

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

51^a

P

P

E

Q

PPEQ - Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Química

Cidade Universitária- Recife – PE

CEP. 50640-901

Telefax: 0-xx-81- 21267289



TESE DE DOUTORADO

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO ADSORTIVO PARA
REMOÇÃO DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS PRESENTES
EM MISTURA MODELO DE QUEROSENE DE
AVIAÇÃO UTILIZANDO ADSORVENTE DO TIPO
MCM-41 MODIFICADO**

Graziele Elisandra do Nascimento

Orientadoras:

Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa

Marta Maria Menezes Bezerra Duarte

Recife

2016

GRAZIELE ELISANDRA DO NASCIMENTO

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO ADSORTIVO PARA REMOÇÃO DE ÁCIDOS
NAFTÊNICOS PRESENTES EM MISTURA MODELO DE QUEROSENE DE
AVIAÇÃO UTILIZANDO ADSORVENTE DO TIPO MCM-41 MODIFICADO**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

Orientadoras: Profa. Dra. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa
Profa. Dra. Marta Maria Menezes Bezerra Duarte

Recife

2016

Catálogo na fonte
Bibliotecária: Rosineide Mesquita Gonçalves Luz / CRB4-1361 (BCTG)

- N244a Nascimento, Grazielle Elisandra do.
Avaliação do processo adsorptivo para remoção de ácidos naftênicos presentes em mistura modelo de querosene de aviação utilizando adsorvente do tipo MCM-14 modificado / Grazielle Elisandra do Nascimento. - Recife: O Autor, 2016.
128 f, il., gráfs., tabs.
- Orientadora: Profa. Dra. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa.
Co-orientadora: Profa. Dra. Marta Maria Menezes Bezerra Duarte.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2016.
Inclui Referências.
1. Engenharia Química. 2. Ácidos Naftênicos. 3. Querosene de Aviação. 4. Adsorção. 5. MCM-14. I. Barbosa, Celmy Maria Bezerra Menezes de (Orientadora). II. Duarte, Marta Maria Menezes Bezerra (Co-orientadora). II. Título.

660.2 CDD (22. Ed.)

UFPE/BCTG/2016/16

GRAZIELE ELISANDRA DO NASCIMENTO

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO ADSORTIVO PARA REMOÇÃO DE ÁCIDOS
NAFTÊNICOS PRESENTES EM MISTURA MODELO DE QUEROSENE DE
AVIAÇÃO UTILIZANDO ADSORVENTE DO TIPO MCM-41 MODIFICADO**

Linha de pesquisa: Reatores Químicos e Catálise

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 15 de Janeiro de 2016 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof^a. Dr^a. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa/DEQ - UFPE
(Orientadora)

Prof^a. Dr^a. Marta Maria Menezes Bezerra Duarte/DEQ - UFPE
(Co-orientadora)

Prof. Dr. Alexandre Ricardo Pereira Schuler/DEQ - UFPE
(Avaliador Externo)

Prof. Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu/DEQ - UFPE
(Avaliador Interno)

Prof. Dr. Jorge Vinicius Fernandes Lima Cavalcanti/UAG - UFRPE
(Avaliador Externo)

Prof. Dr. Luciano Costa Almeida/DEQ - UFPE
(Avaliador Interno)

Prof^a. Dr^a. Maria Wilma Nunes Cordeiro Carvalho/UAEM - UFCG
(Avaliador Externo)

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Severino Ramos e Marilúcia Silva, por tudo o que eles representam em minha vida, traduzido na forma do mais puro amor, carinho e afeto. Dedico também ao meu esposo Ricardo Patrício, pelo amor, dedicação, carinho e cumplicidade em todas as horas.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pelas oportunidades colocadas em minha vida e por me guiar a cada dia, dando-me iluminação, proteção, força, sabedoria e principalmente coragem.

Aos meus pais, Severino Ramos e Marilúcia Silva, pelos ensinamentos, por sempre acreditarem no meu potencial, e por tornar possível minha educação e formação profissional. Pelo amor incondicional, compreensão e ajuda em todos os momentos.

À Ricardo Patrício, meu esposo, amor e porto seguro, pelo amor, carinho, dedicação, cuidado e companheirismo, e por sempre me fortalecer nos momentos difíceis.

À minha orientadora professora Doutora Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa, pela oportunidade de realizar este trabalho sob sua orientação. Pelo incentivo, compreensão, amizade e confiança.

À minha orientadora professora Doutora Marta Marta Menezes Bezerra Duarte pela paciência, dedicação, confiança, incentivo, pela ajuda nos momentos difíceis e por me ensinar a enfrentar as dificuldades. Pela oportunidade de crescimento, pela grande amizade e ensinamentos que levarei por toda minha vida.

À professora Doutora Valdinete Lins pelo carinho e atenção com os quais me acolheu no LEAQ/UFPE para realização da parte experimental deste trabalho.

Ao professor Doutor Alexandre Schuler e ao mestre Valmir Lima pela atenção e disponibilidade para a realização das análises cromatográficas no LCI/UFPE.

Aos colaboradores do CETENE, pela realização das análises de TG, DRX, BET e FT-IR.

À Central Analítica do DQF/UFPE, na pessoa de Elias Silva, pela realização da análise de MEV/EDS.

Ao Professor Pedro Rolim e ao aluno de doutorado Lourenço Silva do LTM do Departamento de Farmácia da UFPE, pela transformação do material adsorvente.

À Deivson César, pela ajuda nos ajustes aos modelos utilizando o MATLAB.

À Natália Campos e Jailson Silva, pela amizade e por toda ajuda neste trabalho.

À Daniella Carla, pela amizade, carinho, ensinamentos e apoio nos momentos difíceis.

A todos que fazem o LEAQ, especialmente Léa Zaidan, Joan Manoel, Ana Maria Bastos, Danielle Pires, Sibéria Caroline, Juan Felipe, Júlia Barbosa, Renata Sales pelos momentos de descontração, propiciando um ambiente agradável de trabalho.

Ao programa de Pós-Graduação de Engenharia Química do DEQ/UFPE pela oportunidade.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química da UFPE pelos conhecimentos transmitidos.

À Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) e à Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás (PRH-ANP/MCT), em particular ao PRH-28, do DEQ/CTG/UFPE, pelo apoio financeiro.

À Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia (FACEPE), pela concessão da bolsa de finalização de doutorado.

E a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

A presença de ácidos naftênicos no querosene de aviação (QAV) implica em um aumento de sua acidez com efeito corrosivo elevado, diminuição da estabilidade térmica, formação de sais insolúveis e depósitos de carbono. A remoção desses compostos por adsorção é considerada uma alternativa eficiente, uma vez que podem ser recuperados, purificados e comercializados para outros fins. A síntese e caracterização de peneiras moleculares mesoporosas do tipo MCM-41 com potencial aplicação em adsorção e catálise vêm sendo bastante estudada em função de suas características, como elevada área superficial, diâmetro e volume de poros. Neste contexto, este trabalho propôs a síntese de adsorventes do tipo MCM-41 modificados, visando à remoção de ácidos naftênicos em mistura modelo de QAV (ácido n-dodecanóico em n-dodecano). Os adsorventes MCM-41, Sr-MCM-41, La-MCM-41, Ce-MCM-41, Sr-La-MCM-41, Sr-Ce-MCM-41 foram sintetizados pelo método hidrotérmico e caracterizados pelas técnicas de análise termogravimétrica (TG), difração de raios-X (DRX), adsorção/dessorção de N_2 através dos métodos Brunauer, Emmett e Teller (BET) e Barrett, Joyner e Halenda (BJH), espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva por raios-X (MEV/EDS) e pH do ponto de carga zero (pH_{pzc}). Foi realizado um estudo para seleção do adsorvente a ser utilizado nos estudos de adsorção. Com o adsorvente selecionado, foram realizados estudos cinéticos e equilíbrio de adsorção em sistema de banho finito. A partir dos dados obtidos, foi avaliado o sistema contínuo de leito fixo e os ciclos de adsorção/dessorção. O método hidrotérmico foi eficiente, conforme os resultados obtidos pelas análises de caracterização, uma vez que após a incorporação dos metais, os materiais mantiveram a estrutura padrão da MCM-41. A partir do estudo do pH_{pzc} verificou-se que a incorporação do metal alcalino terroso Sr aumentou a basicidade de todos os materiais. O adsorvente Sr-Ce-MCM-41 apresentou maior estabilidade térmica, bem como maiores volume e diâmetro de poros, apresentando também uma maior capacidade adsortiva. O estudo cinético permitiu verificar que o equilíbrio foi atingido após 420 minutos, com capacidade de $0,64 \text{ g}_{\text{ác}} \cdot \text{g}_{\text{ads}}^{-1}$ e % de remoção de 82,5%. A isoterma de adsorção apresentou comportamento do tipo IV e a maior capacidade adsortiva quantificada na faixa de concentração estudada foi de $0,8 \text{ g}_{\text{ác}} \cdot \text{g}_{\text{ads}}^{-1}$. O modelo cinético de Langmuir-Freundlich e o modelo de Brunauer, Emmett e Teller (BET) representaram de forma satisfatória os dados experimentais da cinética e equilíbrio de adsorção em sistema de banho finito. No sistema de leito fixo, os tempos de ruptura e saturação da curva foram afetados pela variação da vazão e da concentração de alimentação do leito. Os dados experimentais foram ajustados ao modelo de Langmuir-Freundlich, uma vez que foram desprezados os efeitos de resistência à transferência de massa e de difusão. Os estudos de adsorção/dessorção indicaram a possibilidade de recuperação de ácidos naftênicos visando seu posterior aproveitamento e aplicação. O adsorvente estudado Sr-Ce-MCM-41 apresentou potencial para a remoção de ácidos naftênicos presentes em QAV modelo nas condições estudadas.

Palavras-chave: Ácidos naftênicos. Querosene de aviação. Adsorção. MCM-41

ABSTRACT

The presence of naphthenic acids in the aviation kerosene (jet fuel) implies an increase in its acidity with high corrosive effect, decreased thermal stability, formation of insoluble salts and carbon deposits. The removal of these compounds by adsorption is considered to be an effective alternative, since they can be recovered, purified and sold for other purposes. The synthesis and characterization of mesoporous molecular sieves MCM-41 type with potential application in adsorption and catalysis have been extensively studied due to their characteristics, such as high surface area, diameter and pore volume. In this context, this paper proposed the adsorbent synthesis of MCM-41 modified type, aimed at removing naphthenic acid mixed model of jet fuel (n-dodecanoic acid in n-dodecane). The MCM-41, Sr-MCM-41, La-MCM-41, Ce-MCM-41, Sr-La-MCM-41, Sr-Ce-MCM-41 adsorbents were synthesized by hydrothermal method and characterized by techniques thermogravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD), N₂ adsorption/desorption using the Brunauer, Emmett and Teller (BET) and Barrett, Joyner and Halenda (BJH) methods, spectroscopy in the infrared Fourier transform (FT-IR), scanning electron microscopy with energy dispersive spectroscopy X-ray (SEM/EDS) and pH of zero charge point (pHpzc). A study was conducted to check the adsorbent for use in adsorption studies. With the selected adsorbent, kinetic studies were performed and adsorption equilibrium finite bath system. From the data obtained, we evaluated the system continuous fixed bed and the cycles of adsorption/desorption. The hydrothermal method was effective as the results of the characterization analyzes, since after the incorporation of metals, materials maintained the pattern structure of MCM-41. From the PHpzc study it was found that the incorporation of the alkaline earth metal Sr increased basicity of all materials. The Sr-Ce-MCM-41 adsorbent has higher thermal stability and higher pore volume and pore diameter, also having a greater adsorption capacity. The kinetic study showed that equilibrium is reached after 420 minutes, with a capacity of 0.64 g_{ac}·g⁻¹_{ads} and % removal of 82.5%. The adsorption isotherm presented type IV behavior and higher adsorptive capacity quantified in the studied concentration range was 0.8 g_{ac}·g⁻¹_{ads}. The kinetic model of Langmuir-Freundlich and model of Brunauer, Emmett and Teller (BET) were satisfactory experimental data of adsorption kinetics and equilibrium in finite bath system. In the fixed bed system, the breakthrough time and saturation curve were affected by varying the flow rate and the bed of the feed concentration. The experimental data were fitted to the model of Langmuir-Freundlich, since the effects of mass transfer resistance and diffusion were discarded. Studies of adsorption/desorption indicated the possibility of naphthenic acid recovery aiming their subsequent use and application. The adsorbent studied Sr-Ce-MCM-41 has potential for the removal of naphthenic acids present in jet fuel model in the conditions studied.

Keywords: Naphthenic acids. Aviation kerosene. Adsorption. MCM-41.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema básico de uma unidade de destilação atmosférica.	26
Figura 2 – Estruturas de ácidos naftênicos.	28
Figura 3 – Isotermas de adsorção.	35
Figura 4 – Múltiplas camadas da teoria de BET.	38
Figura 5 – Representação esquemática do movimento da zona de transferência de adsorção em coluna de leito fixo.	49
Figura 6 – Elemento de leito fixo.	55
Figura 7 – Estrutura dos materiais da família M41S. A – MCM-41, B – MCM-48 e C – MCM-50.	58
Figura 8 – Direcionadores de estrutura: A – Sais de alquil amônio quaternário para materiais microporosos e B – Cetiltrimetil amônio para materiais mesoporosos.	59
Figura 9 – Representação esquemática de uma molécula surfactante.	59
Figura 10 – Mecanismo proposto para a formação da MCM-41.	60
Figura 11 – Síntese da MCM-41.	61
Figura 12 – Esquema representativo da formulação da lei de Bragg.	68
Figura 13 – Esquema representativo da estrutura hexagonal da MCM-41.	69
Figura 14 – Padrão de difração de raios-X da MCM-41.	70
Figura 15 – Classificação de isotermas de fisissorção.	71
Figura 16 – Esquema experimental da coluna de leito fixo.	81
Figura 17 – Curvas termogravimétricas dos materiais sintetizados antes da calcinação. (A: MCM-41; B: Sr-MCM-41; C: La-MCM-41; D: Ce-MCM-41; E: Sr-La-MCM-41; F: Sr-Ce-MCM-41).	84
Figura 18 – Difractogramas de raios-X obtidos para os materiais sintetizados. (A: MCM-41; B: Sr-MCM-41; C: La-MCM-41; D: Ce-MCM-41; E: Sr-La-MCM-41; F: Sr-Ce-MCM-41).	85
Figura 19 – Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ para os materiais sintetizados. (A: MCM-41; B: Sr-MCM-41; C: La-MCM-41; D: Ce-MCM-41; E: Sr-La-MCM-41; F: Sr-Ce-MCM-41).	88
Figura 20 – Espectros de FT-IR para os materiais sintetizados. (A: MCM-41; B: Sr-MCM-41; C: La-MCM-41; D: Ce-MCM-41; E: Sr-La-MCM-41; F: Sr-Ce-MCM-41).	90
Figura 21 – Micrografias dos materiais sintetizados e calcinados. (A: MCM-41; B: Sr-MCM-41; C: La-MCM-41; D: Ce-MCM-41; E: Sr-La-MCM-41; F: Sr-Ce-MCM-41).	92
Figura 22 – Espectros de EDS dos materiais sintetizados. (A: MCM-41;	

B: Sr-MCM-41; C: La-MCM-41; D: Ce-MCM-41; E: Sr-La-MCM-41; F: Sr-Ce-MCM-41).	93
Figura 23 – Ponto de carga zero para os materiais sintetizados. pH= 2 a 11; razão (massa/volume) = 0,01; agitação = 300 rpm e t = 24 h.	94
Figura 24 – Estudo para seleção do adsorvente utilizando o sistema ácido naftênico em QAV modelo com os adsorventes sintetizados. C = 1%; razão (massa/volume) = 0,01; T = 25 ± 2°C e agitação = 300 rpm.	95
Figura 25 – Cinética de adsorção (q vs t) para ácido n-dodecanóico/n-dodecano e Sr-Ce-MCM-41. C = 1%; razão (massa/volume) = 0,01; T = 25 ± 2°C e agitação = 300 rpm.	97
Figura 26 – Cinética de adsorção (C vs t) para ácido n-dodecanóico/n-dodecano e Sr-Ce-MCM-41. C = 1%; razão (massa/volume) = 0,01; T = 25 ± 2°C e agitação = 300 rpm.	98
Figura 27 – Ajuste da curva cinética (q vs t) ao modelo de Langmuir-Freundlich.	99
Figura 28 – Ajuste da curva cinética (C vs t) ao modelo de Langmuir-Freundlich.	100
Figura 29 – Isoterma de adsorção para o sistema ácido naftênico em QAV modelo e o adsorvente Sr-Ce-MCM-41. Razão (massa/volume) = 0,01; T = 25 ± 2°C; agitação = 300 rpm e tempo = 420 min.	101
Figura 30 – Curva de equilíbrio de adsorção do ácido naftênico em QAV modelo utilizando o adsorvente Sr-Ce-MCM-41.	102
Figura 31 – Comparação entre os dados experimentais e calculados do equilíbrio de adsorção do ácido naftênico em QAV utilizando o adsorvente Sr-Ce-MCM-41.	104
Figura 32 – Curvas de ruptura para ácido n-dodecanóico em n-dodecano. $C_0 = 1\%$; $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$; $m_{ads} = 1\text{ g}$; $\varepsilon = 0,38$; $h = 15\text{ cm}$; $D_C = 0,60\text{ cm}$. Efeito da vazão de alimentação.	105
Figura 33 – Curvas de ruptura para ácido n-dodecanóico em n-dodecano. $Q = 1,0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$; $m_{ads} = 1\text{ g}$; $\varepsilon = 0,38$; $h = 15\text{ cm}$; $D_C = 0,60\text{ cm}$. Efeito da concentração de alimentação.	107
Figura 34 – Curvas de ruptura ácido n-dodecanóico em n-dodecano. $C_0 = 1\%$; $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$; $m_{ads} = 1\text{ g}$; $\varepsilon = 0,38$; $h = 15\text{ cm}$; $D_C = 0,60\text{ cm}$. Efeito da vazão de alimentação. Dados experimentais vs dados modelados.	109
Figura 35 – Curvas de ruptura ácido n-dodecanóico em n-dodecano. $Q = 1,0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$; $m_{ads} = 1\text{ g}$; $\varepsilon = 0,38$; $h = 15\text{ cm}$; $D_C = 0,60\text{ cm}$. Efeito da concentração de alimentação.	

Figura 36 – Ciclos de adsorção/dessorção para o ácido n-dodecanóico. Solvente n-dodecano. $m_{ads} = 1$ g; $T = 25 \pm 2$ °C; $\varepsilon = 0,38$; $h = 15$ cm; $D_C = 0,60$ cm; $C_0 = 0,3\%$; $Q = 0,5$ mL.min⁻¹.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Frações típicas do petróleo.	24
Tabela 2 –	Análise elementar do óleo cru típico (% peso).	24
Tabela 3 –	Parâmetros da célula unitária e distâncias interplanares do plano (100).	86
Tabela 4 –	Caracterização textural por adsorção/dessorção de N ₂ para os materiais sintetizados.	89
Tabela 5 –	Bandas de absorção para os materiais sintetizados.	91
Tabela 6 –	Capacidades adsorptivas obtidas para os adsorventes em estudo.	96
Tabela 7 –	Comparação da capacidade adsorptiva encontrada para o adsorvente em estudo com a literatura para a mesma concentração.	102
Tabela 8 –	Parâmetros do modelo de BET e comparação com a literatura.	103
Tabela 9 –	Valores t_u , t_t , q_u , q_e e ZTM para o estudo do efeito da vazão em leito fixo.	106
Tabela 10 –	Valores t_u , t_t , q_u , q_e e ZTM para o estudo do efeito da concentração em leito fixo.	107
Tabela 11 –	Valores do fator de resistência externa (f_{ext}) e módulo de Thiele adaptado (ϕ).	108
Tabela 12 –	Constantes cinéticas de adsorção obtidas pelo ajuste das curvas de ruptura.	110

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AISI	<i>American Iron and Steel Institute</i>
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BJH	Barrett, Joyner e Halenda
BTX	Benzeno, tolueno e xileno
CTMABr	Brometo de cetiltrimetilamônio
DRX	Difração de raios-X
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva por raios-X
FT-IR	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier
GLP	Gás liquefeito de petróleo
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LCT	<i>Liquid Crystal Templating</i>
M41S	<i>Mobil 41: Synthesis</i>
MCM-41	<i>Mobil Composition of Matter Nº 41</i>
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NAT	Número de acidez total
pH _{pzc}	pH do ponto de carga zero
QAV	Querosene de aviação
TG	Análise termogravimétrica
ZTM	Zona de transferência de massa

LISTA DE SIMBOLOS

Símbolos latinos:

a	Área interfacial	m^{-1}
a_o	Parâmetro da célula unitária	Å
b	Parâmetro de afinidade entre o adsorvato e o adsorvente	-
C	Concentração do adsorvato na fase líquida	$mg.L^{-1}$
C_e	Concentração do adsorvato na fase líquida no equilíbrio	$mg.L^{-1}$
C_f	Concentração final na fase líquida	$mg.L^{-1}$
C_o	Concentração inicial na fase líquida	$mg.L^{-1}$
C_s	Concentração de saturação na fase líquida em equilíbrio com q_s	$mg.L^{-1}$
C_{Sup}	Concentração de adsorvato na superfície externa da partícula	$mg.L^{-1}$
C_{wp}	Critério de Weisz-Prater	-
d	Espaçamento interplanar dos planos difratantes	Å
D_{ax}	Coeficiente de dispersão axial	$m^2.s^{-1}$
D_{AB}	Coeficiente de difusão	$cm^2.s^{-1}$
d_P	Diâmetro da partícula	m
f_{ext}	Fração de resistência externa	-
g	Razão entre as constantes das taxas de dessorção e adsorção em cada camada	-
h	Altura do leito na coluna	m
k_F	Constante de equilíbrio de Freundlich	$(mg.g^{-1}).(mg.L^{-1})$
k_g	Coeficiente de transferência de massa global na superfície	s^{-1}
k_L	Constante de equilíbrio de Langmuir	$L.g^{-1}$
k_{LF}	Constante de equilíbrio de Langmuir-Freundlich	$(L.g^{-1})^{-1/n}$
M_{ads}	Massa de adsorvente	g
m_P	Massa da partícula	g
N	Número de Avogrado	-
n_B	Número de camadas da equação de BET	-
n_d	Ordem de difração	-
n_F	Intensidade de adsorção	-

n_{LF}	Grau de heterogeneidade do sistema	-
P	Pressão de equilíbrio	atm
P_0	Pressão de saturação da substância adsorvida	atm
Q	Calor de adsorção/dessorção	J.mol ⁻¹
q_{calc}	Quantidade adsorvida calculada a partir do modelo na fase sólida	mg.g ⁻¹
q_e	Quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio	mg.g ⁻¹
q_{exp}	Quantidade adsorvida experimental na fase sólida	mg.g ⁻¹
q_{max}	Quantidade adsorvida máxima na fase sólida	mg.g ⁻¹
q_s	Quantidade adsorvida na fase sólida na saturação	mg.g ⁻¹
R	Constante universal dos gases	J.(mol.K) ⁻¹
r	Coeficiente de correlação	-
r_c	Raio da coluna	m
r'_A	Velocidade de reação medida experimentalmente	g.m ⁻³ s ⁻¹
Re	Número de Reynolds	-
r_k	Raio de curvatura médio do menisco do líquido	m
r_P	Raio da partícula	m
S_{BET}	Área BET	m ² .g ⁻¹
Sc	Número de Sherwood	-
Sh	Número de Schmidt	-
T	Temperatura	K
V	Volume da solução	L
V_g	Volume de gás adsorvido na pressão P	m ³
V_L	Volume da solução	L
V_m	Volume de gás requerido para formar a monocamada	m ³
V_S	Volume do sólido	L
V_T	Volume total do leito	L
$\bar{V}$	Volume molar do líquido	m ³ .mol ⁻¹

Símbolos gregos

θ	Ângulo de difração de Bragg	°
λ	Comprimento de onda da radiação incidente	m
ρ_P	Densidade da partícula	g.m^{-3}
ρ	Densidade do líquido	g.m^{-3}
η	Fator de efetividade interno	-
ϕ	Módulo de Thiele	-
ϕ'	Módulo de Thiele adaptado	-
ε	Porosidade do leito adsorvente	-
γ	Tensão superficial do líquido condensado	J.m^{-2}
v	Velocidade superficial do fluido	m.s^{-1}
μ	Viscosidade na fase líquida	$\text{g.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}$

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	FUNDAMENTAÇÃO	23
2.1	PETRÓLEO.....	23
2.1.1	Derivados de petróleo e sua produção.....	25
2.2	QUEROSENE DE AVIAÇÃO.....	26
2.3	ÁCIDOS NAFTÊNICOS.....	27
2.3.1	Corrosão naftênica.....	29
2.3.2	Determinação de ácidos naftênicos.....	30
2.3.3	Métodos de remoção de ácidos naftênicos.....	30
2.4	ADSORÇÃO.....	33
2.4.1	Isotermas de adsorção.....	34
2.4.2	Modelos de isotermas de adsorção.....	36
2.4.3	Cinética de adsorção.....	41
2.4.4	Adsorção em leito fixo.....	47
2.4.4.1	<i>Curvas de ruptura.....</i>	<i>48</i>
2.4.4.2	<i>Cálculo da zona de transferência de massa.....</i>	<i>50</i>
2.4.4.3	<i>Estimativa do coeficiente de transferência de massa.....</i>	<i>51</i>
2.4.4.4	<i>Modelos matemáticos na adsorção em leito fixo.....</i>	<i>54</i>
2.5	ADSORVENTES.....	56
2.5.1	Peneira molecular mesoporosa.....	57
2.5.1.1	<i>Peneiras moleculares.....</i>	<i>57</i>
2.5.1.2	<i>Mecanismo de formação da MCM-41.....</i>	<i>58</i>
2.5.1.3	<i>Síntese da MCM-41.....</i>	<i>60</i>
2.5.1.4	<i>Modificação da MCM-41.....</i>	<i>61</i>
2.5.1.5	<i>Aplicação das peneiras moleculares mesoporosas.....</i>	<i>66</i>
2.5.2	Caracterização dos adsorventes.....	67
2.5.2.1	<i>Análise termogravimétrica.....</i>	<i>67</i>
2.5.2.2	<i>Difração de raios-X.....</i>	<i>68</i>
2.5.2.3	<i>Adsorção/dessorção de N₂.....</i>	<i>70</i>
2.5.2.4	<i>Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier.....</i>	<i>73</i>
2.5.2.5	<i>Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia</i>	

	<i>dispersiva por raios-X.....</i>	74
2.5.2.6	<i>pH do ponto de carga zero.....</i>	74
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	75
3.1	SÍNTESE DOS ADSORVENTES	75
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES	76
3.2.1	Análise termogravimétrica.....	76
3.2.2	Difração de raios-X.....	77
3.2.3	Adsorção/dessorção de N₂.....	77
3.2.4	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier.....	77
3.2.5	Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva por raios-X.....	77
3.2.6	pH do ponto de carga zero.....	78
3.3	PREPARAÇÃO DA MISTURA MODELO DE QUEROSENE DE AVIAÇÃO.....	78
3.4	ENSAIOS DE ADSORÇÃO.....	78
3.5	ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS.....	79
3.6	ESTUDO PARA SELEÇÃO DO ADSORVENTE.....	79
3.7	CINÉTICA DE ADSORÇÃO EM SISTEMA DE BANHO FINITO.....	79
3.8	EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO EM SISTEMA DE BANHO FINITO.....	80
3.9	ADSORÇÃO EM LEITO FIXO.....	80
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	83
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES.....	83
4.1.1	Análise termogravimétrica.....	83
4.1.2	Difração de raios-X.....	85
4.1.3	Adsorção/dessorção de N₂.....	87
4.1.4	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier.....	90
4.1.5	Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva por raios-X.....	91
4.1.6	pH do ponto de carga zero.....	94
4.2	ESTUDO PARA SELEÇÃO DO ADSORVENTE.....	95
4.3	CINÉTICA DE ADSORÇÃO EM SISTEMA DE BANHO FINITO.....	97
4.4	EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO EM SISTEMA DE BANHO FINITO.....	100

4.5	ADSORÇÃO EM LEITO FIXO.....	104
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	112
	REFERÊNCIAS.....	114

1 INTRODUÇÃO

O petróleo é uma mistura líquida complexa constituída por hidrocarbonetos, que consiste principalmente de carbono e hidrogênio em proporções diferentes. Além disso, estão presentes em sua composição, compostos contendo enxofre, oxigênio, nitrogênio e metais, as chamadas impurezas do petróleo (FAHIM; AL-SAHHAF; ELKILANI, 2012).

Segundo os mesmos autores, apesar de suas baixas concentrações, estas impurezas são indesejáveis, porque causam problemas no processamento da matéria-prima bruta afetando a qualidade de seus produtos e derivados. A corrosão e o envenenamento de catalisadores são os efeitos mais comuns durante o refino.

Uma grande parte das reservas de petróleo descobertas no Brasil é de reservatórios de petróleos pesados de baixo grau de densidade API ($^{\circ}\text{API} < 20$), alta viscosidade e elevada acidez total (FORTUNY *et al.*, 2008). Essa acidez é ocasionada principalmente por ácidos carboxílicos (compostos oxigenados), em particular os chamados ácidos naftênicos (FARAH, 2012).

A presença desses ácidos no petróleo bruto e seus derivados é um dos problemas mais desafiadores para a indústria petrolífera. Estes contaminantes são frequentemente encontrados na faixa de temperatura de frações de querosene e diesel e afetam, principalmente, áreas de alta velocidade do fluido, podendo levar a problemas tais como: corrosão, falha de equipamentos, e como consequência custos de manutenção elevados e redução da qualidade do produto (PETKOVA *et al.*, 2009).

O querosene de aviação (QAV) é um dos principais derivados de petróleo, sendo constituído por hidrocarbonetos parafínicos (9 a 15 átomos de carbono), utilizado em turbinas aeronáuticas. Obtém-se, principalmente, pela destilação atmosférica de petróleo bruto na faixa de ebulição compreendida entre 150 °C e 300 °C (QUELHAS *et al.*, 2012). A presença de ácidos naftênicos no QAV pode trazer danos às turbinas das aeronaves devido à corrosão (FARAH, 2012).

Alguns métodos utilizados para remover esses ácidos incluem a lavagem cáustica, hidrorefino, e refino com amônia e solventes. No entanto, estes métodos apresentam algumas desvantagens, tais como altos custos operacionais e problemas de desempenho (HUANG *et al.*, 2006).

Ácidos naftênicos também podem ser removidos por métodos que incluem hidrogenação (WANG *et al.*, 2014), craqueamento térmico (DING *et al.*, 2009),

descarboxilação catalítica (OH *et al.*, 2011), processos de oxidação avançada (LIANG; ZHU; BUTLER, 2011, extração com solvente (COLATI *et al.*, 2013) e adsorção (SILVA *et al.*, 2013).

A adsorção oferece a possibilidade de regeneração, recuperação e reciclagem de material adsorvente; um custo relativamente moderado em comparação a outros métodos de tratamento e um tempo de processamento mais baixo com algumas variáveis que precisam ser controladas (SOTO *et al.*, 2011). De acordo com Silva *et al.* (2013), ácidos naftênicos podem ser removidos por processos adsorptivos com a possibilidade de serem recuperados, purificados e comercializados para outros fins.

No contexto industrial, alguns ácidos naftênicos podem ser convertidos em sais metálicos, muito utilizados na indústria de tintas, resinas, fungicidas e polímeros. São úteis na geoquímica, já que podem ser considerados uma classe de biomarcadores, os quais indicam os níveis de maturidade e biodegradação de um reservatório, além de identificar uma possível fonte geradora. (GRUBER *et al.*, 2012).

Vários adsorventes, tais como resinas de troca iônica (GAIKAR; MAITI, 1996; SILVA 2007b), argilas comerciais (SILVA, 2007b; SILVA *et al.*, 2013); solos (PENG *et al.*, 2002); zeólitas, sílica gel, calcita e mica (REZAEI GOMARI *et al.*, 2006); alumina ativada (SILVA, 2007b); ciclodextrinas poliméricas (MOHAMED *et al.*, 2008); carvão ativado comercial (MOHAMED *et al.*, 2008); peneiras moleculares mesoporosas (SILVA, 2007a); perovskitas modificadas (SILVA, 2009; SILVA, 2014); sílica, alumina e calcita (KELEŞOĞLU *et al.*, 2012) foram submetidos a testes laboratoriais para a remoção de ácidos naftênicos. Entretanto, alguns destes adsorventes, mostraram sucesso limitado.

Entre estes materiais, as peneiras moleculares mesoporosas vêm se destacando por possuir uma elevada área de superfície e distribuição específica de tamanho de poros (estreita e controlável), tornando-os, assim, materiais promissores para aplicações em processos de adsorção (NORTHCOTT *et al.*, 2010; ZHAO *et al.*, 2011).

No entanto, a base da peneira molecular mesoporosa é formada de sílica amorfa, e contém uma quantidade considerável de grupos silanol. Para ampliar o campo de aplicações, ainda existe uma necessidade de melhoria na síntese desses materiais, substituindo o silício (Si) por outros íons. A incorporação de heteroátomos nas paredes de MCM-41 permite controlar as suas características e, portanto, a

obtenção de materiais com propriedades predeterminadas, como a geração de sítios ativos ácidos ou básicos (OLIVEIRA *et al.*, 2005; LI *et al.*, 2010).

A incorporação de metais de transição (ATCHUDANA; PANDURANGANA; SOMANATHANA, 2009; SHU *et al.*, 2015), metais terras raras (ZHAN *et al.*, 2008; SUBHAN *et al.*, 2012) e metais alcalino-terrosos (SILVA, 2007a, NASCIMENTO *et al.*, 2014a) à MCM-41 produz novos tipos de adsorventes que podem ser utilizados em várias aplicações, tais como a remoção de contaminantes de petróleo e seus derivados.

Os materiais mesoporosos do tipo MCM-41 têm sido aplicados para as mais distintas finalidades, devido às suas características físico-químicas e possibilidade de modificações, colocando-os em posição de destaque em aplicações no meio científico-tecnológico.

Assim, este trabalho tem sua originalidade na utilização de material adsorvente com estrutura do tipo MCM-41 modificado com a incorporação conjunta de um metal alcalino terroso e um metal terra rara, visando à remoção da acidez naftênica presente em mistura modelo de querosene de aviação (QAV) utilizando sistema em banho finito e em leito fixo.

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi sintetizar materiais adsorventes do tipo peneiras moleculares mesoporosas (MCM-41) modificadas a serem utilizados na remoção de ácidos naftênicos presentes em mistura modelo de querosene de aviação.

Visando atender a esse objetivo foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- Sintetizar os adsorventes do tipo peneira molecular mesoporosa MCM-41, Sr-MCM-41, La-MCM-41, Ce-MCM-41, Sr-La-MCM-41, Sr-Ce-MCM-41;
- Avaliar as propriedades estruturais, texturais e morfológicas dos materiais adsorventes pelas técnicas de análise termogravimétrica (TG), difração de raios-X (DRX), adsorção/dessorção de N₂ através dos métodos Brunauer, Emmett e Teller (BET) e Barrett, Joyner e Halenda (BJH), espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva por raios-X (MEV/EDS) e pH do ponto de carga zero (pH_{pzc});
- Realizar estudo para seleção do adsorvente para ser utilizado nos demais ensaios de adsorção;

- Estudar a cinética e o equilíbrio de adsorção em sistema de banho finito e em leito fixo com ajustes a modelos matemáticos que permitam interpretar os resultados experimentais;
- Realizar ciclos de adsorção/dessorção visando avaliar a possibilidade de regeneração do adsorvente e recuperação dos ácidos naftênicos.

2 FUNDAMENTAÇÃO

Neste capítulo é apresentada a fundamentação teórica abordando os aspectos fundamentais e aplicados, envolvidos na pesquisa. Foi apresentada uma revisão sobre petróleo, QAV, ácidos naftênicos e peneiras moleculares mesoporosas. Foram abordados os principais métodos de remoção de ácidos naftênicos e realizado um levantamento de trabalhos publicados sobre modificação da MCM-41.

2.1 PETRÓLEO

A *American Society for Testing and Materials* (ASTM D4175) define o óleo bruto como uma mistura de ocorrência natural, consistindo de hidrocarbonetos e derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados, oxigenados. Está acompanhado por quantidades variáveis de substâncias como água, matéria inorgânica e gases (SZKLO; ULLER; BONFÁ, 2012).

Segundo os mesmos autores, o óleo bruto pode ser definido de forma simplificada como uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cor variando entre negro e castanho-claro.

O petróleo contém diversos compostos químicos, e separá-los em compostos puros ou misturas de composição conhecida é praticamente impossível, sendo então separado em frações de acordo com a faixa de ebulição dos compostos (THOMAS, 2004). As frações típicas que são obtidas do petróleo estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Frações típicas do petróleo.

Fração	Temperatura de ebulição (°C)	Composição aproximada	Usos
Gás residual	Até 40	C ₁ - C ₂	Gás combustível
Gás liquefeito de petróleo (GLP)	Até 40	C ₃ - C ₄	Gás combustível engarrafado
Gasolina	40-175	C ₅ - C ₁₀	Combustível de automóveis, solvente.
Querosene	175-235	C ₁₁ - C ₁₂	Combustível de aviões a jato.
Gasóleo leve	235-305	C ₁₃ - C ₁₇	Diesel, fornos.
Gasóleo pesado	305-400	C ₁₈ - C ₂₅	Combustível, matéria-prima para lubrificantes.
Lubrificantes	400-510	C ₂₆ - C ₃₈	Óleos lubrificantes.
Resíduo	Acima de 510	C ₃₈ +	Asfalto, piche, impermeabilizante.

Fonte: THOMAS, 2004.

Ainda segundo Thomas (2004), os óleos obtidos de diferentes reservatórios não possuem as mesmas características. Podem ser pretos ou castanhos com baixa ou alta densidade, com baixa ou alta viscosidade, liberando pouco, nenhum ou muito gás. Outros reservatórios, podem também produzir apenas gás. No entanto, todos eles apresentam análises elementares semelhantes às apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Análise elementar do óleo cru típico (% peso).

Elemento	Composição (% em peso)
Hidrogênio	11,0-14,0
Carbono	83,0-87,0
Enxofre	0,06-8,0
Nitrogênio	0,11-1,7
Oxigênio	0,1-2,0
Metais	< 0,3

Fonte: SZKLO; ULLER; BONFÁ, 2012.

A elevada proporção de carbono e hidrogênio em relação aos outros elementos existentes no petróleo mostra que os hidrocarbonetos são os seus principais constituintes (THOMAS, 2004).

Além dos hidrocarbonetos, que conferem as características desejadas aos derivados, o petróleo contém os chamados não hidrocarbonetos, entre os quais estão os asfaltenos, as resinas e os contaminantes. Os asfaltenos e as resinas fazem parte do resíduo do petróleo obtido por destilação, ligados a heteroátomos, e são constituintes importantes do óleo combustível e do asfalto. Por este motivo, não são considerados contaminantes, mesmo contendo enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais (FARAH, 2012).

Os contaminantes existentes no petróleo são substâncias orgânicas constituídas por carbono, hidrogênio e elementos como enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais (FAHIM; MOHAMED; AL-SAHHAF, 2012). Os contaminantes podem apresentar estruturas bastante simples, como sulfetos e mercaptanas, até compostos com estruturas bastante complexas. Eles podem ocorrer em toda a faixa de ebulição do petróleo e, em geral, seus teores aumentam com o aumento do ponto de ebulição das frações (FARAH, 2012).

Os compostos oxigenados ocorrem no petróleo de formas complexas, como ácidos carboxílicos, fenóis, cresóis, ésteres, amidas, cetonas e benzofuranos (THOMAS, 2004). Esses compostos estão entre os principais causadores da acidez, corrosividade, coloração, odor e formação de depósitos das frações de petróleo. A acidez do petróleo é causada principalmente por ácidos carboxílicos, os ácidos naftênicos, podendo ser devida também a outros compostos ácidos, como os compostos fenólicos (FARAH, 2012).

2.1.1 Derivados de petróleo e sua produção

O refino de petróleo se inicia pela separação física das frações básicas por destilação atmosférica e a vácuo, de acordo com suas faixas de temperatura de ebulição. Essas frações são encaminhadas para tanques de armazenamento, onde irão compor os derivados finais, misturadas ou não a outras frações de outros processos (FARAH, 2012).

Estes derivados são processados em unidades de separação e conversão até os produtos finais, que incluem (SZKLO; ULLER; BONFÁ, 2012):

- Combustíveis (gasolina, diesel, óleo combustível, gás liquefeito de petróleo (GLP), QAV, querosene, coque de petróleo, óleos residuais, entre outros) – cerca de 90% dos produtos de refino do mundo;
- Produtos acabados não combustíveis (solventes, lubrificantes, graxas, asfalto, coque, entre outros);
- Intermediários da indústria química (nafta, etano, propano, butano, eteno, propeno, buteno, butadieno, BTX – benzeno, tolueno e xileno, entre outros).

Um esquema simplificado de uma unidade de destilação atmosférica com suas frações obtidas está apresentado na Figura 1.

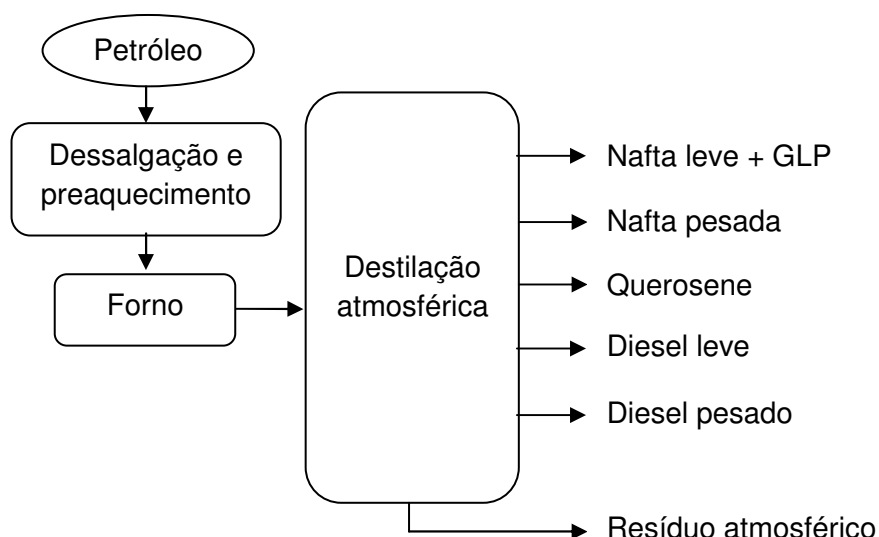


Figura 1 – Esquema básico de uma unidade de destilação atmosférica.

Fonte: Adaptado de SZKLO; ULLER; BONFÁ (2012).

O querosene é a fração do petróleo intermediária entre a nafta e o diesel, podendo ser utilizado como combustível de aviação. Em frações destiladas, a quantidade de ácidos naftênicos aumenta das frações leves para as frações pesadas, onde alcança um máximo em cortes a cerca de 300 a 400°C (gasóleos) e decresce em frações ainda mais pesadas (GAIKAR; MAITI, 1996).

2.2 QUEROSENE DE AVIAÇÃO

O querosene é uma mistura de hidrocarbonetos em que predominam compostos parafínicos obtida por destilação do óleo bruto na faixa de ebulição

compreendida entre 150 °C e 300 °C. Os hidrocarbonetos cujos pontos de ebulição estão situados nessa faixa de temperatura são predominantemente constituídos de 9 a 17 átomos de carbono (PARISOTTO, 2009).

O desenvolvimento tecnológico das turbinas de aviação exigiu combustíveis com maiores requisitos de qualidade como: facilidade de bombeamento a baixas temperaturas, combustão limpa, baixa emissão de energia radiante e baixa tendência à formação de depósitos. Essas características levaram à escolha do querosene de aviação (QAV) como o combustível ideal para jatos (FARAH, 2012).

Segundo Parisotto (2009), dependendo do tipo de petróleo empregado na obtenção do querosene de aviação, pode haver necessidade de se recorrer a tratamentos, a fim de se eliminar os contaminantes indesejáveis, como os ácidos naftênicos.

Visando a adequação da especificação brasileira do querosene de aviação aos padrões internacionais devido ao caráter específico de sua utilização, foi estabelecida a especificação do QAV de origem nacional ou importada a ser comercializado em todo território nacional através da Resolução n.º 37 de 01 de dezembro de 2009 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), a qual estabelece na composição do QAV o valor máximo de acidez total de 0,015 mgKOH.g⁻¹ (ANP, 2009).

2.3 ÁCIDOS NAFTÊNICOS

O termo ácido naftênico, tal como utilizado na indústria do petróleo, refere-se a todos os ácidos carboxílicos presentes no petróleo bruto (PETKOVA *et al.*, 2009; SPEIGHT, 2014). São constituintes naturais do petróleo, produto da sua extensa oxidação, podendo ser encontrados em diferentes concentrações, dependendo do reservatório (CLEMENTE; FEDORAK, 2005). Estes ácidos são encontrados também em águas residuárias resultantes do processo de extração de petróleo e betume (SCOTT; YOUNG; FEDORAK, 2008) e em areias betuminosas (TOMCZYK *et al.*, 2001).

A presença de ácidos naftênicos no petróleo pode ser devida a fatores como: compostos ácidos pertencentes às rochas geradoras, ácidos formados através da biodegradação do petróleo, e ácidos provenientes das próprias bactérias, bem como de suas paredes celulares (SPEIGHT, 2014).

A fórmula geral dos ácidos naftênicos é representada por $C_nH_{2n+z}O_2$, onde n indica o número de carbonos e z a deficiência de hidrogênios resultante da ciclização, podendo ser zero ou negativo. O valor absoluto de z dividido por 2 resulta no número de anéis da estrutura (CLEMENTE; FEDORAK, 2005). Na Figura 2 estão apresentadas algumas estruturas de ácidos naftênicos.

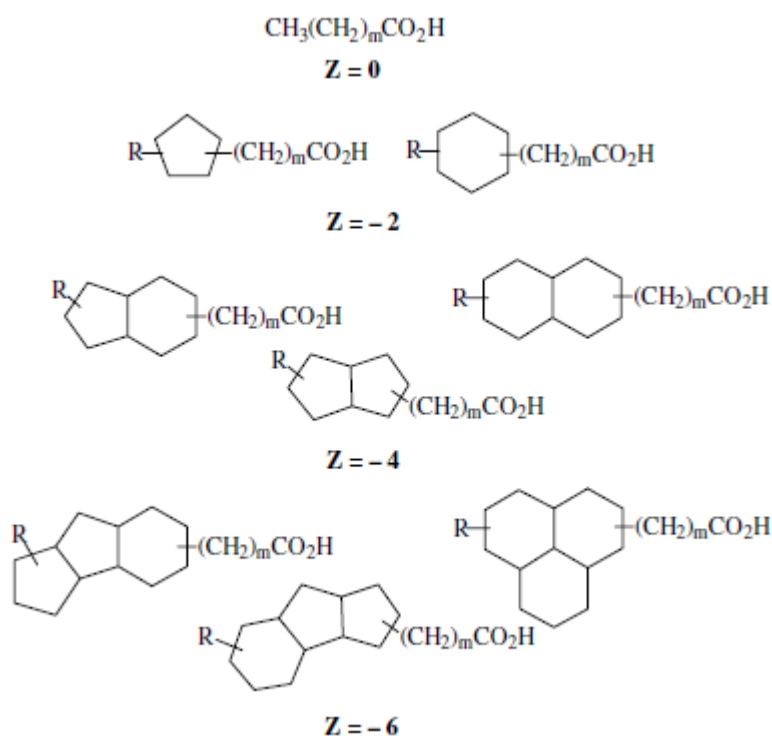


Figura 2 – Estruturas de ácidos naftênicos.
Fonte: CLEMENTE; FEDORAK (2005).

Os ácidos naftênicos são quimicamente estáveis, possuem baixa volatilidade e podem atuar como surfactantes (CLEMENTE; FEDORAK, 2005). São considerados ácidos fracos, com a constante de equilíbrio de dissociação ácida (pKa) entre 5 e 6, e possuem ponto de ebulição entre 140°C e 370°C (SPEIGHT, 2014).

Estes ácidos possuem grande aplicabilidade na indústria e são considerados uma classe de marcadores naturais indicando o nível de maturidade e biodegradação de um reservatório de petróleo (MEREDITH; KELLAND; JONES, 2000). Seus sais metálicos (naftenatos) são usados na fabricação de secantes de tintas, inibidores de corrosão, catalisadores de reações orgânicas, preservantes de madeira, lubrificantes, emulsificantes e dispersantes (HOLOWENKO *et al.*, 2001). O uso de naftenatos de cobre e zinco para substituir o creosote como preservativo de madeira é um mercado crescente (CLEMENTE; FEDORAK, 2005).

2.3.1 Corrosão naftênica

A corrosão naftênica foi relatada primeiramente em 1920 e, a partir daí, diversos estudos apontaram os ácidos naftênicos como os principais responsáveis pela corrosão em fase líquida durante o refino (SLAVCHEVA; SHONE; TURNBULL, 1999).

No entanto, a natureza deste tipo de corrosão e os fatores controladores não são ainda completamente compreendidos. Apesar dos inúmeros esforços para prevenir ou mitigar a corrosão por ácidos naftênicos realizados nas últimas décadas, esse problema ainda permanece (SPEIGHT, 2014).

A corrosão provocada por esses ácidos ocorre pela interação complexa de três fatores: a corrosividade do óleo (em função da estrutura), os parâmetros do processo (como velocidade do fluido e temperatura de operação) e a susceptibilidade à corrosão do material usado no equipamento (WU *et al.*, 2004; HASS *et al.*, 2014).

A corrosão devido à presença de ácidos naftênicos no petróleo e suas frações tende a danificar instalações e equipamentos, na refinaria, causando falhas e aumento nos custos de manutenção. Além disso, estes ácidos causam emulsificação durante o processo de refino, e tornam difícil a separação entre óleo e água. Por conseguinte, o desempenho e a estabilidade térmica do petróleo e seus derivados são reduzidos. Destacam-se, ainda, problemas de contaminação do meio ambiente (PETKOVA *et al.*, 2009).

A corrosão naftênica nas unidades de destilação ocorre na faixa de temperaturas de 200 °C a 400 °C (LAREDO *et al.*, 2004). Acima de 280 °C os ácidos vaporizam e a corrosividade do óleo diminui. Acima de 350 °C a corrosividade do óleo é agravada novamente, causada pela ação dos compostos de enxofre, uma vez que se considera que nesta faixa de temperatura houve a decomposição da maior parte dos ácidos naftênicos (WU *et al.*, 2004).

A acidez de um petróleo é definida como a quantidade de KOH em miligramas necessária para neutralizar 1 grama de amostra, o que é referido como número de acidez total (NAT). O NAT é determinado por titulação, usando o método potenciométrico (ASTM D664) ou colorimétrico (ASTM D974) (ZHANG *et al.*, 2006). Um petróleo com acidez total superior a 0,5 mg KOH.g⁻¹ pode acarretar corrosão em equipamentos e tubulações das unidades de destilação que estejam a uma temperatura entre 220 e 440 °C (FARAH, 2012).

2.3.2 Determinação de ácidos naftênicos

A cromatografia gasosa (CG) é considerada uma das técnicas mais empregadas em análises qualitativas e quantitativas. A técnica consiste na separação dos componentes da amostra vaporizada devido à sua partição entre a fase móvel gasosa e uma fase estacionária líquida ou sólida contida dentro da coluna. Na separação por CG, a amostra é vaporizada e injetada na cabeça da coluna cromatográfica. A eluição é realizada por um fluxo de fase móvel gasosa inerte (SKOOG *et al.*, 2008).

Muitos detectores têm sido investigados e empregados em separações cromatográficas a gás. O detector de ionização por chama (DIC) é o mais empregado, em geral, em aplicações da CG. Esse tipo de detector exibe alta sensibilidade ($\sim 10^{-13}$ g.s⁻¹), larga faixa linear de resposta ($\sim 10^7$) e baixo ruído. Geralmente é robusto e fácil de usar, sendo utilizado para aplicações em amostras de hidrocarbonetos (SKOOG *et al.*, 2008).

Silva (2007a) e Silva (2009; 2014) determinaram a presença de ácidos naftênicos presentes em uma mistura modelo de QAV (ácido n-dodecanóico em n-dodecano) pela técnica de cromatografia gasosa utilizando um cromatógrafo modelo CG Master, da marca Ciola & Gregori com uma coluna CG745 carbowax (30 m x 0,53 mm x 1 μ m) e detector de ionização por chama.

Huang *et al.* (2012a) verificaram a presença de ácidos naftênicos em águas resultantes do processamento de areias betuminosas por cromatografia gasosa utilizando um cromatógrafo a gás modelo 430 da marca Varian, equipado com um detector de ionização por chama e uma coluna cromatográfica de alta resolução.

Nascimento *et al.* (2014a) determinaram a concentração de ácido naftênico (ácido n-dodecanóico) em n-dodecano utilizando um cromatógrafo a gás modelo GC Master da marca Ciola & Gregori, com uma coluna de FI-547 (25 m x 0,25 mm x 1 μ m) e um detector de ionização por chama.

2.3.3 Métodos de remoção de ácidos naftênicos

A remoção de ácidos naftênicos ou a prevenção da corrosão ácida provocada por estes compostos é considerada um dos mais importantes processos de modernização de óleo pesado.

Segundo Szklo, Uller e Bonfá (2012) existem algumas soluções para esse problema, são elas: investimento em tratamento da carga da refinaria; diluição da

carga da refinaria com óleos menos ácidos; adaptação da metalurgia das unidades, isto é, instalação de ligas metálicas capazes de resistir a ácidos naftênicos.

Dentre outros métodos utilizados, destaca-se também a lavagem cáustica visando à redução do número de acidez total de petróleos brutos pesados (SPEIGHT, 2014).

Segundo Bruyn (1998), o aço-inoxidável austenítico S30400 (AISI tipo 304L) apresenta resistência à corrosão em meios de ácidos orgânicos leves a 60-180°C, mas sofre corrosão localizada em temperaturas superiores a 220°C. As ligas contendo 2,5% ou mais de molibdênio S31600 (AISI 316) e S31700 (AISI 317) são resistentes à corrosão causada por ácidos naftênicos.

No entanto, de acordo com Speight (2014), nenhuma destas abordagens é considerada inteiramente satisfatória. Por exemplo, com a mistura de um petróleo bruto com um alto NAT com um petróleo bruto de baixo NAT, é possível reduzir o teor de ácido naftênico a um nível aceitável. Entretanto, os compostos ácidos permanecem e o valor do petróleo é reduzido, não sendo economicamente viável.

Já os tratamentos cáusticos podem remover os ácidos naftênicos, mas esse processo gera quantidades significativas de águas residuais e emulsões que são problemáticas de tratar (ZHANG *et al.*, 2006).

Os ácidos naftênicos também podem ser removidos por outros métodos que incluem hidrogenação (WANG *et al.*, 2014), craqueamento térmico (DING *et al.*, 2009), descarboxilação catalítica (OH *et al.*, 2011), processos de oxidação avançada (LIANG *et al.*, 2011), extração com solvente (COLATI *et al.*, 2013) e adsorção (SILVA *et al.*, 2013).

Segundo Silva *et al.*, 2013, a adsorção é uma solução potencial para a remoção de ácidos naftênicos oferecendo a possibilidade de recuperação desses ácidos, utilizando solventes polares, tais como cetonas e alcoóis.

Peng *et al.* (2002) estudaram a adsorção de ácidos naftênicos em solos. Foi investigado o efeito da estrutura molecular, do pH, e do CaCl₂ na adsorção dos ácidos naftênicos modelos. Estes efeitos foram estatisticamente significativos, enquanto outras condições, incluindo temperatura e teor de carbono orgânico, teve efeito desprezível.

Rezaei Gomari *et al.* (2006) investigaram o efeito de adsorção de ácidos de cadeia longa, utilizando calcita e mica. A quantidade de ácido irreversivelmente adsorvido foi determinada por análise termogravimétrica. Os ácidos naftênicos com

anéis aromáticos insaturados alteram profundamente a estrutura da calcita. O pó de mica não foi tão modificado como a calcita por estas moléculas de ácido.

Silva (2007a) sintetizou dois adsorventes MCM-41 e Mg-MCM-41 que foram avaliados com relação à capacidade de remoção de ácidos naftênicos, por adsorção, utilizando uma mistura modelo ácido n-dodecanóico em n-dodecano. Os resultados do estudo de equilíbrio mostraram a capacidade de adsorção para Mg-MCM-41 de $1,48 \text{ g}_{\text{ác}} \cdot \text{g}_{\text{ads}}^{-1}$, maior que a da MCM-41 que foi de $0,62 \text{ g}_{\text{ác}} \cdot \text{g}_{\text{ads}}^{-1}$. Estes dados revelam que a incorporação do magnésio à estrutura do MCM-41 na razão de Si/Mg igual a 20 aumentou por um fator de 2,4 a capacidade máxima de adsorção deste material mesoporoso.

Silva (2007b) buscou estudar o comportamento da adsorção de ácidos naftênicos utilizando os adsorventes comerciais argila bentonita ácida TCO 626G, alumina ativada Selexsorb CD e resina aniônica de base fraca Amberlyst A21. Estes adsorventes foram avaliados quanto à capacidade de remover os ácidos naftênicos de frações médias e pesadas de petróleo. A resina de troca iônica de base fraca apresentou a maior capacidade de adsorção e afinidade com o soluto, apresentando uma capacidade de adsorção de $69,13 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ contra $7,22 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ e $6,20 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ da alumina e argila, respectivamente.

Mohamed *et al.*, (2008) compararam as propriedades de adsorção do carvão ativado granular e três tipos de ciclodextrinas poliméricas na remoção de ácidos naftênicos em solução aquosa. A capacidade de sorção para carvão ativado granular variou de 100 a $160 \text{ mg}_{\text{ác}} \cdot \text{g}_{\text{ads}}^{-1}$ e para os materiais poliméricos variou de 20 a $30 \text{ mg}_{\text{ác}} \cdot \text{g}_{\text{ads}}^{-1}$ nas condições experimentais investigadas.

Silva (2009) sintetizou e caracterizou os adsorventes do tipo perovskitas $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{NiO}_3$ com x variando na faixa de 0,25-1% em massa. Os materiais foram avaliados com relação à capacidade de remoção de ácidos naftênicos, por adsorção, utilizando uma mistura modelo de ácido n-dodecanóico em n-dodecano. O adsorvente $\text{La}_{0,25}\text{Mg}_{0,75}\text{NiO}_3$ apresentou a melhor capacidade de adsorção na remoção do ácido naftênico na mistura modelo de QAV, de $680 \text{ mg}_{\text{ác}} \cdot \text{g}_{\text{ads}}^{-1}$.

Keleşoğlu *et al.* (2012) investigaram a adsorção dos ácidos naftênicos de soluções de n-dodecano em superfícies hidrófilas de minerais sílica, alumina e calcita. As massas adsorvidas calculadas foram $5,54 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$, $5,86 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$ e $8,51 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$ em superfícies de sílica, alumina e calcita, respectivamente.

Silva *et al.* (2013) investigaram o uso de argila comercial montmorilonita ácida para remoção de ácidos naftênicos em diesel modelo. Para isso foram utilizados ácidos carboxílicos monocíclicos, com cadeia de 6 a 10 átomos de carbono em óleo mineral, para simular os ácidos naftênicos encontrados na fração de diesel. Foi verificado que o adsorvente foi capaz de remover os ácidos carboxílicos obtendo capacidades adsorptivas variando de 19 a 25 $\text{mg}_{\text{ác}} \cdot \text{g}_{\text{ads}}^{-1}$.

Silva (2014) utilizou óxidos mistos tipo perovskitas (LaNiO_3 , $\text{La}_{0,25}\text{Mg}_{0,75}\text{NiO}_3$, $\text{Gd}_{0,25}\text{Mg}_{0,75}\text{NiO}_3$, $\text{Pr}_{0,25}\text{Mg}_{0,75}\text{NiO}_3$, $\text{Sm}_{0,25}\text{Mg}_{0,75}\text{NiO}_3$ e $\text{Yb}_{0,25}\text{Mg}_{0,75}\text{NiO}_3$) para a adsorção de uma mistura modelo de ácido dodecanóico em n-dodecano. Foi evidenciado uma maior capacidade de remoção da acidez de 690 $\text{mg}_{\text{ác}} \cdot \text{g}_{\text{ads}}^{-1}$ para o óxido misto de fórmula $\text{La}_{0,25}\text{Mg}_{0,75}\text{NiO}_3$.

Nascimento *et al.* (2014a) sintetizaram e caracterizaram a peneira molecular mesoporosa Sr-MCM-41 com aplicação na adsorção de ácidos naftênicos presentes em mistura modelo de querosene de aviação (ácido n-dodecanóico/n-dodecano). Foi realizado um planejamento fatorial onde foi encontrada uma capacidade adsorptiva de 940 $\text{mg}_{\text{ác}} \cdot \text{g}_{\text{ads}}^{-1}$, obtida para as condições de: massa de adsorvente de 0,05 g, concentração de ácido de 7% e velocidade de agitação de 420 rpm.

2.4 ADSORÇÃO

A adsorção é um processo de transferência de massa onde o componente em uma fase gasosa ou líquida é transferido para a superfície de uma fase sólida devido a forças de ligação físicas ou químicas (XU; NAKAJIMA; OHKI, 2012). O componente que se une à superfície é denominado adsorvato e a fase sólida é denominada adsorvente. A remoção das moléculas a partir da superfície é chamada de dessorção (MASEL, 1996).

O processo de adsorção dependerá de fatores como: a natureza do adsorvente e do adsorvato, bem como das condições operacionais. Uma das características mais importantes do adsorvente é a sua capacidade de adsorção, ou seja, a quantidade de componente que pode ficar retida em sua superfície. E essa capacidade de adsorção do adsorvente, entre outros fatores, depende de suas características texturais: distribuição de tamanho de poros, volume de poros e área superficial específica (MCCABE; SMITH; HARRIOT, 1993). Por outro lado, quanto à natureza do adsorbato, o processo adsorptivo depende: da polaridade, tamanho da

molécula, solubilidade e acidez ou basicidade. Já as condições operacionais incluem, principalmente, temperatura, pH e natureza do solvente (COONEY, 1999).

Considerando o tipo de forças de atração predominantes na fixação do adsorvato, a adsorção pode ser classificada em dois tipos: a adsorção física ou fisissorção e a adsorção química ou quimissorção.

A adsorção física ou fisissorção é um processo caracterizado por um baixo grau de interação entre as moléculas adsorvidas e a superfície do sólido. As forças envolvidas são da mesma ordem de grandeza das forças de van der Waals e a entalpia de adsorção está na faixa observada para as entalpias de condensação ou vaporização dos gases (de 0,5 a 5 kcal.mol⁻¹). Neste tipo de adsorção, podem-se formar camadas moleculares sobrepostas, sendo que a força de adsorção diminui com o aumento do número de camadas (SCHMAL, 2011).

Segundo o mesmo autor, a quimissorção caracteriza-se pelo alto grau de interação entre as moléculas do gás e a superfície do sólido. As entalpias de quimissorção são da ordem de 10-100 kcal.mol⁻¹ e, portanto, da mesma ordem de grandeza das ligações químicas.

2.4.1 Isotermas de adsorção

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas, que representam a relação de equilíbrio entre a concentração de um componente na fase fluida e a concentração nas partículas do adsorvente em uma determinada temperatura (SANHUEZA, 2000). As formas mais comuns que caracterizam um processo adsorativo estão apresentadas na Figura 3.

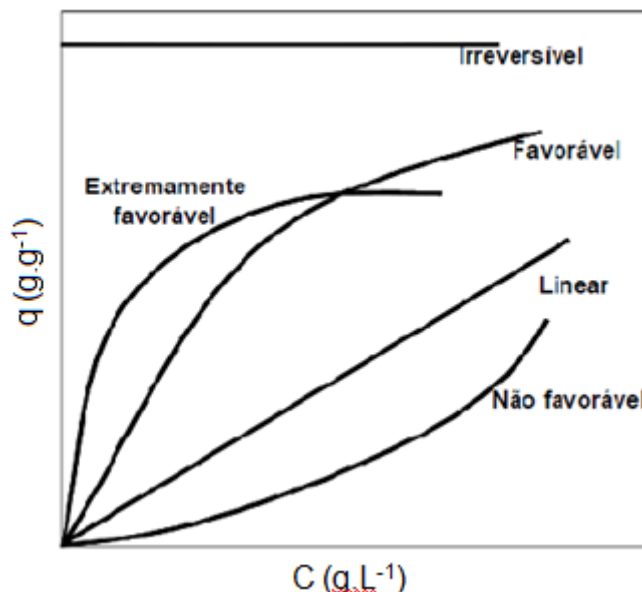


Figura 3 – Isotermas de adsorção.
 Fonte: MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993.

A isoterma linear que sai da origem indica que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido, não indicando uma capacidade máxima adsorviva. As isotermas côncavas são chamadas favoráveis, por extrair quantidades relativamente altas mesmo em baixas concentrações de adsorvato no fluido. As isotermas convexas são chamadas desfavoráveis ou não favoráveis devido à sua baixa capacidade adsorviva em baixas concentrações. A isoterma irreversível é caracterizada por um aumento muito abrupto e traduz uma elevada afinidade do adsorvente para o soluto (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

Para se avaliar quantitativamente a adsorção através das isotermas, é necessário colocar a solução contendo concentrações variadas do composto em estudo em contato com determinada massa de adsorvente até que se alcance o equilíbrio. Posteriormente determina-se a concentração de adsorvato em solução (C_e) e calcula-se a quantidade de material adsorvido (q_e). Os gráficos de C_e versus q_e são as isotermas e podem apresentar-se de várias formas tais como as apresentadas na Figura 3, fornecendo informação sobre o processo de adsorção (PERRY, 1998).

A quantidade de adsorvato por unidade de massa de um material adsorvente (q) obtida por experimentos em sistema de banho finito é calculada de acordo com a Equação 1.

$$q = \frac{(C_o - C_f)V}{M_{ads}} \quad (1)$$

sendo: q_e , a quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio (mg.g^{-1}); C_o , a concentração inicial na fase líquida (mg.L^{-1}); C_f , a concentração final na fase líquida (mg.L^{-1}); V , o volume da solução (L) e M_{ads} , a massa de adsorvente (g).

2.4.2 Modelos de isotermas de adsorção

Langmuir em 1918 propôs uma teoria coerente de adsorção sobre uma superfície plana. Essa teoria se baseia num princípio de cinética onde existe um processo contínuo de bombardeamento de moléculas para a superfície e uma evaporação correspondente (dessorção) de moléculas da superfície para manter a taxa zero de acumulação na superfície em equilíbrio, ou seja, a taxa de adsorção é igual à taxa de dessorção a partir da superfície. Os pressupostos do modelo de Langmuir são (LANGMUIR, 1918):

- A superfície é homogênea, ou seja, a adsorção é constante e independente da extensão da cobertura da superfície;
- Adsorção na superfície é localizada, isto é, átomos ou moléculas são adsorvidos em sítios específicos;
- Cada sítio pode acomodar apenas uma molécula ou átomo, ou seja, a adsorção torna-se máxima quando uma camada monomolecular cobre totalmente a superfície do adsorvente.

O modelo da isoterma de Langmuir é representado pela Equação 2:

$$q_e = \frac{q_{\max} k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (2)$$

em que: q_e , é a quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio (mg.g^{-1}); C_e , é a concentração na fase líquida no equilíbrio (mg.L^{-1}); $q_{\max}$, é o parâmetro de Langmuir que representa a capacidade máxima de cobertura da monocamada (mg.g^{-1}) e k_L , é a constante de Langmuir de equilíbrio do processo de adsorção, devendo ser maior que zero (L.g^{-1}). k_L é um coeficiente que relaciona a afinidade entre o adsorbato e o adsorvente, e quanto menor seu valor maior é a afinidade (HO; CHIU; WANG, 2005).

Mesmo sendo derivada de uma hipótese de adsorção gás-líquido, a utilidade da Equação 2 para interfaces sólido-líquido pode ser validada através da comparação direta dos dados experimentais (ERNST *et al.*, 2005).

Outra equação utilizada para descrever fenômenos de adsorção é a de Freundlich. O modelo de Freundlich descreve a adsorção em sistemas heterogêneos, sendo um processo reversível e não está limitado à formação de uma monocamada (ÖZCAN; ÖZCAN, 2004).

Este modelo sugere que a energia de adsorção decresce logaritmicamente à medida que a superfície vai se tornando coberta pelo soluto, o que a diferencia da equação de Langmuir. Pode ser derivado teoricamente ao se considerar que o decréscimo na energia de adsorção com o aumento da superfície coberta pelo soluto é devido à heterogeneidade da superfície (BOHN *et al.*, 1979).

O modelo da isoterma de Freundlich é um modelo de sorção não linear, conforme é observado na Equação 3 (FREUNDLICH, 1906):

$$q_e = k_F (C_e)^{\frac{1}{n_F}} \quad (3)$$

sendo, q_e , a quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio (mg.g^{-1}); C_e , a concentração na no equilíbrio (mg.L^{-1}); k_F , a constante de equilíbrio de Freundlich ($\text{mg.g}^{-1} \cdot (\text{mg.L}^{-1})$) e $1/n_F$, a constante relacionada com a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato.

A expressão da isoterma de Freundlich é caracterizada pelo fator de heterogeneidade da superfície $1/n_F$. Quanto menor for o valor de $1/n_F$, mais heterogênea será a superfície (ÖZCAN; ÖZCAN, 2004).

As isotermas de Langmuir e Freundlich são as mais utilizadas como modelos de equilíbrio para o processo de adsorção. Entretanto existem outras equações que podem ser utilizadas para descrever o processo, as quais contêm mais de dois parâmetros para ajustar aos dados experimentais. Uma dessas outras equações é a isoterma de Langmuir-Freundlich, descrita pela Equação 4.

$$q_e = \frac{q_{\max} k_{LF} C_e^{\frac{1}{n_{LF}}}}{1 + k_{LF} C_e^{\frac{1}{n_{LF}}}} \quad (4)$$

em que: q_e , é a quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio (mg.g^{-1}); C_e , é a concentração na fase líquida no equilíbrio (mg.L^{-1}); k_{LF} , é a constante de equilíbrio de Langmuir-Freundlich (L.g^{-1}) e q_{max} , é a quantidade adsorvida máxima no equilíbrio (mg.g^{-1}). $1/n_{LF}$ representa o grau de heterogeneidade do sistema, podendo variar de 0 a 1. Se $1/n_{LF}$ igual 1 significa que o sistema é homogêneo, igualando-se ao modelo de Langmuir e, $1/n_{LF} < 1$ representa aumento da heterogeneidade (PRAUS *et al.*, 2008).

A teoria BET foi desenvolvida pela primeira vez por Brunauer, Emmett e Teller em 1938. Esta teoria assume as mesmas hipóteses utilizadas na teoria de Langmuir, no entanto foi desenvolvida para explicar adsorção em multicamadas (Figura 4) (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938). Apesar das muitas versões, a equação BET é considerada a equação mais importante para a caracterização de sólidos mesoporosos, principalmente devido à sua simplicidade (DO, 1998).

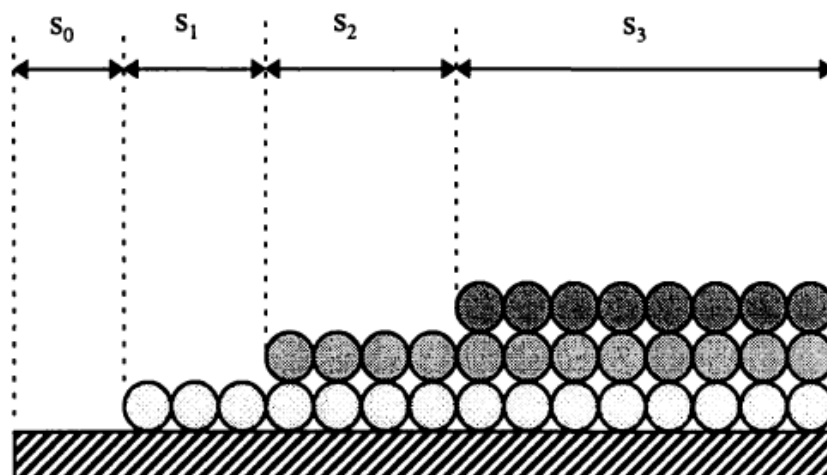


Figura 4 – Múltiplas camadas da teoria de BET.
Fonte: DO (1998).

Para obtenção da equação do modelo BET, é assumido que a cinética de adsorção e dessorção proposta 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 a taxa de dessorção, sendo válida esta hipótese para cada uma das n_B camadas do modelo BET. Os calores de adsorção da segunda e subsequentes camadas são os mesmos e iguais aos calores de liquefação de cada uma das camadas (a energia de interação entre as moléculas de adsorvato 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). A Equação 5 foi desenvolvida a partir dessas hipóteses.

$$q_e = \frac{q_s b C}{(C_s - C) \left[1 + (b - 1) \frac{C}{C_s} \right]} \quad (5)$$

sendo: q_e , a quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio (mg.g^{-1}); q_s , a quantidade adsorvida na fase sólida na saturação (mg.g^{-1}); C , a concentração do adsorvato na fase líquida (mg.L^{-1}); C_s , a concentração de saturação na fase líquida em equilíbrio com q_s (mg.L^{-1}); e b , o parâmetro de afinidade entre o adsorvato 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_B (DO, 1998). Com isso, a equação de BET para n_B camadas pode ser deduzida:

$$q = \frac{q_s b C}{(C_s - C)} \frac{1 - (n_B + 1) \left(\frac{C}{C_s} \right)^{n_B} - n \left(\frac{C}{C_s} \right)^{n_B + 1}}{1 + (b - 1) \left(\frac{C}{C_s} \right) - b \left(\frac{C}{C_s} \right)^{n_B + 1}} \quad (6)$$

Quando n_B se aproxima do infinito a Equação 6 se reduz a equação clássica de BET (Equação 5). Quando n_B se aproxima da unidade, tem-se a equação de Langmuir (Equação 2).

Embora a equação de BET para n_B camadas (Equação 6) possa explicar as isotermas do tipo I, II e III, não pode explicar o patamar observado nas isotermas dos tipos IV e V. Para isso, foi apresentada uma extensão da teoria BET (DO, 1998).

Quando os poros são preenchidos, a energia de ligação em algumas camadas superiores é maior que o calor de liquefação, quebrando uma das hipóteses admitidas para o desenvolvimento da equação clássica de BET, isto porque as últimas camadas adsorvidas em um capilar são atraídas por ambos os lados. A energia extra é denotada por Q . Esta energia adicional torna mais difícil o adsorvato ser desorvido (DO, 1998).

Neste modelo, é assumido que a adsorção ocorre entre duas placas e o número máximo de camadas que pode ser ajustado as duas placas é $(2n_B - 1)$, pois a ultima camada é comum a ambas as placas. Usando as equações de equilíbrio de evaporação e condensação apropriadas, chega-se à equação de BET para as isotermas do tipo IV e V (Equação 7):

$$q = \frac{q_s b C}{(C_s - C)} \frac{1 + \left(\frac{n_B g}{2} - n_B\right) \left[\frac{C}{C_s}\right]^{n_B-1} - (n_B g - n_B + 1) \left[\frac{C}{C_s}\right]^{n_B} + \left(\frac{n_B g}{2}\right) \left[\frac{C}{C_s}\right]^{n_B+1}}{1 + (b-1) \left[\frac{C}{C_s}\right] + \left(\frac{bg}{2} - b\right) \left[\frac{C}{C_s}\right]^{n_B} - \left(\frac{bg}{2}\right) \left[\frac{C}{C_s}\right]^{n_B+1}} \quad (7)$$

em que: q_s , é a concentração de saturação na fase sólida na monocamada; b , é o parâmetro de afinidade entre o adsorvato e o adsorvente, n_B , é o número de camadas e g , é a razão entre as constantes das taxas de dessorção e adsorção em cada camada, representada pela Equação 8:

$$g = \exp\left[\frac{Q}{RT}\right] \quad (8)$$

sendo: Q , o calor de adsorção/dessorção (J.mol^{-1}); R , a constante universal dos gases ($\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$) e T , a temperatura (K).

A Equação 7 descreve isotermas do tipo IV e V. Se $b \gg 1$, tem-se uma isoterma do tipo IV. Quando $b < 1$ tem-se uma isoterma do tipo V.

Os parâmetros de equilíbrio são determinados segundo minimização da função objetivo (f) representada na Equação 9:

$$f(q_s, b, C_s, n, g) = \sum_{i=1}^N |q_{exp} - q_{calc}| \quad (9)$$

sendo: q_{exp} , a quantidade adsorvida experimental e q_{calc} , a quantidade adsorvida calculada a partir do modelo dado pela Equação 7.

2.4.3 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção descreve a velocidade com que as moléculas do adsorvato são adsorvidas pelo adsorvente. Esta velocidade de adsorção pode ser afetada pelos seguintes fatores: temperatura, pH, força iônica, concentração inicial do adsorvato, agitação, tamanho das partículas e distribuição do tamanho dos poros (NASCIMENTO *et al.*, 2014b). A cinética de adsorção é fundamental na determinação do tempo de equilíbrio e a velocidade em que ocorre a adsorção em sistemas de banho finito (FERNANDES, 2005).

Segundo Nascimento *et al.* (2014b), a cinética de adsorção possui três etapas. A primeira é o transporte do adsorvato para a superfície externa do adsorvente; a segunda consiste na difusão do adsorvato para dentro dos poros do adsorvente e a terceira é a adsorção do adsorvato na superfície interna do adsorvente.

A cinética de adsorção inicialmente seria mais rápida, devido à adsorção ocorrer principalmente na superfície externa do adsorvente. Em seguida, a adsorção vai ficando mais lenta, pois o processo de adsorção vai acontecendo na superfície interna do adsorvente, o que é facilitado pela agitação da solução, sendo a difusão do adsorvato no adsorvente a etapa determinante da velocidade de sorção (SCHIEWER; VOLESKY, 2000).

A variação temporal da capacidade de adsorção, isto é, o tempo necessário para que se atinja o equilíbrio, pode ser submetida a diferentes tratamentos matemáticos, os quais são considerados modelos cinéticos de adsorção. Vários modelos cinéticos são utilizados para avaliar o mecanismo controlador do processo de adsorção, tais como: reação química, controle da difusão e transferência de massa (VIEIRA *et al.*, 2009).

A aplicabilidade dos modelos cinéticos é feita através da análise gráfica e avaliação dos dados, por análise do coeficiente de correlação da reta (r), considerando que deve ter valor próximo a 1 para que o ajuste dos dados para determinado modelo seja satisfatório (YANG; AL-DURI, 2005).

O Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO) considera um bom coeficiente de correlação para ajuste de dados de $r > 0,90$ (RIBANI *et al.*, 2004).

Segundo Welty *et al.* (2008), no modelo da difusão a relação de base para difusão molecular define o fluxo molar em relação à velocidade média molar, J_A . Uma relação empírica para este fluxo molar, primeiramente postulado por Fick em

1955 e, em seguida, referida como a 1ª lei de Fick (FICK, 1855), define a difusão do componente A em um sistema isotérmico e isobárico como sendo:

$$J_A = -D_{AB} \cdot \nabla C \quad (10)$$

em que: C , é a concentração da substância que se difunde e D_{AB} , é o coeficiente de difusão efetivo.

A 2ª Lei de Fick em coordenadas esféricas é dada pela Equação 11:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(D_{AB} \cdot r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(D_{AB} \cdot \sin \theta \frac{\partial C}{\partial \theta} \right) + \frac{D_{AB}}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 C}{\partial \phi^2} \right\} \quad (11)$$

Considerando-se as seguintes suposições:

- A concentração do adsorvato na fase fluida é uniforme;
- No início da difusão a concentração do adsorvato 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 base nessas suposições, a Equação 11 se reduz a:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left(D_{AB} \cdot r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) \right\} = D_{AB} \left(\frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \right) \quad (12)$$

Segundo Cremasco (2002), para resolver a Equação 12 se define a concentração adimensional φ como:

$$\varphi = \frac{C - C_e}{C_0 - C_e} \quad (13)$$

sendo: C_e , a concentração no equilíbrio e C_0 , a concentração inicial.

Utilizando-se a concentração adimensional definida pela Equação 13, obtém-se a Equação 14:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = D_{AB} \left(\frac{2}{r} \frac{\partial \varphi}{\partial r} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2} \right) \quad (14)$$

A condição inicial e as condições 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 14 pode ser resolvida através do método de separação de variáveis. Após a solução, retorna-se às variáveis originais, obtendo-se a concentração média do adsorvato que se difunde nos poros do adsorvente dada pela Equação 15.

$$\frac{\bar{C} - C_e}{C_0 - C_e} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left(- \left(\frac{n\pi}{r} \right)^2 D_{AB} \right) \quad (15)$$

O modelo de transferência de massa no filme líquido externo para adsorção em sistema de banho finito foi proposto por Furusawa *et al.* (1976). A equação da conservação da massa para o adsorvato na fase líquida é dada pela Equação 16.

$$\frac{dC}{dt} = -k_g a (C - C_{Sup}) \quad (16)$$

em que: C_{Sup} , é a concentração de adsorvato na superfície externa da partícula (mg.L^{-1}); a , é a área superficial da partícula por unidade de volume (área interfacial) e k_g , é o coeficiente de transferência de massa global na superfície (s^{-1}).

A Equação da conservação da massa para o adsorvato na fase sólida é dado pela Equação 17.

$$\rho_P \frac{dq}{dt} = -K a (C - C_{Sup}) \quad (17)$$

Quando a resistência à difusão interna pode ser desprezada e a isoterma é linear ($q = K.C_{Sup}$), uma solução analítica para a concentração em função do tempo pode ser obtida (Equação 18), sendo K , a constante de equilíbrio de adsorção.

$$\frac{dq}{dt} = K \frac{dC_s}{dt} \quad (18)$$

Para um sistema adsorativo, q pode ser obtido a partir da Equação 19.

$$q = \frac{C_0 - C}{\rho_P} \quad (19)$$

A Equação 13 relaciona C_0 , a concentração inicial na fase líquida (mg.L^{-1}) com ρ_P , a densidade da partícula (g.m^{-3}) e as concentrações na fase sólida e líquida em um dado instante de tempo, q e C , respectivamente.

Para as Equações 17 e 18 tem-se a seguinte condição inicial: em $t = 0$, $C = C_0$ e $q = 0$.

Resolvendo a Equação 17, levando-se em consideração as Equações 18 e 19 e com a condição inicial dada acima, obtém-se a Equação 20.

$$\ln\left(\frac{C(t)}{C_0} - \frac{1}{1 + \rho_P K}\right) = \left(\frac{1 + \rho_P K}{\rho_P K}\right) K_L a t - \ln\left(\frac{1 + \rho_P K}{\rho_P K}\right) \quad (20)$$

A densidade da partícula (ρ) pode ser obtida pela Equação 21 e área interfacial (a) para partículas esféricas, a partir da Equação 22:

$$\rho_P = \frac{m}{V_L} \quad (21)$$

$$a = \frac{6r_p}{d_p \rho_p (1 - \varepsilon)} \quad (22)$$

Sendo: d_p , o diâmetro da partícula (m); r_p , o raio da partícula (m); ρ_p , a densidade da partícula (g.m^{-3}); ε , a porosidade do leito adsorvente; m , a massa total do sólido (g) e V_L , o volume da solução (L).

O modelo de força motriz linear, representado pela Equação 23, é uma aproximação da segunda lei de Fick, e foi proposto originalmente por Glueckauf e Coates (1947). Este modelo se baseia num modelo de transferência de massa do adsorvato na partícula adsorvente (GRÉVILLOT; MARSTEAU; VALLIÈRES, 2011).

A taxa de transferência de massa pode ser definida em termos do coeficiente de transferência de massa no interior da partícula (k_s , min^{-1}).

$$\frac{dq}{dt} = k_s (q_{eq} - q) \quad (23)$$

em que: k_g é o coeficiente de transferência de massa (s^{-1}) e a concentração de equilíbrio é calculada a partir da isoterma de adsorção que apresenta melhor ajuste.

Ao se considerar que a etapa controladora do processo é a adsorção na superfície do adsorvente, ou seja, os efeitos de resistência à transferência de massa e de difusão são desprezíveis, é utilizado o modelo cinético de superfície de Langmuir-Freundlich.

Na Equação 24, A é o adsorbato e S é um sítio ativo da superfície do adsorvente.



A taxa de adsorção e dessorção são dadas por:

$$r_{ad} = k_{ad} C^n (1 - \theta) \quad (25)$$

$$r_d = k_d \theta \quad (26)$$

em que, k_{ad} e k_d , são as constantes de adsorção e dessorção, respectivamente.

A taxa líquida do processo de adsorção é expressa por:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_{ad} C^n (1 - \theta) - k_d \theta \quad (27)$$

sendo, θ , o número de sítios livres na superfície do adsorvente (Equação 28) e K_{eq} , a constante de equilíbrio de adsorção (Equação 29).

$$\theta = \frac{q}{q_{\max}} \quad (28)$$

$$K_{eq} = \frac{k_{ad}}{k_d} \quad (29)$$

De modo que:

$$\frac{1}{q_{\max}} \frac{dq}{dt} = k_{ad} C^n \left(1 - \frac{q}{q_{\max}} \right) - k_d \frac{q}{q_{\max}} \quad (30)$$

Simplificando e fazendo as substituições, tem-se:

$$\frac{dq}{dt} = k_{ad} \left[C^n (q_{\max} - q) - \frac{q}{K_{eq}} \right] \quad (31)$$

O balanço de massa do sistema (m_a , V_L) fornece:

$$m_a \frac{dq}{dt} = V_L \frac{dC}{dt} \quad (32)$$

Substituindo a Equação 32 na Equação 31 e desenvolvendo, tem-se:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{m_a}{V_L} k_{ad} \left[C^n (q_{\max} - q) - \frac{q}{K_{eq}} \right] \quad (33)$$

Sabendo-se que:

$$q = \frac{(C_0 - C)V_L}{m_a} \quad (34)$$

Pode-se escrever a Equação 33 em função de C , variável medida, obtendo-se:

$$\frac{dC}{dt} = k_{ad} \left[\left(\frac{m_a}{V_L} \right) q_{\max} C^n - \left(1 + \frac{1}{K_{eq}} \right) (C_0 - C) \right] C^n \quad (35)$$

em que: k_{ad} , é a constante cinética de adsorção ($\text{g.mg}^{-1}.\text{L}^{-1}$) e K_{eq} , é a constante de equilíbrio.

Os parâmetros cinéticos dos modelos são determinados segundo a minimização da função objetivo (f) representada na Equação 36.

$$f(k_L a) = \sum_{i=1}^N (C_{calc} - C_{exp})^2 \quad (36)$$

sendo, C_{exp} , a concentração residual experimental do adsorvato na fase fluida e C_{calc} , a concentração residual do adsorvato na fase fluida calculada a partir do modelo utilizado.

2.4.4 Adsorção em leito fixo

A adsorção em leito fixo representa uma técnica altamente seletiva empregada em processos de separação em grande escala, como também para estimar parâmetros em escala laboratorial, podendo remover até mesmo traços de componentes iônicos de grandes volumes de soluções diluídas (GUTSCHE; HARTMANN, 1996).

O processo de adsorção em colunas de leito fixo é geralmente o mais empregado e tem como vantagens: pequeno espaço, simples operação, tratamento de grandes volumes de soluções de forma contínua, rendimento considerável, capacidade de acomodar variações na concentração na alimentação e a fácil ampliação da escala de laboratório para a escala industrial (COSTA, 1998).

Em sistemas em leito fixo, as colunas são recheadas com material sólido estacionário, por onde a solução percola continuamente em fluxo ascendente ou descendente. Na medida em que a solução permeia o adsorvente, os contaminantes são removidos, diminuindo a concentração dos mesmos na solução, até que ocorra a saturação do adsorvente, caracterizando assim o ponto de saturação. Este ponto é percebido quando a concentração final da solução começa a aumentar (VOLESKY, 2007).

Essas curvas de concentração ao longo do tempo são chamadas de *breakthrough* ou de ruptura e a análise dessas curvas tem sido considerada a base mais comum para avaliação do comportamento de adsorventes (PARK; KNAEBEL, 1992).

Sistemas operacionais que empregam colunas de leito fixo permitem a operação em fluxo contínuo por meio de ciclos de adsorção/dessorção. Após a saturação da coluna, o adsorvente pode ser regenerado pelo emprego de soluções eluentes apropriadas. A regeneração produz pequenos volumes de soluções concentradas do adsorvato, apropriadas para processos convencionais de recuperação dos mesmos (KRATOCHVIL *et al.*, 1998).

2.4.4.1 Curvas de ruptura

A curva de ruptura é a razão entre a concentração da solução na saída da coluna (C) e a concentração inicial (C_0) em função do tempo ou volume caudal (CHU, 2004).

A forma desta curva é determinada pelo formato da isoterma de equilíbrio e é influenciada pelos efeitos de transferência de massa na coluna e no adsorvente. A região onde ocorre a mudança mais acentuada na concentração é denominada de zona de transferência de massa (ZTM) que se desloca em direção ao final do leito com o decorrer do tempo, é considerada a região ativa do leito onde a adsorção ocorre. O formato “S” indica a resistência à transferência de massa, ou seja, se a zona de transferência de massa é estreita, a curva de ruptura será inclinada, e se a

zona de transferência de massa for ampla, a curva de ruptura será mais alongada (PANSINI *et al.*, 1996). O desempenho de adsorção mais eficiente será obtido quando a forma da curva de avanço é tão acentuada quanto possível (CHU, 2004).

A determinação do tempo para o aparecimento da curva de ruptura é uma característica muito importante para determinar a resposta dinâmica e a operação de uma coluna de adsorção. Segundo Chen *et al.* (2012), quando a concentração da solução (C) atinge cerca de 5% da concentração inicial (C_0), tem-se o chamado de ponto de ruptura ($t = t_r$). E o ponto onde a concentração atinge de 95% a 100% de C_0 é chamado de ponto de exaustão ou de saturação da coluna ($t = t_e$). A curva de ruptura é normalmente expressa por C/C_0 como uma função do tempo. Uma curva de ruptura típica é mostrada na Figura 5.

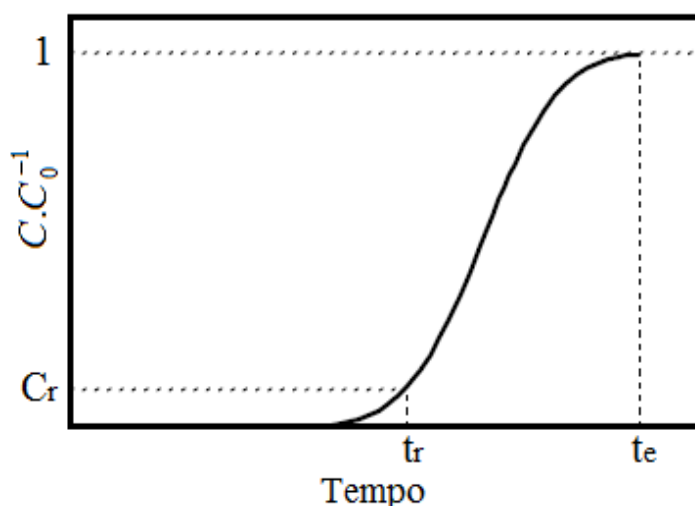


Figura 5 – Representação esquemática do movimento da zona de transferência de adsorção em coluna de leito fixo.

Fonte: CHU (2004).

A curva e o ponto de ruptura dependem de propriedades de adsorção, da composição da solução de alimentação e das condições operacionais, como a vazão de entrada (PANSINI *et al.*, 1996). A dimensão da partícula sólida e a densidade de empacotamento devem assumir valores que permitem o sistema em leito fixo operar nas condições adequadas. Partículas muito pequenas e elevada densidade de empacotamento resultam em altas perdas de carga, enquanto que partículas muito grandes e baixa densidade de empacotamento implicam na formação de canais preferenciais de escoamento (MATHEICKAL; YU, 1996).

2.4.4.2 Cálculo da zona de transferência de massa

Geankoplis (2003) desenvolveu uma metodologia para o cálculo da zona de transferência de massa (ZTM), onde inicialmente é calculado o tempo útil (tempo de ruptura) e o tempo total (tempo de exaustão) a partir de um balanço de massa dado pelas Equações 37 e 38.

$$t_u = \int_0^{t_{pr}} \left(1 - \frac{C|_{Z=L}}{C_0} \right) dt \quad (37)$$

$$t_t = \int_0^{t_e} \left(1 - \frac{C|_{Z=L}}{C_0} \right) dt \quad (38)$$

em que: t_u , é o tempo útil (min); t_t , é o tempo total (min); t_{pr} , é o tempo até o ponto de ruptura (min); t_e , é o tempo até o ponto de exaustão (min); $C|_{Z=L}$, é a concentração da solução na saída da coluna (g.L^{-1}) e C_0 , é a concentração de alimentação (g.L^{-1}).

A partir do cálculo dos tempos t_u e t_t podem ser calculadas as capacidades adsorptivas úteis e totais, segundo as Equações 39 e 40.

$$q_u = \frac{C_0 Q}{1000 m_{ads}} \int_0^{t_{pr}} \left(1 - \frac{C|_{Z=L}}{C_0} \right) dt \quad (39)$$

$$q_t = \frac{C_0 Q}{1000 m_{ads}} \int_0^{t_e} \left(1 - \frac{C|_{Z=L}}{C_0} \right) dt \quad (40)$$

sendo: q_u , a capacidade útil da coluna (g.g^{-1}); q_t , a capacidade total da coluna (g.g^{-1}); Q , a vazão volumétrica (mL.min^{-1}) e m_{ads} , a massa de adsorvente (g).

Após o cálculo das capacidades adsorptivas são determinadas a altura útil da coluna e, em seguida, a zona de transferência de massa (ZTM) pelas Equações 41 e 42.

$$H_u = \frac{t_u}{t_t} H_t \quad (41)$$

$$ZTM = H_t - H_u \quad (42)$$

em que: H_u , é a altura útil do leito (cm); H_t , é a altura total do leito (cm) e ZTM, é a zona de transferência de massa (cm).

Segundo Geankoplis (2003), a zona de transferência de massa (ZTM) representada pelo comportamento curvilíneo da curva de ruptura delinea uma extensão do leito na qual a concentração passa do ponto de ruptura para o ponto de exaustão. Quanto menor o comprimento da ZTM, mais próximo da idealidade o sistema se encontra, indicando menor resistência difusional, e conseqüentemente, um processo de adsorção mais favorável.

No processo de adsorção em coluna, o aumento da vazão resulta numa redução da resistência de transferência de massa no filme. Conseqüentemente, ocorre uma redução da zona de transferência de massa (ZTM). Assim pode-se selecionar uma vazão ótima que minimize as resistências externas à transferência de massa (VIJAYARAGHAVAN *et al.*, 2005).

2.4.4.3 Estimativa do coeficiente de transferência de massa

O cálculo de alguns parâmetros relativos ao leito fixo é essencial para a análise dessas curvas (BORBA *et al.*, 2006). A porosidade do leito (ε) é a relação entre o volume de vazios e o volume total do leito sendo obtida a partir da Equação 43:

$$\varepsilon = 1 - \frac{V_s}{V_T} \quad (43)$$

em que: V_s , é o volume do sólido (L) e V_T , é o volume total do leito (L).

Conhecendo-se a densidade da partícula, pode-se então calcular o volume do sólido empacotado na coluna pela Equação 44.

$$V_s = \frac{m_p}{\rho_p} \quad (44)$$

sendo: m_p , a massa da partícula (g) e ρ_p , a densidade da partícula (g.m^{-3}).

O volume total do leito pode ser calculado utilizando-se a Equação 45:

$$V_T = \pi r^2 h \quad (45)$$

em que: r_c , é o raio da coluna (cm) e h , é a altura do leito na coluna (cm).

Em sistemas de adsorção em leito fixo, a transferência de massa externa corresponde à transferência das moléculas do seio da solução para a superfície externa das partículas adsorventes e é fortemente dependente das condições hidrodinâmicas do escoamento do fluido no leito. O valor do coeficiente de transferência de massa global no filme líquido externo (k_g) pode ser estimado a partir de correlações empíricas determinadas por Ranz e Levenspiel (KUNII; LEVENSPIEL, 1991).

Estas correlações incluem o número de Sherwood (Sh) que relaciona a transferência de massa por convecção com a transferência por difusão na fase líquida (Equação 46 e 47); o número de Schmidt (Sc) que relaciona as transferências de quantidade de movimento e massa (Equação 48); e o número de Reynolds (Re) (Equação 49).

$$Sh = 1,8 + 2,0 Re^{\frac{1}{3}} Sc^{\frac{2}{3}} \quad (46)$$

$$Sh = \frac{k_g d_p}{D_{AB}} \quad (47)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_{AB}} \quad (48)$$

$$Re = \frac{\rho v d_p}{\mu(1 - \varepsilon)} \quad (49)$$

sendo, ρ , a densidade na fase líquida (g.cm^{-3}); μ , a viscosidade na fase líquida ($\text{g.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}$); ε , a porosidade do leito; D_{AB} , o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$); d_p , o

diâmetro da partícula (cm); v , a velocidade intersticial (m.s^{-1}); e k_g , o coeficiente de transferência de massa global no filme externo (s^{-1}).

O coeficiente de difusão de um líquido em termos de propriedades do soluto e de solvente, D_{AB} ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$), pode ser calculado utilizando a correlação proposta por Wilke e Chang (WELTY *et al.*, 2008) válida para não-eletrólitos a baixas concentrações, conforme Equação 50.

$$D_{AB} = \frac{7,4.10^{-8}(\varphi_B M_B)^{1/2} T}{\mu_B V_A^{0,6}} \quad (50)$$

Em que, φ_B , é o parâmetro de associação para o solvente (1,0); μ_B , é a viscosidade do solvente (cP); T , é a temperatura absoluta (K); M_B , é a massa molecular do solvente (g.mol^{-1}); V_A , é o volume molar do soluto no ponto de ebulição normal ($\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$).

Na avaliação da resistência externa à transferência de massa, existe um critério, chamado de fração de resistência externa (f_{ext}), que permite avaliar ordens de grandeza que confirmem as limitações impostas pela etapa controladora e é obtido a partir de variáveis operacionais observáveis experimentalmente (Equação 51).

$$f_{ext} = \frac{r'_A L}{k_g C_o} \quad (51)$$

em que, r'_A , é a velocidade de reação medida experimentalmente ($\text{g.m}^{-3}\text{s}^{-1}$); k_g , é o coeficiente de transferência de massa liquido-solido no filme (m.s^{-1}); C_o , é a concentração inicial na fase líquida (g.m^{-3}) e $L = d_p/6$, é o comprimento equivalente (m).

Valores de f_{ext} superiores a 0,05 (5%) indicam ordens de grandeza consideráveis, significando elevadas resistências à transferência de massa na camada externa de fluido.

O critério de Weisz-Prater (C_{wp}) pode ser utilizado para determinar se a difusão interna limita a reação em estudo e é função do fator de efetividade interno (η) e do módulo de Thiele (ϕ), como pode ser visualizado na Equação 52.

$$C_{WP} = \eta\phi^2 \quad (52)$$

Quando o diâmetro das partículas é muito pequeno, o fator de efetividade interno se aproxima de 1 e o C_{WP} pode ser obtido pelo módulo de Thiele adaptado, ϕ' , ($\phi' = \phi^2$), conforme descrito pela Equação 53.

$$C_{WP} = \phi' = \frac{r'_A L^2}{D_{AB} C_o} \quad (53)$$

sendo: r'_A , a velocidade de reação medida experimentalmente ($\text{g.m}^{-3}\text{s}^{-1}$); D_{AB} , o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$); C_o , a concentração inicial na fase líquida (g.m^{-3}) e L , o comprimento equivalente (m).

Para valores de C_{WP} inferiores a 1 considera-se que não existem limitações difusivas.

2.4.4.4 Modelos matemáticos na adsorção em leito fixo

Os modelos matemáticos são de suma importância no projeto de colunas de leito fixo, bem como de outros equipamentos. Os modelos matemáticos e as técnicas computacionais auxiliam na identificação dos fenômenos envolvidos no processo, na análise e interpretação dos dados de equilíbrio e na predição de respostas a mudanças de condições de operação e na otimização dos processos (VOLESKY *et al.*, 2001).

As equações diferenciais de balanço de massa para um elemento de volume na coluna de adsorção na fase fluida e na partícula de adsorvente, que representa a taxa de adsorção, fornecem o ponto de partida para o desenvolvimento de um modelo matemático para descrever o comportamento dinâmico de um sistema de adsorção em leito fixo (RUTHVEN, 1984).

Considerando um elemento de leito como mostrado na Figura 6 em que um fluido de concentração $C(z,t)$ cruza o leito adsorvente com porosidade ε e velocidade v , é possível descrever um modelo matemático para representar o comportamento dinâmico do sistema. Para um sistema de uma coluna de adsorção a leito fixo este modelo pode ser encontrado fazendo-se um balanço de massa num elemento diferencial da coluna (RICE; DO, 1995).

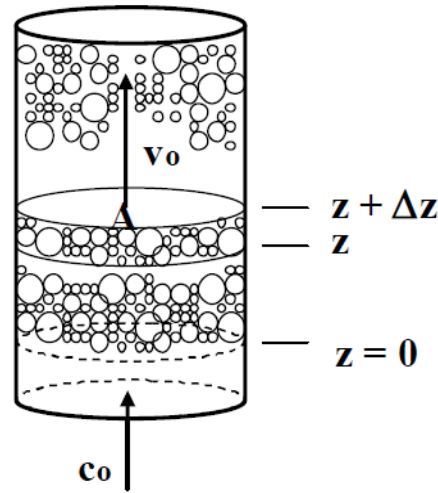


Figura 6 – Elemento de leito fixo.
Fonte: RICE; DO (1995).

A Equação 54 que descreve esse balanço de massa é dada por:

$$-D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + v \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial t} + \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \rho \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (54)$$

sendo: D_{ax} , o coeficiente de dispersão axial ($m^2.s^{-1}$); C , a concentração do adsorvato na fase líquida ($mg.L^{-1}$); v , a velocidade superficial do fluido ($m.s^{-1}$); q , a concentração do soluto na fase sólida; ρ , a densidade do líquido e ε , a porosidade do leito adsorvente (RICE; DO, 1995).

O primeiro termo da Equação 28 representa a transferência de massa devido aos efeitos da dispersão axial, o segundo termo representa a transferência de massa na coluna devido aos efeitos convectivos e o terceiro termo representa o acúmulo do componente na fase fluida e o quarto termo representa o acúmulo do componente na fase sólida (CUEL, 2009).

A Equação 55 fornece a taxa de adsorção calculada sobre a partícula do adsorvente.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = f(q, C) \quad (55)$$

Embora a Equação 55, seja escrita como uma equação simples, ela consiste em um conjunto de equações que compreende uma ou mais equações de difusão com as suas condições de contorno associadas (SHAFEEYAN; DAUD; SHAMIRI, 2014). Um modelo cinético é basicamente um balanço de massa que envolve diferentes variáveis que descrevem os mecanismos de transferência de massa dentro da partícula adsorvente (CHAHBANI; TONDEUR, 2000).

Uma variedade modelos cinéticos de transferência de massa com diferentes graus de complexidade pode ser encontrada na literatura, tais como os modelos de difusão, de força motriz linear e de Langmuir-Freundlich. Considerando-se que a etapa controladora do processo em leito fixo seja a resistência à transferência de massa, pode ser utilizado o modelo de força motriz linear, o qual é representado pela Equação 56:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_g (q_e - q) \quad (56)$$

em que: k_g , é o coeficiente de transferência de massa global (s^{-1}).

Já se considerando que a etapa controladora do processo é a adsorção na superfície do adsorvente, pode ser utilizado o modelo de Langmuir-Freundlich, representado pela Equação 57:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_{ad} \left[C^n (q_{\max} - q) - \frac{q}{K_{eq}} \right] \quad (57)$$

sendo: k_{ad} , a constante cinética de adsorção ($g.mg^{-1}.L^{-1}$) e K_{eq} , a constante de equilíbrio.

2.5 ADSORVENTES

Adsorventes são partículas sólidas porosas utilizadas em processos adsortivos, devendo apresentar propriedades específicas em função de sua aplicação. Em geral, devem ser materiais resistentes, possuir alta capacidade adsortiva, elevada área superficial e grande diâmetro de poros (KAVITHA; NAMASIVAYAM, 2008).

Os poros de materiais adsorventes são classificados da seguinte forma pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) (THOMMES *et al.*, 2015):

- Poros com diâmetros menores que 2 nm (20 Å) são chamados de microporos;
- Poros com diâmetros entre 2 nm (20 Å) e 50 nm (500 Å) são chamados de mesoporos;
- Poros com diâmetros maiores que 50 nm (500 Å) são chamados de macroporos.

Os poros do tipo microporos com diâmetro menor que 20 Å proporcionam boa capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas. Poros do tipo mesoporos com diâmetro entre 20-500 Å são importantes para a adsorção de moléculas grandes, já os macroporos com diâmetro maior que 500 Å, são normalmente considerados sem importância para a adsorção e sua função é servir como meio de transporte para as moléculas gasosas (FERNANDES, 2005).

2.5.1 Peneira molecular mesoporosa

2.5.1.1 Peneiras moleculares

A família de peneiras moleculares mesoporosas ordenadas, designados como *Mobil 41: Synthesis* (M41S), foi descoberta pela primeira vez pela *Mobil Oil Corporation* em 1992 (BECK *et al.*, 1992), visando eliminar restrições de difusão de poros presentes nas zeólitas devido aos seus microporos, que limitam o seu uso com moléculas maiores (CORMA *et al.*, 1997).

Essa família M41S é representada por três estruturas principais: a MCM-41 de estrutura hexagonal, a MCM-48 de estrutura cúbica e a MCM-50 de estrutura lamelar (Figura 7).

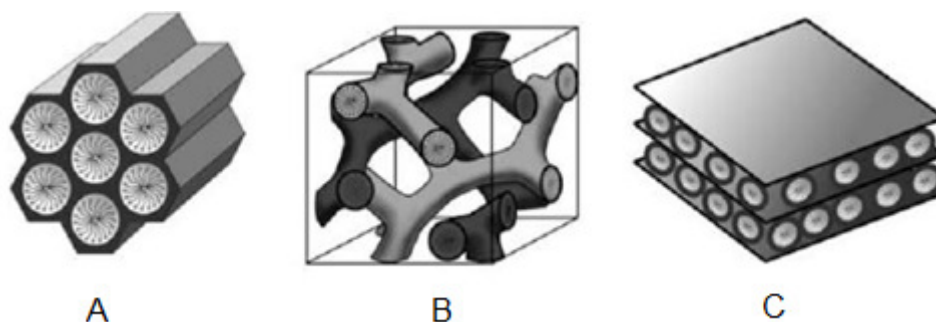


Figura 7 – Estrutura dos materiais da família M41S. A - MCM-41, B - MCM-48 e C - MCM-50.

Fonte: Adaptado de HOFFMANN *et al.* (2006).

A MCM-41 possui um arranjo hexagonal de mesoporos unidimensionais com a constituição do material sendo puramente de silício com paredes amorfas em torno de canais ordenados, formando uma estrutura que apresenta ordenamento a longa distância (KRESGE *et al.*, 1992).

Além disso, apresenta características como: poros ordenados e uniformes; elevada área superficial, alta estabilidade térmica, hidrotérmica, química e mecânica; grande capacidade de adsorção; distribuição de tamanho de poros estreita e controlável; acessibilidade de moléculas grandes aos sítios ativos no interior dos poros, entre outros (CHEN *et al.*, 1997).

Devido a estas características, muito interesse tem sido focado em suas propriedades e aplicações (JIANG; ZHAO; YIN, 2007; ZHAO *et al.*, 2011).

As peneiras moleculares mesoporosas podem ser aplicadas em áreas de catálise e adsorção, podendo controlar a poluição do meio ambiente (HAO *et al.*, 2006; QIN *et al.*, 2007; PUANGGAMA; UNOB, 2008) e pode ser utilizado em tecnologia que utiliza materiais avançados à base de peneiras moleculares, tais como fotossensores de transferência eletrônica, semicondutores, polímeros, fibras de carbono, e aglomerados de materiais com propriedades ópticas não lineares (BECK *et al.*, 1992; CORMA *et al.*, 1997; NORTHCOTT *et al.*, 2010).

2.5.1.2 Mecanismo de formação da MCM-41

Inicialmente, as estruturas desses materiais da família M41S eram formadas com base em pequenas moléculas direcionadoras orgânicas, como moléculas de amônio quaternário (VARTULI *et al.*, 1994). Logo após, surgiu a ideia de se utilizar como direcionador na formação da estrutura, as moléculas de tensoativos com cadeia longa (Figura 8).

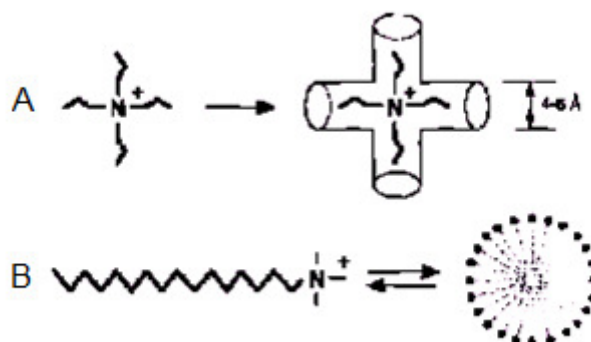


Figura 8 – Direcionadores de estrutura: A - Sais de alquil amônio quaternário para materiais microporosos e B - Cetiltrimetil amônio para materiais mesoporosos.

Fonte: Adaptado de BECK *et al.* (1992).

Os agentes direcionadores funcionam como moldes da estrutura da MCM-41. Configuram-se como moléculas anfifílicas que tem dois grupos em sua estrutura molecular, sendo um hidrofílico em uma extremidade, e um hidrofóbico na extremidade oposta, composto por uma cadeia carbônica de comprimento variável, por esse motivo, se comportam como surfactantes. Os agentes direcionadores mais utilizados na síntese da MCM-41 são os íons quaternários de amônio com pelo menos uma cadeia alquila longa, geralmente um grupo hexadecila, como o brometo de cetiltrimetilamônio (VARTULI *et al.*, 1994) (Figura 9).

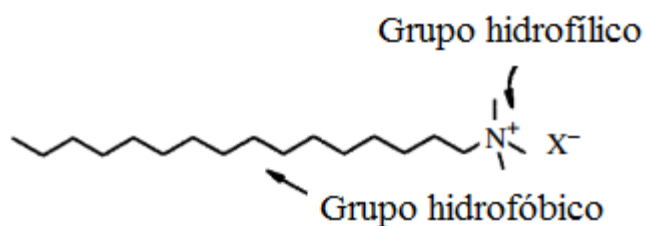


Figura 9 – Representação esquemática de uma molécula surfactante.

Fonte: Adaptado de MACQUARRIE (2000).

O mecanismo de formação das peneiras moleculares mesoporosas foi proposto primeiramente por pesquisadores da *Mobil Oil Corporation*, conhecido como mecanismo de direcionamento por cristal líquido (Figura 10), *Liquid Crystal Templating* (LCT) (KRESGE *et al.*, 1992; BECK *et al.*, 1992).

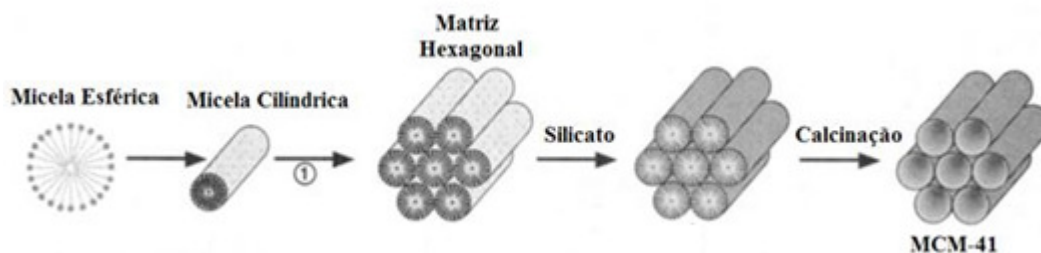


Figura 10 – Mecanismo proposto para a formação da MCM-41.

Fonte: Adaptado de BECK *et al.* (1992).

Segundo este mecanismo, o agente direcionador de estrutura se auto-organiza dentro de uma fase de cristal líquido hexagonal, isto é, as micelas do tensoativo se agrupam em um ordenamento hexagonal antes de serem encapsuladas por espécies inorgânicas. Assim, os ânions de silicato presentes no meio interagem com os grupamentos catiônicos do tensoativo e se condensam nas paredes das micelas. Com o processo de calcinação, o agente direcionador é removido do interior dos poros formando cilindros de sílica de forma hexagonal (CHEN *et al.*, 1993).

2.5.1.3 Síntese da MCM-41

Pesquisadores da *Mobil Oil Corporation* descreveram a síntese da MCM-41 com uso de haletos de alquil-trimetil-amônio como agentes direcionadores de estrutura, uma combinação de silicato de sódio, tetraetoxi-silano e sílica como fonte de sílica. Hidróxido de sódio ou hidróxido de tetraetilamônio foi usado como aditivo básico. A solução de síntese foi exposta a temperaturas variando de 100°C a 150°C por 2 a 144 horas. O gel produzido foi filtrado, lavado e seco. Finalmente o material foi calcinado a 540°C sob fluxo de nitrogênio ou ar (KRESGE *et al.*, 1992; BECK *et al.*, 1992).

Os materiais mesoporos da família M41S podem ser obtidos por síntese hidrotérmica a partir de uma mistura de água, uma fonte de sílica, um agente mineralizante e um agente direcionador de estrutura obtendo-se um gel aquoso alcalino de silicatos, ocorrendo a cristalização por um processo de nucleação em uma faixa de temperatura de 100-150°C por períodos de 1-5 dias. A remoção das micelas tensoativas dos poros do material obtido pode ser realizada por lavagem com solução ácida seguida por uma etapa de calcinação (ARAUJO; JARONIEC, 2000). O esquema de síntese da MCM-41 está apresentado na Figura 11.

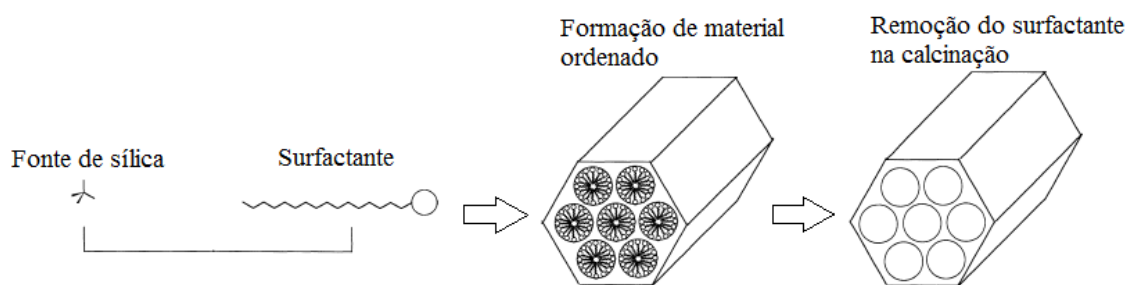


Figura 11 – Síntese da MCM-41.

Fonte: Adaptado de ARAUJO; JARONIEC (2000).

2.5.1.4 Modificação da MCM-41

A base da peneira molecular mesoporosa é sílica amorfa, que contém um número considerável de grupos silanóis, e, devido ao seu carácter neutro, exibe atividades limitadas na adsorção e catálise (QIN *et al.*, 2015). Para alargar o seu campo de aplicação, são necessárias melhorias na sua síntese, em que o silício é substituído por outros íons. A incorporação de heteroátomos à MCM-41 permite controlar as suas características, o que torna possível obter materiais com propriedades predeterminadas, tais como a acidez superficial, as propriedades redox, basicidade e estabilidade térmica (OLIVEIRA *et al.*, 2005; GONZÁLEZ-VARGAS *et al.*, 2013).

As peneiras moleculares podem gerar sítios mais básicos ou ácidos, como desejado para aplicação específica (LI *et al.*, 2010). Estes sítios ativos são criados a partir substituição isomórfica de silício pelo metal com o objetivo de melhorar a adsorção e aplicações catalíticas. A incorporação de heteroátomos na estrutura MCM-41 tem sido investigada (GONZÁLEZ-VARGAS *et al.*, 2013; LI *et al.*, 2013).

A incorporação de metais de transição (ZHAO *et al.*, 2009; ATCHUDANA; PANDURANGANA; SOMANATHANA, 2009; SHU *et al.*, 2015); metais terras raras (PARK *et al.*, 2007; ZHAN *et al.*, 2008; SUBHAN *et al.*, 2012); e metais alcalino-terrosos (SILVA, 2007a, NASCIMENTO *et al.*, 2014a) em MCM-41 pelo método hidrotérmico vem sendo estudado visando a obtenção de novos materiais.

Park *et al.* (2007) prepararam a peneira molecular mesoporosa Ce-Mn-MCM-41 com razões molares Si/(Ce+Mn) de 43, 61, 79, e 97 e investigaram suas propriedades físico-químicas. Estudos de DRX indicaram que os materiais mantiveram a estrutura padrão da MCM-41 após a incorporação dos metais. Estudos de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) mostraram que os íons cério e manganês foram incorporados a MCM-41. A

peneira molecular mesoporosa Ce-Mn-MCM-41 apresentou isoterma do tipo IV, típica de materiais mesoporosos. A análise térmica mostrou as três regiões distintas de perda de massa. Com o aumento da quantidade de íons de manganês e de cério, os valores do espaçamento d , parâmetro de unidade celular, do diâmetro de poro, volume de poro, e da espessura da parede da peneira molecular mesoporosa Ce-Mn-MCM-41 aumentaram, enquanto a área de superfície foi reduzida.

Silva (2007a) estudou a obtenção dos adsorventes MCM-41 e Mg-MCM-41. Pela análise de DRX verificou-se a presença do plano (100) compatível com padrão da MCM-41 em ambos os materiais, além da presença dos planos (110), (200) e (210) característicos de um material bem organizado. As amostras apresentaram isoterma de tipo IV, típica de materiais mesoporosos. E o adsorvente Mg-MCM-41 apresentou área superficial específica, volume e diâmetro de poros maiores que da MCM-41 pura. Pelo FT-IR verificou-se a presença do Mg na superfície do adsorvente Mg-MCM-41 e que a remoção do direcionador estrutural foi eficiente. A partir do MEV constatou-se a morfologia tubular dos materiais. Ambos materiais apresentaram as três perdas de massa características de materiais do tipo MCM-41. Estas técnicas indicaram que a incorporação do magnésio não comprometeu o ordenamento estrutural do adsorvente Mg-MCM-41.

Zhan *et al.* (2008) sintetizaram materiais mesoporosos com La ou Ce incorporados a MCM-41. Os resultados de DRX mostraram que os materiais exibiram perda da ordenação da estrutura, e pela análise de BET foi encontrado maior diâmetro de poro e maior parâmetro de célula unitária que a amostra de MCM-41 pura. Os resultados de FT-IR indicaram a presença dos íons La^{3+} ou Ce^{4+} nas amostras de Ln-MCM-41. Todas as amostras apresentaram isoterma de tipo IV, que é a característica de materiais mesoporosos. O diâmetro médio de poro nas amostras de La-MCM-41 e Ce-MCM-41 aumentou com o acréscimo do teor de lantânio e cério nas amostras. No entanto, o volume de poro e a área superficial das amostras diminuiu com a incorporação, o que pôde ser devido à perda de ordenação da estrutura da MCM-41 quando os íons La^{3+} ou Ce^{4+} foram incorporados nestes materiais.

Atchudana, Pandurangana e Somanathana (2009) sintetizaram as peneiras moleculares mesoporosas Fe-MCM-41, Zn-MCM-41 e Fe-Zn-MCM-41 com diversas razões de Si/metálico. A análise de DRX indicou a formação de materiais mesoporosos bem ordenados, comprovando que não houve colapso da estrutura, nem mudança

de fase durante a calcinação. As isotermas de adsorção foram do tipo IV, características de materiais mesoporos. A área superficial, o tamanho dos poros e o volume dos poros foram maiores para amostras de Fe-MCM-41 e Fe-Zn-MCM-41 do que para a amostra de Zn-MCM-41. Os termogramas dos materiais mostraram três perdas de massa típicas de materiais mesoporosos. As imagens do MEV mostraram morfologia da superfície esponjosa como natureza porosa dos materiais. Imagens de MET indicaram que os materiais sintetizados exibiram arranjo hexagonal bem ordenada de poros regulares. A boa estabilidade térmica da peneira molecular mesoporosa Fe-Zn-MCM-41 sugere que este material pode ser utilizado como suporte, catalisador ou adsorvente.

Zhao *et al.* (2009) prepararam a peneira molecular mesoporosa com incorporação de zircônio. Os resultados do MET revelaram que as amostras sintetizadas apresentaram estrutura mesoporosa com arranjo hexagonal típica de MCM-41. Por outro lado, a área superficial específica, o volume de poros e a ordenação mesoporosa das amostras de Zr-MCM-41 sintetizadas diminuíram com o aumento da razão molar de Zr/Si, o aumento da temperatura de calcinação e o prolongamento do tempo de tratamento hidrotérmico, respectivamente.

Akondi *et al.* (2012) sintetizaram a peneira molecular mesoporosa com incorporação de Ce. Nas análises de caracterização foram avaliadas as peneiras moleculares MCM-41 pura, Ce-MCM-41 e Ce-MCM-41 após 1º ciclo de uso. Os padrões de difração mostraram um pico forte devido a reflexão (100) e dois sinais fracos correspondendo às reflexões (110) e (200) nas amostras de Ce-MCM-41 e Ce-MCM-41 após 1º ciclo de uso amostras o que sugere que a estrutura de foi mantida após a incorporação de cério e após 1º ciclo de uso. A presença do cério foi na estrutura da peneira molecular foi confirmada pela análise de FT-IT e os espectros de infravermelho das amostras de Ce-MCM-41 e Ce-MCM-41 após 1º ciclo de uso foram bastante idênticos ao da amostra de MCM-41 pura, sugerindo que a estrutura de MCM-41 foi mantida após a incorporação de cério. As amostras Ce-MCM-41 e Ce-MCM-41 após 1º ciclo de uso apresentaram morfologia de partícula semelhante pela análise de MEV, indicando a incorporação de cério ficou bem dispersa na estrutura do MCM-41.

Subhan *et al.* (2012) estudaram a incorporação de lantânio a MCM-41. As isotermas de adsorção dos materiais MCM-41 e La-MCM-41 apresentaram forma de tipo IV, que são características de materiais mesoporosos, indicando que a estrutura

da MCM-41 manteve-se antes e após a incorporação de La. As análises de DRX mostraram um pico forte devido a reflexão (100) e três sinais fracos correspondendo às reflexões (110), (200) e (210), indicando a formação de material mesoporoso. O resultado de FT-IR indicou a presença dos íons La na peneira molecular mesoporosa La-MCM-41. À medida que se aumentou o teor de lantânio sobre MCM-41 causou o declínio da área superficial e a deterioração da estrutura mesoporosa.

Huang *et al.* (2012b) prepararam a peneira molecular mesoporosa com incorporação de Fe. O material apresentou o pico padrão largo (100) típico da estrutura hexagonal de MCM-41. As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ mostraram condensação capilar de N₂ nos poros em pressões relativas de 0,2-0,4 resultantes da condensação de nitrogênio dentro que é típico de isotermas do tipo IV. Os resultados mostram que a incorporação de ferro na MCM-41 diminuiu sua área de superfície, diâmetro dos poros e volume de poros, provavelmente devido à presença de ferro nos canais hexagonais.

Bing *et al.* (2013) sintetizaram a peneira molecular mesoporosa Ce-MCM-41. As amostras de MCM-41 pura e Ce-MCM-41 exibiram uma forte pico de difração (100) e outros dois de intensidades mais baixas (110) e (200). Os espaçamentos d (d_{100}) e os parâmetros da célula unitária (a_0) diminuiu ligeiramente após incorporação do Ce. Estes resultados indicaram que a estrutura mesoporosa hexagonal da MCM-41 foi mantida após o processo de incorporação do cério. Os resultados de BET mostraram que após a incorporação de cério na MCM-41 houve uma diminuição de sua área de superfície, volume de poros e diâmetro dos poros, o que pode ser atribuído à existência de espécies de cério na superfície da MCM-41. As imagens TEM das amostras de MCM-41 e Ce-MCM-41 apresentaram estrutura hexagonal bem ordenada.

Akondi *et al.* (2014) avaliaram as peneiras moleculares Ce-MCM-41 e Ce-MCM-41 após 2º ciclo de uso. Pela análise de FT-IR foi confirmada a presença do cério na estrutura da peneira molecular e os espectros de infravermelho das amostras de Ce-MCM-41 e Ce-MCM-41 após 2º ciclo de uso foram bastante idênticos ao da amostra de MCM-41 pura, sugerindo que a estrutura de MCM-41 foi mantida após a incorporação de cério e após 2º ciclo de uso. Pela análise de DRX verificou-se uma diminuição relativa da intensidade dos picos de difração das amostras de Ce-MCM-41 e Ce-MCM-41 após 2º ciclo de uso em comparação com amostra de MCM-41 pura, indicando a incorporação do cério, sugerindo que estas

estruturas mesoporosas foram semelhantes. A análise de BET exibiu a típica isoterma de tipo IV de materiais mesoporosos com uma inflexão acentuada no intervalo de pressão relativa de 0,3-0,4, devido à condensação capilar de N₂ nos poros.

Nascimento *et al.* (2014a) sintetizaram a peneira molecular mesoporosa com incorporação de Sr. O método de síntese utilizado para a obtenção do adsorvente Sr-MCM-41 foi eficiente uma vez que houve formação de material mesoporoso conforme os resultados obtidos pela análise de BET apresentando isoterma do tipo IV, típica de materiais mesoporosos. O adsorvente Sr-MCM-41 apresentou boa organização estrutural e morfológica segundo as análises de DRX e BET e a presença de estrôncio na estrutura da MCM-41 foi confirmada pela análise química realizada por ICP-OES e de FT-IR. O processo de calcinação empregado levou à remoção completa do direcionador estrutural evidenciado pelas análises de FT-IR e TG. A presença do estrôncio na estrutura da MCM-41 não comprometeu o ordenamento estrutural do material.

Shao *et al.* (2014) sintetizaram o adsorvente Mn-MCM-41 com diversas razões de Si/metá. Na análise de DRX foi verificado que todas as amostras mostram três picos distintos de difração de Bragg, (100), (110), (200), que indicam a formação de mesoestrutura hexagonal ordenada, ou seja, que após a introdução de espécies de manganês, os materiais mantiveram a típica mesoestrutura da MCM-41. A presença do Mn foi confirmada pela análise de FT-IR. A análise de BET exibiu isotermas de tipo IV típicas de materiais mesoporosos, indicando que a estrutura foi mantida após a incorporação do Mn. Após a incorporação do Mn, a área superficial, diâmetro dos poros e o volume dos poros foram reduzidos, isto pode ser devido à existência de espécies de manganês nos canais da MCM-41.

Shu *et al.* (2015) prepararam adsorventes do tipo Ni-MCM-41. A estrutura mesoporosa de Ni-MCM-41 foi confirmada pela técnica de DRX. Verificou-se que a estrutura da MCM-41 permaneceu inalterada após a introdução de Ni, no entanto, a intensidade dos picos de difração diminuiu à medida que o conteúdo de espécies de níquel carregado foi aumentado. Estudos de FT-IR mostraram que o Ni foi incorporado na estrutura mesoporosa hexagonal da MCM-41. Os resultados mostram que isotermas de adsorção de N₂ exibiram forma do tipo IV, que é característica de um típico material mesoporoso. Isto indica que a estrutura de poro da MCM-41 permanece quase intacta após a introdução de Ni. Os resultados

mostram que a incorporação de Ni no MCM-41 diminui sua área de superfície, diâmetro e volume de poros, que é atribuído à existência de espécies de níquel nos canais hexagonais.

Chen *et al.* (2015) realizaram estudo da incorporação do Fe à peneira molecular mesoporosa Fe-MCM-41. A presença dos picos característicos no difratograma sugeriu que os materiais sintetizados neste estudo possuíam uma mesoestrutura hexagonal altamente ordenada. No entanto, a intensidade dos picos nas amostras de Fe diminuiu depois foram incorporados MCM-41, o que significava que a sua estrutura ordenada foi reduzida. Todas as isotermas foram do tipo IV, que são típicas para materiais mesoporosos. Os resultados da caracterização mostraram que o adsorvente Fe-MCM-41 manteve a estrutura mesoporosa hexagonal após a incorporação de Fe.

2.5.1.5 Aplicação das peneiras moleculares modificadas

Peneiras moleculares mesoporosas são candidatos promissores a um variado tipo de aplicações. Pesquisas têm se dado nas áreas de catálise, como suportes para catalisadores; e na adsorção, como adsorventes devido à suas elevadas áreas superficiais, grandes volumes de poros e distribuição estreita de tamanho de poros (ARIGA *et al.*, 2007). A capacidade de incorporação de uma variedade de grupos funcionais à superfície desses materiais é dada pela grande concentração de grupos silanóis reativos presentes em sua superfície, podendo agir como âncoras no processo de modificação da matriz (SAKAMOTO *et al.*, 2007).

Na catálise destaca-se a utilização desses materiais em: Hidrocraqueamento catalítico (QIN *et al.*, 2015); Ozonização catalítica (HUANG *et al.*, 2012b; BING *et al.*, 2013); Reação catalítica (AKONDI *et al.*, 2012; AKONDI *et al.*, 2014); Oxidação catalítica (ZHAN *et al.*, 2008); Desulfurização adsortiva (SUBHAN *et al.*, 2012; MENG *et al.*, 2013).

Nas últimas duas décadas, a peneira molecular mesoporosa MCM-41 tem sido largamente utilizada como adsorvente para remover poluentes orgânicos, tais como corantes e aromáticos, presentes em soluções aquosas (CHEN *et al.*, 2015).

Chen *et al.* (2015) empregaram Fe-MCM-41 para remoção de Norfloxacin (produto farmacêutico). Fu *et al.* (2011) sintetizou MCM-41 com incorporação de trimetilclorosilano e metiltrimetoxissilano e utilizou na remoção de fenol e

hidroquinona. Já Furtado *et al.* (2011) estudou a remoção de amônia utilizando Cu-MCM-41 e Zn-MCM-41.

Na remoção de fostato, Seliem; Komarneni e Khadra (2016) e Li *et al.* (2013) utilizaram, respectivamente, MCM-41 composto de sílica obtida de casca de arroz e Al-MCM-41.

Para adsorção do corante azul de metileno já foram utilizados os materiais Ni-MCM-41 (SHU *et al.*, 2015), Mn-MCM-41 (SHAO *et al.*, 2014), Al-MCM-41 (EFTEKHANI; HABIBI-YANGJEH; SOHRABNEZHAD, 2010). Eftekhani; Habibi-Yangjeh e Sohrabnezhad (2010) também utilizaram Al-MCM-41 na remoção do corante rodamine B.

Na remoção de metais, Parida; Mishra e Dash (2012) empregaram TiO_2 -MCM-41 na remoção de Cr(VI). Wantala *et al.* (2012) e Zuo *et al.* (2012) utilizaram Fe-MCM-41 para adsorver As(V) e As(III).

As peneiras moleculares mesoporosas Mg-MCM-41 e Sr-MCM-41 já foram utilizadas na remoção de ácido naftênico n-dodecanóico em n-dodecano por Silva (2007a) e Nascimento *et al.* (2014a), porém não foi encontrado na literatura o emprego de MCM-41 bimetalica com incorporação de um metal alcalino terroso em conjunto com um metal terra rara na adsorção de ácido naftênico n-dodecanóico em n-dodecano.

2.5.2 Caracterização dos adsorventes

2.5.2.1 Análise termogravimétrica

Métodos gravimétricos permitem determinar a perda ou ganho de massa durante o aquecimento com programação de temperatura, bem como determinar variações térmicas durante o aumento de temperatura, indicando mudanças de fases em diferentes temperaturas (SCHMAL, 2011).

Para avaliação de materiais mesoporosos do tipo MCM-41, a análise térmica permite se estudar das melhores condições de calcinação para remoção do direcionador orgânico dos mesoporos. Altas temperaturas favorecem uma rápida eliminação das micelas tensoativas, porém podem causar a destruição da estrutura ordenada. Na etapa de calcinação desses materiais, o estudo das condições de tempo e temperatura é uma etapa decisiva para a obtenção de um material de qualidade (SOUZA *et al.*, 2006).

2.5.2.2 Difração de raios-X

A difração de raios-X é uma técnica utilizada para identificação e análise quantitativa de fases cristalinas, bem como a determinação do tamanho de cristalitos e da cristalinidade de um material (SCHMAL, 2011).

Esta técnica é considerada um fenômeno de interação entre a radiação eletromagnética (raios-X) e a matéria ordenada. Ocorre a incidência de raios-X sobre um átomo que provoca o espalhamento da radiação em todas as direções (Figura 12). A interferência construtiva dos raios-X de vários átomos caracteriza a difração (KLUG; ALEXANDER, 1974).

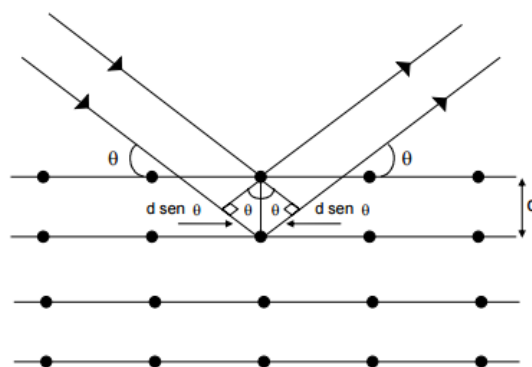


Figura 12 – Esquema representativo da formulação da lei de Bragg.
Fonte: Adaptado de JENKINS; SNYDER (1996).

A difração de raios-X é regida segundo a Lei de Bragg (Equação 57), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram, que são característicos para cada fase cristalina (JENKINS; SNYDER, 1996).

$$n_d \lambda = 2d \sin \theta \quad (57)$$

em que: d , é o espaçamento interplanar dos planos difratantes (Å); θ , é o ângulo de difração de Bragg (°); n_d , é a ordem de difração e λ , é o comprimento de onda da radiação incidente (m).

A figura de difração será formada por uma série de difratogramas superpostos, um para cada fase da amostra. As fases são identificadas comparando-se os difratogramas com padrões catalogados (JENKINS; SNYDER, 1996).

A identificação da fase para materiais mesoporos tipo MCM-41 ocorre quando se observa a obtenção de tipicamente quatro picos, os quais são referentes aos planos (100), (110), (200) e (210) que são observados em baixo ângulo (2θ de 1 a 10°) (BECK *et al.*, 1992; KRESGE *et al.*, 1992). Um esboço da estrutura hexagonal da MCM-41 está apresentado na Figura 13.

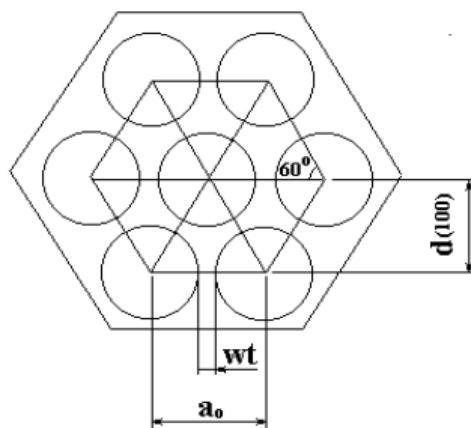


Figura 13 – Esquema representativo da estrutura hexagonal da MCM-41.

Fonte: SOUZA *et al.* (2006).

A partir do valor de d_{100} , distância interplanar, é possível se determinar a_0 , o parâmetro de estrutura mesoporoso (Å), utilizando a Equação 58 (SOUZA *et al.*, 2006).

$$a_0 = \frac{2d(100)}{\sqrt{3}} \quad (58)$$

Os picos de DRX de MCM-41 decorrem a partir das paredes dos canais ordenados. Uma vez que estes materiais não são cristalinos ao nível atômico, não são relatados reflexões em ângulos maiores (SENER, 2007). O padrão de DRX de uma MCM-41 mostra tipicamente três a cinco reflexões entre $2\theta = 2^\circ$ e 5° , com um forte pico de difração no plano (100) e três picos de reflexão correspondentes a (110), (200) e (210), o que significa que a amostra possui uma estrutura de poros ordenada (GÜNDÜZ, 2011).

O padrão de difração de raios-X da MCM-41 calcinada (BECK *et al.*, 1992) está apresentado na Figura 14.

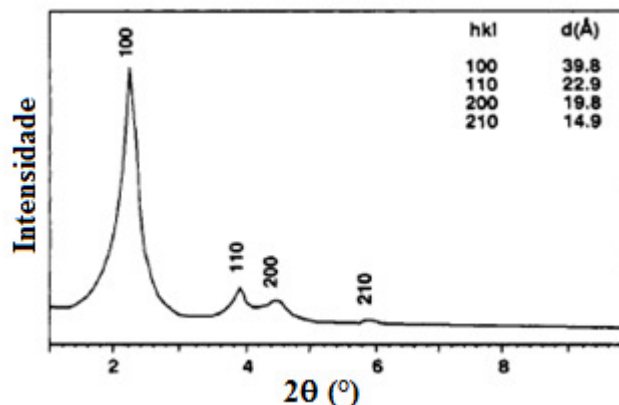


Figura 14 – Padrão de difração de raios-X da MCM-41.
Fonte: Adaptado de BECK *et al.* (1992).

2.5.2.3 Adsorção/dessorção de N_2

Isoterma de adsorção é considerada uma função que relaciona a quantidade de uma substância adsorvida em equilíbrio com sua pressão ou concentração na fase gasosa, à uma temperatura constante. E sua representação gráfica mostra o volume adsorvido em função da pressão relativa (P/P_0), sendo P_0 a pressão de saturação da substância adsorvida e P a pressão de equilíbrio. Quando a relação P/P_0 atinge o valor igual a 1, se inicia a dessorção (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1987).

Em 1985, as recomendações da IUPAC para isotermas por fisissorção foram agrupados em seis tipos. No entanto, ao longo dos últimos 30 anos, novos tipos característicos de isotermas foram identificados e estão relacionados com determinadas estruturas de poros (THOMMES *et al.*, 2015). A classificação proposta das isotermas de fisissorção é mostrada na Figura 15.

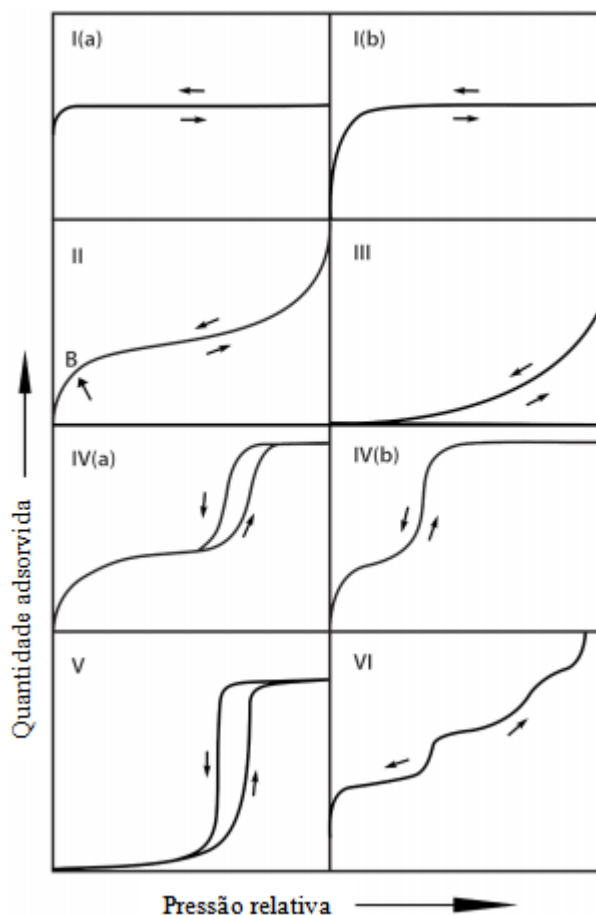


Figura 15 – Classificação de isotermas de fisissorção.

Fonte: Adaptado de THOMMES *et al.* (2015).

Isotermas reversíveis do tipo I são dadas por sólidos microporosos possuindo pequenas superfícies externas. As do tipo I(a) são obtidas para materiais microporosos possuindo principalmente microporos estreitos (de largura inferior a 1 nm); As do tipo I(b) são encontradas para materiais que têm distribuições de tamanho de poro ao longo de um intervalo mais amplo, incluindo microporos e mesoporos possivelmente mesoporos estreitos (inferior a 2,5 nm). A isoterma reversível do tipo II é obtida para materiais não porosos ou macroporosos. Na isoterma do tipo III não há formação de monocamada identificável e as interações adsorvente-adsorvato são relativamente fracas. As isotermas de tipo IV são dadas por adsorventes mesoporosos. O comportamento de adsorção em mesoporos é determinado pelas interações de adsorção do adsorvente e também pelas interações entre as moléculas no estado condensado. No caso de uma isotérmica de tipo IVa, a condensação capilar é acompanhada por histerese. Isto ocorre quando a

largura de poro excede uma determinada largura crítica, que é dependente do sistema de adsorção e temperatura. Já para adsorventes de mesoporos de largura menor, são observadas isotermas completamente reversíveis do tipo IVb. Em intervalos baixos de P/P_0 , a forma da isoterma do tipo V é muito semelhante ao do tipo III e isto pode ser atribuído a interações adsorvente-adsorbato relativamente fracas. Estas isotermas são observadas em adsorção de água em adsorventes hidrofóbicos microporosos e mesoporosos. A isoterma reversível gradual do tipo VI é representativa de adsorção camada por camada sobre uma superfície não porosa altamente uniforme (THOMMES *et al.*, 2015).

Método Brunauer, Emmett e Teller – Para determinação da área superficial específica de um material por unidade de massa, emprega-se o modelo de Brunauer, Emmett e Teller (BET), desenvolvido em 1938.

Este modelo é explicado através da teoria de multicamadas, onde, o equilíbrio estabelecido entre a fase gasosa e a fase adsorvida acarreta uma distribuição de sítios cobertos por um número de moléculas que pode variar de zero ao infinito, e esta distribuição é considerada uma função da pressão de equilíbrio. As quantidades de gás N_2 adsorvido são determinadas para diferentes pressões de equilíbrio (FARIAS *et al.*, 2002).

A equação BET relaciona valores obtidos a partir das isotermas de adsorção com a área específica de um sólido. Para isso, é obtido o volume da monocamada (V_m) através do volume de gás adsorvido (V_g) a uma determinada pressão, conforme Equação 59. A área S_{BET} pode então ser calculada pela Equação 6 (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938).

$$\frac{1}{V_g \frac{P_0}{P}} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (59)$$

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot N}{22,414} \quad (60)$$

sendo: V_g , o volume de gás adsorvido na pressão $P(m^3)$; V_m , o volume de gás requerido para formar a monocamada (m^3); P/P_0 , a pressão relativa do adsorbato; C , a constante de adsorção; N , o número de Avogadro e S_{BET} , a área BET ($m^2 \cdot g^{-1}$).

Método Barret, Joyner e Halenda – Barret, Joyner e Halenda (BJH) em 1951, propuseram um método utilizado no cálculo da distribuição de tamanho de poros (BARRET; JOYNER; HALENDA, 1951).

Este método utiliza a equação de Kelvin (Equação 61) (WEBB; ORR, 1997) para poros cilíndricos e assume o esvaziamento progressivo dos poros cheios de líquido com o decréscimo da pressão. Relacionando-se o volume de gás dessorvido com o diâmetro do poro, é obtido um digrama que caracteriza a distribuição de tamanhos de poro.

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{2 \cdot \gamma \cdot \bar{V}}{r_k \cdot R \cdot T} \cos \theta \quad (61)$$

em que: γ , é a tensão superficial do líquido condensado ($\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$); $\bar{V}$, é o volume molar do líquido ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$); P , é a pressão crítica de condensação (atm); R , é a constante universal dos gases ($\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$), T , é a temperatura absoluta (K); r_k , é o raio de curvatura médio do menisco do líquido (m) e θ , é o ângulo geométrico de contato entre o sólido e a fase condensada.

2.5.2.4 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier

Os métodos espectroscópicos são ferramentas importantes na identificação da estrutura molecular e nas determinações qualitativas e quantitativas de compostos orgânicos e inorgânicos (SCHMAL, 2011).

A espectroscopia de infravermelho estuda a vibração dos átomos da molécula quando esta recebe uma radiação. O espectro é obtido pela passagem da radiação através da amostra e pela determinação da radiação incidente absorvida a uma determinada energia. A espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier é o método mais utilizado e se baseia na interferência da radiação entre dois feixes resultando em um interferograma. O interferograma é o registro do sinal produzido pela combinação das múltiplas frequências possíveis. A conversão do interferograma para espectro é conseguida pelo tratamento matemático com transformadas de Fourier (STUART, 2007).

A interpretação dos resultados envolve a identificação do grupo funcional da amostra e a análise detalhada da região, fornecendo informações características do

composto analisado. Quando há pequenas modificações na estrutura da molécula, são observadas mudanças nas bandas nesta região (SCHMAL, 2011).

2.5.2.5 Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva por raios-X

Na Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é utilizado o princípio de formação de imagem mediante um feixe de elétrons proveniente de um filamento de tungstênio onde um feixe de luz é acelerado mediante uma diferença de potencial. Durante o caminho percorrido pelos elétrons, o feixe atravessa um sistema de lentes, varrendo toda a superfície da amostra (ORÉFICE; PEREIRA; MANSUR, 2006).

O uso em conjunto da espectroscopia por energia dispersiva de raios-X (EDS) com o MEV é de grande importância na caracterização de materiais. No espectro de EDS, obtêm-se os picos relativos aos elementos presentes na amostra. Esse espectro ilustra a relação entre contagem (número de fótons recebidos) e os picos de energia em keV, relativos àqueles elementos (SCHMAL, 2011).

2.5.2.6 pH do ponto de carga zero

O pH do ponto de carga zero (pH_{PCZ}) é definido como o pH do adsorvente no qual o balanço entre cargas positivas e negativas é nulo (VIEIRA *et al.*, 2009).

O conhecimento do pH_{PCZ} permite prever a ionização de grupos funcionais de superfície e sua interação com as espécies em solução. Em soluções de pH superior ao pH_{PCZ} , a superfície do sólido adsorvente é carregada negativamente e poderá interagir com espécies positivas. Por outro lado, em soluções de pH inferior ao pH_{PCZ} , a superfície do sólido é carregada positivamente e poderá interagir com espécies negativas (FIOL; VILLAESCUSA, 2008).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, foram descritos os métodos e técnicas empregados para a síntese dos adsorventes do tipo peneira molecular mesoporosa MCM-41, Sr-MCM-41, La-MCM-41, Ce-MCM-41, Sr-La-MCM-41, Sr-Ce-MCM-41 e suas aplicações na adsorção de ácidos naftênicos presentes em mistura modelo de QAV (ácido dodecanóico em n-dodecano).

3.1 SÍNTESE DOS ADSORVENTES

As peneiras moleculares mesoporosas (MCM-41, Sr-MCM-41, La-MCM-41, Ce-MCM-41, Sr-La-MCM-41 e Sr-Ce-MCM-41) foram sintetizadas pelo método hidrotérmico de acordo com Silva (2007a), o qual utilizou uma adaptação do método desenvolvido por Cai *et al.* (1999). Na síntese, foram utilizados sílica gel e silicato de sódio como fonte de silício, brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr) como direcionador estrutural, fontes de metal e lantanídeos (acetato de estrôncio, nitrato de lantânio e nitrato de cério) e H₂O ultrapura. Estes reagentes foram adicionados em proporções estequiométricas de forma que a razão Si/Metal foi igual a 20.

As composições molares teóricas dos géis obtidos para os materiais foram:

- MCM-41: 1 CTMABr: 4 SiO₂: 1 Na₂O: 200 H₂O;
- Sr-MCM-41: 1 CTMABr: 4 SiO₂: 1 Na₂O: 0,2 SrO: 200 H₂O;
- La-MCM-41: 1 CTMABr: 4 SiO₂: 1 Na₂O: 0,2 La₂O₃: 200 H₂O;
- Ce-MCM-41: 1 CTMABr: 4 SiO₂: 1 Na₂O: 0,2 Ce₂O₃: 200 H₂O;
- Sr-La-MCM-41: 1 CTMABr: 4 SiO₂: 1 Na₂O: 0,2 SrO: 0,2 La₂O₃: 200 H₂O;
- Sr-Ce-MCM-41: 1 CTMABr: 4 SiO₂: 1 Na₂O: 0,2 SrO: 0,2 Ce₂O₃: 200 H₂O.

O procedimento de síntese consistiu em preparar duas soluções. Na solução 1, a sílica foi adicionada ao silicato de sódio, às fontes de metal e à metade do volume de H₂O ultrapura requerida para a síntese. O sistema foi submetido à agitação por 2 horas a 60°C. Enquanto a solução 1 era agitada, foi preparada uma solução 2 partindo da massa de CTMABr e a outra metade do volume de H₂O ultrapura. A solução 2 foi colocada sob agitação em temperatura ambiente (25 ± 2°C) por 30 minutos até ficar cristalina. Em seguida, a solução 1 foi adicionada à solução 2 e o gel formado foi agitado por mais 1 hora em temperatura ambiente (25 ± 2°C).

O gel foi transferido para vasos de politetrafluoretileno (PTFE) de 45 mL, fechados em autoclaves de aço inoxidável e acondicionados em estufa previamente aquecida a $100^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ por um período de 5 dias, com correção diária de pH na faixa de 9,5-10 com uma solução de ácido acético 30% (v/v).

Após esse período, as autoclaves foram retiradas da estufa e resfriadas até a temperatura ambiente. O material cristalizado foi lavado com água destilada e em seguida com uma solução de ácido clorídrico em álcool etílico 2% (v/v) para a remoção de parte do surfactante. Finalmente, o sólido resultante foi submetido à secagem em estufa a 100°C por 6 horas.

O processo de calcinação do adsorvente ocorreu em duas etapas. Inicialmente, a amostra foi submetida a uma rampa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, partindo da temperatura ambiente ($25 \pm 2^{\circ}\text{C}$) até 500°C em atmosfera inerte de nitrogênio a uma vazão de $100 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$. Após ter atingido a temperatura de 500°C o sistema permaneceu nesta condição por 1 hora. Em seguida, o fluxo de nitrogênio foi trocado por ar sintético na vazão de $100 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$ por tempo adicional de 1 hora. Este processo de calcinação visa à remoção do direcionador estrutural dos poros dos adsorventes.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

As análises por termogravimetria (TG), difração de raios-X (DRX), adsorção/dessorção de N_2 (BET) e espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR) foram realizadas no Laboratório de Nanotecnologia do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE).

A análise por microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva por raios-X (MEV/EDS) foi realizada na Central Analítica do Departamento de Química Fundamental (DQF) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

O ensaio para determinação do pH do ponto de carga zero foi realizado no Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade (LEAQ) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

3.2.1 Análise termogravimétrica

As curvas termogravimétricas foram obtidas em uma termobalança NETZSCH STA 449 F3 modelo Jupiter, sob uma atmosfera de nitrogênio $100 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$. Nesta

análise, foram colocados $5,0 \pm 0,5$ mg de amostra num cadinho de alumina e foi usada uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ na faixa de temperatura de 25°C a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.2.2 Difração de raios-X

As amostras foram caracterizadas em um difratômetro de raios-X BRUKER D8 ADVANCE utilizando-se uma fonte de radiação de $\text{CuK}\alpha$ com voltagem de 30 kV, corrente de 30 mA. Os dados foram coletados na faixa de 2θ de 2° a 10° com passo de $0,01^{\circ}$ e passo no tempo de 2 segundos. O parâmetro célula unitária (a_0) foi calculada usando a Equação 58, e o valor do espaçamento d_{100} foi obtido a partir do pico do padrão de DRX a partir da Equação de Bragg (Equação 57, onde λ é igual a 1,5406 para Cu-Ka).

3.2.3 Adsorção/dessorção de N_2

Nesta análise foram determinados a área superficial específica e o volume e diâmetro dos poros do adsorvente utilizando os métodos Brunauer, Emmett e Teller (BET) e Barrett, Joyner e Halenda (BJH). Para isso, foi utilizado um equipamento ASAP 2420 da MICROMERITICS. Inicialmente, 200 mg de amostra previamente calcinada, foi pré-tratada sob vácuo com uma pressão de evacuação de $5\text{ mmHg}.\text{s}^{-1}$ e intervalo de equilíbrio de 5 s.

3.2.4 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro de absorção no infravermelho VERTEX 70 da BRUKER, usando KBr como agente dispersante. Os espectros foram obtidos na região de 4000 a 400 cm^{-1} .

3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva por raios-X

O espectro por energia dispersiva de raios-X e a microscopia eletrônica de varredura das amostras foram obtidos em um Espectrofotômetro de Energia Dispersiva acoplado ao Microscópio Eletrônico de Varredura da SHIMADZU Superscan SS-550 empregando 15 V. A metalização das amostras consistiu na deposição de uma porção da amostra sobre fita adesiva de carbono e depositada

em fina camada de ouro. Este processo é necessário para melhoria do contraste e da resolução das imagens.

3.2.6 pH do ponto de carga zero

O pH do ponto de carga zero (pH_{zpc}) do adsorvente foi determinado para avaliar se a incorporação do estrôncio influenciou a basicidade dos materiais.

Os valores foram estimados por medidas de pH antes ($\text{pH}_{\text{inicial}}$) e depois (pH_{final}) do contato com o sólido de acordo com o método descrito por Regalbuto e Robles (2004). Nos ensaios, 0,25 g do adsorvente foram colocados em 25 mL de H_2O ultrapura, com uma faixa inicial de pH de 2 a 11. As soluções foram agitadas durante 24 h e após esse tempo foram filtradas e o pH final foi medido. O pH da solução foi ajustado com HCl ou NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). O gráfico de ΔpH ($\text{pH}_{\text{final}} - \text{pH}_{\text{inicial}}$) vs $\text{pH}_{\text{inicial}}$ foi construído, e o valor pH_{zpc} foi estimado a partir deste gráfico onde ΔpH é zero.

3.3 PREPARAÇÃO DA MISTURA MODELO DE QUEROSENE DE AVIAÇÃO

O ácido carboxílico n-dodecanóico ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$) (Pureza 99%, Merck) foi usado como adsorvato modelo para representação dos ácidos naftênicos. O uso desse composto nos ensaios de adsorção foi devido à similaridade entre suas propriedades físico-químicas com os compostos ácidos frequentemente encontrados no QAV conforme Husein *et al.* (2011).

A mistura modelo foi preparada nas concentrações variando de 0,3% a 5% de ácido n-dodecanóico utilizando-se o n-dodecano ($\text{C}_{12}\text{H}_{26}$) (Pureza 99%, Merck) como solvente conforme Keleşoğlu *et al.* (2012).

3.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

A capacidade de remoção dos ácidos naftênicos da mistura modelo de QAV foi avaliada através de experimentos de adsorção em sistema de banho finito sob agitação de 300 rpm utilizando uma mesa agitadora (Marca IKA, modelo KS 130C). Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) e ensaios em branco foram conduzidos segundo o mesmo procedimento.

A quantidade de ácido naftênico adsorvido por grama de adsorvente foi calculada usando a Equação 01.

Ao final de cada ensaio de adsorção, as misturas (adsorvente/adsorvato) foram filtradas utilizando membranas de poro 0,45 μm e os filtrados foram analisados posteriormente.

Os experimentos de adsorção foram todos realizados no Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade (LEAQ) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

3.5 ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS

A concentração de ácido n-dodecanóico foi obtida utilizando um cromatógrafo a gás modelo GC Master da marca Ciola & Gregori com uma coluna FI-547 (25 m x 0.25 mm x 1 μm) e detector por ionização de chama (FID) nas seguintes condições: temperatura do forno isotérmico a 200°C, temperatura do vaporizador a 220°C, temperatura do detector a 240°C, hidrogênio como fase móvel a um fluxo de 1.7 mL.min⁻¹ e pressão de 3 psi e volume de injeção de 1 μL . O software PeakSimple II (SRI Instruments, USA) foi utilizado para a aquisição do dados.

3.6 ESTUDO PARA SELEÇÃO DO ADSORVENTE

As peneiras moleculares sintetizadas MCM-41, Sr-MCM-41, La-MCM-41, Ce-MCM-41, Sr-La-MCM-41, Sr-Ce-MCM-41 foram submetidas a um estudo cinético em sistema de banho finito de líquido, visando selecionar o melhor adsorvente em estudo.

Este estudo foi realizado em duplicata utilizando erlenmeyers de 50 mL contendo 0,05 g de adsorvente e 5 mL da mistura modelo com uma concentração inicial conhecida de ácido 1%. As misturas ficaram sob agitação nos tempos de 5, 10, 15, 30, 60, 120, 300 e 480 minutos. Esses tempos foram definidos com base em estudos anteriores de Silva, 2007a e Silva 2009; 2014.

3.7 CINÉTICA DE ADSORÇÃO EM SISTEMA DE BANHO FINITO

Na cinética, foram utilizados erlenmeyers de 50 mL contendo 0,05 g de adsorvente selecionado e 5 mL da mistura modelo com concentração inicial conhecida de 1% de ácido n-dodecanóico. As misturas ficaram sob agitação constante (300 rpm) nos tempos de 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360, 420, 480, 600 e 720 min., conforme estudos anteriores de Silva, 2007a e Silva 2009; 2014. Os ensaios foram realizados em triplicata.

Com objetivo de se comparar a precisão de diferentes experimentos da cinética de adsorção, foi calculado o coeficiente de variação. O coeficiente de variação é definido como o desvio padrão em relação à média. Segundo Gomes (2000), se o coeficiente de variação for inferior a 10%, o experimento tem alta precisão; de 10 a 20%, é considerado de boa precisão; 20 a 30%, o experimento é de baixa precisão; e acima de 30%, é considerado sem precisão.

O fator de resistência externa (f_{ext}) e o módulo de Thiele adaptado (ϕ) utilizando as Equações 51 e 53 foram calculados para avaliar os efeitos da transferência de massa externa no filme líquido e da difusão interna para definição do modelo a ser utilizado no ajuste dos dados experimentais.

Foi utilizado o programa *MATLAB* 7.0, empregando a rotina *fminbnd*, a qual tem como entradas o perfil de concentração experimental, uma rotina para resolver a equação do modelo (foi empregada a rotina *ode45*, a qual se baseia em um método *Runge-Kutta*), as variáveis de operação do sistema (concentração inicial de ácido naftênico, massa de adsorvente e volume de solução) e retorna o parâmetro otimizado.

3.8 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO EM SISTEMA DE BANHO FINITO

Para o estudo de equilíbrio foram utilizados erlenmeyrs de 50 mL contendo 0,05 g de adsorvente e 5 mL da mistura modelo em concentrações iniciais conhecidas de 0,3; 0,9; 1,2; 1,5; 1,8; 2,1; 2,4; 2,7; 3,0 e 5,0%, sob agitação constante (300 rpm) no tempo definido no estudo cinético. Essas concentrações foram definidas com base em estudos anteriores de Silva, 2007a e Silva 2009; 2014.

O modelo de isoterma de BET do tipo IV e V (Equação 7), típica de materiais mesoporosos foi aplicado aos dados experimentais obtidos, utilizando a rotina *nlinfit* do programa *MATLAB* 7.0. Esta rotina realiza o ajuste de curvas por regressão não-linear.

3.9 ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

A eficiência da remoção dos ácidos naftênicos foi avaliada em um sistema em leito fixo (Figura 16) utilizando como recheio o adsorvente selecionado.

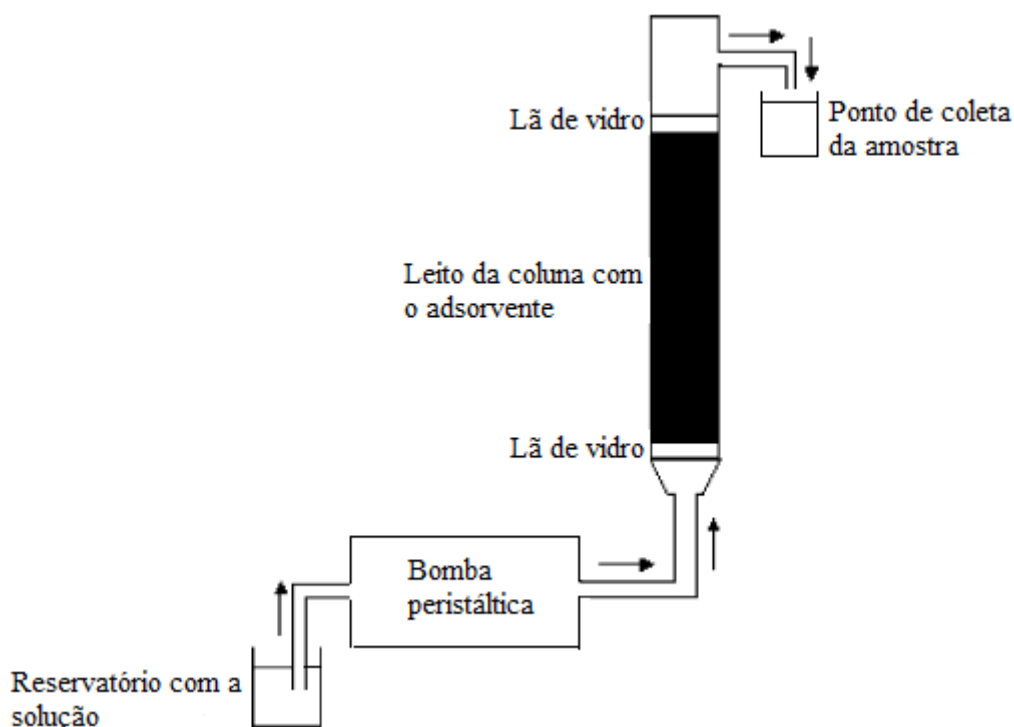


Figura 16 – Esquema experimental da coluna de leito fixo.
Fonte: AUTOR (2015).

Para facilitar a percolação da solução no leito, o material foi levado para empastilhamento em uma compressora (Marca Neuberger, modelo I4N2). Em seguida, as pastilhas foram passadas num granulador (Marca Fabbe-Primar, modelo 179.01) de forma a se obter o diâmetro médio das partículas de 0,85 mm, para ser utilizada no sistema a leito fixo. Estes procedimentos foram realizados no Laboratório de Tecnologia dos Medicamentos (LTM) situado no Departamento de Farmácia da Universidade Federal de Pernambuco.

As colunas de vidro de 15 cm de altura e 0,6 cm de diâmetro interno foram preenchidas com 1 g do material, entre porções de fibra de vidro, que foram utilizadas para apoiar o adsorvente no leito, obtendo-se 12 cm de leito com porosidade de 0,3863 calculada utilizando as Equações 43, 44 e 45.

Os experimentos foram conduzidos em temperatura ambiente ($25 \pm 2^\circ\text{C}$), para as vazões de alimentação de 0,5; 1,0; e $1,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e concentração inicial do ácido n-dodecanóico de 1,0%. Em seguida foram realizados experimentos mantendo-se a melhor vazão escolhida de acordo com os resultados do cálculo da ZTM (Equações 37 a 42) e variando as concentrações iniciais do ácido n-dodecanóico em 0,3; 0,6; e 1%.

O leito foi alimentado em fluxo ascendente com uma corrente líquida do solvente n-dodecano na vazão selecionada até total preenchimento, a fim de remover o ar presente nos espaços vazios, e em seguida, o solvente foi trocado pela solução contendo o ácido n-dodecanóico na concentração de trabalho. Na parte superior da coluna foram retiradas alíquotas nos intervalos de tempo de 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 23, 26, 30, 33, 36, 40, 45, 50, 55, 60 min. Com os valores obtidos foram traçadas as curvas de ruptura.

Visando avaliar a possibilidade de recuperação do ácido e regeneração do leito foram realizados dois ciclos de adsorção/dessorção, na concentração inicial do ácido n-dodecanóico em 0,3% e na vazão de $0,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Na etapa de dessorção utilizou-se n-dodecano como solvente.

Para avaliar os efeitos da transferência de massa externa no filme líquido e da difusão interna, foram calculados o fator de resistência externa (f_{ext}) e o módulo de Thiele adaptado (ϕ') utilizando as Equações 51 e 53 para definição do modelo a ser utilizado no ajuste dos dados experimentais.

Foi utilizado o programa *MATLAB* 7.0, empregando a função *ode45* que o utiliza o método de resolução de equações diferenciais ordinárias, baseado no método de *Range-Kutta* e um método de otimização não linear.

O processo de remoção do ácido n-dodecanóico em uma coluna de leito fixo foi modelado considerando as seguintes hipóteses adotadas:

- A curva de equilíbrio do ácido n-dodecanóico é baseada no modelo da isoterma;
- As partículas de adsorvente são esféricas e com tamanho reduzido e uniforme;
- O processo é considerado isotérmico;
- Não há mudanças nas propriedades físicas do fluido e geometria da coluna e do empacotamento;
- Não existe variação na velocidade do líquido axialmente no interior do leito;
- Fluxo unidirecional em z;
- Parede impermeável.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O capítulo a seguir apresenta os resultados obtidos a partir da síntese e caracterização dos adsorventes do tipo peneira molecular mesoporosa MCM-41, Sr-MCM-41, La-MCM-41, Ce-MCM-41, Sr-La-MCM-41, Sr-Ce-MCM-41. Bem como, as avaliações cinéticas e de equilíbrio de adsorção e da adsorção em coluna de leito fixo e suas respectivas modelagens matemáticas.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

4.1.1 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada para avaliar a estabilidade térmica e verificar a temperatura ideal em que a calcinação dos materiais deve ser realizada.

As curvas termogravimétricas para os materiais antes da calcinação estão mostradas na Figura 17, onde se verifica que os materiais sintetizados possuem três regiões distintas de perda de massa. A primeira perda de massa é atribuída a dessorção de água adsorvida fisicamente (abaixo de 300 °C). A segunda perda de massa, entre 300 °C e 500 °C, devido à decomposição e combustão do direcionador orgânico. Após decomposição do agente tensoativo, o material continuou a perder massa, que está relacionada com a perda de água a partir da condensação de grupos silanol na superfície interna dos poros. Esta região está no intervalo acima de 500 °C. Portanto, a temperatura de 500 °C, é adequada para a calcinação dos materiais. As três perdas de massa nesses intervalos de temperatura também foram observadas por Silva (2007a), Aydoğdu (2013) e Nascimento *et al*, (2014a) os quais sintetizaram as peneiras moleculares MCM-41 pura, Mg-MCM-41 e Sr-MCM-41.

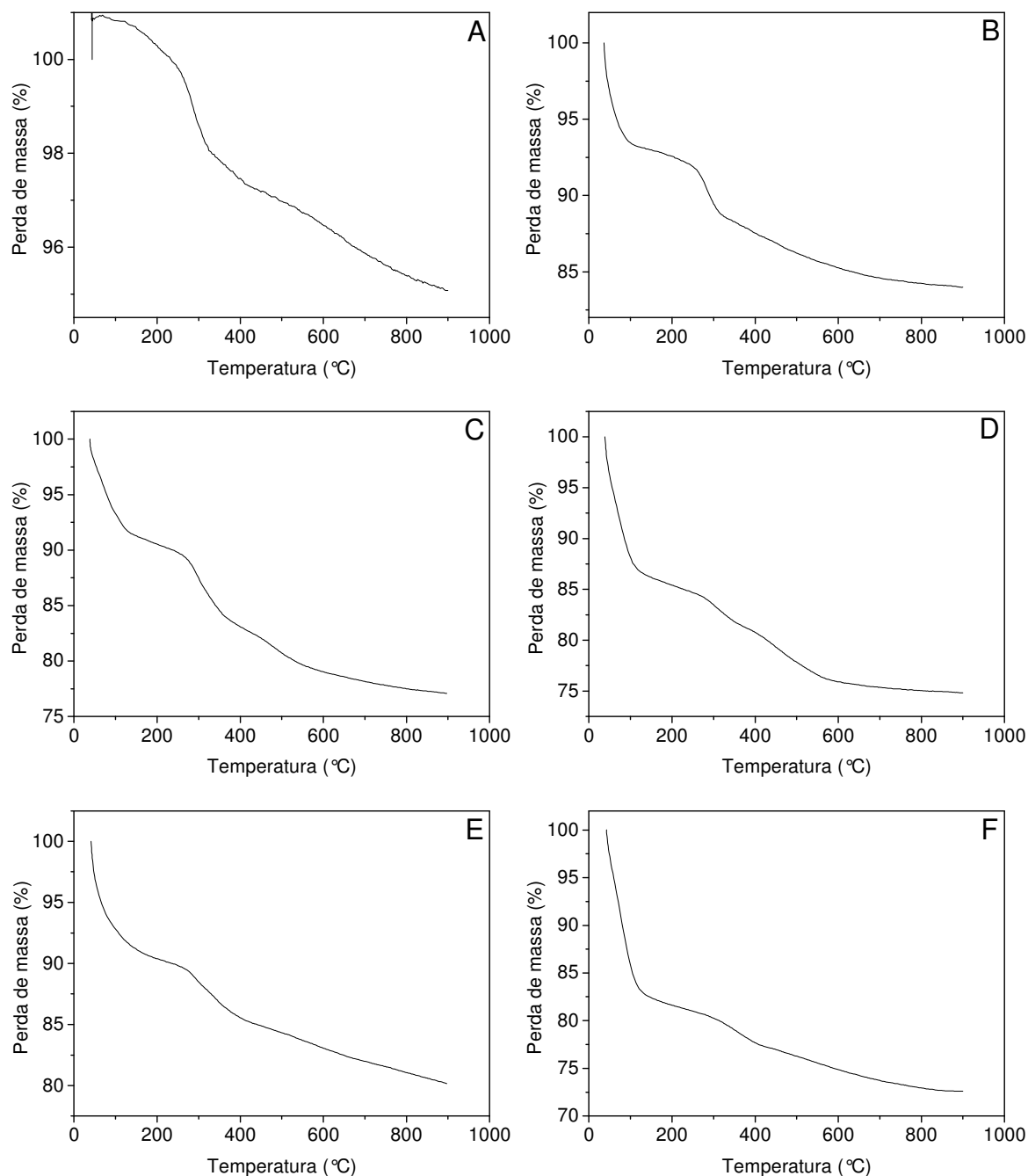


Figura 17 – Curvas termogravimétricas dos materiais sintetizados antes da calcinação. (A: MCM-41; B: Sr-MCM-41; C: La-MCM-41; D: Ce-MCM-41; E: Sr-La-MCM-41; F: Sr-Ce-MCM-41).

Em comparação com a MCM-41 pura (Figura 17A), os materiais após a incorporação dos metais apresentaram maiores perdas de massa.

Para o adsorvente Sr-Ce-MCM-41 (Figura 17F), a modificação na estrutura da MCM-41 com a incorporação dos metais estrôncio e cério, causou um aumento da estabilidade térmica do material, com uma perda de massa mais elevada de 72,6% a 900 °C. Resultado semelhante também foi encontrado por Atchudana, Pandurangana

e Somanathana (2009) os quais sintetizaram a peneira molecular mesoporosa Fe-Zn-MCM-41.

4.1.2 Difração de raios-X

A análise de DRX fornece informações sobre a estrutura cristalina dos materiais. Os difratogramas obtidos para os materiais sintetizados, antes e após calcinação estão apresentados na Figura 18.

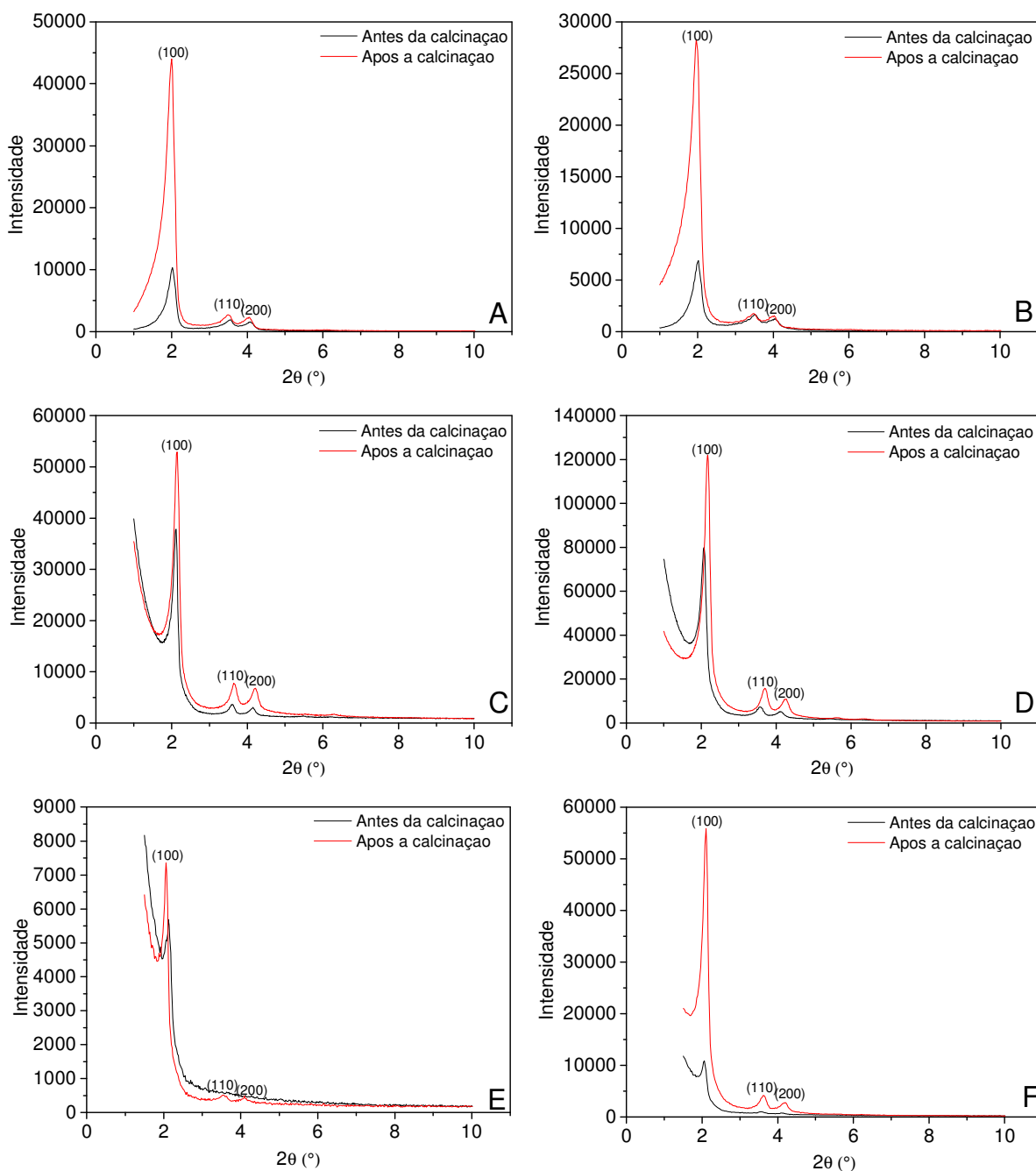


Figura 18 – Difratogramas de raios-X obtidos para os materiais sintetizados. (A: MCM-41; B: Sr-MCM-41; C: La-MCM-41; D: Ce-MCM-41; E: Sr-La-MCM-41; F: Sr-Ce-MCM-41).

Os materiais sintetizados apresentaram padrão de raios-X similar ao apresentado na literatura para materiais mesoporosos do tipo MCM-41, onde pode ser verificada a presença dos picos característicos desses materiais, conforme apresentado por Beck *et al.* (1992).

Os padrões de difração de raios-X dos materiais mostraram a presença de um forte pico de difração (100) e dois picos de baixa intensidade em (110) e (200), o que indica que a estrutura hexagonal da MCM-41 foi mantida após a introdução dos metais na estrutura. Resultados semelhantes de padrões de raios-X também foram encontrados por Subhan *et al.* (2012) e Akondi *et al.* (2014), os quais sintetizaram os materiais La-MCM-41 e Ce-MCM-41, respectivamente.

A presença destes picos característicos indica que a incorporação do metal alcalino ou lantanídeo não comprometeu a ordem estrutural. Após a calcinação verificou-se um aumento nas intensidades dos picos o que sugere um maior grau de organização da amostra, comprovando que a remoção do direcionador não afetou a estrutura da MCM-41.

Os valores dos parâmetros da célula unitária (a_0) e os valores da distância interplanar d_{100} obtidos via difração de raios-X e pela Equação de Bragg para os materiais antes e após a calcinação estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros da célula unitária e distâncias interplanares do plano (100).

Material	d_{100} (Å)		a_0 (Å)	
	Antes da calcinação	Após a calcinação	Antes da calcinação	Após a calcinação
MCM-41	44,14	43,69	50,97	50,45
Sr-MCM-41	43,28	42,87	49,97	49,50
La-MCM-41	41,64	40,86	48,08	47,19
Ce-MCM-41	42,44	40,50	49,01	46,76
Sr-La-MCM-41	41,64	42,87	48,08	49,50
Sr-Ce-MCM-41	42,87	42,05	49,50	48,55

Pode ser visto através da Tabela 3, que os valores de a_0 e d_{100} diminuíram após a incorporação dos metais estrôncio, lantânio e cério o que indicou que a estrutura mesoporosa hexagonal da MCM-41 foi mantida após a incorporação desses metais. O comportamento de diminuição dos valores de a_0 e d_{100} também foi

observado por Huang *et al.* (2012b) e Bing *et al.* (2013) os quais sintetizaram as peneiras moleculares Fe-MCM-41 e Ce-MCM-41, respectivamente.

Após a calcinação os materiais apresentaram diminuição dos valores de a_0 e d_{100} , o que significa que a remoção do direcionador CTMABr promoveu a contração da rede cristalina, mas não acompanhada de diminuição do ordenamento estrutural, uma vez que se verificou um aumento na intensidade do pico (100) das amostras calcinadas. Quanto menor o valor de a_0 , menor o tamanho do cristalito, indicando maior intensidade dos picos e maior ordenação desses materiais. Silva (2007a) também observou esse comportamento após a calcinação da MCM-41.

4.1.3 Adsorção/dessorção de N₂

Nesta análise foram obtidas informações sobre o tipo de isoterma, área superficial e porosidade do adsorvente. As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ por BET para os materiais sintetizados antes e após a calcinação estão indicadas na Figura 19.

Observa-se na Figura 19 que as isotermas são do tipo IV conforme a IUPAC (THOMMAS *et al.*, 2015), características de materiais mesoporosos. A presença de um ciclo de histerese, que indica a condensação capilar, a uma pressão relativa (P/P_0) > 0,39 é indicativo da presença de uma gama bem definida de mesoporos regulares, o que é importante para a adsorção eficiente conforme Costa *et al.* (2014).

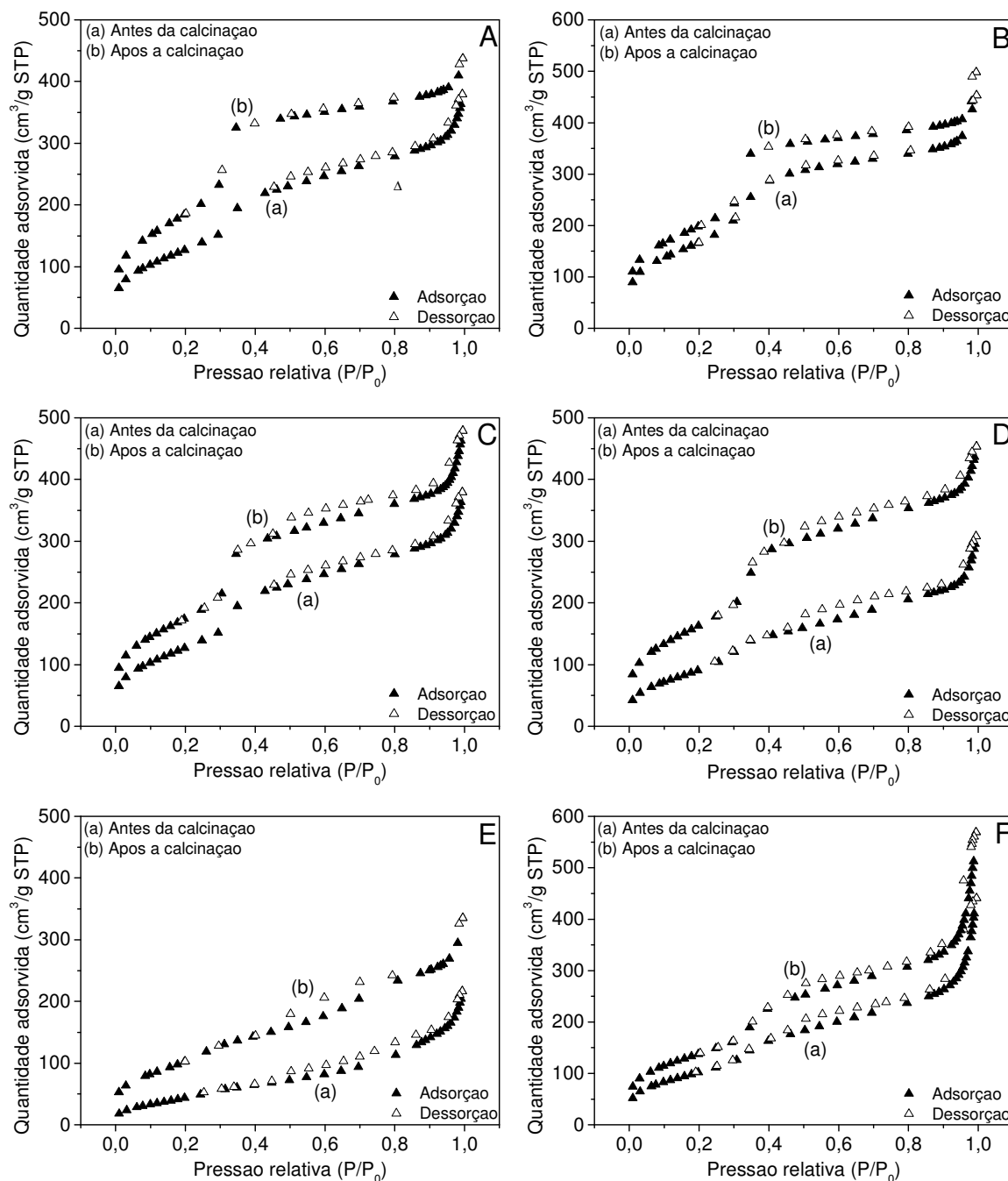


Figura 19 – Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para os materiais sintetizados. (A: MCM-41; B: Sr-MCM-41; C: La-MCM-41; D: Ce-MCM-41; E: Sr-La-MCM-41; F: Sr-Ce-MCM-41).

A área superficial específica e o volume e diâmetro dos poros, antes e após a calcinação, foram calculados utilizando os métodos BET e BJH, respectivamente e estão resumidos na Tabela 4.

Tabela 4 – Caracterização textural por adsorção/dessorção de N₂ para os materiais sintetizados.

Material	Antes da calcinação			Após a calcinação		
	Área	Volume	Diâmetro	Área	Volume	Diâmetro
	superficial	de poros	médio dos	superficial	de poros	médio dos
	BET	BJH	poros BJH	BET	BJH	poros BJH
	[m ² .g ⁻¹]	[cm ³ .g ⁻¹]	(Å)	[m ² .g ⁻¹]	[cm ³ .g ⁻¹]	(Å)
MCM-41	691,4	0,71	32,3	728,8	0,74	36,8
Sr-MCM-41	587,0	0,69	37,9	616,6	0,75	40,9
La-MCM-41	170,9	0,32	39,0	389,3	0,43	42,0
Ce-MCM-41	345,0	0,48	38,0	584,3	0,78	44,5
Sr-La-MCM-41	109,2	0,57	58,9	310,7	0,83	62,5
Sr-Ce-MCM-41	356,2	0,70	62,5	481,9	0,91	68,3

* STP – Standard Temperature and Pressure

Como pode ser observado na Tabela 4, os materiais apresentaram diâmetro do poro entre 20-500 Å que, segundo a IUPAC (THOMMAS *et al.*, 2015), indicando que se trata de materiais mesoporosos, confirmando o observado na Figura 20.

Constatou-se também que o processo de calcinação foi eficiente, o que pode ser verificado pelo aumento da área superficial, volume e diâmetro do poro. O aumento destes parâmetros indica a remoção do direcionador estrutural dos poros dos adsorventes.

Verifica-se que após a incorporação dos metais estrôncio, lantânio e cério na MCM-41 houve uma diminuição de suas áreas de superfície, o que pode ser atribuído à existência dessas espécies na superfície da MCM-41, o que também foi verificado por Huang *et al.* (2012b); Bing *et al.* (2013), Shao *et al.* (2014) e Shu *et al.* (2015).

Também pode ser observado um aumento no diâmetro médio dos poros, o que pode ser atribuído ao tamanho atômico dos metais estrôncio (raio = 2,19 Å), lantânio (raio = 1,95 Å) e cério (raio = 1,85 Å) serem maiores do que a de Si (raio = 1,11 Å). Estes resultados são consistentes com relatos de Bing *et al.*, 2013; González Vargas *et al.*, 2013 e Akondi *et al.*, 2014

Os materiais exibiram valores compatíveis de área superficial, volume e diâmetro de poros para materiais mesoporosos com os encontrados na literatura por Silva (2007a); Zhao *et al.* (2009); Subhan *et al.* (2012); Huang *et al.* (2012b) e

Nascimento *et al.* (2014), o que é um pré-requisito para aplicações potenciais como adsorventes.

4.1.4 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier

Esta análise foi utilizada para se estudar a química dos grupos funcionais na superfície dos materiais. Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier dos materiais sintetizados, antes e após a calcinação estão indicados na Figura 20.

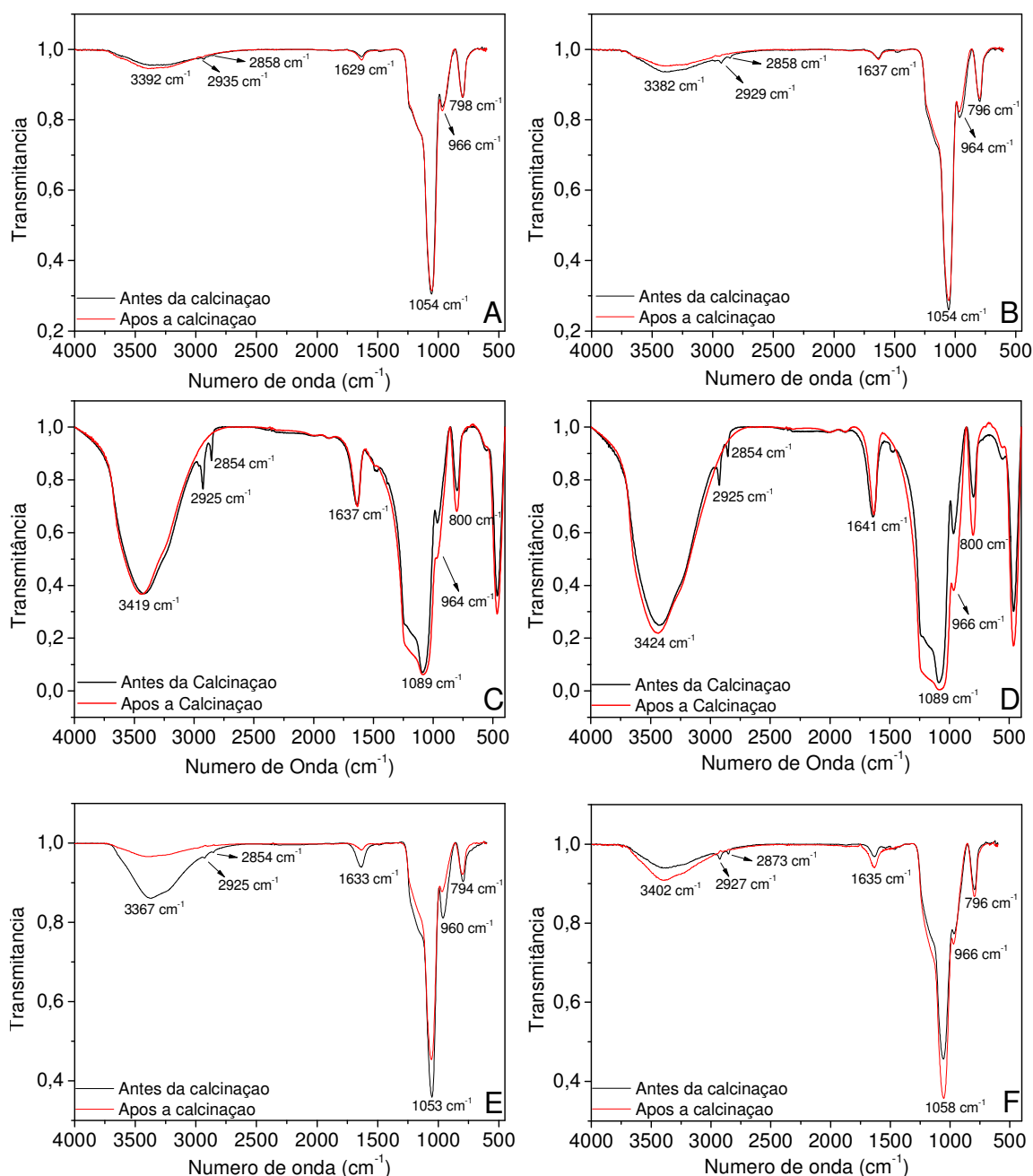


Figura 20 – Espectros de FT-IR para os materiais sintetizados. (A: MCM-41; B: Sr-MCM-41; C: La-MCM-41; D: Ce-MCM-41; E: Sr-La-MCM-41; F: Sr-Ce-MCM-41).

Os espectros de absorção no infravermelho dos materiais sintetizados antes e após a calcinação apresentam bandas na região de 500 a 4000 cm^{-1} , que estão mostradas na Tabela 5, características das vibrações fundamentais da rede da MCM-41, em concordância com Akondi *et al.* (2012) e Nascimento *et al.* (2014a) que sintetizaram as peneiras moleculares mesoporosas Ce-MCM-41 e Sr-MCM-41.

Tabela 5 – Bandas de absorção para os materiais sintetizados.

Bandas de absorção	
3400 cm^{-1}	Estiramento da ligação OH da água
2800-2900 cm^{-1}	Extensão CH
1650 cm^{-1}	Água adsorvida na superfície.
1080 cm^{-1}	Estiramento simétrico da rede de ligações Si-O-Si.
970 cm^{-1}	Estiramento da ligação Si-OM (M = metal)
800 cm^{-1}	Estiramento assimétrico da rede de ligações Si-O-Si.

A banda de baixa densidade em torno de 970 cm^{-1} indica a presença do metal na estrutura. Essas bandas também foram observadas por Park *et al.* (2007), Subhan *et al.* (2012) e González Vargas *et al.* (2013) em seus estudos de síntese e caracterização dos materiais Ce-Mn-MCM-41, La-MCM-41 e Ce-MCM-41, respectivamente.

A presença do direcionador estrutural pôde ser confirmada pelas bandas na região de aproximadamente 2800-2900 cm^{-1} . Após calcinação, estas bandas desapareceram, o que indica que o processo de calcinação foi eficaz na remoção do direcionador estrutural, o que também foi observado por Park *et al.* (2007) e Silva (2007a). Este resultado corrobora os encontrados na análise termogravimétrica, que mostrou uma perda de massa devido à remoção do agente direcionador da estrutura.

4.1.5 Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva por raios-X

Esta análise possibilitou realizar o estudo da morfologia das partículas e composição química da amostra.

As micrografias eletrônicas de varredura dos materiais sintetizados e calcinados a 500 °C estão apresentadas na Figura 21, onde se observa a formação de aglomerados. Este resultado está de acordo com os encontrados na literatura por Park *et al.*, 2007, Aydoğdu 2013, Gholami *et al.*, 2014 e Akondi *et al.*, 2014, os quais sintetizaram as peneiras moleculares, Ce-Mn-MCM-41, MCM-41, Ca-La-MCM-41 e Ce-MCM-41 respectivamente, apresentando micrografias semelhantes às encontradas neste trabalho.

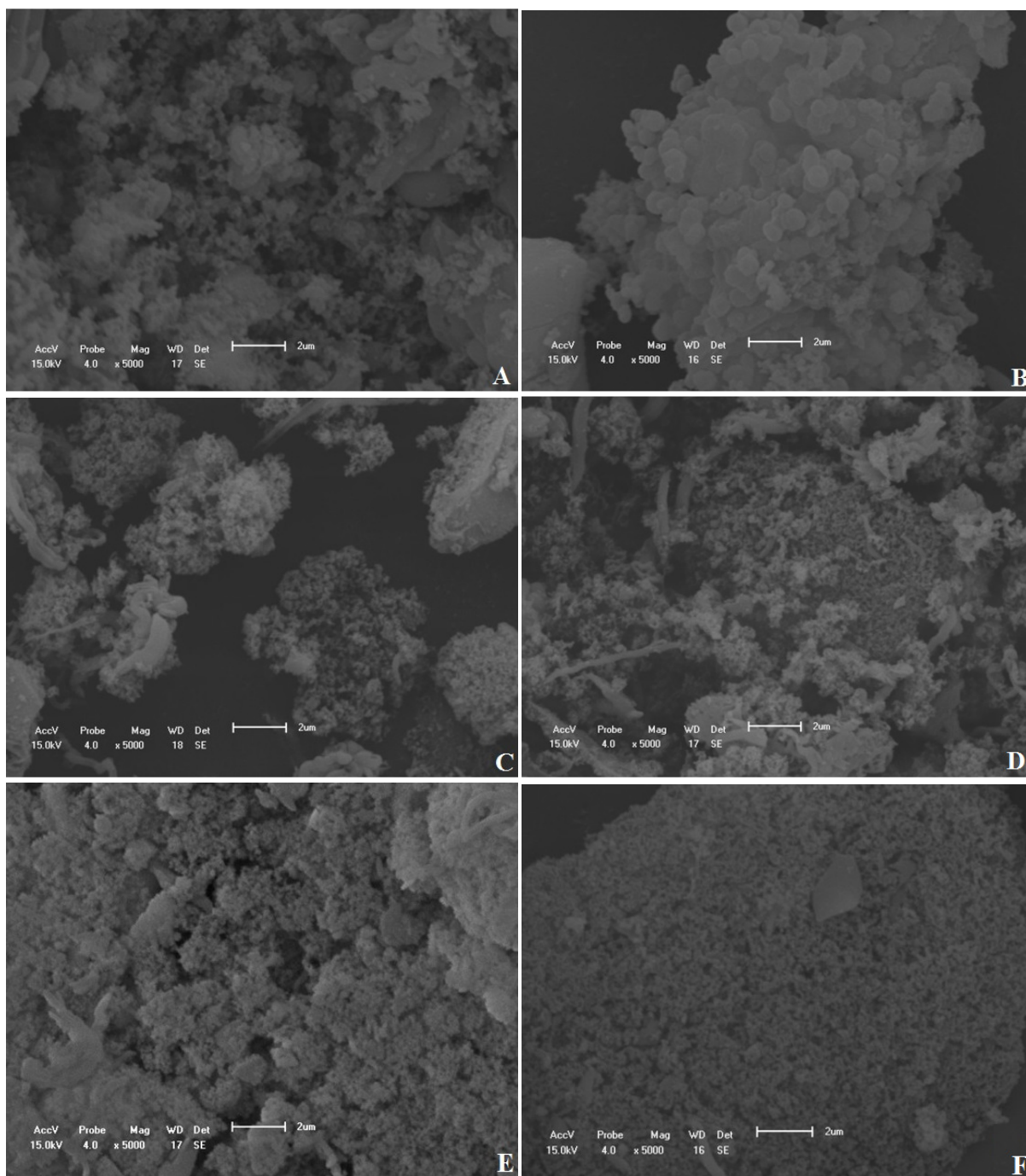


Figura 21 – Micrografias dos materiais sintetizados e calcinados. (A: MCM-41; B: Sr-MCM-41; C: La-MCM-41; D: Ce-MCM-41; E: Sr-La-MCM-41; F: Sr-Ce-MCM-41).

Os espectros por energia dispersiva de raios-X desses materiais estão indicados na Figura 22.

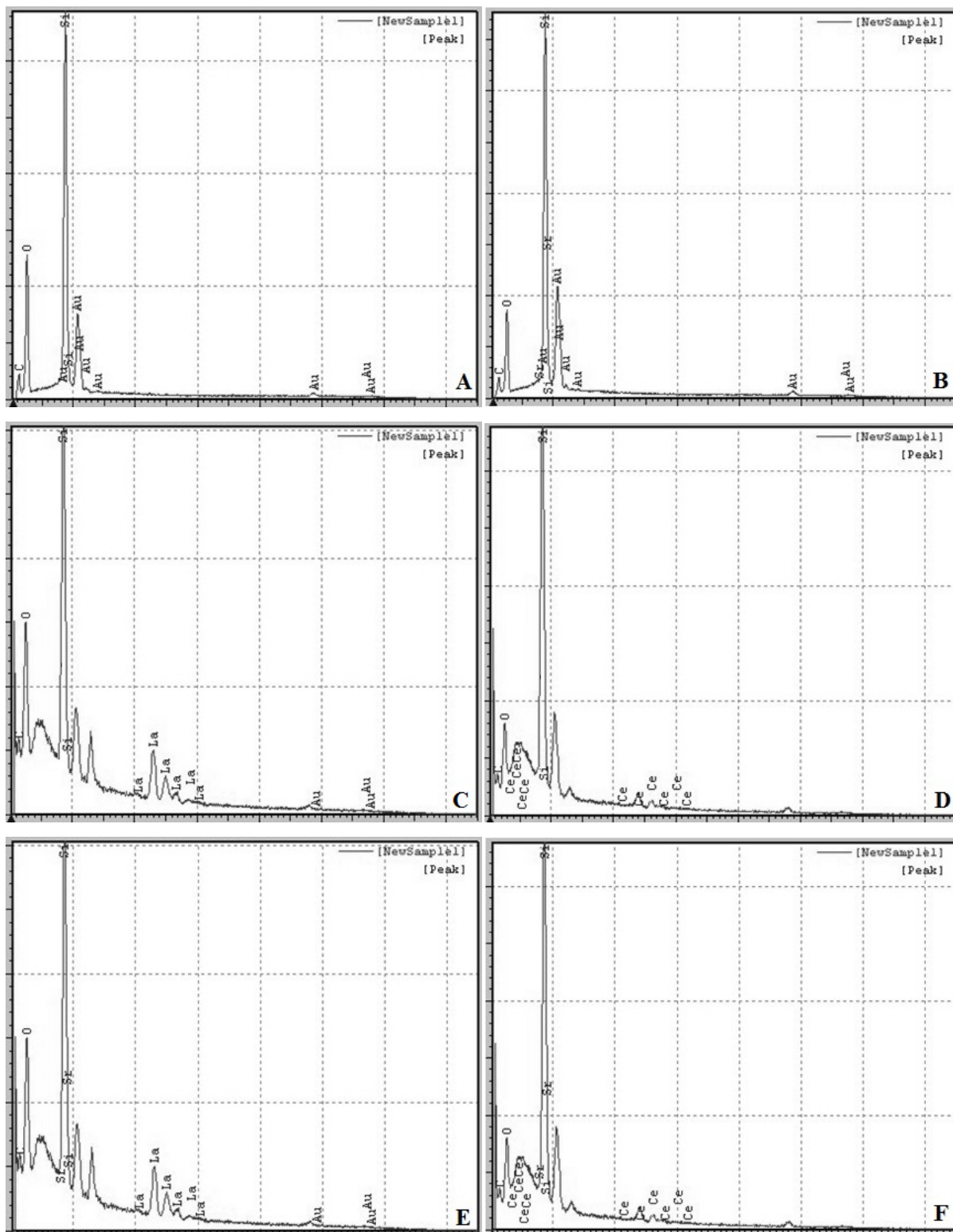


Figura 22 – Espectros de EDS dos materiais sintetizados. (A: MCM-41; B: Sr-MCM-41; C: La-MCM-41; D: Ce-MCM-41; E: Sr-La-MCM-41; F: Sr-Ce-MCM-41).

O espectro de EDS da MCM-41 na Figura 22 mostra que a estrutura do material foi sintetizada sob a forma de sílica pura. A presença do metal alcalino estrôncio e/ou dos metais terra rara lantânio e cério foi evidenciada, uma vez que seus espectros de EDS apresentaram picos característicos desses compostos comprovando a presença dos mesmos na estrutura mesoporosa. Picos devido ao silício apresentaram-se com maior intensidade, seguido pelo de oxigênio, sendo estes constituintes do material mesoporoso. Também se observam picos referentes à presença de ouro e de carbono devido ao processo de metalização pelo qual a amostra passou.

4.1.6 pH do ponto de carga zero

Os resultados do pH_{pcz} para os adsorventes em estudos estão apresentados na Figura 23.

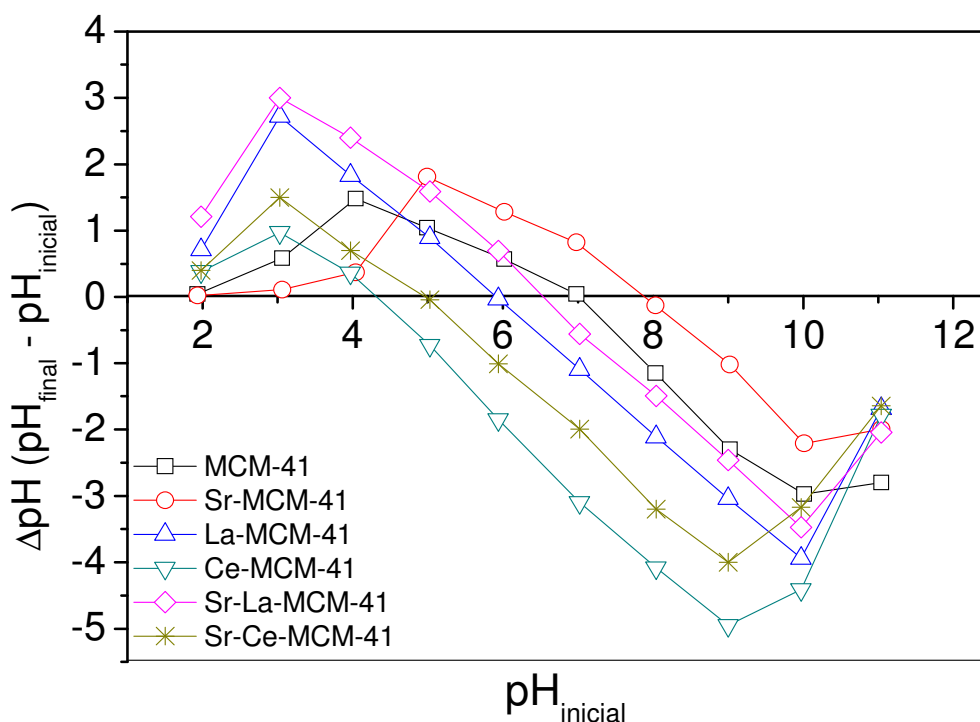


Figura 23 – Ponto de carga zero para os materiais sintetizados. $pH = 2$ a 11 ; razão (massa/volume) = $0,01$; agitação = 300 rpm e $t = 24$ h.

Observa-se na Figura 23 que a MCM-41 apresentou pH_{pcz} igual a 7 , sendo considerado material neutro. Apenas Sr-MCM-41 apresentou caráter básico. Para os adsorventes Sr-La-MCM-41 e Sr-Ce-MCM-41 foi evidenciando que a incorporação

do metal alcalino terroso estrôncio proporcionou um aumento da basicidade em relação aos materiais La-MCM-41 e Ce-MCM-41. Tal fato explica-se pelas propriedades básicas relativas aos metais do bloco s, neste caso, os alcalinos terrosos, considerando-se ainda que à medida que o tamanho do íon metálico aumenta, a basicidade também aumenta.

Todos os adsorventes apresentaram pH_{PCZ} maior que o pH da solução da mistura modelo de ácido n-dodecanóico em n-dodecano que foi de 4,1; ou seja, neste pH a superfície desses adsorventes é carregada positivamente, podendo favorecer a adsorção de espécies negativas ou que apresentem elétrons livres.

4.2 ESTUDO PARA SELEÇÃO DO ADSORVENTE

As evoluções cinéticas do processo adsorativo de ácido naftênico, o qual é representado pela mistura modelo de ácido n-dodecanóico em n-dodecano, utilizando os adsorventes sintetizados MCM-41, Sr-MCM-41, La-MCM-41, Ce-MCM-41, Sr-La-MCM-41, Sr-Ce-MCM-41, estão apresentadas na Figura 24.

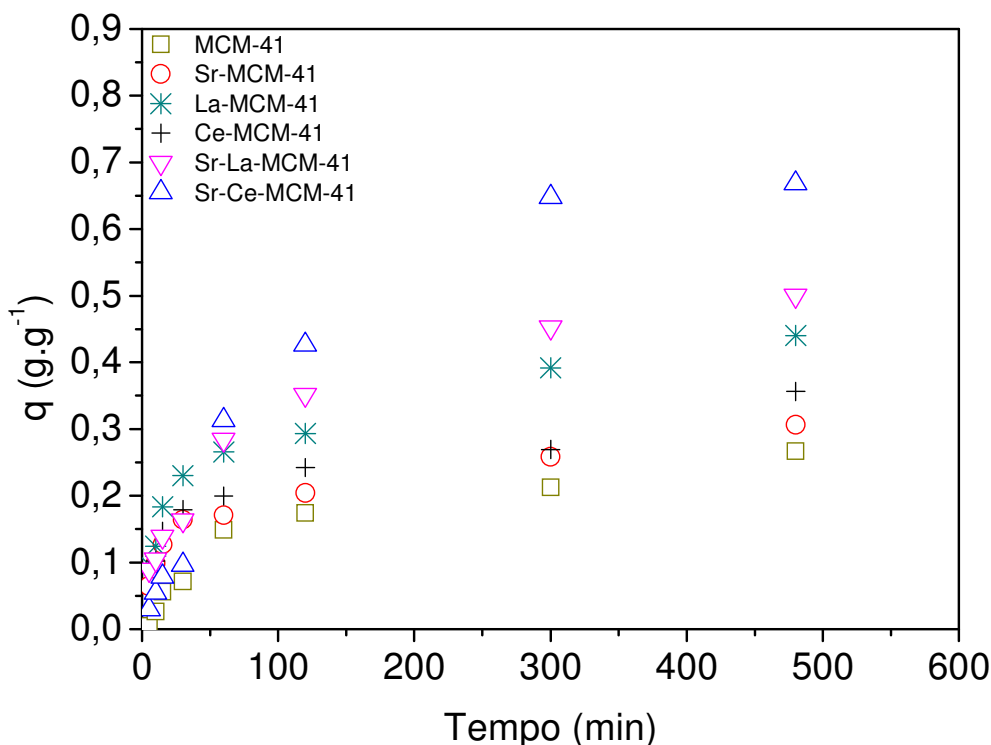


Figura 24 – Estudo para seleção do adsorvente utilizando o sistema ácido naftênico em QAV modelo com os adsorventes sintetizados. C = 1%; razão (massa/volume) = 0,01; T = $25 \pm 2^\circ\text{C}$ e agitação = 300 rpm.

Na Tabela 6 estão apresentados os valores das capacidades adsorptivas encontradas para os adsorventes avaliados. Observou-se que após a incorporação dos metais estrôncio, lantânio e cério houve um aumento da capacidade adsorptiva quando comparada com a MCM-41 pura, o que pode ser devido ao aumento da disponibilidade de sítios ativos para a adsorção, aumento da basicidade, e aumento no diâmetro médio dos poros gerado pela incorporação desses metais.

Tabela 6 – Capacidades adsorptivas obtidas para os adsorventes em estudo.

Adsorventes	q (g.g⁻¹)
MCM-41	0,27
Sr-MCM-41	0,31
La-MCM-41	0,44
Ce-MCM-41	0,35
Sr-La-MCM-41	0,50
Sr-Ce-MCM-41	0,67

A incorporação conjunta do metal alcalino terroso estrôncio e do metal terra rara cério na estrutura da MCM-41 promoveu uma maior remoção de ácido n-dodecanóico.

Conforme observado por Paz *et al.* (2014), a adição do metal alcalino terroso Sr promove a geração de sítios básicos na MCM-41, o que pode contribuir para a adsorção de ácidos naftênicos. Tal fato foi confirmado, neste trabalho, com os resultados encontrados nas análises do ponto de carga zero.

Elementos de terras raras têm propriedades químicas especiais e são promotores eficientes para suportes. Conforme Miki *et al.* (1990), a incorporação de cério promove a formação de óxidos cristalinos com defeitos de rede, que podem atuar como sítios ativos. Além disso, segundo Araujo *et al.* (2003), a presença de óxido de cério no material melhora a sua estabilidade térmica e a resistência mecânica.

Tal fato indica que a incorporação do cério associado ao estrôncio pode promover um aumento na disponibilidade de sítios ativos, aumento da basicidade, estabilidade térmica e conseqüentemente a uma maior afinidade adsorvato/adsorvente.

Com isso, a peneira molecular mesoporosa Sr-Ce-MCM-41 foi a escolhida para os experimentos de adsorção subsequentes.

4.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO EM SISTEMA DE BANHO FINITO

As curvas cinéticas q vs t e C vs t , representadas pela mistura modelo de ácido n-dodecanóico em n-dodecano empregando o adsorvente Sr-Ce-MCM-41, estão apresentadas nas Figuras 25 e 26.

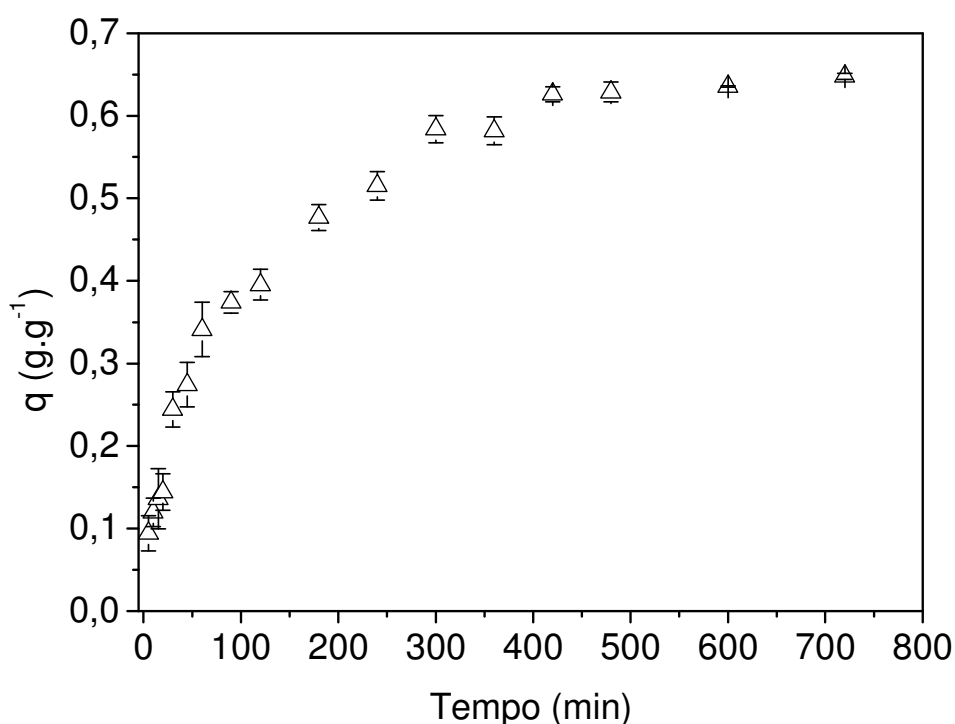


Figura 25 – Cinética de adsorção (q vs t) para ácido n-dodecanóico/n-dodecano e Sr-Ce-MCM-41. $C = 1\%$; razão (massa/volume) = 0,01; $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$ e agitação = 300 rpm.

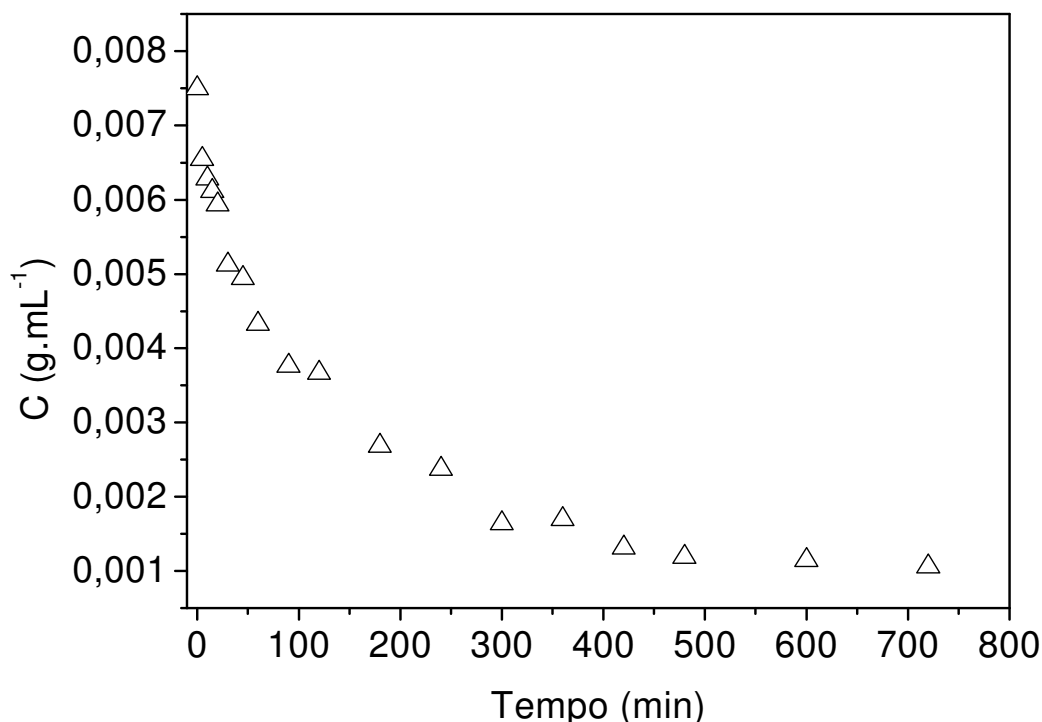


Figura 26 – Cinética de adsorção (C vs t) para ácido n-dodecanóico/n-dodecano e Sr-Ce-MCM-41. $C = 1\%$; razão (massa/volume) = 0,01; $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$ e agitação = 300 rpm.

Como pode ser observado na Figura 25, a capacidade adsortiva (q) aumenta com o aumento do tempo de contato com o adsorvente. O equilíbrio foi alcançado após 420 minutos com um valor de q_{exp} igual a $0,64 \text{ g.g}^{-1}$.

Nos experimentos realizados neste trabalho, foi verificado que os coeficientes de variação dos experimentos cinéticos foram inferiores a 10% o que, segundo Gomes (2000), indica uma alta precisão dos experimentos. Sendo assim, os experimentos subsequentes foram realizados apenas em duplicata.

A partir da Figura 26, constatou-se que a concentração decresce ao longo do tempo e que no equilíbrio em 420 minutos obteve-se um percentual de remoção de 82,5%.

O valor encontrado para o fator de resistência externa ($f_{ext} = 2,5 \cdot 10^{-5} < 0,05$) não possui ordem de grandeza considerável, o que significa que existe baixa resistência à transferência de massa na camada externa de fluido. A partir do resultado do módulo de Thiele adaptado ($\phi' = 3,1 \cdot 10^{-2} < 1$), se considera que não existem limitações difusivas.

Como os efeitos de transferência de massa externa no filme líquido e os efeitos de difusão interna não são etapas controladoras do processo adsorptivo, assume-se que o sistema em banho finito opera em regime de adsorção pura.

Sendo assim, desprezando-se os efeitos de resistência à transferência de massa e de difusão, foi utilizado o modelo cinético de superfície de Langmuir-Freundlich (Equação 33) para o ajuste dos dados experimentais. As curvas de ajuste dos dados experimentais e modelados para a cinética de adsorção do ácido naftênico utilizando o adsorvente Sr-Ce-MCM-41 estão apresentadas nas Figuras 27 e 28.

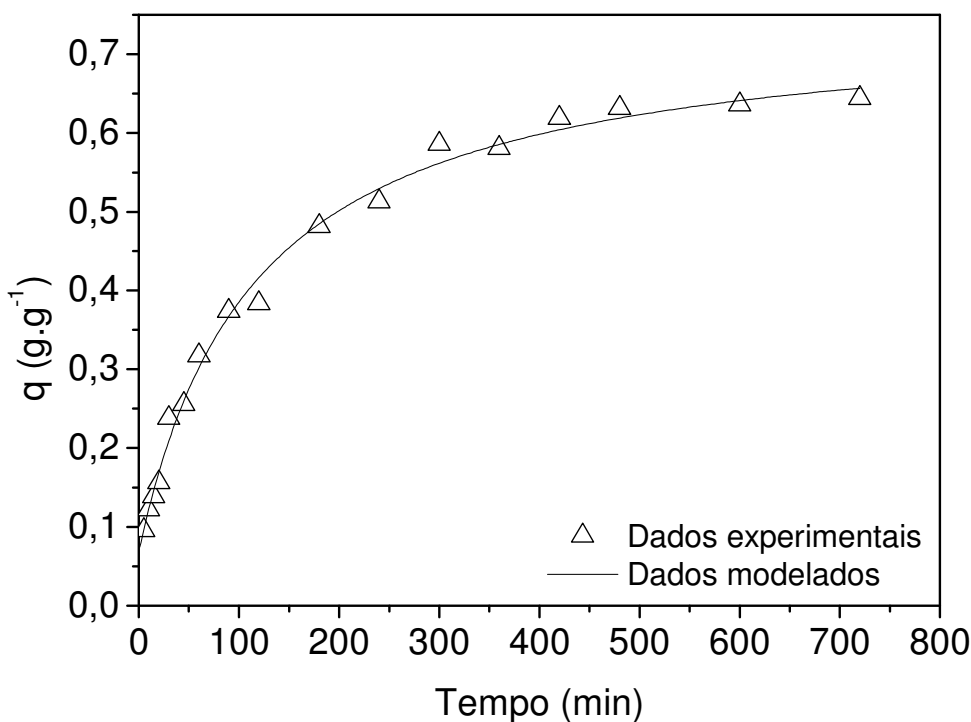


Figura 27 – Ajuste da curva cinética (q vs t) ao modelo de Langmuir-Freundlich.

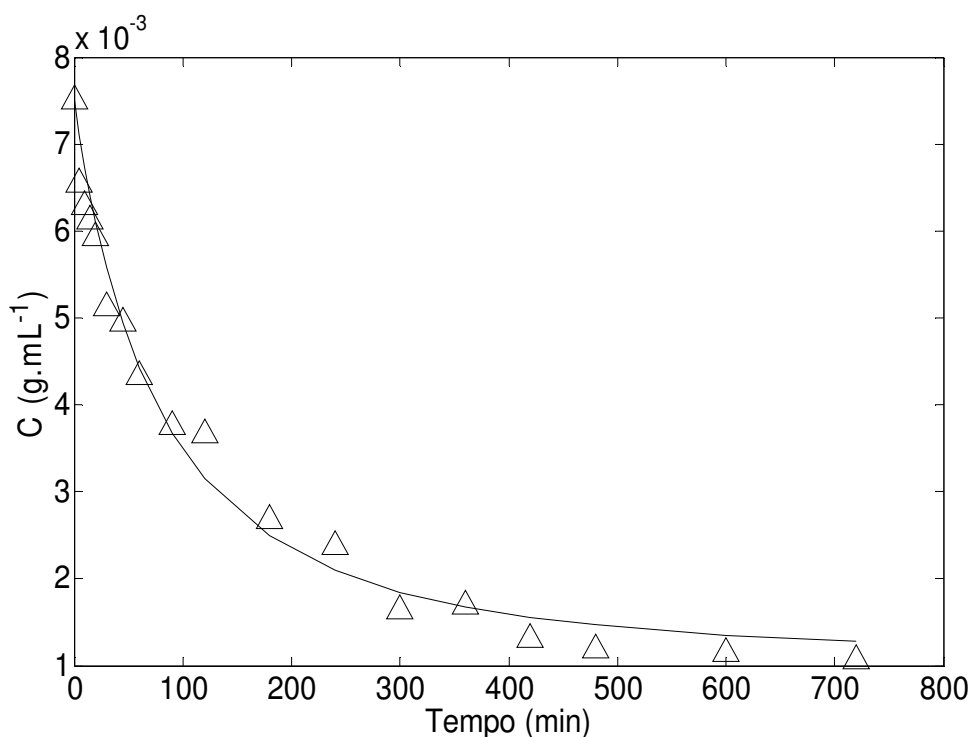


Figura 28 – Ajuste da curva cinética (C vs t) ao modelo de Langmuir-Freundlich.

A constante cinética de adsorção obtida a partir do ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir-Freundlich (k_{ad}) foi de $0,09 \text{ L.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$ e um coeficiente de correlação de 0,990, evidenciando uma boa concordância entre os dados experimentais e calculados.

4.4 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO EM SISTEMA DE BANHO FINITO

A isoterma de equilíbrio de adsorção para o adsorvente Sr-Ce-MCM-41 está apresentada na Figura 29.

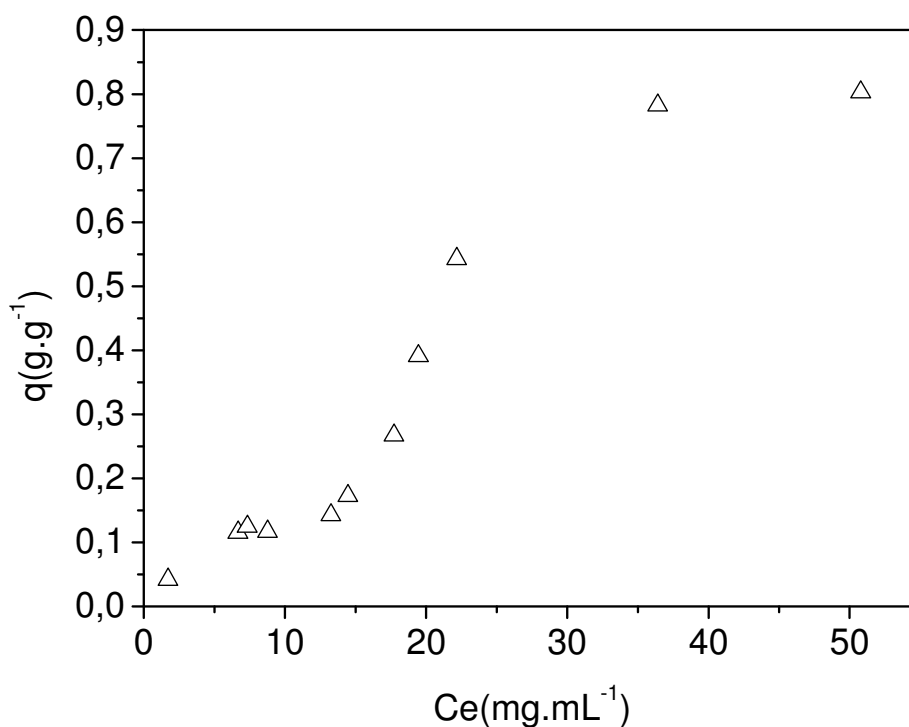


Figura 29 – Isoterma de adsorção para o sistema ácido naftênico em QAV modelo e o adsorvente Sr-Ce-MCM-41. Razão (massa/volume) = 0,01; $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$; agitação = 300 rpm e tempo = 420 min.

Analisando a Figura 29, com base no perfil apresentado pela isoterma de equilíbrio de adsorção do QAV modelo pela Sr-Ce-MCM-41, observa-se um comportamento do tipo IV, característico de materiais mesoporosos, corroborando com o resultado da caracterização por BET. A maior capacidade adsortiva quantificada para o adsorvente Sr-Ce-MCM-41, nas condições estudadas foi de $0,80 \text{ g}_{\text{ác}}.\text{g}_{\text{ads}}^{-1}$.

Na Tabela 7 resultados encontrados na literatura, relacionados com a capacidade máxima adsortiva na remoção de ácido dodecanóico em n-dodecano, são comparados com os obtidos neste estudo para o adsorvente Sr-Ce-MCM-41.

Tabela 7 – Comparação da capacidade adsortiva encontrada para o adsorvente em estudo com a literatura para a mesma concentração.

Adsorvente	C_0 (%)	q ($\text{g}_{\text{aci}}\text{g}^{-1}_{\text{ads}}$)	Referência
Sr-Ce-MCM-41	5%	0,80	Este trabalho
$\text{La}_{0,25}\text{Mg}_{0,75}\text{NiO}_3$	5%	0,69	SILVA, 2014
MCM-41	5%	0,62	SILVA, 2007a

Pode-se observar na Tabela 7 que para uma mesma concentração inicial (5%) o adsorvente Sr-Ce-MCM-41 foi o que apresentou o maior valor de capacidade adsortiva (q). Estes resultados evidenciam a importância da incorporação do metal alcalino terroso estrôncio e do metal terra rara cério ao material mesoporoso visando à obtenção de uma maior remoção da acidez naftênica por adsorção.

Tendo em vista a modelagem do processo adsortivo no equilíbrio utilizando o adsorvente Sr-Ce-MCM-41, recorreu-se ao uso da equação de BET para isotermas do tipo IV e V, conforme a Equação 05. O ajuste dos dados experimentais ao modelo de BET está apresentado na Figura 30, onde se verifica um bom ajuste desses dados.

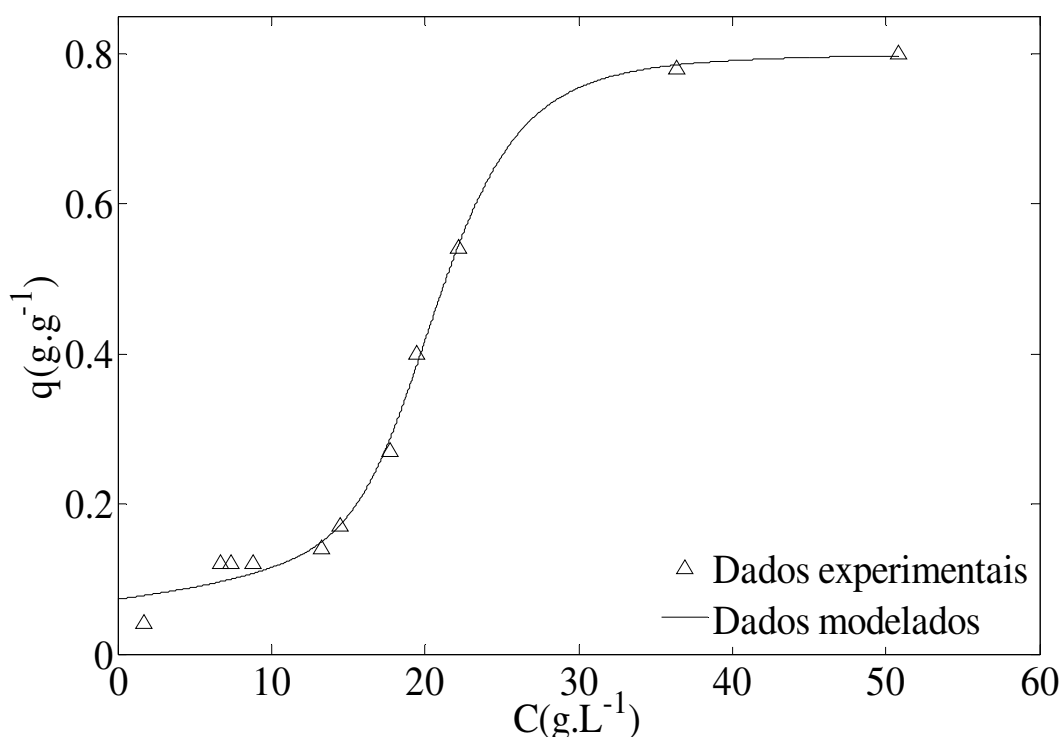


Figura 30 – Curva de equilíbrio de adsorção do ácido naftênico em QAV modelo utilizando o adsorvente Sr-Ce-MCM-41.

Silva (2007a), Silva (2007b) e Silva (2009; 2014) também verificaram que o modelo de Brunauer, Emmett e Teller (BET) é o mais adequado para representar o equilíbrio de adsorção de ácido n-dodecanóico em n-dodecano.

O ajuste dos dados experimentais ao modelo de BET (Equação 7), conforme descrito no item 2.4.2, forneceu os valores dos parâmetros apresentados na Tabela 8. Esta tabela também apresenta uma comparação entre os parâmetros obtidos neste trabalho para o modelo de BET com os encontrados para outros adsorventes na literatura para adsorção do ácido n-dodecanóico em mistura modelo de QAV.

Tabela 8 – Parâmetros do modelo de BET e comparação com a literatura.

Referência	Adsorvente	$q_s(\text{g.g}^{-1})$	b	$C_s(\text{g.L}^{-1})$	n_B	g
Este trabalho	Sr-Ce-MCM-41	0,07	1.233,61	27,74	10,98	86,59
Silva (2007a)	Mg-MCM-41	0,22	2.217,10	0,123	7,15	286.690,00
Silva (2007a)	MCM-41	0,09	225,34	0,026	6,44	97,62

Como pode ser observado na Tabela 8, o Sr-Ce-MCM-41 apresentou quantidade adsorvida na saturação da primeira camada de $0,07 \text{ g.g}^{-1}$ e concentração de saturação na fase líquida em equilíbrio com q_s de $27,74 \text{ g.L}^{-1}$. O adsorvente em estudo apresentou mais de 10 camadas de adsorção, o que justifica o ajuste ao modelo de BET que descreve a adsorção em multicamadas. O adsorvente apresentou quantidade adsorvida na saturação de $0,77 \text{ g.g}^{-1}$ ($0,07 (q) \times 10,98 (n_b)$) o que coincide com o q_{exp} encontrado no estudo do equilíbrio ($0,8 \text{ g.g}^{-1}$).

Em relação ao valor do parâmetro b , que é uma medida do grau de afinidade entre o adsorvato e a superfície do adsorvente, o Mg-MCM-41 apresentou maior afinidade, seguido pelo adsorvente em estudo. Os valores de b muito maiores que 1 para os três materiais, indicam, segundo Do (1998), que as isotermas são do tipo IV. O que corrobora com os resultados da caracterização por BET e pela isoterma obtida na Figura 28.

A variável g é um parâmetro termodinâmico definido pela Equação 06. É uma função exponencial de Q , que é a energia extra considerada na Equação de BET para isotermas do tipo IV e V e dá uma ideia da energia necessária para dessorção do adsorvato. Conhecendo o valor de g pôde-se determinar esta energia através da Equação 08. Assim, com o processo ocorrendo à temperatura ambiente ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) e sendo R igual a $8,314 \text{ J.}(\text{mol.K})^{-1}$, tem-se Q igual a $11,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

O Mg-MCM-41 e o MCM-41 apresentaram energia necessária para que a dessorção ocorra igual a $31,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $11,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$, respectivamente, maiores que a do adsorvente em estudo.

É possível observar a partir da Figura 31 uma comparação entre os dados experimentais e os obtidos das curvas de ajuste para a isoterma de adsorção do adsorvente Sr-Ce-MCM-41.

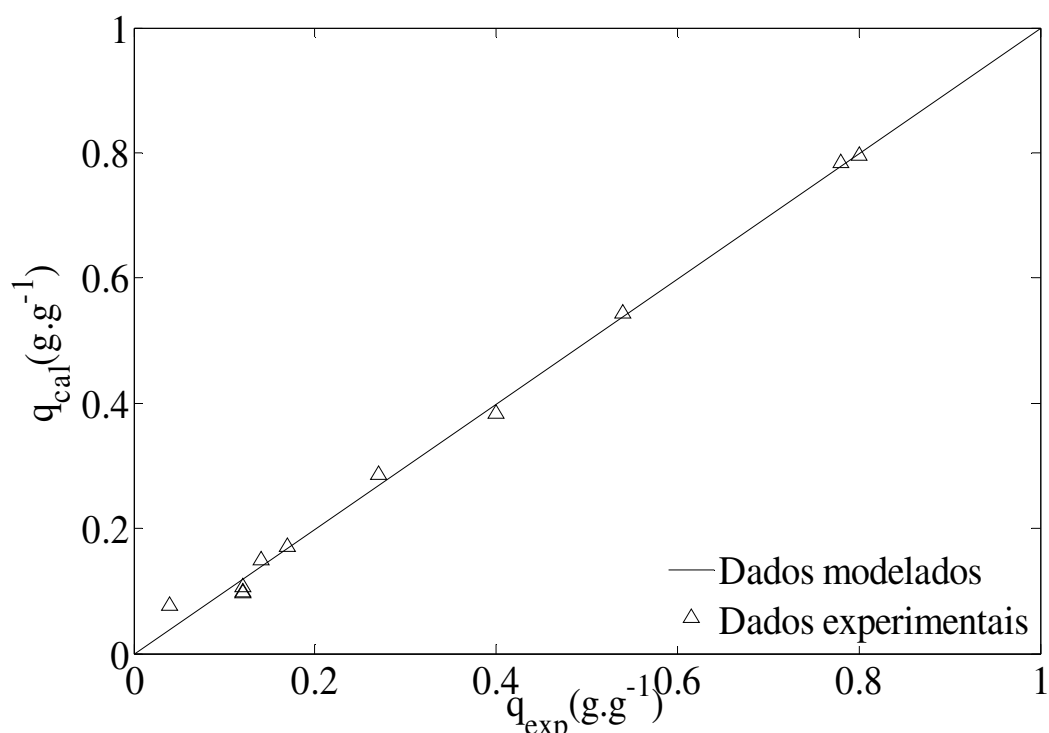


Figura 31 – Comparação entre os dados experimentais e calculados do equilíbrio de adsorção do ácido naftênico em QAV utilizando o adsorvente Sr-Ce-MCM-41.

Em termos do ajuste dos dados experimentais ao modelo proposto, o valor do coeficiente de correlação obtido foi de 0,998 e a reta passou pela origem, o que evidencia uma boa concordância entre os dados experimentais e os previstos segundo o modelo de BET.

4.5 ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

Visando construir as curvas de ruptura foram realizados experimentos em coluna de leito fixo, utilizando o adsorvente Sr-Ce-MCM-41 variando-se a vazão e a concentração. A curva de ruptura para a mistura modelo de ácido n-dodecanóico em

n-dodecano utilizando o adsorvente Sr-Ce-MCM-41 para o efeito da vazão está representada na Figura 32.

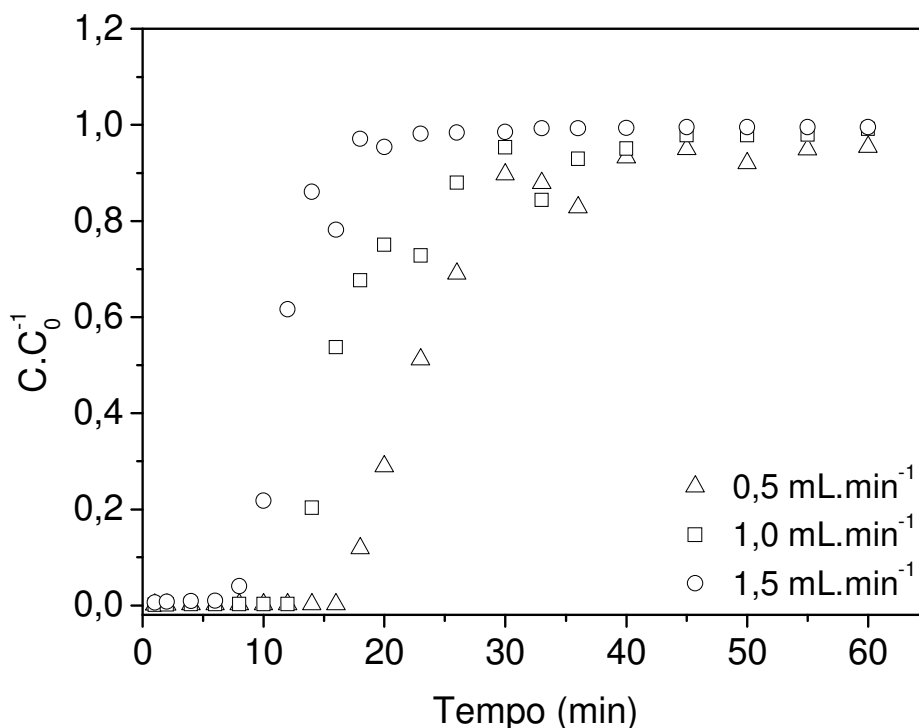


Figura 32 – Curvas de ruptura para ácido n-dodecanóico em n-dodecano. $C_0 = 1\%$; $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$; $m_{ads} = 1\text{ g}$; $\varepsilon = 0,38$; $h = 15\text{ cm}$; $D_C = 0,60\text{ cm}$. Efeito da vazão de alimentação.

Analisando a Figura 32 verificou-se que os perfis das curvas foram semelhantes para as três vazões. No entanto, a vazão de alimentação influenciou o tempo de ruptura. À medida que a vazão foi aumentando, menor foi o tempo necessário para saturar a coluna.

Na Tabela 9 estão apresentados os valores de t_u , t_t , q_u , q_e e ZTM para o estudo do efeito da vazão em leito fixo. Estes valores foram obtidos mediante o balanço de massa usando a metodologia descrita por Geankoplis (2003). No balanço foi considerado o ponto de ruptura a $C/C_0 = 5\%$ e o ponto de saturação a $C/C_0 = 95\%$.

Tabela 9 – Valores t_u , t_b , q_u , q_e e ZTM para estudo do efeito da vazão em leito fixo.

Q (mL.min ⁻¹)	t_u (min)	t_e (min)	q_u (mg.g ⁻¹)	q_e (mg.g ⁻¹)	ZTM (cm)
0,5	15,0	24,7	0,056	0,093	5,89
1,0	12,8	18,4	0,096	0,138	4,56
1,5	6,9	11,4	0,078	0,128	5,92

Pela Tabela 9, observa-se que na vazão de 1,0 mL.min⁻¹ foi obtido o menor valor de comprimento da ZTM, indicando assim uma menor resistência difusional e, portanto, uma adsorção mais favorável, como pôde ser verificado pelas maiores quantidades adsorvidas de ácido naftênico até o ponto de ruptura (q_u) e na saturação (q_e).

Com isso, a vazão de 1,0 mL.min⁻¹ foi a escolhida para a realização do estudo do efeito da concentração.

A curva de ruptura para a mistura modelo de ácido n-dodecanóico em n-dodecano utilizando o adsorvente Sr-Ce-MCM-41 para o efeito da concentração está representada na Figura 33 onde se verifica que ocorreu um deslocamento das curvas para as três concentrações avaliadas.

À medida que a concentração foi aumentada de 0,3% para 1,0% ocorreu uma diminuição do tempo de ruptura, confirmando que o aumento da concentração de alimentação leva a uma saturação mais rápida do leito.

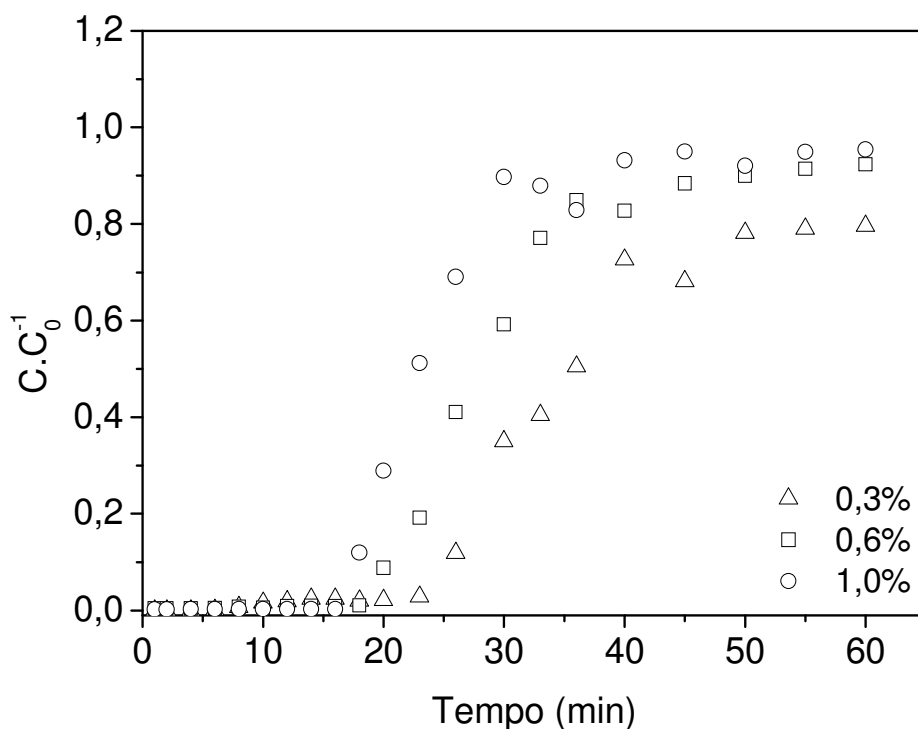


Figura 33 – Curvas de ruptura para ácido n-dodecanóico em n-dodecano. $Q = 1,0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$; $m_{ads} = 1 \text{ g}$; $\varepsilon = 0,38$; $h = 15 \text{ cm}$; $D_C = 0,60 \text{ cm}$. Efeito da concentração de alimentação.

Na Tabela 10 estão apresentados os valores de t_u , t_b , q_u , q_e e ZTM para o estudo do efeito da concentração em leito fixo.

Tabela 10 – Valores t_u , t_b , q_u , q_e e ZTM para estudo do efeito da concentração em leito fixo.

C (%)	t_u (min)	t_b (min)	q_u ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	ZTM (cm)
0,3	21,7	37,5	0,022	0,042	6,32
0,6	16,9	29,8	0,038	0,067	6,49
1,0	15,0	24,7	0,056	0,093	5,89

Na Tabela 10, observa-se que para a maior concentração de 1% foi obtido o menor valor de comprimento da ZTM, indicando assim uma menor resistência difusional e uma adsorção mais favorável, como pôde ser verificado pelos maiores valores de q_u e q_e .

O fator de resistência externa (f_{ext}) e o módulo de Thiele adaptado (ϕ) foram calculados utilizando as Equações 51 e 53 e os resultados estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Valores do fator de resistência externa (f_{ext}) e módulo de Thiele adaptado (ϕ).

Vazão (mL.min ⁻¹)	f_{ext}	C_{WP}	Concentração (%)	f_{ext}	C_{WP}
0,5	$2,35.10^{-4}$	$3,32.10^{-8}$	0,3	$1,93.10^{-4}$	$2,74.10^{-8}$
1,0	$2,67.10^{-4}$	$3,78.10^{-8}$	0,6	$2,75.10^{-4}$	$3,90.10^{-8}$
1,5	$2,51.10^{-4}$	$3,55.10^{-8}$	1,0	$2,69.10^{-4}$	$3,78.10^{-8}$

Pela Tabela 11 verifica-se que os valores obtidos para o fator de resistência externa ($f_{ext} < 0,05$) não possuem ordens de grandeza consideráveis, o que significa baixas resistências à transferência de massa na camada externa de fluido. E a partir dos resultados do critério de Weisz Prater ($C_{WP} < 1$), pode-se considerar que não existem limitações difusivas.

Como os efeitos de transferência de massa externa no filme líquido e os efeitos de difusão interna não são etapas controladoras do processo adsorptivo, assume-se a hipótese de equilíbrio instantâneo e que a coluna opera em regime de adsorção pura. Sendo assim, o modelo cinético que será ajustado aos dados experimentais das curvas de ruptura é o modelo de Langmuir-Freundlich (Equação 57).

Os ajustes das curvas de ruptura ao modelo de Langmuir-Freundlich considerando as hipóteses adotadas no item 3.8 estão apresentados nas Figuras 34 e 35.

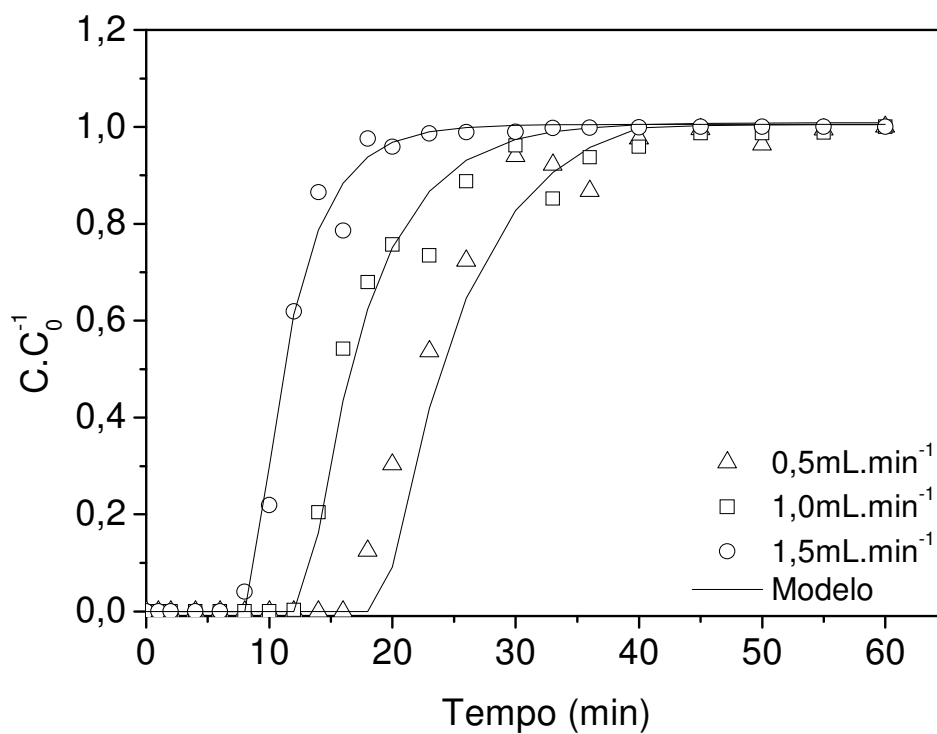


Figura 34 – Curvas de ruptura ácido n-dodecanóico em n-dodecano. $C_0 = 1\%$; $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$; $m_{ads} = 1 \text{ g}$; $\varepsilon = 0,38$; $h = 15 \text{ cm}$; $D_C = 0,60 \text{ cm}$. Efeito da vazão de alimentação. Dados experimentais vs dados modelados.

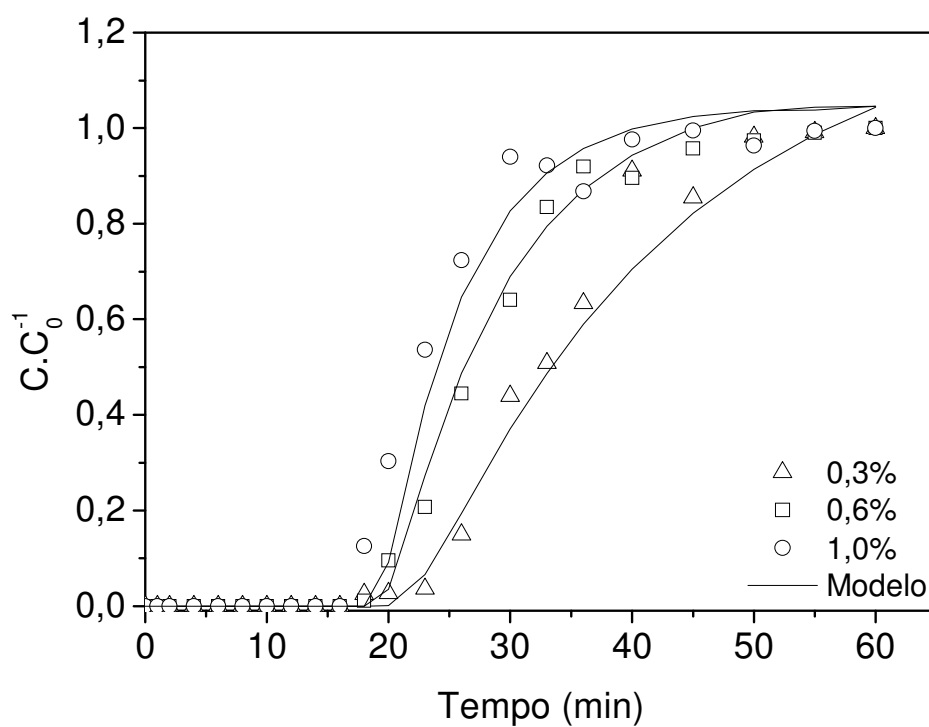


Figura 35 – Curvas de ruptura ácido n-dodecanóico em n-dodecano. $Q = 1,0 \text{ mL.min}^{-1}$; $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$; $m_{ads} = 1 \text{ g}$; $\varepsilon = 0,38$; $h = 15 \text{ cm}$; $D_C = 0,60 \text{ cm}$. Efeito da concentração de alimentação. Dados experimentais vs dados modelados.

A partir das Figuras 34 e 35 verificou-se um bom ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir-Freundlich.

As constantes cinéticas de adsorção obtidas a partir do ajuste dos dados experimentais ao modelo estão apresentadas na Tabela 12.

Tabela 12 – Constantes cinéticas de adsorção obtidas pelo ajuste das curvas de ruptura.

Vazão (mL.min⁻¹)	0,5	1,0	1,5
k_{ad} (g.mg ⁻¹ .L ⁻¹)	0,04	0,05	0,03
r	0,989	0,992	0,996
Concentração (%)	0,3	0,6	1,0
k_{ad} (g.mg ⁻¹ .L ⁻¹)	0,01	0,03	0,02
r	0,983	0,992	0,984

Comparando-se os valores apresentados na Tabela 12 para as constantes cinéticas, k_{ad} , percebe-se que os valores obtidos não sofreram grande influência da variação da vazão e da variação da concentração de alimentação. Estes valores de k_{ad} são considerados coerentes, uma vez que apresentaram mesma ordem de grandeza do valor de k_{ad} encontrado na cinética em sistema de banho finito ($k_{ad} = 0,09$).

Os ajustes obtiveram coeficientes de correlação acima de 0,98, o que segundo o INMETRO, é considerado um bom coeficiente de correlação.

Após o estudo da adsorção em leito fixo, foram realizados dois ciclos de adsorção/dessorção utilizando o n-dodecano como solvente, sendo o primeiro ciclo correspondendo ao adsorvente puro e o segundo correspondente ao adsorvente regenerado. Os ciclos de adsorção/dessorção estão apresentados na Figura 36.

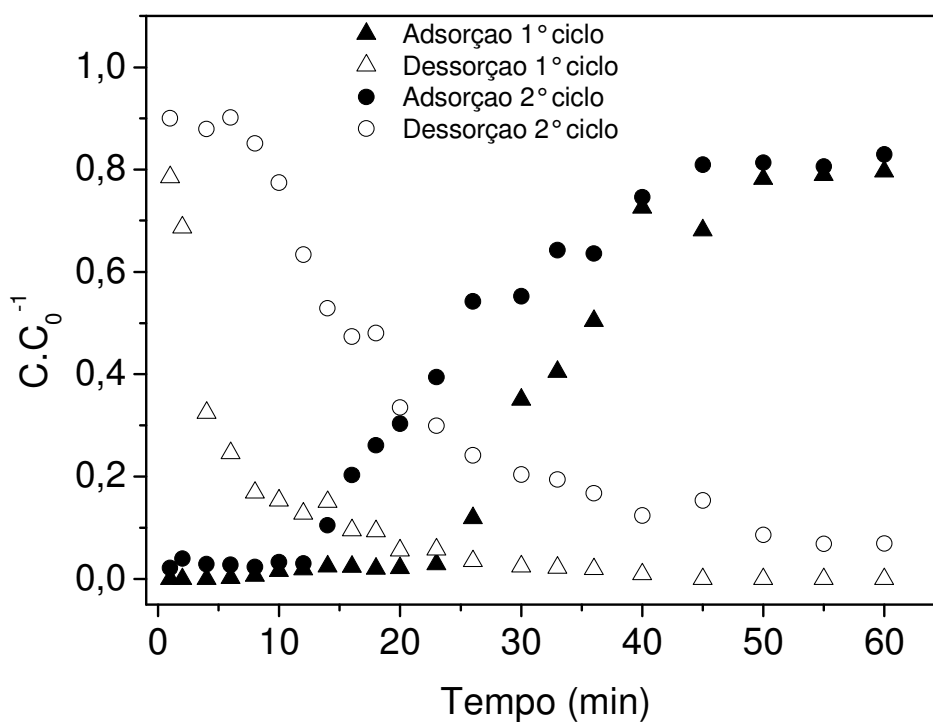


Figura 36 – Ciclos de adsorção/dessorção para o ácido n-dodecanóico. Solvente n-dodecano. $m_{ads} = 1$ g; $T = 25 \pm 2^\circ\text{C}$; $\varepsilon = 0,38$; $h = 15$ cm; $D_C = 0,60$ cm; $C_0 = 0,3\%$; $Q = 0,5$ mL.min⁻¹.

Embora a dessorção do primeiro ciclo tenha sido eficiente, pode-se observar na Figura 36, que na adsorção ocorreu uma diminuição de 11 minutos no tempo de ruptura do primeiro ciclo para o segundo ciclo, provavelmente devido à presença de algum contaminante que ainda tenha ficado retido na superfície do adsorvente.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Os estudos realizados neste trabalho permitem concluir que:

- A síntese dos adsorventes MCM-41, Sr-MCM-41, La-MCM-41, Ce-MCM-41, Sr-La-MCM-41 e Sr-Ce-MCM-41 pelo método hidrotérmico foi eficiente uma vez que os materiais mantiveram a estrutura padrão da MCM-41 após a incorporação dos metais;
- No estudo cinético o tempo de equilíbrio no sistema foi atingido em 420 minutos e o adsorvente Sr-Ce-MCM-41 apresentou capacidade adsortiva de $0,64 \text{ g}_{\text{ác}} \cdot \text{g}_{\text{ads}}^{-1}$ e percentual de remoção de 82,5%. O modelo cinético de Langmuir-Freundlich foi utilizado uma vez que o fator de resistência externa e o módulo de Thiele adaptado indicaram baixa resistência à transferência de massa e à difusão, apresentando bom ajuste aos dados experimentais.
- No estudo de equilíbrio a capacidade máxima de adsorção encontrada para o adsorvente Sr-Ce-MCM-41 foi de $0,8 \text{ g}_{\text{ác}} \cdot \text{g}_{\text{ads}}^{-1}$, nas condições estudadas. O modelo de Brunauer, Emmett e Teller (BET) do tipo IV e V representou de forma satisfatória os dados experimentais do equilíbrio de adsorção;
- No sistema de leito fixo também foram desprezados os efeitos de resistência à transferência de massa e à difusão modelo, pois o fator de resistência externa e o módulo de Thiele adaptado apresentaram valores não consideráveis. Sendo assim, foi utilizado o modelo cinético de Langmuir-Freundlich, que apresentou bom ajuste aos dados experimentais.
- No estudo em leito fixo, o menor valor de comprimento da ZTM foi obtido para a vazão de $1,0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e concentração de 1% que apresentaram maiores valores de capacidades adsortivas no tempo de ruptura (q_u) e no tempo de saturação (q_e).
- Estudos de ciclos de adsorção/dessorção evidenciaram a possibilidade de recuperação de ácidos naftênicos para posterior aplicação.

Como perspectivas sugerem-se:

- Otimizar o sistema em leito fixo, estudando a hidrodinâmica do processo;
- Realizar ensaios cinéticos e de equilíbrio com misturas complexas contendo outros ácidos naftênicos, como os ácidos ciclopentano carboxílico, ciclohexano acético e ciclohexano butírico, aproximando-se do querosene de aviação comercial e propor um modelo multicomponente de equilíbrio de adsorção;
- Avaliar outros solventes, tais como n-hexano e ciclohexano, para a regeneração do adsorvente e recuperação dos ácidos naftênicos;
- Estudar o mecanismo geral de interação entre ácidos naftênicos e as peneiras moleculares mesoporosas;
- Realização de ANOVA para referenciar ajustes experimentais com modelo;
- Realização de estudos em diferentes temperaturas para calcular parâmetros termodinâmicos e justificar forças de interação.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Resolução ANP Nº 37, de 01 de dezembro de 2009. Disponível em: <nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll?f=id\$id=RANP%2037%20-%202009>. Acesso em 09 de dezembro de 2015.

AKONDI, A. M.; KANTAM, M. L.; TRIVEDI, R.; BOJJA SREEDHAR; BUDDANA, S. K.; PRAKASHAM, R. S.; BHARGAVA, S. Formation of benzoxanthenones and benzochromenones viacerium-impregnated-MCM-41 catalyzed, solvent-free, three-component reaction and their biological evaluation as anti-microbial agents. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 386, p. 49-60, 2014.

AKONDI, A. M.; TRIVEDI, R.; SREEDHAR, B.; KANTAM, M. L.; BHARGAVA, S. Cerium-containing MCM-41 catalyst for selective oxidative arene cross-dehydrogenative coupling reactions. **Catalysis Today**, v. 198, p.35-44, 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D4175:15c. Standard Terminology Relating to Petroleum, Petroleum Products, and Lubricants, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D664. Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D974. Test Method for Acid and Base Number by Color-Indicating Titration, 2015

ARAUJO, A. S.; AQUINO, J. M. F. B.; SOUZA, M. J. B.; SILVA, A. O. S. Synthesis, characterization and catalytic application of cerium-modified MCM-41. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 171, p.371-374, 2003.

ARAUJO, A. S.; JARONIEC, M., Thermogravimetric monitoring of the MCM-41 synthesis, **Thermochimica Acta**, v. 363, p. 175-180, 2000.

ARIGA, K.; VINU, A.; HILL, J. P.; MORI, T., Coordination chemistry and supramolecular chemistry in mesoporous nanospace. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 251, p. 2562-2591, 2007.

ATCHUDAN, R.; PANDURANGAN, A.; SOMANATHAN, T. Bimetallic mesoporous materials for high yield synthesis of carbon nanotubes by chemical vapour deposition techniques. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 309, p. 146-152, 2009.

AYDOĞDU, B. **Comparison of sorption capacities of hydrocarbons on different samples of MCM-41**. Thesis. Turkiye: METU, 2013.

BARRET, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, p. 373-380, 1951.

BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid cristal templates. **Journal of American Chemical Society**, v. 114, p.10834-10843, 1992.

BING, J.; WANG, X.; LAN, B.; LIAO, G.; ZHANG, Q.; LI, L. Characterization and reactivity of cerium loaded MCM-41 for p-chlorobenzoic acid mineralization with ozone. **Separation and Purification Technology**, v. 118, p. 479-486, 2013.

BOHN, H. L.; McNEAL, B. L.; O'CONNOR, G. A. **Soil chemistry**. New York: John Wiley, 1979. 329p.

BORBA, C. E.; GUIRARDELLO, R.; SILVA, E. A.; VEIT, M. T.; TAVARES, C. R. G. Removal of nickel(II) ions from aqueous solution by biosorption in a fixed bed column: Experimental and theoretical breakthrough curves. **Biochemical Engineering Journal**, v. 30, p. 184-191, 2006.

BRUNANUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E.; Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of American Chemical Society**, v. 60, p. 309-319, 1938.

BRUYN, H. J. Naphthenic Acid Corrosion in Synthetic Fuels Production. In: CORROSION NACExpo 98, 1998, San Diego. **Anais do Congresso NACExpo 98**. Paper n.576. San Diego, 1998.

CAI, Q.; Lin, W. Y.; XIAO, F. S.; PANG, W. Q.; CHEN, X. H.; ZOU, B. S. The preparation of highly ordered MCM-41 with extremely low surfactant concentration. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 32, p. 1-15, 1999.

CHAHBANI, M. H.; TONDEUR, D. Mass transfer kinetics in pressure swing adsorption. **Separation and Purification Technology**, v. 20, p. 185-196, 2000.

CHEN, C. F.; BURKETT, S.; LI, H. X.; DAVIS, M. E. Studies on mesoporous materials I. Synthesis and characterization of MCM-41. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 2, p. 17-26, 1993.

CHEN, L. Y.; JAENICKE, S.; CHUAH, G. H., Thermal and hydrothermal stability of framework –substituted MCM-41 mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 12, p. 323, 1997.

CHEN, S.; YUE, Q.; GAO, B.; LI, Q.; XU, X.; FU, K. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by modified corn stalk: A fixed-bed column study. **Bioresource Technology**, v. 113, p. 114-120, 2012.

CHEN, W.; LI, X.; PAN, Z.; BAO, Y.; MA, S.; LI, L. Efficient adsorption of Norfloxacin by Fe-MCM-41 molecular sieves: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 281, p. 397-403, 2015.

CHU, K. H., Improved fixed bed models for metal biosorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 97, p. 233-239, 2004.

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.

COLATI, K. A .P.; DALMASCHIO, G. P.; DE CASTRO, E. V. R.; GOMES, A. O.; VAZ, B. G.; ROMÃO, W. Monitoring the liquid/liquid extraction of naphthenic acids in Brazilian crude oil using electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry (ESI FT-ICR MS). **Fuel**, v. 108, p. 647-655, 2013.

COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Florida: CRC Press, 1999.

CORMA, A.; KAN, Q.; NAVARRO, M. T.; PARIENTE, J. P; REY, F. Synthesis of MCM-41 with different pore diameters without addition of auxiliary organics. **Chemistry of Materials**, v. 9, p. 2123-2126, 1997.

COSTA, C. A. **Sorção de Íons Cobre, Níquel e Zinco com o Rejeito do beneficiamento de Carvões e outros Materiais Alternativos**. Dissertação de Mestrado. Porto Alegre: UFRGS, 1998.

COSTA, J. A. S.; GARCIA, A. C. F. S.; SANTOS, D. O.; SARMENTO, V. H. V.; PORTO, A. L. M.; MESQUITA, M. E. DE; ROMÃO, L. P. C. A new functionalized MCM-41 mesoporous material for use in environmental applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, p. 197-207, 2014.

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

CUEL, M. F. **Modelo matemático do processo de purificação do ácido clavulânico por troca iônica em coluna de leito fixo**. Tese de Doutorado. São Paulo: UFSCAR, 2009. 162F.

DING, L.; RAHIMI, P.; HAWKINS, R.; BHATT, S.; SHI, Y. Naphthenic acid removal from heavy oils on alkaline earth-metal oxides and ZnO catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 371, p. 121-130, 2009.

DO, D. D. **Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics**. London: Imperial College Press, 1998. 913 p

EFTEKHARI, S.; HABIBI-YANGJEH, A.; SOHRABNEZHAD, S. Application of AIMCM-41 for competitive adsorption of methylene blue and rhodamine B: Thermodynamic and kinetic studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, p. 349-355, 2010.

ERNST, B.; BODMANN, J.; DICK, D. P.; DICK, Y. P. An Adsorption Isotherm from a Micro-state Model. **Adsorption**, v. 10, p. 277-286, 2005.

FAHIM, M.A.; AL-SAHHAHAF, T.A.; ELKILANI, A.S. **Introdução ao refino de petróleo**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2012.

FARAH, M. A. **Petróleo e seus derivados: definição, constituição, aplicação, especificações, características de qualidade**. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

FARIAS, R. F. DE; SOUZA, A.G. DE; NUNES, L.M.; CARDOSO, V.A. Adsorption of Cr (III) and Fe (III) on an inorganic–organic silicon hybrid surface. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 211, p. 295-298, 2002.

FERNANDES, R. **Adsorventes Alternativos para Remoção de Fenol em Solução Aquosa**. Dissertação de Mestrado. Florianópolis: UFSC, 2005.

FICK, A. Ueber Diffusion. **Annalen der Physik**, v. 170, p. 59-86, 1855.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**. Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 1987.

FIOL, N.; VILLAESCUSA, I. Determination of sorbente point zero charge: usefulness in sorption studies. **Environmental Chemistry Letters**, v. 7, p. 79-84, 2008.

FORTUNY, M., RAMOS, A.L.D.; DARIVA, C.; EGUES, S.M.S; SANTOS, A.F. Principais aplicações das microondas na produção e refino de petróleo. **Química Nova**, v. 31, p. 1553-1561, 2008.

FREUNDLICH, H. M. F. Über die Adsorption in Lösungen. Zeitschrift für Physikalische Chemie. **German**, v. 57, p. 385-470, 1906.

FU, J.; HE, Q.; WANG, R.; LIU, B.; HU, B. Comparative study of phenol compounds adsorption on mesoporous sieves with different degrees of modification. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 375, p. 136-140, 2011.

FURTADO, A. M. B; WANG, Y.; GLOVER, T. G.; LEVAN, M. D. MCM-41 impregnated with active metal sites: Synthesis, characterization, and ammonia adsorption. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 142, p. 730-39, 2011.

FURUSAWA, T.; SUZUKI, M.; SMITH, J. M. Rate parameters in heterogeneous catalysis by pulse techniques. **Catalysis Reviews: Science and Engineering**, v. 13, p. 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.

GEANKOPLIS, C. **Transport processes and separation process principles (includes unit operations)**. 4. ed. USA: Prentice Hall Press, 2003.

GHOLAMI, Z.; ABDULLAH, A. Z.; LEE, K. T. Heterogeneously catalyzed etherification of glycerol to diglycerol over calcium-lanthanum oxide supported on MCM-41: A heterogeneous basic catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 479, p. 76-86, 2014.

GLUECKAUF, E., COATES, J. J. Theory of Chromatography Part IV: The influence of incomplete equilibrium on the front boundary of chromatograms and on the

effectiveness of separation. **Journal of American Chemical Society**, p. 1315-1321, 1947.

GOMES, F. P. **Curso de estatística experimental**. 14. ed. Piracicaba: Degaspari, 2000. 477p.

GONZÁLEZ VARGAS, O. A., DE LOS REYES HEREDIA, J. A., MONTESINOS CASTELLANOS, A., CHEN, L. F., WANG, J. A. Cerium incorporating into MCM-41 mesoporous materials for CO oxidation. **Materials Chemistry and Physics**, v. 139, p. 125-133, 2013.

GRÉVILLOT, G.; MARSTEAU, S.; VALLIÈRES, C. A comparison of the Wheeler-Jonas model and the linear driving force at constant-pattern model for the prediction of the service time of activated carbon cartridges. **Journal of Occupational and Environmental Hygiene**, v. 8, p. 279-288, 2011.

GRUBER, L.D.A.; DAMASCENO, F.C.; CARAMÃO, E.B.; JACQUES, R.A. Ácidos naftênicos no petróleo. **Química Nova**, v. 35, p. 1423-1433, 2012.

GÜNDÜZ, S. **Sorption enhanced ethanol reforming over cobalt, nickel incorporated MCM-41 for hydrogen production**. Thesis. Türkiye: METU, 2011.

GUTSCHE, R., HARTMANN, K. Generalized Criteria for predicting the dynamics of continuous-flow chemical system – I. Application to Adsorber System. **Chemical Engineering Science**, v. 51, p. 3519-3536, 1996.

HAO, X.-Y.; ZHANG, Y.-Q.; WANG, J.-W.; ZHOU, W.; ZHANG, C.; LIU, S. A novel approach to prepare MCM-41 supported CuO catalyst with high metal loading and dispersion, **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 88, p. 38-47, 2006.

HASS, F.; ABRANTES, A. C.T.G.; DIÓGENES, A.N.; PONTE, H.A. Evaluation of naphthenic acidity number and temperature on the corrosion behavior of stainless steels by using Electrochemical Noise technique. **Electrochimica Acta**, v. 124, p. 206-210, 2014.

HO, Y.-S.; CHIU, W.-T.; WANG, C.-C. Regression analysis for the sorption isotherms of basic dyes on sugarcane dust. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 1285-1291, 2005.

HOFFMANN, F.; CORNELIUS, M.; MORELL, J.; FRÖBA, M. Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 45, p. 3216-3251, 2006.

HOLOWENKO, F. M.; MACKINNON, M. D.; FEDORAK, P. M. Naphthenic acids and surrogate naphthenic acids in methanogenic microcosms. **Water Research**, v. 35, p. 2595-2606, 2001.

HUANG, J.; NEMATİ, M.; HILL, G.; HEADLEY, J. Batch and continuous biodegradation of three model naphthenic acids in a circulating packed-bed bioreactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 201-202, p. 132-140, 2012a.

HUANG, M. F.; ZHAO, S. L.; LI, P.; HUISINGH, D. Removal of naphthenic acid by microwave. **Journal of Cleaner Production**, v. 14, p. 736-739. 2006.

HUANG, R.; LAN, B.; CHEN, Z.; YAN, H.; ZHANG, Q.; BING, J.; LI, L. Catalytic ozonation of p-chlorobenzoic acid over MCM-41 and Fe loaded MCM-41. **Chemical Engineering Journal**, v. 180, p. 19-24, 2012b.

HUSEIN, M. M.; DERISZADEH, A.; HARDING, T.G. Experimental and modeling study of MEUF removal of naphthenic acids. **Desalination**, v. 273, p. 352-358, 2011.

JENKINS, R.; SNYDER, R. L. **Introduction to X-ray powder diffractometry**. New York: John Wiley, 1996. 403 p

JIANG, T.S.; ZHAO, Q.; YIN, H.B. Synthesis of highly stabilized mesoporous molecular sieves using natural clay as raw material. **Applied Clay Science**, v. 35, p.155-161, 2007.

KAVITHA, D.; NAMASIVAYAM, C. Capacity of activated carbon in the removal of acid brilliant blue: Determination of equilibrium and kinetic model parameters. **Chemical Engineering Journal**, v. 139, p. 453-461, 2008.

KELEŞOĞLU, S.; VOLDEN, S. KES, M.; SJÖBLÖM, J. Adsorption of Naphthenic Acids onto Mineral Surfaces Studied by Quartz Crystal Microbalance with Dissipation Monitoring (QCM-D), **Energy Fuels**, v. 26, p. 5060-5068, 2012.

KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. **X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials**. 2. ed. New York: Wiley-Interscience, 1974.

KRATOCHVIL, D, PIMENTEL, P., VOLESKY, B., Removal of trivalent and hexavalent chromium by seaweed biosorbent. **Environmental Science Technology**, v. 32, p. 2693-2698, 1998.

KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; ROTH, W. J.; VARTULI, J. C.; BECK, J. S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. **Nature**, v. 359, p. 710-712, 1992.

KUNII, D.; LEVENSPIEL, O. **Fluidization Engineering**. 2. ed. USA: Butterworth-Heinemann, 1991.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, p. 1361-1403, 1918.

LAREDO, G.; LOPEZ, C. R.; ALVAREZ, R. E.; CANO, J. L. Naphthenic acids, total acid number and sulphur content profile characterization in Isthmus and Maya crude oils. **Fuel**, v. 83, p. 1689-1695, 2004.

LI, D.; MIN, H.; JIANG, X.; RAN, X.; ZOU, L.; FAN, J. One-pot synthesis of Aluminum-containing ordered mesoporous silica MCM-41 using coal fly ash for phosphate adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 404, p. 42-48, 2013.

LI, X.; LI, B.; XU, J.; WANG, Q.; PANG, X.; GAO, X.; ZHOU, Z.; PIAO, J. Synthesis and characterization of Ln-ZSM-5/MCM-41 (Ln=La, Ce) by using kaolin as raw material. **Applied Clay Science**, v. 50, p. 81-86, 2010.

LIANG, X.; ZHU, X.; BUTLER, E.C. Comparison of four advanced oxidation processes for the removal of naphthenic acids from model oil sands process water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 190, p. 168-176, 2011.

MACQUARRIE, D.J. Chemistry on the inside: Green chemistry in mesoporous materials. **Philosophical transactions of the Royal Society of London**, v. 358, p. 419-430, 2000.

MASEL, R. **Principles of Adsorption and Reaction on solid Surfaces**. 1. Ed. New York: Wiley Series in Chemical Engineering, 1996.

MATHEICKAL, J.T.; YU, Q. Biosorption of lead from aqueous solutions by marine algae *Ecklonia Radiata*. **Water Science and Technology**, v. 34, p. 1-7, 1996.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 5. ed. New York: McGraw-Hill, 1993. 1114 p.

MENG, X.; QIU, G.; WANG, G.; CAI, Q.; WANG, Y. Durable and regenerable mesoporous adsorbent for deep desulfurization of model jet fuel. **Fuel Processing Technology**, v. 111, p. 78-85, 2013.

MEREDITH, W.; KELLAND, S.-J.; JONES, D.M. Influence of biodegradation on crude oil acidity and carboxylic acid composition. **Organic Geochemistry**, v. 31, p. 1059-1073, 2000.

MIKI, T.; OGAWA, T.; HANEDA, M.; KAKUTA, N.; UENO, A.; TATEISHI, S.; MATSUURA, S.; SATO, M. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 94, p. 6464-6467, 1990.

MOHAMED, M. H.; WILSON, L. D. ; HEADLEY, J. V. ; PERU, K. M. Novel materials for environmental remediation of tailing pond waters containing naphthenic acids. **Process safety and environment protection**, v. 86, p. 237-243, 2008.

NASCIMENTO, G. E.; DUARTE, M. M. M. B.; SCHULER, A. R. P.; BARBOSA, C. M. B. M. Synthesis, characterization, and application of the mesoporous molecular sieve Sr-MCM-41 in the removal of naphthenic acids from a model mixture of aviation kerosene by adsorption. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, v. 8, 1-13, 2014a.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. R. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014b. 256 p.

NORTHCOTT, K. A.; MIYAKAWA, K.; OSHIMA, S.; KOMATSU, Y.; PERERA, J. M.; STEVENS, G. W. The adsorption of divalent metal cations on mesoporous silicate MCM-41. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, p. 25-28, 2010.

OH, H. -Y.; PARK, J. -H.; RHEE, Y. -W.; KIM, J. -N. Decarboxylation of naphthenic acid using alkaline earth metal oxide. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 17, p. 788-793, 2011.

OLIVEIRA, A.C.; RANGEL, M.C.; FIERRO, J.L.G.; REYES, P.; OPORTUS, M. Efeito do cromo nas propriedades catalíticas da MCM-41. **Química Nova**, v. 28, p. 37-41, 2005.

ORÉFICE, R. L.; PEREIRA, M. M.; MANSUR, H. S. **Biomateriais fundamentos e aplicações**. Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2006.

ÖZCAN, A. S.; ÖZCAN, A. Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 276, p. 39-46, 2004.

PANSINI, M.; COLELLA, C.; CAPUTO, D.; DE'GENNARO, M.; LANGELLA, A. Evaluation of phillipsite as cation exchanger in lead removal from water. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 5, p. 357-364, 1996.

PARIDA, K.; MISHRA, K. G.; DASH, S. K. Adsorption of toxic metal ion Cr(VI) from aqueous state by TiO₂-MCM-41: Equilibrium and kinetic studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 241-242, p. 395-403, 2012.

PARISOTTO, I. G. B. **Projeto de uma unidade de destilação em batelada de vidro para o processamento de petróleo leve brasileiro**. Relatório de Estágio Supervisionado. Florianópolis: UFSC. 2009.

PARK, I., KNAEBEL, K. S., Adsorption Breakthrough Behavior: Unusual Effects and Possible Causes. **AIChE Journal**, v. 38, p. 660-670, 1992.

PARK, S.H.; KIM, B.H.; SELVARA, J. M.; LEE, T.G. Synthesis and Characterization of Mesoporous Ce-Mn-MCM-41 Molecular Sieves. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 13, p. 637-643, 2007.

PAZ, G. L.; SILVA, F. D. C. M.; ARAÚJO, M. M.; LIMA, F. D. C. A.; LUZ JR, G. E. Structure elucidation of alkaline earth impregnated MCM-41 type mesoporous materials obtained by direct synthesis: An experimental and theoretical study. **Journal of Molecular Structure**, v 1068, p. 8-13, 2014.

PENG, J.; HEADLEY, J.V; BARBOUR, S.L. Adsorption of single-ring model naphthenic acids on soils. **Canadian Geotechnical Journal**, v. 39, p. 1419-1426, 2002.

PERRY, J. **Manual del ingeniero químico**. 6. ed. New York: McGraw Hill, 1998. 2400p.

PETKOVA, N.; ANGELOVA, M.; PETKOV, P. Establishing the reasons and type of the enhanced corrosion in the crude oil atmospheric distillation unit. **Petroleum & Coal**, v. 51, p. 286-292, 2009.

PRAUS, P.; TURICOVÁ, M.; VALÁSKOVÁ, M. Study of Silver Adsorption on Montmorillonite. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, p. 549-556, 2008.

PUANGGAMA, M.; UNOB, F. Preparation and use of chemically modified MCM-41 and silica gel as selective adsorbents for Hg (II) ions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, p. 578-587, 2008.

QIN, J.; LI, B.; ZHANG, W.; LV, W.; HAN, C.; LIU, J. Synthesis, characterization and catalytic performance of well-ordered mesoporous Ni-MCM-41 with high nickel content. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 208, p. 181-187, 2015.

QIN, Q.; MA, J.; LIU, K. Adsorption of nitrobenzene from aqueous solution by MCM-41. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 315, p. 80-86, 2007.

QUELHAS, A.D.; BRASIL, N.I.; ARAÚJO, M.A.S.; SOUSA, E.C.M. **Processamento de Petróleo e Gás: petróleo e seus derivados, processamento primário, processos de refino, petroquímica, meio ambiente**. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 266p.

REZAEI GOMARI, K. A.; DENOYEL, R.; HAMOUDA, A. A. Wettability of calcite and mica modified by different long-chain fatty acids. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 297, p. 470-479, 2006.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, p. 771-780, 2004.

RICE, R. G.; DO, D. D. **Applied Mathematics and Modelig for Chemical Engineers**. New York: John Wiley & Sons, 1995.

RUTHVEN, D.M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. New York: John Wiley Sons, 1984.

SAKAMOTO, Y.; NAGATA, K.; YOGO, K.; YAMADA, K., Preparation and CO₂ separation properties of amine-modified mesoporous silica membranes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 101, p. 303-311, 2007.

SANHUEZA, J. T. **Problemas ambientais con soluciones catalítica**. Universidade de Maringá, Brasil, ISSN 1517-8048, 2000.

SCHIEWER, S.; VOLESKY, B. **Biosorption processes for heavy metal removal**. In: LOVLEY, D. R. **Environmental microbe-metal interactions**. Washington: ASM, 2000.

SCHMAL, Martin. **Catálise heterogênea**. Rio de Janeiro: Synergia, 2011.

SCOTT, A. C.; YOUNG, R. F.; FEDORAK, P. M. Comparison of GC–MS and FTIR methods for quantifying naphthenic acids in aqueous samples. **Chemosphere**, v. 73, p. 1258-1264, 2008.

SELIEM, M. K.; KOMARNENI, S.; KHADRA, M. R. A. Phosphate removal from solution by composite of MCM-41 silica with rice husk: Kinetic and equilibrium studies. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 224, p. 51-57, 2016.

SENER, C. **Synthesis and characterization of Pd-MCM-Type mesoporous nanocomposite materials**. Thesis. Turkiye: METU, 2007.

SHAFEEYAN, M. S.; DAUD, W. M. A. W.; SHAMIRI, A. A. review of mathematical modeling of fixed-bed columns for carbon dioxide adsorption. **Chemical engineering research and design**, v. 92, p. 961-988, 2014.

SHAO, Y.; WANG, X.; KANG, Y.; SHU, Y.; SUN, Q.; LI, L. Application of Mn/MCM-41 as an adsorbent to remove methyl blue from aqueous solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 429, p. 25-33, 2014.

SHU, Y.; SHAO, Y.; WEI, X.; WANG, X.; SUN, Q.; ZHANG, Q.; LI, L. Synthesis and characterization of Ni-MCM-41 for methyl blue adsorption. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 214, p. 88-94, 2015.

SILVA, J. P. **Estudo de adsorção de ácidos naftênicos a partir de correntes de hidrocarbonetos**. Dissertação de Mestrado. Rio de Janeiro: UFRJ, 2007b.

SILVA, J. P.; COSTA, A. L. H.; CHIARO, S. S. X.; DELGADO, B. E. P. C.; DE FIGUEIREDO, M. A. G.; SENNA, L. F. Carboxylic acid removal from model petroleum fractions by a commercial clay adsorbent. **Fuel Processing Technology**, v. 112, p. 57-63, 2013.

SILVA, M. L. S. **Síntese e Caracterização de Peneiras Moleculares Mesoporosas do tipo MCM-41 e AIMCM-41 a partir de fontes alternativas de sílica e de alumínio**. Tese de Doutorado. Natal: UFRN, 2009. 82F

SILVA, R. L. **Remoção de Ácidos Naftênicos presentes na mistura modelo de Querosene de Aviação utilizando Adsorventes do Tipo Perovskitas Modificadas**. Dissertação de Mestrado. Recife: UFPE, 2009. 120F

SILVA, R. L. **Síntese e caracterização de óxidos mistos tipo perovskitas a base de lantanídeos, com aplicação na remoção por adsorção de ácidos naftênicos**. Tese de Doutorado. Recife: UFPE, 2014. 302F

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de química analítica**. São Paulo: Cengage Learning, 2008.

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

SOTO, M. L.; MOURE, A.; DOMÍNGUEZ, H.; PARAJO, J. C. Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption: A review. **Journal of Food Engineering**, v. 105, p. 1-27, 2011.

SOUZA, M.J.B.; ARAUJO, A. S.; PEDROSA, A. M.G.; MARINKOVIC, B.A.; JARDIM, P.M.; MORGADO JR., E. Textural features of highly ordered Al-MCM-41 molecular sieve studied by X-ray diffraction, nitrogen adsorption and transmission electron microscopy. **Materials Letters**, v. 60, p. 2682-2685, 2006.

SPEIGHT, J G. **High Acid Crudes**. 1. Ed. USA: Elsevier, 2014.

STUART, B. **Analytical Techniques in Materials Conservation**. New York: John Wiley & Sons, 2007.

SUBHAN, F.; LIU, B. S.; ZHANG, Y.; LI, X. G. High desulfurization characteristic of lanthanum loaded mesoporous MCM-41 sorbents for diesel fuel. **Fuel Processing Technology**, v. 97, p. 71-78, 2012.

SZKLO, A. S.; ULLER, V. C.; BONFÁ, M. H. **Fundamentos do refino de petróleo: tecnologia e economia**. Rio de Janeiro: Interciência, 2012.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência: PETROBRÁS, 2004.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special

reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, p. 1051–1069, 2015.

TOMCZYK, N. A.; WINANS, R. E.; SHINN, J. H.; ROBINSON, R. C. On the nature and origin of acidic species in petroleum. 1. Detailed acid type distribution in a Californian crude oil. **Energy Fuels**, v. 15, p. 1498-1504, 2001.

VARTULI, J. C.; SCHMITT, K. D.; KRESGE, C. T.; ROTH, W.J.; LEONOWICZ, M. E.; McCULLEN, S. B.; HELLRING, S. D.; BECK, J. S.; SCHLENKER, J. L.; OLSEN, D. H.; SHEPPARD, E. W. Effects of Surfactant/Silica Molar Ratios on the Formation of Mesoporous Molecular Sieves: Inorganic Mimicry of Surfactant Liquid-Crystal Phases and Mechanistic Implications. **Chemistry of Materials**, v. 6, p. 2317-2326, 1994.

VIEIRA, A. P.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S.; CHAVES, J. A. P.; MELO, J. C. P.; SILVA FILHO, E. C.; AIROLDI, C. Kinetics and thermodynamics of textile dye adsorption from aqueous solutions using babassu coconut mesocarp. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 1272-1278, 2009.

VIJAYARAGHAVAN, K., JEGAN, J., PALANIVELU, K., VELAN, M. Biosorption of Copper, Cobalt and Nickel by Marine Alga *Ulva reticulata* in a packed Column. **Chemosphere**, v. 60, p. 419-426, 2005.

VOLESKY, B. Biosorption and me. **Water Research**, v. 41, p. 4017-4029, 2007.

VOLESKY, B.; YEOUNG-SANG, Y.; PARK, D.; PARK, J. M. Biosorption of trivalent chromium on the brown seaweed biomass. **Environmental Science Technology**, v. 35, p. 4354-4358, 2001.

WANG, Y.-Z.; LI, J.-Y.; SUN, X.-Y.; DUAN, H.-L.; SONG, C.-M.; ZHANG, M.-M.; LIU, Y.-P. Removal of naphthenic acids from crude oils by fixed-bed catalytic esterification. **Fuel**, v. 116, p. 723-728, 2014.

WANTALA, K.; KHONGKASEM, E.; KHLONGKARNPANICH, N.; STHIANNOPKAO, S.; KIM, K-W. Optimization of As(V) adsorption on Fe-RH-MCM-41-immobilized GAC using Box–Behnken Design: Effects of pH, loadings, and initial concentrations. **Applied Geochemistry**, v. 27, p. 1027-1034, 2012.

WEBB, P. A.; ORR, C. **Analytical Methods in Fine Particle Technology**. Micromeritics Instruments Corp. EUA: Norcross, 1997

WELTY, J. R.; WICKS, C. E.; WILSON, R. E.; RORRER, G. L. **Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer**. 5. Ed. EUA: John Wiley & Sons, 2008.

WU, X.; JING, H.; ZHENG, Y.; YAO, Z.; KE, W. Erosion-Corrosion of various oil-refining materials in naphthenic acid. **Wear**, v. 256, p. 133-144, 2004.

XU, Y.; NAKAJIMA, T.; OHKI, A. Adsorption and removal of arsenic (V) from drinking water by aluminum-loaded Shirasu-zeolite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 92, p. 275-287, 2002.

YANG, X.; AL-DURI, B. Kinetic Modeling of Liquid-Phase Adsorption of Reactive Dyes on Activated Carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 287, p. 25-34, 2005.

ZHAN W., LU, G.; GUO, Y.; GUO, Y.; WANG, Y. Synthesis of Ln-doped MCM-41 mesoporous materials and their catalytic performance in oxidation of styrene. **Journal Of Rare Earths**, v. 26, p. 59-65, 2008.

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.

ZHAO, Q.; WANG, G.W.; WU, D.L.; ZHOU, X.P.; JIANG, T.S. Microwave synthesis and textural property of europium substituted mesoporous molecular sieves. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 72, p. 34-38, 2011.

ZHAO, Q.; ZHOU, X.; LI, Y.; LI, M.; JIANG, T.; YIN, H.; LI, C. Effect of the thermal and hydrothermal treatment on textural properties of Zr-MCM-41 mesoporous molecular sieve. **Applied Surface Science**, v. 255, p. 6397-6403, 2009.

ZUO, J.-C.; TONG, S.-R.; YU, X.-L.; WUA, L.-Y.; CAO, C.-Y.; GEA, M.-F.; SONG, W.-G. Fe³⁺ and amino functioned mesoporous sílica: Preparation, structural analysis and arsenic adsorption. **Journal of Hazardous Materials**, v. 235-236, p. 336-342, 2012.