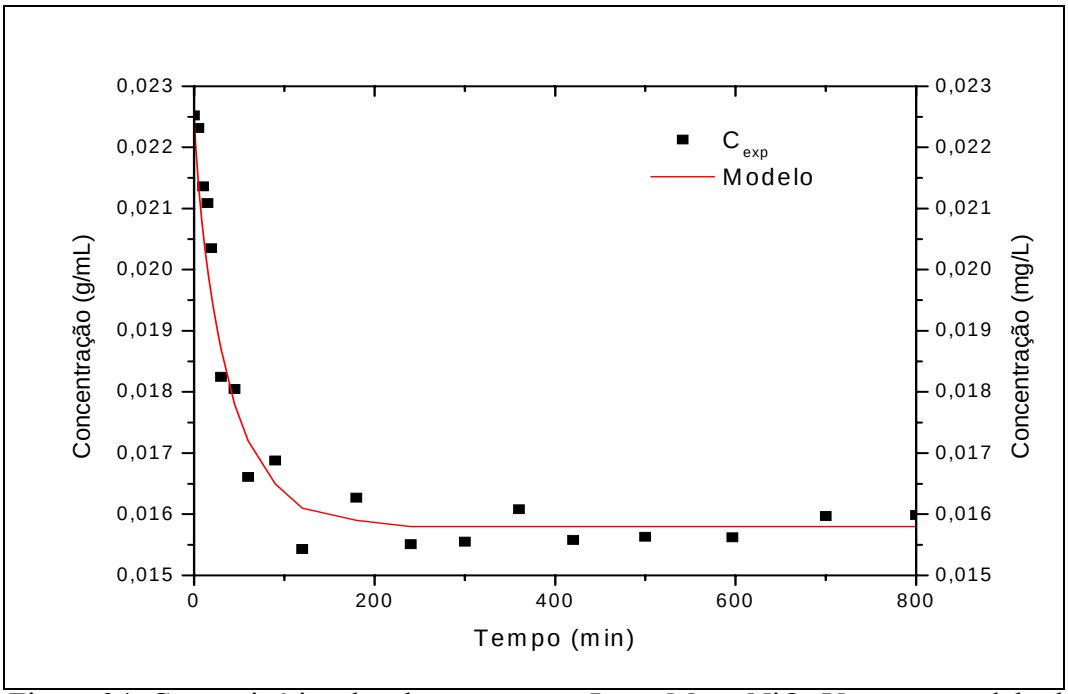

Figura 34: Curva cinética de adsorção para o $La_{0,25}\,Mg_{0,75}NiO_3$ Versus o modelo da força linear motriz

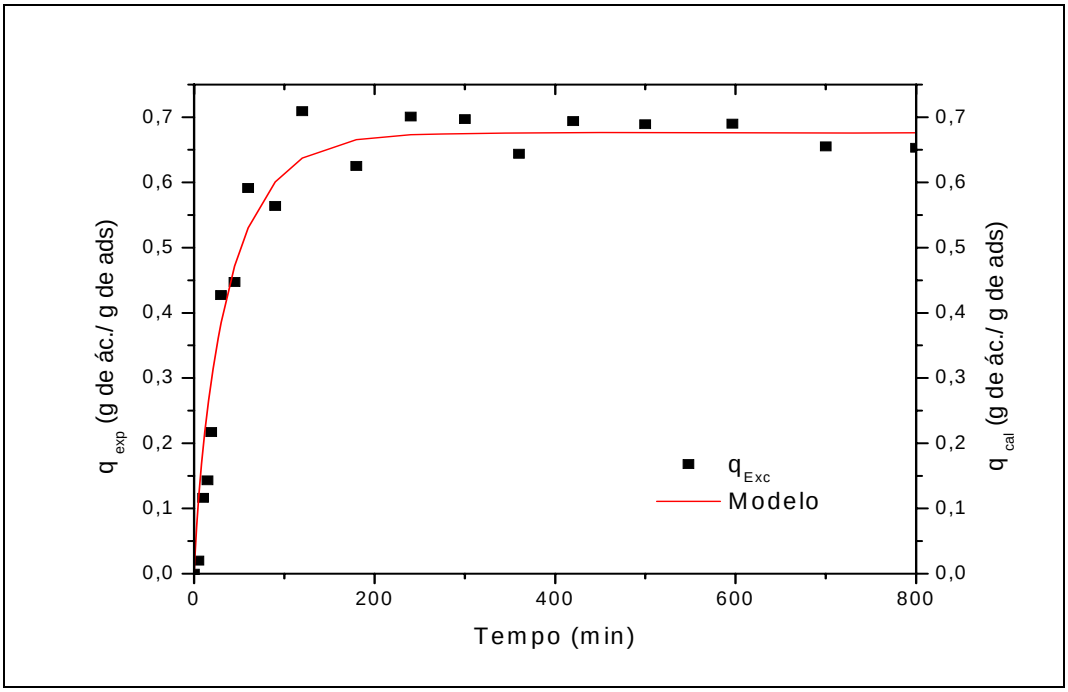

Figura 35: Curva cinética da capacidade de adsorção para o $La_{0,25}Mg_{0,75}NiO_3$ X o modelo da força linear motriz

CAPÍTULO V

5. Conclusões e Sugestões

5.1 Conclusões

Neste trabalho foram sintetizados e caracterizados, adsorventes $La_{1-x}Mg_xNiO_3$ com x variando de (0; 0,25; 0,5; 0,75 e 1) % em massa. Os materiais foram avaliados com relação à capacidade de remoção de ácidos naftênicos, por adsorção, através de estudos cinéticos em sistema de banho finito, utilizando uma mistura modelo de ácido n-dodecanóio/n-dodecano. Um modelo matemático para validação dos resultados experimentais foi proposto, os resultados obtidos levam às seguintes conclusões:

O método de síntese empregado para a obtenção dos adsorventes $LaNiO_3$; $La_{0,75}Mg_{0,25}NiO_3$; $La_{0,5}Mg_{0,5}NiO_3$; $La_{0,25}Mg_{0,75}NiO_3$; $MgNiO_3$, foi eficiente uma vez que o teor de metais incorporados foi próximo ao valor teórico e houve boa organização estrutural;

O adsorvente $La_{0,25}Mg_{0,75}NiO_3$ apresentou uma melhor capacidade de adsorção na remoção do ácido naftênico na mistura modelo ácido dodecanóico /n-dodecano que o $La_{0,75}Mg_{0,25}NiO_3$; $La_{0,5}Mg_{0,5}NiO_3$, indicando a necessidade de se incorporar 75% de magnésio em massa à estrutura desse adsorvente;

A isoterma de equilíbrio de adsorção para o adsorvente $La_{0,25}Mg_{0,75}NiO_3$ apresentou comportamento favorável à remoção do ácido naftênico;

Diante dos estudos realizados nesta pesquisa conclui-se que o adsorvente $La_{0,25}Mg_{0,75}NiO_3$ apresentou resultado satisfatório em comparação com resultados obtidos na literatura tanto no estudo cinético, como no estudo de equilíbrio de adsorção com capacidade máxima de adsorção de 0,68 g de ácido naftênico/g de adsorvente., quanto ao rendimento do adsorvente que foi de 38% de remoção da mistura ácido dodecanóico/n-dodecano.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Pela importância do tema desenvolvido neste trabalho, sugere-se para a sua consolidação:

O estudo de materiais adsorventes do tipo $La_{1-x}Mg_xNiO_3$ com outros metais alcalinos, assim como realizar um estudo dos melhores metais alcalinos que conseguem aumentar a afinidade ainda mais do adsorvente com os ácidos naftênicos e de seus teores de incorporação a partir de um planejamento fatorial;

Comparar os resultados obtidos quanto a capacidade de remoção com os resultados obtidos com a argila, pela PETROBRAS;

Trabalhar com misturas modelos mais complexas, aproximando-se cada vez mais do querosene de aviação (QAV);

Realizar um estudo dinâmico em coluna de adsorção com o adsorvente mesoporoso $La_{0,25}Mg_{0,75}NiO_3$ preparado no presente trabalho, que obteve o melhor desempenho nos testes em batelada e a melhor capacidade de remoção da mistura ácido dodecanóico/n-dodecano, afim de aumentar ainda mais seu rendimento e sua capacidade adsortiva;

Realizar estudo da regeneração dos adsorventes empregados, com a finalidade de reduzir custos no processo.

Realizar estudos comparativos entre $LaNiO_3$ e $MgNiO_3$ para remoção da acidez naftênica, visando o melhor adsorvente para remoção do querosene de aviação.

6. Referências Bibliográficas

Agência Nacional do Petróleo (ANP). Portaria N°137/2000. Disponível em http://www.anp.gov.br. acessado em setembro de 2008

ALBUQUERQUE, F. C.; CINTA, R. H.; SILVA, M. T.; BRAGS, C. M. S.; SILVA, A. P.; ANDRADE, G. H.; MOURA, B. R.; PEREIRA, R. C. L.; GUIMARÃES, R. C. L.; SILVA, P. N. Estudo de metodologias para determinação de ácidos naftênicos de petróleos nacionais. Anais do 3° Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, out/2005

ARAMENDÍA, M.A., BOROU, V., JIMENEZ, C., MARINAS, J.M., RUIZ, J.R., URBANO, F.J., "Influence of the Preparation Method on the Structural and Surface Properties of Various Magnesium Oxides and their Catalytic Activity in the Meerwein–Ponndorf–Verley Reaction" Applied Catalysis A: General, v. 244, pp. 207-215, 2003

ASTM Method D664, Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration, Annual Book of ASTM Standards, v. 05.01, 2007

ASTM Method D974, Test Method for Acid and Base Number by Color-Indicating Titration, Annual Book of ASTM Standards, v. 05.01, 2007

BABAIAN-KIBALA. Naphthenic Acid Corrosion in Refinary Settings. Materials Performance, v.32, n. 04, p. 50-55, 1993

BAIRD, W. C.; JR.; K.; DARRYL P.; TOUVELLE, M. S.; CHEN, J. G. U.S. Patente N°20020050466 de 2 de maio de 2002

BALDUCCI, C. R.; GOLDBERG, L. N.; VILAS BOAS, M. C. Uso do processo de arame tubular em parada de manutenção. Anais do 1° Encontro técnico da soldagem. Jul/2004

BEARDEN; ROBY; BLUM; SAUL CHARLES; OLMSTEAD; WILLIAMNEERGAARD. U.S. Patente N° 5.914.030 de 22 de junho de 1999

BEATY, R. D. & KERBER, J.D., "Concepts, Instrumentation and Tecniques in Atomic Absorption Spectrophotometry", 1993

BLANCO, E. F.; HOPKINSON, B.; RAMIREZ, I. Proc. Arpel Meeting, Mexico City, Mexico, August 1957

BLANCO, E.F. Experience with Naphthenic Acid Corrosion in Refinery Distillation Process Units, Corrosion, paper n° 99, 198

BECK, D. W.; Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use, Jonh Wiley and Sons, Inc., New Ypirk, Malabar, Flórida, 1974

BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, W. E.; TELLER, E.; On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases J. Amer. Chem. Soc., v.62, p.1723, 1940

BRUYN, H.J., Naphtenic Acid Corrosion in Synthetic Fuels Production. In: CORROSION NACExpo 98, San Diego, 1998. *Anais do Congresso NACExpo 98*, Artigo nº 576

CANDEIA, R. A.; BERNARDI, M. I. B.; LONGO, E.; SANTOS, I. M. G.; SOUZA, A. G.; MATER. LETT. 58 (2004) 569-572

CASTELLAN, G. W. Físico Química, Trad. De Luiz Guimarãea, Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, v. 2. p. 840, 1972

CASTELLAR, G.; Feijó, B. V. Revista Super Interessante. Editora Abril. Edição JUL/2006

CAVALCANTE JR, C. L.; Separação de Misturas por Adsorção: dos Fundamentos ao Processamento em Escala Comercial, Tese submetida ao concurso público para Professor Titular do Departamento de Engenharia Química da UFC – Universidade Federal do Ceará, R 0001, 1998, 188p

CAVALCANTE JR., C. L. - Separação de Misturas por Adsorção: Dos Fundamentos ao Processamento em Escala Comercial, Tese Submetida ao Concurso Público para Professor Titular, Universidade Federal do Ceará, 1995

CHIANG, A. S. T.; LEE, C. K.; WU, F. Y.; Theory of Adsorbed Solutions: Analysis of One-Dimensional Systems J. Am. Chem. Eng., v.42 (8), p.2155-2161, 1996

CLEMENTE, J. S.; FEDORAK, P. M. A review of the occurrence, analyses, toxicity, and biodegradation of naphthenic acids. Chemosphere v.60, p.585–600,2005

CLEMENTE, J. S.; FEDORAK, P. M. Evaluation of the analyses of tert-butyldimethylsilyl derivatives of naphthenic acids by gas chromatography–electron impact mass spectrometry. Journal of Chromatography A, v.1047, p.117–128, 2004

COOPER, C. M. Naphthenic Acid Corrosion. Hydrocarbon Processing, v.51, n.08, p.75-76, 1972

CREMASCO, M. A. Fundamentos de transferência de massa, 2. ed. rev., Campinas:Ed. da UNICAMP, 729 p, 2002

DERUNGS, W.A. Naphthenic Acid Corrosion – An Old Enemy Of The Petroleum Industry, Corrosion, v.12, n.02, p. 41, 1956

DO, D. D. Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics, London, Imperial College Press, 1998, Vol.2, 1998

DOS SANTOS, I.; Corrosão por ácidos naftênicos em unidades de destilação atmosférica e a vácuo. Relatório Interno Petrobrás/REPLAN, 1992

FURUSAWA, T.; SUZUKI, M.; SMITH, J. M. Rate parameters in heterogeneous catalysis by pulse techniques. Catal. Rev. Sci. Eng., vol 13, 43-76, 1976

GAIKAR, V. G.; MAITI, D. Adsorptive recovery of naphthenic acids using ion-exchange resins. *Reactive & Functional Polymers*, v.31, p.155-164, 1996

GENTIL, V., Corrosão, 4ª ed., Rio de Janeiro: LTC Editora, 2003

GIANNETTO, G.P.; Zeólitas: Características, propriedades y aplicaciones industriales, Editorial Innóvación Tecnológica, Fac. Ingeniería, Universidad Central De Venezuela, 1990

GILLESPIE; R. D.; ARENA; B. J. U.S. Patente N°5.389.240 de 14 de fevereiro de 1995

GONÇALVES, C. V.; Difusão em Fase Líquida de Hidrocarbonetos em Zeolito Tipo Y, Dissertação de Mestrado, UFC – Universidade Federal do Ceará, 2001

GREANEY, M. A.. U.S. Patente N° 6.627.069 de 30 de setembro de 2003

GUTZEIT, J. Naphthenic Acid Corrosion in Oil Refinaries. Materials Performance, v.16, n.10, p. 24-35, 1977

HALBERT; THOMAS R.; RILEY; KENNETH L.; TRACHTE; KENNETH L.; VANNAUKER; DAVID L. U.S. Patente N° 5.910.242 de 8 de junho de 1999

HANEY, N.B., "Solid State Chemistry", Prentice hall, Englewood Cliffs, pp. 100, 1956

HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. J.; YANG, R. T. – Desulfurization of Liquid Fuels by Adsorption via T Complexation with Cu(I)-Y and Ag-Y Zeolites, Ind. Eng. Chem. Res., 42, 123-129, 2002

HUANG, M.; ZHAO, S.; LI, P.; HUISING, D. Removal of naphthenic acid by microwave. Journal of Cleaner Production, article inpress, 2005

IVANOVA, A.S., "Structure, Texture, and Acid-Base properties of Alkaline Earth Oxides, Rare Oxides, and Binary Oxides Systems", Kinetics and Catalysis, v. 46, pp. 620-633, 2005

Joint Committee on Power Diffraction Standars (JCPDS). International Center of Diffraction Data. Pensilvânia-USA, 1995 (CD-ROM)

KAKIHANA. M.; ARIMA, M.; YOSHIMURA, M.; NORIKO, I.; SUGITANI, Y. Journal of alloys and compounds, v. 283, p. 102-105, 1999

KAKIHANA, M.; YOSHIYUKI K.;, VALERY P.; TAKAHASHI I.; NAOTO K.; Chemistry of Materials, (18), (2006), 6303-6307], 1999

LIU, Z - Fuel Processing Technology, v.62, p.161-172, 2002

LOK, C.; MESSINA, R.; PATON, R.; GAJEK, T.; CANNAN, E.;. FLANIGEN, US Patent 4.440.871, 1984

LUCHINGER, M. B. Synthesis and Functionalization of Mesoporous Silica and its Application as a Support for Immobilized Metal Catalysts. Zurich, 2004. Dissertação de doutorado submetida ao SWISS Federal Institute Of Technology Zurich para obtenção do grau de Doctor of Natural Sciences

MELO, DULCE M. A.; SILVA, GRACE R. O.; PEDROSA, ANNE M. G.; SALES, LUCIANO L. M.; CRUZ, ALESSANDRA C.; "Estabilidade térmica de catalisadores do tipo perovsquita sintetizados por uma nova rota", V Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimétrica – V CBRATEC – 2006

MELO, DULCE M. A; MARTINELLI, DANIELE DE M. H.; MELO, MARCUS A. F.; MARTINELLI, ANTONIO E.; PEDROSA, ANNE M. G.; SOARES, SIBELLE F. C. X.; ROJAS, LEOPOLDO O. A.; BITENCOURT, ROBERTO C., "Síntese de $LaNiO_3$ para obtenção de hidrogênio a partir da reação de reforma a vapor do metano", 14º Congresso Brasileiro de Catálise - Anais do Congresso Brasileiro de Catálise – 2007

MCMARTIN, D. W.; HEADLEY, J. V.; FRIESEN, D. A.; PERU, K. M.; GILLIES, J. A. Photolysis of Naphthenic Acids in Natural Surface Water. Journal OF Environmental Science And Health, Part A - Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering, v.A39, n.6, p. 1361–1383, 2004

MCRS-LLC. Merichem Chemicals and Refinery Services LLC. Disponível em www.merichem.com/Naphacid/Index.htm, acessado em 01/10/2007

MOTHÉ, C. G. e JUNIOR,:C. S. S.; Petróleo pesado e ultrapesado - Reservas e produção mundial, TN Petróleo n.º 57,. http://pt.wikipedia.org/wiki/Grau_API, acessado em 12 de janeiro de 2009

NASSAR, M. M.; MAGDY, Y. H.; Removal of Different Basic Dyes from Aqueous Solutions by Adsorption on Palm-Fruit Bunch Particles Chem. Eng. Journal, v.66, p.223- 26, 1997

NATIJEVIC, E., SHEIDER, P., "Ferric Hydrous Oxide sols: III. Preparation of Uniform Particles by Hydrolysis of Fe(III)-chloride, -nitrate, and -perchlorate Solutions " Journal of Colloid Interface Science, v.63, pp. 509-524, 1978

O Globo, www.sindtrr.com.br/noticias.asp?tipo=noticia, visitada em novembro de 2008

OHSOL, E, GILLESPIE, T, PINKERTON J. W. US Patent 5985137

PECHINI, M.P.; U.S. Patent 3.330.697, 1967

PERUCH, M. G. B. Adsorção de corantes têxteis em solução aquosa sobre carvão ativado e alumina ativada. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 91f, 2001

PETROBRAS. Website. Comentário sobre o PROGASOLINA. http: //www.petrobras.com.br/portugue/tecnolog/centropq/teccen27.htm, acessado em 15/10/2008

PIEHL, R. L. Naphthenic Acid Corrosion in Crude Distillation Units, Materials Performance, v. 27, n. 1, p. 37-43, 1988

PIEHL, R. L. Proc. Conf. Corrosion 87, San Francisco, CA, USA, March 1987, NACE, Paper n°196

QIAN, K.; ROBBINS, W. K.; HUGUEY, C. A.; COOPER, H. J.; RODGERS, R. P.; MARSHALL, A. G. Resolution and identification of elemental compositions for more than 3000 crude oils in acids in heavy petroleum by negative-ion microelectrosprayhigh-field Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. Energy Fuels, v.15, n.6, p. 1505-1511, 2001

RUTHVEN, D. M. JOHN WILEY & SONS - principles of Adsorption and Adsortion Process, New York, 1997

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

SANTOS, I. Corrosão por ácidos naftênicos em unidades de destilação atmosférica e a vácuo. Relatório Interno Petrobrás/REPLAN, 1992

SARTORI; GUIDO; SAVAGE; DAVID WILLIAM; BALLINGER; BRUCE HENRY; DALRYMPLE; DAVID CRAIG. U.S. Patente N° 6.281.328 de 28 de Agosto de 2001

SCATERGOOD, L., Naphthenic Acid Corrosion, an Update of Control Methods. Corrosion, 1987, paper nº 197

SET Laboratories. Naphthenic Acid Corrosion Review. Disponível em http://www.setlaboratories.com. Acessado em 01/10/2007

SILVA, G. A. Dessulfurização de Mistura Combustível utilizando Adsorvente Zeolítico contendo Zinco. Relatório de Estágio Curricular, Curso de Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, 2005

SILVA, G. A., Dissertação de Mestrado, "Remoção de ácidos naftênicos por adsorção utilizando peneiras moleculares do tipo MCM-41", Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, abril de 2007

SLAVCHEVA, E. F.; SHONE, B.; TURNBULL, A. Review of naphthenic acid corrosion in oil refining. British Corrosion Journal, v.34, n.2, p.125-131, 1999

SUZUKI, M.; Adsorption Engineering – Chemical Engineering Monographs; v.25, Kodansha Ltd, Tokyo and Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, 1990, 295p

TANABE, E. Y.; Óxidos do Tipo Perovskitas para reações de decomposição direta de NO e Redução de NO com CO, Dissertação de mestrado, Instituto de Química de são Carlos, Universidade de S~çap paluo, São Carlos, 2006

TRACHTE; KENNETH L.; ANGELO; JACOB B.; ALDOUS; KEITH K. U.S. Patente N°5.871.636 de 16 de fevereiro de 1999

TRACHTE; KENNETH L.; ROBBINS; WINSTON K. U.S. Patente N° 5.897.769 de 27 e abril de 1999

ULLER, ÂNGELA. Projeto CTPETRO – Nota Técnica 07/Capacidade Inovativa do Segmento Refino, jan. 2003, Disponível em http://www.tendencias.int.gov.br/arquivos/textos/NT07.pdf, acessado em 02/10/2007

UNIVERSAL OIL PRODUCTS COMPANY. Calculation of UOP characterization factor and estimation of molecular weight of petroleum oils, lllinois, 1959 (UOP 375-59) p. 561-580

UOP (Des Plaines, IL). Gillespie; Ralph D.; Arena; Blaise J. Naphthenic acid removal as an adjunct to liquid hydrocarbon sweetening. US Patent Nº5.389.240, 1995.

UOP Method 565-92, Acid Number and Naphthenic Acids by Potentiometric Titration, UOP, Des Plaines, Illinois, 1992

UOP Method 587-92, Acid Number and Naphthenic Acids by colorimetric Titration, UOP, Des Plaines, Illinois, 1992

WU, X.; ABRAHA , M. G.; ANTHONY, R. G. Applied Catalisys. A, v.260, p.63-69, 2004

YÉPEZ, O. Influence of different sulfur compounds on corrosion due to naphthenic acid, Fuel, v.84, p.97-104, 2005

ZHANG, A.; MA, Q.; WANG, K.; LIU,X.; SHULER, P.; TANG, Y. Naphthenic acid removal from crude oil through catalytic decarboxylation on magnesium oxide. Applied Catalysis A: General, v.303, p.103–109, 2006

ZOU, L.; HAN, B.; YAN, H.; KAPERSKI, K. L.; XU, Y.; HEPLER, L. G. Enthalpy of Adsorption and Isoterms for Adsorption of Naphtenic Acid onto Clays. Journal of Colloid and Interface Science, 190, p. 472-475, 1997

ANEXOS

ANEXO A

Características da Especificação do QAV

CARACTERÍSTICAS	UNIDADES	LIMITES	MÉTODOS		
			ABNT	IP	ASTM
APARÊNCIA					
Aspecto visual		Claro, límpido e visualmente isento e água não dissolvida e material sólido à temperatura ambiente.			
COMPOSIÇÃO					
Acidez total, máx.	mg KOH/g	0,015	-	354	D 3242
Aromáticos, máx.	%vol	25,0	MB 424	156	D 1319
Enxofre total, máx.	%massa	0,30	NBR 6563	107, 243, 336,373	D 1266, D1552, D 2622, D 4294
Enxofre Mercaptídio, máx.	%massa	0,0030	NBR 6298	342	D 3227
ou ensaio *Doctor*(1)	-	negativo	MB 339	30	D 4952
Componentes na refinaria produtora:					
- Fração hidrotratada (2)	%vol	anotar	-		
- Fração severamente hidrotratada (3)	%vol	anotar			
VOLATILIDADE					
Destilação			NBR 9619	123	D 86
- P.I.E. (ponto inicial de ebulição)	°C	anotar			
-10% vol. Recuperado, máx.	°C	205			
- 50% vol. Recuperado	°C	anotar			
- 90% vol. Recuperado	°C	anotar			
- P.F.E. (ponto final de ebulição),máx.	°C	300			
- Resíduo, máx.	%vol.	1,5			
- Perda, máx.	%vol.	1,5			
Ponto e fulgor, mín.	°C	40 ou	NBR 7974	-	D 56
		38	-	170 ou 303	D 3828
Massa específica a 20°C	Kg/m^3	771-837	NBR 7148	160 ou 365	D 1298 ou D 4052
Fluidez					
Ponto de congelamento, máx.	°C	-47	NBR 7975	16	D 2386, D 5901, D 4305 (4) ou D 5972
Viscosidade à -20°C, máx.	(mm^2/s) cSt	8,0	NBR 10441	71	D 445
Combustão					
Poder calorífico inferior, mín.	MJ/Kg	42,8	-	12, 355, 381	D 4529, D 3338, D 4809
- Ponto de fuligem, mín. OU	mm	25	NBR 11909	57	D 1322
- Ponto de fuligem, mín. e	mm	19	NBR 11909	57	D 1322
- Naftalenos, máx.	%vol	3,0	-		D 1840
CORROSÃO					
Corrosividade à prata, máx. (5)		1		227	

Características da Especificação do QAV

CARACTERÍSTICAS	UNIDADES	LIMITES	MÉTODOS		
			ABNT	IP	ASTM
APARÊNCIA					
Corrosividade ao cobre (2h a 100°C),máx.		1	MB 287	154	D 130
ESTABILIDADE					
Estabilidade térmica a 260°C				323	D 3241
- queda de pressão no filtro, máx.	mmHg	25,0			
- depósito no tubo (visual)	-	<3			
		(não poderá ter depósito de cor anormal ou pavão)			
CONTAMINANTES					
Goma atual, máx.	mg/100mL	7	MB 289	131	D 381
Tolerância à água			NBR 6577	289	D 1094
- condições interfaciais, máx.		1b			
Índice de separação de água, MSEP (6)	-				D 3948
- Com dissipador de cargas estáticas, mín.	-	70			
- Sem dissipador de cargas estáticas, mín.	-	85			
CONDUTIVIDADE					
- Condutividade elétrica	Os/m	50-450 (7)		274	D 2624
LUBRICIDADE, máx. (8)	mm	0,85			D 5001
ADITIVOS (9)					
- Antioxidante (10)	mg/L				
- Combustível não-hidratado:					
Opcional, máx.		24,0			
- Combustível hidrotratado:					
Mandatório		17,0-24,0			
Desativador de Metal (11)	mg/L				
- Opcional, máx.		5,7			
Dissipador de cargas estáticas:	mg/L				
- Opcional					
Primeira Aditivação, máx.		3,0			
Segunda Aditivação – concentração acumulada, máx.		5,0			
Inibidor de corrosão/melhorador de lubricidade (12)					
Inibidor de formação de gelo (12)					

(1) Em caso de conflito entre os resultados de enxofre mercaptídico e de ensaio *Doctor*, prevalecerá o limite especificado para o enxofre mercaptídico.

(2) É necessário registrar no certificado de qualidade da refinaria a porcentagem do combustível hidrotratado na batelada(inclusive zero ou 100%) de modo que o cliente possa verificar se o teor de antioxidante está conforme o especificado. Entende-se como combustível hidrotratado, hidroacabado ou hidrocraqueado.

(3) Fração severamente hidrotratada é definida como aquela que tenha sido submetida a uma pressão parcial de hidrogênio mínima de 7.000kPa (70 bar ou 1.015 psi) durante a sua produção.

(4) Quando utilizar o método D4305, empregar apenas o procedimento A. Esse método não deve ser usado em amostras com viscosidade maior que 5,0mm^2/s a -20°C.

(5) Deve ser determinada somente nos fornecimentos às Forças Armadas.

(6) O Índice de separação de água Microseparometer (MSEP) é requerido apenas na produção. Um valor baixo de MSEP encontrado no combustível quando na distribuição, deverá ser motivo de investigação mas não de rejeição do produto. Não existe limites de precisão para o combustível com aditivo dissipador de cargas estáticas.

(7) Limites exigidos no local, hora e temperatura de entrega ao comprador no caso do combustível conter aditivo dissipador de cargas estáticas.

(8) O controle de lubricidade aplica-se a combustíveis contendo mais que 95% de fração hidrotratada, sendo que destes, no mínimo, 20% foram severamente hidrotratadas (ver observações (2) e (3)). O limite se aplica somente na produção.

(9) O Certificado de Qualidade deve indicar os tipos e as concentrações dos aditivos utilizados, inclusive a não adição. São permitidos apenas os aditivos constantes da Portaria ANP n°137/00 e aprovados pela edição mais atualizada do Defence Standard 91-91.

(10) A adição do antioxidante deverá ser realizada logo após o hidrotratamento e antes do produto ser enviado aos tanques de estocagem. Quando o combustível final for composto de mistura de produto hidrotratado e não hidrotratado, deverá ser reportada a composição da mistura e os teores de aditivos utilizados na porção hidrotratada e não hidrotratada, separadamente, se este for o caso. A adição do antioxidante é opcional, se o combustível (ou componente do combustivel) não for hidrotratado.

(11) Deverão ser reportados os valores obtidos no ensaio de estabilidade térmica antes e após a adição do aditivo desativador de metal.

(12) É permitida a adição e inibidor de corrosão/melhorador de lubricidade e de inibidor de formação de gelo, desde que acordado entre fornecedor e comprador.

APÊNDICES

Apêndice A

Programa *MATLAB 7.3* foi usado para solução da equação diferencial obtida através do balanço de massa em um sistema em banho finito e adotando o modelo de BET.

Programa para cinética de adsorção da acidez naftênica com adsorvente $La_{0,25}Mg_{0,75}NiO_3$.

```
function objectiv=odeajuste(theta,CI,time,ce)

global C0 Mads VL rop Y texp cexp Cs0 W;

%theta : kLa

%CI : Cs0

%time : texp

%ce : cexp

kLa=theta;

[t,Y]=ode45('rigid',time,CI,[],kLa);

objectiv=sum((Y-ce').^2);

function dy = rigid(t,y,flag,kLa)

global C0 Mads VL rop Y texp cexp W;

fs = W(1)*W(2)*y/((W(3)-y)*[1+(W(2)-1)*(y/W(3))]);

gs    =    (W(1)*W(2)/W(3))*(1+(W(2)-1)*(y/W(3))^2)/((1-y/W(3))^2*[1+(W(2)-
1)*(y/W(3))]^2);

dy = -(kLa/rop) * (y-C0+(Mads/VL)*fs)*(1/gs);

%===============================================================

%===============================================================

% PROGRAMA PARA AJUSTE DOS DADOS EXPERIMENTAIS DE ADSORÇÃO

%EMPREGANDO O MODELO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA EXTERNA NO FILME

%COMO ETAPA CONTROLADORA[[
```

```
%================================================================

%Programa feito dia 08 de fevereiro de 2009

%Autores: Felipe Giovanni

%         Rogério Lopes

%================================================================

%================================================================

clear all

clc

%================================================================

%Condições experimentais

global C0 Mads VL rop Y texp cexp Cs0 W;

C0 = 0.0225204; %Concentração do Ác. Naft. em g/mL

Mads = 1; %Massa do MCM-41 em gramas

VL = 100; %Volume do sistema em mL

rop = Mads/VL; %Relação Massa/Volume

Cs0 = 0; %Concentraçã de equilibrio inicial em g/mL

W = [1.7671 0.0428 0.0216]; %coeficientes da isoterma

%================================================================

%Concentração na fase líquida Cexp

texp=[0

5

10

15

19.09737
```

```
30

45

60

90

120

180

240

300

360

420

500

596.61513

700

800

]';

cexp=[0.02252

0.02232

0.02136

0.02109

0.02035

0.01825

0.01805

0.01661

0.01688
```

```
0.01543

0.01627


0.01551

0.01555

0.01608

0.01558

0.01563

0.01562

0.01597

0.01599

]';

qexp = (C0-cexp)*VL/Mads;

%=================================================================

%Concentração na fase líquida no equilíbrio Csexp

Q = qexp; %concentração na fase sólida

%Cálculo através do método de Newton da concentração na fase líquida no

%equilíbrio

u=zeros(1,length(Q));

for i=1:length(Q)

erro=10;

while erro > 1e-12

F        =        Q(i)*W(3)+[W(2)*Q(i)-2*Q(i)-W(1)*W(2)]*u(i)+[1/W(3)*Q(i)-
W(2)/W(3)*Q(i)]*u(i)^2;

DF =[W(2)*Q(i)-2*Q(i)-W(1)*W(2)]+[1/W(3)*Q(i)-W(2)/W(3)*Q(i)]*u(i);
```

```
ch=u(i)-F./DF; %Equação do Método de Newton


erro=sqrt((ch-u(i)).^2); %Cálculo do erro


u(i)=ch;
end
end
Csexp = u;
%================================================================
%Otimização da função objetivo definida pela função odeajuste
[kLa,fval,exting,output] = ...
fminbnd('odeajuste',min(cexp),max(cexp),[],Cs0,texp,Csexp)
%Aviso de convergência
if exting == 1
disp('Método converge')
end;
%================================================================
%Cálculo das concentrações a partir do parâmetro otimizado
y=Y';
T=texp';
q = W(1)*W(2)*y./((W(3)-y).*[1+(W(2)-1).*(y/W(3))]);
c=C0-(Mads/VL)*q';
Q=qexp';
Qc=q';
%================================================================
```

```
%Impressão do gráfico

subplot(211)


plot(T,c,'b',texp,cexp,'ob');


xlabel('Tempo (min)'); ylabel('Concentração (g/mL)');

axis([0 max(texp) 0.015 C0]);

subplot(212)

plot(T,q,'b',texp,qexp,'*');

xlabel('Tempo (min)'); ylabel('Concentração (g/mL)');

% axis([0 max(texp)-0.45*max(texp) 0 max(qexp)+0.01*max(qexp)]);

%================================================================
```

Apêndice B

```
function yhat3 = BET1(beta3,x)

%Modelo de BET para as isotermas do tipo I ao  III

%

%   The model form is:

%   y = qe*b*C*/{(Cs-C)*[1+(b-1)*C]}

b1 = beta3(1);

b2 = beta3(2);

b3 = beta3(3);

 yhat3 = (b1*b2*x)./((b3-x).*(1+((b2-1).*(x./b3))));

%=========================================================================
==================

%=========================================================================
==================

%Modelagem para Equilíbrio de Adsorção Utilizando o Modelo de BET

%=========================================================================
==================

%Programa feito dia 25 de janeiro de 2009

%Autores: Felipe Giovanni

%         Rogério Lopes

%=========================================================================
==================

clear

clc

%=========================================================================
==================
```

```
%Entrada de Dados

c=[0.002144294

0.003948485

0.007557304

0.011216906

0.014426749

0.015743809

0.018081865

];

q = [0.010570558

0.055151497

0.144269633

0.228309352

0.357325122

0.675619092

1.941813452

];

deltac = linspace(0,max(c),length(c)*10)';


%=========================================================================
==================

%Ajuste dos Dados experimentais pelo modelo BET - monolayer

beta3=[1 1 1];

options = statset('Tolfun',1e-4,'TolX ',1e-4,'DerivStep',eps^(1/3));

[betahat3,r,J] = nlinfit(c,q,'BET1',beta3,options);
```

```
[yhat3,delta3] = nlpredci('BET1',c,betahat3,r,J);

Ajuste = [q yhat3 delta3]

qeB=betahat3(1)

bB=betahat3(2)

CsB=betahat3(3)

qB = (qeB.*bB.*deltac)./((CsB-deltac).*(1+((bB-1).*(deltac./CsB))));

 dados = [deltac qB]

 %Impressão do gráfico do Equilbrio

plot(c,q,'o',deltac,qB,'r');      title('Equilíbrio      de      Adsorção');
xlabel('C(g/mL)'); ylabel('q (gác/gads)');

axis([min(c) max(c) min(q) max(q)+max(q)*0.1]);

legend('Dados','Modelo BET')

%=========================================================================
==================
```