



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Francisco Murilo Tavares de Luna

**ESTUDOS DE AVALIAÇÃO E MELHORAMENTO DE PRODUTOS
PARA A INDÚSTRIA DE PETRÓLEO E DE BIODERIVADOS**

FORTALEZA

2012

Francisco Murilo Tavares de Luna

**ESTUDOS DE AVALIAÇÃO E MELHORAMENTO DE
PRODUTOS PARA A INDÚSTRIA DE PETRÓLEO E
DE BIODERIVADOS**

*Tese apresentada junto à Coordenação do
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química como parte dos requisitos para obtenção
do título de Doutor em Engenharia Química pela
Universidade Federal do Ceará.*

*Área de concentração: Processos químicos e
bioquímicos.*

Orientação: Prof. Dr. Célio L. Cavalcante Jr.

Coorientação: Profa. Dra. Diana C. S. Azevedo

FORTALEZA

2012

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Pós-Graduação em Engenharia - BPGE

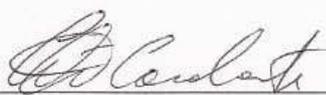
- L983e Luna, Francisco Murilo Tavares de.
Estudos de avaliação e melhoramento de produtos para a indústria de petróleo e de
bioderivados. /
Francisco Murilo Tavares de Luna – 2012.
207 f. : il. color., enc. ; 30 cm.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de
Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2012.
Área de Concentração: Processos químicos e bioquímicos.
Orientação: Prof. Dr. Célio Loureiro Cavalcante Jr.
Coorientação: Profa. Dra. Diana Cristina Silva Azevedo
1. Engenharia química. 2. Adsorção. 3. Petróleo – Derivados. 4. Óleos vegetais - Derivados
I. Título.

Esta tese foi submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química, outorgado pela Universidade Federal do Ceará.

A citação de qualquer trecho desta tese é permitida, desde que seja feita em conformidade com as normas de ética científicas.

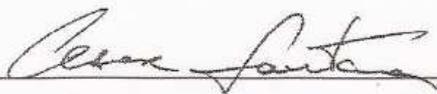
Fortaleza, 23 de Janeiro de 2012.

BANCA EXAMINADORA



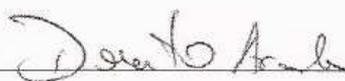
Prof. Célio Loureiro Cavalcante Jr.

Orientador



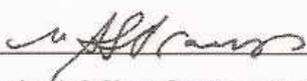
Prof. César Costapinto Santana

Universidade Estadual de Campinas



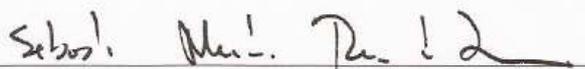
Prof. Donato A. G. Aranda

Universidade Federal do Rio de Janeiro



Profa. Maria Adelina Santos Araújo

Universidade Petrobras



Prof. Sebastião Mardônio P. de Lucena

Universidade Federal do Ceará

Às mulheres da minha vida
Joana Tavares de Luna (in memoriam),
Ana Érika Leite de Luna e
Joana Liz Leite de Luna.

Agradecimentos

A Deus, em primeiro lugar, por me dar força, saúde e paz para continuar superando as dificuldades e conquistando novos desafios.

Aos meus orientadores e colegas de trabalho Célio L. Cavalcante Jr. e Diana C. Silva de Azevedo pelos ensinamentos, compartilhamento de experiências e contribuição para a minha formação profissional.

Aos pesquisadores Eurico Belo Torres e Ivanildo José da Silva Jr. pelos contínuos ensinamentos e discussões, pela amizade e por tantas horas a mim dedicadas.

Aos professores e funcionários do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, pelo apoio e colaboração, especialmente aos professores Sebastião Mardônio Lucena, Fabiano André N. Fernandes e Elisane Longhinotti pelas contribuições e sugestões valiosas.

Ao pesquisador Ícaro de Sousa Moreira (in memoriam) pela liderança nas pesquisas em biolubrificantes na UFC e a todos os professores e pesquisadores do Laboratório de Bioinorgânica pela atenção e parceria.

Aos antigos e recentes colegas de trabalho Andrea, Juliana, Estélio, Giovania, Mônica, Rodrigo, Rômulo e Janelene pela amizade, contribuição e companheirismo ao longo de toda a caminhada.

Aos amigos pesquisadores Artemis, Susana, Caio, Carol, Juliana e Breno pelo companheirismo e grande auxílio na obtenção dos dados experimentais desta pesquisa.

Aos meus pais Luizinho de Luna e Joana Tavares de Luna (in memoriam) e aos meus irmãos Miguel, Maurício, Mauro, Marccone, Marcos, Moacir e Marileuza, que me ensinaram a viver com dignidade, que iluminaram os meus caminhos com afeto e dedicação, e que me ensinaram a acreditar na força do estudo e do trabalho.

Em especial à minha esposa Ana Érika e à minha filha Joana Liz, pelo amor incomparável, pelo carinho e acolhimento que sempre posso contar, pelos momentos maravilhosos e difíceis que enfrentamos a cada dia, vocês são a luz no meu caminho e a fortaleza que faz com que eu tenha forças para nunca desistir dos meus sonhos, à vocês a minha eterna gratidão.

À Petrobras e a Braskem pelo apoio logístico-financeiro.

*“Algo é impossível até que
alguém duvide e prove o contrário”*

(Albert Einstein)

Resumo

LUNA, F. M. T. – Estudos de Avaliação e Melhoramento de Produtos para Indústria de Petróleo e de Bioderivados, UFC, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração: Processos químicos e bioquímicos, Fortaleza/CE, Brasil.

Orientador: Dr. Célio Loureiro Cavalcante Jr.

Coorientadora: Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo

Neste trabalho foram realizados estudos para avaliação e modificação de derivados de petróleo e de bioderivados. Na primeira parte deste estudo foi avaliada a seletividade de adsorção de C₈ aromáticos em peneiras moleculares comerciais. A separação dos isômeros de xilenos é um importante processo na indústria petroquímica. As técnicas de cromatografia em *headspace* e pulsos cromatográficos foram utilizadas para obtenção de dados experimentais de equilíbrio de adsorção. Esta abordagem pode ser muito útil para a seleção de adsorventes, bem como para investigar a variação na seletividade em relação à composição e temperatura do processo. As seletividades de adsorção de misturas multicomponentes determinadas através do método de pulsos cromatográficos confirmaram os valores obtidos utilizando os experimentos de cromatografia em *headspace*. Os valores indicaram o caráter de *para*-seletividade dos zeolitos Y ($\alpha_{px/ox} \sim 4$) e beta ($\alpha_{px/ox} \sim 2$) e de *orto*-seletividade para os zeolitos mordenita ($\alpha_{ox/px} \sim 1,5$). Na segunda parte deste trabalho foi estudado o processo de adsorção de poliaromáticos com misturas modelo e com amostras de óleos naftênicos pesados (ONP). Os experimentos com as misturas modelo serviram para estudar a capacidade de adsorção de poliaromáticos dos materiais, avaliar os parâmetros de processo e selecionar os materiais mais promissores (*Norit 830W* e *Norit 1240 plus*) para avaliação com amostras de ONP. As amostras de ONP foram caracterizadas e apresentaram altos teores de poliaromáticos (8,2% m/m). Através dos experimentos em coluna, foi possível avaliar a capacidade de adsorção dos carbonos ativados, estimar parâmetros de transferência de massa e simular o comportamento *breakthrough* dos sistemas estudados. Foram avaliadas as propriedades físico-químicas e o teor de poliaromáticos após o tratamento. Os resultados confirmaram a eficiência dos carbonos ativados para utilização em processos de redução do teor de compostos poliaromáticos de ONP. Na terceira e última parte deste trabalho foram estudadas as propriedades físico-químicas e resistência oxidativa de bioderivados (biodiesel e biolubrificantes) do óleo de mamona. O uso de antioxidantes aumentou de 6 a 15 vezes a estabilidade das amostras de biodiesel. Os estudos de estabilidade dos biolubrificantes hidrogenados com os melhores antioxidantes mostraram elevação do período de indução em 10 vezes.

Palavras-Chave: adsorção; xilenos, poliaromáticos; óleos naftênicos pesados; estabilidade oxidativa; biolubrificantes.

Abstract

In this work, the methods for evaluation and modification of petroleum-based and bio-based products were studied. In the first part of this study, the adsorption of C₈ aromatics in commercial molecular sieves was evaluated. The separation of xylene isomers is an important issue in the petrochemical industry. Headspace and chromatographic pulse techniques were used to measure experimental equilibrium data. This approach is very useful for the selection of adsorbents, as well as in the investigation of selectivity variation, with respect to composition and process temperature. The adsorption selectivities of multicomponent mixtures determined by the chromatographic pulse method were in agreement with the values obtained using headspace technique. The aforementioned values indicate the character of *para*-selectivity in zeolites Y ($\alpha_{\text{px/ox}} \sim 4$) and beta ($\alpha_{\text{px/ox}} \sim 2$), as well as the *ortho*-selectivity for the mordenite zeolites ($\alpha_{\text{ox/px}} \sim 1.5$). In the second part of this study, we studied the adsorption of polyaromatics using model samples and heavy naphthenic oils (HNO). The experiments with model solutions were used to study the capacity of polycyclic aromatic adsorption to evaluate the process parameters and to select the most promising adsorbents (Norit 830W and Norit 1240 Plus), with samples for the evaluation of the HNO. Therefore, the samples were characterized and the HNO had a high content of polyaromatics hydrocarbons (8.2% m/m). Through column experiments, it was possible to evaluate the adsorption capacity of activated carbons, estimating parameters and mass transfers to simulate the breakthrough behavior of the above systems. We evaluated the physicochemical properties and the content of polyaromatics after treatment. The results confirmed the efficiency of activated carbons as an alternative process to reduce polyaromatics content of a HNO. In the third part of this study, we analyzed the physicochemical properties and the oxidation resistance of bio-based products (biodiesel and biolubricants) of the castor oil. Hence, the use of antioxidants increased from 6 to 15 times the stability of castor oil biodiesel. Stability studies of hydrogenated biolubricants with the best antioxidants showed an elevation of the induction period by 10 times.

Key-words: adsorption; xylene; polycyclic aromatics; heavy naphthenic oils; oxidation stability; biolubricants.

Lista de Figuras

Capítulo 2

- Figura 2.1.** Diagrama esquemático do processo PAREX da UOP (Ruthven, 1984). 13
- Figura 2.2.** (a) Representação da estrutura dos zeolitos Y e (b) anéis de 12 membros visto ao longo do eixo [111] com diâmetro de poros de 7,4 Å. 15
- Figura 2.3.** (a) Representação da estrutura dos zeolitos beta, (b) anéis de 12 membros visto ao longo do eixo [100] e (c) anéis de 12 membros visto ao longo do eixo [001]. 15
- Figura 2.4.** (a) Representação da estrutura dos zeolitos mordenita, (b) anéis de 12 membros visto ao longo do eixo [001] e (c) anéis de 8 membros entre os canais de 12 membros visto ao longo do eixo [001]. 16
- Figura 2.5.** Seletividade do *para*-xileno em relação aos outros isômeros. 18
(a) T = 60°C e (b) T = 80 °C (Neves, 1995).
- Figura 2.6.** Ilustração de isotermas de adsorção. 29
- Figura 2.7.** Ilustração da curva-reposta para uma coluna cromatográfica operada através com degraus sucessivos. 33
- Figura 2.8.** Ilustração de uma curva de *breakthrough*. 35
- Figura 2.9.** Dados experimentais de adsorção dos quatro poliaromáticos (■) Acenaftileno, (◆) Floureno, (●) Fenatreno e (▲) Antraceno, com carbono ativado estudado a T = 150°C. 39
- Figura 2.10.** Isotermas de adsorção de naftaleno (a) e pireno (b) sobre MCM-41 a diferentes temperaturas. Dados experimentais (×) 25°, (●) 40°C e (◆) 60°C, e modelos da isoterma segundo (—) Langmuir, (---) Freundlich, (....) Sips (Araújo, 2008). 40
- Figura 2.11.** Éster de glicerina de diferentes ácidos graxos de óleos vegetais, com destaque dos pontos críticos: grupo "β-CH" e insaturações (Wagner *et al.*, 2001). 42
- Figura 2.12.** Mecanismo de oligomerização do ácido oléico (Isbell *et al.*, 1997). 43
- Figura 2.13.** Esterificação dos estolídeos (Isbell *et al.*, 1997). 44
- Figura 2.14.** Versão simplificada da síntese de biolubrificantes (Cermak e Isbell, 2002). 44
- Figura 2.15.** Ilustração dos principais componentes do óleo de mamona (*Ricinus communis*). 45
- Figura 2.16.** Comparação estrutural entre o ácido ricinoléico e o ácido oléico. 46
- Figura 2.17.** Reação de encapsamento do ácido ricinoléico. 46

Capítulo 3

Figura 3.1. Estruturas dos isômeros aromáticos de xileno.	53
Figura 3.2. Cromatograma da mistura (PX/MX/OX/EB) com inerte (<i>n</i> -octano).	55
Figura 3.3. Cromatógrafo CP 3380 (Varian) com amostrador automático <i>headspace</i> HP 7000.	61
Figura 3.4. Células de equilíbrio utilizadas no amostrador <i>headspace</i> .	61
Figura 3.5. Sistema de adsorção em leito fixo com <i>loop</i> de injeção de 20 μ L.	65
Figura 3.6. Espectrofotômetro de infravermelho com Transformada de Fourier.	71
Figura 3.7. Fluxograma do método de avaliação do teor de poliaromáticos pela extração com DMSO e avaliação por FTIR.	72
Figura 3.8. Sistema de adsorção/dessorção em leito fixo.	74
Figura 3.9. Representação do sistema de adsorção em leito fixo.	78
Figura 3.10. Ilustração do degrau de concentração na entrada e a resposta esperada.	79
Figura 3.11. Representação do volume de controle utilizado na modelagem.	82
Figura 3.12. Estruturas químicas dos antioxidantes: (a) DBPC, (b) TBHQ, (c) BHA e (d) PG.	86
Figura 3.13. Equipamento PetroOXY (PetroTest).	88
Figura 3.14. Representação esquemática do equipamento de oxidação acelerada.	88
Figura 3.15. Representação do perfil de pressão dos testes de oxidação acelerada.	89
Figura 3.16. Rancimat modelo 743 (Metrohm).	90

Capítulo 4

Figura 4.1. Experimentos binários: mistura equimolar de (Δ) <i>p</i> -xileno e (\square) <i>o</i> -xileno sobre ZB a 40 °C.	93
Figura 4.2. Experimentos binários: mistura equimolar de (Δ) <i>p</i> -xileno e (\square) <i>o</i> -xileno sobre ZB a 60 °C.	94
Figura 4.3. Experimentos binários: mistura equimolar de (Δ) <i>p</i> -xileno e (\square) <i>o</i> -xileno sobre ZB a 80 °C.	94

- Figura 4.4.** Cromatograma dos experimentos binários: mistura equimolar de (Δ) *p*-xileno e (\square) *o*-xileno sobre ZB a 40 °C. Razão líquido/adsorvente = 88 mg/g. 95
- Figura 4.5.** Experimentos binários: mistura equimolar de (Δ) *p*-xileno e (\square) *o*-xileno sobre ZM a 40 °C. 96
- Figura 4.6.** Cromatograma dos experimentos binários: mistura equimolar de (Δ) *p*-xileno e (\square) *o*-xileno sobre ZM a 40 °C. Razão líquido/adsorvente = 70 mg/g. 97
- Figura 4.7.** Experimentos binários: mistura com razão molar 0,8 OX/PX. (Δ) *p*-xileno e (\square) *o*-xileno sobre ZM a 40 °C. 98
- Figura 4.8.** Experimentos binários: mistura equimolar de (Δ) *p*-xileno e (\square) *o*-xileno sobre ZY a 80 °C. 99
- Figura 4.9.** Experimento multicomponente: mistura quaternária de (Δ) *p*-xileno, (\circ) *m*-xileno, (\square) *o*-xileno e (\times) etilbenzeno em zeolito Y a 80 °C. 100
- Figura 4.10.** Perfis de concentração de (Δ) *p*-xileno, (*) *m*-xileno, (\square) *o*-xileno, (\times) etilbenzeno e (\circ) *n*-octano sobre zeolitos Y a 80°C. 101
- Figura 4.11.** Perfil de concentração de (\bullet) *para*-dietilbenzeno sobre zeolitos Y a 80°C. 102
- Figura 4.12.** Perfis de concentração de (Δ) *p*-xileno, (\square) *o*-xileno e (\circ) *n*-octano sobre ZB a 80°C. 103
- Figura 4.13.** Perfis de concentração de (Δ) *p*-xileno, (\square) *o*-xileno e (\circ) *n*-octano sobre ZM a 80°C. 104
- Figura 4.14.** Isotermas de adsorção (sólidos)/dessorção (abertos) de N₂ a 77 K dos materiais avaliados. (\square) CA1; (\circ) CA2; (\times) ZY; (\diamond) AF; (Δ) MCM-41. 106
- Figura 4.15.** Distribuição de tamanhos de poros segundo o método BJH. (\square) CA1; (\circ) CA2; (Δ) MCM-41. 107
- Figura 4.16.** Distribuição de tamanhos de poros segundo o método DFT. (—) CA1; (- -) CA2; (- - -) MCM-41. 108
- Figura 4.17.** Isotermas de adsorção de naftaleno (a) e pireno (b) sobre CA1 a diferentes temperaturas (\square) 30 °C; (\times) 45 °C; (\circ) 60 °C; Ajuste utilizando a eq. de Langmuir (—) e Toth (- -). 111
- Figura 4.18.** Isotermas de adsorção de naftaleno (a) e pireno (b) sobre CA2 a diferentes temperaturas (\square) 30 °C; (\times) 45 °C; (\circ) 60 °C; Ajuste utilizando a eq. de Langmuir (—) e Toth (- -). 112
- Figura 4.19.** Isotermas de adsorção de naftaleno (a) e pireno (b) sobre ZY a diferentes temperaturas (\square) 30 °C; (\times) 45 °C; (\circ) 60 °C; Ajuste utilizando a eq. de Langmuir (—) e Toth (- -). 113

- Figura 4.20.** Isotermas de adsorção de naftaleno (a) e pireno (b) sobre AF a diferentes temperaturas (\square) 30 °C; (\times) 45 °C; (\circ) 60 °C; Ajuste utilizando a eq. de Langmuir (—) e Toth (- -). 114
- Figura 4.21.** Isotermas de adsorção de naftaleno (a) e pireno (b) sobre MCM-41 a diferentes temperaturas (\square) 30 °C; (\times) 45 °C; (\circ) 60 °C; Ajuste utilizando a eq. de Langmuir (—) e Toth (- -). 115
- Figura 4.22.** Curvas de *breakthrough* de naftaleno sobre (\square) CA1 e (\times) CA2 a 30°C; (a) $C_0 = 0,271$ mmol/L (50 mg/kg); (b) $C_0 = 5,640$ mmol/L (1000 mg/kg); $Q=0,2$ mL/min. 117
- Figura 4.23.** Curvas de *breakthrough* de pireno sobre (\square) CA1 e (\times) CA2 a 30°C; (a) $C_0 = 0,171$ mmol/L (50 mg/kg); (b) $C_0 = 3,535$ mmol/L (1000 mg/kg); $Q=0,2$ mL/min. 118
- Figura 4.24.** Curvas de *breakthrough* de naftaleno (a,b) e pireno (c,d) sobre (\square) MCM-41 a 30°C; (a) $C_0 = 0,271$ mmol/L (50 mg/kg); (b) $C_0 = 5,640$ mmol/L (1000 mg/kg); (c) $C_0 = 0,190$ mmol/L (50 mg/kg); (d) $C_0 = 3,502$ mmol/L (1000 mg/kg); $Q=0,2$ mL/min. 119
- Figura 4.25.** (a) Difusividades superficiais efetivas e (b) corrigidas para (\circ) naftaleno e (\times) pireno sobre CA1. 121
- Figura 4.26.** (a) Difusividades superficiais efetivas e (b) corrigidas para (\circ) naftaleno e (\times) pireno sobre CA2. 121
- Figura 4.27.** Espectro transmitância no infravermelho com Transformada de Fourier de uma amostra de ONP. 124
- Figura 4.28.** Curvas cinéticas de adsorção em batelada a 30 °C sobre diferentes adsorventes. (a) Concentração de aromáticos totais ($C_0 = 217$ mg/g) e (b) Concentração de poliaromáticos ($C_0 = 73$ mg/g) . (\circ) CA1; (\square) CA2; (—) Simulação (*Pore dif. model*). 125
- Figura 4.29.** Isotermas de adsorção de aromáticos totais (a) e poliaromáticos (b) das amostras de ONP sobre os carbonos ativados a 30 °C. (\circ) CA1; (\square) CA2; (—) Ajuste segundo a equação de Langmuir. 126
- Figura 4.30.** Ciclos de adsorção (a) aromáticos totais ($C_0 = 217$ mg/g) e (b) poliaromáticos ($C_0 = 73$ mg/g) das amostras de ONP sobre CA1. (\square) 1° Ciclo; (\circ) 2° Ciclo; (\times) 3° Ciclo. $T = 30^\circ\text{C}$; $\rho_E = 0,61$ g/cm³; $\varepsilon = 0,39$; $Q = 0,2$ mL/min. 127
- Figura 4.31.** Ciclos de dessorção de aromáticos totais do ONP sobre CA1. $T = 30^\circ\text{C}$; $\rho_E = 0,61$ g/cm³; $\varepsilon = 0,39$; $Q = 0,20$ mL/min; $C_0 = 217$ mg/g. 129
- Figura 4.32.** Ciclos de adsorção de poliaromáticos do ONP sobre CA1. $T = 30^\circ\text{C}$; $\rho_E = 0,58$ g/cm³; $\varepsilon = 0,40$; $Q = 0,20$ mL/min; $C_0 = 73$ mg/g. 131
- Figura 4.33.** Ilustração básica do processo contínuo de adsorção com duas colunas. 132
- Figura 4.34.** Perfis de pressão para os experimentos de oxidação acelerada com biodiesel 136

de mamona a diferentes temperaturas. (○) 120°C; (×) 140°C; (□) 160°C.

- Figura 4.35.** Perfis de pressão para os experimentos de oxidação acelerada com biodiesel de mamona a 140 °C. (□) Exp. 1; (×) Exp. 2; (△) Exp. 3. 138
- Figura 4.36.** Espectro na região do infravermelho de amostra de biodiesel não aditivado e antes dos testes de oxidação acelerada. 140
- Figura 4.37.** Detalhe da região de absorção da carbonila na região do infravermelho de amostras de biodiesel de mamona oxidadas em diferentes tempos. (a) Método PetroOXY; (b) Método Rancimat. 141
- Figura 4.38.** Perfis de pressão para os experimentos de oxidação acelerada com amostras de biodiesel de mamona aditivado com DBPC (T = 140°C). 144
- Figura 4.39.** Perfis de pressão para os experimentos de oxidação acelerada com amostras de biodiesel de mamona aditivado com TBHQ (T = 140°C). 144
- Figura 4.40.** Perfis de pressão para os experimentos de oxidação acelerada com amostras de biodiesel de mamona aditivado com PG (T = 140°C). 145
- Figura 4.41.** Perfis de pressão para os experimentos de oxidação acelerada com amostras de biodiesel de mamona aditivado com BHA (T = 140°C). 145
- Figura 4.42.** Resultados da estabilidade oxidativa do biodiesel com concentrações distintas para cada tipo de antioxidante estudado. (□) DBPC; (△) BHA; (○) TBHQ; (×) PG. 146
- Figura 4.43.** Rota simplificada de obtenção das amostras de BL1. 148
- Figura 4.44.** Rota simplificada de obtenção das amostras de BL2. 148
- Figura 4.45.** Rota simplificada de obtenção das amostras de BL3. 148
- Figura 4.46.** Rota simplificada de obtenção das amostras de BL4. 148
- Figura 4.47.** Perfis de pressão para os experimentos de oxidação acelerada a 140°C com amostras de biolubrificantes não aditivadas. (△) BL1; (▽) BL2; (○) BL3; (×) BL4. 150
- Figura 4.48.** Rota simplificada de obtenção das amostras de BL5. 151
- Figura 4.49.** Rota simplificada de obtenção das amostras de BL6. 151
- Figura 4.50.** Perfis de pressão dos testes de estabilidade à oxidação a 140°C. (×) BL5 (142 min); (○) BL6 (43 min). 152
- Figura 4.51.** Perfis de pressão dos testes de estabilidade à oxidação a 140°C. (○)BL3 (50%)/BL4 (50%); (×)BL3 (30%)/BL4 (70%);(□) BL3 (70%)/BL4 (30%). 153
- Figura 4.52.** Perfis de pressão dos testes de estabilidade à oxidação a 140°C. 154

(○) OBM; (×) OVM; (□) BL1.

- Figura 4.53.** Perfis de pressão para os experimentos de oxidação acelerada a 140°C com amostras de (×) BL5 e (○) OBM. 155
- Figura 4.54.** Perfis de pressão para os experimentos de oxidação acelerada a 140°C com amostras de (×) BL5, (○) BL6 e (□) OBM aditivados com 4.000 mg/kg de DBPC. 156
- Figura 4.55.** Perfis de pressão para os experimentos de oxidação acelerada a 140°C com amostras de BL5. (□) Não aditivado; (×) Aditivado com BHA (4.000 mg/kg). 157
- Figura 4.56.** Perfis de pressão para os experimentos de oxidação acelerada a 140°C com amostras de BL5. (□) Não aditivado; (×) Aditivado com PG (4.000 mg/kg). 157

Apêndices

- Figura A.3.1.** Coluna empacotada com bauxita e sílica gel. 199
- Figura A.3.2.** Correlação entre ECB e tempo de meia-vida. 201
- Figura A.3.3.** Percentual de biodegradação estimado para biolubrificante BL1. (□) Exp. 1; (×) Exp. 2; (△) Exp. 3. 203
- Figura A.3.4.** Percentual de biodegradação estimado para biolubrificante BL2. (□) Exp. 1; (×) Exp. 2; (△) Exp. 3. 203
- Figura A.3.5.** Percentual de biodegradação estimado para óleo básico mineral. (□) Exp. 1; (×) Exp. 2; (△) Exp. 3. 204
- Figura A.3.6.** Percentual de biodegradação estimado para amostras de BL1 (△) e óleo de mamona (×). 205

Lista de Tabelas

Capítulo 1

Tabela 1.1. Apresentação dos conteúdos da Tese.	3
--	---

Capítulo 2

Tabela 2.1. Identificação estrutural dos isômeros de xileno.	11
Tabela 2.2. Propriedades dos isômeros de xileno.	12
Tabela 2.3. Identificação estrutural dos principais compostos poliaromáticos.	22
Tabela 2.4. Estágios e reações de oxidação.	49
Tabela 2.5. Identificação estrutural dos principais antioxidantes.	50

Capítulo 3

Tabela 3.1. Pureza dos reagentes utilizados.	53
Tabela 3.2. Programação do cromatógrafo CP-3380.	54
Tabela 3.3. Concentração das misturas binárias (PX/OX).	54
Tabela 3.4. Concentração cromatográfica da solução com inerte.	55
Tabela 3.5. Propriedades dos adsorventes estudados.	55
Tabela 3.6. Programação do amostrador automático <i>headspace</i> HP 7000.	62
Tabela 3.7. Informações sobre a coluna utilizada nos experimentos de pulsos cromatográficos.	64
Tabela 3.8. Condição de operação para a coluna.	65
Tabela 3.9. Relação de adsorventes avaliados.	66
Tabela 3.10. Análises e métodos para caracterização físico-química das amostras.	67
Tabela 3.11. Concentrações de alimentação dos experimentos com misturas-modelo.	78
Tabela 3.12. Caracterização físico-química das amostras de biodiesel de mamona.	85

Tabela 3.13. Caracterização físico-química das amostras de biolubrificantes.	87
Capítulo 4	
Tabela 4.1. Seletividades de adsorção da mistura PX/OX sobre ZB.	95
Tabela 4.2. Seletividades de adsorção da mistura OX/PX sobre ZM.	97
Tabela 4.3. Influência da razão molar dos isômeros OX/PX sobre ZM a 40 °C.	98
Tabela 4.4. Seletividades experimentais de C ₈ aromáticos em zeolitos Y.	100
Tabela 4.5. Seletividades de adsorção de C ₈ aromáticos sobre ZY a 80 °C.	102
Tabela 4.6. Seletividades de C ₈ aromáticos sobre zeolitos beta e mordenita a 80 °C	103
Tabela 4.7. Propriedades texturais das amostras de adsorventes estudados.	108
Tabela 4.8. Capacidades de adsorção de naftaleno e pireno (mmol/g) estimadas pelas equações de Langmuir e Toth a partir dos experimentos à 30°C.	109
Tabela 4.9. Comparação das capacidades de adsorção de HPAs.	110
Tabela 4.10. Parâmetros do modelo para experimentos com misturas-modelo de naftaleno e pireno sobre CA1, CA2 e MCM-41 a 30°C.	120
Tabela 4.11. Caracterização físico-química das amostras de ONP.	122
Tabela 4.12. Distribuição de carbonos para ONP segundo método ASTM D3238.	123
Tabela 4.13. Teor de compostos aromáticos totais e poliaromáticos em amostras de ONP por diferentes métodos.	124
Tabela 4.14. Parâmetros do modelo (<i>Pore diffusion</i>) para experimentos de cinética de adsorção de poliaromáticos das amostras de ONP sobre CA1 e CA2 a 30°C.	125
Tabela 4.15. Capacidade máxima de adsorção de poliaromáticos sobre os carbonos ativados a 30°C.	126
Tabela 4.16. Áreas sobre as curvas de <i>breakthrough</i> para os experimentos com amostras de ONP sobre CA1 a 30 °C.	128
Tabela 4.17. Parâmetros do modelo para experimentos ONP a 30°C.	128
Tabela 4.18. Parâmetros avaliados na dessorção térmica com gás inerte.	130
Tabela 4.19. Cálculos do rendimento do processo para o 1º Caso.	134
Tabela 4.20. Cálculos do rendimento do processo para o 2º Caso.	135

Tabela 4.21. Caracterização das amostras de ONP depois de submetido ao tratamento.	135
Tabela 4.22. Períodos de indução de experimentos de oxidação acelerada com biodiesel de mamona a diferentes temperaturas (P = 700 kPa)	137
Tabela 4.23. Períodos de indução de experimentos de oxidação acelerada com biodiesel de mamona a diferentes pressões iniciais (T = 140°C).	138
Tabela 4.24. Períodos de indução de experimentos de oxidação acelerada com biodiesel de mamona a diferentes critérios de parada (P = 700 kPa, T = 140°C).	139
Tabela 4.25. Área da banda de carbonila (u.a.) obtida para biodiesel de mamona oxidado utilizando as metodologias PetroOXY e Rancimat em diferentes tempos.	142
Tabela 4.26. Propriedades físico-químicas dos biolubrificantes.	147
Tabela 4.27. Propriedades físico-químicas de misturas de BL3 e BL4.	149
Tabela 4.28. Períodos de indução das amostras de biolubrificantes.	150
Tabela 4.29. Propriedades físico-químicas das amostras de biolubrificantes com etapa de hidrogenação.	152
Tabela 4.30. Períodos de indução das misturas de biolubrificantes.	153
Tabela 4.31. Resultados dos ensaios de estabilidade à oxidação com amostras aditivadas com 4.000 mg/Kg de DBPC.	156

Apêndices

Tabela A.3.1. Coeficientes para cálculo do ECB (Rhee, 2005).	200
Tabela A.3.2. Composição biodegradável efetiva (ECB) e tempos de meia vida ($t_{1/2}$) para três repetições com amostras de óleos de soja e mamona.	202

Lista de Quadros

Apêndices

Quadro A.2.1. Definição dos parâmetros, variáveis e domínios do modelo <i>Pore diffusion</i> .	190
Quadro A.2.2. Condições iniciais e de contorno utilizadas para simulação utilizando o do modelo <i>Pore diffusion</i> .	190
Quadro A.2.3. Implementação das equações de balanço de massa do modelo <i>Pore diffusion</i> .	191
Quadro A.2.4. Definição dos métodos para resolver o sistema de equações diferenciais parciais e para estimar os parâmetros de transferência de massa do modelo <i>Pore diffusion</i> .	191
Quadro A.2.5. Definição dos parâmetros, variáveis e domínios do modelo <i>General Rate</i> .	192
Quadro A.2.6. Condições iniciais e de contorno utilizadas no modelo <i>General Rate</i> .	193
Quadro A.2.7. Implementação das equações de balanço de massa do modelo <i>General Rate</i> .	194
Quadro A.2.8. Definição dos métodos para resolver o sistema de equações diferenciais parciais e para estimar o coeficiente de difusão superficial.	194

Lista de Símbolos

<i>Símbolo</i>	<i>Descrição</i>
A	Área superficial molar, $\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
a_{BET}	Área superficial BET, $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
b	Parâmetro da equação de Langmuir, $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$
C	Concentração do componente na fase fluida, $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$
C_p	Concentração do componente na fase fluida dentro da partícula, $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$
C_0	Concentração de alimentação, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ou $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$
C_i	Concentração inicial de aromáticos totais, $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$
C_f	Concentração final de aromáticos totais, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
d_C	Diâmetro cinético, nm
d_P	Diâmetro médio de poros, Å ou nm
d_{MP}	Diâmetro médio das partículas, cm
D_i	Diâmetro interno da coluna, cm
D_p	Difusividade efetiva no poro, $\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$
D_{pb}	Difusividade efetiva estimada por exp. em batelada, $\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$
D_L	Dispersão axial, $\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$
D_M	Difusividade molecular, $\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$
D_S	Difusividade superficial efetiva, $\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$
D_{S0}	Difusividade superficial corrigida, $\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$
k_f	Coef. de transferência de massa no filme, $\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$
k_{fb}	Coef. de transf. de massa no filme estimada por exp. em batelada, $\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$
k_H	Constante de Henry
L	Comprimento da coluna, cm
M_{ads}	Massa de adsorvente, g
M_{sol}	Massa da carga ou solução, g
MM	Massa molar, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Δm	Variação de massa registrada pela balança, g
N	Número de moles de nitrogênio adsorvido, mol
n_m	Número de moles adsorvidos em monocamada, mol
ΔP	Perda de carga, kPa
P	Pressão, kPa
P_0	Pressão de saturação, kPa
Pe	Número de Peclet
PI	Período de indução, min
Q	Vazão, $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$
q^*	Quantidade adsorvida em equilíbrio, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ou $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$
q_m	Parâmetro da equação de Langmuir, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ou $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$

Re	Número de Reynolds
R	Constante dos gases
$R_{L/A}$	Razão líquido/adsorvente
R_p	Raio da partícula, cm
r	Coordenada radial, cm
S	Velocidade espacial, $h^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
Sc	Número de Schmidt
Sh	Número de Sherwood
t	Tempo, min
T	Temperatura, °C
t_E	Tempo de espera (min)
t_{Ri}	Tempo de resposta do componente i (min)
t_o	Tempo de resposta do componente inerte (min)
u	Velocidade superficial, $\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$
V_L	Volume do leito, cm^3
v	Velocidade intersticial do fluido, $\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$
v_m	Volume adsorvido na monocamada, $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
V	Volume adsorvido, $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
V_0	Volume total adsorvido, $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
V_P	Volume total de poros específico, $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
V_S	Volume específico de sólidos, $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
V_b	Volume molar a temperatura de ebulição, $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}$
W	Massa adsorvida, g
x_i	Fração molar do componente i na fase líquida
y_i	Fração molar do componente i na fase vapor
z_i	Fração molar do componente i na fase adsorvida
z	Coordenada axial, cm

Símbolos gregos

<i>Símbolo</i>	<i>Descrição</i>
$\alpha_{a/b}$	Seletividade de adsorção do componente a em relação ao b
ϵ_b	Porosidade do leito adsorvente
ϵ_p	Porosidade da partícula
η	Viscosidade da solução, cP
ρ_b	Densidade de empacotamento, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
ρ_f	Densidade do fluido, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
ρ_{ap}	Densidade aparente do adsorvente, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
ρ_{N_2}	Densidade do nitrogênio líquido a 77 K e 1 bar, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
ν	Parâmetro da Eq. de Toth
Φ	Coefficiente de associação (Eq. de Wilke-Chang)

Índice

<i>Resumo</i>	<i>i</i>
<i>Abstract</i>	<i>ii</i>
<i>Lista de Figuras</i>	<i>iii</i>
<i>Lista de Tabelas</i>	<i>ix</i>
<i>Lista de Quadros</i>	<i>xii</i>
<i>Lista de Símbolos</i>	<i>xiii</i>
Capítulo 1 - Introdução	1
1.1. <i>Visão geral do estado da arte</i>	2
1.1.1. <i>Estudos de adsorção de C₈ aromáticos</i>	3
1.1.2. <i>Estudos de adsorção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos</i>	5
1.1.3. <i>Estudos de propriedades dos produtos bioderivados</i>	7
1.2. <i>Descrição dos conteúdos da Tese</i>	9
Capítulo 2 - Aspectos Específicos	10
2.1. <i>Estudos de adsorção de C₈ aromáticos</i>	11
2.1.1. <i>Relevância dos isômeros de xileno</i>	11
2.1.2. <i>Processos industriais de separação de C₈ aromáticos</i>	12
2.1.3. <i>Peneiras moleculares comerciais</i>	14
2.1.4. <i>Seletividade de adsorção</i>	17
2.1.5. <i>Revisão sobre adsorção de C₈ aromáticos</i>	19
2.2. <i>Estudos de adsorção de hidrocarbonetos poliaromáticos</i>	21
2.2.1. <i>Relevância dos hidrocarbonetos poliaromáticos</i>	21
2.2.2. <i>Óleos naftênicos pesados</i>	23
2.2.3. <i>Processos industriais de separação de aromáticos</i>	24
2.2.4. <i>Seleção e avaliação de adsorventes</i>	26
2.2.4.1. <i>Capacidade de adsorção</i>	26
2.2.4.2. <i>Cinética da transferência de massa</i>	26
2.2.4.3. <i>Regenerabilidade</i>	26
2.2.4.4. <i>Compatibilidade e custos dos materiais adsorventes</i>	27

2.2.4.5. Adsorventes comerciais	27
2.2.5. Obtenção de dados fundamentais de adsorção	29
2.2.5.1. Métodos de imersão	31
2.2.5.2. Métodos cromatográficos	32
2.2.6. Dinâmica de adsorção em colunas de leito fixo	34
2.2.6.1. Curvas de breakthrough	34
2.2.6.2. Efeitos hidrodinâmicos e difusivos	36
2.2.7. Revisão sobre adsorção de hidrocarbonetos poliaromáticos	38
2.3. Estudos das propriedades dos produtos bioderivados	42
2.3.1. Relevância dos biocombustíveis e biolubrificantes	42
2.3.2. Óleo de mamona como fonte de bioderivados	45
2.3.3. Estabilidade oxidativa de bioderivados	47
2.3.4. Aditivos antioxidantes	49
Capítulo 3 - Parte Experimental	52
3.1. Estudos de adsorção de C ₈ aromáticos	53
3.1.1. Materiais utilizados	53
3.1.2. Caracterização das propriedades texturais dos adsorventes	56
3.1.2.1. Isotermas de adsorção de N ₂ a 77K	56
3.1.2.2. Determinação da área superficial específica	57
3.1.2.3. Determinação do volume total de poros	58
3.1.2.4. Determinação do volume de microporos	58
3.1.2.5. Diâmetro médio de poros	59
3.1.3. Métodos para obtenção da seletividade de adsorção de C ₈ aromáticos	60
3.1.3.1. Método de cromatografia em headspace	60
3.1.3.2. Método de pulsos cromatográficos	62
3.2. Estudos de adsorção de hidrocarbonetos poliaromáticos	66
3.2.1. Materiais utilizados	66
3.2.2. Propriedades texturais dos adsorventes	66
3.2.3. Propriedades físico-químicas das amostras	67
3.2.4. Determinação do teor de compostos aromáticos das amostras de ONP	70
3.2.4.1. Distribuição de Carbonos - Método n-d-M (ASTM D 3238-95)	70
3.2.4.2. Aromáticos totais por FTIR	70

3.2.4.3. <i>Teor de poliaromáticos (IP 346)</i>	71
3.2.4.4. <i>Análises de poliaromáticos com DMSO/FTIR</i>	72
3.2.5. <i>Experimentos de adsorção em batelada</i>	73
3.2.6. <i>Experimentos de adsorção/dessorção em coluna de leito fixo</i>	74
3.2.6.1. <i>Preparação dos experimentos de adsorção</i>	75
3.2.6.2. <i>Propriedades do leito adsorvente</i>	75
3.2.6.3. <i>Experimentos com misturas-modelo</i>	77
3.2.6.4. <i>Experimentos com amostras de ONP</i>	78
3.2.7. <i>Modelagem e estimativa de parâmetros de transferência de massa</i>	80
3.2.7.1. <i>Cinética de adsorção em batelada (Pore diffusion model)</i>	80
3.2.7.2. <i>Cinética de adsorção em leito fixo (General rate model)</i>	81
3.2.7.3. <i>Implementação utilizando gPROMS®</i>	84
3.3. <i>Estudos das propriedades dos produtos bioderivados</i>	85
3.3.1. <i>Materiais utilizados</i>	85
3.3.2. <i>Caracterização físico-química</i>	86
3.3.3. <i>Avaliação da estabilidade oxidativa dos bioderivados</i>	87
3.3.3.1. <i>Oxidação acelerada utilizando o equipamento PetroOXY</i>	87
3.3.3.2. <i>Oxidação utilizando o método Rancimat</i>	90
3.3.3.3. <i>Avaliação das amostras por espectroscopia no infravermelho</i>	91
Capítulo 4 - Resultados e Discussões	92
4.1. <i>Estudos de adsorção de C₈ aromáticos</i>	93
4.1.1. <i>Seletividades de adsorção utilizando a técnica em headspace</i>	93
4.1.2. <i>Seletividades de adsorção utilizando pulsos cromatográficos</i>	101
4.2. <i>Estudos de adsorção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos</i>	105
4.2.1. <i>Propriedades texturais dos adsorventes</i>	105
4.2.2. <i>Isotermas de adsorção de poliaromáticos com misturas-modelo</i>	109
4.2.3. <i>Experimentos em leito fixo com misturas-modelo</i>	116
4.2.4. <i>Propriedades físico-químicas das amostras de óleos pesados</i>	122
4.2.5. <i>Teor de compostos aromáticos das amostras de óleos pesados</i>	123
4.2.6. <i>Ensaio de adsorção em batelada com amostras de ONP</i>	125
4.2.7. <i>Ensaio de adsorção em leito fixo com amostras de ONP</i>	127
4.2.7.1. <i>Avaliação dos ciclos de adsorção/dessorção</i>	127

4.2.7.2. Avaliação da regeneração dos adsorventes	129
4.2.7.3. Estimativa de rendimento do tratamento de ONP em colunas	131
4.2.8. Avaliação das amostras de ONP após o tratamento	135
4.3. Estudos das propriedades dos produtos bioderivados	136
4.3.1. Avaliação das metodologias de oxidação acelerada	136
4.3.2. Estudos da influência dos tipos e concentrações de antioxidantes	143
4.3.3. Avaliação das propriedades dos biolubrificantes	147
Capítulo 5 - Conclusões e Sugestões	159
5.1. Conclusões	160
5.1.1. Estudos de adsorção de C ₈ aromáticos	160
5.1.2. Estudos de adsorção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos	160
5.1.3. Estudos das propriedades dos produtos bioderivados	161
5.2. Sugestões de pesquisas	163
Capítulo 6 - Referências Bibliográficas	164
Apêndices	181

1

Introdução

Neste capítulo será apresentada uma visão geral do estado da arte sobre os estudos abordados neste trabalho e os objetivos específicos das pesquisas.

1.1. Visão geral do estado da arte

Atualmente estão previstos investimentos significativos das indústrias de petróleo e biocombustíveis em pesquisa e desenvolvimento para os próximos anos. A sustentabilidade do crescimento da economia brasileira nas próximas décadas depende do aproveitamento do potencial da biomassa e das oportunidades criadas pela futura exploração das reservas de petróleo e gás recentemente descobertas no Brasil.

Alguns exemplos de investimentos em pesquisa e desenvolvimento incluem:

- Desenvolvimento de produtos e processos que levam em consideração os impactos à saúde humana e ao ambiente através da diminuição do uso e geração de materiais perigosos;
- Investigação de novos materiais e condições operacionais para aumento da seletividade e produtividade;
- Utilização de tecnologias inovadoras que reduzam a dependência de matéria-prima não renovável através do incentivo à utilização de fontes renováveis.

A concepção de novos produtos geralmente passa por vários estágios até chegar ao nível industrial. As pesquisas são comumente iniciadas a nível laboratorial, com a obtenção de dados experimentais e a determinação de parâmetros de processo relevantes para ampliação de escala. Para chegar à escala industrial, os processos geralmente são avaliados em unidades menores (piloto) que utilizam a mesma sequência de processos e nível de automação de uma unidade industrial.

As unidades piloto são utilizadas para gerar informações sobre o comportamento do processo e a qualidade dos produtos para o projeto de instalações maiores. Nesta etapa, deve ser confirmada a viabilidade técnica e econômica, assim como estabelecidos os parâmetros ótimos de operação para o projeto e construção de uma planta em escala industrial.

Os acompanhamentos de processos em escala laboratorial e piloto devem utilizar metodologias precisas de caracterização e avaliação dos produtos para assegurar a confiabilidade dos desenvolvimentos. Às vezes é necessária a implementação ou a modificação de métodos analíticos específicos para os produtos que estão sendo investigados devido às dificuldades intrínsecas de propriedades das amostras ou de métodos existentes.

As pesquisas em desenvolvimento de produtos muitas vezes surgem de demandas industriais para inovação ou modificação de processos atuais, para especificação dos produtos aos limites estabelecidos por legislações ambientais ou para desenvolvimentos visando o aumento da produtividade e a redução da geração de resíduos.

A importância do petróleo para a sociedade atual, como fonte não apenas de combustíveis, mas também de matérias-primas industriais, é muito conhecida. A trajetória que estes produtos percorrem desde sua extração nos reservatórios até o aproveitamento na forma de derivados envolve processos complexos, que incluem desde a sua localização no subsolo, a produção, o transporte e armazenamento, o processamento para separação dos vários derivados e a distribuição para indústrias ou locais de comercialização.

A tendência de aumento da utilização dos derivados de petróleo e bioderivados, tanto como combustíveis quanto como matéria-prima em processos industriais ou produtos acabados, faz com que aumente a busca pela qualidade destes derivados. Neste contexto, as pesquisas para desenvolvimento de novos produtos e processos tornam-se relevantes tanto para que sejam expandidos o conhecimento para solucionar os problemas potenciais de produtos derivados do petróleo, como para minimizar a tendência de causar impactos ambientais negativos, ou para desenvolver novos produtos derivados de fontes renováveis.

A leitura deste texto poderá ser realizada de modo sequencial, seguindo o modo usual (introdução, revisão da literatura, parte experimental, resultados e etc.), ou por estudos específicos que estão distribuídos como tópicos ordenados em cada capítulo, na seguinte sequência: 1º Estudos de adsorção de C_8 aromáticos, 2º Estudos de adsorção de hidrocarbonetos poliaromáticos e 3º Estudos das propriedades dos produtos bioderivados, conforme apresentado na [Tabela 1.1](#).

Tabela 1.1. Apresentação dos conteúdos da Tese.

<i>Assuntos</i> <i>Tópicos</i>	<i>Estudos de adsorção</i> <i>de C_8 aromáticos</i>	<i>Estudos de adsorção de</i> <i>hidrocarbonetos</i> <i>poliaromáticos</i>	<i>Estudos das</i> <i>propriedades dos</i> <i>produtos bioderivados</i>
<i>Introdução</i>	Seção 1.1.1. p. 4	Seção 1.1.2. p. 5	Seção 1.1.3. p. 7
<i>Aspectos</i> <i>Específicos</i>	Seção 2.1. p. 11	Seção 2.2. p. 21	Seção 2.3. p. 42
<i>Parte</i> <i>Experimental</i>	Seção 3.1. p. 53	Seção 3.2. p. 66	Seção 3.3. p. 85
<i>Resultados e</i> <i>Discussões</i>	Seção 4.1. p. 93	Seção 4.2. p. 105	Seção 4.3. p. 136
<i>Conclusões</i>	Seção 5.1.1. p. 160	Seção 5.1.2. p. 160	Seção 5.1.3. p. 161

A seguir será apresentada uma visão geral sobre o estado da arte e os objetivos específicos das pesquisas realizadas para avaliação e melhoramento dos produtos abordados nesta Tese.

1.1.1. Estudos de adsorção de C₈ aromáticos

A separação de C₈ aromáticos é um importante processo na indústria petroquímica. A fração de C₈ aromáticos em uma fração do petróleo é constituída de quatro isômeros: *orto*-xileno (OX), *meta*-xileno (MX), *para*-xileno (PX) e etilbenzeno (EB), sendo que o *p*-xileno e o *o*-xileno têm maior importância industrial do que os demais, uma vez que são amplamente utilizados na fabricação de fibras sintéticas. Devido aos pontos de ebulição dos C₈ aromáticos serem muito próximos, sua separação se tornou uma das mais importantes e desafiadoras aplicações de processos de separação por adsorção em fase líquida.

A estrutura faujasita, especialmente o zeolito Y, tem sido intensamente estudada para a separação de xilenos, principalmente do *p*-xileno (Broughton *et al.*, 1970, Li *et al.*, 1991; Hulme *et al.*, 1991; Buarque *et al.*, 2005; Minceva *et al.*, 2008). Sua seletividade pode depender da forma catiônica do zeolito, sendo os zeolitos com K e Ba os mais aplicados para essa separação.

A fim de investigar a influência da interação sorbato-adsorvente na seletividade, as peneiras moleculares de aluminofosfato (AIPO_{4-n}) também têm sido estudadas para a separação de misturas de compostos C₈ aromáticos. Este material é livre de silício e é um bom exemplo de material que não apresenta nenhuma interação significativa entre sorbatos. Chiang *et al.* (1991) e Cavalcante Jr. *et al.* (2000) estudaram a sorção e a difusão de *p*-xileno e *o*-xileno em cristais de AIPO₄₋₅ e AIPO₄₋₁₁, respectivamente. Os resultados apresentados por estes autores indicaram que, na saturação, o equilíbrio favoreceu a adsorção do *o*-xileno, provavelmente devido à orientação das moléculas dentro dos microporos. Estudos recentes têm relatado o equilíbrio de adsorção de xilenos em AIPO_{4-n} utilizando simulação molecular (Lucena *et al.*, 2008). As isotermas simuladas reproduziram a *orto*-seletividade observada anteriormente em AIPO₄₋₅ e em AIPO₄₋₁₁. Outros materiais porosos que podem melhorar os resultados operacionais em unidades de produção de *p*-xileno são a mordenita e o zeolito pentasil (John *et al.*, 1999).

Várias técnicas tradicionais, como banho finito, termogravimetria, pulso cromatográfico e *breakthrough*, podem ser utilizadas para medir o equilíbrio de adsorção de xilenos em zeolitos. Outro método que tem sido aplicado é a cromatografia em *headspace* (Torres *et al.*, 2001; Buarque *et al.*, 2005), que permite o uso de uma quantidade muito menor de líquido e uma maior razão sólido/líquido (Torres *et al.*, 2001). Esta técnica consiste em analisar a composição da fase vapor em equilíbrio com a fase condensada de uma mistura em um frasco fechado contendo a amostra de adsorvente.

Neste contexto, foram utilizadas neste trabalho as técnicas de cromatografia em *headspace* e pulsos cromatográficos para obter dados experimentais de equilíbrio para misturas de isômeros de xilenos em peneiras moleculares comerciais.

Para isso, foram realizadas as seguintes etapas:

- a) Caracterização das propriedades texturais dos materiais adsorventes (zeolitos Y, zeolitos beta e mordenita).
- b) Obtenção de dados de seletividade de misturas binárias e multicomponentes utilizando a técnica de *headspace*.
- c) Avaliação da influência da temperatura e razão líquido/sólido nos experimentos em *headspace*.
- d) Obtenção de dados de seletividade de misturas binárias utilizando a técnica de pulsos cromatográficos.
- e) Comparação entre as metodologias utilizadas para obtenção de dados fundamentais de equilíbrio de adsorção dos isômeros de xilenos em adsorventes comerciais.

1.1.2. Estudos de adsorção de hidrocarbonetos poliaromáticos

Os compostos aromáticos estão presentes em diversas correntes de hidrocarbonetos e sua concentração é diretamente dependente das características do petróleo e dos processamentos ao qual a matéria-prima foi submetida. Várias aplicações industriais utilizam essas correntes como insumos ou solventes, dependendo do tipo e da concentração dos compostos aromáticos. Dentre esses compostos, especificamente os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são conhecidos contaminantes ambientais e têm o potencial carcinogênico e mutagênico comprovado (Harvey, 1991; Boffetta *et al.*, 1997; Richter e Howard, 2000; Mackerer *et al.*, 2003; Chen e Liao, 2006). Este fato conduziu ao estudo de alternativas para a redução dos níveis de concentração destes compostos, principalmente em correntes derivadas do petróleo que têm maior tendência de provocar impactos ambientais.

Os HPAs são resistentes à degradação biológica e não são eficientemente removidas por métodos físico-químicos convencionais, tais como coagulação, floculação, sedimentação, a filtração ou ozonização (Guieysse *et al.*, 2004; Gan *et al.*, 2009). No entanto, os processos de adsorção podem ser eficazes para a remoção de poluentes orgânicos persistentes e, em particular, carbonos ativados têm sido amplamente utilizados (Mastral *et al.*, 2003; Garcia *et al.*, 2004; Ania *et al.*, 2007; Luna *et al.*, 2008).

Os carbonos ativados podem ser utilizados para adsorver praticamente qualquer composto orgânico. Algumas vantagens, como a baixa demanda de energia, a possibilidade de regeneração dos materiais, a ampla disponibilidade de adsorventes e possibilidade de adsorção em fase líquida/gasosa, tornaram estes materiais um interessante campo de investigação (Ania *et al.*, 2007). Para cada tipo de carbono ativado, a capacidade e a taxa de adsorção dependem da natureza das moléculas que serão adsorvidas. Em geral, os compostos não-polares são retidos devido às forças de dispersão, enquanto a adsorção de compostos polares envolve interações específicas através de grupamentos oxigenados na superfície dos materiais.

Diversos estudos sobre a adsorção de compostos orgânicos presentes em soluções aquosas diluídas têm sido realizados utilizando carbonos ativados. Em particular, a adsorção de fenol é um dos sistemas mais estudados devido à sua importância industrial e ambiental (Ania *et al.*, 2007; Hameed e Rahman, 2008; Dursun *et al.*, 2005; Kennedy *et al.*, 2007; Fierro *et al.*, 2008; Terzyk, 2003; Girods *et al.*, 2009; Singh *et al.*, 2008; Tancredi *et al.*, 2004; Park *et al.*, 2009; Din *et al.*, 2009). Apesar de carbonos ativados terem sido amplamente utilizados como adsorventes na remediação ambiental, a investigação sobre os mecanismos de adsorção de compostos aromáticos e do papel das características do adsorvente ainda não são bem definidas (Ania *et al.*, 2007).

As características texturais dos carbonos ativados podem elucidar as diferentes capacidades de adsorção desta classe de materiais. Devido às várias opções de fontes e tratamentos, os carbonos ativados podem ser preparados para que apresentem sua estrutura porosa e química superficial específica para separação de HPAs. Ania *et al.* (2007) relataram que a capacidade de adsorção de naftaleno em diferentes materiais à base de carbono depende fortemente da distribuição de tamanho de poros, microporosidade em particular, e das funcionalidades dos carbonos ativados com maior natureza hidrofóbica.

Neste estudo foram utilizadas amostras de óleos naftênicos pesados (ONP) proveniente de uma unidade de destilação a vácuo, cedidos pelo Centro de Pesquisas da PETROBRAS (CENPES). Este produto é um destilado com faixa de viscosidade de 380 a 420 cSt (a 40°C) que pode ser produzido a partir de diferentes tipos de petróleos naftênicos nacionais, e sua principal aplicação é para formulação de graxas e lubrificantes especiais. Por não sofrer nenhum tratamento, o produto possui uma concentração alta de compostos aromáticos. Desta forma, é importante reduzir as concentrações desses compostos, sobretudo

dos poliaromáticos, para tornar os produtos menos propensos a provocar danos à saúde das pessoas que trabalham com seu manuseio.

O principal objetivo desta pesquisa foi estudar a adsorção de compostos poliaromáticos em materiais adsorventes comerciais para avaliar a redução do teor destes compostos em óleos naftênicos pesados. Para isso, foram realizadas as seguintes etapas:

- a) Caracterização físico-química e do perfil de compostos aromáticos do ONP.
- b) Avaliação das propriedades texturais dos materiais adsorventes selecionados.
- c) Avaliação de adsorventes para remoção de poliaromáticos em misturas-modelo.
- d) Obtenção de propriedades fundamentais de adsorção nos sistemas com misturas-modelo.
- e) Obtenção de dados de equilíbrio e cinética de adsorção para redução do teor de poliaromáticos das amostras de ONP.
- f) Experimentos em leito fixo e modelagem dos dados dos sistemas com misturas sintéticas e com amostras de ONP para estimativa dos parâmetros de transferência de massa.
- g) Estimativa de rendimento do processo para obtenção de produtos com propriedades e teores de poliaromáticos dentro dos padrões internacionais.

1.1.3. Estudos de propriedades dos produtos bioderivados

Os bioderivados são considerados produtos promissores frente aos derivados de petróleo devido principalmente às novas exigências ambientais. Estes produtos podem ser utilizados como combustíveis ou lubrificantes, sendo predominantemente oriundos da biomassa (Demirbas, 2008).

Os óleos derivados de petróleo representam cerca de 90% do mercado de lubrificantes do mundo. A composição final de um lubrificante pode ter de 60 a 99% de óleos básicos e o restante de aditivos, dependendo das aplicações requeridas (Avilino Jr., 1994).

Os óleos básicos podem ser também de natureza vegetal. As formulações produzidas a partir de óleos vegetais, juntamente com os aditivos correspondentes, são chamados de biolubrificantes (Wagner *et al.*, 2001; Bokade *et al.*, 2007).

O uso de produtos de origem vegetal para aplicação como óleos lubrificantes encontra-se em desenvolvimento. Entretanto, há um crescente interesse industrial e governamental nas formulações de lubrificantes com características técnicas compatíveis com os de bases minerais e reduzam significativamente os seus custos. Sabe-se que o volume consumido de

lubrificantes é bastante elevado, principalmente em óleos de motores e fluídos hidráulicos, onde a maioria procede de bases minerais (Bartz, 1998; Erhan e Asadauskas, 2000; Lazzeri *et al.*, 2006; Regulation 06/1907/EC, 2006).

Dentre os óleos vegetais que possuem potencialidades para aplicações na área, destaca-se a mamona. O óleo extraído da mamona (*Ricinus communis*) desperta interesse em vista da oportunidade de desenvolvimento agrícola nas regiões mais áridas. A mamona é facilmente cultivada e bastante resistente à escassez de água, podendo ser uma alternativa de produção para a Região Nordeste. Entretanto, há que se desenvolver alternativas científico-tecnológicas que, somadas aos objetivos socioeconômicos evidentes, assegurem maiores garantias à implementação de um projeto amplo de desenvolvimento em torno da questão da mamona.

Os óleos lubrificantes, bem como qualquer outro tipo óleo, podem afetar o meio-ambiente e a saúde das pessoas que trabalham com eles ao longo de toda sua cadeia produtiva, até a disposição final. Por este motivo, agências ambientais têm emitido mais restrições sobre a segurança e a manipulação de lubrificantes, exigindo que os produtos apresentem menor toxicidade e conseqüentemente a propensão de causar menos impactos ambientais. O derramamento de um óleo mineral exige um longo período de tempo para estabilização das condições normais, gerando impactos negativos ao solo, com o impedimento do cultivo e do crescimento das plantas; e a água, com a formação de filme sobre a superfície, impedindo a oxigenação necessária (Bartz, 1998; Willing, 2001).

Devido principalmente aos méritos ambientais, a utilização de bioprodutos no mercado conquistará seu espaço nas próximas décadas. Os biocombustíveis e biolubrificantes têm as vantagens de serem obtidos de fontes renováveis, biodegradáveis e não tóxicos (Bartz, 1998; Fox e Stachowiak, 2007; Salih *et al.*, 2011; Nagendramma e Kaul, 2012).

A fim de assistir à necessidade de baixa toxicidade, a utilização de óleos vegetais como óleos básicos representa uma opção alternativa, com níveis mais altos de biodegradabilidade. Entretanto, a estabilidade oxidativa dos derivados de óleos vegetais é baixa, principalmente devido à presença de insaturações nas moléculas, que oferece alto nível de reatividade com oxigênio (Cecutti e Agius, 2008; Havet *et al.*, 2001).

Desta forma, o principal objetivo deste estudo foi avaliar a estabilidade oxidativa e estimar a biodegradabilidade de novos bioderivados e compará-los com derivados de petróleo. Para isso, foram realizadas as seguintes etapas:

- a) Caracterização físico-química das amostras de bioderivados.

- b) Avaliação de metodologias de oxidação acelerada e influência da ação de aditivos antioxidantes em amostras de biocombustíveis.
- c) Estudos da estabilidade oxidativa de biolubrificantes derivados do óleo de mamona.
- d) Estudos de melhoramento da resistência oxidativa dos biolubrificantes.
- e) Comparação entre as propriedades físico-químicas e estabilidade dos biolubrificantes com óleos básicos derivados de petróleo.

1.2. Descrição dos conteúdos da Tese

Neste capítulo, foi apresentada a motivação e os objetivos específicos dos estudos realizados para elaboração deste trabalho. Os aspectos específicos das pesquisas (fundamentação teórica e revisão bibliográfica) são apresentados no 2º Capítulo. Os detalhes sobre os materiais, equipamentos, modelos e as metodologias experimentais são abordados no 3º Capítulo. Os resultados e as discussões sobre os procedimentos experimentais e as simulações realizadas são abordados no 4º Capítulo. As conclusões gerais, sugestões e as referências bibliográficas utilizadas são apresentadas nos últimos capítulos. Por fim, nos apêndices são apresentadas informações complementares (Apêndices 1-3) e os artigos publicados em periódicos (Apêndice 4).

2

Aspectos Específicos

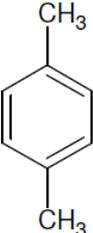
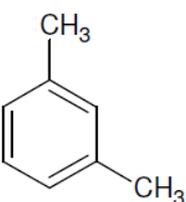
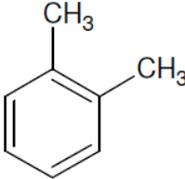
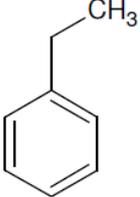
Neste capítulo será apresentada a fundamentação e o estado da arte sobre os estudos específicos abordados neste trabalho.

2.1. Estudos de adsorção de C_8 aromáticos

2.1.1. Relevância dos isômeros de xileno

A fração de C_8 aromáticos é constituída de quatro isômeros: *orto*-xileno (OX), *meta*-xileno (MX), *para*-xileno (PX) e etilbenzeno (EB), conforme apresentados na Tabela 2.1. Estes compostos são utilizados industrialmente como solventes ou como intermediários para muitos derivados. O *p*-xileno é o que tem maior valor agregado, devido principalmente a sua utilização nas indústrias de fibras de poliésteres e de plásticos.

Tabela 2.1. Identificação estrutural dos isômeros de xileno.

<i>Isômeros</i>	<i>PX</i>	<i>MX</i>	<i>OX</i>	<i>EB</i>
Estruturas				
Nomenclatura IUPAC	1,4-dimetil benzeno	1,3-dimetil benzeno	1,2-dimetil benzeno	Etilbenzeno

O *para*-xileno é utilizado principalmente para a produção de ácido tereftálico purificado e de ésteres de tereftalato, tais como o dimetil tereftalato, o qual é usado para produzir vários polímeros como o polietileno tereftalato (PET), polipropileno tereftalato ou polibuteno tereftalato. Existem vários tipos de PET's que são utilizados para produção de bens de consumo, tais como filmes, fibras sintéticas e garrafas plásticas (Otani *et al.*, 1973; Deckman *et al.*, 2007).

O *meta*-xileno é utilizado na produção de ácido iso-ftálico ou ácido benzeno-1,3-dicarboxílico, que é um isômero do ácido ftálico, e pode ser obtido pela oxidação do MX com o ácido crômico. O ácido isoftálico é usado como copolímero para alterar as propriedades do PET, tornando-o mais adequado para a fabricação de garrafas plásticas.

O *orto*-xileno é utilizado na produção de ácido ftálico através da oxidação catalítica, e este, na sua forma anidra, é utilizado nas indústrias para a produção de tintas, inseticidas, plastificantes e produtos farmacêuticos e de química fina (Otani *et al.*, 1973, Deckman *et al.*, 2007).

2.1.2. Processos industriais de separação de C₈ aromáticos

A separação dos isômeros de xileno é um problema clássico na indústria petroquímica devido aos seus pontos de ebulição serem muito próximos. Na Tabela 2.2 estão apresentados os pontos de ebulição e de fusão dos isômeros C₈ aromáticos à pressão atmosférica.

Tabela 2.2. Propriedades dos isômeros de xileno.

<i>Isômeros</i>	<i>Ponto de ebulição (°C)</i>	<i>Ponto de fusão (°C)</i>
<i>Orto-xileno</i>	144,4	-25
<i>Meta-xileno</i>	139,1	-48
<i>Para-xileno</i>	138,4	13
<i>Etilbenzeno</i>	136,2	-95

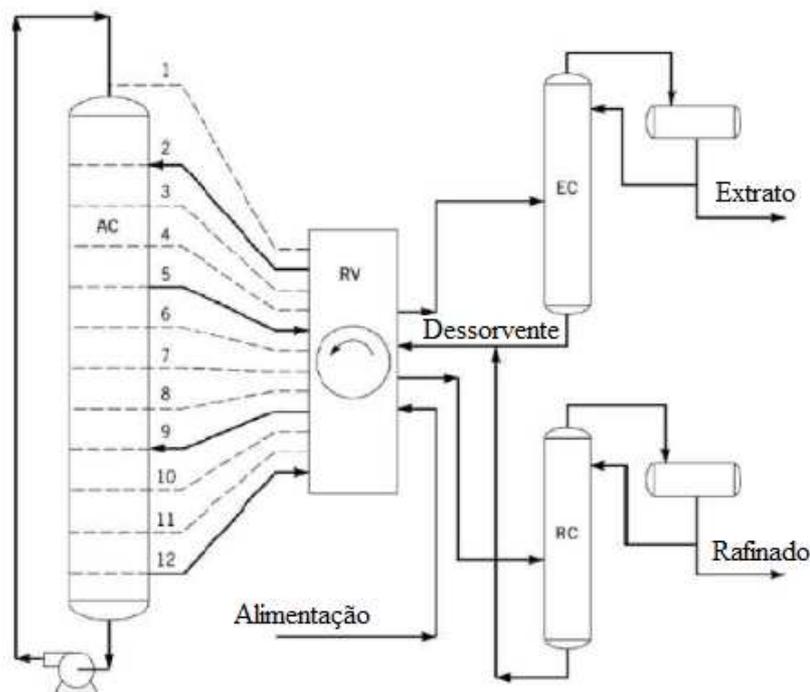
A destilação é um processo comumente utilizado em várias instalações industriais para separar substâncias químicas com distintos pontos de ebulição. O processo de destilação fracionada pode até ser aplicado para separação do OX e eventualmente do EB, mas não para a separação do PX da mistura de PX-MX. Conforme observado na Tabela 2.2, os pontos de ebulição dos isômeros são próximos, desta forma, seriam necessários equipamentos com elevado número de estágios, consumo energético excessivo e altas razões de refluxos, para obter separações efetivas e satisfatórias. Devido a essa dificuldade, vários outros processos foram desenvolvidos e testados para separar estes compostos aromáticos e alguns são praticados com sucesso em escala industrial atualmente.

Os primeiros processos de separação foram baseados na cristalização fracionada, que pode ser utilizada em função das diferenças significativas entre os pontos de fusão (Tabela 2.2) e as solubilidades dos isômeros. Alternativamente, a utilização do fenômeno de adsorção seletiva para separação do PX de seus isômeros utilizando peneiras moleculares tem sido largamente empregada em escala industrial, devido aos melhores fatores de separação e eficiência energética deste processo, quando comparados aos de destilação e cristalização (Broughton *et al.*, 1970; Otani *et al.*, 1973; Ruthven, 1984).

A tecnologia industrialmente utilizada para separação dos isômeros de xileno é o Leito Móvel Simulado (SMB, do inglês *Simulated Moving Bed*), que surgiu na década de 70 com a comercialização da unidade PAREX da *Universal Oil Products* (UOP). O processo SMB surgiu como uma tecnologia de separação contínua de PX da mistura de C₈ aromáticos, permitindo uma recuperação típica de PX de 95% por etapa, enquanto na cristalização a

recuperação era de somente 60 a 65 % (Broughton *et al.*, 1970; Otani *et al.*, 1973; Ruthven, 1984; Azevedo e Rodrigues, 1999; Minceva e Rodrigues, 2002; Minceva *et al.*, 2008). Este aumento na separação deve-se a um arranjo colunas e válvulas, que é utilizado para prolongar e utilizar melhor a fase estacionária. Na Figura 2.1 está ilustrado o processo PAREX da UOP.

Figura 2.1. Diagrama esquemático do processo PAREX da UOP (Ruthven, 1984).



O processo PAREX é operado com um leito fixo, sendo simulado o movimento em contracorrente à localização da alimentação, dessorvente e produtos na coluna, através de uma válvula rotativa. A coluna é dividida em vários segmentos, cada um com distribuidores de fluxos adequados para permitir a alimentação ou a remoção dos produtos. Nas posições indicadas na Figura 2.1, as linhas 2 (dessorvente), 5 (extrato), 9 (alimentação) e 12 (refinado) estão operacionais enquanto que todas as outras linhas (tracejadas) estão fechadas. Quando a válvula rotativa é acionada para a próxima posição, o dessorvente passa a entrar no ponto 3, o extrato sairá no ponto 6, a alimentação passa para o ponto 10 e o refinado sairá no ponto 1. As diferentes seções da coluna funcionam como leitos separados de modo que, ao movimentar os pontos de entrada da alimentação e de saída dos produtos, o sistema se torna equivalente a um sistema com leito móvel no qual o adsorvente se deslocaria em contracorrente ao fluido (Ruthven, 1984).

O processo PAREX produz PX com alta pureza a partir de misturas dos isômeros, este processo é um dos mais importantes processos industriais de adsorção em fase líquida.

Segundo Cavalcante Jr. (1998), existem 70 unidades em operação em todo o mundo e vários pesquisadores têm dedicado especial atenção à simulação e otimização do SMB (Azevedo e Rodrigues, 1999; Minceva e Rodrigues, 2002; Minceva e Rodrigues, 2005; Küpper *et al.*, 2010) e a estudos de novos materiais para melhorar a seletividade de separação dos isômeros (Namba *et al.*, 1997; Tarditi *et al.*, 2006, Zhao *et al.*, 2011, Yeong *et al.*, 2011).

2.1.3. Peneiras moleculares comerciais

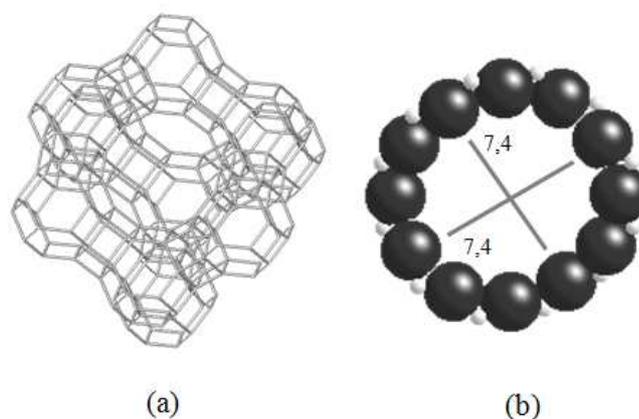
O efeito de peneira molecular é obtido quando se faz passar as moléculas de uma mistura por uma estrutura sólida porosa na qual as dimensões dos poros são da ordem de grandeza do diâmetro das moléculas. Desta forma, as moléculas menores que os poros podem atravessar e migrar através do sólido, enquanto as moléculas maiores ficam retidas. Moléculas com diâmetros próximos ou apenas levemente acima das dimensões dos poros podem migrar com maior ou menor facilidade, considerando que estas dimensões, tanto dos sólidos como das moléculas, não são estáticas, mas variam em função da pulsação das estruturas cristalinas e moleculares (Ruthven, 1984; Do, 1998; Yang, 2003).

Os materiais zeolíticos são por excelência como peneiras moleculares uma vez que sua estrutura microporosa é determinada pela rede cristalina, sendo bem definida para cada zeolito, apresentando-se os poros com estreita distribuição de tamanhos (Ruthven, 1984).

Os zeolitos englobam um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características comuns. São aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalino-terrosos (principalmente sódio, potássio, magnésio e cálcio), estruturados em redes cristalinas tridimensionais, compostos de tetraedros unidos nos vértices por átomos de oxigênio (Figura 2.2). Os zeolitos diferem dos adsorventes tradicionais pela adsorção seletiva de pequenas moléculas, pela alta capacidade de adsorção a baixas concentrações e pela afinidade por compostos orgânicos insaturados e moléculas polares (Goddard e Ruthven, 1986; Ruthven, 1984).

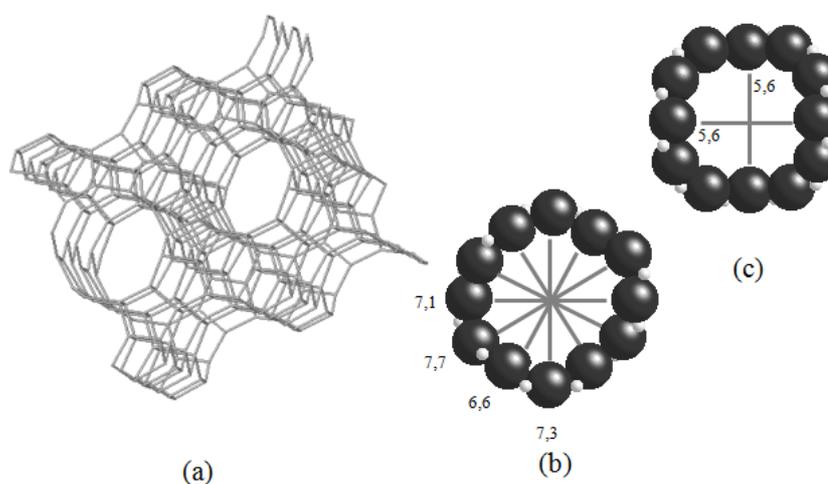
Os zeolitos do tipo Y são caracterizados pela presença de microporos dentro de seus cristais. São extensamente utilizadas como adsorventes seletivos na separação de xilenos devido às suas altas atividade e seletividade, aos poros estritamente regulares, à sua estabilidade térmica e à possibilidade de regeneração de material saturado. A seletividade dos hidrocarbonetos pelos zeolitos Y ocorre por diferença de tamanho molecular, conduzindo assim, ao efeito de peneiramento molecular (Yang, 2003).

Figura 2.2. (a) Representação da estrutura dos zeólitos Y e (b) anéis de 12 membros visto ao longo do eixo [111] com diâmetro de poros de 7,4 Å (IZA-SC, 2011).



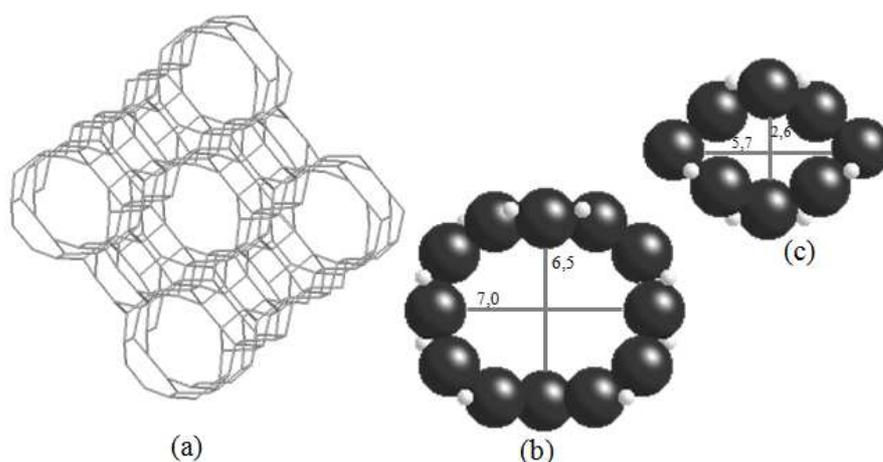
Os zeólitos beta por sua vez são polimorfos e tridimensionais, com anéis de 12 membros na sua estrutura. Os zeólitos beta são adsorventes com grande proporção de sílica na sua constituição, com razão sílica/alumina de 10 a 100. Devido a sua estabilidade térmica e química, este material tem sido amplamente utilizado como adsorvente e catalisador em processos de refino de petróleo e petroquímicos. Embora sua estrutura seja semelhante à da mordenita e à da faujasita (X e Y), a estrutura dos poros é diferente. Os zeólitos beta apresentam canais retos e tortuosos com diferentes dimensões (Figura 2.3). Apesar da sua importância, há poucos dados experimentais publicados referentes à adsorção de xilenos neste tipo de zeólito, especialmente na forma de cristais.

Figura 2.3. (a) Representação da estrutura dos zeólitos beta, (b) anéis de 12 membros visto ao longo do eixo [100] e (c) anéis de 12 membros visto ao longo do eixo [001] (IZA-SC, 2011).



Os zeolitos mordenita têm uma relação sílica/alumina de síntese igual a 5 e têm apresentado uma crescente utilização em diversos processos de refino de petróleo e na obtenção de intermediários petroquímicos. O referido zeolito tem mostrado vantagens como catalisador devido às características intrínsecas dos zeolitos, anteriormente destacados, e à propriedade de seletividade de forma, a qual está associada às dimensões do seu sistema poroso, formado por canais de $7,0 \times 6,5 \text{ \AA}$, como pode ser visto na Figura 2.4 (Meier e Olson, 1987).

Figura 2.4. (a) Representação da estrutura dos zeolitos mordenita, (b) anéis de 12 membros visto ao longo do eixo [001] e (c) anéis de 8 membros entre os canais de 12 membros visto ao longo do eixo [001] (IZA-SC, 2011).



Os cristais dos zeolitos sintetizados comercialmente são muito pequenos, da ordem de 1 a $10 \mu\text{m}$. Para um processo de adsorção, isto acarreta em elevada perda de partículas e de pressão do fluido através do leito, levando a pouca aplicação em unidades comerciais. Desta forma, para serem utilizados como adsorventes em processos de separação, devem ser aglomerados formando “*pellets*” macroporosos de dimensões e resistência mecânica adequadas (Maddox *et al.*, 1996). Isto é normalmente obtido pelo uso de uma mistura contendo alumina amorfa como ligante dos cristais dos zeolitos, para formar *pellets* de estrutura macroporosa, dentro dos quais encontram-se os zeolitos de estrutura microporosa. A capacidade de adsorção destes agregados depende não apenas do tamanho, mas também da distribuição e da fração mássica dos cristais no adsorvente final, das condições de preparo e do seu acondicionamento inicial (Neves, 1995).

2.1.4. Seletividade de adsorção

Seletividade é a razão entre as capacidades de adsorção de dois componentes, a uma dada concentração na fase fluida. É dada pela razão entre as concentrações dos dois componentes nas duas fases, conforme a Equação 2.1.

$$\alpha_{AB} = \frac{q_A / c_A}{q_B / c_B} \quad (2.1)$$

em que: q_A e q_B são as concentrações dos componentes na fase adsorvida, e c_A e c_B são as concentrações dos componentes na fase fluida.

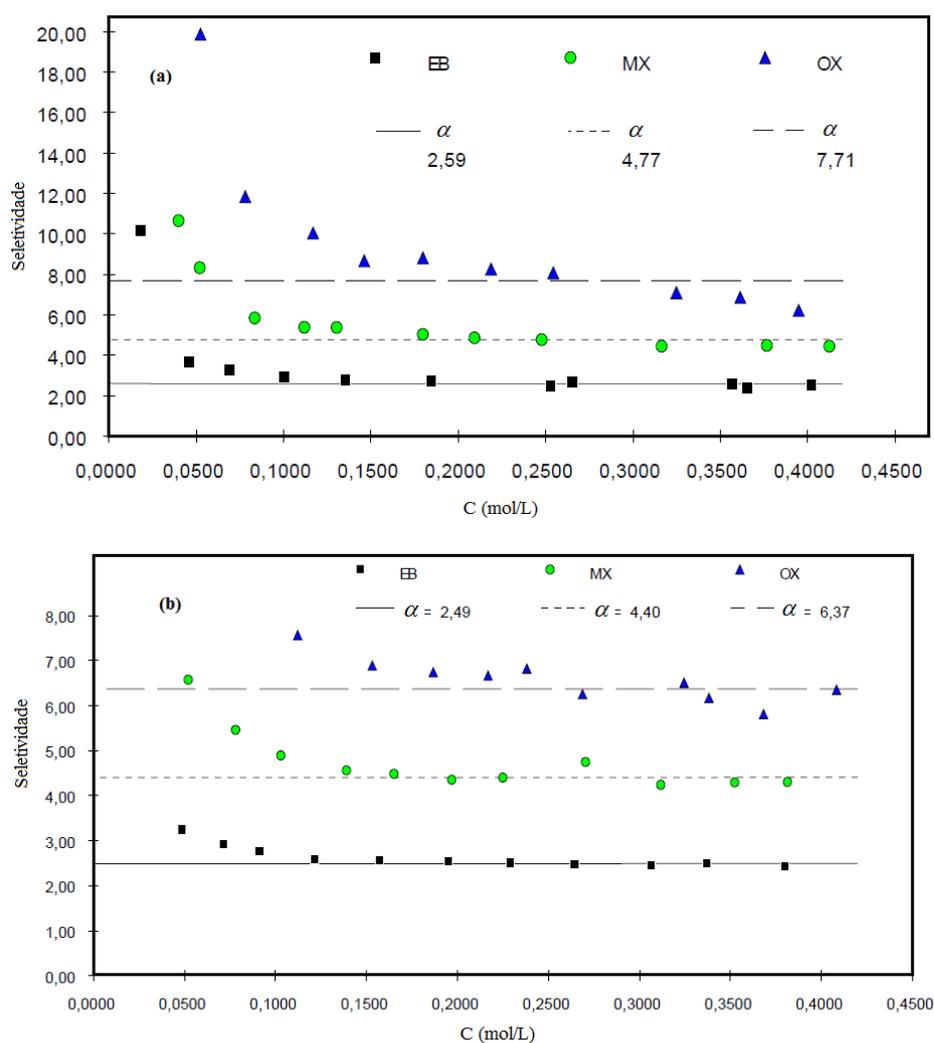
Se um dado processo de separação é governado pelo equilíbrio termodinâmico dos componentes, ou seja, a adsorção é rápida e a resistência à transferência de massa é desprezível, a relação entre as concentrações será a própria da isoterma de equilíbrio. Entretanto, em processos em que a etapa controladora é a transferência de massa, geralmente a difusão no interior dos microporos, deve-se levar em consideração a variação das concentrações nas fases fluida e adsorvida com o tempo (Knaebel, 1999; Yang, 2003).

Várias técnicas tradicionais, como banho finito, termogravimetria, pulso cromatográfico e *breakthrough*, podem ser utilizadas para medir o equilíbrio de adsorção de xilenos em zeolitos (Li *et al.*, 1991; Furlan *et al.*, 1992; Cottier *et al.*, 1997; Cavalcante Jr. *et al.*, 2000; Tournier *et al.*, 2001; Minceva and Rodrigues, 2004). Outro método que tem sido aplicado é a cromatografia em *headspace* (Torres *et al.*, 2001; Buarque *et al.*, 2005), que permite o uso de uma quantidade muito menor de líquido e uma maior razão sólido/líquido (Torres *et al.*, 2001). Esta técnica consiste em analisar a composição da fase vapor em equilíbrio com da fase condensada de uma mistura em uma célula fechada contendo a amostra de adsorvente. Os detalhes sobre a técnica de cromatografia em *headspace* serão apresentados na Seção 3.1.3.

A precisão do método do banho finito depende da qualidade do método analítico empregado para as medidas de concentração. Este método fica limitado a condições de baixas concentrações do sorbato na fase líquida, uma vez que elevadas concentrações implicariam em menores diferenças entre concentração inicial e final da solução e, portanto, menor precisão no resultado do equilíbrio observado. Para superar esta dificuldade, o método da cromatografia em *headspace* começou a ser aplicado para medidas de equilíbrio em condições próximas à saturação do adsorvente, condição mais próxima da realidade industrial (Torres *et al.*, 1998).

As seletividades de adsorção no equilíbrio para PX, em relação a seus isômeros, sobre zeolitos Y comerciais estão apresentadas na [Figura 2.5](#). No trabalho apresentado por [Neves \(1995\)](#) foi utilizado o método de banho finito e as seletividades das misturas binárias foram calculadas, para cada concentração de equilíbrio pela [Equação 2.1](#).

Figura 2.5. Seletividade do *para*-xileno em relação aos outros isômeros.
(a) T = 60°C e (b) T = 80 °C ([Neves, 1995](#)).



Com base nos resultados apresentados na [Figura 2.5](#), foi observada *para*-seletividade dos zeolitos Y, conforme anteriormente reportado por inúmeros autores ([Santacesaria et al., 1982](#); [Ruthven e Goddard, 1986](#); [Torres et al., 1998](#); [Tournier et al., 2001](#); [Buarque et al., 2005](#)). Através da [Figura 2.5](#) pode ser observado que as seletividades sofrem pouco efeito do aumento da temperatura, na faixa avaliada, especialmente em concentrações mais elevadas, e podem ser consideradas constantes.

2.1.5. Revisão sobre adsorção de C_8 aromáticos

O sucesso do processo de separação dos isômeros de xilenos foi devido a dois desenvolvimentos indispensáveis: o avanço na tecnologia do processo e aumento da eficiência do sistema adsorvente/dessorvente. Os adsorventes utilizados no processo industrial devem possuir alta capacidade de adsorção e alta seletividade, estabilidade nas condições de operação e longo tempo de vida útil, ou seja, os adsorventes desempenham um papel fundamental no processo.

Os isômeros de xilenos são fortemente adsorvidos por zeolitos do tipo X e Y (Ruthven e Goddard, 1986; Furlan *et al.*, 1992) e por isso, vários trabalhos apresentam estudos de equilíbrio de adsorção de xilenos em fase líquida sobre zeolitos Y (Santacesaria *et al.*, 1982; Hsiao *et al.*, 1989; Furlan, 1990; Furlan *et al.*, 1992; Neves, 1995). Nestes estudos, o equilíbrio de adsorção foi medido a baixas temperaturas (20 a 80 °C) e as equações de Langmuir ou Sips foram utilizadas para correlacionar os dados. Os zeolitos Y, com diferentes metais alcalinos (Na, K, Ba), têm mostrado capacidades de adsorção semelhantes (1 a 1,75 mmol/g).

Tournier *et al.* (2001) estudaram a adsorção dos isômeros de xileno em zeolitos BaX em fase vapor. Os resultados obtidos para o equilíbrio de adsorção dos componentes individuais mostraram que não há grande diferença entre a adsorção de *meta*-xileno, *para*-xileno e *para*-dietilbenzeno. Entretanto, no caso de misturas de xilenos e *para*-dietilbenzeno, as seletividades de adsorção foram observadas e dependem da composição e da temperatura.

Estudos experimentais detalhados sobre o comportamento no equilíbrio dos quatro C_8 aromáticos em fase líquida e vapor, utilizando NaX, NaY e KY, foram realizados por Ruthven e Goddard (1986). Em temperaturas na faixa de 130 a 200°C com diferentes composições. O fator de separação aumentou com a concentração e, em alguns casos a seqüência de seletividade foi invertida para concentrações elevadas.

A adsorção dos isômeros de xileno em fase líquida sobre os zeolitos KY foi estudada por Santacesaria *et al.* (1982) realizando-se experimentos com cristais de KY e em *pellets*, que mostraram que a taxa de difusão nos microcristais é muito alta e a difusão no macroporos é o mecanismo controlador no caso dos *pellets* dos zeolitos.

A adsorção/difusão de xilenos nos zeolitos ZSM (*Zeolite Socony Mobil*) foi extensivamente estudada em fase líquida e gasosa (Ruthven, 1984; Karger e Ruthven, 1989; Choudhary *et al.*, 1997; Takaishi *et al.*, 1998; Brandani *et al.*, 2000; Ruthven, 2007). Os zeolito ZSM-5 têm uma razão molar de sílica/alumina > 50 e o desempenho de separação não

é afetado pela umidade, devido à hidrofobicidade destes materiais. A capacidade de adsorção e a seletividade para PX sobre os zeólitos foram altas ($\alpha_{PX/OX} > 4$).

O zeólito ZSM-5 é um catalisador importante para diversos processos na indústria petroquímica (Chen *et al.*, 1989; Takaishi *et al.*, 1998; Ruthven, 2007). Namba *et al.* (1997) estudaram a adsorção competitiva em fase líquida dos isômeros com os zeólitos ZSM-5, permutados com H^+ e Na^+ . O material modificado com H^+ (HZSM-5) apresentou uma elevada seletividade em relação ao PX que decresceu com o aumento da temperatura, enquanto o adsorvente permutado com Na^+ (NaZSM-5) apresentou melhoramento na *para*-seletividade, mas a quantidade total adsorvida dos isômeros diminuiu em relação ao HZSM-5, devido aos cátions Na^+ reduzirem o volume e a dimensão efetiva dos poros.

A separação de PX da mistura de isômeros utilizando membranas tem atraído muita atenção nos últimos anos, uma vez que uma separação seletiva pode ser alcançada com base no efeito de peneiramento molecular. Vários trabalhos indicaram que *para*-xileno pode ser separado seletivamente de seus isômeros com uso de membranas e seu comportamento de permeação é controlado pelo mecanismo de difusão (Lai e Tsapatsis, 2004; Gu *et al.*, 2006; Tarditi *et al.*, 2006; Yeong *et al.*, 2011).

Os zeólitos aluminofosfatos, tais como o $AlPO_4-5$ e $AlPO_4-11$ foram referidos como *orto*-seletivos (Barthomeuf e Demallmann, 1990; Chiang *et al.*, 1991). Liu *et al.* (2004) mediram as isotermas de adsorção dos xilenos nos zeólitos $AlPO_4-5$ e observaram que as capacidades de adsorção dos componentes PX e MX permaneceram sempre abaixo dos valores obtidos para OX, em toda a faixa de pressão investigada, indicando que os zeólitos adsorveram preferencialmente os *orto*-xilenos.

Os zeólitos aluminofosfatos não têm silício e são bons exemplos de material que não apresenta nenhuma interação significativa entre sorbatos. Chiang *et al.* (1991) e Cavalcante Jr. *et al.* (2000) estudaram a sorção e difusão de *para*-xileno e *orto*-xileno em cristais de $AlPO_4-5$ e $AlPO_4-11$, respectivamente. Os resultados apresentados por estes autores também indicaram que, na saturação, o equilíbrio favoreceu a adsorção do *orto*-xileno, provavelmente devido à orientação das moléculas dentro dos microporos dos cristais. Estudos recentes têm relatado o equilíbrio de adsorção de xilenos em $AlPO_4-n$ utilizando simulação molecular. As isotermas simuladas reproduziram a *orto*-seletividade observada anteriormente em $AlPO_4-5$ e em $AlPO_4-11$ (Lucena *et al.*, 2008; Lucena *et al.*, 2010).

2.2. Estudos de adsorção de hidrocarbonetos poliaromáticos

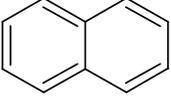
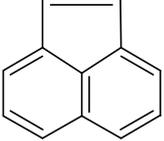
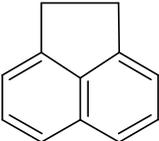
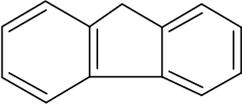
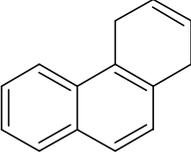
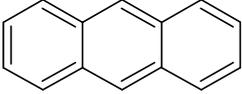
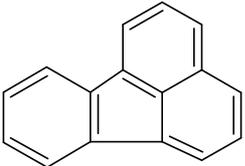
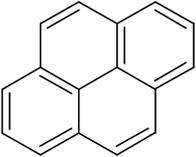
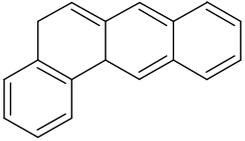
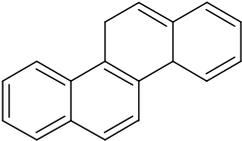
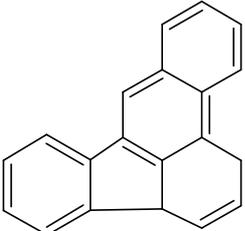
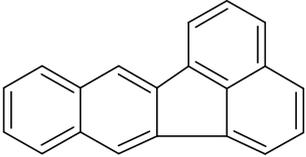
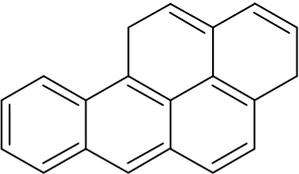
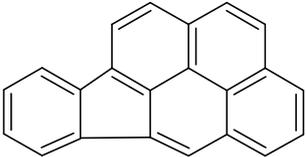
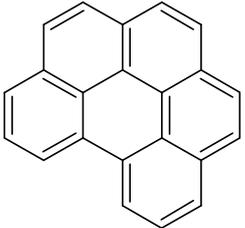
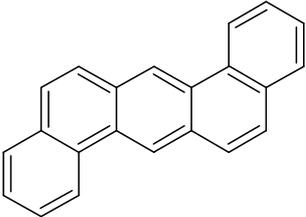
2.2.1. Relevância dos hidrocarbonetos poliaromáticos

Os compostos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) pertencem a um grupo importante de contaminantes ambientais que podem ocorrer naturalmente. As origens destes compostos envolvem desde os vulcões e fogos florestais até os processos de exploração e utilização de derivados do petróleo. A composição e a complexidade das misturas de HPAs dependem das fontes emissoras. Em geral, elas contêm uma grande variedade de poliaromáticos em diferentes níveis de concentração. Dentre suas inúmeras fontes, podem ser citados os processos de combustão de material orgânico, a exaustão de plantas de incineração de rejeitos, a fumaça de cigarros além de vários processos industriais como, por exemplo, a produção de alumínio e a gaseificação do coque (Harvey, 1985; Fiedler e Mucke, 1991; Fetzer *et al.*, 1993)

Existem muitos poliaromáticos conhecidos, entretanto, alguns são considerados poluentes prioritários pelos critérios da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (US EPA - U.S. Environmental Protection Agency). A EPA selecionou estes compostos com base em fatores como: toxidez, potencial de exposição ao homem e a freqüente presença em áreas de risco. Com base nas suas propriedades e massa molar, os HPAs podem ser divididos em dois grupos: os com baixa massa molar, que possuem dois ou três anéis aromáticos, como os naftalenos, fenantrenos e antracenos, e os com alta massa molar, compostos por quatro a seis anéis aromáticos, como os fluorantenos, pirenos e crisenos, entre outros. Na Tabela 2.3, estão apresentadas as estruturas, as massas molares e as fórmulas dos 16 HPAs prioritários (Fryhle e Solomons, 2005).

Devido à atividade mutagênica e carcinogênica, várias pesquisas envolvendo estes compostos foram realizadas com o intuito de elucidar os mecanismos de atuação dos HPAs no organismo humano (Musafia-Jeknic, 2005). A seriedade dos efeitos que a exposição aos HPAs pode ter sobre o organismo humano fez com que especial atenção fosse dedicada ao desenvolvimento de metodologias analíticas para identificação e quantificação desses compostos. Entretanto, a variabilidade da composição das misturas e a complexidade das amostras exigem a utilização de métodos analíticos altamente seletivos e de elevada sensibilidade, sendo difícil a sua caracterização sem uma etapa de separação prévia adequada das misturas.

Tabela 2.3. Identificação estrutural dos principais compostos poliaromáticos.

<i>HPA, Fórmula Massa Molar (g/mol)</i>	<i>Estrutura</i>	<i>HPA, Fórmula Massa Molar (g/mol)</i>	<i>Estrutura</i>
$C_{10}H_8$ Naftaleno 128		$C_{12}H_8$ Acenaftileno 152	
$C_{12}H_{10}$ Acenafteno 154		$C_{13}H_{10}$ Fluoreno 166	
$C_{14}H_{10}$ Fenantreno 178		$C_{14}H_{10}$ Antraceno 178	
$C_{16}H_{10}$ Fluoranteno 202		$C_{16}H_{10}$ Pireno 202	
$C_{18}H_{12}$ Benzo(a) antraceno 228		$C_{18}H_{12}$ Criseno 228	
$C_{20}H_{12}$ Benzo(b) fluorantreno 252		$C_{20}H_{12}$ Benzo(k) fluoranteno 252	
$C_{20}H_{12}$ Benzo(a)pireno 252		$C_{22}H_{12}$ Indeno(1,2,3-c) pireno 276	
$C_{22}H_{12}$ Benzo(g,h,i) perileno 276		$C_{22}H_{14}$ Dibenzo(a,h) antraceno 278	

Os métodos propostos para quantificação destes compostos envolvem técnicas de cromatografia gasosa (Lee, 1981), cromatografia líquida de alta eficiência, ou ambas conjugadas, cromatografia com fluido supercrítico (SFC, do inglês *Supercritical Fluid Chromatography*), cromatografia de camada delgada com detector de ionização de chamas (Callen *et al.*, 1999), além de técnicas para pré-fracionamento da amostra. Apesar da técnica mais utilizada ser a cromatografia gasosa, a quantificação de HPAs em amostras complexas ainda é motivo para estudo de novas metodologias, e aplicações padronizadas utilizando a espectrofotometria na região do ultravioleta (ITN 62, 2000; ITN 76, 2000; ASTM D2269, 2006) podem ser encontradas na literatura para avaliação desses compostos.

A carcinogenicidade e a mutagenicidade dos HPAs está associada à estrutura destas moléculas. Como regra geral, as estruturas planas são mais estáveis, menos reativas e biologicamente menos tóxicas. O aumento da reatividade das moléculas pode ser causado pelo aumento do caráter olefinico de algumas ligações aromáticas. A substituição de hidrogênio por grupos químicos também pode afetar drasticamente a atividade dos HPAs dependendo da posição onde a substituição se dá e do grupo substituinte (Bouchez *et al.*, 1996). Algumas relações têm sido encontradas entre modelos teóricos que envolvem parâmetros moleculares, a hidrofobicidade, o número de anéis aromáticos e a mutagenicidade. Entretanto, muitas pesquisas ainda estão sendo realizadas para conhecer as relações desses parâmetros com os mecanismos de ação dos HPAs nos indivíduos (Barek *et al.*, 2000).

2.2.2. Óleos naftênicos pesados

Os destilados de petróleo são misturas complexas de hidrocarbonetos parafínicos (alcanos), naftênicos (cicloalcanos), aromáticos e uma pequena fração de não-hidrocarbonetos, perfazendo centenas de compostos diferentes. Geralmente, são classificados como parafínicos ou naftênicos, dependendo das classes de hidrocarbonetos predominantes.

Os óleos parafínicos são constituídos por uma maior quantidade de hidrocarbonetos saturados, ramificados ou não. As características mais importantes destes tipos de óleos são a baixa variação da viscosidade com a temperatura, explicada pelo elevado valor de índice de viscosidade e sua elevada estabilidade à oxidação. Os destilados naftênicos por sua vez possuem em sua composição teores mais elevados de hidrocarbonetos saturados cíclicos, que contêm um ou mais anéis de cinco e seis membros, são óleos com baixos pontos de fluidez e possuem maior facilidade de solubilização em água, com o uso em agentes emulsificantes (NYNÄS NAPHTENICS, 2011).

Os hidrocarbonetos aromáticos presentes contêm um ou mais anéis aromáticos, os quais podem se combinar com anéis alicíclicos ou com cadeias alquílicas. Os núcleos aromáticos podem ser condensados ou isolados. Os hidrocarbonetos monoaromáticos presentes nestes destilados são normalmente alquilados. Os compostos nafteno-aromáticos são responsáveis por um alto poder de solvência dos óleos (PETROBRAS, 2004).

Na indústria petrolífera, devido às dificuldades de identificação dos diversos tipos de compostos do petróleo e, conseqüentemente, dos destilados, é usual a medição de suas propriedades físico-químicas para, a partir destas, ser estimado qual o tipo predominante de composto na mistura, como correlacionado no método ASTM 3238 (Godfrey e Herguth, 2002). Cada vez mais, porém, faz-se necessário não apenas o conhecimento de grupos predominantes, mas também um maior detalhamento da composição do destilado para proporcionar a utilização de tecnologias e o desenvolvimento das aplicações que minimizem os impactos ambientais e à saúde humana.

Os óleos naftênicos pesados (ONP) estudados neste trabalho são destilados com faixa de viscosidade de 380 a 420 cSt (a 40°C) que pode ser produzido a partir de diferentes tipos de petróleos naftênicos nacionais e sua principal aplicação é para formulação de graxas e lubrificantes especiais. Entretanto, por não sofrer nenhum tratamento, o produto possui uma concentração alta de compostos aromáticos. Desta forma, é importante reduzir as concentrações desses compostos, sobretudo dos poliaromáticos, para tornar os produtos menos propensos a provocar impactos ambientais.

2.2.3. Processos industriais de separação de aromáticos

A extração líquido-líquido ou por solvente é um dos processos utilizados para separação de compostos aromáticos de derivados de petróleo. A extração por solvente é um processo baseado na distribuição dos componentes de uma solução entre duas fases líquidas imiscíveis ou parcialmente imiscíveis (Perry *et al.*, 1999). Este processo depende principalmente da transferência de massa do componente a ser separado de uma primeira fase líquida para uma segunda que é imiscível ou pouco miscível na primeira.

Os solventes comumente empregados para separação de aromáticos de frações obtidas a vácuo (ponto de ebulição > 300°C) são: furfural (2-furancarboxialdeído, C₅H₄O₂), fenol e n-metil-2-pirrolidina (NMP). Todos estes têm uma estrutura cíclica, com pontos de ebulição bem inferiores à faixa de ebulição dos óleos, por isso a separação e recuperação do solvente por *flashing* são tecnicamente possíveis. O furfural é um solvente altamente polar e, como tal,

apresenta bons grupos de seletividade junto com uma aceitável seletividade leve-pesada. Sua recuperação é relativamente fácil, embora precauções devam ser tomadas para evitar a oxidação e a decomposição do solvente. No âmbito da produção de óleos lubrificantes, o furfural é um solvente que pode ser usado tanto para óleos parafínicos como para naftênicos (Coto *et al.*, 2006; Espada *et al.*, 2007).

As recentes publicações e patentes sobre processos de extração líquido-líquido nesta área são baseadas em estudos de novos solventes para separação de compostos aromáticos, como é o caso dos líquidos iônicos (Meindersma *et al.*, 2005; Domanska *et al.*, 2007; Fan *et al.*, 2007), estudos de equilíbrio ternários e quaternários com misturas de diversos tipos de hidrocarbonetos (Zapala e Kalemkiewicz, 2005; Meindersma *et al.*, 2006) ou desenvolvimento de novos equipamentos para melhorar a eficiência de separação (Breman e Visser, 2002).

Os solventes que estão sendo estudados para o processo de extração de aromáticos de frações de lubrificantes têm algumas características em comum: todos eles têm densidades e pontos de ebulição maiores do que os aromáticos que se pretende extrair e todos são constituídos de moléculas levemente polares e solúveis em água. As melhorias para o processo de extração líquido-líquido que estão sendo publicadas ou patenteadas estão geralmente associadas ao desenvolvimento de novos solventes ou à otimização dos equipamentos existentes para o processo. Como, por exemplo, Breman e Visser (2002), que desenvolveram um extrator para obter melhor desempenho para extração utilizando líquidos com pequenas diferenças de densidade, favorecendo o maior contato entre as fases através dos formatos da coluna e dos pratos perfurados e, conseqüentemente, mais eficiência na transferência de massa entre as fases.

A extração líquido-líquido é um processo industrial de separação de aromáticos, muito aplicado para separação de sistemas alifáticos/aromáticos. A dificuldade da separação de poliaromáticos com relação aos demais constituintes de uma mistura complexa é ainda uma das limitações para a utilização deste processo. Outra preocupação com relação à extração por solvente é a preocupação ambiental em torno da toxicidade e do potencial de poluição dos solventes utilizados. O abandono progressivo da rota solvente para produção de lubrificantes, por exemplo, forçará a busca de novas rotas tecnológicas (PETROBRAS, 2004). Uma alternativa para redução dos teores desses compostos é utilizar processos de separação que possibilitem uma maior seletividade de remoção preferencial dos compostos policíclicos aromáticos, como a adsorção.

2.2.4. Seleção e avaliação de adsorventes

A seleção do adsorvente adequado para o processo é uma das principais etapas do desenvolvimento do projeto de adsorção, sendo que a viabilidade do processo de separação depende, principalmente, desta escolha. Algumas das principais características para a escolha de um adsorvente são mencionadas a seguir.

2.2.4.1. Capacidade de adsorção

Esta é a mais importante característica do adsorvente. Pode ser definida simplesmente como sendo a quantidade de adsorbato que é retido no adsorvente por unidade de massa ou volume do adsorvente, dependendo da temperatura, da concentração da fase fluida e de outros parâmetros. A capacidade é de extrema importância para os cálculos de custo de uma unidade porque indica a quantidade total de adsorvente requerida e o volume dos sistemas adsorvedores (Knaebel, 1999).

2.2.4.2. Cinética da transferência de massa

Este é um termo relacionado à resistência à transferência de massa do fluido para o sólido, importante porque controla o tempo do ciclo de um processo de adsorção. A cinética de adsorção detalha as resistências oferecidas à transferência de massa na partícula do adsorvente desde a fase líquida externa até as regiões microporosas do adsorvente. Para cada tipo de resistência, há um mecanismo distinto de difusão (Yang, 2003).

2.2.4.3. Regenerabilidade

Todas as aplicações de adsorção confiam na regeneração, de modo que o adsorvente possa operar em seqüências de ciclos, mantendo o desempenho. Isto significa que cada componente adsorvível (adsortivo ou adsorbato) deve ter o processo de adsorção de forma reversível.

A regeneração pode ser realizada por variação térmica, variação de pressão ou química (deslocamento, eluição ou extração crítica), ou, às vezes, pela combinação destes. A regeneração de um adsorvente afeta a manutenção da capacidade original. Frequentemente, a perda da capacidade de trabalho ocorre durante os primeiros ciclos, geralmente seguida por uma deterioração gradual, devida ao envelhecimento, envenenamento, ou outras causas não relacionadas com a regeneração (Knaebel, 1999).

2.2.4.4. Compatibilidade e custos dos materiais adsorventes

A compatibilidade do material adsorvente com os fluidos ou com as condições de processo é fundamental, pois podem existir possíveis ataques físicos e/ou químicos que reduzem a vida útil do adsorvente. Assim, o adsorvente e os grupos de superfície (dependendo do tipo de adsorvente) deveriam ser inertes para o carreador ou o solvente, e não devem reagir irreversivelmente com produtos ou contaminantes (Knaebel, 1999).

O custo do material é uma das mais importantes, pois, através dela, que se realiza o projeto de viabilidade do investimento em um processo de adsorção. Os custos associados com o adsorvente são dependentes de vários fatores, dentre eles: a vazão do líquido a ser tratado, o tipo e a concentração do contaminante, a massa a ser carregada, a concentração do contaminante requerida no efluente, e o custo do adsorvente (Knaebel, 1999).

2.2.4.5. Adsorventes comerciais

Os materiais adsorventes podem ser classificados, quanto ao seu tipo, em adsorventes orgânicos e inorgânicos. O adsorvente orgânico de maior destaque e mais largamente utilizado é o carbono ativado, sendo utilizado em pesquisas de aplicações que vão desde a remoção de contaminantes orgânicos de efluentes industriais até a separação e captura de dióxido de carbono. Os adsorventes inorgânicos são minerais naturais ou sintéticos, que são utilizados em inúmeros processos; dentre seus representantes pode-se destacar as aluminas, argilas, aluminofosfatos e aluminosilicatos.

Os carbonos ativados se caracterizam por terem estruturas porosas e grandes superfícies internas. Podem ser fabricados a partir de madeira, carvão, casca de coco, pneus reciclados, entre outros. Geralmente passam por um processo de ativação que, na maioria dos casos, é realizada por tratamentos com gases oxidantes ou por carbonização da matéria-prima com produtos químicos desidratantes nas condições adequadas para que desenvolvam porosidade. Tal processo produz uma distribuição interna de poros e afeta a superfície do carbono, geralmente, para aumentar sua capacidade de adsorção. Porém, pela variação das condições de ativação, diferenças de superfícies internas podem ser induzidas (Marsh e Rodriguez-Reinoso, 2006).

Áreas superficiais efetivas para estes materiais estão, geralmente, na faixa de 300 m²/g a 1.500 m²/g. Comumente, os carbonos que possuem as maiores áreas superficiais são ditos os melhores, mas nem sempre isso é verdade. Deve-se fazer um estudo de todas as variáveis

relevantes (capacidade, seletividade, dentre outros) para poder ter certeza da sua eficiência em cada processo.

Atualmente, os carbonos ativados têm sido estudados para aplicações de tratamento de água (Phan *et al.*, 2006; Kim e Kang, 2007) e de efluentes para a retirada de compostos orgânicos (Lesage *et al.*, 2007), limpeza de gases emitidos contendo compostos orgânicos voláteis (especialmente solventes que podem ser recuperados) (Kim *et al.*, 2006) ou impregnados para promover maior seletividade em aplicações mais específicas (Laszlo, 2005; Lillo-Ródenas *et al.*, 2005; Guillarduci *et al.*, 2006).

A produção de carbono ativado está muito vinculada à purificação de produtos e à proteção do meio ambiente. Na medida em que as demandas de melhoramentos de produtos requerem processos mais sofisticados, essa classe de materiais apresenta-se útil por ser flexível e ter as mais variadas formas.

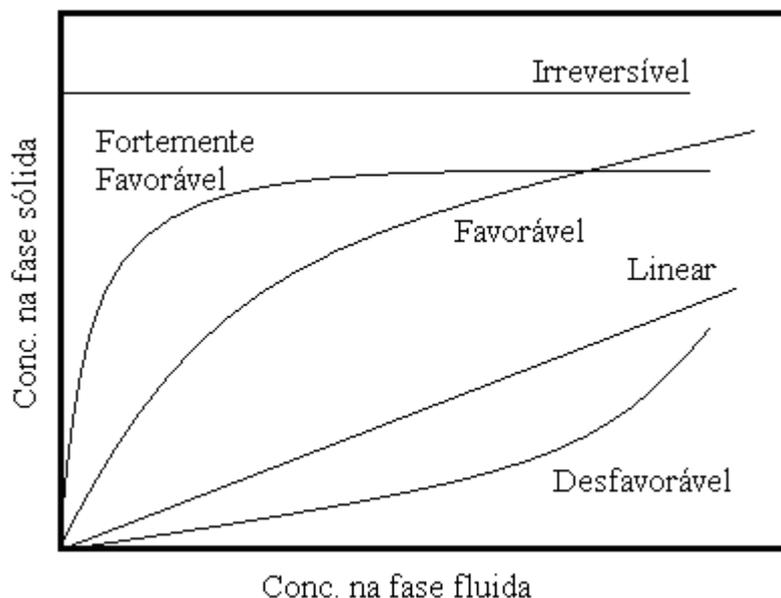
A descoberta dos materiais mesoporosos do tipo MCM-41 (Beck *et al.*, 1992) gerou muita expectativa com relação às suas aplicações na indústria petroquímica, principalmente, no processamento de resíduos pesados. Foi assumido que os aluminossilicatos contendo essa estrutura exibiriam sítios ácidos de forças comparáveis às dos zeolitos. É conhecido que a incorporação de alumínio nas estruturas que contêm somente silício gera sítios ácidos na estrutura (Wong *et al.*, 2004). Porém, independentemente da quantidade de alumínio contido em sua rede cristalina, materiais com a estrutura da MCM-41 mostram somente baixa acidez, que pode ser comparada com a acidez de aluminossilicatos amorfos. Tais materiais são, portanto, promissores para processos que não requeiram uma acidez muito forte (Daems *et al.*, 2006).

2.2.5. Obtenção de dados fundamentais de adsorção

A adsorção de um composto a partir de uma fase para a superfície de outra em um sistema específico conduz a uma distribuição dessa substância entre as fases, que se estabiliza quando o sistema alcança o equilíbrio termodinâmico. A isoterma de adsorção é a curva que relaciona as concentrações desse composto nas fases fluida e sólida (Do, 1998).

Cada tipo de isoterma (Figura 2.6) representa as características de um processo específico de adsorção. As isotermas que são convexas para cima são chamadas favoráveis porque uma carga de adsorbato relativamente alta no sólido pode ser obtida em baixas concentrações do componente na fase fluida. Um caso limite de uma isoterma muito favorável é a adsorção irreversível, em que a quantidade adsorvida é independente da concentração até valores muito baixos. A isoterma que tem parte convexa voltada para baixo é chamada desfavorável porque uma carga de adsorbato relativamente baixa no sólido é obtida (Knaebel, 1999).

Figura 2.6. Ilustração de isotermas de adsorção.



Quando a adsorção ocorre em uma superfície uniforme e a baixas concentrações, onde todas as moléculas são isoladas da sua vizinhança, a isoterma de adsorção pode ser aproximada por uma relação linear, conforme a lei de Henry.

A lei de Henry descreve a fase adsorvida como análoga a uma fase de gás ideal e, desta maneira, corresponde à situação em que a fase está tão diluída que não há competição na superfície dos sítios nem interações significativas entre as moléculas adsorvidas (Ruthven, 1984).

Para correlacionar as concentrações no equilíbrio são utilizados modelos. Várias são as equações encontradas na literatura para o tratamento de dados de equilíbrio, sendo um dos mais utilizados para adsorção monocomponente o modelo de Langmuir (Do, 1998).

O modelo de Langmuir foi originalmente desenvolvido para representar a sorção química, sem sítios distintos de adsorção de gases e vapores em sólidos. Uma das características da isoterma de Langmuir é presumir a formação de uma monocamada e assumir uma aproximação da quantidade limite de adsorção.

Esta teoria assume as seguintes hipóteses:

- o sólido adsorvente possui um número definido de sítios disponíveis para a adsorção de determinadas espécies;
- todos os sítios possuem o mesmo nível de atividade;
- a adsorção em um sítio não influencia os sítios vizinhos;
- cada sítio pode ser ocupado por somente uma molécula da espécie a ser adsorvida, ou seja, a adsorção é limitada a uma monocamada.

Para casos em que a adsorção ocorre em fase líquida, a equação que representa a isoterma de Langmuir é dada pela Equação 2.2.

$$\frac{q^*}{q_m} = \frac{b \cdot C_{eq}}{1 + b \cdot C_{eq}} \quad (2.2)$$

em que: b é a constante da isoterma de Langmuir, relacionada com a energia de adsorção, C_{eq} é a concentração na fase líquida não adsorvida em equilíbrio, q_m é a capacidade máxima de adsorção e q é a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio.

Os parâmetros b e q_m são constantes que apresentam significado físico. O parâmetro b representa a razão entre as taxas de sorção e dessorção. Altos valores de b indicam forte afinidade do sorbato pelos sítios do material adsorvente. O parâmetro q_m representa o número total de sítios disponíveis no material adsorvente. Assim, ambos os parâmetros refletem adequadamente a natureza do material adsorvente e podem ser usados para comparar desempenhos da adsorção. Apesar de todas as limitações, o modelo de Langmuir tem sido muito utilizado nos estudos de adsorção devido à sua simplicidade e conveniência na determinação da capacidade de adsorção.

A isoterma de Langmuir satisfaz à lei de Henry da adsorção (Equação 2.3) indicando ser um modelo termodinamicamente consistente.

$$\lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{q}{C_{eq}} \right) = b \cdot q_m = k_H \quad (2.3)$$

Embora desenvolvido originalmente para a quimissorção, o modelo de Langmuir tem sido largamente utilizado para a adsorção física em sólidos microporosos. Porém, a heterogeneidade energética das superfícies reais pode conduzir a uma discrepância entre a teoria e os resultados experimentais (Do, 1998).

Vários outros modelos podem ser encontrados na literatura. Estes modelos podem ser de natureza semi-empírica, oriundos de derivações de equações de estado ou da termodinâmica estatística. Muitas vezes baseiam-se em suposições bastante particulares, que devem ser consideradas pelo sistema em equilíbrio estudado para que possam ser aplicados com eficácia.

Uma das equações empíricas mais usadas é a de Toth, dado que apresenta um limite finito a altas concentrações e é válida a concentrações baixas. Este modelo assume as seguintes hipóteses:

- formação de uma única camada de adsorção;
- considera a heterogeneidade da superfície do adsorvente;
- admite interação entre as moléculas adsorvidas.

Para casos em que a adsorção ocorre em fase líquida, a equação que representa a isoterma de Toth é dada pela Equação 2.4.

$$\frac{q^*}{q_m} = \frac{C_{eq}}{(b + C_{eq}^\nu)^{1/\nu}} \quad (2.4)$$

O parâmetro ν está relacionado com a heterogeneidade do sistema e quanto mais se desvia da unidade, mais heterogêneo é o sistema. Quando $\nu = 1$, a equação de Toth reduz-se à equação de Langmuir.

2.2.5.1. Métodos de imersão

O método de imersão pode ser realizado usando-se um recipiente adequado, em geral sob agitação, em que uma massa conhecida de sólido é feita contatar com uma solução líquida de massa e composição conhecidas. O recipiente é então acondicionado em um banho termostatizado por tempo suficiente para que o equilíbrio do sistema seja atingido (Cavalcante Jr., 1998). Depois de estabelecido o equilíbrio, amostras da fase líquida são retiradas e

analisadas quanto à concentração, e assim, por um balanço de massa, determina-se a concentração na fase sólida e, conseqüentemente, obtém-se um ponto da isoterma do sistema (Neves, 1995). A precisão deste método depende diretamente da qualidade do método analítico empregado para as medidas de concentração (Cavalcante Jr., 1998).

As características do método de imersão não se aplicam satisfatoriamente às condições de baixas e altas concentrações de adsorvato na fase líquida e pressupõe que o solvente é inerte. A baixas concentrações, quaisquer perturbações na fase líquida podem alterar o equilíbrio na fase adsorvida comprometendo os resultados analíticos. A altas concentrações, as pequenas diferenças entre a concentração inicial e final da solução podem comprometer a precisão no resultado do equilíbrio observado.

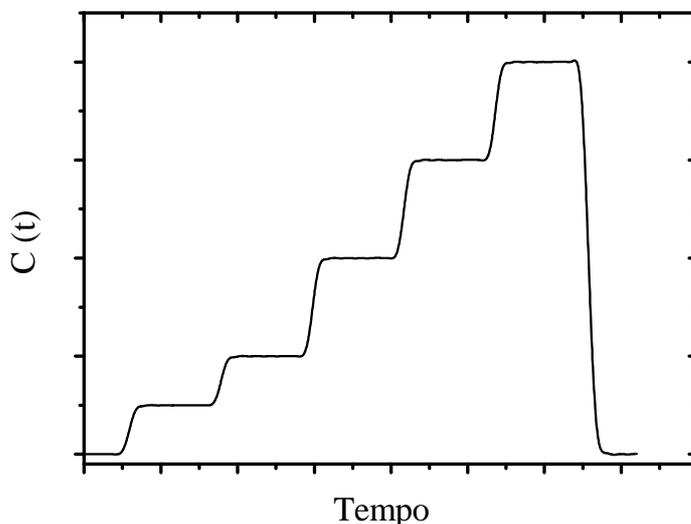
2.2.5.2. Métodos cromatográficos

A medida do equilíbrio de adsorção por métodos cromatográficos pode ser realizada pela determinação do tempo de resposta médio de uma coluna contendo o adsorvente em determinada temperatura, quando submetido a um “pulso” ou a um “degrau” de concentração do sorbato. A concentração do sorbato na saída da coluna, acompanhada ao longo do tempo por um método analítico adequado, fornece a curva-resposta do sistema (Ruthven, 1984).

O método cromatográfico do tipo degrau pode ser realizado pela substituição, em passos sucessivos, do fluxo de alimentação da coluna por soluções do componente estudado com concentrações crescentes (Figura 2.7). Como resultados são obtidas curvas *breakthrough* para cada alimentação realizada. Entre os vários métodos cromatográficos disponíveis para se determinar isotermas de um único componente, este é comumente utilizado devido à sua precisão e relativa simplicidade. Este método tem sido aplicado para determinação de um grande número de isotermas de equilíbrio, em muitos modos de cromatografia (Guiochon *et al.*, 1994).

A área sobre a curva é diretamente proporcional à quantidade de soluto adsorvido na coluna em equilíbrio com a correspondente solução. Se as condições iniciais para uma curva de *breakthrough* forem tais que a coluna está em equilíbrio com uma concentração de alimentação anterior, o tempo de eluição e, conseqüentemente, a quantidade adsorvida deverá ser acrescido da quantidade inicialmente adsorvida. Assim, é sempre necessário determinar o perfil de concentração anterior para calcular a concentração na fase sólida em equilíbrio com a solução de alimentação (Mihlbachler *et al.*, 2002).

Figura 2.7. Ilustração da curva-reposta para uma coluna cromatográfica operada através com degraus sucessivos.



Um balanço de massa (Equação 2.5) para o componente entre o tempo em que a nova solução entra na coluna e quando o novo estágio de equilíbrio é alcançado fornece a quantidade adsorvida do componente na fase sólida em equilíbrio com uma dada concentração de entrada (Guiochon *et al.*, 1994).

$$q_{n+1} = q_n + \frac{C_{n+1}}{M_L} \left[Q \int_{t^{(n)}}^{t^{(n+1)}} \left(1 - \frac{C}{C_{n+1}} \right) dt - V_L \cdot \varepsilon \right] \quad (2.5)$$

em que: q_n e q_{n+1} são as quantidades adsorvidas pela fase sólida após o n -ésimo e o (n -ésimo + 1) passos, quando em equilíbrio com a concentração C_{n+1} .

2.2.6. Dinâmica de adsorção em colunas de leito fixo

O processo de adsorção através de colunas de leito fixo é utilizado industrialmente para purificação de efluentes, recuperação de solutos e separação de componentes de misturas em geral. O processo é geralmente constituído por etapas de saturação ou carga e dessorção ou regeneração. Várias tecnologias podem ser usadas em processos industriais, sendo as principais: adsorção com modulação de pressão (PSA – *Pressure Swing Adsorption*), adsorção com modulação de temperatura (TSA – *Temperature Swing Adsorption*) e leito móvel simulado (SMB – *Simulated Moving Bed*) (Ruthven, 1984).

Os fatores que governam o funcionamento de uma coluna de adsorção podem ser classificados em fatores de equilíbrio e fatores cinéticos (dispersão axial/radial, transferência de massa no filme, transferência de massa intraparticular e transferência de calor) (Rodrigues e Tondeur, 1981).

A operação de adsorção em leito fixo pode ser prevista utilizando-se ferramentas de modelagem e simulação. Um modelo geral da adsorção em leito fixo utiliza:

- i) equações de conservação (massa, energia, quantidade de movimento);
- ii) leis de equilíbrio de adsorção na interface fluido/sólido;
- iii) leis cinéticas de transporte (massa/calor) e/ou reação;
- iv) condições iniciais e de contorno.

Várias características da dinâmica de adsorção em colunas de leito fixo tornam a modelagem e a simulação particularmente difíceis. Estas incluem as não linearidades nas isotermas de equilíbrio de adsorção, efeitos de interferência devido à competição do soluto por sítios adsorventes, resistências à transferência de massa entre a fase fluida e a fase sólida e o fenômeno de dispersão fluidodinâmica (Kaczmarski, 1997). A interação destes efeitos produz frentes de concentração com certo grau de inclinação, as quais se movem ao longo da coluna durante o processo de adsorção.

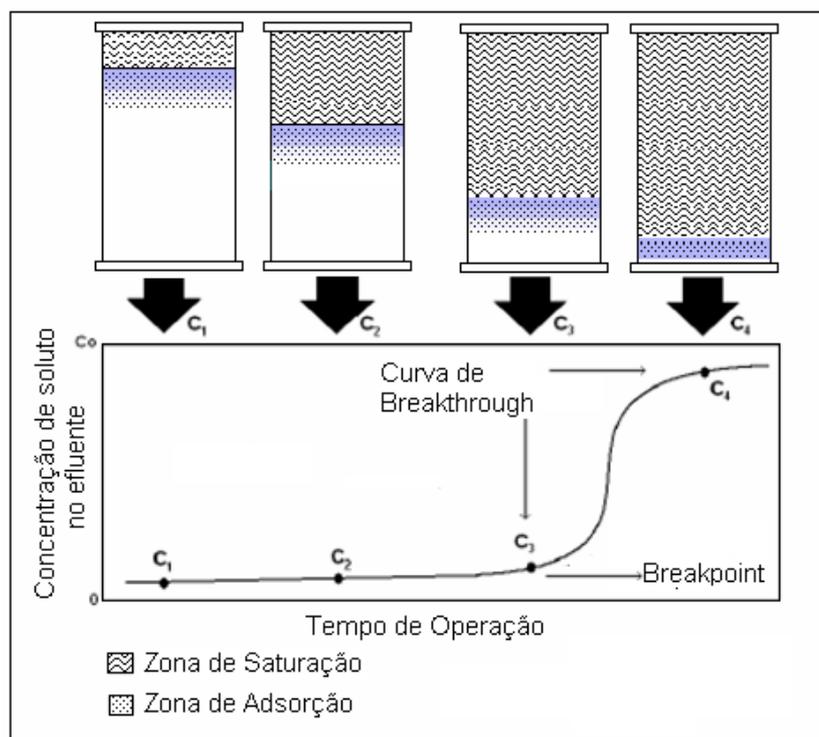
2.2.6.1. Curvas de breakthrough

Uma coluna de leito fixo, a nível operacional, possui um tempo de trabalho determinado pela sua capacidade de adsorção, de tal forma que a saída do efluente tenha os níveis permitidos de concentração. Este tempo de trabalho pode ser determinado através dos dados das curvas de *breakthrough* ou curva de ruptura, segundo a Figura 2.8.

Uma curva de *breakthrough* tem quatro pontos importantes, conforme observado na Figura 2.8, e conforme descrito a seguir.

O primeiro em que os adsorbatos contidos em uma solução, que passam através de um leito empacotado, entram em contato com os adsorventes no topo da coluna e são adsorvidos rapidamente, e aos poucos os que ainda ficaram no líquido vão sendo removidos pelos adsorventes das próximas regiões do leito. Neste intervalo de tempo, o efluente na saída é praticamente isento do adsorbato (C_1).

Figura 2.8. Ilustração de uma curva de *breakthrough*.



Quando a parte superior do leito está praticamente saturada, o volume de adsorção tem lugar sobre uma estreita zona denominada zona de transferência de massa, na qual a concentração é alterada mais rapidamente. Conforme continua o fluxo, o comprimento da zona de transferência de massa se movimenta no sentido do fluxo, a uma taxa usualmente menor do que a velocidade linear do líquido através do leito. Em um tempo qualquer, parte do leito está saturada com o adsorbato, porém a concentração do efluente (C_2) na saída é ainda muito baixa.

No ponto (C_3), a zona de transferência de massa chega próximo ao fundo do leito e a concentração do adsorbato na saída da coluna tem um valor considerável. Diz-se que o sorbato atingiu o ponto de ruptura (*breakpoint*), a partir do qual, a concentração do mesmo no efluente aumenta rapidamente porque a zona de transferência de massa chegou ao fundo da coluna e no ponto (C_4) praticamente atinge o valor da concentração inicial. No ponto (C_4) a

coluna está praticamente saturada com o adsorbato. Pouca adsorção acontece com a continuidade do fluxo de líquido através da coluna e, para propósitos práticos, atinge-se o equilíbrio.

O tempo no qual a inflexão da curva de *breakthrough* aparece e a sua forma são influenciados pelo método de operação do leito fixo. A taxa de remoção, o mecanismo do processo de adsorção, a velocidade do fluido, a concentração inicial de adsorbato, o comprimento e o diâmetro do leito têm influência na curva de ruptura. O tempo para atingir o *breakpoint* geralmente aumenta com a ampliação do leito, a redução do tamanho de partículas do adsorvente, a redução da vazão através do leito ou a redução da concentração inicial do sorbato.

Para o projeto de uma unidade de adsorção, é necessária a verificação do comportamento do adsorvente quando em contato com o fluxo de fluido para avaliar o efeito da perda de carga, dispersão e difusão (Cavalcante, 1998).

2.2.6.2. Efeitos hidrodinâmicos e difusivos

As principais variáveis que descrevem o comportamento hidrodinâmico do escoamento em um leito de adsorvente são a perda de carga e a dispersão axial.

Os fatores importantes que influenciam a perda de carga são: o tamanho da partícula adsorvente, a velocidade e a viscosidade do fluido e as dimensões dos leitos. Esses parâmetros são imprescindíveis para a determinação das características hidráulicas do sistema, que implica em um projeto adequado ao sistema de escoamento do fluido de interesse. Isso também é um ponto importante para a economia e viabilidade do processo.

Várias correlações foram propostas para representar a perda de carga em sistemas de leito fixo. Uma das mais utilizadas para esse tipo de sistema é proposta por Ergun, como representado na Equação 2.6.

$$\Delta p = \rho_f (\varepsilon v_i)^2 \left(\frac{L}{2R_p} \right) f \quad (2.6)$$

em que: Δp é a perda de carga, ρ_f é a densidade do fluido, ε é a porosidade do leito, v_i é a velocidade intersticial, L é o comprimento da coluna, R_p é o raio da partícula adsorvente e f é o fator de atrito, representado pela Equação 2.7.

$$f = \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^2} \right) \left[\frac{150(1 - \varepsilon)}{\text{Re}} \right] + 1,75 \quad (2.7)$$

em que: Re é o número de Reynolds baseado no diâmetro da partícula e na velocidade superficial.

Além da perda de carga, outro fenômeno importante a ser estudado é a dispersão do escoamento ao longo do leito, cuja representação é feita pelo parâmetro chamado dispersão axial. Ela ocorre devido à contribuição de dois mecanismos: difusão molecular e mistura turbulenta devido à separação e recombinação dos fluxos ao redor das partículas do adsorvente.

A dispersão axial pode ser escrita em função do número de Peclet (Pe), como apresentado na [Equação 2.8](#).

$$\frac{1}{Pe} = \frac{D_L}{2vR_p} = \gamma_1 \frac{D_m}{2vR_p} + \gamma_2 \quad (2.8)$$

em que: γ_1 e γ_2 são constantes que representam a dependência da porosidade do leito e a turbulência do sistema respectivamente.

As difusividades efetivas são constituídas de conjuntos de propriedades. O primeiro representa o efeito cinético intrínseco do sistema, ao qual é conhecida como difusividade intrínseca ou corrigida, enquanto o segundo representa a própria relação de equilíbrio do sistema, configurando um efeito termodinâmico na cinética da difusão. As difusividades efetivas e corrigidas estão relacionadas conforme a equação de Darken ([Ruthven, 1991; Karger e Ruthven, 1992](#)).

$$D_s = -D_{s0} \left(\frac{d \ln c}{d \ln q} \right) \quad (2.9)$$

em que: D_s é a difusividade superficial efetiva (cm^2/min), D_{s0} é a difusividade superficial corrigida (cm^2/min), c é a concentração do adsorbato na fase fluida e q é a concentração do adsorbato na fase sólida em equilíbrio.

Se a relação de equilíbrio for linear, então as difusividades efetivas e intrínsecas tornam-se idênticas. O equilíbrio linear é uma aproximação razoável em sistemas diluídos nos quais se pode esperar interações negligenciáveis entre as moléculas que se difundem, levando a uma difusividade independente da concentração. Portanto, a difusividade pode ser considerada independente da concentração somente para sistemas com equilíbrio linear. Em termos gerais, a difusividade efetiva depende da concentração, por exemplo, se o equilíbrio obedecer ao modelo de Langmuir, então o termo referente ao equilíbrio pode obtido pela [Equação 2.10](#).

$$\frac{d \ln c}{d \ln q} = \frac{1}{1 - \frac{q^*}{q_m}} \quad (2.10)$$

Desta forma, a difusividade corrigida pode ser calculada utilizando a Equação 2.11.

$$D_{s0} = D_s \left(1 - \frac{q^*}{q_m} \right) \quad (2.11)$$

Espera-se, portanto, um rápido aumento na região de saturação (Ruthven, 1991). Geralmente, a dependência da difusividade corrigida com a concentração é mais fraca do que a do fator de correção termodinâmico. Portanto, a consideração da difusividade corrigida constante é uma aproximação aceitável em muitos sistemas (Ruthven, 1991; Cavalcante Jr., 1998).

2.2.7. Revisão sobre adsorção de hidrocarbonetos poliaromáticos

Existem muitos estudos sobre remoção de compostos aromáticos por adsorção, mas grande parte são processos em fase gasosa ou com baixa concentração do adsorvato (Mastral *et al.*, 2002; Mastral *et al.*, 2003; Lee *et al.*, 2004). Muitos trabalhos têm apresentado resultados fundamentais de cinética e equilíbrio de adsorção de compostos aromáticos em fase aquosa, utilizando principalmente carbonos ativados, seja para processos de tratamento de efluentes ou de purificação (Ania *et al.*, 2007; Chang *et al.*, 2004). Pesquisas têm sido realizadas para estudar a adsorção de compostos orgânicos diluídos em soluções aquosa utilizando carbonos ativados, em especial, a separação de fenol e outros monoaromáticos relacionados, visto a sua importância industrial e ambiental (Terzyk, 2003; Moreno-Castilla *et al.*, 1995; Ania *et al.*, 2004).

A utilização de carbonos ativados para remoção de naftaleno de solução aquosa a concentrações nas quais são geralmente encontradas em efluentes de fornos de coque foi estudada por Ania *et al.* (2007). O trabalho mostrou a capacidade de adsorção de diferentes carbonos dependendo não apenas das características texturais, mas também das funcionalidades dos materiais com a superfície quimicamente modificada para remoção em meio aquoso. Para as medidas de adsorção de naftaleno em meio aquoso, foram preparadas soluções com os materiais adsorventes em batelada, com controle de agitação e temperatura.

Furuya *et al.* (2005) estudaram a sorção em fase orgânica (Isoctano como solvente) de Naftaleno e Benzotiofeno, respectivamente. Cinco amostras diferentes de sílica-gel e dois zeólitos com alto teor de sílica (HSZ), usando ligantes diferentes de sílica e alumina, foram

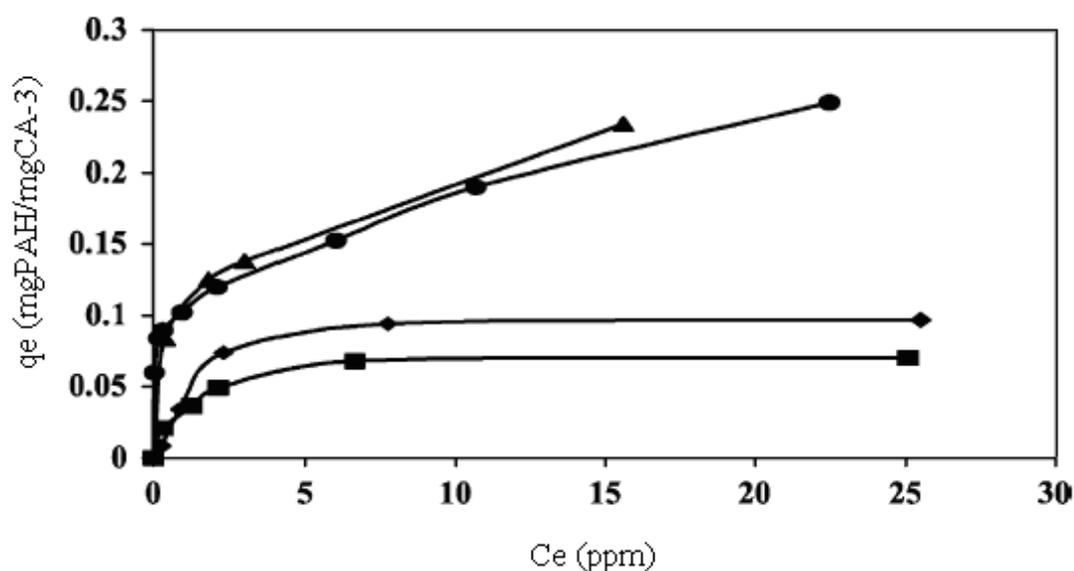
empregados como adsorventes. As peneiras HSZ apresentaram uma capacidade de adsorção praticamente idêntica para os dois adsorbatos, com valores superiores a 2,5 mmol/g, enquanto para as sílicas-gel as capacidades variaram entre 2,0 e 2,6 mmol/g.

A adsorção de compostos poliaromáticos com mais de dois anéis aromáticos foi estudada por Mastral *et al.* (2002) e Mastral *et al.* (2003). Neste trabalho, foi avaliada a capacidade de adsorção com 16 tipos de carbonos ativados para adsorver 4 tipos de aromáticos (Acenafteno, Fenatreno, Fluoreno e Antraceno). Os experimentos foram executados em leitos com 11 cm de comprimento, preenchidos com 15 a 50 mg do adsorvente (100-200 μm de diâmetro). Para quantificação dos poliaromáticos, foi utilizado um detector de ionização de chamas (FID), conforme metodologia descrita em Garcia *et al.* (2004).

Na Figura 2.9, são apresentados os dados experimentais de equilíbrio de Mastral *et al.*, (2002) para os quatro poliaromáticos com o carbono ativado estudado. Foi calculada a capacidade de adsorção para todos os carbonos e avaliadas as propriedades texturais com os resultados obtidos. As conclusões principais alcançadas foram que o volume de microporos é o parâmetro determinante para a remoção de aromáticos e a adsorção de aromáticos com três anéis é inversamente proporcional à volatilidade (o menos volátil tem a mais alta capacidade de adsorção).

Figura 2.9. Dados experimentais de adsorção dos quatro poliaromáticos

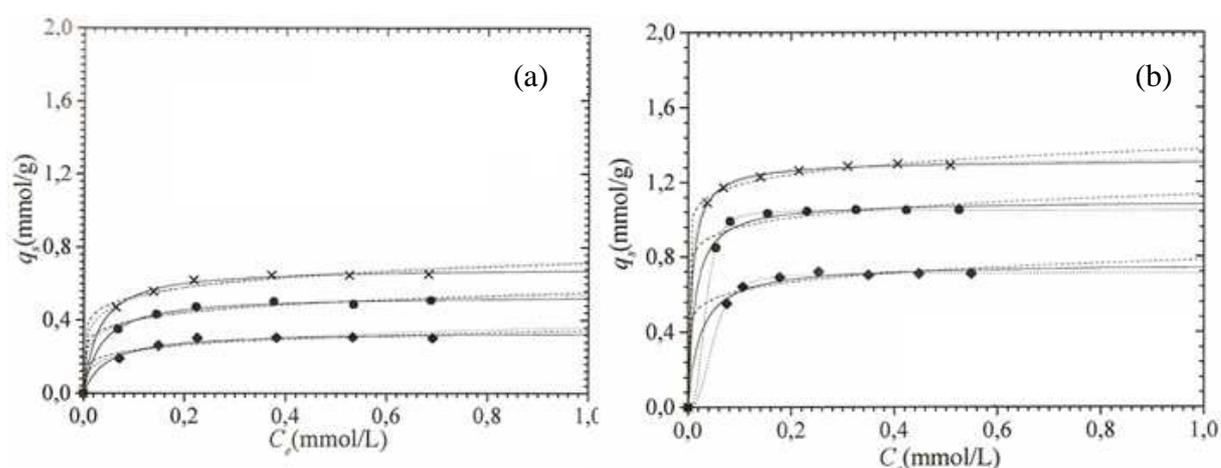
(■) Acenaftileno, (◆) Floureno, (●) Fenatreno e (▲) Antraceno, com carbono ativado estudado a $T = 150^\circ\text{C}$ (Mastral *et al.*, 2002).



Experimentos de síntese e testes de adsorção de aromáticos também foram realizados para materiais zeolíticos modificados com surfactantes (Lemic *et al.*, 2007) e com aminas e preparados a partir do ZSM-5 (Ghiaci *et al.*, 2004), para comparar a capacidade de remoção de benzeno, tolueno e fenol de solução aquosa com os materiais mesoporosos MCM-41. A capacidade de adsorção dos aromáticos sobre o MCM-41 foi maior do que sobre os três zeolitos modificados. Entretanto, Ghiaci *et al.*, (2004) ressaltam que para aplicação industrial, zeolito modificado é muito atraente devido à facilidade de preparação e à baixa energia requerida para separação. E o custo do zeolito modificado em comparação ao dos materiais MCM-41 é menor. Desta forma, para aplicações específicas, podem ser utilizados materiais desta natureza (Ghiaci *et al.*, 2004).

Araújo (2008) também trabalhou com materiais da família MCM para estudar a adsorção de compostos aromáticos (naftaleno, antraceno e pireno). Foram determinadas as propriedades texturais e várias outras propriedades referentes à química superficial dos materiais. Os testes de adsorção foram realizados em batelada com agitação a três diferentes temperaturas (25, 40 e 60°C). Na Figura 2.10 são mostrados os dados experimentais e as isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips ajustadas. Os resultados dos ajustes aos dados monocomponentes apresentaram erros inferiores a 3,5%.

Figura 2.10. Isotermas de adsorção de naftaleno (a) e pireno (b) sobre MCM-41 a diferentes temperaturas. Dados experimentais (×) 25°, (•) 40°C e (♦) 60°C, e modelos da isoterma segundo (—) Langmuir, (---) Freundlich, (.....) Sips (Araújo, 2008).



Outros estudos de separação de compostos aromáticos utilizando testes de adsorção em leito fixo também são encontrados na literatura. Chern *et al.* (2002) estudaram a adsorção de nitrofenol em carbonos ativados granulares realizando experimentos com solução aquosa,

em que foram determinadas as curvas de *breakthrough* com colunas de 3 e 6 cm, e com vazões de 21,6 e 86,4 mL/h. O sistema estudado não apresentou diferenças significativas na capacidade de adsorção total quando avaliado em diferentes vazões. O procedimento *constant-pattern* foi utilizado para desenvolver equações explícitas para curvas de *breakthrough* utilizando-se os modelos de Freundlich e Langmuir obtidos a partir das isotermas de equilíbrio. O comportamento foi representado melhor pelo modelo de Freundlich, que, apesar de não ter consistência termodinâmica, foi capaz de prever melhor os dados de equilíbrio para a região de concentração estudada. Kawasaki *et al.* (2004) também estudaram o comportamento da dinâmica de adsorção em leito fixo para avaliar carbonos ativados produzidos a partir da casca de coco, para adsorção monocomponente de aromáticos (benzeno, tolueno e xileno), utilizando experimentos de saturação do leito.

Muitos outros trabalhos são encontrados na literatura, envolvendo desde desenvolvimentos de novas formas de medir a quantidade dos aromáticos a baixas concentrações (Mastral *et al.*, 2003), estudos fundamentais de difusão de fenatreno e pireno em carbonos ativados (Anh *et al.*, 2005), adsorção competitiva de poliaromáticos em nanotubos de carbono e trabalhos sobre a dinâmica da adsorção visando aplicação industrial de remoção de aromáticos em leito fixo utilizando carbonos ativados (Namane e Hellal, 2006).

2.3. Estudos de propriedades dos produtos bioderivados

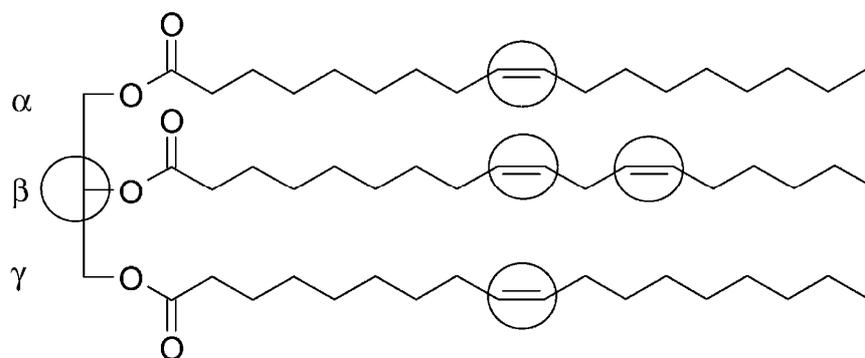
2.3.1. Relevância dos biocombustíveis e biolubrificantes

O termo biocombustível se refere a combustíveis líquidos ou gasosos utilizados no setor de transporte que são basicamente produzidos a partir da biomassa. O setor de transporte é o principal consumidor de combustíveis de petróleo, tais como óleo diesel, gasolina, gás liquefeito de petróleo (GLP) e gás natural comprimido (GNC). Devido às tendências de elevação do preço do petróleo no mercado e ao crescente número de veículos consumidores, programas de pesquisa e incentivos governamentais, como é o caso do biodiesel no Brasil, são necessários para conseguir suprir toda a demanda no futuro.

O biodiesel é uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos provenientes do processo de transesterificação de um óleo vegetal na presença de um catalisador (ácido ou base). A reação de transesterificação é potencialmente a maneira menos onerosa para transformar as longas cadeias de estruturas ramificadas dos óleos vegetais em moléculas menores, semelhantes às do diesel mineral (Knothe *et al.*, 2005; Demirbas, 2008; Demirbas, 2009).

Um dos principais contrapontos enfrentados pelo biodiesel é sua susceptibilidade à oxidação. A razão da baixa estabilidade oxidativa advém principalmente da composição e das propriedades dos óleos vegetais que foram utilizados como matéria-prima (Knothe e Dunn, 2003; Mittelbach e Remschmidt, 2004; Knothe *et al.*, 2005). Na Figura 2.11 está ilustrada uma molécula hipotética de um óleo vegetal com destaque dos pontos críticos para estabilidade térmica e oxidativa.

Figura 2.11. Éster de glicerina de diferentes ácidos graxos de óleos vegetais, com destaque dos pontos críticos: grupo " β -CH" e insaturações (Wagner *et al.*, 2001).

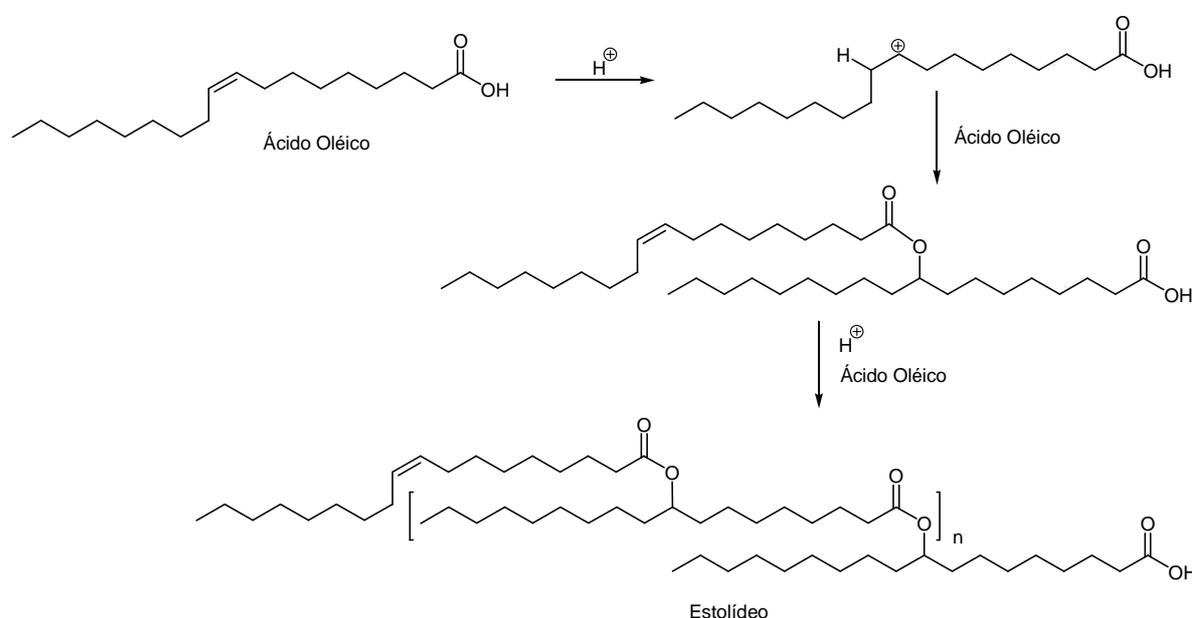


As insaturações são obstáculos para várias aplicações, pois são especialmente reativas e o átomo β -hidrogênio pode ser facilmente eliminado da estrutura molecular, levando à clivagem dos ésteres (Wagner *et al.*, 2001).

Os biolubrificantes são formulações produzidas a partir de óleos vegetais, juntamente com os aditivos correspondentes (Wagner *et al.*, 2001; Bokade *et al.*, 2007). As primeiras metodologias descritas para obtenção de biolubrificantes a partir de óleos vegetais foram baseadas na oligomerização de ácidos graxos insaturados, na presença de ácidos inorgânicos.

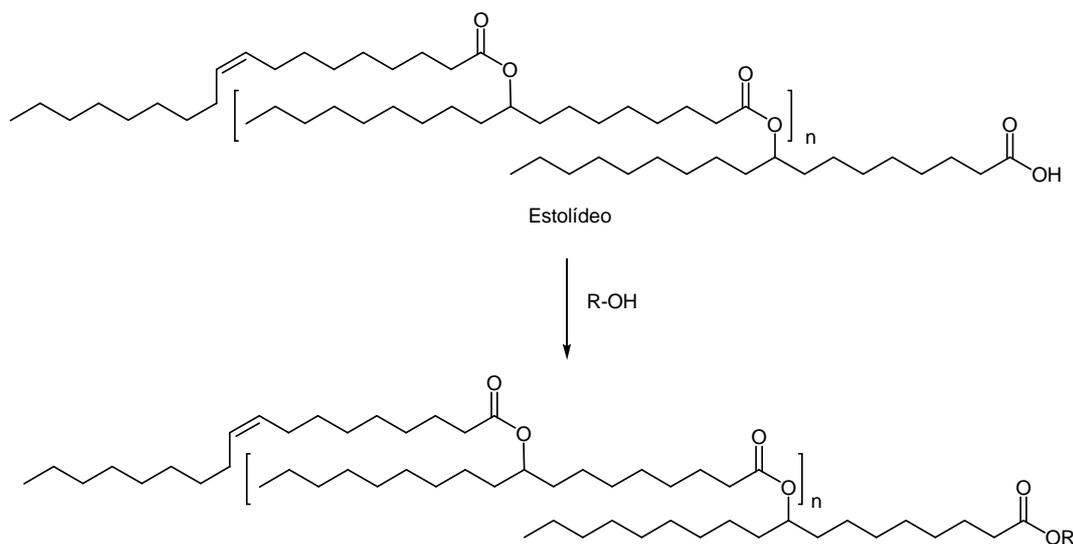
O ácido graxo mais usado nesse processo é o ácido oléico (Isbell *et al.*, 1994; Isbell *et al.*, 1997; Cermak e Isbell, 2001; Wagner *et al.*, 2001). Na Figura 2.12 está apresentado o mecanismo da reação de oligomerização. A extensão da oligomerização, definida pela letra “*n*” na Figura 2.12, depende da natureza do ácido utilizado.

Figura 2.12. Mecanismo de oligomerização do ácido oléico (Isbell *et al.*, 1997).

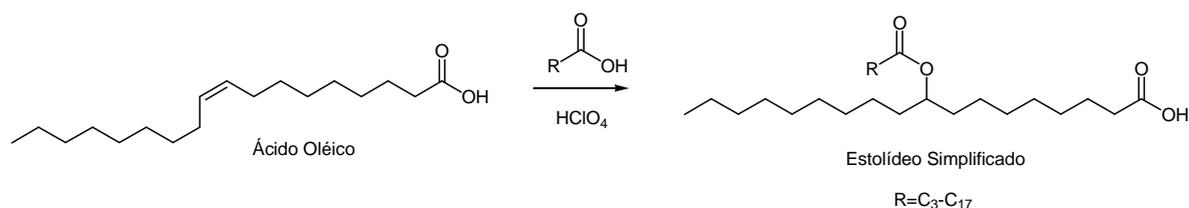


Somente ácidos fortes, como o ácido sulfúrico (65% de rendimento, $n = 0-3$) e o ácido perclórico (76% de rendimento, $n = 0-10$) promovem a referida reação com eficiência, assim mesmo, somente quando os ácidos estão presentes em grande quantidade no meio reacional, atuando quase como solventes. Por exemplo, para cada 100 g de ácido oléico, são necessários 51 g de ácido perclórico. Finalmente, os biolubrificantes podem ser obtidos pela esterificação dos estolídeos, conforme mostrado na Figura 2.13. Em resumo, pode-se afirmar que a produção industrial de biolubrificantes através da rota citada é inviável.

Uma versão simplificada para a síntese de biolubrificantes foi desenvolvida por Cermak e Isbell (2002). Nesta, o ácido oléico é condensado com um ácido carboxílico de cadeia saturada (cadeias de 4 até 18 átomos de carbono). Como não se trata de uma oligomerização, chamou-se o citado processo de condensação de “encapamento”.

Figura 2.13. Esterificação dos estolídeos (Isbell *et al.*, 1997).

Na reação de encapamento, apenas uma molécula de ácido se adiciona ao ácido oléico, desta forma, uma quantidade menor de ácido mineral pode ser empregada (uma relação estequiométrica de 0,4 mols para cada mol de ácido oléico). Com a utilização do ácido perclórico para promover as reações (Figura 2.14), os rendimentos otimizados ainda foram relativamente baixos, variando de 33 a 65% (Cermak e Isbell, 2002).

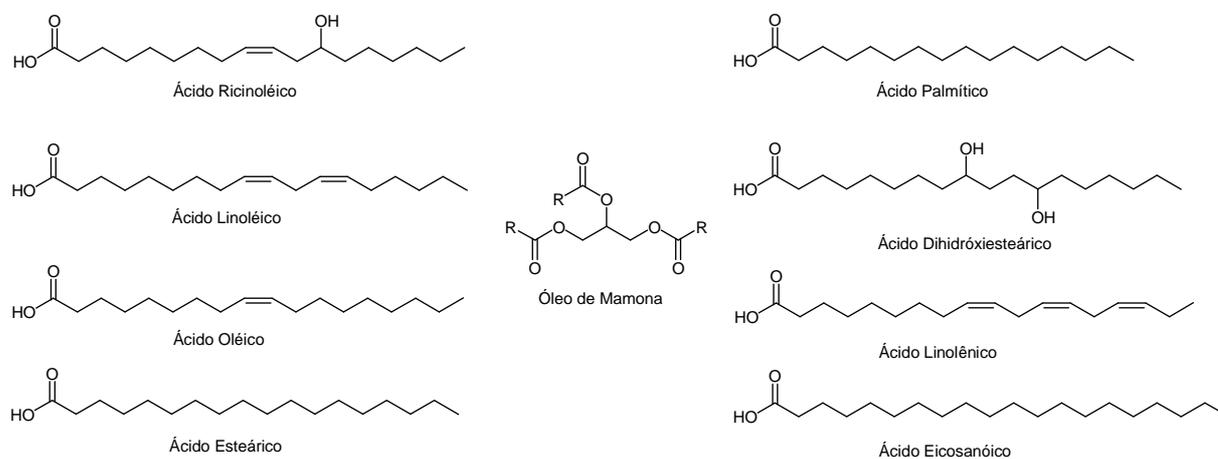
Figura 2.14. Versão simplificada da síntese de biolubrificantes (Cermak e Isbell, 2002).

Recentemente surgiram vários trabalhos com diferentes rotas utilizando a esterificação e a transesterificação com alcoóis de cadeias longas e ramificadas (Isbell *et al.*, 2006; Bokade e Yadav, 2007), com reações de epoxidação (Erhan *et al.*, 2008; Campanella *et al.*, 2010; Salih *et al.*, 2010 Salimon *et al.*, 2012) e com catalisadores heterogêneos e enzimas (Chen *et al.*, 2008; Akerman *et al.*, 2011), para obtenção de lubrificantes biodegradáveis a partir de ácidos graxos de diferentes óleos vegetais.

2.3.2. Óleo de mamona como fonte de bioderivados

O óleo de mamona é extraído pela prensagem das sementes, sendo um triglicerídeo cujo componente graxo principal é o ácido ricinoléico (85-90%), o qual confere ao óleo suas características singulares, possibilitando ampla gama de utilização industrial, tornando a cultura importante potencial econômico e estratégico para a região Nordeste do Brasil. Há também a presença, na ordem de 10-15%, dos ácidos linoléico, oléico, esteárico, palmítico, dihidroxiesteárico, linolênico e eicosanoico (Scholz e Silva, 2008). A estrutura do óleo de mamona está ilustrada na Figura 2.15.

Figura 2.15. Ilustração dos principais componentes do óleo de mamona (*Ricinus communis*).

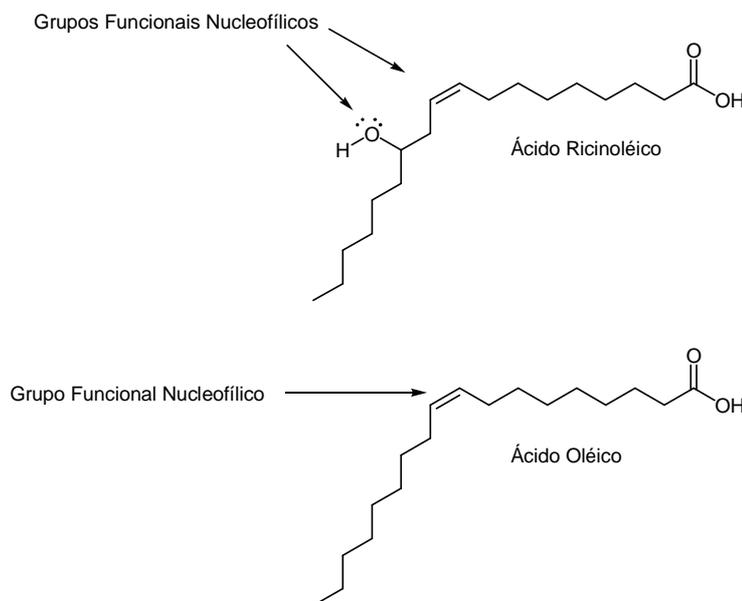


Pode-se afirmar que, em se tratando de um material de origem vegetal, encontrar um componente com teor tão alto quanto 85% (no caso, o ácido ricinoléico) é um fato digno de destaque. O ácido ricinoléico é um hidróxi-ácido, de 18 átomos de carbono, contendo uma insaturação, de configuração *cis*, nos carbonos 9 e 10. Em termos estruturais, o mesmo é muito similar ao ácido oléico que, como já citado, é matéria-prima principal para a preparação de biolubrificantes.

A rota sintética de biolubrificantes apresentada por Cermak e Isbell (2002) implica no encapamento do ácido oléico com ácidos carboxílicos saturados, promovido pelo ácido perclórico. O mecanismo da reação envolve uma adição eletrofílica à dupla-ligação do ácido oléico. Tal processo é difícil e, por isso, os rendimentos dos respectivos ésteres foram relativamente baixos.

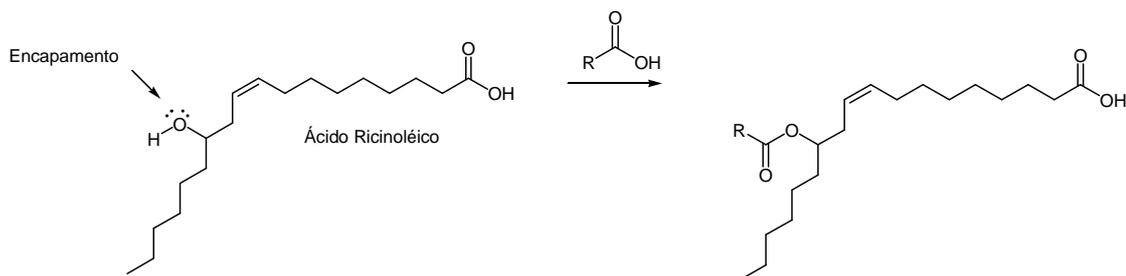
Analisando a estrutura do ácido ricinoléico, pode ser visto que o mesmo possui grupos funcionais nucleofílicos mais reativos do que a dupla ligação do ácido oléico. Esta comparação pode ser vista na [Figura 2.16](#).

Figura 2.16. Comparação estrutural entre o ácido ricinoléico e o ácido oléico.



O grupo hidroxila pode servir como ponto reacional de encapamento, e tal processo seria muito mais simples e eficiente de ser efetuado, já que se trataria de uma reação convencional de esterificação, conforme ilustrado na [Figura 2.17](#).

Figura 2.17. Reação de encapamento do ácido ricinoléico.



2.3.3. Estabilidade oxidativa de bioderivados

A estabilidade oxidativa dos bioderivados está intrinsecamente ligada à composição e estrutura dos mesmos. Vários melhoramentos podem ser efetuados a fim de elevar a resistência oxidativa destes produtos, como por exemplo, a modificação química e a mistura com produtos antioxidantes.

Os bioderivados são ésteres obtidos por meio de modificações de óleos vegetais. Os óleos vegetais são triglicerídeos formados por compostos saturados, monoinsaturados e poli-insaturados. Com relação às insaturações, tem sido relatado que a suscetibilidade à oxidação dos derivados de óleos vegetais aumenta com o número de ligações duplas encontrados em sua composição e suas configurações (Knothe e Dunn, 2003).

A oxidação ocorre pelo contato com o ar, luz, calor e pró-oxidantes (metais e hidroperóxidos) e os componentes são decompostos em ácidos, aldeídos, cetonas e alcoóis. Espécies poliméricas podem também se formar em decorrência da oxidação (que alguns deles podem até aumentar ainda mais a oxidação), aumentando assim os valores de várias propriedades dos bioderivados, como o índice de acidez, índice de peróxidos, viscosidade, índice de iodo e teor de polímero (Mittelbach e Remschmidt, 2004).

No caso da aplicação do biodiesel, as modificações dos produtos devido à oxidação podem causar entupimentos nos filtros de combustível e depósitos nos sistemas de injeção, bem como a presença de hidroperóxidos e alta acidez podem provocar corrosão no sistema de combustível. Por essas e outras razões, a oxidação pode reduzir o desempenho do motor (Monyem e Van Gerpen, 2001).

Devido à introdução do biodiesel no mercado como um combustível comercial, várias políticas foram estabelecidas pelos governos na Europa, nos Estados Unidos e no Brasil, para especificação da qualidade do biodiesel e suas misturas com óleo diesel mineral, comumente chamadas de Bx em que x é percentual de biodiesel na mistura. Em termos de estabilidade oxidativa, a norma europeia (EN 14112) indica a avaliação da estabilidade à oxidação pelo período de indução, usando-se o método Rancimat. Neste teste, uma amostra de biodiesel é oxidada a 110 °C sob fluxo de ar constante e os produtos voláteis são avaliados em uma célula de medição com água destilada. Dentro da célula, a condutividade é constantemente monitorada e o tempo necessário para que ocorra um forte aumento da condutividade pela geração de produtos voláteis de oxidação é nomeado de período de indução. Os métodos ASTM D6751 e Cd 12b-92, da *American Oil Chemists' Society* (AOCS), são essencialmente semelhantes ao método Rancimat.

Estudos da estabilidade à oxidação de vários tipos de biodiesel foram realizados recentemente. A maioria deles usa as técnicas automatizadas Rancimat e método AOCS. Os estudos são mais comumente relacionados com ésteres metílicos do óleo de soja e palma (Ferrari *et al.*, 2005; Liang *et al.*, 2006; Domingos *et al.*, 2007; Park *et al.*, 2008). Em alguns estudos outros métodos como termogravimetria (TGA) e calorimetria exploratória diferencial pressurizada (PDSC) foram utilizadas para avaliar a resistência à oxidação de amostras de biodiesel (Dunn, 2002; Dunn, 2006).

Em geral, a oxidação de derivados de óleos vegetais é iniciada com a formação de radicais livres. Essas espécies químicas podem ser facilmente formadas com a remoção de um átomo de hidrogênio de um grupo metileno ligado ao carbono da dupla ligação. A força de uma ligação carbono-hidrogênio próxima a uma ligação dupla carbono-carbono é reduzida, facilitando a remoção do hidrogênio. Os radicais livres rapidamente reagem com o oxigênio para formar o radical de peróxido. Em seguida, esse último radical pode atacar outra molécula para remover um átomo de hidrogênio e formar um hidroperóxido e um outro radical livre, propagando o processo de oxidação (Fox e Stachowiak, 2007).

Os hidroperóxidos, uma vez formados, podem se desmembrar para produzir mais radicais livres. Essa etapa de ramificação conduz à propagação de radicais e hidroperóxidos e, em algum momento, os peróxidos se tornam instáveis e se decompõem em compostos secundários de oxidação voláteis e não-voláteis. Eles também podem conduzir a reações poliméricas, levando à formação de depósitos. A sequência dos estágios do processo de oxidação de derivados de óleos vegetais está apresentada na Tabela 2.4 (Mittelbach e Remschmidt, 2004; Fox e Stachowiak, 2007).

O processo de oxidação pode ser mais complexo do que o apresentado acima, devido a uma série de condições, tais como a exposição a raios ultravioletas, temperatura e pressão, a presença de oxigênio, ou de outros compostos tais como, antioxidantes, agentes quelantes e metais. Os metais, por exemplo, atuam como catalisadores acelerando a reação de oxidação degradando os bioderivados e produzindo radicais livres (Mittelbach e Remschmidt, 2004; Fox e Stachowiak, 2007).

Tabela 2.4. Estágios e reações de oxidação.

Estágio	Reações
Início	$RH \rightarrow R\cdot + H\cdot$
Propagação	$R\cdot + O_2 \rightarrow ROO\cdot$ $ROO\cdot + RH \rightarrow ROOH + R\cdot$
Ramificação	$ROOH \rightarrow RO\cdot + \cdot OH$ $RO\cdot + RH + O_2 \rightarrow ROH + ROO\cdot$ $\cdot OH + RH + O_2 \rightarrow HO + ROO\cdot$
Terminação	$ROO\cdot + ROO\cdot \rightarrow ROOH + O_2$ $ROO\cdot + R\cdot \rightarrow ROOH$ $R\cdot + R\cdot \rightarrow R-R$
Decomposição do peróxido	$ROOH \rightarrow$ vários compostos de baixo peso molecular
Polimerização	$ROOH \rightarrow$ vários compostos de alto peso molecular

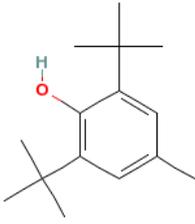
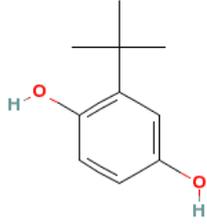
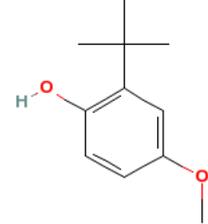
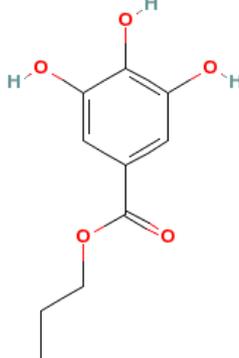
A estabilidade oxidativa dos derivados de óleos vegetais pode ser melhorada através da seleção de espécies que ocasionam a redução de ácidos graxos insaturados no óleo. Essa redução de insaturações pode ser efetuada através de modificações na estrutura do óleo como reações de interesterificação, hidrogenação e epoxidação. Entretanto após ou sem essas modificações, a estabilidade pode ser incrementada com a adição de antioxidantes (Mittelbach e Remschmidt, 2004).

2.3.4. Aditivos antioxidantes

Os aditivos antioxidantes e estabilizadores são frequentemente adicionados aos bioderivados para inibir a degradação dos produtos e prolongar o tempo de armazenamento. A função dos antioxidantes é retardar a oxidação. Há duas principais classes de antioxidantes: os removedores de radicais e os decompositores de peróxidos. Na primeira classe, os antioxidantes reagem com os radicais para formar compostos estáveis e prevenir a propagação das reações de oxidação. Os mais utilizados antioxidantes são o BHA (butil hidroxianosil), o BHT (butil hidroxitolueno), o TBHQ (terc-butil-hidroquinona) e o PG (propil galato), na Tabela 2.5 são apresentadas as estruturas e nomenclaturas conforme a IUPAC. Quanto à outra

classe de antioxidantes, estes reagem e decompõem o hidroperóxido. Enquanto que a decomposição normal do hidroperóxido gera mais radicais livres que propagam o processo de oxidação, a decomposição do hidroperóxido via antioxidante decompositor gera compostos estáveis limitando a oxidação (Knothe e Dunn, 2003; Mittelbach e Schober, 2003; Ferrari *et al.*, 2005; Liang *et al.*, 2006; Domingos *et al.*, 2007; Park *et al.*, 2008).

Tabela 2.5. Identificação estrutural dos principais antioxidantes.

<i>Antioxidantes</i>	<i>DBPC</i>	<i>TBHQ</i>	<i>BHA</i>	<i>PG</i>
Estruturas				
Massa molar (g/mol)	220,3	166,2	180,2	212,1
Nomenclaturas IUPAC	2,6-ditert-butil-4-metilfenol	2-terbutilbenzeno-1,4-diol	2-ter-butil-4-metoxifenol	propil 3,4,5-trihidroxibenzoato

Uma revisão abrangente realizada por Knothe (2007) apresentou aspectos importantes da estabilidade oxidativa do biodiesel. Neste trabalho são apresentados: métodos padronizados, mecanismos de oxidação, resultados de eficácia de antioxidantes e métodos experimentais para monitorar a qualidade do biodiesel durante o armazenamento, tais como viscosidade cinemática, índice de acidez e de iodo, espectroscopia ao infravermelho e ressonância magnética nuclear, e as respectivas referências na literatura.

A efetividade do antioxidante é afetada por vários fatores, dentre eles: a composição e combinação com o produto, as condições (temperatura, pressão, metais, etc.) e a presença de outros aditivos. Alguns antioxidantes, como o propil galato, se decompõem em altas temperaturas (Fox e Stachowiak, 2007) e as combinações de antioxidantes podem resultar em sinergismo, fenômeno onde a soma do efeito de dois compostos é menor do que o efeito desses compostos juntos. Por exemplo, o BHA com o BHT ou o PG constituem um

sinergismo de combinação de antioxidantes excelentes para armazenamento a temperatura ambiente. Entretanto, a combinação do BHT e PG apresenta um sinergismo negativo.

O DBPC é um antioxidante muito usado na formulação de produtos tais como, óleos lubrificantes, plásticos, borrachas, produtos alimentícios, gorduras industriais, ácido e óleos graxos, ceras de parafina e etc. A adição de cerca de 0,1 a 1,0% de DBPC em óleos lubrificantes usados em temperaturas médias e baixas inibe ou reduz substancialmente a formação de ácidos e outros produtos que provocam degradações corrosivas nos rolamentos de metal do motor. Além disso, o DBPC é miscível no óleo e tem baixa solubilidade na água e em soluções cáusticas. Portanto esse antioxidante permanece na solução do óleo durante os processos e sob condições de serviço.

O TBHQ é usado com o propósito de retardar a deterioração oxidativa de vários óleos, gorduras e alimentos. Basicamente, esse antioxidante inibe a auto-polimerização de peróxidos orgânicos. O BHA é um composto fenólico que é normalmente adicionado a alimentos para preservar a gordura dos mesmos, bem como em óleos cosméticos e farmacêuticos. Esse antioxidante é uma mistura dos isômeros 3-terc-butil-4-hidroxianosil e 2-terc-butil-4-hidroxianosil. Durante a reação de oxidação, o oxigênio reage preferencialmente com ele, do que com a substância onde ele se encontra diluído. Como os dois antioxidantes anteriores, o propil galato (PG) é também um antioxidante utilizado em alimentos, cosméticos, adesivos e lubrificantes.

3

Parte Experimental

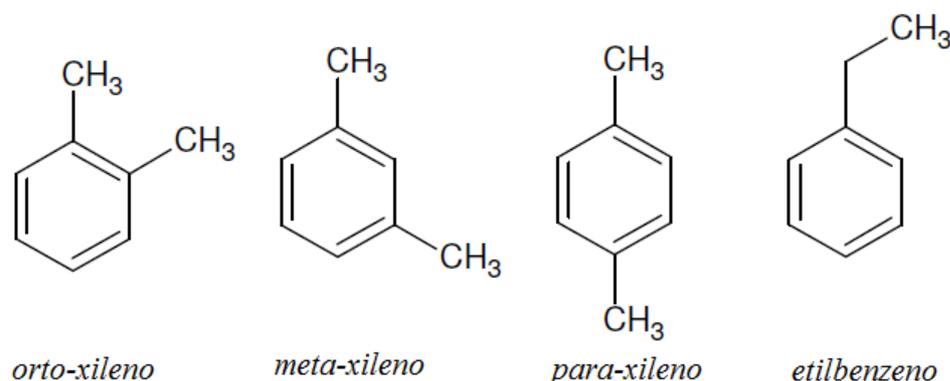
Neste capítulo serão descritos os materiais e métodos utilizados para os estudos fundamentais de adsorção de C₈ aromáticos, estudos fundamentais e aplicados de adsorção para modulação do teor de poliaromáticos em amostras de óleos pesados e avaliação das propriedades físico-químicas e resistência oxidativa de produtos bioderivados.

3.1. Estudos de adsorção de C_8 aromáticos

3.1.1. Materiais utilizados

Os adsorbatos utilizados foram os isômeros aromáticos de xileno (C_8H_{10}), cujas estruturas planas estão apresentadas na [Figura 3.1](#), com pureza superior a 99%.

Figura 3.1. Estruturas dos isômeros aromáticos de xileno.



A certificação de pureza dos reagentes foi realizada utilizando-se análises de cromatografia gasosa dos componentes individuais para identificação de seus respectivos picos. Na [Tabela 3.1](#) estão apresentados os valores das purezas determinadas para os reagentes e seus respectivos fabricantes.

Tabela 3.1. Pureza dos reagentes utilizados.

<i>Reagentes</i>	<i>Purezas (%)</i>	<i>Fabricantes</i>
<i>orto-xileno (OX)</i>	99,5	Merck
<i>meta-xileno (MX)</i>	99,5	Braskem
<i>para-xileno (PX)</i>	99,7	Merck
<i>etilbenzeno (EB)</i>	99,1	Braskem

Para a realização dos experimentos de adsorção utilizando-se a técnica de *Headspace* foram preparadas misturas dos isômeros de xilenos: *p*-xileno/*o*-xileno a 50% e mistura equimolar de *p*-xileno/*m*-xileno/*o*-xileno/etilbenzeno. A solução *p*-xileno/*o*-xileno a 50% foi preparada em balança analítica de precisão e, posteriormente, analisada por cromatografia gasosa. Na [Tabela 3.2](#) estão apresentados os parâmetros de programação do cromatógrafo para as análises de certificação de composição das misturas e acompanhamento dos experimentos de adsorção.

Tabela 3.2. Programação do cromatógrafo CP-3380.

<i>Parâmetros</i>	
Coluna cromatográfica	CP-WAX 52 CB - 25m – 0,25mm – 0,2µm
Gás de arraste	N ₂ (nitrogênio)
Pressão na entrada da coluna	5 psig
Vazão de <i>Split</i>	150 mL/min
Programação de temperatura	60°C (0 min) 5 °C/min 125°C (5 min) 10 °C/min
Temperatura do injetor	250°C
Temperatura do detector	260°C
Vazões dos gases no detector de ionização de chamas	H ₂ (30 mL/min) N ₂ (30 mL/min) Ar sintético (300 mL/min)

Na [Tabela 3.3](#) estão apresentados os valores das concentrações obtidos por pesagem e por análise cromatográfica, bem como os desvios relativos.

Tabela 3.3. Concentração das misturas binárias (PX/OX).

<i>Componentes</i>	<i>Concentração (% m/m)</i>		ΔC (%)*
	<i>Pesagem</i>	<i>Cromatografia</i>	
<i>PX</i>	50,02	50,21	0,38
<i>OX</i>	49,51	49,79	0,56

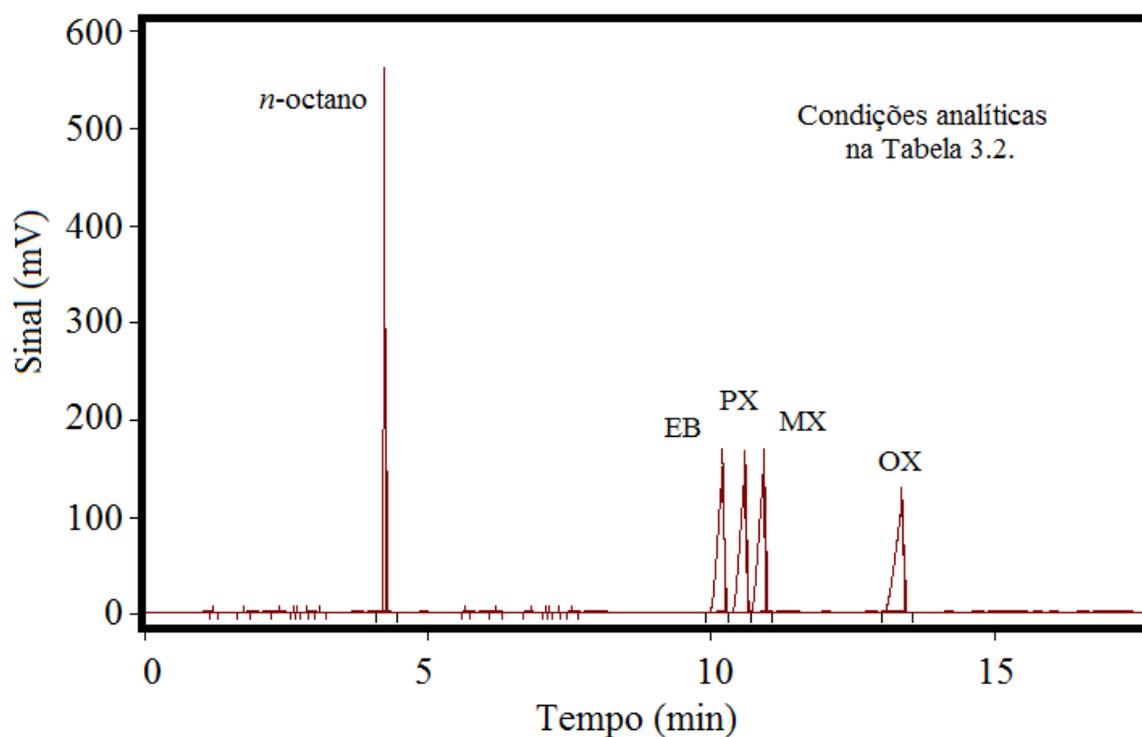
$$* \Delta C = 100x \frac{C_{\text{cromatografia}} - C_{\text{pesagem}}}{C_{\text{pesagem}}}$$

Para a realização dos experimentos de pulsos cromatográficos foi utilizado *n*-octano (Merck, pureza 99,9%) como componente inerte e *p*-dietilbenzeno (Braskem, pureza 99,4%) como dessorvente. A solução a 20 % com *n*-octano e isômeros ([Tabela 3.4](#)) foi preparada em balança analítica de precisão utilizando a solução equimolar (PX/MX/OX/EB) previamente preparada.

Na [Figura 3.2](#) está apresentado o cromatograma e a identificação de todos os componentes da mistura equimolar com o componente inerte. Pode ser observada a separação dos isômeros por linha de base, que é essencial para quantificação durante os experimentos de adsorção.

Tabela 3.4. Concentração cromatográfica da solução com inerte.

<i>Componentes</i>	<i>Concentração (% m/m)</i>
<i>n</i> -octano	19,25
EB	19,80
OX	21,10
MX	19,65
PX	20,09

Figura 3.2. Cromatograma da mistura (PX/MX/OX/EB) com *n*-octano.

Os adsorventes utilizados nestes estudos foram zeólitos comerciais. Na Tabela 3.5 estão relacionados os materiais com suas respectivas propriedades texturais obtidas a partir das metodologias que serão apresentadas a seguir.

Tabela 3.5. Propriedades dos adsorventes estudados.

Adsorventes	Zeólitos Y (ZY)	Zeólitos Beta (ZB)	Mordenita (ZM)
Área superficial BET (m ² /g)	313	440	410
Volume total de poros (cm ³ /g)	0,408	0,206	0,395
Vol. de microporos, DR (cm ³ /g)	0,315	0,170	0,280
Diâmetro médio de poros (Å)	7,0	8,6	6,2

O diâmetro médio de poros dos zeólitos tipo X ou Y é de cerca de 7-8Å, dependendo do tipo do cátion utilizado e da razão Silício/Alumínio. Nota-se que os valores obtidos encontram-se próximos desta faixa. Os valores para área superficial BET e volume de microporos apresentam-se dentro do esperado para cada tipo de adsorvente analisado.

Os adsorventes foram tratados termicamente em forno mufla, inicialmente a 80 °C por 1 h, e em seguida, por aquecimento de 40 °C/h até 320 °C. As amostras ficaram a esta temperatura durante 4 horas, e, após, à temperatura ambiente em dessecador sob vácuo, para serem utilizados nas células de equilíbrio ou no empacotamento das colunas. As etapas de preparação das células de equilíbrio e de empacotamento do leito foram realizadas rapidamente com o cuidado de minimizar a adsorção de umidade do ambiente.

3.1.2. Caracterização das propriedades texturais dos adsorventes

A caracterização textural dos adsorventes foi realizada utilizando-se o Autosorb-1 MP (Quantachrome, EUA). O funcionamento deste equipamento é baseado no método volumétrico, através do qual, o volume adsorvido de um determinado gás é medido indiretamente pela diferença de pressão durante o estabelecimento do equilíbrio de adsorção. O equipamento tem um sistema de aquisição de dados e um programa capaz de construir os gráficos dos experimentos e realizar os cálculos necessários para avaliação das propriedades dos materiais.

A análise textural por adsorção de N₂ permite avaliar parâmetros importantes dos adsorventes sólidos e catalisadores, dentre estes a área específica, o volume de poros e a distribuição dos diâmetros de poros, através da análise de isotermas de adsorção de moléculas padrão (Ruthven, 1984). O adsorbato usualmente utilizado é o nitrogênio à sua temperatura de ebulição normal (77K).

3.1.2.1. Isotermas de adsorção de N₂ a 77K

Quando um sólido é colocado em contato com um gás em um sistema fechado, ocorre progressivamente a queda da pressão parcial do gás ao mesmo tempo em que há um aumento na massa do sólido. As moléculas da superfície de um sólido possuem forças resultantes diferentes de zero, porque, de um lado, elas estão ligadas a outras moléculas das camadas mais internas e, de outro, não possuem ligações. Desta forma, para buscar um equilíbrio das forças, moléculas superficiais ligam-se com moléculas de líquidos ou gases (Gregg e Sing, 1982; Rouquerol *et al.*, 1999). Para um sólido de composição e textura definidas, o volume

(V) adsorvido a uma determinada temperatura (T) é função da pressão de equilíbrio (P/P₀), conforme a Equação 3.1, sendo (P₀) a pressão de saturação.

$$V = f\left(\frac{P}{P_0}\right)_T \quad (3.1)$$

Esta equação representa a isoterma de adsorção a uma dada temperatura. A curva é construída medindo-se o volume adsorvido variando-se progressivamente a pressão do gás até a saturação (P/P₀ ≈ 1). Fazendo o caminho inverso, partindo de (P₀), pode-se obter a isoterma de dessorção. Nem sempre as duas curvas coincidem, produzindo neste caso uma histerese. O perfil das curvas e a histerese revelam informações sobre a textura dos sólidos (Rouquerol *et al.*, 1999).

3.1.2.2. Determinação da área superficial específica

A área superficial específica de um adsorvente é usualmente calculada através da equação de BET (Brunauer, Emmett e Teller) na sua forma linear (Equação 3.2) que, a partir de um gráfico de (P/P₀)/n(1-(P/P₀)) versus (P/P₀), permite o cálculo do número de mols (n_m) ou do volume adsorvido (v_m) em uma monocamada completa.

$$\frac{\left(\frac{P}{P_0}\right)}{n\left(1-\left(\frac{P}{P_0}\right)\right)} = \frac{1}{n_m k} + \left(\frac{k-1}{n_m k}\right)\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (3.2a)$$

$$\text{ou} \quad \frac{\left(\frac{P}{P_0}\right)}{v\left(1-\left(\frac{P}{P_0}\right)\right)} = \frac{1}{v_m C} + \left(\frac{k-1}{v_m k}\right)\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (3.2b)$$

em que: P é a pressão do adsorbato, P₀ é a pressão de saturação na temperatura do experimento, n é o número de mols adsorvido, v é o volume adsorvido e k é uma constante empírica da equação.

Após a estimativa do valor de (n_m), a Equação 3.3 pode ser utilizada:

$$a_{BET} = n_m \cdot N_A \cdot \sigma \quad (3.3)$$

em que: N_A representa o número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) e σ é a área média ocupada por cada molécula adsorvida na monocamada formada que, para o caso do nitrogênio a 77 K, usualmente é assumida com o valor de $0,162 \text{ nm}^2$.

Desta forma, para a caracterização utilizando nitrogênio, a área superficial pode ser calculada através da Equação 3.4.

$$\frac{a_{BET}}{\text{m}^2 \text{g}^{-1}} = 0,097 \cdot \frac{n_m}{\mu \text{mol g}^{-1}} \quad (3.4a)$$

$$\text{ou } \frac{a_{BET}}{\text{m}^2 \text{g}^{-1}} = 4,35 \cdot \frac{V_m}{\text{cm}^3 \text{g}^{-1}} \quad (3.4b)$$

Para pressões relativas (P/P_0) entre 0,05 e 0,35 a equação BET descreve bem os cinco tipos de isotermas.

3.1.2.3. Determinação do volume total de poros

O volume total de poros é a quantidade de vazios na estrutura do sólido adsorvente. É calculado pela determinação do volume adsorvido na maior pressão relativa atingida em experimento com N_2 ($P/P_0 \approx 1$). Com o número de mols adsorvido para esta pressão relativa (n), pode ser aplicada a Equação 3.5.

$$V_p = n \cdot \frac{MM}{\rho_{N_2}} \quad (3.5)$$

em que: MM é a massa molar do N_2 ($28,09 \text{ g/mol}$) e ρ é a densidade do nitrogênio líquido ($0,809 \text{ g.cm}^{-3}$).

3.1.2.4. Determinação do volume de microporos

Dubinin e Radushkevich formularam uma equação baseada na teoria potencial de Polanyi, em que as isotermas de adsorção foram expressas na forma de uma curva característica independente da temperatura (Rouquerol *et al.*, 1999).

Esta curva característica em termos do preenchimento fracional (V/V_0) e do volume total que pode ser adsorvido (V_0) é apresentada na Equação 3.6.

$$V/V_0 = \exp[-(A/E)^2] \quad (3.6)$$

em que: A é uma representação da afinidade de adsorção conhecida como potencial de adsorção de Polanyi, conforme a Equação 3.7, e E é a energia característica para um dado sistema.

$$A = -RT \ln(P/P_0) \quad (3.7)$$

A equação da isoterma é obtida combinando-se e rearranjando-se as equações acima.

$$\log_{10} \left(\frac{V}{V_0} \right) = -D \cdot \log_{10}^2 \left(\frac{P_0}{P} \right) \quad (3.8)$$

Conhecida como a equação de Dubinin-Radushkevich (DR), na sua forma usual, sendo (D) uma constante dependente do sistema.

A equação DR pode ser reescrita em termos de massa ao invés de volume.

$$\log_{10}(W) = \log_{10}(W_0) - D \log_{10}^2(P_0/P) \quad (3.9)$$

em que: W é a massa adsorvida na pressão (P) e W_0 é a massa total que o material pode adsorver nos microporos.

De acordo com a teoria DR, um gráfico de $\log_{10}(W)$ versus $\log_{10}^2(p^0/p)$ deve ser linear com inclinação (D) e coeficiente linear $\log_{10}(W_0)$. O valor do volume de microporos corresponde ao volume ocupado pelo massa de nitrogênio adsorvida nos microporos na temperatura do experimento (77 K).

3.1.2.5. Diâmetro médio de poros

O tamanho médio de poros é um parâmetro que também pode ser calculado a partir dos experimentos com N_2 . O conhecimento de seu valor tem importância na comparação de amostras adsorventes, porque a capacidade de adsorção de uma determinada substância é influenciada pelo tamanho e distribuição dos poros acessíveis da partícula adsorvente.

Desta forma, o tamanho ou diâmetro médio de poros para os zeólitos pode ser calculado através da Equação 3.10, pela consideração de poros cilíndricos.

$$d_p = 4 \cdot \frac{V_p}{a_{BET}} \quad (3.10)$$

em que: V_p é o valor do volume total de poros e a_{BET} é o valor da área superficial específica.

3.1.3. Métodos para avaliação da seletividade de adsorção de C_8 aromáticos

3.1.3.1. Método de cromatografia em headspace

Para avaliar a seletividade de adsorção dos isômeros foi utilizado o método de cromatografia em *headspace* que permite a amostragem da fase vapor através do amostrador automático “*Headspace Sampler*” conectado a um cromatógrafo a gás. O amostrador *headspace* automatiza a retirada de amostras da fase vapor e padroniza as condições experimentais desta operação.

A medida da seletividade utilizando esta técnica consiste em adicionar pequenas quantidades de uma mistura líquida, de composição conhecida, a uma quantidade fixa de adsorvente e medir a razão das frações molares obtidas na fase vapor (y_i/y_j) em equilíbrio com a fase adsorvida.

Antes da saturação do sólido, a concentração da fase adsorvida (z_i) será praticamente a mesma da mistura líquida inicialmente adicionada. Quando a quantidade de adsorbato líquido adicionado for exatamente igual à quantidade necessária para saturar completamente o adsorvente, a composição da fase adsorvida (z_i em equilíbrio) refletirá a afinidade relativa do adsorvente pelos vários componentes da mistura adicionada. Neste instante, a fase vapor (y) estará em equilíbrio com a fase líquida (x) que apareceu em pequena quantidade, e está em equilíbrio com a fase sólida saturada (z_i). Para calcular a razão entre as frações molares na fase líquida a partir da relação entre as frações molares na fase vapor obtidas experimentalmente é necessário utilizar dados de equilíbrio líquido vapor. Assim, considerando-se que essa mistura de isômeros forma um sistema ideal utilizou-se a Lei de Raoult e a relação foi calculada pela Equação 3.11.

$$\frac{x_A}{x_B} = \frac{P_B}{P_A} \cdot \frac{y_A}{y_B} \quad (3.11)$$

em que: P_A e P_B são as pressões de vapor dos componentes A e B na temperatura dos experimentos, calculadas a partir da equação de Antoine (Reid *et al.*, 1987).

Conhecida a relação entre as frações molares dos componentes A e B na fase líquida, determina-se a seletividade pela Equação 3.12.

$$\alpha_{AB} = \frac{z_A/z_B}{x_A/x_B} \quad (3.12)$$

em que: Z_A e Z_B são as frações molares dos componentes A e B na fase adsorvida, que é, essencialmente, a mistura preparada e, portanto de composição conhecida.

Os equipamentos que foram utilizados para estes experimentos estão apresentados na Figura 3.3. No forno do cromatógrafo, instalou-se uma coluna cromatográfica CP-WAX capilar com 25 metros de comprimento e 0,25 mm de diâmetro $0,2 \mu\text{m}$. O detector utilizado foi o de ionização de chama (FID, *Flame Ionization Detector*) que possui alta sensibilidade para a determinação de composições infinitesimais de compostos orgânicos. Os gases utilizados foram: nitrogênio como gás de arraste e gás de *make-up*, hidrogênio e ar sintético como gases de alimentação do detector.

Em cada corrida experimental foram utilizadas onze células de equilíbrio, sendo que em uma destas é feito um ensaio apenas com a mistura, sem adsorvente, para avaliar o equilíbrio líquido-vapor para a mistura na temperatura dos experimentos.

As células de equilíbrio consistem de frascos de 20 mL (próprios para uso no *headspace*, conforme Figura 3.4), contendo uma massa aproximadamente constante de adsorvente condicionado e quantidades gradativas de líquido para as soluções analisadas.

Figura 3.3. Cromatógrafo CP 3380 (Varian) com amostrador automático.



Figura 3.4. Células de equilíbrio utilizadas no amostrador *headspace*.



Na Tabela 3.6 estão apresentados os parâmetros de programação do cromatógrafo e do amostrador *headspace* para os experimentos com as misturas binárias e multicomponentes.

Tabela 3.6. Programação do amostrador automático *headspace* HP 7000.

<i>Parâmetros</i>	
Temperatura do forno (equilíbrio)	40, 60 ou 80°C
Temperatura do <i>loop</i> de amostragem	50, 70 ou 90°C
Temperatura da linha de transferência	60, 80 ou 100°C
Pressão do gás de arraste	9,3 a 10,0 psig
Pressão no frasco	4,8 a 5,0 psig
Tempo de injeção	0,10 min
Tempo de pressurização	0,20 min
Tempo de amostragem	0,16 min
Tempo de equilíbrio no <i>loop</i>	0,05 min
Tempo de equilíbrio no forno	24 h
Agitação do carrossel do forno	Sim (1 min)
Tempo de análise	15 min

As amostras dos adsorventes, logo após sua secagem, foram rapidamente pesadas dentro das células de equilíbrio e imediatamente vedadas, para evitar ganho de umidade. Em seguida, o líquido foi adicionado através de uma seringa cromatográfica.

As células, devidamente preenchidas com adsorbato e adsorvente, foram colocadas no interior do forno do *headspace* para atingir a temperatura desejada no equilíbrio, ficando nestas condições por aproximadamente 24 h. Após o período de equilíbrio, os experimentos foram realizados em seqüência com a amostragem da fase vapor pelo *headspace* e análise por cromatografia gasosa.

3.1.3.2. Método de pulsos cromatográficos

A medida do equilíbrio de adsorção através do método cromatográfico pode ser realizada pela determinação do tempo de resposta médio de uma coluna contendo o adsorvente em determinada temperatura, quando submetido a um “pulso” ou a um “degrau” de concentração do sorbato. A concentração do sorbato na saída da coluna, acompanhada ao longo do tempo por um método analítico adequado, fornece a curva-resposta do sistema.

Para realizar experimentos do tipo pulso, o leito adsorvente deve ser colocado em operação com circulação do solvente a partir de uma das alimentações, para estabilização da pressão e da temperatura do sistema.

Após a coluna estar equilibrada, pode ser injetado um pulso e retornado à alimentação inicial até ser estabilizada novamente a concentração da corrente na saída do leito, o que indica o final do teste. A saturação do leito para a injeção não é atingida para este tipo de experimento, sendo que o resultado final das concentrações de saída do leito com o tempo é semelhante ao gráfico de uma análise cromatográfica, com um pico para cada componente, sendo a separação entre os picos depende das condições em que foi conduzido o experimento.

Desta forma, foram realizadas experimentos de pulsos, com a coluna inicialmente equilibrada com *p*-dietilbenzeno (PDEB). O volume injetado foi de 20 µL da mistura 20% *n*-octano e isômeros (PX/MX/OX/EB). As amostras foram coletadas em intervalos de 1 minuto durante 30 minutos, descontado o tempo morto do sistema.

A seletividade pode ser calculada através da razão entre as capacidades de adsorção (q_i) e as concentrações iniciais (c_i) para os componentes relacionados, utilizando a [Equação 3.13](#) (Ruthven, 1984).

$$\alpha_{AB} = \frac{q_A / c_A}{q_B / c_B} \quad (3.13)$$

O tempo médio de resposta de um componente, para experimentos em leito fixo com um pulso de concentração do adsorbato, pode ser calculado através da [Equação 3.14](#).

$$t_R = t_0 \left(1 + \frac{1 - \varepsilon_b}{\varepsilon_b} \cdot \frac{q}{C} \right) \quad (3.14)$$

em que: t_0 é o tempo de resposta do componente inerte (min) e ε_b é a porosidade do leito adsorvente.

Supondo a isoterma linear (baixas concentrações) pode-se chegar à [Equação 3.15](#), em que k_H é a constante de equilíbrio linear ($k_H = q/C$).

$$t_R = t_0 \left(1 + \frac{1 - \varepsilon_b}{\varepsilon_b} \cdot k_H \right) \quad (3.15)$$

A seletividade pode ser reescrita como sendo a razão entre as constantes de equilíbrio dos componentes, conforme a [Equação 3.16](#).

$$\alpha_{AB} = \frac{H_A}{H_B} \quad (3.16)$$

Utilizando as [Equações 3.15 e 3.16](#), pode ser obtida a seletividade a partir dos tempos médios de resposta para cada componente com relação ao inerte (t_0), conforme a [Equação 3.17](#).

$$\alpha_{AB} = \frac{t_A - t_0}{t_B - t_0} \quad (3.17)$$

As concentrações foram plotadas através dos resultados diretos da composição cromatográfica de cada amostra. Para cada adsorvente foram preparados gráficos com os resultados das corridas, e o ajuste através da equação de Gauss foi utilizado para estimar o tempo médio de saída de cada componente. Os desvios médios dos tempos de respostas dos componentes foram calculados para cada avaliação da metodologia utilizada.

Preparação do sistema e condições de operação

O empacotamento das partículas adsorventes no interior do leito foi realizado manualmente, adicionando-se cuidadosamente o material na coluna com auxílio de um agitador mecânico, para assegurar um empacotamento uniforme. Nas extremidades da coluna foram adaptadas telas metálicas para melhorar a distribuição do fluxo da mistura. A massa de adsorvente na coluna foi determinada comparando a massa da coluna vazia com a da coluna empacotada.

Para montagem do sistema de adsorção, foi utilizada uma coluna com as informações de comprimento, diâmetro interno e volume apresentados na [Tabela 3.7](#).

Tabela 3.7. Informações sobre a coluna utilizada nos experimentos de pulsos cromatográficos.

<i>Dados da coluna</i>	
Comprimento (cm)	25
Diâmetro interno (cm)	0,46
Volume (cm ³)	4,153

Foram calculadas as vazões mínima e máxima para satisfazer a condição da razão entre a vazão e o volume da coluna (velocidade espacial, S) estar compreendida de 1 a 2 h⁻¹.

Na Tabela 3.8 estão mostradas as vazões mínimas (Q_{min}) e máximas (Q_{max}) calculadas para a coluna utilizada, com a condição de operação destacada (0,10 mL/min e velocidade espacial de $1,445h^{-1}$).

Tabela 3.8. Condição de operação para a coluna.

$Q_{(min)}$ (mL/min)	$Q_{(max)}$ (mL/min)
0,069	0,138

Q (mL/min)	S (h^{-1})
0,05	0,722
0,10	1,445
0,20	2,890

Para obtenção dos dados cinéticos de adsorção, empregando o método de pulsos cromatográficos, foi utilizado o sistema de adsorção em leito fixo ilustrado na Figura 3.5.

Figura 3.5. Sistema de adsorção em leito fixo com *loop* de injeção de 20 μ L.



O aparato experimental utilizado para os experimentos foi constituído de coluna de aço inox, montada em um sistema interligado com bomba e medidor de pressão utilizado em cromatografia líquida de alta eficiência, com um forno para o controle da temperatura. A quantificação dos isômeros nas amostras coletadas através dos experimentos em leito fixo foi realizada através da cromatografia gasosa utilizando a mesma metodologia apresentada na Tabela 3.2, com injeção de 0,5 μ L das amostras.

3.2. Estudos de adsorção de hidrocarbonetos poliaromáticos

3.2.1. Materiais utilizados

Para determinação do equilíbrio de adsorção mono-componente foi utilizado naftaleno (99%) e pireno (98%) como adsorbatos fornecidos pela Acros Organics (EUA). Como solventes, foram utilizados o isooctano (Merck, EUA) e hexano (JT Baker, EUA) para preparação das misturas sintéticas, ou empregados para eluição do leito após os experimentos em coluna. As amostras de óleos naftênicos pesados (ONP) foram cedidas pelo Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Leopoldo Antonio Miguez de Melo (CENPES/PETROBRAS).

Neste trabalho foram utilizados vários adsorventes comerciais, de classes e propriedades distintas. Na [Tabela 3.9](#), são relacionados os materiais e seus respectivos fornecedores.

Tabela 3.9. Relação de adsorventes avaliados.

<i>Adsorventes</i>	<i>Fabricantes</i>
Carbônio ativado GAC 830W (CA1)	Norit, Holanda
Carbônio ativado GAC 1240 Plus (CA2)	Norit, Holanda
Zeolitos Y (ZY)	Evonic, Alemanha
Argila Filtrol F-24 (AF)	Engelhard, EUA

Foram utilizadas também amostras de adsorventes mesoporosos (MCM-41) sintetizados no Laboratório de Catálise da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

3.2.2. Propriedades texturais dos adsorventes

Além dos métodos anteriormente descritos para caracterização textural dos adsorventes, foram utilizados métodos para avaliação da distribuição de tamanhos de poros devido aos materiais em avaliação nestes estudos terem, com exceção dos zeolitos Y, ampla distribuição de tamanhos de poros.

O método descrito por Barret, Joyer e Halenda (método BJH) é o mais geral para essa aplicação, pois considera as diferentes formas geométricas dos poros, podendo ser aplicada tanto às isotermas de adsorção e como às de dessorção (Gregg e Sing, 1982). O método BJH consiste basicamente em dividir a isoterma em vários intervalos enumerados a partir das pressões mais elevadas, no caso da dessorção. Assim, cada intervalo qualquer terá duas pressões limites e a evaporação de um volume de gás. O valor médio das pressões nos pontos

permite calcular a espessura da camada adsorvida e calcular o raio médio dos poros em cada intervalo. Com estes valores, determina-se a área e o volume dos poros com raio superior. Os gráficos de área e volume dos poros em função do raio fornecem a curva de distribuição do tamanho de poros.

A distribuição de tamanhos de poros foi realizada também utilizando o método DFT (*Density Functional Theory*). Este método baseia-se em um modelo molecular para adsorção de nitrogênio em sólidos porosos. Alguns autores afirmaram que os métodos de Horvath e Kawazoe (HK) e DFT levam a resultados de distribuição de tamanhos de poros semelhantes (Terzyk *et al.*, 2001; Kowalczyk *et al.*, 2002; Gauden *et al.*, 2004) e que através do método DFT foi confirmada a validade das considerações supostas no método HK. Neste trabalho, a distribuição de tamanhos de poros foi calculada usando-se o pacote DFT incluído no programa de automação do Autosorb-1.

3.2.3. Propriedades físico-químicas das amostras

As amostras de óleo naftênico pesado (ONP) foram caracterizadas segundo as análises apresentadas na Tabela 3.10; um breve comentário sobre cada análise e os equipamentos utilizados são apresentados em seguida. Todas as análises foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes, segundo a metodologia padrão da ASTM International (ASTM Standards, 2006).

Tabela 3.10. Análises e métodos para caracterização físico-química das amostras.

<i>Análises</i>	<i>Métodos</i>
Massa específica a 20°C	ASTM D-1298
Enxofre total (FRX)	ASTM D-2622
Índice de acidez total (IAT)	ASTM D-3339
Índice de refração a 20°C	ASTM D-1218
Massa molar	ASTM D-2502-92
Ponto de fluidez	ASTM D-97
Ponto de fulgor	ASTM D-92
Água por destilação	ASTM D95-99
Viscosidade à cinemática 40° C	ASTM D-445
Viscosidade à cinemática 100° C	

Massa específica - ASTM D-1298

É a relação entre a massa e o volume da amostra para a temperatura especificada no método (20 °C). Esta análise foi realizada em um densímetro digital DMA 4500 Anton Paar. As amostras inseridas no equipamento foram analisadas em um tubo oscilatório em formato de “U”. Nesse tubo é avaliada a mudança na frequência de oscilação, devido à variação de massa causada pela amostra, e comparada com um banco de dados de calibração para determinar, com precisão de 0,001 kg/m³, a massa específica das amostras.

Teor de enxofre por fluorescência de raios X - ASTM D-2622

A determinação de enxofre por fluorescência de raios X foi incluída no estudo em função dos compostos sulfurados presentes nas amostras de ONP e como análise requerida para o cálculo do método ASTM 3238-95 (Distribuição de Carbonos). Foi utilizado o equipamento HORIBA - SLFA - 1100H para realizar a análise.

Índice de acidez total (IAT) - ASTM D-3339

O índice de acidez total indica a quantidade de base necessária para neutralizar todos os compostos ácidos presentes nas amostras, e o valor é expresso em mg de hidróxido de potássio por grama de produto analisado. O IAT foi determinado no titulador automático 751 GPD Titrimetro Metrohm. As amostras de ONP foram solubilizadas em uma mistura de tolueno (50% v), isopropanol (49,5% v) e água (0,5% v). As amostras e a solução de titulação foram adicionadas a um béquer junto com um agitador magnético. No béquer foi posto o eletrodo indicador do ponto final de titulação. Esse ponto final é dado por uma inflexão na curva de pH e o IAT é determinado com precisão de 0,01 mg KOH/g.

Índice de refração – ASTM D-1218

Esta propriedade retrata a razão entre a velocidade da luz no ar e sua velocidade nas amostras avaliadas. Esta propriedade varia com a composição, a natureza e a quantidade dos contaminantes que estão em suspensão, no caso da fração lubrificante o índice de refração é proporcional ao teor de aromáticos. Esta análise foi realizada utilizando um refratômetro automático Kruss DR 6300T.

Ponto de fluidez – ASTM D-97

É a menor temperatura na qual um óleo submetido a um resfriamento ainda flui sob ação da gravidade, sendo sua determinação um fator identificador do tipo de óleo. As análises

foram realizadas utilizando o equipamento Ponto de Fluidez e Névoa Automático – CPP5 Gs (ISL). As amostras eram colocadas em uma cubeta e inseridas no equipamento onde previamente estava selecionado o método de análise (ASTM D97) e a temperatura esperada, ou temperatura na qual o equipamento iniciará os testes de fluidez. O equipamento reduz a temperatura da amostra e a cada três graus Celsius, a cubeta é inclinada em 90° e feixes de luz lançados na amostra analisam se a amostra ainda flui, em caso positivo, a análise continua com a redução da temperatura e repetição do teste. Caso contrário, o ponto de fluidez será reportado como a última temperatura testada.

Massa Molar – ASTM D-2502-92

A massa molar média é uma informação que pode ser usada em conjunto com outras propriedades físicas para caracterizar misturas de hidrocarbonetos. Essa propriedade é estimada a partir da viscosidade cinemática e é utilizada para a análise da distribuição de carbonos aromáticos, parafínicos e naftênicos.

Ponto de fulgor - ASTM D-92

É a menor temperatura na qual uma amostra de óleo desprende vapores inflamáveis em quantidade suficiente para que, na presença de uma fonte de ignição, se inflamem por um instante provocando uma chama que não se mantém. O ponto de fulgor é também um indicativo de frações de hidrocarbonetos leves e o seu abaixamento revela provável contaminação por combustíveis voláteis e inflamáveis. Esta análise foi realizada segundo a metodologia de vaso aberto Cleveland.

Água por Destilação - ASTM D95-99

Essa análise mede a quantidade percentual de água no óleo em volume. A análise consiste na mistura de uma amostra de óleo com tolueno, utilizando um sistema de destilação de bancada. A mistura é aquecida e a água é vaporizada com o tolueno, e os compostos ficam armazenados em um *trap* com graduação. Após a destilação, há uma separação de fases e o volume de água pode ser determinado.

Viscosidade cinemática - ASTM D-2270

É uma das propriedades mais importantes dos óleos naftênicos pesados estudados, sendo um dos critérios de especificação dos produtos. Indica a resistência do óleo ao

escoamento contínuo e uniforme, sem turbulência, sob ação da gravidade. As análises de viscosidade cinemática foram realizadas para as temperaturas de 40°C e 100°C com a utilização de um viscosímetro de Ostwald.

3.2.4. Determinação do teor de compostos aromáticos das amostras de ONP

Para determinar o teor dos compostos aromáticos nas amostras foi planejada a realização das análises de distribuição de carbonos, segundo o método ASTM 3238, a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para quantificação de aromáticos totais, a extração com dimetilsulfóxido (DMSO), segundo o método IP346, e um método combinado de extração com DMSO e avaliação com FTIR para quantificação dos poliaromáticos.

3.2.4.1. Distribuição de Carbonos - Método n-d-M (ASTM D 3238-95)

Através deste método pode-se estimar a distribuição de carbonos parafínicos, naftênicos e aromáticos em óleos minerais, a partir de medidas do índice de refração, massa específica e estimativa da massa molar. A massa molar foi estimada pelo método ASTM D2502, que se baseia nas medidas de viscosidade cinemática a diferentes temperaturas. Os resultados dessas análises são a base para o cálculo da distribuição percentual de carbonos aromáticos, parafínicos e naftênicos (% C_A, % C_P e % C_N) em uma molécula-modelo. Caso as amostras apresentem uma quantidade significativa de enxofre (>0,1%) devem ser utilizadas as correlações com correção do teor de enxofre total por fluorescência de raios X, conforme apresentadas no método ASTM D3238.

3.2.4.2. Aromáticos totais por FTIR

Para essa análise foi utilizado um espectrofotômetro de infravermelho (Figura 3.6) com Transformada de Fourier FX-3000 (BIORAD), equipado com um detector *DTGS* e *beam splitter* de KBr. A faixa de varredura usada nas análises foi de 400 a 4000 cm⁻¹, com resolução espectral de 8,0 cm⁻¹ e 10 *scans* por medida. Em todos os casos, as amostras foram analisadas em uma célula de KRS-5 de 32 mm com um caminho ótico fixo de 0,2 mm.

Figura 3.6. Espectrofotômetro de infravermelho com Transformada de Fourier.

Na região do infravermelho, a banda em torno de 1.600 cm^{-1} é normalmente intensa e característica das ligações duplas carbono-carbono ($\text{C}=\text{C}$) de aromáticos. A quantificação foi realizada através do aumento da banda centrada em 1597 cm^{-1} com linha de base compreendida entre a região de 1.605 cm^{-1} a 1.585 cm^{-1} . As amostras dos óleos foram avaliadas após diluição 1:2 em ciclohexano e os resultados médios de três determinações consecutivas foram reportados.

Para a construção da curva de calibração foram utilizados cinco níveis de concentração do HPA padrão ($2,5\text{ mg.g}^{-1}$ a 100 mg.g^{-1}) dissolvidos em ciclohexano. Cada ponto da curva foi obtido pela média de três medidas consecutivas. O comportamento da área de carbono aromático com a concentração do padrão, na faixa anteriormente mencionada, foi linear com coeficiente de correlação $R^2 = 0,988$, conforme apresentado no Apêndice A.1.1.

3.2.4.3. Teor de poliaromáticos (IP 346)

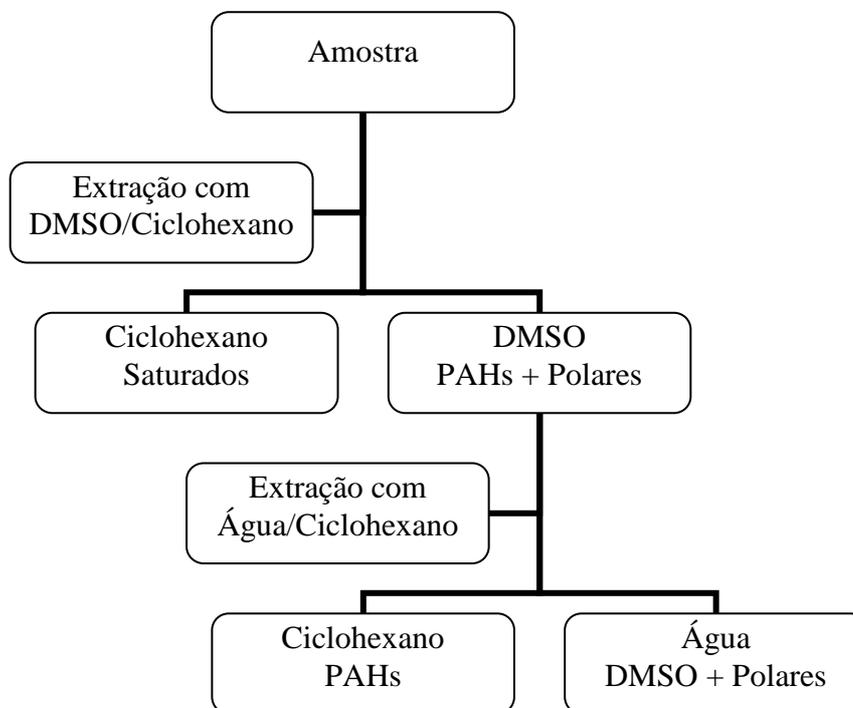
A determinação do percentual mássico de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nas amostras foi realizada segundo o método IP 346. Este método caracteriza-se pela sua aceitação como medida do teor de HPAs, mas é trabalhoso e tem elevado consumo de solventes. É um procedimento gravimétrico na qual a amostra de óleo é diluída em ciclohexano e extraída utilizando-se DMSO. O método consiste em sucessivas extrações com solventes (ciclohexano e DMSO) para separar os HPAs das amostras de óleo. Depois de várias etapas de extração, o solvente deve ser evaporado e o resíduo é composto de poliaromáticos, que são quantificados com relação à massa de óleo inicialmente utilizada.

3.2.4.4. Análises de poliaromáticos com DMSO/FTIR

Os experimentos de extração dos hidrocarbonetos poliaromáticos e quantificação utilizando FTIR foram realizados conforme apresentado na [Figura 3.7](#).

Em um béquer de 20 mL foram pesados aproximadamente 0,2 g das amostras. O conteúdo foi dissolvido em 10 mL de ciclohexano e transferido para um funil de separação de 100 mL. Em seguida, foi adicionado ao funil 10 mL de DMSO pré-equilibrado com ciclohexano, conforme o método IP 346. O funil foi agitado vigorosamente por 1 minuto, e em seguida, deixado em repouso por 10 minutos, até a completa separação das fases. A camada inferior (contendo o DMSO e poliaromáticos) foi drenada e transferida para outro funil de separação. Ao segundo funil de separação, foram adicionados 20 mL de solução aquosa de NaCl (4% m/m) e mais 2 mL de ciclohexano. Para favorecer a transferência de massa entre as fases, o funil foi agitado por aproximadamente 2 minutos, e em seguida, deixado em repouso até a completa separação de fases (aprox. 10 minutos).

Figura 3.7. Fluxograma do método de avaliação do teor de poliaromáticos pela extração com DMSO e avaliação por FTIR.



A camada superior contendo os poliaromáticos extraídos em ciclohexano foi acondicionada para análise via FTIR. Os extratos foram avaliados através do infravermelho

(região 1.605 cm^{-1} a 1.585 cm^{-1}) em célula de KRS-5 de 32 mm e com o espaçador de 0,2 mm. As concentrações de poliaromáticos nas amostras de óleo foram obtidas pela razão entre a quantidade de poliaromáticos extraídos e a massa inicial das amostras. Por este método foi possível determinar a concentração de poliaromáticos com um pequeno volume de amostra. Esta metodologia foi importante para acompanhamento dos estudos de adsorção.

3.2.5. Experimentos de adsorção em batelada

Os experimentos de adsorção em batelada foram realizados para obtenção de dados fundamentais de adsorção com misturas-modelo, para seleção dos adsorventes, e em seguida com amostras de ONP, com os melhores materiais selecionados.

Os estudos de equilíbrio com as misturas-modelo foram realizados variando-se a concentração do adsorbato no fluido e mantendo-se constante a massa de adsorvente para três temperaturas (30°C , 45°C e 60°C). Para as amostras de ONP, que a concentração do sorbato é constante, a forma utilizada para traçar as isotermas de adsorção foi variando a quantidade de adsorvente no sistema.

Os experimentos de equilíbrio para as amostras de ONP foram realizados colocando-se em contato uma quantidade fixa de óleo (10 g) e diferentes quantidades de adsorventes (0,2 g; 0,5 g; 1,0 g; 1,5 g; 2,0 g; 2,5 g e 3,0 g) em banho termostatizado a 30°C sob agitação. Após o tempo de equilíbrio, o óleo foi separado por filtração a vácuo e determinados os teores de aromáticos totais e de poliaromáticos. O mesmo procedimento foi utilizado para obtenção das curvas cinéticas (50 g de ONP e 10 g de adsorvente) com amostragem da fase líquida a cada 10 minutos.

Por um balanço de massa, a concentração na fase sólida pode ser calculada (Equação 3.18), sendo expressa em (mg) de aromáticos/(g) de adsorvente.

$$M_{sol} \cdot C_i = M_{ads} \cdot q^* + C_f \cdot (M_{sol} - M_{ads} \cdot q^*) \quad (3.18a)$$

$$\text{ou } q^* = \frac{M_{sol} (C_i - C_f)}{M_{Ads} (1 - C_f)} \quad (3.18b)$$

em que: C_i é a concentração inicial de aromáticos (mg/g), C_f é a concentração final de aromáticos (mg/g), M_{sol} é a massa de ONP ou da solução sintética (g), M_{ads} é a massa de adsorvente (g) e q^* é a concentração de adsorbato na fase sólida (mg/g de ads.).

Os resultados dos experimentos de equilíbrio dos sistemas estudados foram tratados através das equações de Langmuir (Equação 3.19 a) e Toth (Equação 3.19 b).

$$\frac{q^*}{q_m} = \frac{kC_{eq}}{1 + kC_{eq}} \quad (3.19a)$$

$$\frac{q^*}{q_m} = \frac{C_{eq}}{(b + C_{eq}^v)^{1/v}} \quad (3.19b)$$

em que: q^* é a concentração de aromáticos na fase sólida, C_{eq} é a concentração de adsorbato no fluido em equilíbrio, k é a constante de Langmuir e q_m é a capacidade máxima de adsorção, b é um parâmetro relacionado com a afinidade com o adsorvente e v é um parâmetro que está relacionado com o grau de heterogeneidade da superfície.

3.2.6. Experimentos de adsorção/dessorção em coluna de leito fixo

Para obtenção dos dados cinéticos de adsorção em colunas de leito fixo foi montado o sistema apresentado na Figura 3.8.

Figura 3.8. Sistema de adsorção/dessorção em leito fixo.



O aparato experimental utilizado para os experimentos foi constituído de coluna de aço inox, com diâmetro interno de 0,46 cm e 25 cm de comprimento, montada em um sistema interligado com bomba e medidor de pressão utilizada em cromatografia líquida de alta eficiência (Varian ProStar 210), com um forno para o controle da temperatura. Foi adaptado um cilindro de gás na entrada da coluna e um sistema para coleta e condensação de material para estudos de regenerabilidade dos adsorventes.

3.2.6.1. Preparação dos experimentos de adsorção

O empacotamento das partículas adsorventes no interior do leito foi realizado manualmente, adicionando-se cuidadosamente o material na coluna sob agitação mecânica, para assegurar um empacotamento uniforme. Nas extremidades da coluna foram adaptadas telas metálicas para melhorar a distribuição do fluxo do óleo. A massa de adsorvente na coluna foi determinada gravimetricamente, comparando a massa da coluna vazia com a da coluna empacotada.

Na adsorção em fase líquida, o solvente de eluição é uma variável de grande influência, por ser responsável pelo arraste do sorbato e por não prejudicar o processo de adsorção. O solvente utilizado para os experimentos com as amostras de ONP foi o hexano (99,1%) e para os experimentos com as misturas sintéticas foi utilizado o isooctano (99,8%).

Foram calculadas as vazões mínima e máxima a satisfazer a condição da velocidade espacial estar compreendida de 1 h^{-1} a 2 h^{-1} , condição comumente encontrada na indústria (Cavalcante, 1998). Para a coluna selecionada, foram realizados experimentos a $0,20 \text{ mL/min}$, equivalente a velocidade espacial de $2,89 \text{ h}^{-1}$.

3.2.6.2. Propriedades do leito adsorvente

Para os estudos cinéticos em leito fixo, foi realizada a caracterização do leito adsorvente para determinar as propriedades físicas que serão utilizadas no tratamento dos resultados experimentais.

A densidade de empacotamento do leito (ρ_E) pode ser calculada através da Equação 3.20, sendo a razão entre a massa total (M_L) de partículas dentro da coluna e o volume (V_C) interno da coluna.

$$\rho_E = \frac{M_L}{V_C} \quad (3.20)$$

A porosidade do leito (ε) representa a fração de vazios dentro da coluna preenchida com adsorvente. Pode ser obtida a partir da densidade de empacotamento do leito (ρ_E), conforme a Equação 3.21. Em que ρ_a é a densidade aparente do material adsorvente, encontrada na ficha de especificação do fornecedor dos materiais.

$$\varepsilon = 1 - \left(\frac{\rho_E}{\rho_a} \right) \quad (3.21)$$

Após o cálculo da porosidade do leito, pode-se determinar o número de Reynolds (Re) através da Equação 3.22.

$$Re = \frac{d_{MP} v \rho}{\mu \varepsilon} \quad (3.22)$$

em que: d_{MP} é o diâmetro médio das partículas, v é a velocidade superficial do fluido no sistema, ρ é a densidade do fluido e μ é a viscosidade do fluido na temperatura de operação.

O número de Reynolds é necessário para determinar o número de Peclet (Pe), que pode ser estimado pela correlação empírica válida para líquidos escoando em meios porosos.

$$\varepsilon Pe = 0,2 + 0,011 Re^{0,48} \quad (3.23)$$

O coeficiente de dispersão axial (D_L) pode ser calculado a partir do número de Peclet (Pe) utilizando a Equação 3.24.

$$Pe = \frac{v \cdot \bar{D}_p}{\varepsilon D_L} \quad (3.24)$$

Os coeficientes de transferência de massa no filme utilizados como parâmetro de entrada nos modelos foram estimados utilizando-se a correlação de Wilson-Geankoplis (Equação 3.25), a qual é válida para sistemas líquidos dentro da faixa $0,0015 < Re < 55$, conforme descrito por Cremasco *et al.* (2001).

$$Sh \equiv \frac{d_p k_f}{D_m} = \frac{1,09}{\varepsilon} (Sc)^{1/3} (Re)^{1/3} \quad (3.25)$$

em que: Sh , Sc e Re são os números de Sherwood, Schmidt e Reynolds respectivamente, D_m é o coeficiente de difusão molecular, que foi estimado utilizando a equação de Wilke-Chang (Reid *et al.*, 1987).

$$D_m = 7,4 \cdot 10^{-8} \frac{(\phi MM)^{1/2} T}{\eta V_b^{0.6}} \quad (3.26)$$

sendo: MM a massa molar, η a viscosidade da solução, T a temperatura, V_b o volume molar a temperatura de ebulição e ϕ é um coeficiente de associação, assumido como 1.0 para os aromáticos. O valor de V_b para naftaleno (148 cm³/mol), para pireno (214 cm³/mol) e para as amostras de ONP (480 cm³/mol) foram determinados pelos volumes de LeBas, conforme descrito em Reid *et al.* (1987). Devido à mistura complexa de compostos orgânicos nas amostras de ONP, o volume molar à temperatura de ebulição foi estimado como sendo a média ponderada dos volumes molares dos compostos mais representativos baseados na composição da amostra por cromatografia em fluido supercrítico (Apêndice A.1.4).

O coeficiente de difusão nos poros foi estimado através da difusividade molecular (Equação 3.27), utilizando fator de tortuosidade (τ) igual a 5,0, como normalmente encontrado em sistemas com adsorventes mesoporosos (Ruthven, 1984; Leyva-Ramos e Geankoplis, 1994).

$$D_p = \frac{D_m \epsilon_p}{\tau} \quad (3.27)$$

3.2.6.3. Experimentos com misturas-modelo

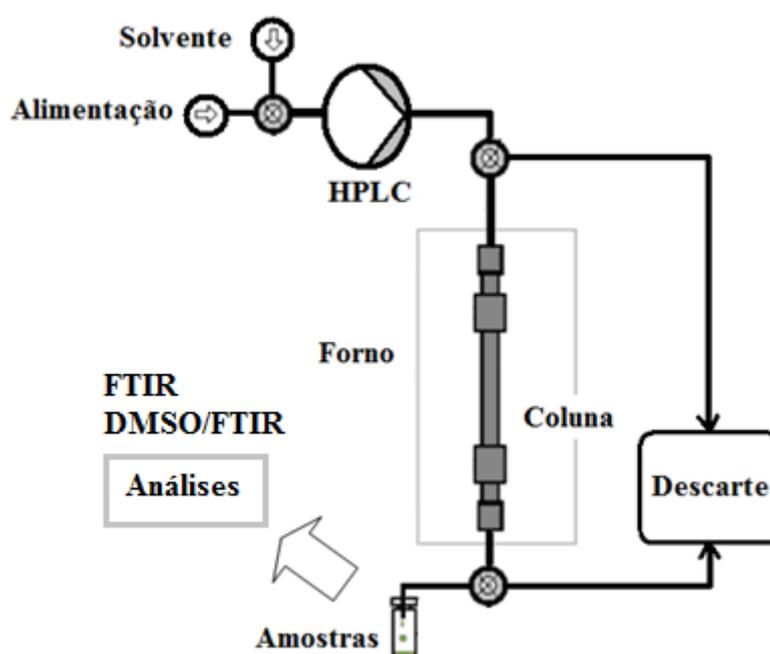
Para realizar os experimentos, inicialmente, apenas o solvente foi bombeado para a coluna a uma vazão de 0,2 mL/min, com a temperatura do forno devidamente estabilizada. Após equilibrar a coluna com o solvente, a primeira mistura preparada foi bombeada para o sistema e, ao atingir o equilíbrio, ou seja, a concentração na saída ficar igual à concentração de entrada, uma nova mudança na solução de alimentação da bomba foi realizada, para que uma nova solução de concentração maior fosse inserida no sistema, seguindo a Tabela 3.11. Este procedimento foi repetido até o equilíbrio ser atingido com as soluções de poliaromáticos (naftaleno e pireno) com maior concentração. A quantificação foi realizada utilizando-se cromatografia gasosa, as informações sobre o método e curva de calibração estão apresentadas nos Apêndices A.1.2 e A.1.3, respectivamente.

Tabela 3.11. Concentrações de alimentação dos experimentos com misturas-modelo.

<i>Exp.</i>	<i>Conc.</i> <i>mg/kg</i>	<i>C(naftaleno)</i> <i>mmol/L</i>	<i>C (pireno)</i> <i>mmol/L</i>
1	50	0,27	0,17
2	100	0,56	0,35
3	200	1,12	0,71
4	500	2,77	1,77
5	1000	5,64	3,53

3.2.6.4. Experimentos com amostras de ONP

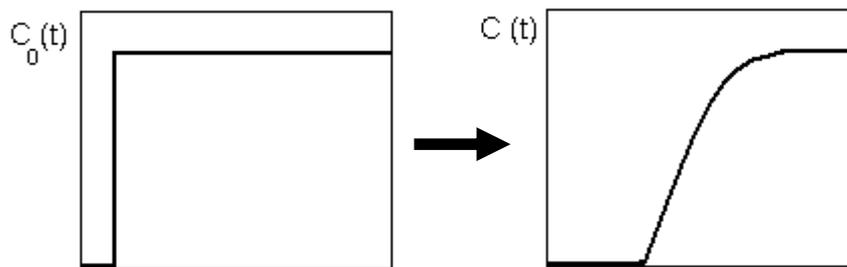
Os experimentos foram realizados seguindo-se as etapas de tratamento térmico dos adsorventes, empacotamento e caracterização da coluna. Para evitar a elevação da pressão no sistema, devido à viscosidade das amostras, foi verificado se a porosidade do leito estava compreendida entre 0,3 a 0,5. Após a avaliação da porosidade do leito, a coluna foi conectada e o solvente foi bombeado na mesma vazão de operação por um determinado período, para garantir que toda coluna estivesse equilibrada. Após o equilíbrio do solvente com o sistema adsorvente, a circulação da amostra foi acionada. Inicialmente, o ONP percorreu o sistema do reservatório de óleo virgem até o recipiente de descarte (Figura 3.9).

Figura 3.9. Representação do sistema de adsorção em leito fixo.

A posição da válvula foi alterada para direcionar o fluxo para o interior da coluna e o tempo do experimento começou a ser marcado. Para isso foi necessário conhecer os tempos para óleo escoar da válvula até a entrada da coluna e da saída até o frasco de coleta. Esses tempos foram medidos e subtraídos do tempo total de cada corrida. As amostras de óleo foram coletadas na saída do leito, em intervalos de 2,5 min com vazão de 0,20 mL/min.

No início, a concentração de aromáticos na saída do leito era nula, mas com decorrer do experimento, a concentração de aromáticos na saída do leito foi aumentando com o tempo até atingir o valor da concentração de aromáticos na entrada do leito (Figura 3.10). É quando se considera que o equilíbrio entre as concentrações do adsorbato nas fases líquida e adsorvida foi atingido.

Figura 3.10. Ilustração do degrau de concentração na entrada e a resposta esperada.



A partir do balanço de massa integral no leito adsorvente, foi possível obter a quantidade adsorvida (q) pelos adsorventes selecionados, conforme a Equação 3.28.

$$\int_0^t Q.C_o .dt - \int_0^t Q.C .dt = V_L .\epsilon.C_o + M_L .q \tag{3.28}$$

No primeiro membro da equação, está representada a quantidade de material que entra menos a quantidade que sai do leito, enquanto o segundo representa a parcela de acúmulo no leito, tanto adsorvida como nos espaços vazios da coluna.

Para calcular a capacidade de adsorção, a Equação 3.29 foi reescrita:

$$q = \frac{C_o}{M_L} \left[Q \int_0^t \left(1 - \frac{C}{C_o} \right) dt - V_L .\epsilon \right] \tag{3.29}$$

A capacidade de adsorção foi calculada a partir das curvas de *breakthrough* para cada sistema. A área sobre a curva corresponde ao valor da integral (Equação 3.30) que aparece na equação de balanço para cálculo da quantidade na fase sólida em equilíbrio.

$$A = \left[\int_0^t \left(1 - \frac{C}{C_o} \right) dt \right] \quad (3.30)$$

Além de permitir a determinação da capacidade de adsorção de equilíbrio, esta técnica experimental permite avaliar as condições de transferência de massa em uma situação de processo próxima das condições reais (Guiochon *et al.*, 1994).

Ao final dos experimentos de adsorção, procedeu-se à dessorção do leito. Para isto foi prosseguido o experimento com as mesmas condições de operação e amostragem, fazendo passar solvente (hexano). Para a dessorção do leito, a área sob a curva de concentração à saída contra o tempo fornece uma confirmação da quantidade de aromáticos que foram retidos na coluna durante o ciclo de adsorção. Para avaliar a regenerabilidade do leito após vários ciclos, foram realizados também testes de dessorção com gás inerte (N₂) e elevação da temperatura do sistema.

3.2.7. Modelagem e estimativa de parâmetros de transferência de massa

3.2.7.1. Cinética de adsorção em batelada (Pore diffusion model)

A estimativa dos parâmetros de transferência de massa na cinética de adsorção em batelada foi realizada utilizando-se o modelo de difusão nos poros (Ruthven, 1984). Considerando uma partícula esférica do adsorvente em um banho finito contendo um componente a ser adsorvido, e chamando de C a concentração molar do componente no banho externo à partícula, C_p a concentração molar do componente na fase fluida que preenche os poros do adsorvente, e q a concentração adsorvida por massa de adsorvente, pode-se representar a transferência de massa do banho para a partícula por um balanço de massa na fase sólida:

Balanço de massa na fase sólida

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} + \frac{\partial q^*}{\partial t} \rho_{ap} = \varepsilon_p D_{p,b} \left(\frac{\partial^2 C_p}{\partial r^2} + 2 \frac{\partial C_p}{r \partial r} \right) \quad (3.31)$$

Condições iniciais

$$t = 0, \quad C_p = C_0, \quad C_p = 0, \quad q = 0 \quad (3.32)$$

Condições de contorno

$$r = 0, \quad \frac{\partial C_p}{\partial r} = 0 \quad (3.33a)$$

$$r = R, \quad \varepsilon_p D_{p,b} \frac{\partial C_p}{\partial r} = k_{f,b} (C - C_p) \quad (3.33b)$$

A variação da concentração na fase fluida é igual à transferência de massa para o interior da partícula pelo filme externo:

Balço de massa na fase líquida

$$r=R, \quad \frac{dC}{dt} = -\frac{3k_{f,b}(1-\varepsilon)}{\varepsilon R} (C - C_p) \quad (3.34)$$

Condições iniciais

$$t = 0, \quad C = C_0 \quad (3.35)$$

em que: C é a concentração na fase líquida, C_p é a concentração no interior das partículas, ε_p é a porosidade das partículas, $D_{p,b}$ é o coeficiente de difusividade efetivo nos poros, $k_{f,b}$ é o coeficiente de transferência de massa no filme para os experimentos em batelada, t é o tempo e r é a coordenada radial.

É adotada a hipótese de equilíbrio instantâneo entre a concentração da espécie na superfície do sólido adsorvente (q) e na fase fluida no interior das partículas (C_p), conforme a isoterma de Langmuir (Equação 3.36).

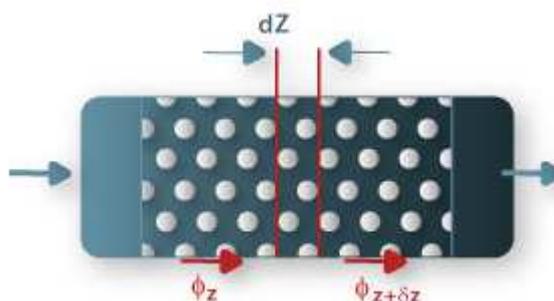
$$\frac{q}{q_m} = \frac{k.C_p}{1 + k.C_p} \quad (3.36)$$

3.2.7.2. Cinética de adsorção em leito fixo (General rate model)

Os balanços diferenciais de massa para um volume elementar de uma coluna de leito fixo, incluindo a fase fluida e o adsorvente inserido neste volume, são utilizados para o desenvolvimento de um modelo matemático, visando descrever o comportamento dinâmico

do sistema (Ruthven, 1984). Para isso, deve-se considerar um volume de controle, como mostrado na Figura 3.11, no qual escoam as espécies que se deseja adsorver. As espécies transferem-se da fase fluida até a fase sólida dentro do elemento de volume. O volume de controle possui uma seção igual à seção transversal da coluna e tem espessura dada por uma altura diferencial.

Figura 3.11. Representação do volume de controle utilizado na modelagem.



Os modelos utilizados para processos de adsorção em colunas podem ser classificados em três tipos, dependendo das diferentes considerações nas quais eles são baseados: modelo dos estágios de equilíbrio, modelo da teoria do equilíbrio e modelo da equação de taxa geral. Para o modelo dos estágios de equilíbrio, a coluna é dividida em vários estágios, e cada estágio é assumido como sendo independente, perfeitamente homogêneo e em equilíbrio. Com esta consideração são negligenciadas a resistência à transferência de massa e a mistura axial. O modelo da teoria de equilíbrio assume o equilíbrio de adsorção local entre a fase fluida e a fase sólida na coluna. Já o modelo geral envolve equações diferenciais parciais baseadas nos balanços de massa na fase fluida e na fase sólida para descrever a dinâmica do processo de adsorção em uma coluna. Entretanto, para escrever as equações deste modelo, é considerado que:

- o processo em leito fixo é isotérmico, a velocidade da fase móvel é constante;
- o leito é empacotado com partículas de adsorvente porosas, esféricas e de tamanhos uniformes;
- o gradiente de concentração na direção radial do leito é desprezível;
- existe um equilíbrio local para cada componente entre a superfície porosa e a estagnada nos macroporos;
- o coeficiente de dispersão axial é constante;
- difusão intraparticular é descrita pela difusão superficial e nos poros.

- o transferência de massa externa do líquido para os poros é descrita pela transferência de massa no filme.

Baseado nestas hipóteses as equações para o modelo geral são obtidas (Ruthven, 1984; Guiochon, 2002; Do e Rice 1987, Hu *et al.* 1994):

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial z} = \varepsilon D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - (1 - \varepsilon) \frac{3k_f}{R_p} \left(C - C_p \Big|_{r=R_p} \right) \quad (3.37)$$

em que: D_L é o coeficiente de dispersão axial (cm²/min), k_f é o coeficiente de transferência de massa no filme (cm/min), C é a concentração do componente no fluido (mmol/L), C_p é a concentração do componente na fase fluida dentro da partícula, u é a velocidade superficial (cm/min), R_p é o raio médio das partículas (cm), r é a coordenada radial, ε é a porosidade do leito, z e t são as coordenadas espaciais (cm) e de tempo (min) respectivamente.

A solução da Equação 3.37 requer informações pertinentes à transferência de massa do componente da fase fluida para a fase sólida. O mecanismo de transferência de massa de compostos orgânicos por adsorventes porosos envolve o transporte de espécie química na superfície externa ao adsorvente (difusão no filme), o transporte do adsorbato nos poros do adsorvente e a adsorção do sorbato na superfície interna do adsorvente.

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} + (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial q}{\partial t} \rho_{ap} = D_p \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) + D_s \frac{\rho_{ap}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (3.38)$$

em que: q é a concentração (mmol/g) na fase sólida da partícula, C_p é a concentração do componente na fase fluida dentro da partícula, D_p é o coeficiente de difusão nos poros (cm²/min), D_s é o coeficiente de difusão superficial (cm²/min) e ε_p é a porosidade da partícula adsorvente .

Os coeficientes de difusão superficial e nos poros representam as resistências à transferência de massa no interior das partículas e podem agrupar mais de um efeito, tais como aqueles provenientes da difusão nos macroporos ou nos microporos (Cremasco *et al.*, 2001).

As condições iniciais e de contorno necessárias para resolução numérica do modelo são apresentadas nas Equações 3.39 e 3.40.

Condições Iniciais

$$C(z,0) = 0; \quad C_p(z,0) = 0; \quad q(z,0) = 0 \quad (3.39)$$

Condições de Contorno

$$z = 0, \quad \left[uC - D_L \frac{\partial C}{\partial z} \right] = uC_0 \quad (3.40a)$$

$$z = L, \quad \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad (3.40b)$$

$$r = 0, \quad \frac{\partial C_p}{\partial r} = 0 \quad (3.40c)$$

$$r = R_p, \quad D_p \frac{\partial C_p}{\partial r} + D_s \frac{\partial q}{\partial r} \rho_{ap} = k_f (C - C_p) \quad (3.40d)$$

3.2.7.3. Implementação utilizando gPROMS®

O gPROMS é um pacote computacional que trabalha com processos em geral, com a capacidade de simulação, otimização e estimação de parâmetros de processos complexos. Através da modelagem, o programa calcula as soluções a partir do método numérico selecionado pelo usuário para resolver os sistemas de equações diferenciais.

O sistema de equações diferenciais parciais apresentados nas equações descritas anteriormente (*Pore diffusion e General rate model*), com as respectivas condições iniciais e de contorno, foram implementadas de acordo com a sintaxe padrão do gPROMS. Os domínios foram discretizados utilizando-se o método de colocação ortogonal em elementos finitos (OCFEM), com 6 seções e 3 pontos de colocação por seção. A estimativa dos parâmetros de transferência de massa foi realizada utilizando o método de estimação *heterocedastic* (gPROMS User Guide, 2006) incluído no pacote computacional do gPROMS. Os códigos-fonte na sintaxe padrão do gPROMS estão apresentados no Apêndice A.2.

A análise de variância (ANOVA) foi utilizada para verificar as diferenças entre os conjuntos de dados experimentais e as respectivas simulações, com um nível de significância de 0,05. Foi utilizado o programa Microcal Origin (versão 8.0) para realizar os testes e calcular o parâmetro p que está relacionado com a confiabilidade da simulação.

3.3. Estudos das propriedades de produtos bioderivados

3.3.1. Materiais utilizados

Para estes estudos foram utilizadas amostras de biodiesel (rota metítica) e biolubrificantes (diferentes rotas) obtidas a partir do óleo de mamona. As principais propriedades físico-químicas das amostras de biodiesel (gentilmente cedidas por Tecnologias Bioenergéticas, Brasil) estão apresentadas na [Tabela 3.12](#).

Tabela 3.12. Caracterização físico-química das amostras de biodiesel de mamona.

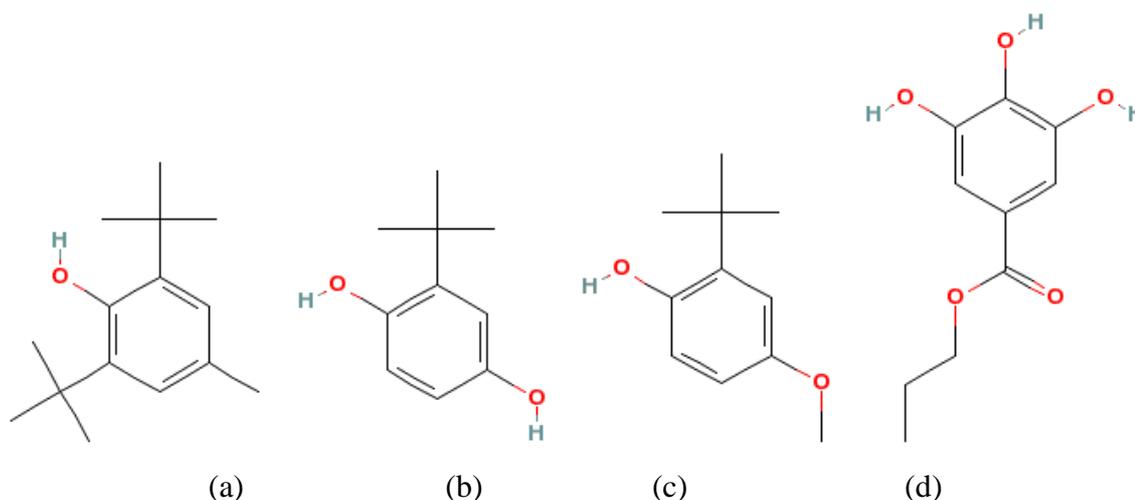
<i>Análises</i>	<i>Resultados</i>	<i>Métodos</i>
Massa específica a 20°C, g/cm ³	0,844	ASTM D1298
Viscosidade cinemática a 40°C, cSt	16,54	ASTM D445
Água e sedimentos, % vol.	<0,05	ASTM D2709
Ponto de fulgor, °C	211,0	ASTM D 93
Teor de éster, % m	94,8	EN 14103
Índice de acidez, mg KOH/g	0,31	ASTM D664

Para avaliação da estabilidade oxidativa dos bioderivados, foram preparadas inicialmente amostras de biodiesel com e sem aditivos antioxidantes. Para os testes com as amostras com antioxidantes foram utilizados DBPC (diterc-butil-*p*-cresol) fornecido pela Indukern (Brasil), TBHQ (terc-butil-hidroquinona), PG (propil galato) e BHA (butil hidroxianosil) fornecidos pela Eastman Chemicals (EUA). As estruturas químicas desses compostos estão apresentadas na [Figura 3.12](#). Todos os aditivos são disponíveis comercialmente e foram utilizados sem tratamento adicional.

Foram preparadas amostras de concentrações distintas a partir de uma diluição quantitativa de uma primeira amostra de biodiesel com concentração de 5.000 mg/kg de cada antioxidante. As diluições foram planejadas para gerar amostras com 4.000, 3.000, 2.000, 1.000, 500, 100 mg/kg. Em alguns casos, foram efetuadas diluições intermediárias entre 5.000-4.000 mg/kg e 500-100 mg/kg para a obtenção de pontos de confirmação. Para cada análise de estabilidade oxidativa são necessários 5 mL de amostra, para isso foram preparadas amostras de 15 mL a 20 mL de cada respectiva concentração de antioxidante com o biodiesel, para efetuar os ensaios em triplicata.

Figura 3.12. Estruturas químicas dos antioxidantes:

(a) DBPC, (b) TBHQ, (c) BHA e (d) PG.



As amostras de biolubrificantes foram produzidas a partir de ácidos graxos ou metil ésteres derivados do óleo da mamona, cedidas pelo Laboratório de Biolubrificantes do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da UFC. Os ricinoleatos foram obtidos por meio de reações de esterificação de ácido ricinoléico comercial (Miracema-Nuodex) com diferentes álcoois (ver [Patente PETROBRAS \(PI0905200-3A2\), 2011](#)).

Para avaliação da biodegradabilidade dos biolubrificantes, conforme apresentado no Apêndice A.3, foram utilizadas sílica gel (70-230 mesh) e bauxita ativada (20-60 mesh) fornecidas pela Macherey-Nagel (Alemanha) e Curimbaba (Brasil), respectivamente. Os reagentes em grau analítico (n-pentano, tolueno, álcool anidro, éter etílico e clorofórmio) foram fornecidos por J.T. Baker (EUA).

3.3.2. Caracterização físico-química

Para acompanhamento dos processos de síntese realizados em laboratório e para avaliação dos produtos potenciais, foram selecionadas análises importantes para caracterização de lubrificantes como massa específica, índice de acidez, viscosidade, ponto de fluidez, ponto de fulgor e estabilidade oxidativa.

As análises foram realizadas segundo a metodologia padrão da ASTM International, conforme apresentado na [Tabela 3.13](#). Os ensaios foram realizados no Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes e serviram como avaliação inicial e comparação entre os diferentes biolubrificantes.

Tabela 3.13. Caracterização físico-química das amostras de biolubrificantes.

<i>Análises</i>	<i>Métodos</i>
Massa específica a 20°C	ASTM D-1298
Índice de acidez total (IAT)	ASTM D-3339
Ponto de fluidez	ASTM D-97
Ponto de fulgor	ASTM D-92
Viscosidade à cinemática 40°C	ASTM D-445
Viscosidade à cinemática 100°C	

O índice de viscosidade (IV) é um parâmetro relevante para classificação dos lubrificantes e indica a variação da viscosidade do óleo com a temperatura. O IV é representado por um número adimensional cujo cálculo é baseado nas medidas da viscosidade cinemática nas temperaturas de 40 °C e 100 °C. Quanto mais alto o IV, menor o efeito da temperatura sobre a viscosidade do produto. Esta avaliação foi incluída na relação de análises e foi realizada segundo o método ASTM D-2270.

3.3.3. Avaliação da estabilidade oxidativa dos bioderivados

3.3.3.1. Oxidação acelerada utilizando o equipamento PetroOXY

Para avaliar a estabilidade à oxidação dos bioderivados, foram realizados experimentos utilizando o equipamento PetroOXY, da PetroTest (Figura 3.13). Este equipamento foi proposto como uma alternativa aos métodos tradicionais do teste de estabilidade à oxidação (ASTM D2274; EN14112) para combustíveis como o diesel, os quais são mais demorados e trabalhosos.

O processo fundamenta-se na avaliação do consumo de oxigênio ocasionado pelo processo de oxidação da amostra em condições específicas de temperatura. O PetroOXY é um equipamento que oferece um método satisfatório para testar a estabilidade durante o armazenamento de ésteres metílicos de ácidos graxos (Neumann *et al.*, 2008).

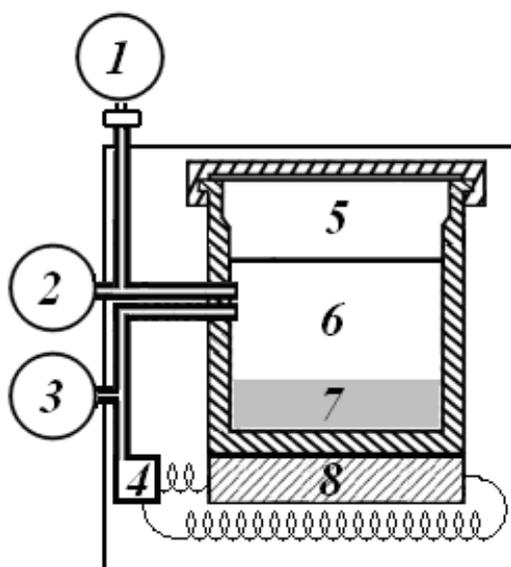
Para realizar a análise, uma amostra do produto (5 mL) era inserida na célula do equipamento (Figura 3.14) e para cada experimento eram realizadas três purgas para garantir que apenas a amostra de óleo e oxigênio estivessem no interior célula. Após esta etapa, a pressão do sistema era elevada até a pressão inicial previamente selecionada, ainda à temperatura ambiente.

Figura 3.13. Equipamento PetroOXY (PetroTest).

Em seguida a célula do equipamento era aquecida até a temperatura de teste. Como se trata de um sistema com volume de óleo constante e com uma quantidade significativa de oxigênio pressurizado, o aumento da temperatura faz com que a pressão do sistema também aumente.

Figura 3.14. Representação esquemática do equipamento de oxidação acelerada.

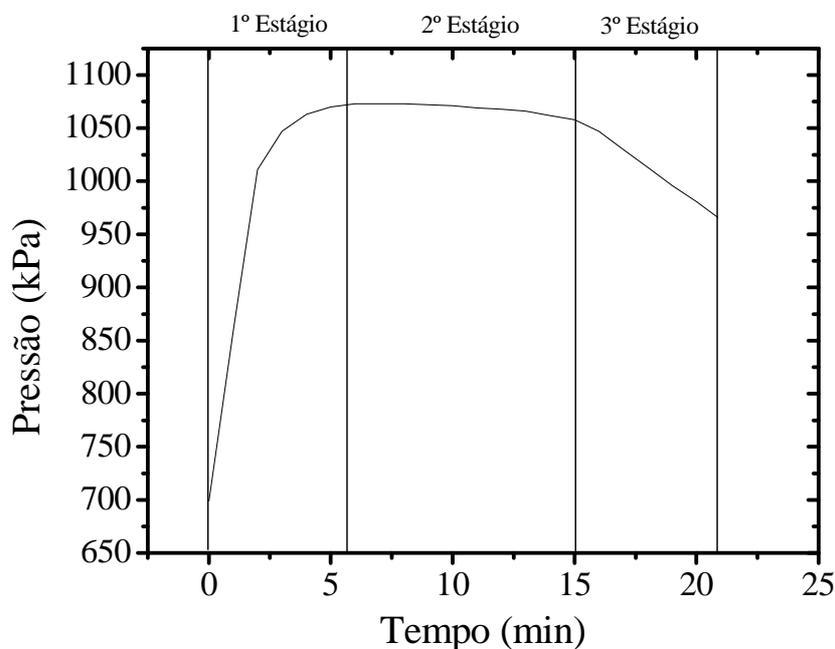
(1) Fonte de oxigênio, (2) Medidor de pressão (3); Termopar; (4) Controlador de temperatura; (5) Tampa de segurança, (6) Célula de pressão (7); Amostra; (8) Aquecedor.



O equipamento registra a pressão e a temperatura a cada minuto. Após um determinado tempo, a pressão máxima é atingida, e a partir daí o consumo de oxigênio pode ser avaliado indiretamente através da queda da pressão na célula. Para as amostras de biodiesel foi usada uma programação que finaliza o ensaio quando se detecta uma queda de pressão percentual em relação à pressão máxima obtida.

Na Figura 3.15 está representada uma curva típica do perfil de pressão ao longo do teste. O processo ocorre em três estágios. O primeiro inicia quando a amostra dentro da célula é pressurizada com oxigênio e a temperatura é elevada e mantida à temperatura selecionada (120°C, 140°C ou 160 °C). Devido à elevação da temperatura, a pressão dentro da célula aumenta até que um valor máximo seja alcançado de acordo com cada amostra. A partir deste ponto, inicia o segundo estágio que está relacionado diretamente com as reações de oxidação da amostra, quando a pressão começa a cair lentamente, indicado por uma leve inclinação descendente da curva. A terceira fase inicia quando uma inflexão ocorre devido uma queda de pressão considerável. A última etapa termina quando uma diferença de pressão previamente programada é detectada.

Figura 3.15. Representação do perfil de pressão dos testes de oxidação acelerada.



A pressão e temperatura inicial e o critério de parada são parâmetros que foram testados e ajustados para as amostras avaliadas. A seleção das condições ótimas para os ensaios foi baseado no tempo de análise, erro médio entre medidas repetidas e segurança para

operação do equipamento. Para as amostras de biodiesel foram utilizados pressão inicial de 700 kPa, temperatura de 140 °C e critério de parada de redução de 10% da pressão máxima. Para as amostras de biolubrificantes foi usado o programa interno SIMD525, que simula as condições definidas na norma ASTM D525. O programa finaliza o experimento quando se detecta uma queda de pressão de 14 kPa em 15 minutos, nas mesmas condições de pressão e temperatura dos experimentos utilizando biodiesel.

3.3.3.2. Oxidação utilizando o método Rancimat

A estabilidade oxidativa das amostras de biodiesel foi também avaliada utilizando-se o equipamento Rancimat (Metrohm, modelo 743) mostrado na [Figura 3.16](#). Neste método, a oxidação se desenvolve dentro de um vaso com aproximadamente 3 g de biodiesel a 110 ° C, sob fluxo de ar de 10 L/h. Os produtos de oxidação voláteis formados nas células de oxidação passam por um recipiente contendo 50 mL de água destilada, em que a condutividade da água é continuamente monitorada e o período de indução é determinado baseado na inflexão da curva de condutividade ao longo tempo, conforme descrito no método EN 14112.

Figura 3.16. Rancimat modelo 743 (Metrohm).



3.3.3.3. Avaliação das amostras por espectroscopia no infravermelho (FTIR)

Amostras de biodiesel derivado do óleo de mamona foram analisadas antes e após a oxidação utilizando FTIR com faixa de varredura de 400 cm^{-1} a 4.000 cm^{-1} , resolução espectral de $8,0\text{ cm}^{-1}$ e 20 *scans* por medida. As amostras foram diluídas em ciclohexano (1:10 v/v) e analisadas em célula de CaF_2 com caminho óptico de 0,5 mm. A faixa espectral de 1.500 cm^{-1} a 2.000 cm^{-1} foi utilizada devido à banda proeminente observada corresponder à absorção dos grupos carbonilados. Esta banda é característica das deformações axiais das ligações carbonila (C=O), presente na maioria dos produtos de oxidação (Silverstein, 1994). A oxidação das amostras de biodiesel foi quantificada através do cálculo da área da banda espectral em torno de 1.740 cm^{-1} , medida de 1.620 a 1.860 cm^{-1} .

4

Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados e discussões dos seguintes estudos específicos:
Estudos de seletividade de adsorção dos isômeros de xilenos em zeolitos comerciais;
Estudos de adsorção de poliaromáticos visando à modulação do teor destes compostos em amostras de óleos pesados;
Avaliação das propriedades físico-químicas e resistência oxidativa de produtos bioderivados.

4.1. Estudos de adsorção de C_8 aromáticos

Nesta seção serão apresentados os resultados dos estudos de adsorção de C_8 aromáticos em peneiras moleculares comerciais (zeolitos Y, beta e mordenita) utilizando duas metodologias para avaliação das seletividades de adsorção com misturas binárias (OX/PX) e misturas multicomponentes (OX/MX/PX/EB). Primeiramente, serão apresentados os resultados utilizando a técnica de cromatografia em *headspace*, e para comparação e confirmação dos dados experimentais obtidos serão apresentados os estudos de seletividade de adsorção utilizando a metodologia de pulsos cromatográficos.

4.1.1. Seletividades de adsorção utilizando a técnica em *headspace*

Os resultados dos experimentos realizados com misturas binárias de *o*-xileno e *p*-xileno com zeolitos beta (ZB) a diferentes temperaturas estão apresentados nas Figuras 4.1, 4.2 e 4.3. De acordo com Torres *et al.* (2001), os máximos e mínimos nestes gráficos representam as concentrações em que os poros intracristalinos dos zeolitos tornam-se saturados com os sorbatos. Neste ponto, pode-se calcular a seletividade de adsorção em condições de saturação usando Equação 2.12. Para este adsorvente, foi observado que a seletividade de adsorção de *p*-xileno com relação ao *o*-xileno foi sempre maior do que um, conforme apresentados na Tabela 4.1.

Figura 4.1. Experimentos binários: mistura equimolar de (Δ) *p*-xileno e (\square) *o*-xileno sobre ZB a 40 °C.

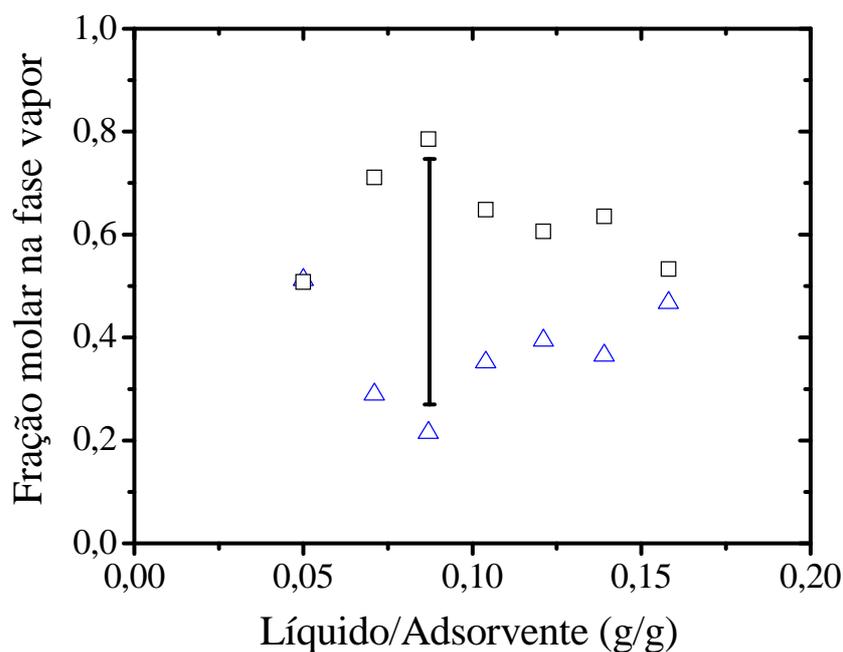


Figura 4.2. Experimentos binários: mistura equimolar de (Δ) *p*-xileno e (\square) *o*-xileno sobre ZB a 60 °C.

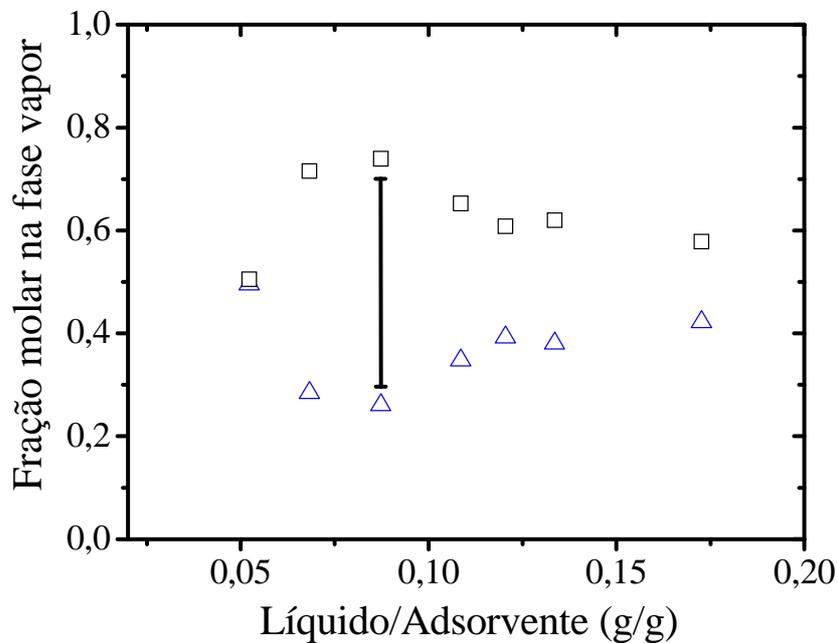


Figura 4.3. Experimentos binários: mistura equimolar de (Δ) *p*-xileno e (\square) *o*-xileno sobre ZB a 80 °C.

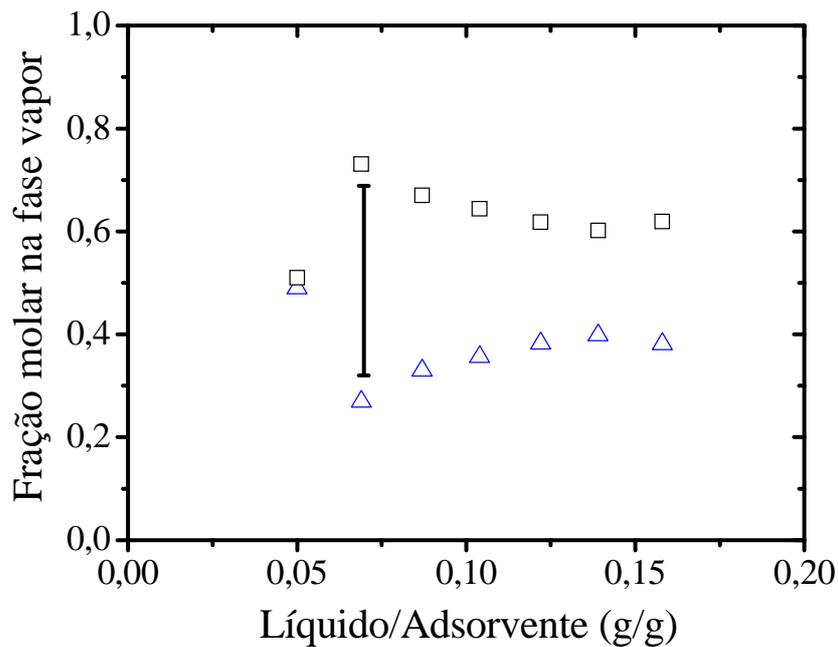
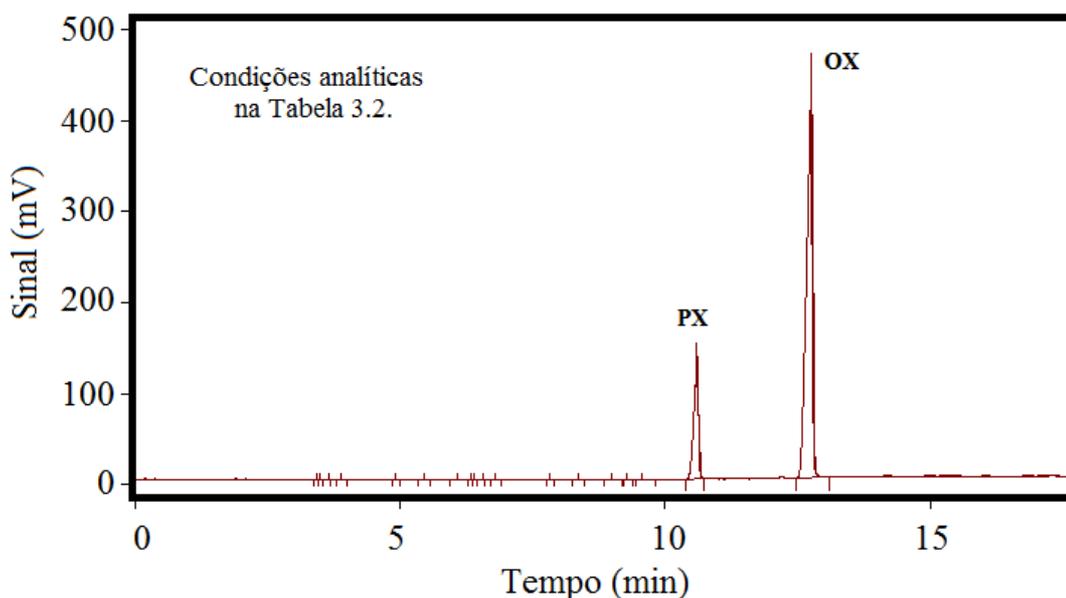


Tabela 4.1. Seletividades de adsorção da mistura PX/OX sobre ZB.

<i>Temp. (°C)</i>	$\alpha_{px/ox}$	<i>Razão líquido/sólido (mg/g)</i>
40	2,92 ±0,09	88
60	2,35 ±0,15	86
80	2,30 ±0,18	69

As razões líquido/sólido apresentadas na Tabela 4.1 são os pontos experimentais médios em que foram registradas as máximas alterações na composição da fase vapor, conforme o cromatograma ilustrado na Figura 4.4. Pode ser observado que com a elevação da temperatura, no intervalo avaliado, a capacidade de adsorção dos zeólitos beta se reduziu. Como esperado, para um processo de fisissorção, que é exotérmico, a elevação da temperatura desfavorece a capacidade de adsorção. A seletividade de adsorção dos isômeros de xilenos, neste caso de *p*-xileno com relação a *o*-xileno, mostrou concordância ($\alpha_{px/ox} > 2$) com os resultados reportados para outras peneiras moleculares (Tournier *et al.*, 2000; Buarque *et al.*, 2005).

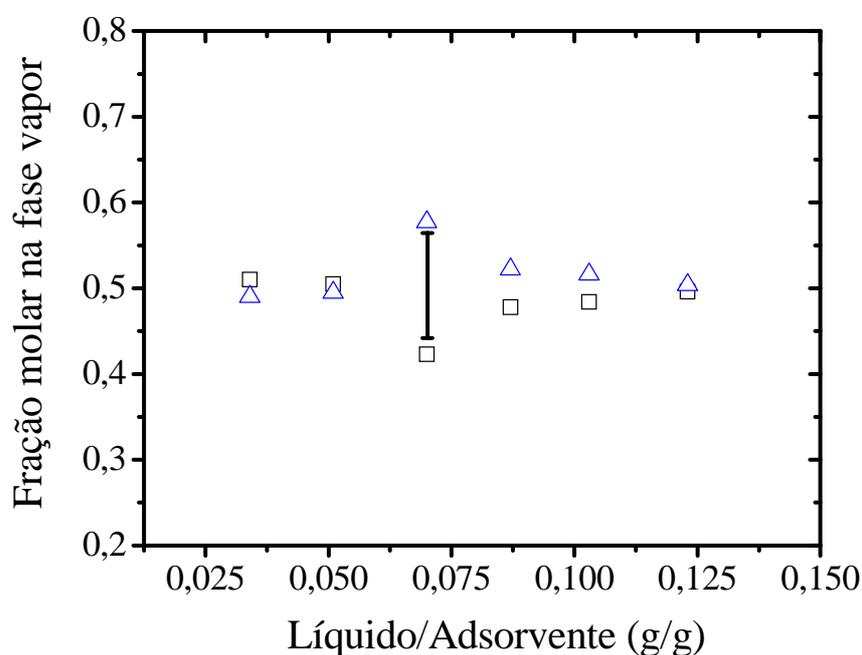
Figura 4.4. Cromatograma dos experimentos binários: mistura equimolar de (Δ) *p*-xileno e (\square) *o*-xileno sobre ZB a 40 °C. Razão líquido/adsorvente = 88 mg/g.



A seletividade de adsorção dos isômeros de xilenos sobre zeolitos mordenita (ZM) foi obtida também em três diferentes temperaturas através da técnica de *headspace*. Os resultados obtidos para os experimentos realizados com misturas binárias equimolar de *o*-xileno e *p*-xileno a 40 °C estão apresentados na Figura 4.5. A partir destes dados, pode-se observar que os zeolitos mordenita apresentaram *orto* seletividade ($\alpha_{ox/pX} = 1,7$), nas condições estudadas.

Os resultados dos experimentos a 60 °C e 80 °C indicaram novamente *orto* seletividade no mesmo intervalo (1,5-1,9) considerando o desvio médio calculado ($\pm 0,1$). A razão líquido/adsorvente obtida para a saturação da mordenita com C₈ aromáticos foi menor do que os valores obtidos para os zeolitos beta e para os zeolitos Y (cerca de 0,07 g/g, em comparação com 0,12 g/g), conforme apresentado na Tabela 4.2, indicando menor capacidade deste adsorvente.

Figura 4.5. Experimentos binários: mistura equimolar de (Δ) *p*-xileno e (\square) *o*-xileno sobre ZM a 40 °C.



Na Figura 4.6 está ilustrado o cromatograma da mistura equimolar (PX/OX) sobre amostras de mordenita a 40 °C, no ponto de saturação dos zeolitos ($R_{LA} = 0,07$ g/g). Pode ser observada claramente a elevação da concentração de *p*-xileno na fase vapor devido adsorção preferencial *o*-xileno neste ponto.

Figura 4.6. Cromatograma dos experimentos binários: mistura equimolar de (Δ) *p*-xileno e (\square) *o*-xileno sobre ZM a 40 °C. Razão líquido/adsorvente = 70 mg/g.

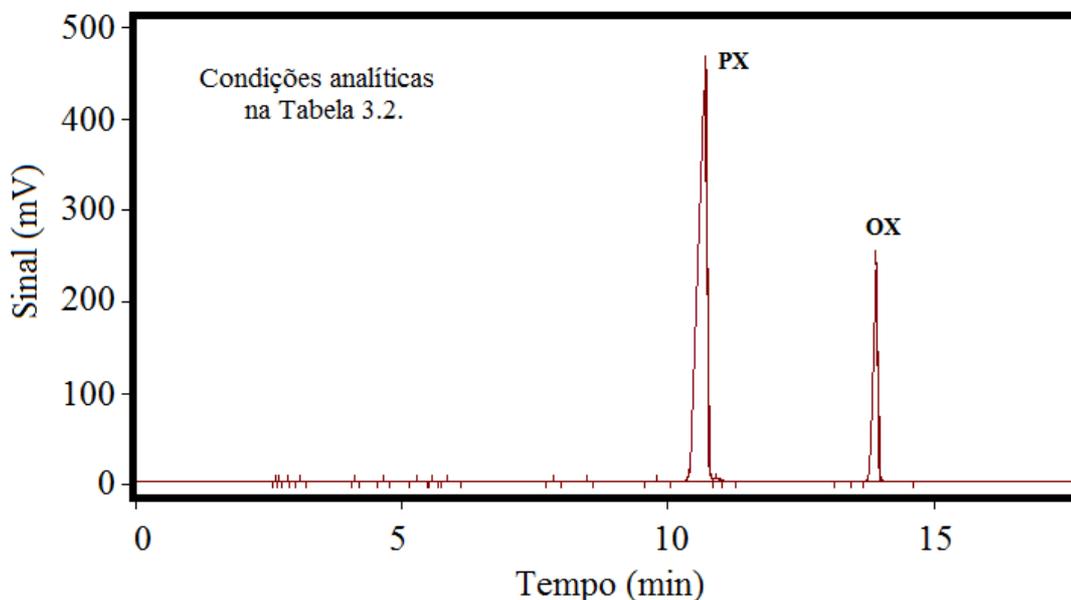


Tabela 4.2. Seletividades de adsorção da mistura OX/PX sobre ZM.

<i>Temp.</i> (°C)	$\alpha_{ox/px}$	<i>Razão líquido/sólido</i> (mg/g)
40	1,75 ±0,10	70
60	1,83 ±0,15	52
80	1,61 ±0,12	40

A *orto* seletividade também foi anteriormente observada experimentalmente para duas peneiras moleculares do tipo aluminofosfato, AlPO₄-5 e AlPO₄-11 (Barthomeuf e Mallmann, 1990; Chiang *et al.*, 1991; Cavalcante Jr. *et al.*, 2000). Pode-se observar que todas estas estruturas (AlPO's e mordenita) têm canais de adsorção unidimensional de tamanhos semelhantes (cerca de 0,6-0,7 nm), que pode estar relacionado com a orientação de adsorção face-a-face das moléculas de *o*-xileno dentro dos microporos nessa faixa de tamanho.

Para avaliar novamente a *orto* seletividade do zeolito mordenita, foram realizados experimentos com diferentes razões molares a uma mesma temperatura. Os resultados confirmaram a seletividade de adsorção de *o*-xileno com relação a *p*-xileno (Tabela 4.3) no mesmo intervalo (1,6-1,8) obtido anteriormente.

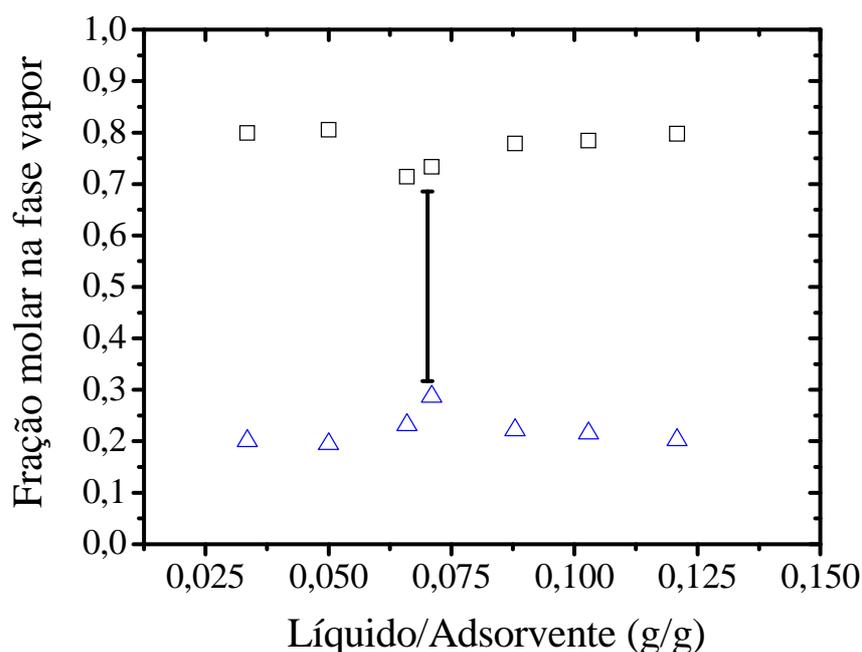
Na Figura 4.7 são apresentados os resultados obtidos para os experimentos com razão molar 0,8 OX/PX (mol/mol). O cálculo da seletividade foi realizado no ponto em que houve o estreitamento destacado na Figura 4.7. Para este tipo de experimento, o ponto de determinação da seletividade deve ser aquele em que foi detectada a menor diferença de composição da fase vapor, pois este material apresentou *orto*-seletividade. Se a condição de seletividade fosse inversa, ou seja, se os materiais fossem para-seletivos, o ponto de cálculo da seletividade seria aquele em que tivesse a maior diferença entre as composições da fase vapor.

Tabela 4.3. Influência da razão molar dos isômeros OX/PX sobre ZM a 40 °C.

<i>Razão molar OX/PX (mol/mol)</i>	$\alpha_{ox/px}$
0,2	1,61 \pm 0,10
0,5	1,75 \pm 0,10
0,8	1,79 \pm 0,08

Figura 4.7. Experimentos binários: mistura com razão molar 0,8 OX/PX.

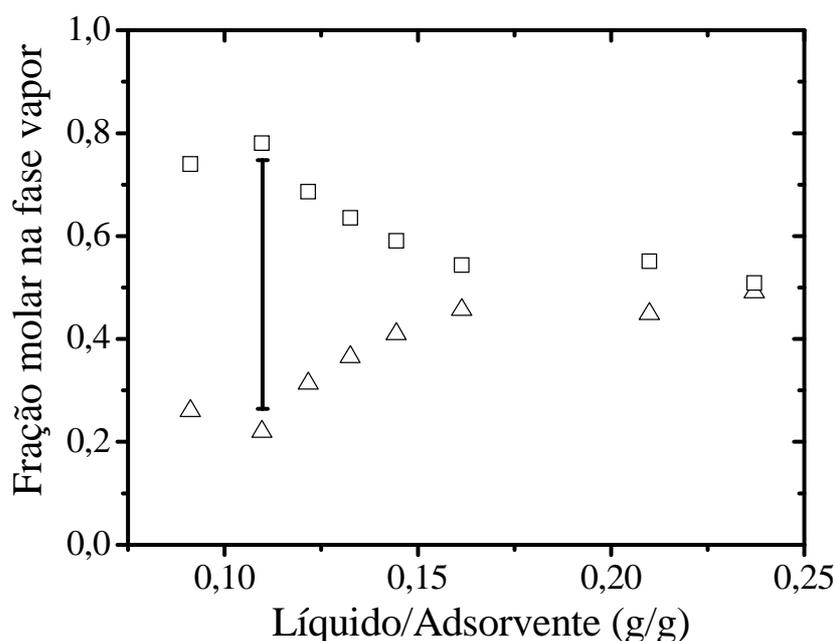
(Δ) *p*-xileno e (\square) *o*-xileno sobre ZM a 40 °C.



Os zeolitos Y têm sido intensamente estudados para a separação de xilenos, principalmente devido à separação seletiva de *p*-xileno (Li *et al.*, 1991; Hulme *et al.*, 1991; Buarque *et al.*, 2005). Para estudar a seletividade dos zeolitos Y foram realizados experimentos com misturas binárias de *o*-xileno e *p*-xileno e multicomponentes.

A seletividade de adsorção dos isômeros de xilenos sobre zeolitos Y (ZY) foi obtida em diferentes temperaturas (40°C, 60°C e 80°C) através da técnica de *headspace*. Um dos resultados obtidos para os experimentos realizados com misturas binárias de *o*-xileno e *p*-xileno está ilustrado na Figura 4.8. A partir destes dados foi calculada a seletividade de adsorção nas condições de saturação. As seletividades médias, com os respectivos desvios, para as misturas binárias a diferentes temperaturas estão apresentadas na Tabela 4.4.

Figura 4.8. Experimentos binários: mistura equimolar de (Δ) *p*-xileno e (□) *o*-xileno sobre ZY a 80 °C.

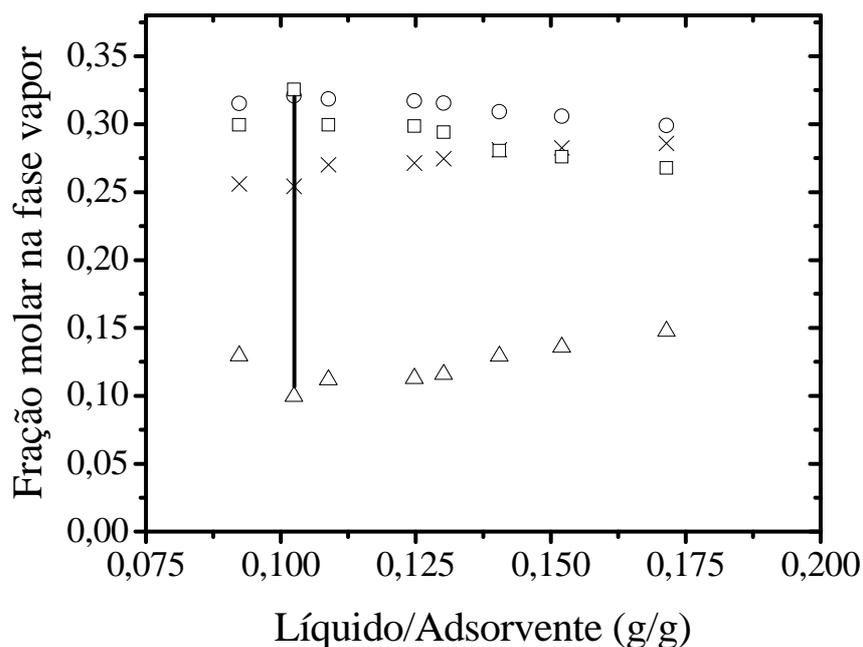


Como esperado, a seletividade de *p*-xileno com relação a *m*-xileno, *o*-xileno e etilbenzeno foram sempre maiores do que um, e mostram concordância com os resultados reportados para esse sistema sorbato/adsorvente (Santacesaria *et al.*, 1982; Cottier *et al.* 1997; Tournier *et al.*, 2000; Buarque *et al.*, 2005). Os maiores valores foram obtidos para a seletividade de *p*-xileno com relação aos isômeros *orto* e *meta*, enquanto que para o etilbenzeno os valores calculados foram da ordem de 1,5 (Tabela 4.4).

Tabela 4.4. Seletividades experimentais de C₈ aromáticos em zeolitos Y.

Temp. (°C)	Misturas Binárias	Misturas Multicomponente		
	$\alpha_{px/ox}$	$\alpha_{px/ox}$	$\alpha_{px/mx}$	$\alpha_{px/eb}$
40	3,31 ±0,10	3,53 ±0,08	3,20 ±0,16	1,30 ±0,10
60	3,85 ±0,18	3,83 ±0,10	4,01 ±0,12	1,37 ±0,11
80	4,02 ±0,20	3,81 ±0,21	3,90 ±0,17	1,54 ±0,20

Pode ser observado na Tabela 4.4 que os valores obtidos para seletividade *para-orto* com as misturas binárias foram praticamente iguais aos valores médios calculados com experimentos multicomponentes. Um dos resultados obtidos dos experimentos multicomponentes com zeolitos Y utilizando mistura equimolar de todos os isômeros C₈ aromáticos está apresentado na Figura 4.9, em que pode ser observada a redução da fração de *p*-xileno na fase vapor com relação aos demais componentes, constatando a *para* seletividade do sistema pronunciada na região de saturação (102 mg/g).

Figura 4.9. Experimento multicomponente: mistura quaternária de (Δ) *p*-xileno, (\circ) *m*-xileno, (\square) *o*-xileno e (\times) etilbenzeno em zeolito Y a 80 °C.

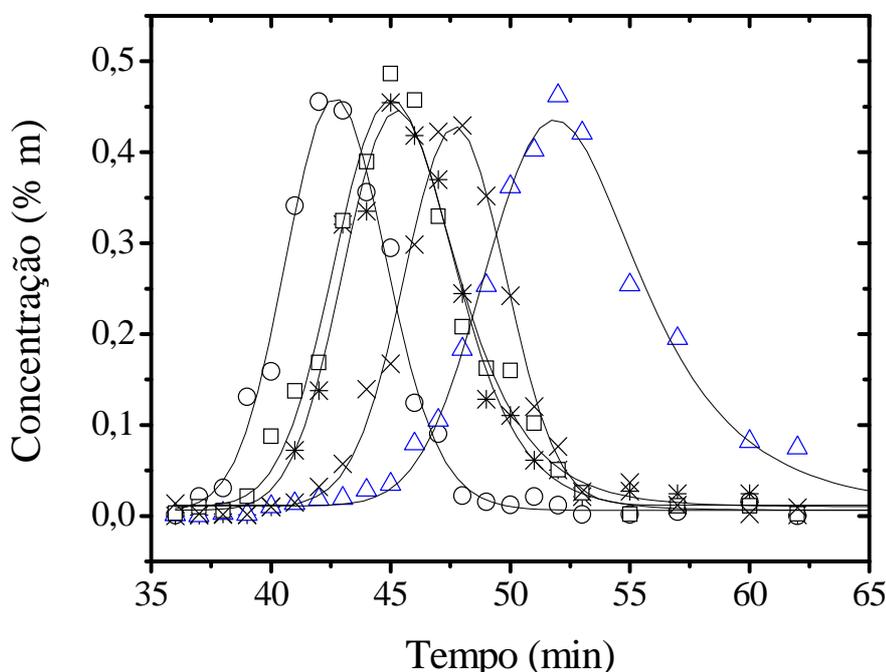
4.1.2. Seletividades de adsorção utilizando pulsos cromatográficos

Os experimentos com misturas binárias e multicomponentes através do método de pulsos cromatográficos foram realizados para comparação com os dados de equilíbrio de adsorção utilizando a técnica de *headspace*. Os experimentos foram realizados com misturas binárias de *p*-xileno e *o*-xileno usando *n*-octano como inerte.

As corridas experimentais multicomponentes foram realizadas utilizando-se uma mistura equimolar dos isômeros de C₈ aromáticos e *n*-octano. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 4.10. A mistura inicialmente injetada continha 19,8 %m de EB, 20,1 %m de PX, 19,9 %m de MX, 20,2 % m de OX e 19,9 %m de *n*-octano. A partir dos perfis de concentração experimental, foram estimados os tempos de resposta médios de todos os componentes (C₈ aromáticos e inerte).

Figura 4.10. Perfis de concentração de (Δ) *p*-xileno, ($*$) *m*-xileno, (\square) *o*-xileno, (\times) etilbenzeno e (\circ) *n*-octano sobre zeolitos Y a 80°C.

$$Q = 0,1 \text{ mL/min}, \rho_L = 0,891 \text{ g/cm}^3, \varepsilon = 0,49.$$



A seletividade foi calculada usando-se a Equação 2.17. Como esperado, a seletividade de PX em relação ao MX, OX e EB foram sempre maiores do que um, e bem maiores em relação ao MX e OX quando comparada ao EB. Dessa maneira, como observado para os

dados binários, os resultados obtidos, através da técnica em *headspace* e do método de pulsos cromatográficos, estão de acordo, conforme mostrado na Tabela 4.5.

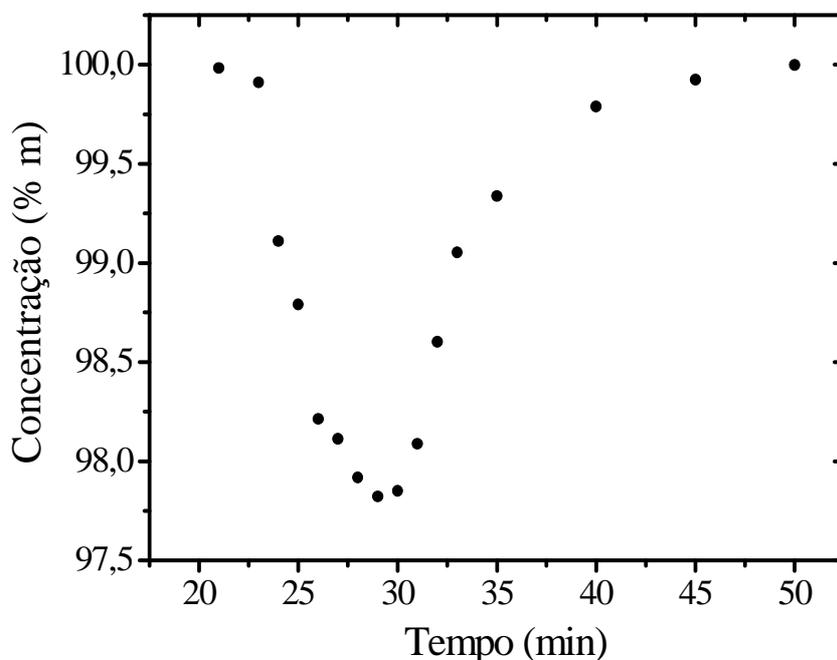
Tabela 4.5. Seletividades de adsorção de C₈ aromáticos sobre ZY a 80 °C.

Métodos	$\alpha_{px/ox}$	$\alpha_{px/mx}$	$\alpha_{px/eb}$
Técnica em <i>headspace</i>	3,81 ±0,21	3,90 ±0,17	1,54 ±0,20
Pulsos cromatográficos	4,01 ±0,40	3,93 ±0,46	1,80 ±0,28

Os experimentos de pulsos cromatográficos foram realizados com a coluna inicialmente equilibrada com *p*-dietilbenzeno (PDEB). Na Figura 4.11 é apresentado o perfil de concentração de PDEB na saída do leito no intervalo de tempo de saída dos componentes. A variação de concentração observada na Figura 4.11 está relacionada com o período em que o pulso de concentração dos componentes passa a ser detectado nas amostras coletadas.

Figura 4.11. Perfil de concentração de (•) *para*-dietilbenzeno sobre zeolitos Y a 80°C.

$$Q = 0,1 \text{ mL/min}, \rho_L = 0,891 \text{ g/cm}^3, \varepsilon = 0,49.$$



Para realizar as medidas de seletividade dos zeolitos beta e mordenita utilizando-se o método de pulsos cromatográficos foi necessário realizar uma preparação dos adsorventes. Desta forma, foi necessário compactar, triturar e fazer as classificações granulométricas de

modo que as partículas ficassem com diâmetros médios de 0,35 a 0,50 mm (aproximadamente 1/10 do diâmetro da coluna). As corridas experimentais foram realizadas utilizando-se uma mistura equimolar dos isômeros de C₈ aromáticos e *n*-octano. Os resultados obtidos para PX/OX estão apresentados nas Figuras 4.12 e 4.13. A comparação entre as seletividades de adsorção, determinadas através das metodologias de *headspace* e pulsos cromatográficos, para os zeólitos beta e mordenita está apresentada na Tabela 4.6.

Figura 4.12. Perfis de concentração de (Δ) *p*-xileno, (□) *o*-xileno e (○) *n*-octano sobre ZB a 80°C. Q = 0,1 mL/min, ρ_L = 0,952 g/cm³, ε = 0,45.

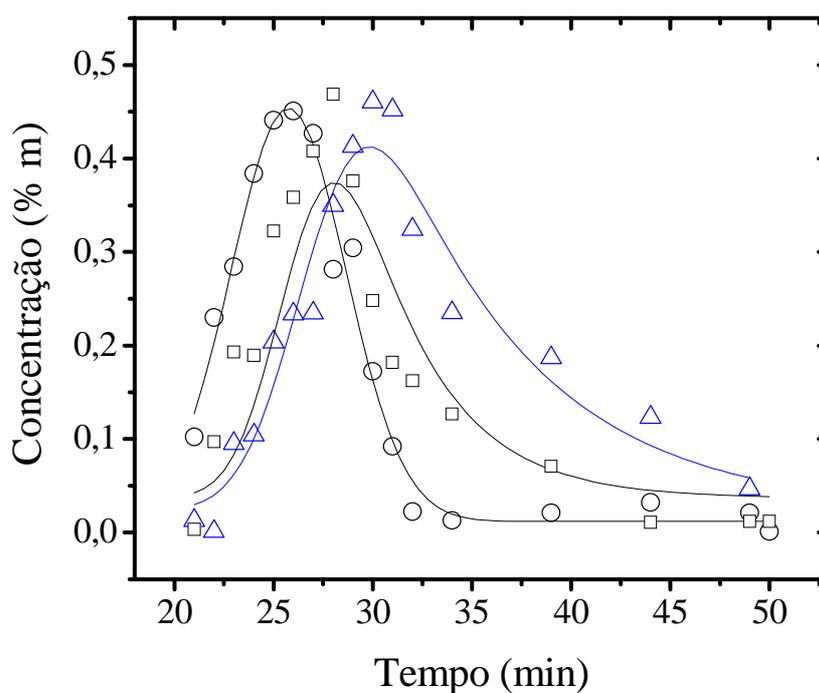
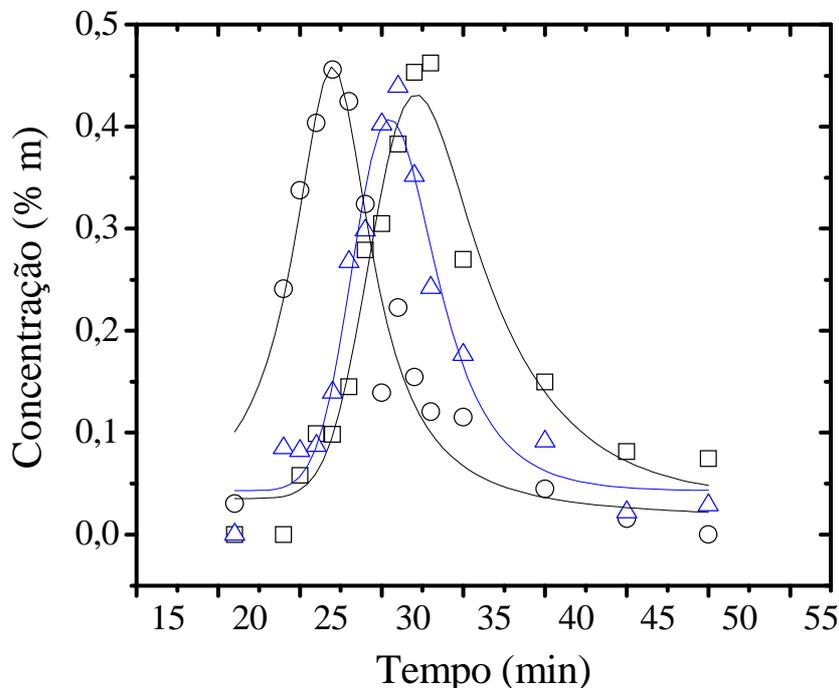


Tabela 4.6. Seletividades de adsorção de C₈ aromáticos sobre zeólitos beta e mordenita a 80 °C.

<i>Métodos</i>	<i>ZB</i> $\alpha_{px/ox}$	<i>ZM</i> $\alpha_{ox/px}$
Técnica em <i>headspace</i>	2,30 ± 0,18	1,61 ± 0,12
Pulsos cromatográficos	2,03 ± 0,30	1,56 ± 0,26

Figura 4.13. Perfis de concentração de (Δ) *p*-xileno, (\square) *o*-xileno e (\circ) *n*-octano sobre ZM a 80°C. $Q = 0,1$ mL/min, $\rho_L = 0,88$ g/cm³, $\epsilon = 0,52$.



A seletividade de PX em relação ao OX (Figura 4.12), para os zeólitos beta, pode ser observada diretamente pela visualização do atraso da saída do pulso de concentração do PX em relação OX. Para os zeólitos mordenita (Figura 4.13) foi observado o comportamento contrário, ou seja, foi observado o atraso do OX em relação ao PX. Os resultados apresentados na Tabela 4.6 mostraram que através dos distintos métodos foi possível avaliar e medir a *para*-seletividade para os zeólitos beta e a *orto*-seletividade para os zeólitos mordenita.

4.2. Estudos de adsorção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

Nesta seção serão apresentados os resultados dos estudos de adsorção de poliaromáticos em diferentes materiais adsorventes. As pesquisas foram realizadas utilizando-se misturas modelo para obtenção de dados fundamentais de adsorção e seleção de adsorventes; e com amostras de óleo naftênico pesado (ONP) para avaliação do processo com os materiais mais promissores. Os estudos com as amostras de ONP seguiram as etapas de determinação dos teores de compostos aromáticos, experimentos em batelada para obtenção de dados com os melhores materiais e em coluna de leito fixo para estimativa de parâmetros, rendimento do processo e regenerabilidade dos adsorventes.

4.2.1. Propriedades texturais dos adsorventes

As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77K de todos os adsorventes avaliados nos estudos de adsorção de poliaromáticos estão apresentadas na [Figura 4.14](#).

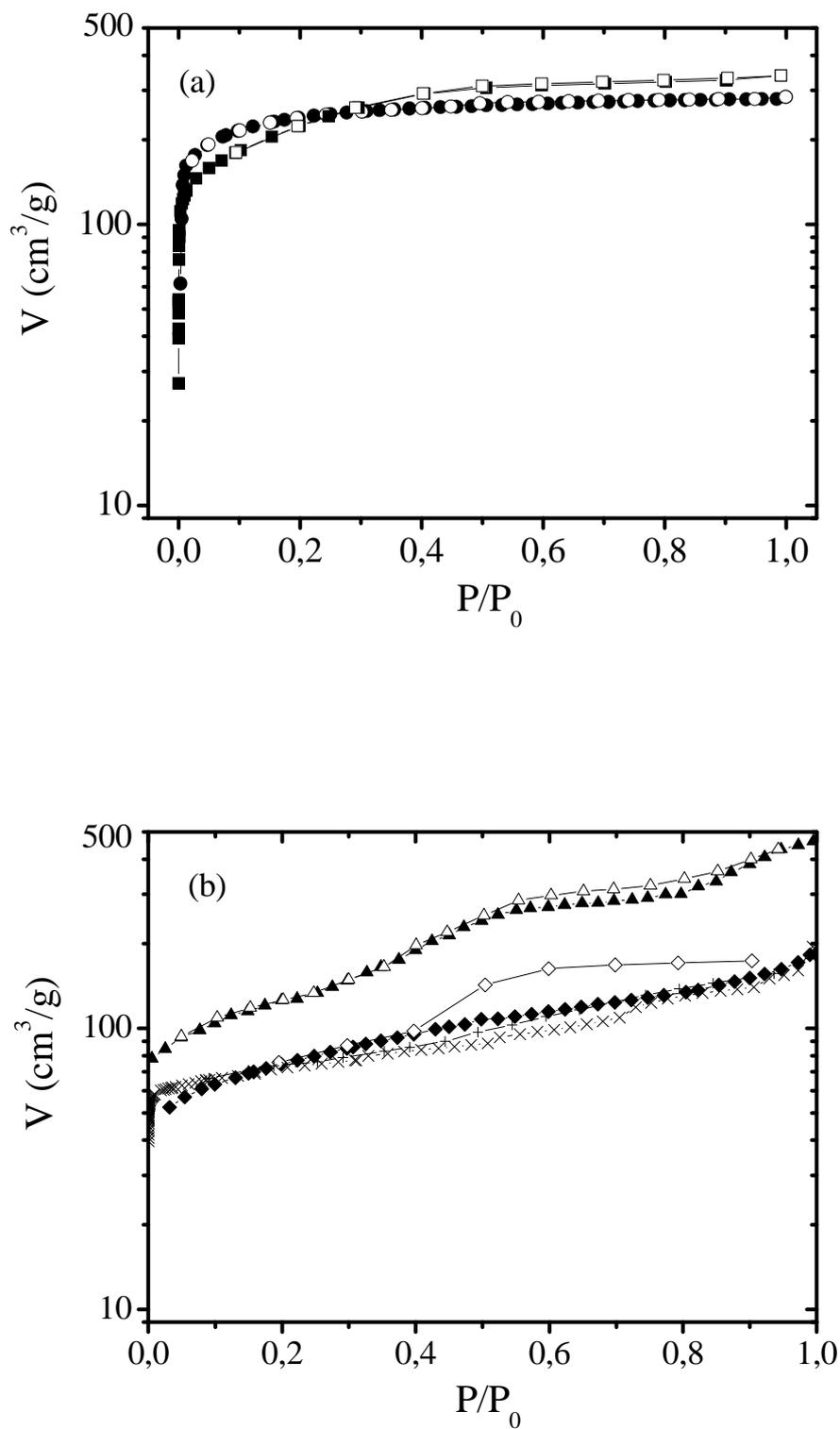
Para os carbonos ativados (CA1 e CA2), a isoterma de adsorção segundo a classificação BDDT (Braunauer, Deming, Deming e Teller) é do tipo I sem a presença de histerese, o que caracteriza sólidos com microporos (<2 nm). As isotermas dos carbonos evidenciam que a baixas pressões relativas há adsorção de um volume considerável de gás, isso também indica a presença de microporos nos materiais ([Figura 4.14a](#)).

A curva de adsorção de nitrogênio para o ZY ([Figura 4.14b](#)) mostra ser do formato de uma isoterma do tipo IV, observando-se uma pequena inflexão, quase imperceptível, significando a adsorção da primeira camada de gás que recobre toda a superfície do adsorvente. Como existe um alto volume de gás adsorvido a baixas pressões relativas, isso confirma a presença de microporos nas amostras estudadas.

A isoterma para o adsorvente AF ([Figura 4.14b](#)) mostrou ser do tipo IV, sendo observada histerese caracterizando um sistema com grande quantidade de mesoporos e macroporos. A isoterma de adsorção para o material MCM-41 ([Figura 4.14b](#)), segundo a classificação BDDT é do tipo IV com presença de histerese, o que caracteriza sólidos mesoporosos com adsorção em mono e multicamada.

Através dos resultados das isotermas de N_2 podem ser observadas várias regiões distintas de adsorção, para cada material, correspondente à formação de mono e multicamadas, de condensação capilar do adsorbato no interior dos poros e a presença de histerese, que permitem conhecer a estrutura porosa dos materiais estudados.

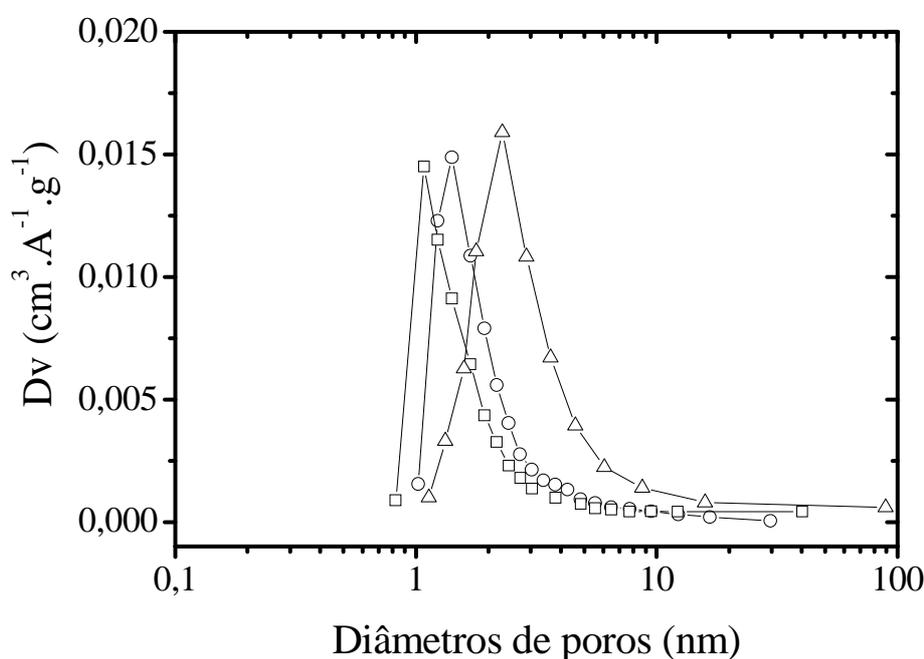
Figura 4.14. Isotermas de adsorção (sólidos)/dessorção (abertos) de N_2 a 77 K dos materiais avaliados. a) (\square) CA1; (\circ) CA2; b) (\times) ZY; (\diamond) AF; (Δ) MCM-41.



A distribuição dos tamanhos de poros para os carbonos ativados (CA1 e CA2) e para MCM-41, segundo o método BJH, está mostrada na Figura 4.15. Pode ser observado que a maior parte da estrutura dos dois carbonos ativados é constituída por microporos (<2 nm), mas para MCM-41 pode ser constatado poros na faixa de 2 nm a 10 nm caracterizando como material mesoporoso.

Figura 4.15. Distribuição de tamanhos de poros segundo o método BJH.

(□) CA1; (○) CA2; (Δ) MCM-41.



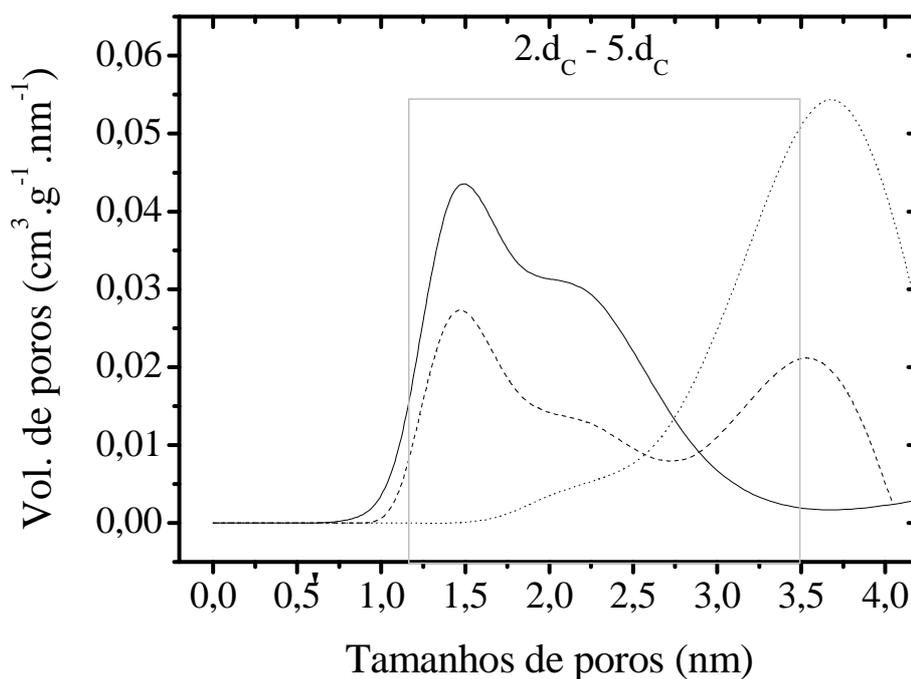
A distribuição de tamanhos de poros foi realizada também utilizando o método DFT (*Density Functional Theory*) calculada usando o pacote computacional incluído no programa de automação do Autosorb-1. Apartir dos resultados obtidos (Figura 4.16) pode-se observar que ambos os carbonos ativados têm uma distribuição mais ampla com volume significativo de poros entre 1,2 nm e 3,5 nm. Pode ser observado que o CA1 tem principalmente uma distribuição unimodal com a maioria dos poros entre 1,2 e 2,4 nm, em que a adsorção de PAH pode ser favorecida pela sobreposição dos potenciais de adsorção, conforme relatado por Mastral *et al.* (2002). Por outro lado, CA2 apresentou predominantemente uma distribuição bimodal com picos distintos em poros de 1,5 e 3,5 nm e o material MCM-41 têm uma distribuição com a maioria dos poros em torno de 3,7 nm.

De acordo com Mastral *et al.* (2002), os tamanhos de poros adequados para a adsorção de moléculas de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos deve ser na faixa de $2.d_c$ a $5.d_c$. Em

que d_c são os diâmetros cinéticos dos HPAs (0,62 para naftaleno e 0,75 nm para pireno). Portanto, os carbonos ativados selecionados apresentaram distribuições de poros que estão dentro da faixa considerada adequada, enquanto os materiais MCM-41 mostraram ter um significativo volume de poros maiores que 3,5 nm.

Figura 4.16. Distribuição de tamanhos de poros segundo o método DFT.

(—) CA1; (- -) CA2; (---) MCM-41.



Conforme as metodologias apresentadas, as propriedades dos materiais adsorventes estudados foram calculadas e sumarizadas na [Tabela 4.7](#).

Tabela 4.7. Propriedades texturais das amostras de adsorventes estudados.

<i>Propriedades</i>	<i>CA1</i>	<i>CA2</i>	<i>ZY</i>	<i>AF</i>	<i>MCM</i>
Área superficial específica ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	785	688	390	262	540
Volume total de poros ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0,518	0,432	0,430	0,275	0,560
Volume de microporos, DR ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0,325	0,310	0,310	0,076	0,220
Vol. de mesoporos/vol. total poros (%)	37	28	28	72	61
Diâmetro médio de poros (nm)	1,4	1,7	0,8	2,0	3,8
Porosidade da partícula	0,47	0,48	0,44	0,28	0,41

As áreas superficiais dos carbonos ativados alcançaram os maiores valores quando comparados aos outros materiais. Com relação ao diâmetro médio de poros, pode ser observado o menor valor para os zeolitos Y e maior valor para a MCM-41, conforme esperado pela natureza dos materiais. O volume específico foi utilizado para cálculo da massa específica e da porosidade das partículas que foram utilizadas como parâmetros para a simulação da dinâmica de adsorção em leito fixo.

4.2.2. Isotermas de adsorção de poliaromáticos com misturas-modelo

Para estudar a adsorção de compostos poliaromáticos, foram realizados experimentos em batelada com soluções sintéticas de naftaleno e pireno variando-se a concentração dos adsorbatos e mantendo-se constante a massa dos adsorventes a três diferentes temperaturas, conforme descrito na Parte Experimental.

Foram construídas as isotermas para os cinco materiais adsorventes estudados e estimadas as capacidades máximas de adsorção dos poliaromáticos para cada sistema segundo as equações de Langmuir e Toth. Os parâmetros ajustados das equações de Langmuir e Toth e os coeficientes de correlação obtidos estão apresentados nos Apêndices A.1.5 e A.1.6, respectivamente.

De acordo com os resultados, as equações de Langmuir e Toth são adequadas para representar a adsorção de naftaleno e pireno com coeficientes de correlação (R^2) entre 0,95 e 0,99 (média > 0,98). Estes resultados indicaram uma boa associação entre os valores experimentais e os preditos com erros médios inferiores a 5%.

Conforme resumido na Tabela 4.8, o adsorvente CA1 apresentou a maior capacidade de adsorção tanto do naftaleno como do pireno com relação a todos os materiais avaliados.

Tabela 4.8. Capacidades de adsorção de naftaleno e pireno (mmol/g) estimadas pelas equações de Langmuir e Toth a partir dos experimentos à 30°C.

<i>Adsorventes</i>	<i>Naftaleno</i>		<i>Pireno</i>	
	<i>Langmuir</i>	<i>Toth</i>	<i>Langmuir</i>	<i>Toth</i>
CA1	1,595	1,230	1,351	1,099
CA2	1,527	0,959	1,129	1,043
ZY	0,660	0,678	0,233	0,212
AF	0,762	0,633	0,692	1,029
MCM-41	0,944	0,915	0,912	0,804

Na [Tabela 4.9](#) estão apresentados dados da literatura para a capacidade de adsorção de aromáticos em diferentes materiais, em que pode ser observado que os carbonos ativados e MCM-41 normalmente apresentam maior capacidade de adsorção de aromáticos que as argilas ativadas. Este fato foi observado experimentalmente ([Tabela 4.8](#)) em que os carbonos ativados e MCM-41 apresentam maiores capacidades do que as argilas ativadas (AF) e os zeolitos Y (ZY) avaliados.

Para as isotermas de Langmuir, em geral, os valores de q_m e b diminuem com o aumento da temperatura, o que confirma o caráter exotérmico do fenômeno de fisissorção. As maiores capacidades de adsorção foram obtidas à temperatura de 30°C em todos os adsorventes testados, conforme as [Figuras 4.17 a 4.21](#). A adsorção do solvente (isooctano) foi considerada desprezível para os cálculos do balanço de massa.

Tabela 4.9. Comparação das capacidades de adsorção de HPAs.

<i>Adsorventes</i>	<i>Adsorbatos</i>	<i>Temp. (°C)</i>	<i>q_m (mmol/g)</i>	<i>Referências</i>
Carbono ativado	Naftaleno	25	1,44	Ania et al. (2007)
Carbono ativado	Antraceno	25	0,73	Mastral et al. (2002)
Argila ativada	Fenatreno	25	0,22	Safi et al. (2004)
MCM-41	Naftaleno	25	0,69	Araújo et al. (2008)
	Pireno	25	1,31	

Os carbonos ativados apresentaram capacidades de adsorção para naftaleno de ~200 mg/g e para pireno de 230 mg/g (CA2) e 280 mg/g (CA1). Enquanto os zeolitos Y apresentaram maiores capacidades de adsorção para naftaleno (85 mg/g) do que pireno (47 mg/g). O fato observado para os zeolitos Y pode ser explicado pela estrutura microporosa e uniforme destes materiais, em que quanto maior a molécula maior será a resistência a difusão no interior dos microporos. Para a MCM-41, os resultados obtidos foram de ordem inversa, ou seja, a capacidade de adsorção de pireno (184 mg/g) foi maior do que a de naftaleno (120 mg/g). Este também foi o mesmo fenômeno observado para os carbonos que são materiais que apresentam uma ampla distribuição de tamanhos de poros ([Mastral et al., 2002; Araújo et al., 2008](#)).

Como o objetivo desta pesquisa foi avaliar materiais para desenvolver um processo de separação preferencial de compostos poliaromáticos, apenas os materiais mais promissores (carbonos ativados e MCM-41) foram selecionados para avaliação em sistemas de adsorção em colunas de leito fixo. Nas [Figuras 4.17 a 4.21](#) estão apresentados os dados experimentais

das isothermas para os cinco materiais adsorventes estudados e os ajustes para cada sistema segundo as equações de Langmuir e Toth.

Figura 4.17. Isothermas de adsorção de naftaleno (a) e pireno (b) sobre CA1 a diferentes temperaturas (\square) 30 °C; (\times) 45 °C; (\circ) 60 °C; Ajuste utilizando a equação de Langmuir (—) e Toth (- -).

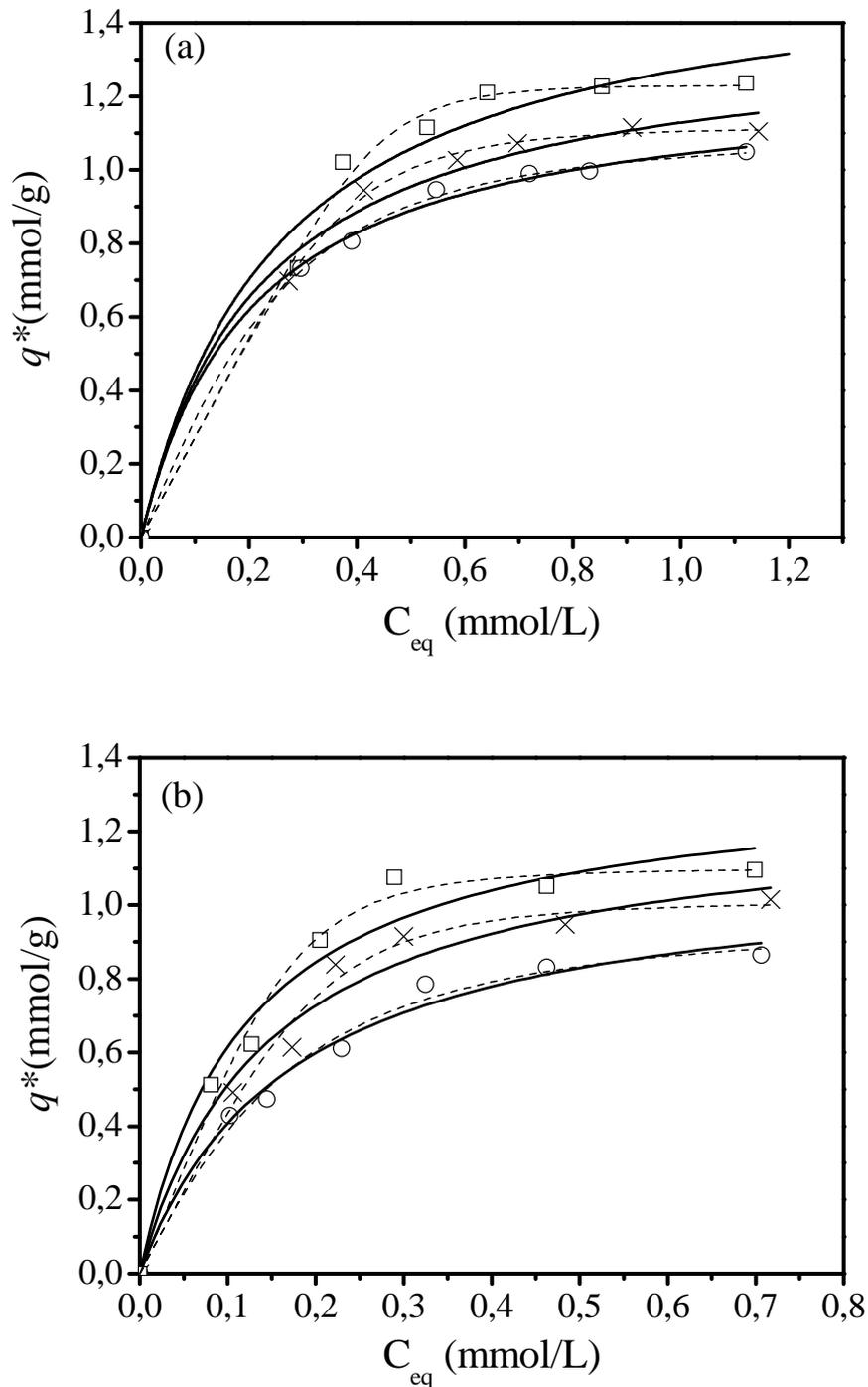


Figura 4.18. Isotermas de adsorção de naftaleno (a) e pireno (b) sobre CA2 a diferentes temperaturas (\square) 30 °C; (\times) 45 °C; (\circ) 60 °C; Ajuste utilizando a equação de Langmuir (—) e Toth (- -).

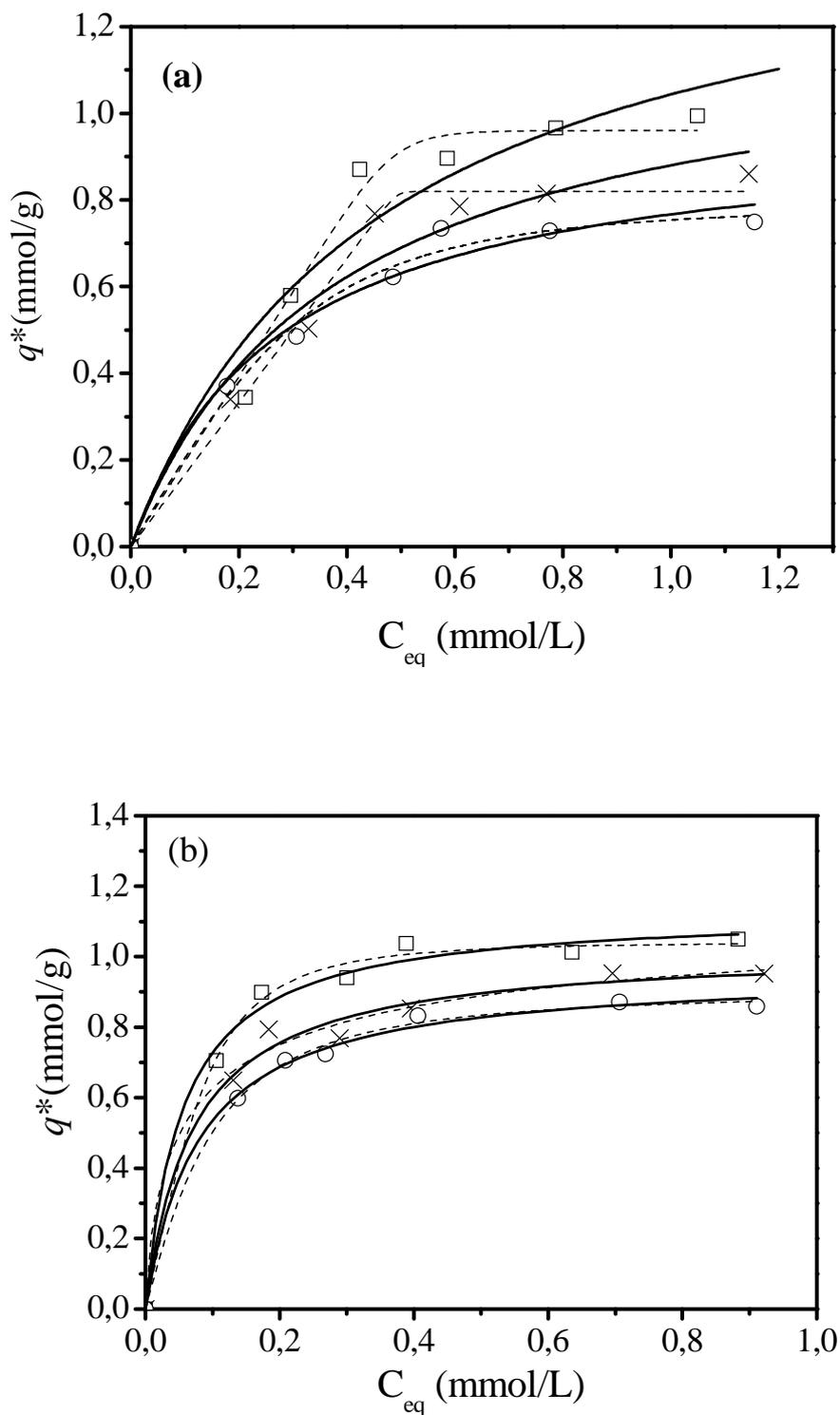


Figura 4.19. Isotermas de adsorção de naftaleno (a) e pireno (b) sobre ZY a diferentes temperaturas (\square) 30 °C; (\times) 45 °C; (\circ) 60 °C; Ajuste utilizando a equação de Langmuir (—) e Toth (- -).

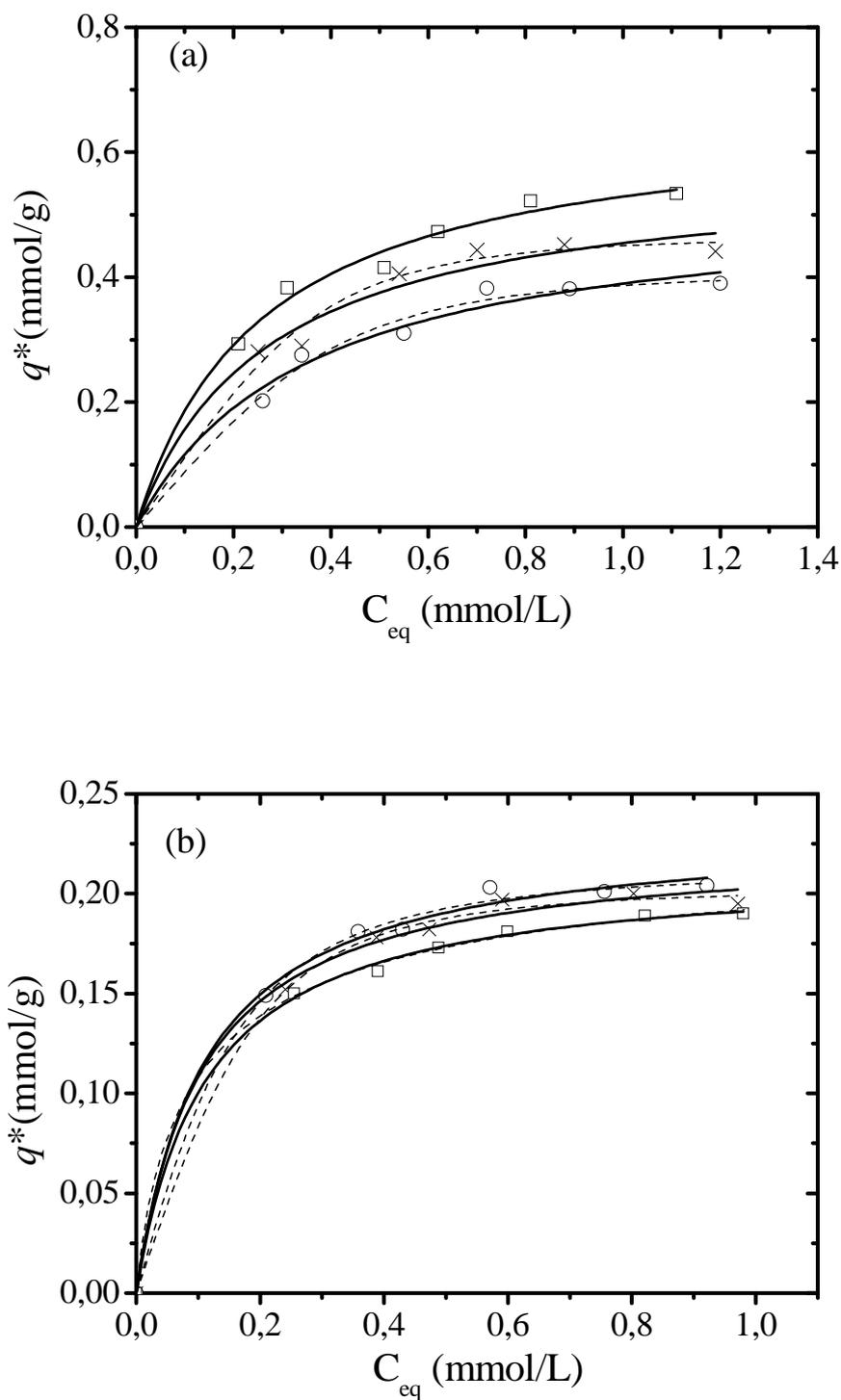


Figura 4.20. Isotermas de adsorção de naftaleno (a) e pireno (b) sobre AF a diferentes temperaturas (\square) 30 °C; (\times) 45 °C; (\circ) 60 °C; Ajuste utilizando a equação de Langmuir (—) e Toth (- -).

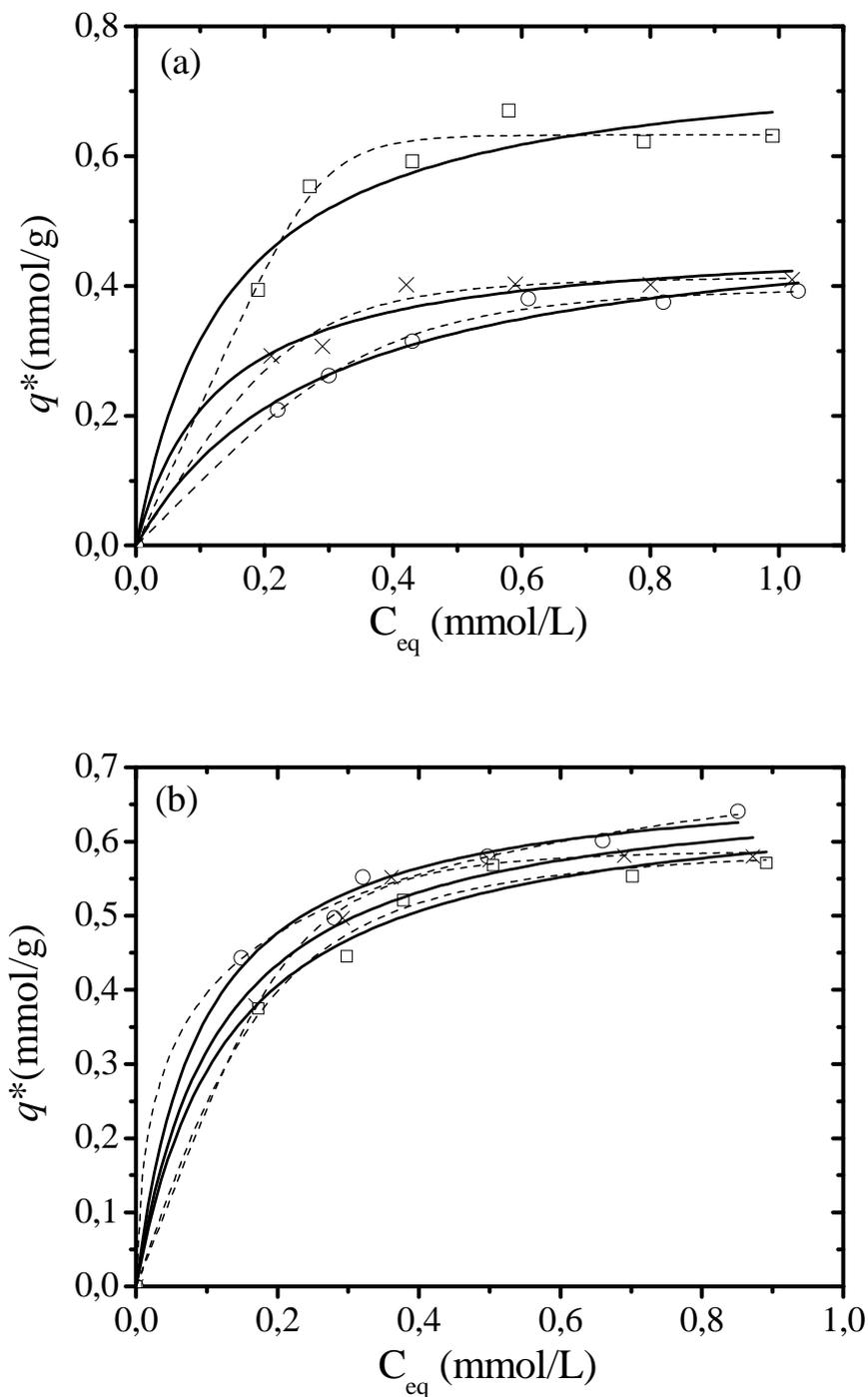
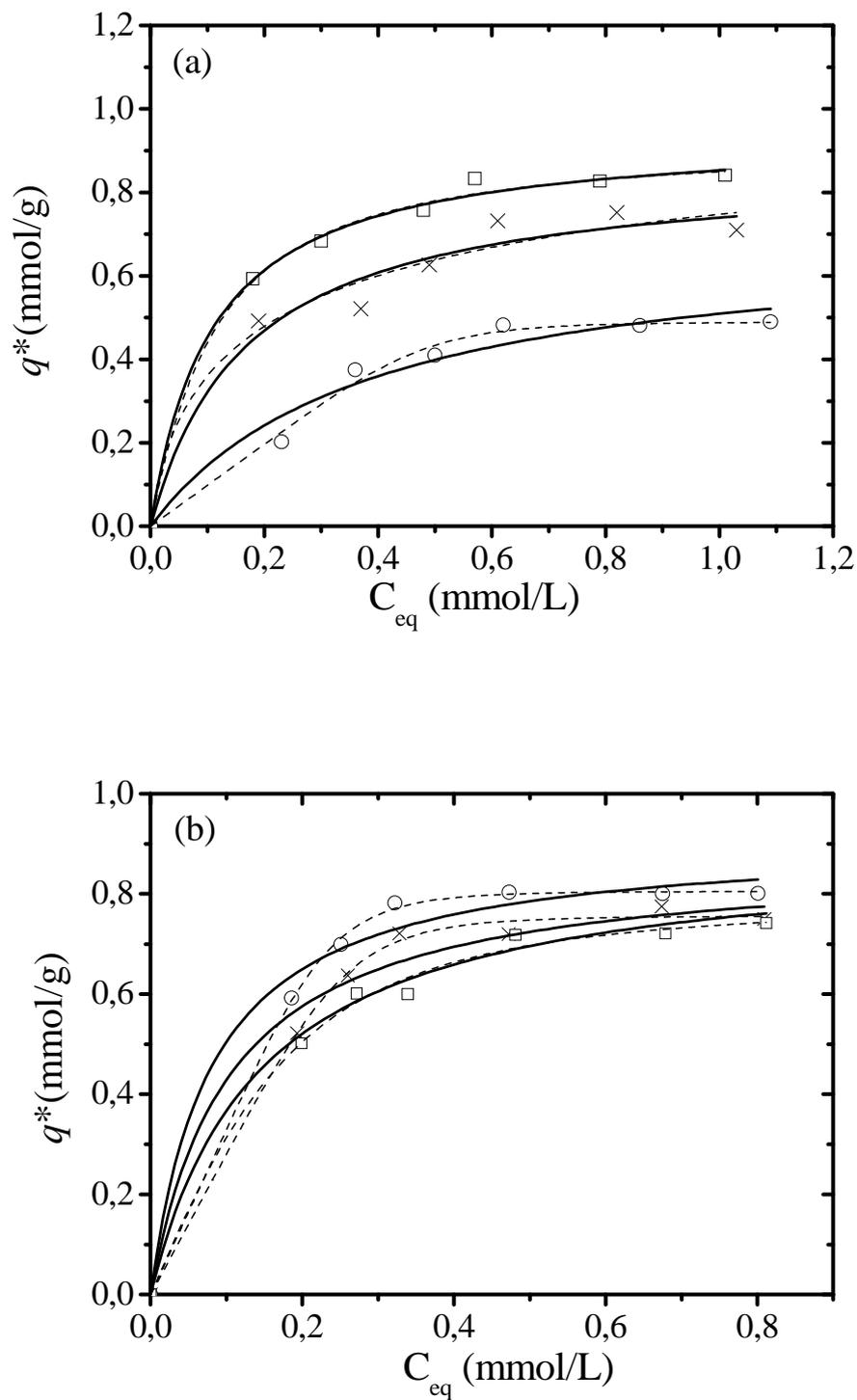


Figura 4.21. Isotermas de adsorção de naftaleno (a) e pireno (b) sobre MCM-41 a diferentes temperaturas (\square) 30 °C; (\times) 45 °C; (\circ) 60 °C; Ajuste utilizando a equação de Langmuir (—) e Toth (- -).



4.2.3. Experimentos em leito fixo com misturas-modelo

A avaliação da dinâmica de adsorção em leito fixo com misturas sintéticas de aromáticos e estimativas dos parâmetros de transferência de massa do processo foram realizadas para os carbonos ativados e MCM-41, variando a concentração de alimentação na entrada do leito em passos sucessivos.

As curvas de *breakthrough* das misturas sintéticas de naftaleno e pireno, para as concentrações de 50 mg/kg e 1.000 mg/kg, sobre os dois carbonos ativados e MCM-41 estão mostradas nas Figuras 4.22, 4.23 e 4.24. Pode-se observar que para ambos os aromáticos utilizados neste estudo, o adsorvente CA1 apresentou maior capacidade de adsorção, conforme observado claramente pelo deslocamento da curva de *breakthrough* à direita. A partir do balanço de massa integral ao longo do tempo, foi visto que as capacidades de adsorção estão coerentes com os valores estimados utilizando os experimentos em batelada.

Para o cálculo da quantidade adsorvida em equilíbrio com a concentração de alimentação foi necessário somar a quantidade adsorvida no estágio anterior, conforme a Equação 4.1.

$$q_{n+1} = q_n + \frac{C_{n+1}}{M_L} \left[Q \int_{t^{(n)}}^{t^{(n+1)}} \left(1 - \frac{C}{C_{n+1}} \right) dt - V_L \cdot \varepsilon \right] \quad (4.1)$$

em que: q_n e q_{n+1} são as quantidades adsorvidas pela fase sólida após o n -ésimo e o $(n$ -ésimo + 1) passos, quando em equilíbrio com a concentração C_{n+1} .

As simulações foram realizadas com os parâmetros das isotermas de Langmuir e os coeficientes de transferência de massa no filme (k_f), dispersão axial (D_{ax}) e coeficiente de difusividade efetiva nos poros (D_p) estimados utilizando-se correlações, conforme apresentado na Parte Experimental. A estimativa da difusividade superficial efetiva foi feita utilizando-se o método de otimização incluído no pacote computacional do gPROMS.

Nas Figuras 4.22 a 4.24 pode ser observado uma boa concordância entre os dados experimentais e as curvas simuladas. Para afirmar que o modelo utilizado gerou uma boa previsão dos perfis de concentração de saída do leito foi utilizada a análise de variância (ANOVA) para verificar as diferenças entre os conjuntos de dados experimentais e as respectivas simulações, com um nível de significância de 0,05. Os parâmetros p , que estão relacionados com a confiabilidade das simulações, foram sempre maiores que 0,98 para as curvas de *breakthrough* com misturas modelo.

Figura 4.22. Curvas de *breakthrough* de naftaleno sobre (□) CA1 e (×) CA2 a 30°C;
(a) $C_0 = 0,271$ mmol/L (50 mg/kg); (b) $C_0 = 5,640$ mmol/L (1.000 mg/kg); $Q = 0,20$ mL/min.

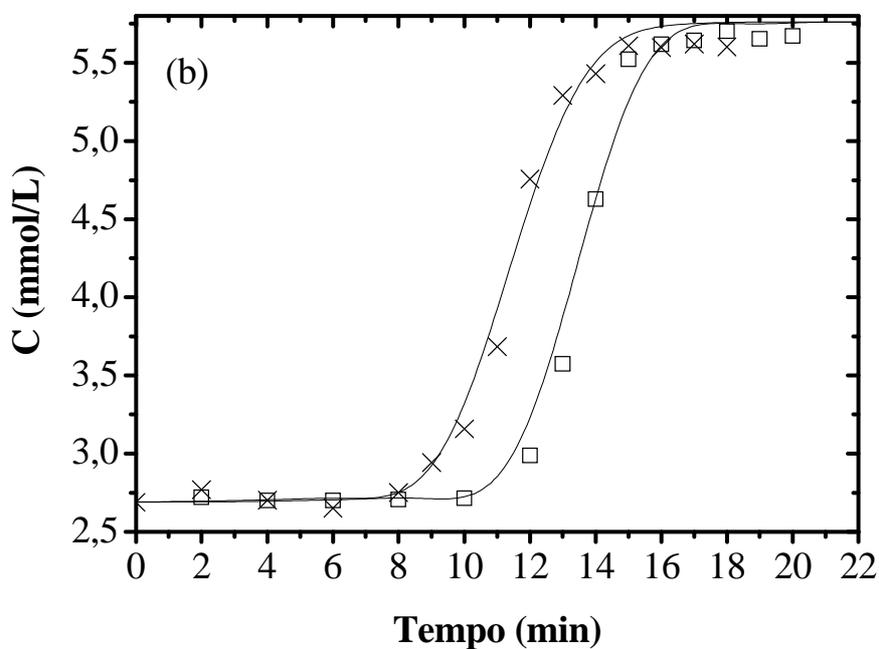
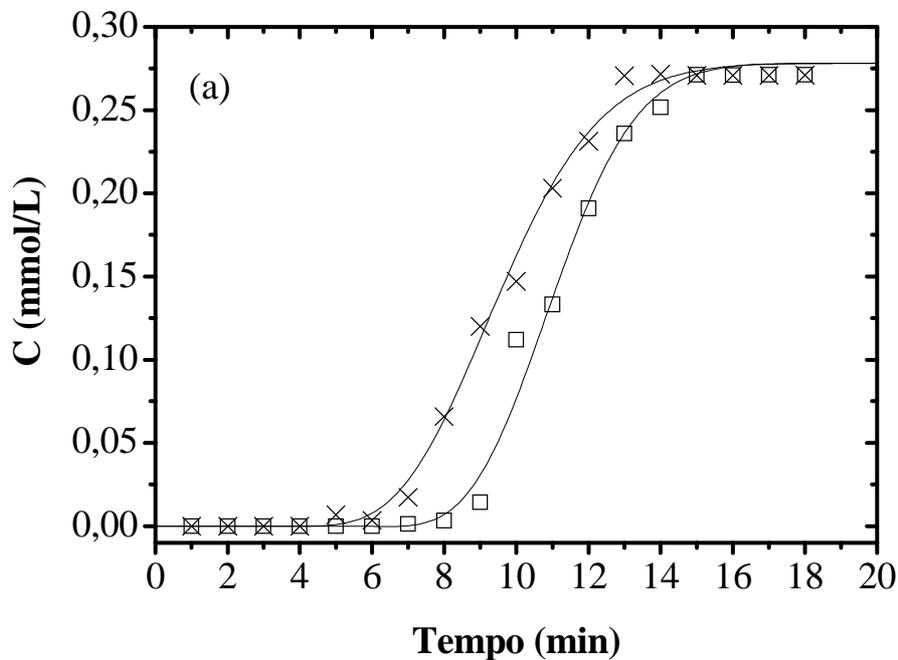


Figura 4.23. Curvas de *breakthrough* de pireno sobre (□) CA1 e (×) CA2 a 30°C;
(a) $C_0 = 0,171$ mmol/L (50 mg/kg); (b) $C_0 = 3,535$ mmol/L (1.000 mg/kg); $Q = 0,20$ mL/min.

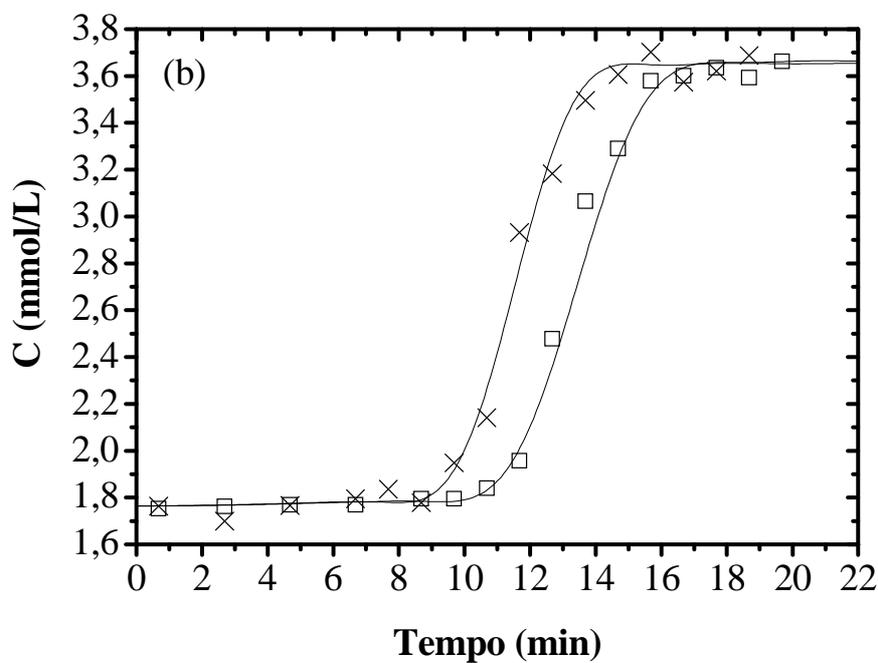
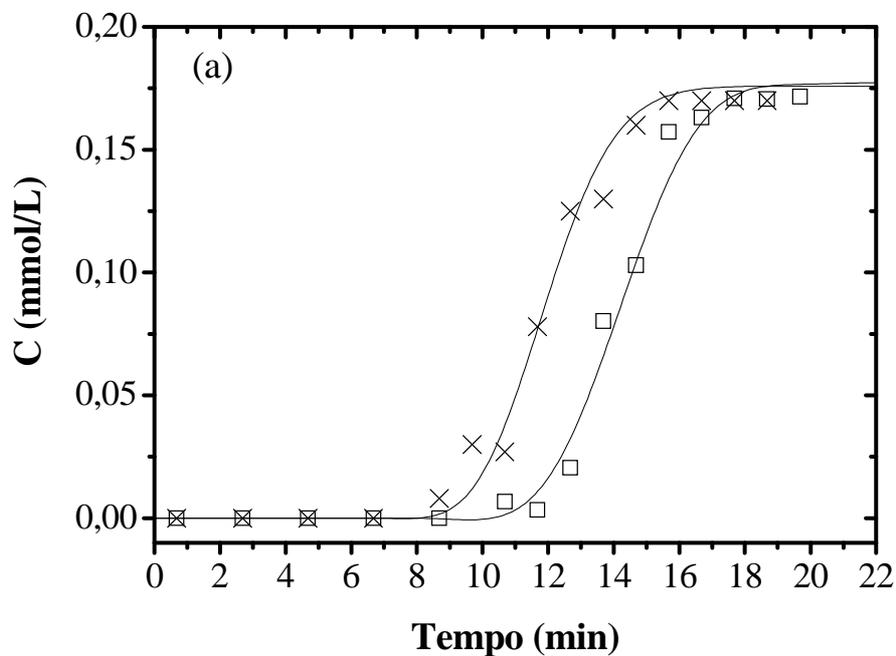
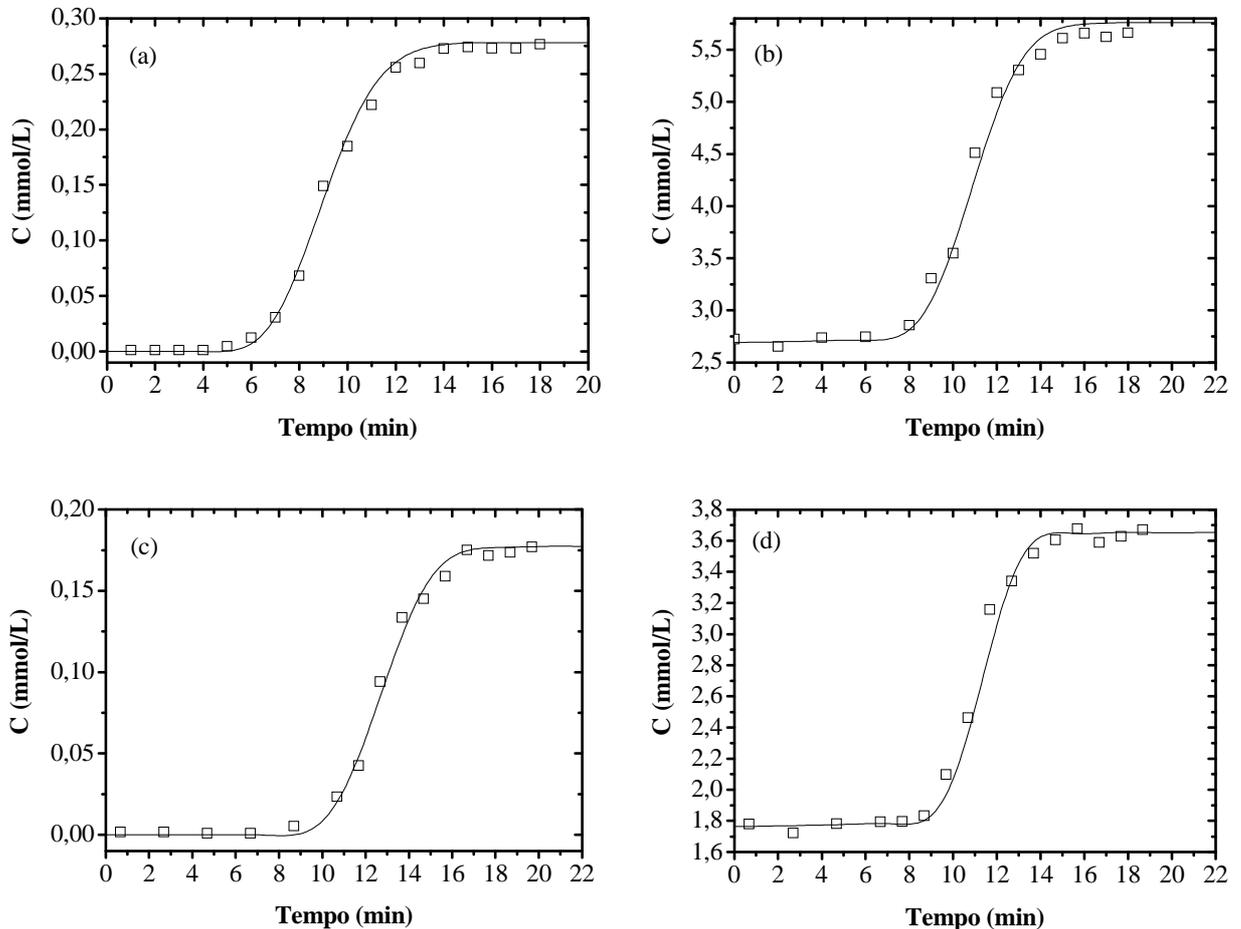


Figura 4.24. Curvas de *breakthrough* de naftaleno (a,b) e pireno (c,d) sobre (□) MCM-41 a 30°C; (a) $C_0 = 0,271$ mmol/L (50 mg/kg); (b) $C_0 = 5,640$ mmol/L (1.000 mg/kg); (c) $C_0 = 0,190$ mmol/L (50 mg/kg); (d) $C_0 = 3,502$ mmol/L (1.000 mg/kg); $Q = 0,20$ mL/min.



Os valores de D_S estimados para a adsorção de naftaleno e pireno, em todos os materiais estudados, mostraram uma dependência com a concentração de alimentação (Tabelas 4.10). Foi observado que D_S aumentou com o aumento da concentração para todos os sistemas.

Os valores das difusividades superficiais efetivas estimados utilizando modelo de adsorção em leito fixo foram da mesma ordem de grandeza dos reportados por Ahn *et al.* (2005) para a adsorção de fenantreno ($1,2 \cdot 10^{-9}$ cm²/min) e pireno ($1,8 \cdot 10^{-10}$ cm²/min) em carbonos ativados.

Tabela 4.10. Parâmetros do modelo para experimentos com misturas-modelo de naftaleno e pireno sobre CA1, CA2 e MCM-41 a 30°C.

<i>Adsorvente</i>	<i>Adsorbato</i>	C_0 (mmol/L)	D_{ax} (cm ² /min)	k_f (cm/min)	D_s (cm ² /min)
CA1	Naftaleno	0,27	2,57	2,05	$1,40 \cdot 10^{-8}$
		0,56			$2,44 \cdot 10^{-8}$
		1,12			$3,08 \cdot 10^{-8}$
		2,77			$5,42 \cdot 10^{-8}$
		5,64			$2,26 \cdot 10^{-7}$
	Pireno	0,17		2,14	$1,90 \cdot 10^{-10}$
		0,35			$2,58 \cdot 10^{-10}$
		0,71			$4,31 \cdot 10^{-10}$
		1,77			$1,89 \cdot 10^{-9}$
		3,53			$3,64 \cdot 10^{-9}$
CA2	Naftaleno	0,27	2,09	1,82	$9,82 \cdot 10^{-9}$
		0,54			$1,48 \cdot 10^{-8}$
		1,08			$1,59 \cdot 10^{-8}$
		2,70			$3,20 \cdot 10^{-8}$
		5,39			$5,49 \cdot 10^{-8}$
	Pireno	0,17		1,93	$1,21 \cdot 10^{-10}$
		0,37			$1,64 \cdot 10^{-10}$
		0,71			$3,77 \cdot 10^{-10}$
		1,77			$7,48 \cdot 10^{-10}$
		3,57			$2,28 \cdot 10^{-9}$
MCM-41	Naftaleno	0,26	2,60	2,10	$2,25 \cdot 10^{-8}$
		0,54			$6,14 \cdot 10^{-8}$
		1,08			$9,08 \cdot 10^{-8}$
		2,70			$1,27 \cdot 10^{-7}$
		5,39			$3,06 \cdot 10^{-7}$
	Pireno	0,17		2,21	$2,05 \cdot 10^{-10}$
		0,37			$2,79 \cdot 10^{-10}$
		0,71			$1,01 \cdot 10^{-9}$
		1,76			$1,92 \cdot 10^{-9}$
		3,57			$2,33 \cdot 10^{-9}$

O efeito do equilíbrio nos valores das difusividades superficiais, para os carbonos ativados, foi avaliado utilizando a equação de Darken para calcular a difusividade corrigida (D_{s0}) (Karger e Ruthven, 1992). Esta correção pode ser expressa, se o equilíbrio é representado pela isoterma de Langmuir, pela Equação 4.2 conforme abordado no 2º Capítulo.

$$D_{s0} = D_s \cdot \left(1 - \frac{q^*}{q_m}\right) \quad (4.2)$$

As variações das difusividades efetivas e corrigidas em função da concentração na fase adsorvida para os materiais CA1 e CA2 estão apresentadas nas Figuras 4.25 e 4.26, respectivamente.

Figura 4.25. (a) Difusividades superficiais efetivas e (b) corrigidas para (○) naftaleno e (×) pireno sobre CA1.

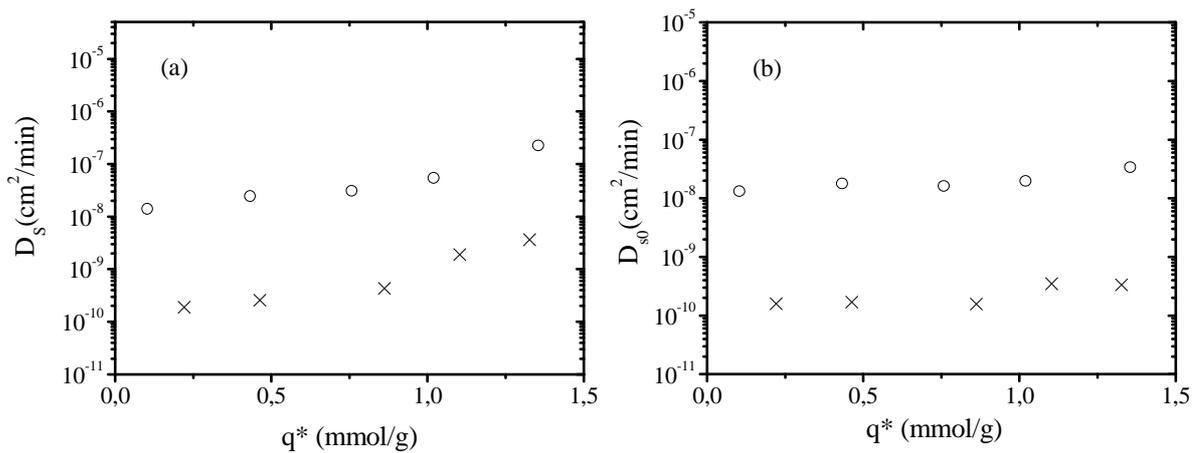
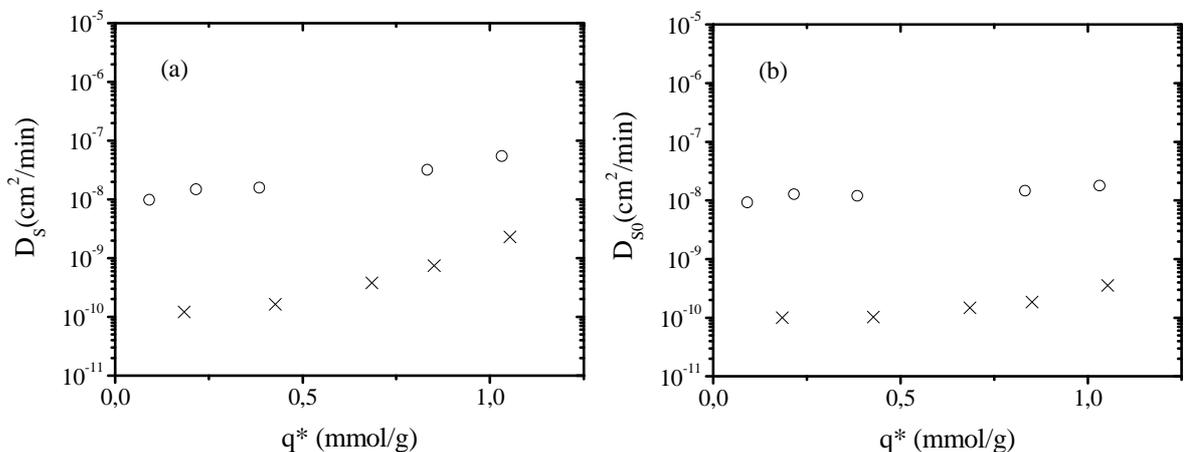


Figura 4.26. (a) Difusividades superficiais efetivas e (b) corrigidas para (○) naftaleno e (×) pireno sobre CA2.



Conforme apresentados nas Figuras 4.25 e 4.26 pode ser observado que os valores das difusividades corrigidas (D_{S0}) são aproximadamente iguais aos os valores das difusividades efetivas (D_S) em baixas concentrações na fase sólida, em concordância com a equação de Darken.

Os valores das difusividades superficiais efetivas apresentaram claramente uma tendência crescente com a elevação das concentrações para os aromáticos em ambos os carbonos ativados. Entretanto, para os valores das difusividades corrigidas, os valores parecem ser praticamente constantes para naftaleno ($1,7 \cdot 10^{-8}$ cm²/min) e pireno ($1,6 \cdot 10^{-10}$ cm²/min).

4.2.4. Propriedades físico-químicas das amostras de óleos pesados

As amostras foram caracterizadas de acordo com os métodos ASTM, conforme apresentados na Tabela 4.11. Os resultados mostraram que a amostra de ONP apresentou viscosidade maior que 400 cSt (a 40 °C) e elevado índice de acidez. Os resultados de densidade, massa molar, índice de refração e teor de enxofre foram realizados como requisitos para utilização do método ASTM D3238, para estimativa da distribuição de carbonos. Estes resultados serviram de base para comparação das alterações das propriedades físico-químicas das amostras de ONP após o tratamento.

Tabela 4.11. Caracterização físico-química das amostras de ONP.

<i>Análises</i>	<i>Resultados</i>	<i>Métodos</i>
Massa específica a 20°C, g/cm ³	0,940	ASTM D-1298
Enxofre total, % massa	0,25	ASTM D-2622
Índice de acidez total, mgKOH/g	1,71	ASTM D-3339
Índice de refração a 20°C	1,521	ASTM D-1218
Massa molar estimada, g/mol	380	ASTM D-2502-92
Ponto de fluidez, °C	-12	ASTM D-97
Ponto de fulgor, °C	232	ASTM D-92
Água por destilação, % vol.	<0,05	ASTM D95-99
Viscosidade à cinemática 40 °C, cSt	410,3	ASTM D-445
Viscosidade à cinemática 100 °C, cSt	14,5	ASTM D-445

4.2.5. Teor de compostos aromáticos das amostras de óleos pesados

A distribuição de carbonos pelo método ASTM D3238 está apresentada na [Tabela 4.12](#). O resultado deste método é a estimativa dos percentuais mássicos de carbonos aromáticos, parafínicos e naftênicos. Esse resultado foi a primeira indicação do teor de compostos aromáticos presentes nas amostras de ONP. Para essa análise foram utilizadas as correlações com correção pelo teor de enxofre, conforme descrito no método ASTM D3238.

Tabela 4.12. Distribuição de carbonos para ONP segundo método ASTM D3238.

Propriedades	Resultados
Carbono aromático, %	20,7
Carbono naftênico, %	45,8
Carbono parafínico, %	33,5

Uma das limitações reportadas no método ASTM D3238 é que esta avaliação deve ser utilizada apenas para óleos em que o percentual de carbonos aromáticos é até 1,5 vezes maior que o percentual de carbono naftênico, ou seja, os valores obtidos para as amostras de ONP estão dentro dos limites para aplicação deste método. Ademais, a determinação empírica da composição de óleos pesados é bastante questionada no que se refere a erros provenientes das considerações hipotéticas assumidas pelo método. As informações obtidas são de estruturas médias, as quais nem sempre são representativas do que realmente existe na constituição da fração de petróleo. Desta forma, o resultado obtido foi apenas uma indicação das quantidades e dos tipos de famílias de hidrocarbonetos presentes nas amostras.

O espectro de transmitância das amostras de ONP ([Figura 4.27](#)) mostrou nitidamente a presença da banda característica de ligações C=C de aromáticos e também de carbonilas (em torno de 1.720 cm^{-1}), fato que está coerente com o alto índice de acidez das amostras, conforme a [Tabela 4.13](#). Foram realizados outros ensaios com diferentes espaçadores em que se melhorava a linha de base e não se sobrepassavam as bandas nas regiões de 1.500 a 1.400 cm^{-1} e 3.000 a 2.800 cm^{-1} , mas não melhorava a resolução nas regiões de carbono aromático.

O teor de aromáticos totais das amostras de ONP, avaliado por espectroscopia no infravermelho, está apresentado na [Tabela 4.13](#). Para avaliar o teor de poliaromáticos foram realizadas análises conforme o método IP 346 e experimentos de extração dos hidrocarbonetos poliaromáticos com DMSO e quantificação utilizando FTIR, os resultados para os dois métodos também estão apresentados na [Tabela 4.13](#). Por meio do método

DMSO/FTIR foi possível estimar o teor de poliaromáticos de forma rápida, com menor quantidade de amostras ($\pm 0,2$ g) e os resultados mostraram diferenças menores que 10% quando comparado aos obtidos pelo IP 346.

Figura 4.27. Espectro transmitância no infravermelho com Transformada de Fourier de uma amostra de ONP diluída em ciclohexano.

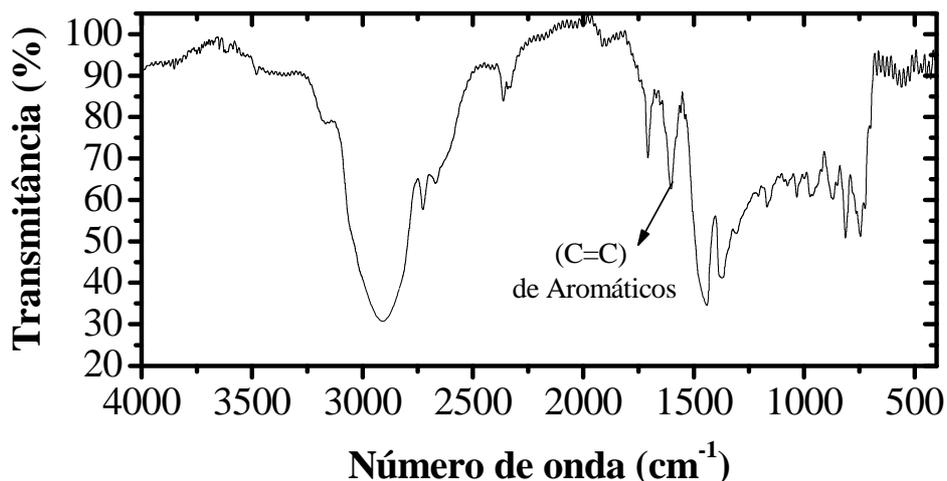


Tabela 4.13. Teor de compostos aromáticos totais e poliaromáticos em amostras de ONP por diferentes métodos.

<i>Grupos de compostos</i>	<i>Métodos</i>	<i>Resultados</i>
Aromáticos totais, % massa	FTIR	21,7
Poliaromáticos, % massa	IP 346	8,2
Poliaromáticos, % massa	DMSO/FTIR	7,3

A União Européia ([Commission Regulation, 2009](#)) recomenda a utilização do método IP 346 para classificação de correntes de petróleo, pois o teor de HPAs está diretamente relacionado com a carcinogenicidade dos produtos. Os óleos com teores de HPAs menores que 3% são classificados como não-carcinogênicos. Conforme visto na [Tabela 4.13](#), as amostras apresentaram teores de poliaromáticos superiores ao estabelecido, sugerindo fortemente a necessidade de utilização de processos de tratamento para obtenção de derivados com baixo conteúdo de HPAs e conseqüentemente com menor tendência de causar impactos ambientais.

4.2.6. Ensaios de adsorção em batelada com amostras de ONP

Os resultados dos experimentos de cinética de adsorção em batelada com carbonos ativados estão apresentados na Figura 4.28. Foi utilizado o modelo *Pore diffusion* para estimar as difusividades efetivas nos poros juntamente com os coeficientes de transferência de massa no filme, conforme descrito na Parte Experimental. Os parâmetros D_{pb} e k_{fb} (Tabela 4.14) foram estimados pela minimização do erro entre os dados experimentais e as curvas simuladas utilizando código implementado em gPROMS.

Figura 4.28. Curvas cinéticas de adsorção em batelada a 30 °C sobre diferentes adsorventes. (a) Concentração de aromáticos totais ($C_0 = 217$ mg/g) e (b) Concentração de poliaromáticos ($C_0 = 73$ mg/g) . (○) CA1; (□) CA2; (—) Simulação (*Pore diffusion model*).

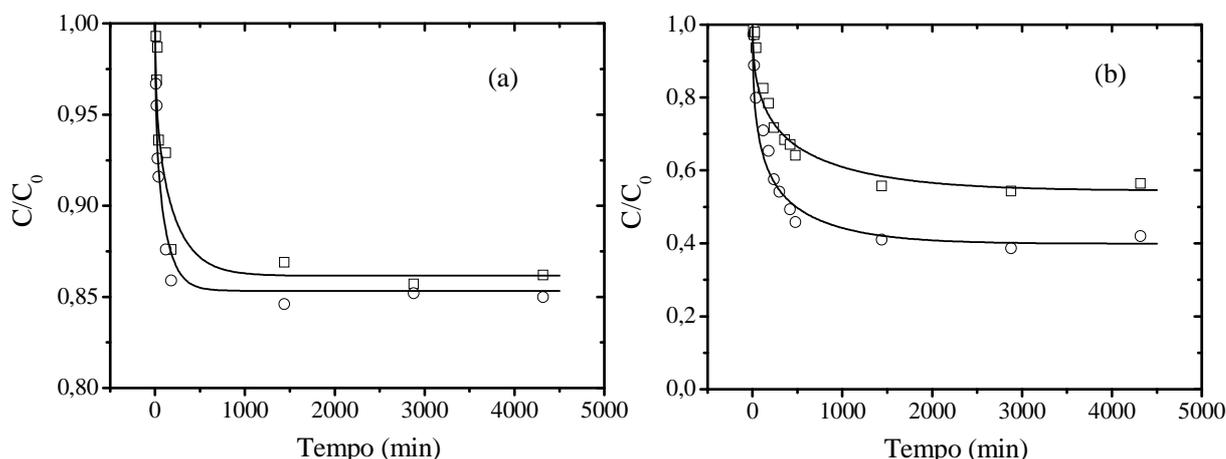


Tabela 4.14. Parâmetros do modelo (*Pore diffusion*) para experimentos de cinética de adsorção de poliaromáticos das amostras de ONP sobre CA1 e CA2 a 30°C.

Adsorventes	k_{fb} (cm/min)	D_{pb} (cm ² /min)
CA1	1,56	$8,10 \cdot 10^{-8}$
CA2	2,05	$3,32 \cdot 10^{-8}$

Na Figura 4.28 pode ser vista a concordância entre os dados experimentais e as curvas simuladas ($p > 0,94$). A principal diferença observada entre os dois materiais avaliados foi com relação à concentração de equilíbrio, que em termos de poliaromáticos foi mais pronunciada do que a avaliação em termos de aromáticos totais. Pode ser observado o destaque dos adsorventes CA1 com relação ao CA2, entretanto os parâmetros estimados pelo modelo não apresentaram diferenças significativas.

Por meio dos resultados experimentais da cinética de adsorção foi observado tempo longo para cada sistema atingir o equilíbrio ($t > 8$ h) sob as condições experimentais estudadas. Para obtenção dos dados de equilíbrio foram realizados experimentos variando a quantidade de adsorvente no sistema para uma massa fixa de ONP, conforme procedimento reportado por Luna *et al.* (2008).

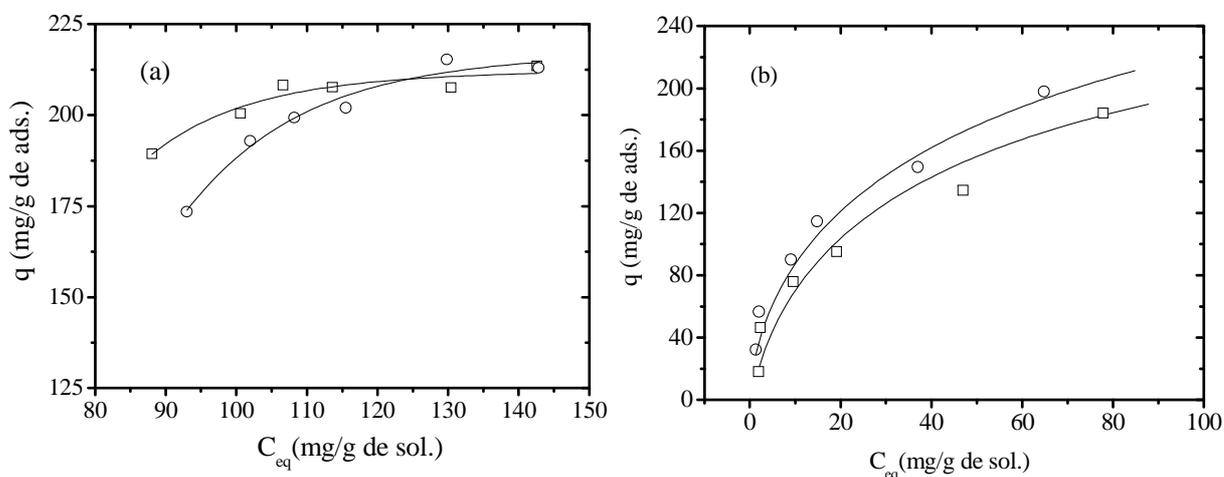
Na Figura 4.29 estão apresentados os dados experimentais para os ensaios em batelada com os carbonos ativados em termos de aromáticos totais (a) e poliaromáticos (b). As curvas de equilíbrio foram ajustadas e estimadas as capacidades máximas de adsorção para cada sistema segundo a equação de Langmuir com coeficientes de correlação $R^2 > 0,96$.

Pode ser observado que os carbonos ativados alcançaram altas capacidades de adsorção de aromáticos totais, em torno de 200 mg/g de adsorvente (Figura 4.29a). Através das isotermas em termos de poliaromáticos (Figura 4.29b), pode-se observar e confirmar o destaque do CA1 com capacidade de adsorção de poliaromáticos maior que 200 mg/g.

Tabela 4.15. Capacidade máxima de adsorção de poliaromáticos sobre os carbonos ativados a 30°C.

<i>Adsorventes</i>	<i>q_m (mg/g de ads.)</i>
CA1	216,2
CA2	182,7

Figura 4.29. Isotermas de adsorção de aromáticos totais (a) e poliaromáticos (b) das amostras de ONP sobre os carbonos ativados a 30 °C. (○) CA1; (□) CA2; (–) Ajuste segundo a equação de Langmuir.



4.2.7. Ensaios de adsorção em leito fixo com amostras de ONP

Para cada corrida experimental, foi realizada a caracterização do leito conforme descrito na Parte Experimental. As simulações foram realizadas com os parâmetros das isothermas de Langmuir e os coeficientes de transferência de massa no filme (k_f), dispersão axial (D_{ax}) e coeficiente de difusividade nos poros (D_p) estimados utilizando correlações. A estimativa da difusividade superficial efetiva (D_s) foi realizada utilizando o modelo *General rate*.

4.2.7.1. Avaliação dos ciclos de adsorção/dessorção

Foram realizados ciclos de adsorção e dessorção com solvente com o objetivo de avaliar a capacidade do CA1 em processo contínuo. Na Figura 4.30 estão apresentados os dados experimentais dos experimentos de adsorção de ONP com CA1 e a simulação do 1º ciclo a 30°C.

A partir das áreas sobre a curva pode-se calcular a capacidade de adsorção e também a redução após operações consecutivas. Com os resultados apresentados na Figura 4.30 pode ser observado que o CA1 apresentou uma capacidade de 213 mg/g, avaliada em termos de aromáticos totais, e uma redução de 9,6% na área comparando o primeiro e terceiro ciclo de adsorção.

Figura 4.30. Ciclos de adsorção (a) aromáticos totais ($C_0 = 217$ mg/g) e (b) poliaromáticos ($C_0 = 73$ mg/g) das amostras de ONP sobre CA1. (□) 1º Ciclo; (○) 2º Ciclo; (×) 3º Ciclo. $T = 30^\circ\text{C}$; $\rho_E = 0,61$ g/cm³; $\varepsilon = 0,39$; $Q = 0,20$ mL/min.

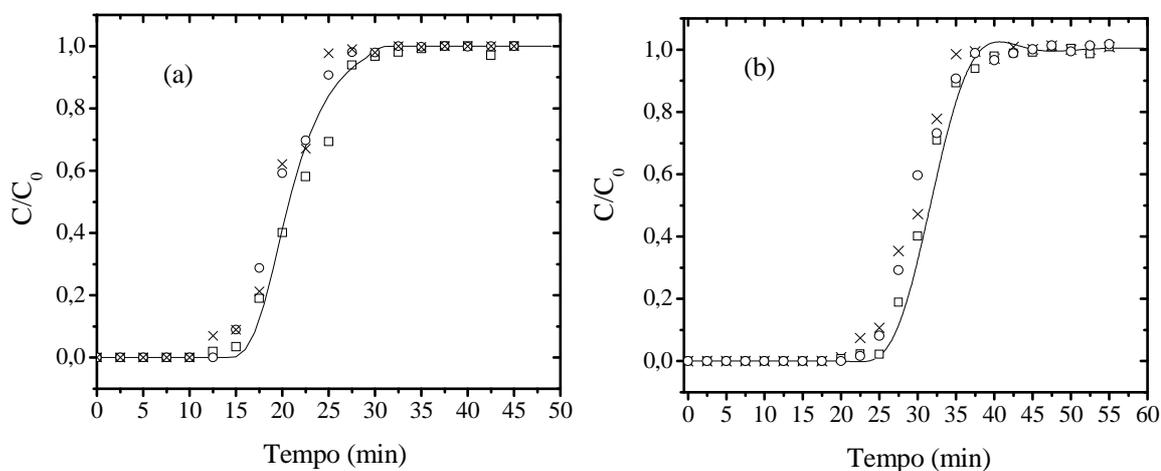


Tabela 4.16. Áreas sobre as curvas de *breakthrough* para os experimentos com amostras de ONP sobre CA1 a 30 °C.

<i>Ciclos</i>	<i>Áreas (min)</i>	
	<i>Aromáticos totais</i>	<i>Poliaromáticos</i>
1°	21,8	30,8
2°	19,9	29,7
3°	19,7	29,3

Em termos de poliaromáticos, foi observada uma redução de 5,0% na área, comparando o primeiro e terceiro ciclo de adsorção e de 1,5% do segundo para o terceiro ciclo. Por meio destes resultados foi possível avaliar a tendência à redução da capacidade de CA1 após etapas sucessivas de adsorção/dessorção com solvente.

Na [Tabela 4.17](#) estão apresentados os coeficientes de transferência de massa no filme (k_f), dispersão axial (D_{ax}) e de difusividade efetiva nos poros (D_p) calculados por correlações para as amostras de ONP sobre CA1, e o valor do coeficiente de difusividade superficial efetiva (D_s) estimados a partir das curvas de *breakthrough* do 1° ciclo de adsorção. As difusividades superficiais efetivas estimadas para as misturas-modelo e para a ONP foram próximas aos valores reportados por [Ahn et al. \(2005\)](#) para a adsorção de poliaromáticos ($1,8 \cdot 10^{-10}$ a $1,2 \cdot 10^{-9}$ cm²/min) em carbonos ativados.

A diferença entre a difusividade efetiva estimada para ONP e para as misturas-modelo está relacionada com os compostos aromáticos de cadeias menores, que contribuem para o aumento do valor desse parâmetro para a ONP. Como pode ser verificado por [Ahn et al. \(2005\)](#) em que quanto menor o número de anéis aromáticos maior será a difusividade no interior das partículas para o mesmo material.

Tabela 4.17. Parâmetros do modelo para experimentos ONP a 30°C.

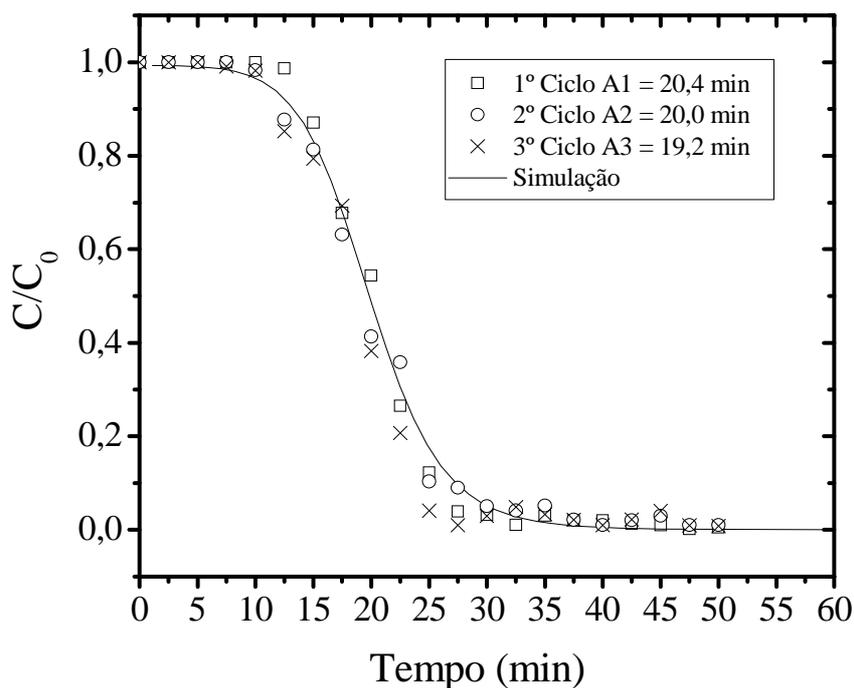
<i>Parâmetros</i>	<i>CA1</i>
D_{ax} (cm ² /min)	2,52
k_f (cm/min)	0,094
D_p (cm ² /min)	$7,3 \cdot 10^{-7}$
D_s (cm ² /min)	$6,2 \cdot 10^{-9}$

4.2.7.2. Avaliação da regeneração dos adsorventes

Os ciclos de adsorção/dessorção com solvente foram utilizados para avaliar a capacidade de regeneração de cada sistema e verificar a redução na capacidade de adsorção do leito conforme já apresentado. A dessorção foi avaliada por meio da área sob curva de dessorção de cada ciclo que está relacionado com a quantidade de aromáticos que foram retirados do sistema. Na [Figura 4.31](#) são apresentados os dados experimentais das eluições da coluna empacotada com CA1 na mesma temperatura que foi avaliada a adsorção anteriormente. A partir destes resultados, pode ser observado que o carbono estudado apresentou uma área de 21,8 para a corrida de adsorção ([Tabela 4.16](#)) e 20,4 para de dessorção a 30°C, estes valores são próximos, mas sugerem que alguns compostos ficaram retidos nos adsorventes e não foram completamente dessorvidos com o solvente.

Figura 4.31. Ciclos de dessorção de aromáticos totais do ONP sobre CA1.

$T = 30^{\circ}\text{C}$; $\rho_E = 0,61 \text{ g/cm}^3$; $\varepsilon = 0,39$; $Q = 0,20 \text{ mL/min}$; $C_0 = 217 \text{ mg/g}$.



Com o objetivo de estudar a dessorção dos aromáticos dos carbonos ativados e visando a aplicação do processo em unidades industriais, sem acarretar em custo substancial para recuperação do solvente, foram realizados experimentos de dessorção por elevação da temperatura e utilização de gás inerte. Para isso, foram realizados vários ciclos de

adsorção/dessorção para avaliar a tendência de redução da capacidade do carbono ativado, o tempo e temperatura de dessorção com gás inerte.

Após a saturação do leito a temperatura do sistema foi elevada, conforme apresentado na [Tabela 4.18](#), e o fluxo de gás (N₂) foi ajustado para aproximadamente 40 mL/min na saída do sistema.

Tabela 4.18. Parâmetros avaliados na dessorção térmica com gás inerte.

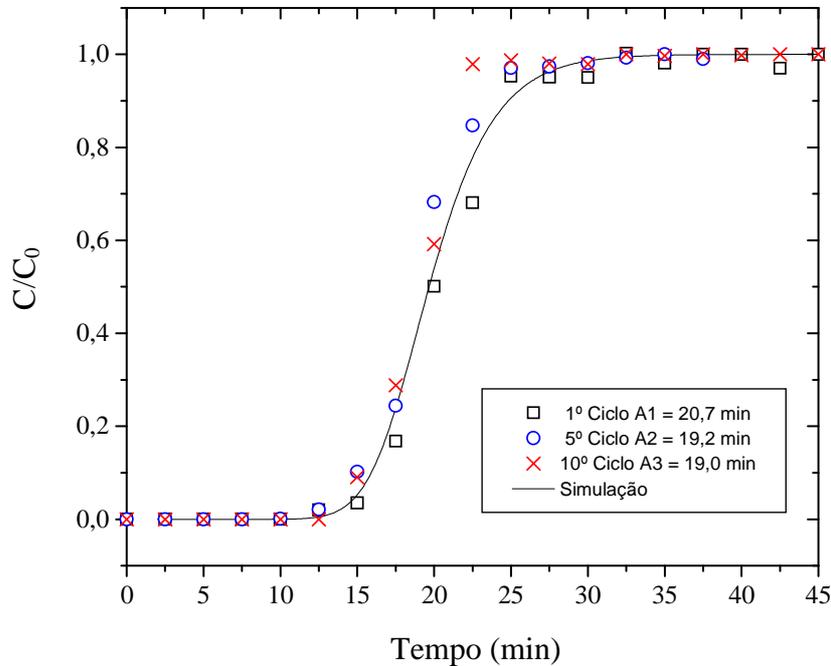
Corridas	Tempo Dessorção	Temperaturas	
1	60 min	120°C	
2			
3			
4			
5	120 min		
6			
7			
8	180 min		150°C
9			
10			

Para avaliar a tendência de redução da capacidade de adsorção foram avaliadas as curvas *breakthrough* do 1º, 5º e 10º ciclo. Na [Figura 4.32](#) são apresentados os dados experimentais e o valor das áreas sobre as respectivas curvas.

Os percentuais de redução da capacidade foram estimados a partir das áreas sobre as curvas, que estão diretamente relacionadas com a capacidade de adsorção do material no leito. Os resultados mostraram redução de 7,3% do 1º para o 5º ciclo e de 1,1% do 5º ao 10º ciclo, esses valores foram inferiores aos encontrados com a dessorção com solvente para os três primeiros ciclos. A redução da capacidade do 5º ao 10º ciclo foi inferior a obtida do 1º ao 5º ciclo, mostrando que a elevação da temperatura de 120°C para 150°C com o aumento do tempo de dessorção favoreceram o processo de regeneração do leito.

Figura 4.32. Ciclos de adsorção de poliaromáticos do ONP sobre CA1.

$T = 30^{\circ}\text{C}$; $\rho_E = 0,58 \text{ g/cm}^3$; $\varepsilon = 0,40$; $Q = 0,20 \text{ mL/min}$; $C_0 = 73 \text{ mg/g}$.



4.2.7.3. Estimativa do tempo de parada e rendimento do produto

O processo de adsorção de aromáticos em leito fixo foi devidamente descrito pelo modelo apresentado anteriormente. O modelo *General rate* foi utilizado para estimativa do rendimento do processo assumindo uma operação com 2 leitos (Figura 4.33), em que quando um está operando o outro está sendo regenerado. Pode ser definido o tempo de troca como sendo o tempo em que a concentração de poliaromáticos no produto tratado está dentro do valor limite.

Para esse processo o rendimento pode ser definido como sendo a razão percentual entre o produto final obtido e a carga total alimentada ao sistema entre os tempos de troca. Para tal, são identificadas 4 correntes (quantidades) distintas:

1. carga alimentada;
2. produto retido na fase líquida no interior do leito, no momento da troca;
3. produto retido no adsorvente no momento da troca do leito;
4. produto total obtido na saída.

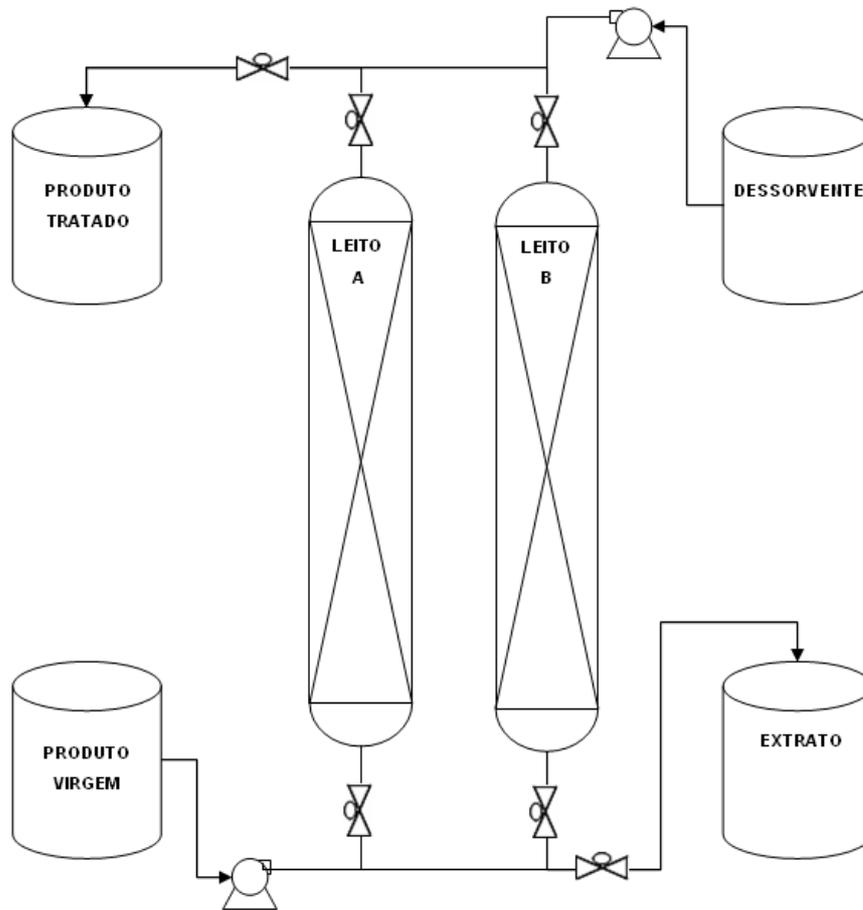


Figura 4.33. Ilustração básica do processo contínuo de adsorção com duas colunas.

O primeiro cálculo do rendimento do processo foi realizado com base na [Equação 4.3](#), que relaciona, para um tempo fixo (tempo de parada estimado), a massa de produto alimentada com as massas que ficaram na fase sólida e na região intersticial do leito.

$$R(\%) = \left(\frac{M_{E1} - (M_S + M_I)}{M_{E1}} \right) \cdot 100 \quad (4.3)$$

em que: M_{E1} é a massa total do produto que entra na coluna ($M_{E1} = \rho \cdot Q \cdot t_1$), M_S é a massa total adsorvida, calculada a partir do balanço integral até o tempo fixado, M_I é a massa acumulada na região intersticial do leito ($M_I = \varepsilon \cdot \rho \cdot V_L$), ε é a porosidade do leito, V_L é o volume do leito, Q é a vazão e t_1 é o tempo de troca para o primeiro caso.

Outra possibilidade de operação de uma unidade seria considerando o aproveitamento como produto do material retido na fase líquida no interior do leito no momento da troca. Como a concentração de contaminantes obtido na saída será maior que a composição do

produto percolado, terá que ser adotado um tempo de troca diferente da condição anterior e o rendimento calculado através da Equação 4.4 que não apresenta o termo de acúmulo na região intersticial.

$$R(\%) = \left(\frac{M_{E2} - (M_S)}{M_{E2}} \right) \cdot 100 \quad (4.4)$$

em que: M_{E2} é a massa total do produto que entra na coluna ($M_{E2} = \rho \cdot Q \cdot t_2$) e t_2 é o tempo de troca para a situação em que o material que está na região intersticial é utilizado como produto.

A estimativa do tempo de troca para o primeiro caso foi realizada através da Equação 4.5, que relaciona a concentração média (\bar{C}) de aromáticos no produto tratado com o perfil de concentração obtido através das curvas de *breakthrough*. Foi realizada a integração numérica para ser calculado o valor da área em função do tempo.

$$\frac{\bar{C}}{C_0} = \frac{\int_{t=0}^{t=t_1} Q \cdot \rho \cdot \frac{C(t)}{C_0} \cdot dt}{\int_{t=0}^{t=t_1} Q \cdot \rho \cdot dt} = \frac{\int_{t=0}^{t=t_1} \frac{C(t)}{C_0} \cdot dt}{t_1} \quad (4.5)$$

A estimativa do tempo de troca para o segundo caso foi realizada através da Equação 4.6, que considera que a concentração final (\bar{C}_f) do produto até o tempo (t_2) é elevada devido ao produto que está na região intersticial ($\varepsilon \cdot C_0 \cdot V_L$), com a concentração inicial de alimentação. Esta última suposição é uma consideração “pessimista” já que a quantidade de poliaromáticos que está no volume de vazios da coluna depende do perfil de concentração ao longo do leito e deve ser efetivamente menor que o valor que está sendo utilizado.

$$\bar{C}_f = \frac{\bar{C} \cdot Q \cdot t_2 + \varepsilon \cdot C_0 \cdot V_L}{Q \cdot t_2 + \varepsilon \cdot V_L} \quad (4.6)$$

Na Tabela 4.19 são apresentados os dados obtidos através da integração numérica do 1º ciclo de adsorção com o tempo de experimento para estimativa do tempo de parada e cálculo dos rendimentos. Assumindo que o limite máximo de poliaromáticos do produto é 3,0%, desta forma a razão ($\bar{C}/C_0 = 0,37$) foi calculada baseada na concentração inicial de 8,2% m.

Tabela 4.19. Cálculos do rendimento do processo para o 1º Caso.

<i>Tempo (min)</i>	\bar{C}/C_0	\bar{C} (%)	M_{EI} (g)	M_S (g)	R_I (%)
25	0,196	1,607	4,701	0,358	60,8
30	0,323	2,651	5,641	0,522	64,5
31	0,345	2,830	5,829	0,537	65,3
32	0,363	2,973	6,017	0,542	66,3
33	0,382	3,131	6,205	0,543	67,3
34	0,403	3,304	6,393	0,538	68,4
35	0,417	3,421	6,581	0,543	69,2

A massa na região intersticial do leito (M_i) foi 1,484g. A mesma razão entre a concentração média desejada e a concentração inicial calculada para os poliaromáticos foi utilizada para determinar o tempo de parada, apesar da avaliação das amostras terem sido em termos de aromáticos totais. Através dos dados apresentados na [Tabela 4.19](#), podem ser observados que para um tempo de parada de 32 min o processo tem rendimento de aproximadamente 66,3%.

Como o nível de redução do teor de poliaromáticos requerido para o óleo naftênico corresponde a aproximadamente 5% da massa total do produto, o rendimento do processo de adsorção foi calculado também descontando este valor, e baseado nos dados da [Tabela 4.19](#) para o tempo de 32 min, o rendimento do processo estimado foi de 69,8%. Entretanto para estes experimentos a massa acumulada na região intersticial corresponde a 24,6% da massa que entrou no leito, para o tempo de 32 min. Este valor é elevado e indica que a recuperação do produto que não está adsorvido na coluna aumentará o rendimento do processo e isto foi verificado através dos cálculos realizados para o segundo caso, conforme a [Tabela 4.20](#).

A massa na região intersticial do leito é mesma calculada no primeiro caso. Através dos dados apresentados na [Tabela 4.20](#), podem ser observados que para um tempo de parada de 24 min ($\bar{C}_f < 3\%$) o processo tem rendimento de aproximadamente 92,5%. Fazendo a mesma analogia ao nível de redução que se deseja obter (aprox. 5%) o rendimento do processo de adsorção estimado foi de 95%.

Tabela 4.20. Cálculos do rendimento do processo para o 2º Caso.

<i>Tempo (min)</i>	\bar{C}/C_0	\bar{C} (%)	\bar{C}_f (%)	M_{E2} (g)	M_S (g)	R_2 (%)
21	0,059	0,484	2,592	3,949	0,089	97,7
22	0,083	0,678	2,664	4,137	0,185	95,5
23	0,109	0,891	2,758	4,325	0,268	93,8
24	0,135	1,110	2,865	4,513	0,337	92,5
25	0,196	1,607	3,189	4,701	0,358	92,4
30	0,323	2,651	3,807	5,641	0,523	90,7
35	0,417	3,421	4,300	6,581	0,543	91,8

4.2.8. Avaliação das amostras de ONP após o tratamento

Para avaliar a influência do tratamento nas especificações do produto, foram realizadas análises físico-químicas do óleo após o tratamento com os três carbonos ativados (Tabela 4.21). A maioria das análises de caracterização do produto precisa de um volume maior de amostra, e foi preciso realizar novamente ensaios de equilíbrio, com aproximadamente 50g de ONP e 10 g de adsorvente a 30°C.

Tabela 4.21. Caracterização das amostras de ONP depois de submetido ao tratamento.

<i>Análises</i>	<i>ONP</i>	<i>CA1</i>	<i>CA2</i>
Massa específica a 20°C, g/cm ³	0,9402	0,9386	0,9401
Visc. Cinemática a 40°C, cSt	410,3	404,9	407,0
Teor de enxofre, % m	0,25	0,18	0,23
Índice de refração a 20°C	1,521	1,512	1,518
Carbono aromático, %	20,7	11,9	15,6
Teor de poliaromáticos, % m	8,2	3,1	4,2

Os resultados de massa específica e viscosidade cinemática das amostras de ONP após o tratamento com os carbonos ativados não apresentaram alterações significativas, conforme observado na Tabela 4.21. Entretanto, foi observada a redução do percentual de carbono aromático (ASTM D3238) e do teor de poliaromáticos (IP346) após o tratamento com os dois materiais, com destaque dos carbonos CA1 (*Norit 830W*) que apresentaram redução do teor de poliaromáticos maior que 60% com relação ao óleo não tratado.

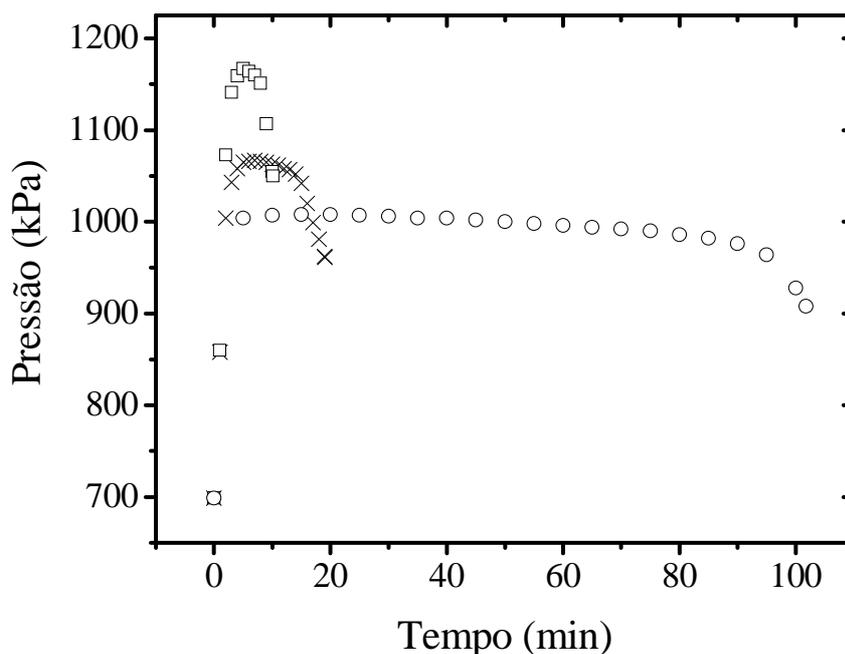
4.3. Estudos das propriedades dos produtos bioderivados

Nesta seção serão apresentados os resultados dos estudos das propriedades físico-químicas, estabilidade oxidativa e estimativa da biodegradabilidade de bioderivados. Primeiramente serão apresentados os resultados da avaliação de metodologias de oxidação acelerada para determinação da estabilidade oxidativa e desempenho de antioxidantes em amostras de biocombustíveis. Em seguida serão apresentados os estudos das propriedades físico-químicas de diferentes amostras de biolubrificantes. Por fim, serão apresentados os estudos da resistência oxidativa, estimativa da biodegradabilidade e comparação dos biolubrificantes com derivados de petróleo e óleos vegetais.

4.3.1. Avaliação das metodologias de oxidação acelerada

Os testes de oxidação acelerada foram realizados inicialmente com amostras de biodiesel derivado do óleo de mamona, previamente caracterizado (Tabela 3.12), utilizando o equipamento PetroOXY. Para isso, foram realizados experimentos a 120°C, 140°C e 160°C com amostras não aditivadas (Figura 4.34).

Figura 4.34. Perfis de pressão para os experimentos de oxidação acelerada com biodiesel de mamona a diferentes temperaturas ($P = 700$ kPa). (○) 120°C; (×) 140°C; (□) 160°C.



Pode ser observado a partir da [Figura 4.34](#) que as pressões máximas para cada análise estão diretamente relacionadas com as temperaturas dos experimentos (1.000 kPa para 120 °C; 1.070 kPa para 140 °C; 1.175 kPa para 160°C). O fato ocorreu por que o sistema tem um volume constante e com uma quantidade significativa de oxigênio pressurizado, o aumento da temperatura faz com que a pressão do sistema também aumente, como esperado.

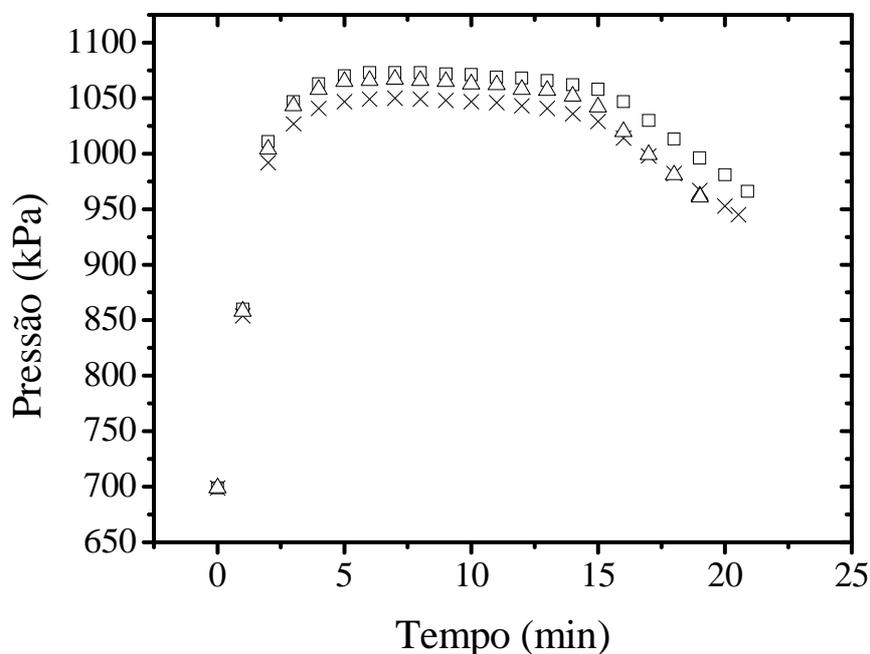
A queda de pressão ao longo do tempo é o que determina o período de indução (PI) para cada experimento. Pode ser observado que o intervalo de tempo do segundo estágio do perfil de pressão (após a pressão máxima e antes da redução acentuada) diminuiu com o aumento da temperatura, pois as reações de oxidação ocorrem mais rapidamente em temperaturas mais elevadas. Uma avaliação do erro médio entre experimentos replicados para cada temperatura ([Tabela 4.22](#)) indicou que a temperatura mais adequada foi de 140 °C por apresentar as vantagens de rapidez nas análises (~20 min) com erro inferior a 2% e pressão máxima menor que os experimentos a 160 °C.

Tabela 4.22. Períodos de indução de experimentos de oxidação acelerada com biodiesel de mamona a diferentes temperaturas (P = 700 kPa).

<i>Exp.</i>	<i>Temp. (°C)</i>	<i>Período de Indução (min)</i>	<i>Tempo médio (min)</i>	<i>Desvio médio (%)</i>
1	120	101,6	100,9 ± 2,8	2,2
2	120	103,2		
3	120	97,8		
4	140	19,6	20,1 ± 0,5	1,7
5	140	20,5		
6	140	20,3		
7	160	10,1	10,3 ± 0,8	5,5
8	160	9,6		
9	160	11,2		

Na [Figura 4.35](#) são apresentados os perfis de pressão de três experimentos com amostras do mesmo biodiesel a 140°C, em que pode ser observada a semelhança entre os dados obtidos com período de indução médio de 20,1 min.

Figura 4.35. Perfis de pressão para os experimentos de oxidação acelerada com biodiesel de mamona a 140°C. (□) Exp. 1; (×) Exp. 2; (△) Exp. 3.



Na [Tabela 4.23](#) estão apresentados os períodos de indução das amostras de biodiesel de mamona oxidadas a diferentes pressões iniciais. Pode ser observado que quanto maior a pressão inicial maior também foi o valor registrado para pressão máxima, como esperado. Os valores dos períodos de indução (com critério de redução de 10% da pressão máxima) diminuíram com o aumento da pressão, mostrando que a elevação da pressão favoreceu as reações de oxidação.

Tabela 4.23. Períodos de indução de experimentos de oxidação acelerada com biodiesel de mamona a diferentes pressões iniciais ($T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$).

<i>Pressão inicial (kPa)</i>	<i>Pressão máxima (kPa)</i>	<i>Período de Indução (min)</i>
500	820,5	$32,5 \pm 1,1$
600	955,2	$25,3 \pm 0,8$
700	1070,0	$20,1 \pm 0,5$
800	1183,1	$18,5 \pm 0,2$

A avaliação dos desvios entre experimentos replicados para cada pressão ([Tabela 4.23](#)) indicou que a pressão mais adequada seria a de 800 kPa, entretanto por questão de segurança,

os ensaios a 700 kPa têm as vantagens de rapidez nas análises (~20 min) e pressão máxima menor que os experimentos a 800 kPa.

Na [Tabela 4.24](#) estão apresentados os períodos de indução das amostras de biodiesel de mamona oxidadas com distintos critérios de parada. Pode ser observado que quanto menor o percentual da diferença aceitável entre as pressões máxima e final, menor foi o valor registrado para o período de indução, como esperado. Estes testes foram realizados para comparação e constatação do valor sugerido pelo fabricante do equipamento para critério de parada de 10% com relação à pressão máxima.

Tabela 4.24. Períodos de indução de experimentos de oxidação acelerada com biodiesel de mamona a diferentes critérios de parada (P = 700 kPa, T = 140 °C).

<i>Critério de parada (%)</i>	<i>Pressão final (kPa)</i>	<i>Período de Indução (min)</i>
5	1016,5	16,0 ± 0,8
10	963,0	20,1 ± 0,5
15	909,5	22,6 ± 0,3
20	856,0	23,7 ± 0,9

No processo de oxidação são gerados compostos como ácidos, aldeídos, cetonas, espécies poliméricas e outros oxigenados. Uma técnica utilizada para avaliação do nível destes compostos é a espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

Na espectroscopia na região do infravermelho, foram analisados os comprimentos de onda em torno de 1.700 cm^{-1} , que é a região em que os compostos carbonilados absorvem a luz. A evolução da banda na região de 1.740 cm^{-1} , compreendida entre 1.660 a 1.800 cm^{-1} , se dá devido à formação de compostos de oxidação carbonilados (C=O) como cetonas, ésteres, ácidos carboxílicos, aldeídos e amidas ([Silverstein, 1994](#)).

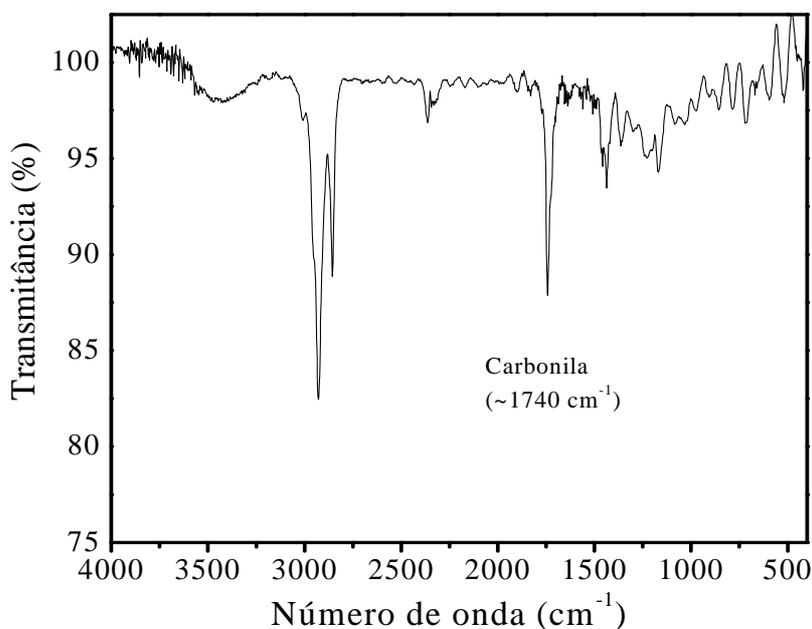
O aumento da área em torno da região de 1.740 cm^{-1} evidencia o aumento da complexidade dos produtos de oxidação que foram formados. Assim, esta pode ser considerada uma medida satisfatória do nível de degradação das amostras após os testes de oxidação acelerada ([Knothe, 2001](#); [Fang e McCormick, 2006](#)).

O espectro FTIR obtido para amostras de biodiesel antes dos testes de oxidação está apresentado na [Figura 4.36](#). A área da banda de carbonila em 1.740 cm^{-1} foi utilizada para avaliar o nível de oxidação das amostras.

A comparação entre os períodos de indução para biodiesel derivado do óleo de mamona utilizando o método Rancimat (EN 14112) e o método PetroOXY foi relatada por Araújo *et al.* (2009). Foi observado que há uma relação linear entre os períodos de indução utilizando os valores obtidos com o equipamento PetroOXY com relação aos determinados com a metodologia Rancimat.

Para comparar o nível de oxidação em ambos os métodos, as amostras de biodiesel, após a oxidação, foram avaliadas por FTIR. No método PetroOXY as amostras foram oxidadas até 20 min, com amostragem a cada 5 minutos.

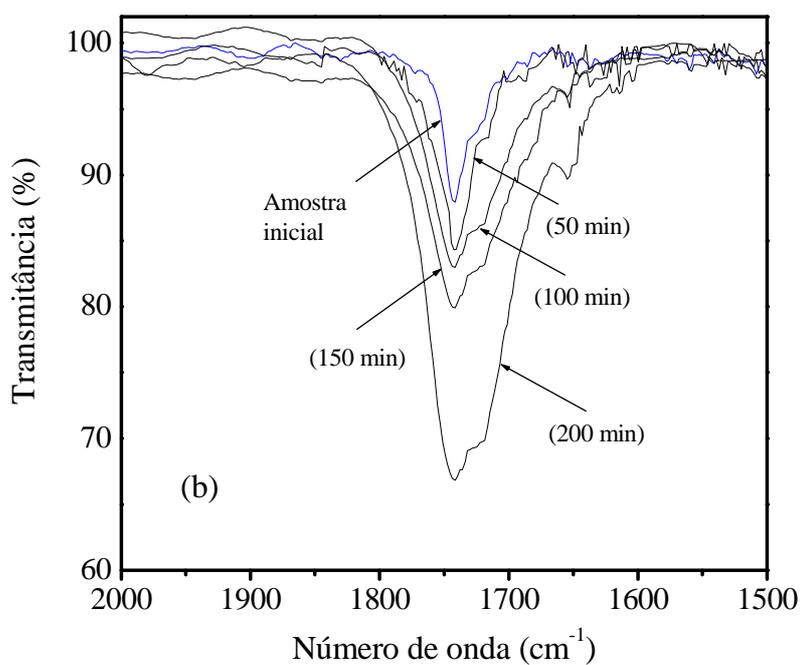
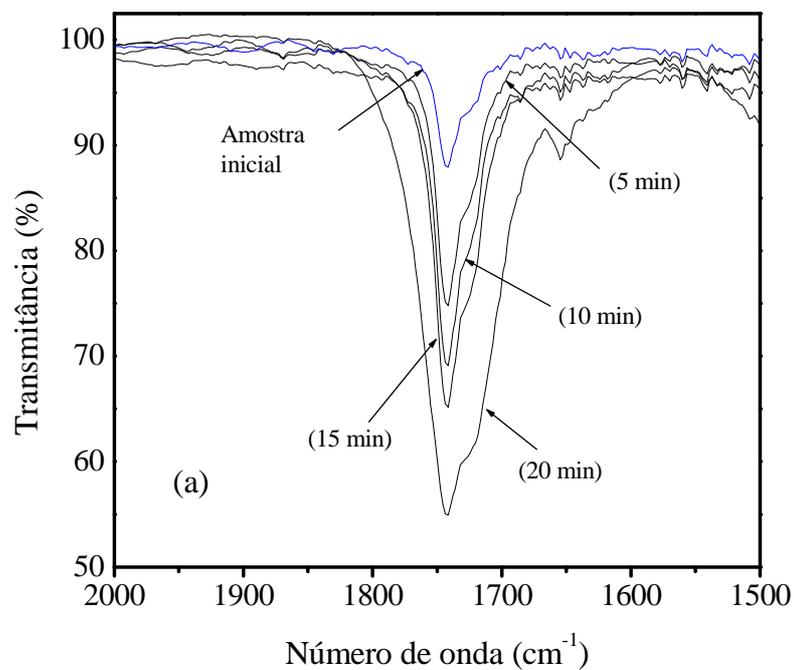
Figura 4.36. Espectro na região do infravermelho de amostra de biodiesel não aditivado e antes dos testes de oxidação acelerada.



A região ampliada para a banda de carbonila dos espectros de FTIR para as amostras submetidas à oxidação de biodiesel usando o método PetroOXY está apresentada na Figura 4.37a. Pode ser visto que, com a evolução do processo oxidativo, a área da banda em torno de 1.740 cm^{-1} aumentou, revelando um nível crescente de formação de compostos carbonilados. Usando o método Rancimat, as amostras foram coletadas até 200 min, que é essencialmente equivalente a 20 min no método PetroOXY (Araújo *et al.*, 2009). O aumento da banda de carbonila foi claramente detectado em todas as amostras, como pode ser visto na Figura 4.37b.

Figura 4.37. Detalhe da região de absorção da carbonila na região do infravermelho de amostras de biodiesel de mamona oxidadas em diferentes tempos.

(a) Método PetroOXY; (b) Método Rancimat.



A comparação entre as áreas da banda de carbonila para todas as amostras ao longo do tempo está mostrada na [Tabela 4.25](#). Pode ser observado claramente que os produtos de oxidação aparecem no processo de forma significativa para ambos os métodos de oxidação. E também pode ser observado que existe um forte aumento dos compostos carbonilados após 15 min (método PetroOXY) e depois de 150 min (método Rancimat). Este aumento é devido à etapa de propagação das reações de oxidação e está relacionado com o período de indução que determina a estabilidade da amostra para cada método.

Tabela 4.25. Área da banda de carbonila (u.a.) obtida para biodiesel de mamona oxidado utilizando as metodologias PetroOXY e Rancimat em diferentes tempos.

<i>Tempo (min)</i>	<i>Método PetroOXY (u.a.)</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Método Rancimat (u.a.)</i>
0	338	0	338
5	633	50	506
10	696	100	612
15	950	150	1012
20	2110	200	1962

A comparação entre o processo de oxidação observado no método PetroOXY e no método Rancimat realizada por espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) confirmou que o processo de oxidação de biodiesel derivado do óleo de mamona, usando o método Rancimat, é semelhante à mesma amostra oxidada usando o método PetroOXY, sendo este último em um tempo 10 vezes menor.

4.3.2. Estudos da influência dos tipos e concentrações de antioxidantes

A avaliação da ação de aditivos antioxidantes em amostras de bioderivados foi realizada utilizando a metodologia PetroOXY. Foram escolhidos quatro diferentes antioxidantes, conforme apresentados na Parte Experimental.

Na [Figura 4.38](#) estão apresentados os resultados para amostras de biodiesel aditivadas com DBPC em concentrações de 100 mg/kg a 5.000 mg/kg. Os resultados foram coerentes por mostrar que, quanto maior o nível de aditivação, maior foi o tempo de estabilidade dos produtos, e para este aditivo o biodiesel aumentou em 6 vezes o período de indução.

Os experimentos realizados com os aditivos TBHQ ([Figura 4.39](#)) apresentaram aproximadamente os mesmos valores para as pressões máximas registradas (1.050 kPa a 1.100 kPa) para os testes com DBPC, porém os resultados com o nível máximo de aditivação (98 min) foram inferiores aos valores encontrados para os experimentos com DBPC (122 min). Para ambos os casos (DBPC e TBHQ), um incremento linear na estabilidade oxidativa no biodiesel foi observado. O perfil de pressão ao longo do tempo para os testes com os antioxidantes PG e BHA são mostrados nas [Figuras 4.40 e 4.41](#), respectivamente.

Após a obtenção dos dados para os quatro antioxidantes, foi possível comparar os períodos de indução em função do tipo e concentração dos antioxidantes estudados, como pode ser observado na [Figura 4.42](#).

Os resultados dos produtos aditivados com PG mostraram uma curva com inclinação mais acentuada e ainda linear até a concentração de 3.000 mg/kg. Porém após essa concentração foi observado um grande intervalo de tempo entre os valores obtidos para 3.000 e 4.000 mg/kg. Assim, para uma melhor análise do comportamento da curva nessa região, foram preparados outros testes com concentrações de 3.000 a 4.000 mg/kg. Com isso, foi constatado que esse produto apresentou uma significativa inflexão na sua curva quando utilizadas concentrações acima de 3.000 mg/kg.

Para os dados obtidos com BHA, a partir das concentrações iniciais foi observada uma elevação significativa da resistência oxidativa. Porém, para todos os resultados com concentração acima de 2.000 mg/kg não foi observado um incremento nos resultados dos ensaios como os outros aditivos antioxidantes. Para avaliar melhor o comportamento deste antioxidante, foram preparados novos testes com concentrações de 6.000 mg/kg, e como pode ser observado na [Figura 4.42](#), não houve elevação adicional no período de indução.

Figura 4.38. Perfis de pressão para os experimentos de oxidação acelerada com amostras de biodiesel de mamona aditivado com DBPC (T = 140°C).

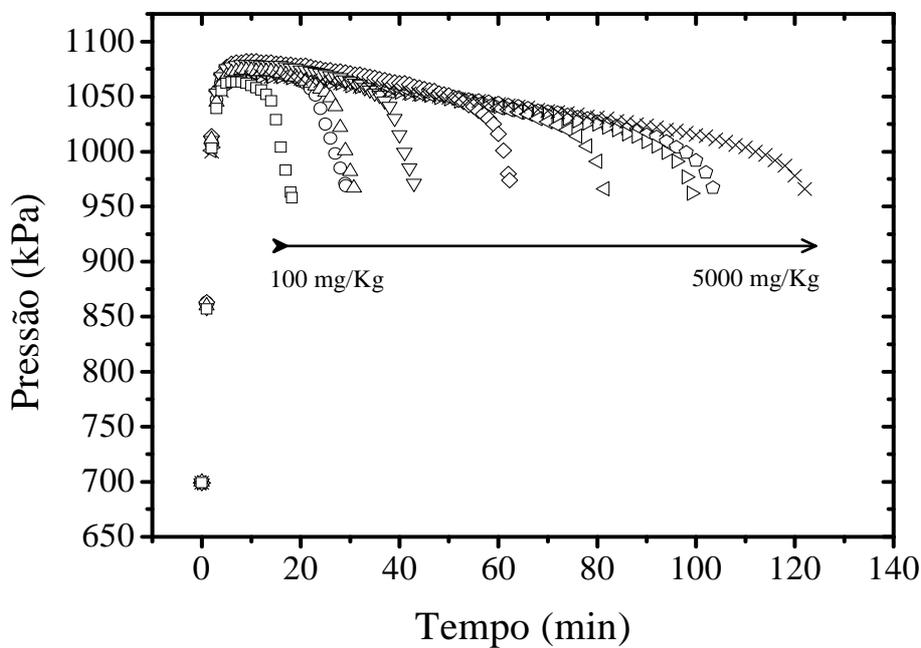


Figura 4.39. Perfis de pressão para os experimentos de oxidação acelerada com amostras de biodiesel de mamona aditivado com TBHQ (T = 140°C).

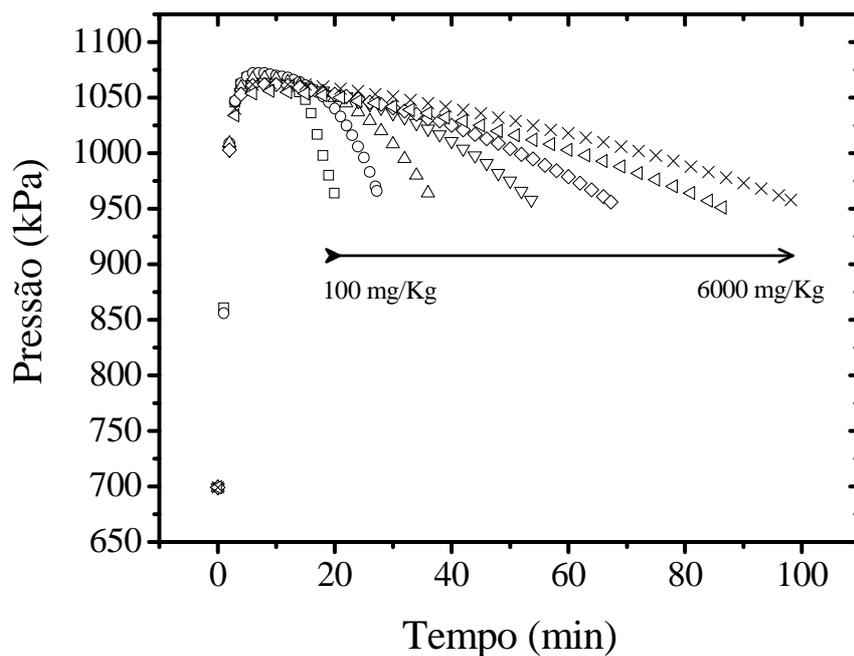


Figura 4.40. Perfis de pressão para os experimentos de oxidação acelerada com amostras de biodiesel de mamona aditivado com PG (T = 140°C).

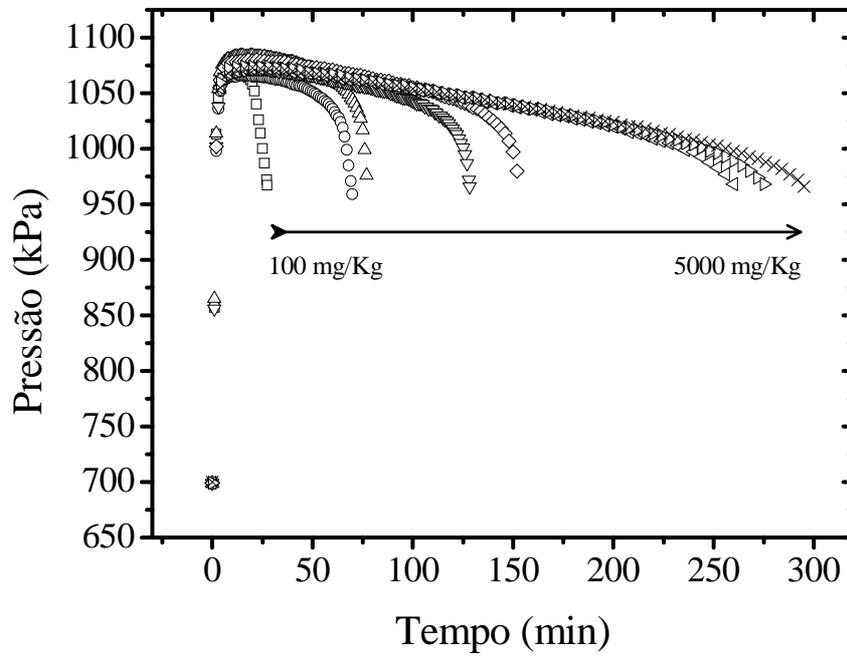


Figura 4.41. Perfis de pressão para os experimentos de oxidação acelerada com amostras de biodiesel de mamona aditivado com BHA (T = 140°C).

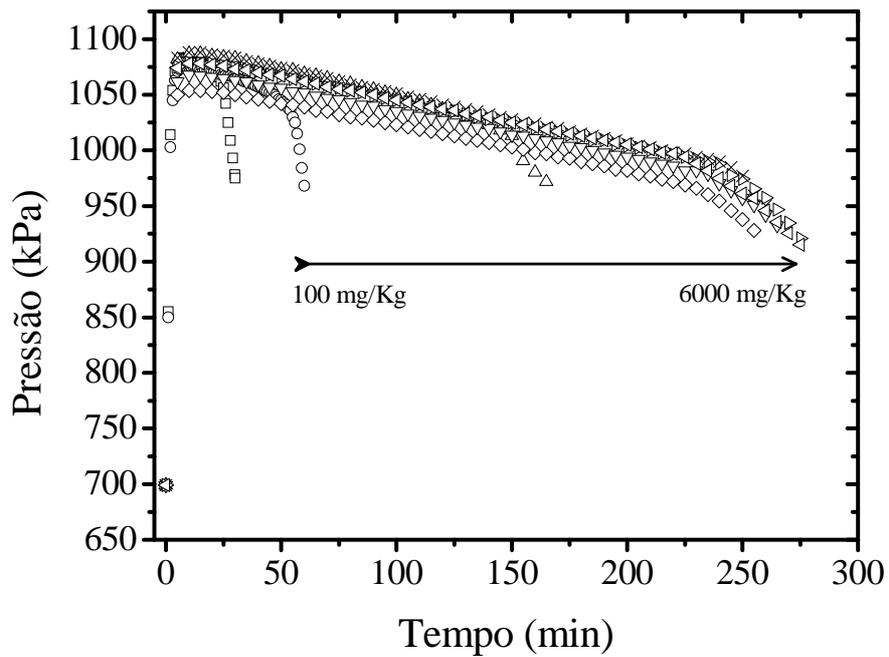
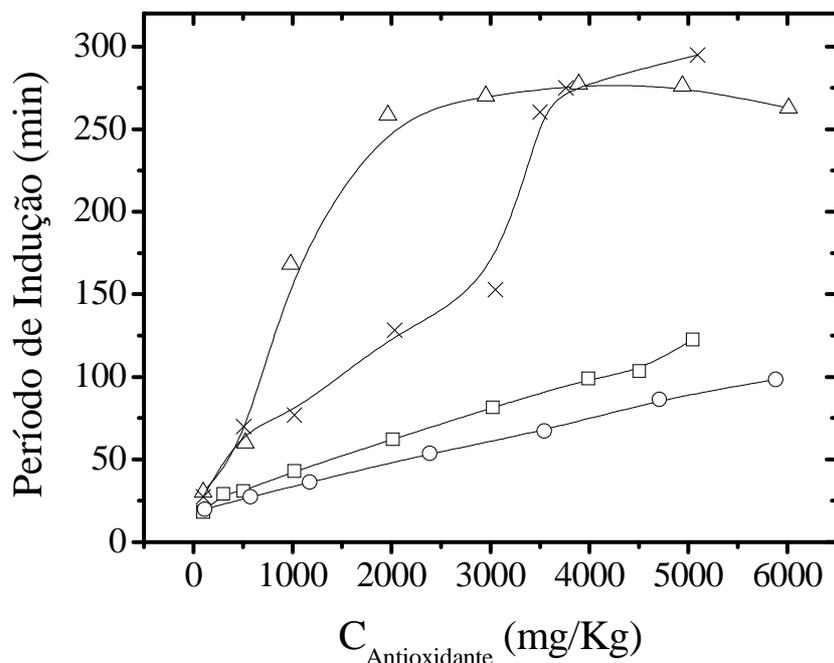


Figura 4.42. Resultados da estabilidade oxidativa do biodiesel com concentrações distintas para cada tipo de antioxidante estudado. (□) DBPC; (△) BHA; (○) TBHQ; (×) PG.



Comparando os resultados de todos os experimentos pode ser observado que os antioxidantes PG e BHA foram os que apresentaram maiores elevações dos tempos de estabilidade oxidativa do biodiesel. E o interessante foi que os produtos aditivados com PG e BHA apresentaram comportamentos distintos dos outros dois antioxidantes, o primeiro apresentou uma elevação acentuada a partir de 3.000 mg/kg e o segundo chegou a um máximo de eficiência com concentração de 2.000 mg/kg dentro dos níveis estudados (100 a 6.000 mg/kg). Enquanto os demais antioxidantes DBPC e TBHQ apresentaram elevação linear da resistência oxidativa, mas em menor proporção, conforme apresentados na [Figura 4.42](#).

Todos os antioxidantes avaliados têm estruturas fenólicas que retardam o mecanismo de oxidação por remoção ou inativação dos radicais livres formados durante a iniciação ou propagação das reações ([Frankel, 1980](#); [Reishe et al., 1997](#); [Ramalho e Jorge, 2006](#)). Entretanto o que faz com que um tenha melhor desempenho está relacionado com sua estabilidade térmica, condições de utilização e ação de sinergia com o produto que está sendo avaliado. Experimentalmente foi constatada a maior eficiência dos antioxidantes PG e BHA para aumentar a estabilidade de biodiesel derivado do óleo de mamona nos níveis de concentrações utilizados.

4.3.3. Avaliação das propriedades dos biolubrificantes

As propriedades físico-químicas das principais amostras sintetizadas no Laboratório de Biolubrificantes (DQOI/UFC) estão apresentadas na [Tabela 4.26](#). As amostras foram chamadas de BL x , em que x é o procedimento sintético conforme apresentado nas [Figuras 4.43 a 4.46](#). As análises de avaliação das propriedades físico-químicas foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes (DEQ/UFC) e serviram como avaliação inicial dos potenciais biolubrificantes.

As principais características físico-químicas avaliadas foram massa específica, fluidez, índice de acidez total (IAT), ponto de fulgor e viscosidade cinemática. O índice de viscosidade (IV) foi calculado também por servir como indicação da variação da viscosidade do óleo com a temperatura e ser um parâmetro importante para especificação de óleos lubrificantes, assim quanto maior o índice de viscosidade menor é a variação da viscosidade com a temperatura.

Tabela 4.26. Propriedades físico-químicas dos biolubrificantes.

Amostras	Massa Esp. a 20°C (g/cm ³)	Ponto de Fluidez (°C)	Ponto de Fulgor (°C)	IAT (mg KOH/g)	Viscosidade (cSt)		IV
					40 °C	100 °C	
BL1	0,9033	-42	264	0,021	17,6	4,31	159
BL2	0,9138	-36	258	0,025	18,3	4,33	152
BL3	0,9687	12	266	0,005	9,9	2,75	122
BL4	0,9698	-42	282	1,050	89,7	13,62	154

Com relação ao índice de viscosidade, segundo a especificação da ANP (Nº 129, 1999) para óleos básicos parafínicos, o IV deve ser maior que 100. O valor observado para os biolubrificantes foi considerado satisfatório, entretanto o valor da viscosidade é o que determina a utilização do lubrificante para aplicações específicas.

As viscosidades dos produtos BL1 e BL2 foram próximas entre si e superior ao BL3 evidenciando que a utilização dos alcoóis de cadeias maiores faz com que os produtos tenham maiores viscosidades. Como esperado, o produto BL4 apresentou os maiores valores para a viscosidade cinemática e índice de acidez, pois o mesmo é um triglicerídeo do óleo de mamona que naturalmente tem alta viscosidade.

Figura 4.43. Rota simplificada de obtenção das amostras de BL1.

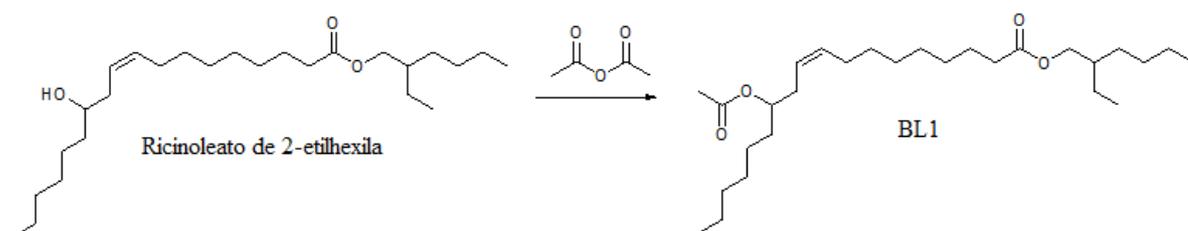


Figura 4.44. Rota simplificada de obtenção das amostras de BL2.

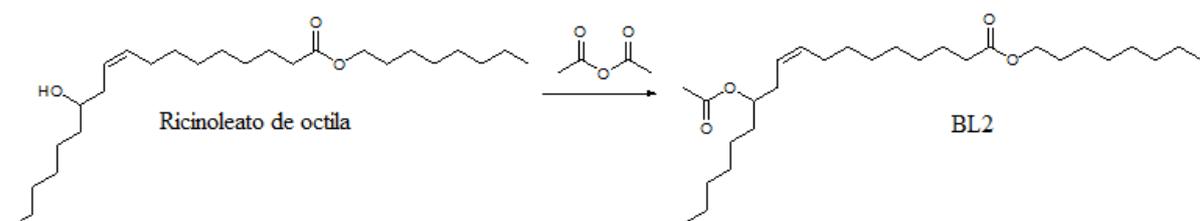


Figura 4.45. Rota simplificada de obtenção das amostras de BL3.

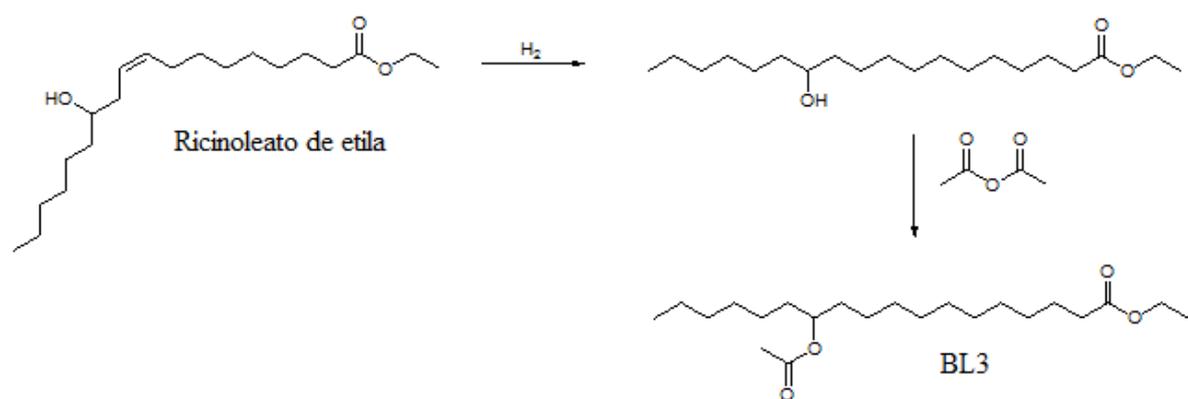
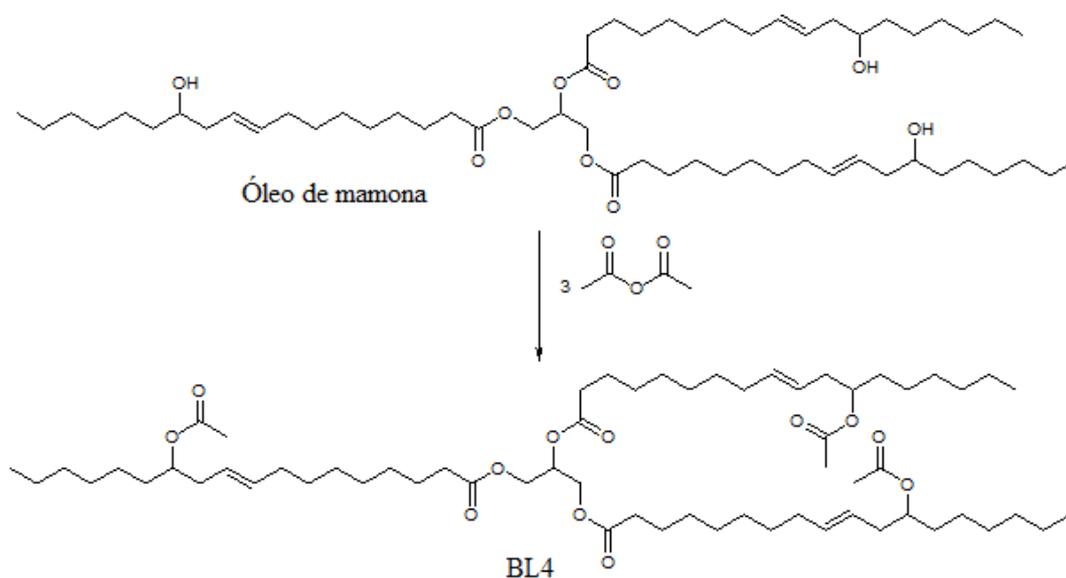


Figura 4.46. Rota simplificada de obtenção das amostras de BL4.



Os óleos básicos especificados pela ANP são óleos lubrificantes obtidos do refino de petróleo, que normalmente são adicionados diversos tipos de aditivos químicos, de modo a atender aos requisitos necessários às diferentes aplicações. Como não existem ainda especificações para biolubrificantes, os valores regulamentados pela ANP servem como simples forma de comparação de propriedades dos biolubrificantes com os lubrificantes minerais.

Através dos resultados, pode-se observar que todos os produtos apresentaram altos valores para ponto de fulgor (> 250 °C) como esperado para derivados de óleos vegetais, entretanto foi observado que alguns produtos apresentaram baixas temperaturas de fluidez e apenas a amostra BL3 apresentou um valor elevado para esta propriedade (12 °C). Desta forma, foram realizados experimentos para avaliar as alterações nas propriedades físico-químicas com misturas de biolubrificantes, para isso foram preparadas misturas de BL3 com BL4 que apresentou o menor valor para a temperatura de fluidez. Os resultados estão apresentados na [Tabela 4.27](#).

Tabela 4.27. Propriedades físico-químicas de misturas de BL3 e BL4.

<i>Amostras</i>	<i>Ponto de Fluidez (°C)</i>	<i>Viscosidade (cSt)</i>		<i>Índice de Viscosidade</i>
		<i>40 °C</i>	<i>100 °C</i>	
BL3 (30%) / BL4 (70%)	-3	52,18	9,26	161
BL3 (50%) / BL4 (50%)	3	31,18	6,15	150
BL3 (70%) / BL4 (30%)	6	25,02	5,27	148

Os valores obtidos para a fluidez e viscosidade das misturas apresentaram dentro das faixas dos produtos BL3 e BL4. As viscosidades das amostras formuladas tiveram valores médios proporcionais às quantidades dos produtos nas misturas, entretanto para o ponto de fluidez foi observado que apesar do biolubrificante BL4 apresentar baixo valor (-42 °C), os resultados obtidos para as misturas (50% e 70% de BL4) não apresentaram tendência de redução desta propriedade.

Para avaliar o comportamento observado com as misturas com relação ao ponto de fluidez é conhecido que os compostos ramificados tendem a apresentar menores temperaturas de fluidez com relação a produtos que são essencialmente lineares (Isbell *et al.*, 2001; Lathi e Mattiasson, 2007). Conforme as Figuras 4.46 e 4.47 podem ser observadas claramente que o

produto BL4 possui um nível de ramificação maior que a encontrada no BL3. Entretanto, foi observado experimentalmente que o efeito da adição de produtos com menor quantidade de ramificações influenciou para o aumento do ponto de fluidez do produto final.

Na [Figura 4.47](#) estão apresentados os perfis de pressão dos experimentos de estabilidade oxidativa dos biolubrificantes estudados. Os produtos BL1 e BL3 apresentaram os maiores tempos de estabilidade oxidativa. Na [Tabela 4.28](#) estão os períodos de indução dos respectivos produtos.

Figura 4.47. Perfis de pressão para os experimentos de oxidação acelerada a 140°C com amostras de biolubrificantes não aditivadas. (Δ) BL1; (∇) BL2; (\circ) BL3; (\times) BL4.

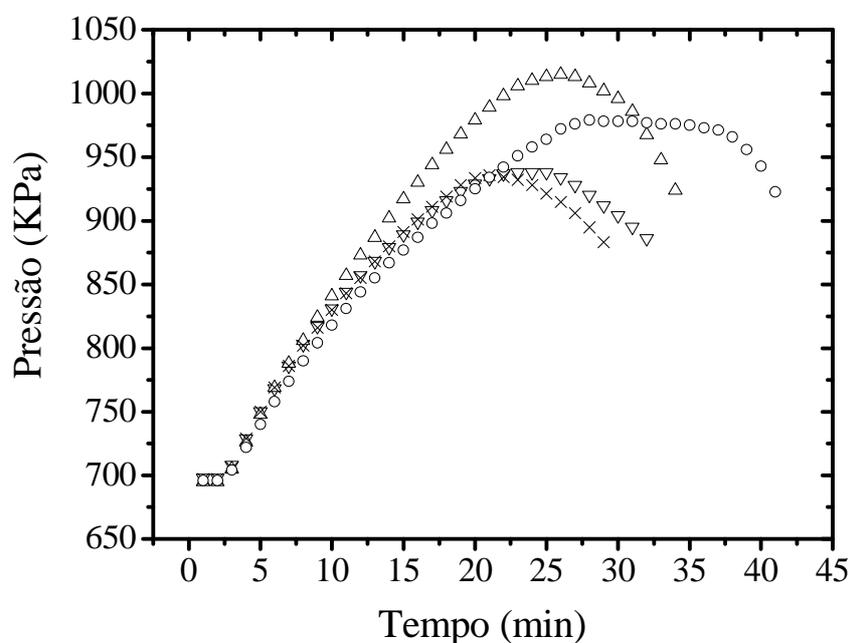


Tabela 4.28. Períodos de indução das amostras de biolubrificantes.

<i>Amostras</i>	<i>PI (min)</i>
BL1	36
BL2	32
BL3	41
BL4	28

Com o objetivo de melhorar a estabilidade oxidativa dos biolubrificantes, foram propostas modificações nas rotas sintéticas. Os biolubrificantes BL5 e BL6 foram obtidos a partir das rotas dos produtos BL1 e BL2, respectivamente, com uma etapa de hidrogenação do ricinoleato antes das reações de acetilação (Figuras 4.48 e 4.49).

Figura 4.48. Rota simplificada de obtenção das amostras de BL5.

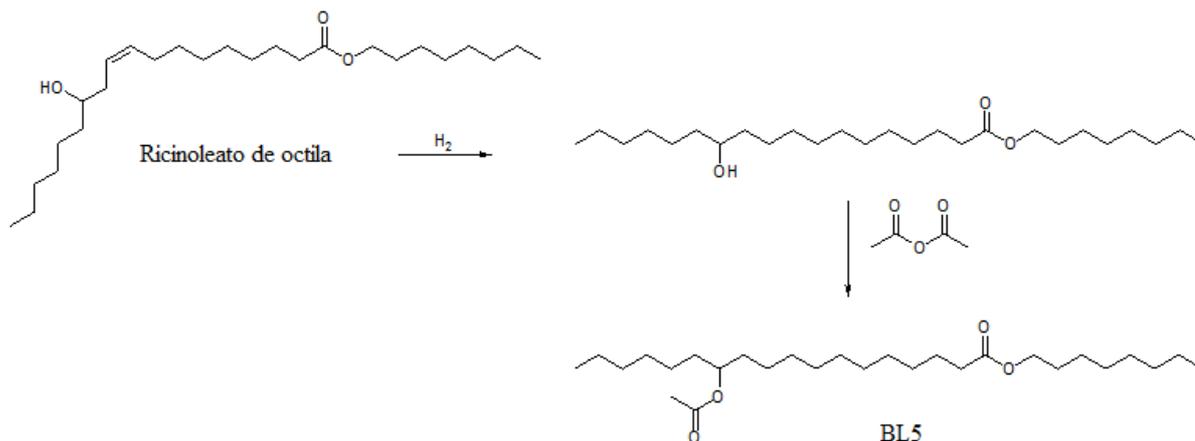
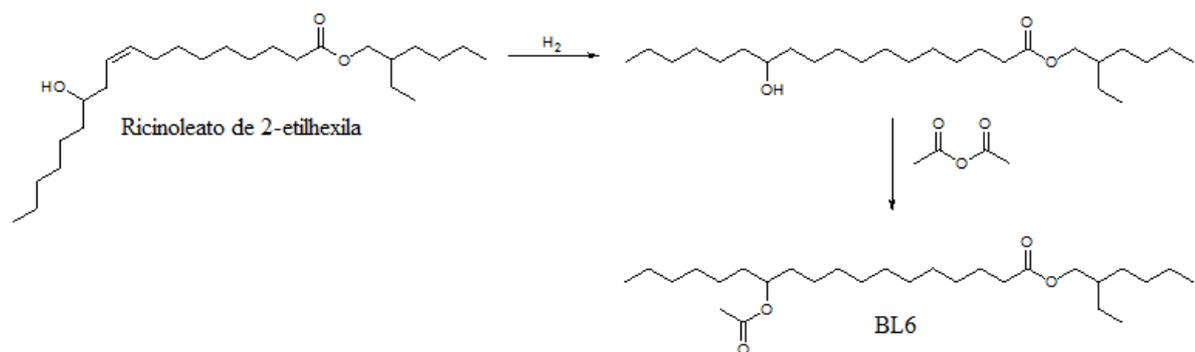


Figura 4.49. Rota simplificada de obtenção das amostras de BL6.



Na Figura 4.50 pode ser visto que a estabilidade oxidativa do BL5 e BL6 foram maiores que a dos produtos BL1 e BL2, conforme esperado. Os produtos BL5 obtiveram notoriamente os melhores resultados do que as demais amostras. Entretanto, pode ser observado na Tabela 4.29 que as propriedades físico-químicas dos produtos BL5 e BL6 também alteraram. Pode ser visto que os produtos com a etapa de hidrogenação apresentaram maiores viscosidade e também maiores temperaturas de fluidez.

Figura 4.50. Perfis de pressão dos testes de estabilidade à oxidação a 140°C.

(×) BL5 (142 min); (○) BL6 (43 min).

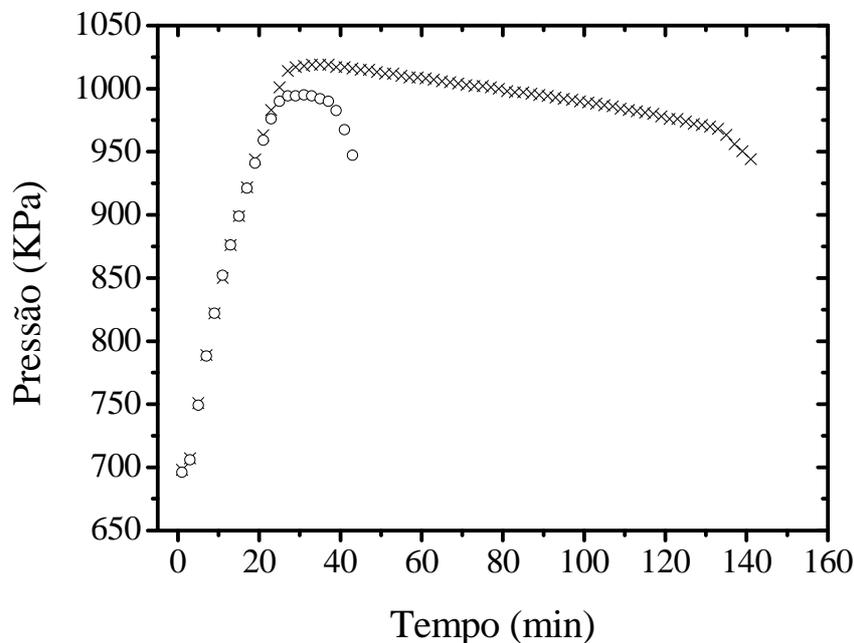


Tabela 4.29. Propriedades físico-químicas das amostras de biolubrificantes com etapa de hidrogenação.

Amostras	Massa Esp. a 20°C (g/cm ³)	Ponto de Fluidez (°C)	IAT (mg KOH/g)	Viscosidade (cSt)		IV
				40 °C	100 °C	
BL5	0,9120	-27	0,018	26,0	5,57	161
BL6	0,9084	-18	0,015	38,4	7,29	157

Os resultados de estabilidade à oxidação para misturas de biolubrificantes estão apresentados na [Figura 4.51](#) e [Tabela 4.30](#), em que pode ser observado que apesar do produto BL3 ter melhor estabilidade à oxidação, os períodos de indução das misturas com maior quantidade de BL3 não mostraram tendência de elevar a estabilidade da mistura.

Figura 4.51. Perfis de pressão dos testes de estabilidade à oxidação a 140°C.
 (○)BL3 (50%)/BL4 (50%); (×)BL3 (30%)/BL4 (70%);(□) BL3 (70%)/BL4 (30%).

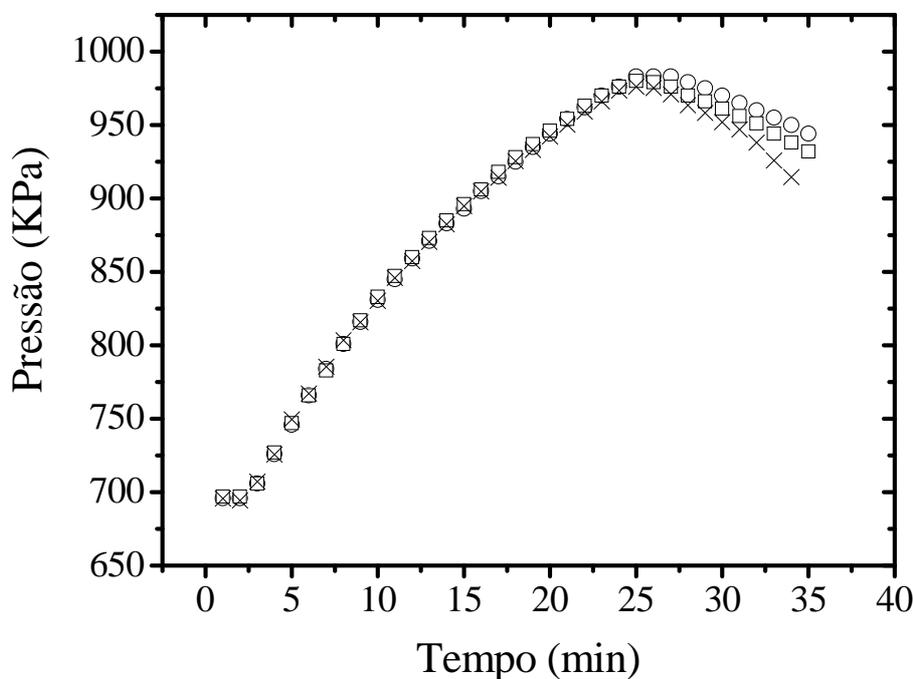


Tabela 4.30. Períodos de indução das misturas de biolubrificantes.

<i>Amostras</i>	<i>PI (min)</i>
BL3 (30%) / BL4 (70%)	32
BL3 (50%) / BL4 (50%)	35
BL3 (70%) / BL4 (30%)	34

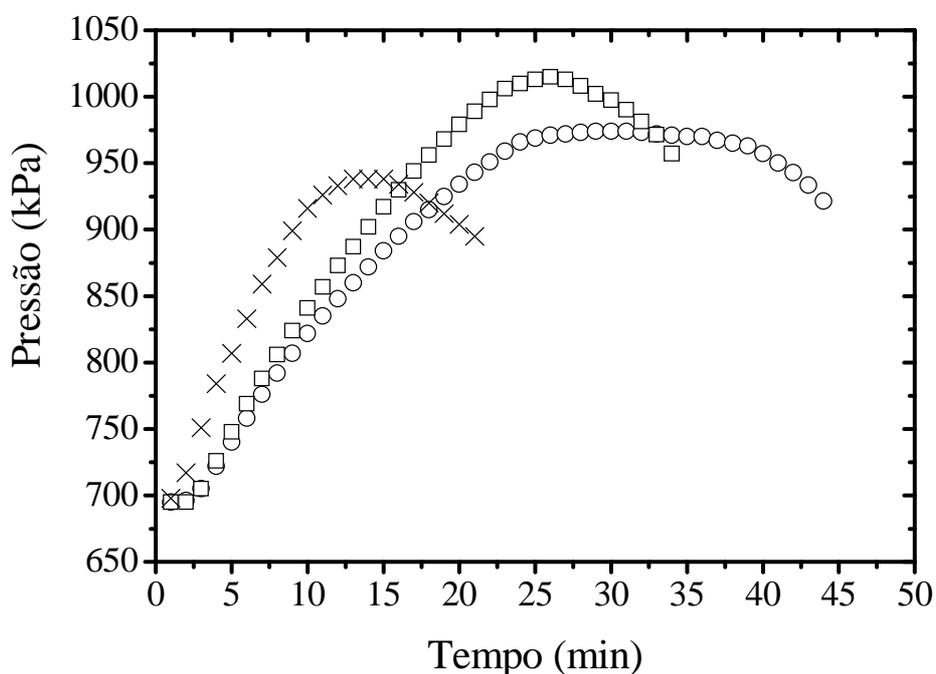
Os resultados mostraram tendências à diminuição da estabilidade à oxidação para as formulações com produtos que apresentam mais baixa resistência aos processos oxidativos, como esperado, já que os produtos BL4 apresentaram elevada acidez (Tabela 4.26) que favorece a iniciação e propagação das reações de oxidação. Contudo através desta avaliação não foram observadas elevação da estabilidade e nem melhoramento nas propriedades físico-químicas que justificassem avaliação de outras composições.

A comparação dos perfis de pressão de amostras de óleo básico mineral (OBM), óleo vegetal de mamona (OVM) e biolubrificante (BL1) está mostrado na [Figura 4.52](#). As propriedades físico-químicas dos produtos OBM e OVM estão apresentadas no Apêndice A.1.7.

O período de indução observado para o BL1 foi de aproximadamente $36 \pm 0,8$ min, enquanto para o OVM e o OBM estes tempos foram de $22 \pm 0,9$ min e $44 \pm 1,1$ min, respectivamente. A avaliação dos desvios entre as replicatas para cada amostra indicou boa reprodutibilidade para o período de indução para as diferentes amostras avaliadas. Estes resultados indicaram que as amostras de biolubrificantes têm estabilidade oxidativa significativamente maior do que as amostras de óleo de mamona (matéria-prima utilizada para obtenção dos biolubrificantes), embora ainda menor do que o óleo mineral estudado.

Figura 4.52. Perfis de pressão dos testes de estabilidade à oxidação a 140°C .

(○) OBM; (×) OVM; (□) BL1.



A estabilidade à oxidação de triglicerídeos naturais é limitada pelo grau de insaturações e sua configuração. Os óleos de mamona são constituídos por ácidos graxos monoinsaturados em que as duplas ligações carbono-carbono têm o papel de sítios ativos para diversas reações, incluindo as de oxidação. Por outro lado, os óleos minerais consistem em

altos níveis de moléculas saturadas (ramificadas ou não ramificadas) com características importantes para o uso como um lubrificante (por exemplo, a baixa variação da viscosidade com a temperatura) e alta estabilidade à oxidação (Allawzi *et al.*, 1998; Arnsek e Vizintin, 1999; Erhan *et al.*, 2006).

O biolubrificante BL5 obtido a partir da hidrogenação do produto BL1 apresentou aumento considerável na resistência à oxidação. A comparação dos perfis de pressão das amostras de BL5 e óleo mineral está apresentada na Figura 4.53, em que pode ser visto que o período de indução do BL5 foi três vezes maior que o dos óleos básicos minerais.

Para avaliar a elevação da estabilidade dos biolubrificantes com a utilização de aditivos antioxidantes, foram preparadas amostras com os produtos BL5, BL6 e óleo básico mineral aditivado com DBPC (2,6-diterbutil-p-cresol). Os resultados estão apresentados na Figura 4.54 e na Tabela 4.31. Podem ser observados que a amostra de BL5 apresentou maior resistência à oxidação comparada ao óleo mineral e BL6 aditivados com a mesma concentração. O desempenho dos antioxidantes depende da sinergia dos mesmos com os produtos em que vão agir e neste caso, foi constatado experimentalmente que a utilização de DBPC, nos mesmos níveis de aditivação, fez com que a estabilidade do BL5 continuasse sendo superior ao OBM.

Figura 4.53. Perfis de pressão para os experimentos de oxidação acelerada a 140°C com amostras de (×) BL5 e (○) OBM.

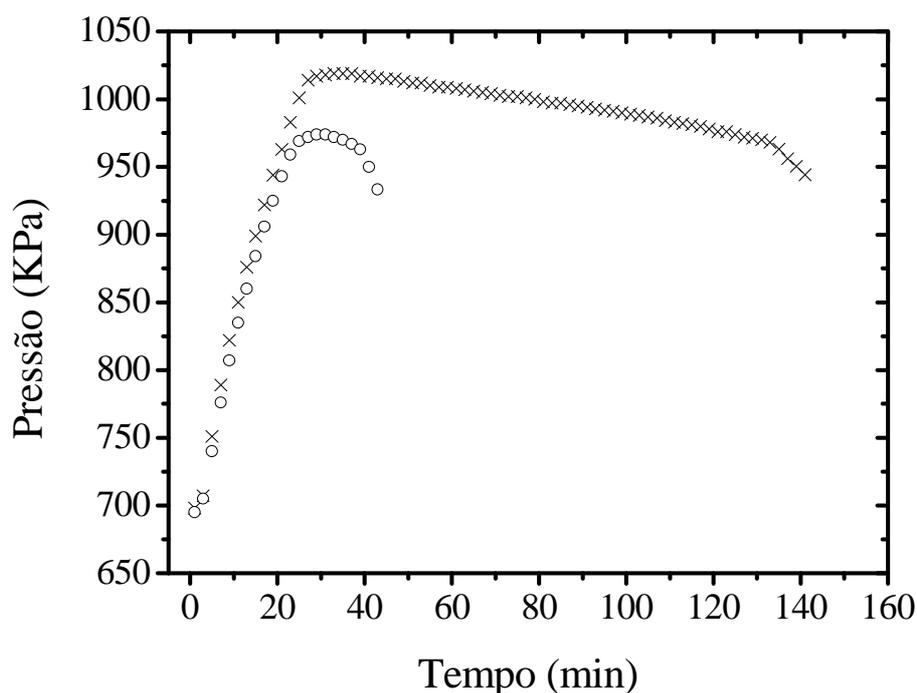


Figura 4.54. Perfis de pressão para os experimentos de oxidação acelerada a 140°C com amostras de (×) BL5, (○) BL6 e (□) OBM aditivados com 4.000 mg/kg de DBPC.

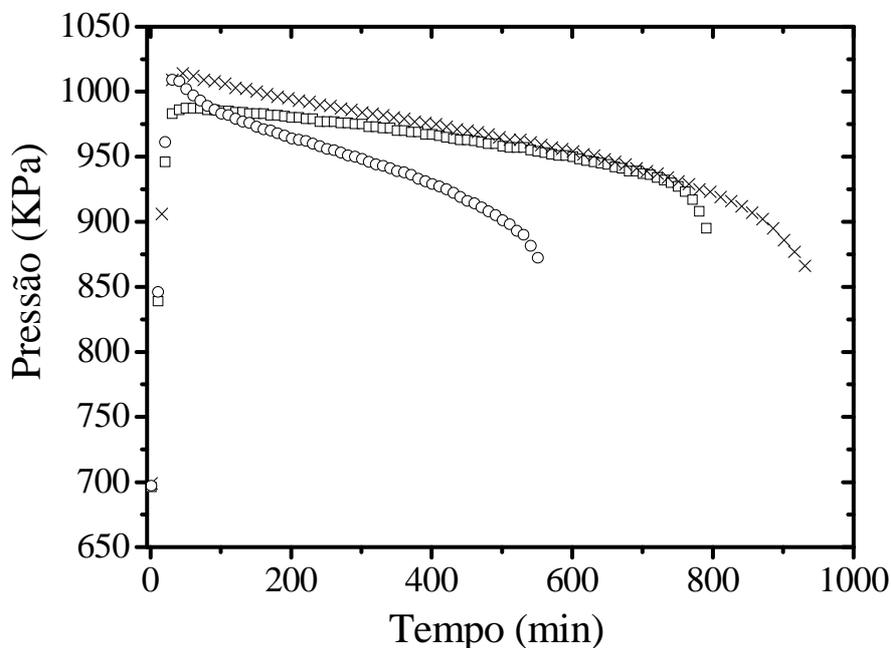


Tabela 4.31. Resultados dos ensaios de estabilidade à oxidação com amostras aditivadas com 4.000 mg/kg de DBPC.

<i>Amostras</i>	<i>PI (min)</i>
OBM	784
BL5	947
BL6	531

Os antioxidantes BHA e PG que mostraram os melhores desempenhos na elevação da estabilidade de biodiesel derivado do óleo de mamona foram testados também para avaliar a elevação da estabilidade dos biolubrificantes. Para isso, foram preparadas amostras de BL5, que apresentaram o maior período de indução sem utilização de antioxidantes, aditivados com BHA e PG. A comparação entre os perfis de pressão para as amostras sem antioxidantes e aditivados com 4.000 mg/kg de BHA e PG estão apresentados nas Figuras 4.55 e 4.56, respectivamente. Podem ser observados que a amostra de BL5 apresentou maior resistência à oxidação quando aditivado com PG (PI > 1400 min) quando comparada ao aditivado com a mesma concentração de BHA (PI = 570 min).

Figura 4.55. Perfis de pressão para os experimentos de oxidação acelerada a 140°C com amostras de BL5. (□) Não aditivado; (×) Aditivado com BHA (4.000 mg/kg).

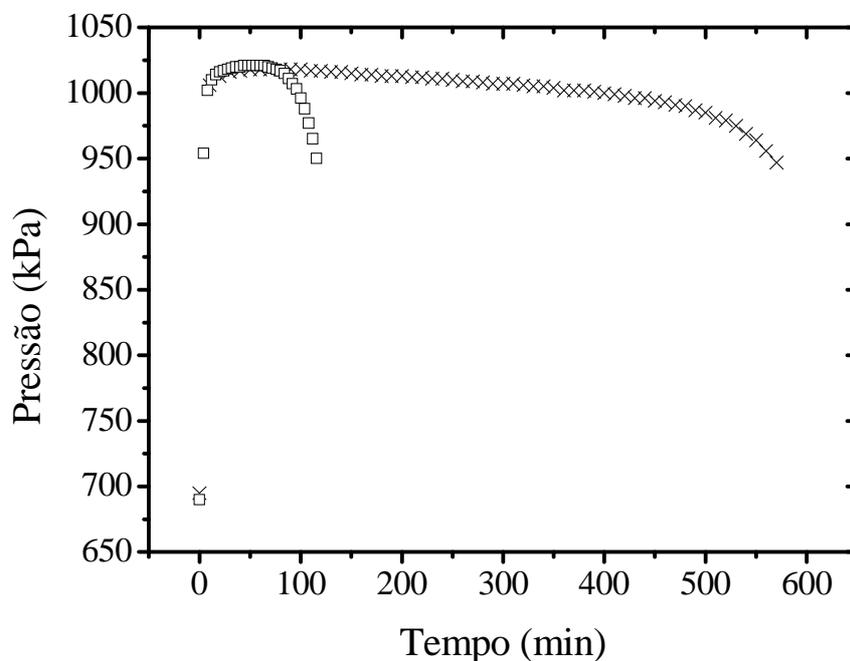
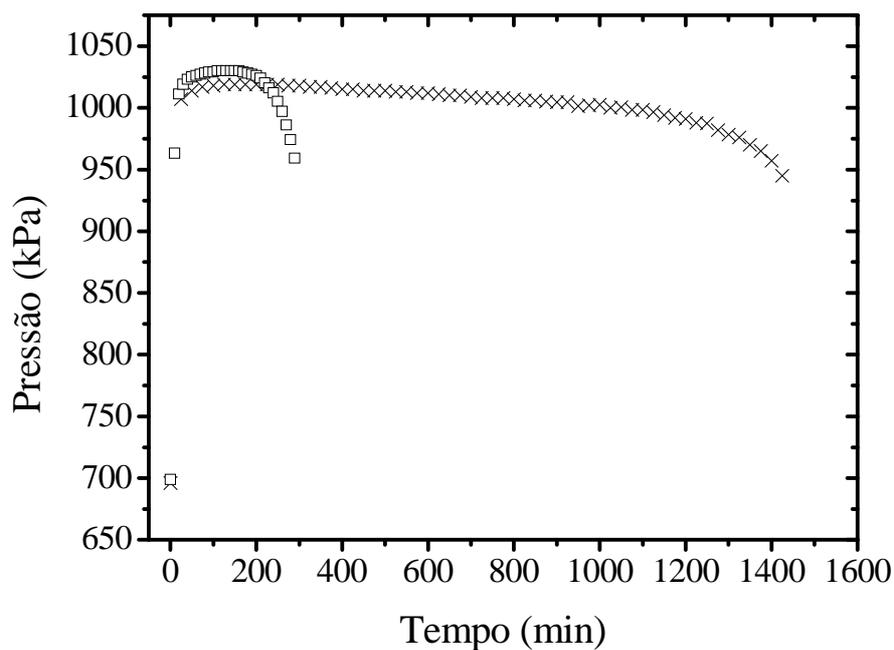


Figura 4.56. Perfis de pressão para os experimentos de oxidação acelerada a 140°C com amostras de BL5. (□) Não aditivado; (×) Aditivado com PG (4.000 mg/kg).



A estabilidade à oxidação dos biolubrificantes formulados depende do grau de insaturações, do tipo e concentração de antioxidantes, como foi visto. A etapa de hidrogenação diminuiu a quantidade de duplas ligações, que têm o papel de sítios ativos para as reações de oxidação, e favoreceu claramente a elevação da estabilidade dos produtos como observado pela elevação do período de indução de aproximadamente 4 vezes (de 36 para 142 min do BL1 para BL5).

Os estudos de estabilidade dos biolubrificantes hidrogenados com os melhores antioxidantes mostraram elevação do período de indução de quatro vezes com utilização de BHA, sete vezes com DBPC e de dez vezes para os produtos aditivados com PG, todos à mesma concentração de antioxidantes (4.000 mg/kg). Através dos resultados foi possível estudar a elevação da resistência oxidativa e conhecer o desempenho dos antioxidantes (PG > DBPC > BHA) para utilização com biolubrificantes derivados do óleo de mamona.

5

Conclusões e Sugestões

Neste capítulo serão apresentadas as conclusões gerais das pesquisas desenvolvidas e as sugestões para futuros trabalhos.

5.1. Conclusões

A seguir estão apresentadas as conclusões sobre os temas específicos que foram estudados neste trabalho na mesma sequência de abordagem.

5.1.1. Estudos de adsorção de C_8 aromáticos

A técnica de cromatografia em *headspace* é um método simples e confiável para a obtenção de dados de equilíbrio binários e multicomponentes na fase líquida. Esta abordagem é muito útil para a seleção de adsorventes, bem como para investigar a variação na seletividade em relação à composição e à temperatura do processo.

A seletividade do *p*-xileno em relação a todos os outros compostos C_8 aromáticos foi observada para os zeolitos Y e beta. Por outro lado, a seletividade de *o*-xileno em relação ao *p*-xileno foi observada para a mordenita, que tem uma estrutura de canais semelhante à das peneiras moleculares do tipo aluminofosfato, que haviam sido também relatadas previamente como *orto*-seletivas.

As seletividades de adsorção de misturas multicomponentes determinadas através do método de pulsos cromatográficos confirmaram os valores obtidos utilizando os experimentos de cromatografia em *headspace*. Os valores estão diretamente relacionados e evidenciaram o caráter de *para*-seletividade dos zeolitos Y ($\alpha_{px/ox} \sim 4$) e beta ($\alpha_{px/ox} \sim 2$) e de *orto*-seletividade para os zeolitos mordenita ($\alpha_{ox/px} \sim 1,5$).

5.1.2. Estudos de adsorção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

Os estudos de adsorção de poliaromáticos foram realizados inicialmente utilizando 5 tipos de adsorventes comerciais que têm potencial para remoção de HPAs em misturas de hidrocarbonetos. Os experimentos realizados em batelada e em coluna de leito fixo com as misturas modelo (naftaleno e pireno) serviram para estudar a capacidade de adsorção de poliaromáticos dos materiais (CA1 > CA2 > MCM-41 > AF > ZY), avaliar os parâmetros de processo contínuo e selecionar os materiais CA1 (*Norit 830W*) e CA2 (*Norit 1240 plus*) para estudos com amostras de ONP.

A determinação do teor de aromáticos das amostras de ONP revelou um percentual de 21,7% de aromáticos totais, sendo verificados 8,2% de poliaromáticos segundo o IP-346 e 7,3% m/m utilizando o método combinado DMSO/FTIR, sugerindo fortemente a necessidade de utilização de processos de tratamento para obtenção de derivados com menor conteúdo de HPAs e conseqüentemente com menor tendência de causar impactos à saúde.

Os dados experimentais obtidos dos estudos de cinética e equilíbrio de adsorção de poliaromáticos dos carbonos ativados mostraram que a separação dos HPAs foi mais destacada do que a avaliação em termos de aromáticos totais, sendo observado o melhor desempenho dos adsorventes CA1 com relação ao CA2.

Os estudos de adsorção em leito fixo serviram para obtenção de dados experimentais para determinação de parâmetros do modelo de processo de remoção de poliaromáticos de ONP. O modelo de processo para CA1 foi utilizado para estimar o rendimento do tratamento dos produtos em que foram obtidos resultados de 66 a 97% dependendo do tipo de operação do processo.

Através da avaliação da dessorção de aromáticos foi possível calcular a redução da capacidade do leito em ciclos repetidos e verificar que o processo de dessorção utilizando gás inerte e elevação da temperatura foi melhor do que utilizando eluição por solvente.

As propriedades físico-químicas do óleo naftênico tratado com os carbonos ativados, nas condições especificadas, apresentaram moderação do teor de enxofre total, sendo observada a redução do teor de poliaromáticos de 8,2% para 3,1% m, segundo o método IP-346, para o carbono *Norit 830W* (CA1).

5.1.3. Estudos das propriedades dos produtos bioderivados

Nos estudos de avaliação das propriedades dos bioderivados foram apresentadas metodologias para estudar a estabilidade oxidativa e estimar a biodegradabilidade de derivados de petróleo e bioderivados, utilizando experimentos simples e rápidos. Um método que utiliza a queda de pressão em uma amostra exposta ao oxigênio a 700 kPa e 140 °C foi utilizado para avaliar a estabilidade à oxidação. O uso deste teste rápido, de fato, representa o comportamento normalmente esperado para óleos vegetais e minerais e pode economizar tempo na avaliação de desenvolvimento de produtos em laboratório. O uso de antioxidantes aumentou 6-15 vezes a estabilidade do bioderivados do óleo de mamona.

Uma comparação entre o processo de oxidação observados no método PetroOXY e no método Rancimat (EN 14112) foi realizada. A espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para quantificar o nível de degradação de amostras de biodiesel resultante da oxidação acelerada. A banda de carbonila ($\sim 1740\text{ cm}^{-1}$) foi utilizada para avaliar o nível de oxidação das amostras. Os resultados mostraram que o processo de oxidação de biocombustíveis derivados do óleo de mamona, usando o método

Rancimat, é semelhante ao processo de oxidação dos mesmos produtos oxidados usando o método PetroOXY, sendo este último em um tempo 10 vezes menor.

A estabilidade à oxidação dos biolubrificantes formulados depende das características dos produtos, do tipo e concentração de antioxidantes, como foi visto. A etapa de hidrogenação que tende a diminuir a quantidade de duplas ligações nos produtos, que têm o papel de sítios ativos para as reações de oxidação, e foi visto que favoreceu a elevação da estabilidade dos produtos como observado pelo aumento do período de indução de aproximadamente 4 vezes (de 36 para 142 min do BL1 para BL5).

Os estudos de estabilidade dos biolubrificantes hidrogenados com os melhores antioxidantes mostraram elevação do período de indução de 10 vezes para os produtos aditivados com PG. Através dos resultados foi possível estudar a elevação da resistência oxidativa e conhecer o desempenho dos antioxidantes (PG > DBPC > BHA) para utilização com biolubrificantes derivados do óleo de mamona.

5.2. Sugestões de pesquisas

A seguir estão apresentadas algumas sugestões de investigação relacionadas com os temas específicos desenvolvidos neste trabalho:

- Estudar as estruturas dos zeolitos beta e mordenita para entender a orientação e seletividade de adsorção dos isômeros de xilenos;
- Investigar a seletividade de adsorção dos zeolitos beta e mordenita utilizando outras técnicas como termogravimetria e/ou *breakthrough*;
- Estudar o fenômeno de adsorção seletiva dos isômeros de xilenos sobre zeolitos beta e mordenita por simulação molecular para estabelecer o mecanismo que provoca a orto-seletividade;
- Modelar e obter parâmetros do processo de adsorção multicomponente, em colunas de leito fixo, dos isômeros de xilenos sobre os zeolitos beta e mordenita;
- Realizar a caracterização da química superficial dos carbonos ativados selecionados como melhores materiais para adsorção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos;
- Estudar modificações nas estruturas dos carbonos ativados para aumentar a seletividade de adsorção de poliaromáticos;
- Avaliar outros métodos para o tratamento e regeneração dos carbonos saturados;
- Realizar uma avaliação de viabilidade econômica para o uso do processo de adsorção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em escala industrial;
- Estudar as modificações da estabilidade dos biocombustíveis e biolubrificantes quando armazenados, em condições controladas, por longos períodos;
- Modelar o processo de oxidação e estimar a estabilidade de bioderivados baseado nas propriedades físico-químicas e composicionais;
- Realizar experimentos com diferentes níveis de severidade (pressão/temperatura) da hidrogenação dos bioderivados e comparar as propriedades dos produtos.



Referências Bibliográficas

6. Referências Bibliográficas

- Akerman, C.O.; Gaber, Y.; Abd, G. N.; Lamsae, M.; Hatti-Kaul, R.; “*Clean synthesis of biolubricants for low temperature applications using heterogeneous catalysts*”, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 72, 263–269 (2011).
- Allawzi, M.; Abu-Arabi, M.K.; Al-zoubi, H.S.; Tamimi, A.; “*Physicochemical Characteristics and Thermal Stability of Jordanian Jojoba Oil*”, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 75, 57-62 (1998).
- Ania, C.O.; Parra, J.B.; Pis, J.J.; “*Oxygen-induced decrease in the equilibrium adsorptive capacities of activated carbons*”, *Adv. Science Technology* 22, 337–351 (2004).
- Ania, C.O.; Cabal, B.; Pevida, C.; Arenillas, A.; Parra, J.B.; Rubiera, F.; Pis, J.J.; “*Removal of naphthalene from aqueous solution on chemically modified activated carbons*”, *Water Research* 41, 333–340 (2007).
- Anh, S.; Werner, D.; Karapanagioti, H.K.; McGlothlin, D.R.; Zare, R.N.; Luthy, R.; “*Phenanthrene and Pyrene Sorption and Intraparticle Diffusion in Polyoxymethylene, Coke, and Activated Carbon*”, *Environmental Science Technology* 39, 6516-6526 (2005).
- Araújo, R. S., Azevedo, D. C. S., Cavalcante Jr., C. L., Jiménez-López, A., Rodríguez-Castellón, E.; “*Adsorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from Isooctane Solutions by Mesoporous Molecular Sieves: Influence of the Surface Acidity*”, *Microporous Mesoporous Materials* 108, 213-222 (2008).
- Araújo, S.V.; Luna, F.M.T.; Rola Jr., E.M.; Azevedo, D.C.S.; Cavalcante Jr., C.L.; “*A rapid method for evaluation of the oxidation stability of castor oil FAME: influence of antioxidants type and concentration*”, *Fuel Processing Technology* 90, 1272–1277 (2009).
- Arnsek, A.; Vizintin, J.; “*Scuffing and load capacity of rapeseed-based oils*”, *Lubrication Engineering* 55, 11–18 (1999).
- ASTM. Annual Book, *Petroleum Products, Lubricants and Fossil Fuels*, Section 5, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 2006.
- Avilino Jr., S.; *Lubricant base oil and wax processing*, Marcel Dekker: New York, 1994.
- Azevedo, D.C.S.; Rodrigues, A.; “*Design of a simulated moving bed in the presence of mass-transfer resistances*”. *AIChE Journal* 45, 956–966 (1999).

- Barek, J.; Netto, A.D.P.; Moreira, J.C.; Dias, A.E.; Arbilla, G.; Ferreira, L.F.V.; Oliveira, A.S.; “*Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e seus derivados nitrados: Uma revisão metodológica*”, Química Nova 23 (2000).
- Barthomeuf, D.; Demallmann, A.; “*Adsorption of aromatics in NaY and ALPO4-correlation with the sorbent properties in separations*”. Industrial & Engineering Chemistry Research 29, 1435–1438 (1990).
- Bartz, W. J.; “*Lubricants and the environment*”, Tribology International 31, 35-47 (1998).
- Basu, B.; Singh, M.P.; Kapur, G.S.; Ali, N.; Jain, S.K.; Srivastava, S.P.; Bhatnagar, A.K.; “*Prediction of biodegradability of mineral base oils from chemical composition using artificial neural networks*” Tribology International 31, 159–168 (1998).
- Battersby, N.S.; “*Biodegradable lubricants—what does “biodegradable” really mean?*”, Journal of Synthetic Lubrication 22, 3–18 (2005).
- Beck, J. S.; Leonowicz, M. E.; Michael, E.; Roth, W. J.; Vatuli, J. C.; Kresge, C. T.; “*Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism*”, Nature 359, 710-716 (1992).
- Belmiro, P.N.; “*Biodegradáveis no compasso da natureza*”. Revista Lubes em Foco (IBP) Ano I, Nº2 (2007).
- Beran, E.; “*Experience with evaluating biodegradability of lubricating base oils*”; Tribology International 41, 1212-1218 (2008).
- Boffetta, P.; Jourenkova, N.; Gustavsson, P.; “*Cancer risk from occupational and environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons*”, Cancer Causes Control 8, 444–472 (1997).
- Bokade, V.V.; Yadav, G.D.; “*Synthesis of bio-diesel and bio-lubricant by transesterification of vegetable oil with lower and higher alcohols over heteropolyacids supported by clay*”, Process Saf. Environ. Prot. 85, 372-377 (2007).
- Bongardt, F.; Willing, A.; “*European ecolabels for biodegradable hydraulic oils –a challenge to base material producers and formulators*”, Journal of Synthetic Lubrication 20, 53–68 (2003).
- Bouchez, M.; Blanchet, D.; Haeseler, F.; Vandecasteele, J.P.; “*Polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment*”. Rev. Inst. Fr. Pet. 51, 797-828 (1996).

- Brandani, S.; Jama, M.; Ruthven, D.; “*Diffusion, sel-diffusion and counter-diffusion of benzene and p-xylene in silicalite*”, *Microporous and Mesoporous Materials* 35–36, 283–300 (2000).
- Breman, B.B.; Visser, J.; “*Process and apparatus for liquid-liquid extraction*”, Patente US 6413429, 2002.
- Broughton, D.B.; Neuzil, R.W.; Pharis, J.M.; Brearly, C.S.; “*The Parex process for recovering paraxylene*”, *Chemical Engineering Progress* 66, 70-78 (1970).
- Buarque, H.L.; Chiavone-Filho, O.; Cavalcante JR., C.L.; “*Adsorption Equilibria of C8 Aromatic Liquid Mixtures on Y Zeolites using Headspace Chromatography*”, *Separation Science and Technology* 40, 1817-1834 (2005).
- Callén, M.S.; Mastral, A.N.; García, T.; “*Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Organic Matter Associated to Particulate Matter*”, *Environmental Science Technology* 33, 3177 -3184 (1999).
- Campanella, A.; Rustoy, E.; Baldessari, A.; Baltanás, M.A.; “*Lubricants from chemically modified vegetable oils*”, *Bioresource Technology* 101, 245–254 (2010).
- Cavalcante Jr., C.L.; “*Separação de Misturas por Adsorção: dos Fundamentos ao Processamento em Escala Comercial*”, Tese (Prof. Titular), Universidade Federal do Ceará. Fortaleza: Departamento de Engenharia Química, 1998.
- Cavalcante Jr., C.L.; Azevedo, D. C. S.; Souza, I. G.; Silva, A.C.M.; “*Sorption and Diffusion of p-Xylene and o-Xylene in Aluminophosphate Molecular Sieve*”, *Adsorption* 6, 53-59 (2000).
- Cecutti, C., Agius, D., “*Ecotoxicity and biodegradability in soil and aqueous media of lubricants used in forestry applications*”, *Bioresource Technology* 99, 8492-8496 (2008).
- Cermak, S.C.; Isbell, A.T.; “*Synthesis of estolides from oleic and saturated fatty acids*”, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 78, 557-565 (2001).
- Cermak, S.C.; Isbell, A.T.; “*Physical properties of saturated estolides and their 2-ethylhexyl esters*”, *Industrial Crops and Products* 16, 119-127 (2002).
- Chang C.; Chen K.; Tsai, W-T.; “*Adsorption of naphthalene on zeolite from aqueous solution*”, *Journal of Colloid and Interface Science* 277, 29-34 (2004).
- Chen, B.; Hu, J.; Xie, W.; Cai, M.; Gross, R.; “*Candida antarctica lipase B chemically immobilized on epoxy-activated Micro and nanobeads: catalysts for polyesters synthesis*”, *Biomacromolecules* 9, 463–471 (2008).

- Chen, N.; Garwood, W.; Dwyer, F.; “*Shape-Selective Catalysis in Industrial Applications*”. Marcel Dekker: New York, **1989**.
- Chen, S.; Liao, C.; “*Health risk assessment on human exposed to environmental polycyclic aromatic hydrocarbons pollution sources*”. *Sci. Total Environ.* 366, 112–123 (**2006**).
- Chern, J.W.; Chien, Y.; “*Adsorption of nitrophenol onto activated carbon: isotherms and breakthrough curves*”, *Water Research* 36, 647–655 (**2002**).
- Chiang, A.S.T.; Lee, C.K.; Chang, Z.H.; “*Adsorption and Diffusion of Hydrocarbons in Aluminophosphate Molecular Sieve ALP04-5*”, *Zeolites* 11, 380-386 (**1991**).
- Choudhary, V.; Nayak, V.; Choudhary, T.; “*Single-component sorption/diffusion of cyclic compounds from their bulk liquid phase in H-ZSM-5 zeolite*”, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 36, 1812–1818 (**1997**).
- Commission Regulation, Official Journal of the European Union, N. 552, **2009**.
- Coto, B.; Grieken, R.; Pena, J.L.; Espada, J.J.; “*A model to predict physical properties for light lubricating oils and its application to the extraction process by furfural*”, *Chemical Engineering Science* 61, 4381-4392 (**2006**).
- Cottier, V.; Bellat, J.P.; Simonot-Grange, M.H.; Methivier, A.; “*Adsorption of p-xylene/m-xylene gas mixtures on BaY and NaY zeolites*”, *Journal of Physical Chemistry B* 101, 4798-4802 (**1997**).
- Cremasco, M.A.; “*Fundamentos de transferência de massa*”, Editora UNICAMP, Campinas-SP, **2001**.
- Daems, I.; Leflaive, P.; Methivier, A.; Baron, G.V.; Denayer, J.F.M.; “*Influence of Si:Al-ratio of faujasites on the adsorption of alkanes, alkenes and aromatics*”, *Microporous and Mesoporous Materials* 96,149–156 (**2006**).
- Deckman, H.; Chance, R.; McHenry, J.; Reinoso, J.; “*Process for producing para-xylene*”, *Patente US 7,270,792 b2*, **2007**.
- Demirbas, A.; “*Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections*”, *Energy Conversion and Management* 49, 2106–2116 (**2008**).
- Demirbas, A.; “*Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats*”. *Energy Conversion and Management* 49, 125–130 (**2008**).
- Demirbas, A.; “*Transesterification of beechnut oil into biodiesel in compressed methanol*”, *Energy Source Part A* 31, 1501–1509 (**2009**).
- Dibble, J. T.; Bartha, R.; “*Effect of Environmental Parameters on the Biodegradation of Oil Sludge*”, *Applied and Environmental Microbiology* 37, 729- 739 (**1979**).

- Din, A.T.M.; Hameed, B.H.; Ahmad, A.L.; “*Batch adsorption of phenol onto physiochemical-activated coconut shell*”. *Journal of Hazardous Materials* 161, 1522–1529 (2009).
- Do, D.D.; Rice, R.G.; “*On the relative importance of pore and surface diffusion in nonequilibrium adsorption rate processes*”, *Chemical Engineering Science* 42, 2269–2284 (1987).
- Do, D.D., “*Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*”, Series on Chemical Engineering, Vol. 2, Imperial College Press: London, 1998.
- Domanska, U.; Pobudkowska, A.; Królikowski, M.; “*Separation of aromatic hydrocarbons from alkanes using ammonium ionic liquid C_2NTf_2 at $T = 298.15 K$* ”, *Fluid Phase Equilibria* 259, 173–179 (2007).
- Domingos, A.K.; Saad, E.B.; Vechiatto, W.W.D.; Wilhelm, H.M.; Ramos, L.; “*The Influence of BHA, BHT and TBHQ on the Oxidation Stability of Soybean Oil Ethyl Esters (Biodiesel)*”, *Journal of Brazilian Chemical Society* 18, 416–423 (2007).
- Dunn, R.O.; “*Effect of oxidation under accelerated conditions on fuel properties of methyl soyate (biodiesel)*”, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 79, 915–920 (2002).
- Dunn, R.O.; “*Oxidative stability of biodiesel by dynamic mode pressurized differential scanning calorimetry (P-DSC)*”, *Transactions of the American Society of Agricultural and Biological Engineers* 49, 1633–1641 (2006).
- Dursun, G.; Cicek, H.; Dursun, A.Y.; “*Adsorption of phenol from aqueous solution by using carbonised beet pulp*”, *Journal of Hazardous Materials B* 125, 175–182 (2005).
- EN 14112, Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test). European Committee for Standardization, Berlin, 2003.
- Erhan, S.; Asadauskas, A.; “*Lubricant basestocks from vegetable oils*”, *Industrial Crops and Products* 11, 277–282 (2000).
- Erhan, S.Z.; Sharma, B.K.; Perez, J.M.; “*Oxidation and Low Temperature Stability of Vegetable Oil-Based Lubricants*”, *Industrial Crops and Products* 24, 292–299 (2006).
- Erhan, S.Z.; Sharma, B.K.; Liu, Z.; Adhvaryu, A.; “*Lubricant base stock potential of chemically modified vegetable oils*”. *J. Agric. Food Chem.* 56, 8919–8925 (2008).
- Espada, J.J.; Coto, B.; Pena, J.L.; “*Liquid–liquid equilibrium in the systems furfural + light lubricating oils using UNIFAC*”, *Fluid Phase Equilibria* 259, 201–209 (2007).
- Fan, H.; Li, Z.; Liang, T.; “*Experimental study on using ionic liquids to upgrade heavy oil*”, *Journal of Fuel Chemistry and Technology* 35, 32–35 (2007).

- Ferrari, R.A.; Oliveira, V.O.; Scabio, A.; “*Oxidative Stability of Biodiesel from Soybean Oil Fatty Acid Ethyl Esters*”, *Sci. Agric.* 62, 291–295 (2005).
- Fetzer, S. M.; Huang, C-R.; Harvey, R. G.; LeBreton, P. R.; “*Photoelectron and molecular orbital investigations of genotoxic Benz(a)anthracene metabolites – Electronic influences on DNA binding*”, *Journal of Physical Chemistry* 97, 2385 (1993).
- Fiedler, H.; Mucke, W.; In: *The Handbook of Environmental Chemistry*; Vol. 3G; Springer Verlag: Berlin, 1991.
- Fierro, V.; Torné-Fernández, V.; Montané, D.; Celzard, A.; “*Adsorption of phenol onto activated carbons having different textural and surface properties*”, *Microporous Mesoporous Materials* 111, 276–284 (2008).
- Fox, N.J.; Stachowiak, G.W.; “*Vegetable oil-based lubricants – A review of oxidation*”, *Tribology International* 40, 1035–1046 (2007).
- Frankel, E. N.; “*Lipid oxidation*”, *Journal of Lipid Research* 19, 1-22 (1980).
- Fryhle, C.; Solomons, T.W.G.; “*Química Orgânica*”, Vol. 1, 2ª Ed., LTC: Rio de Janeiro, 2005.
- Furlan, L. T.; “*Separação entre o p-xileno e o o-xileno por adsorção em fase líquida em leitos fixos de peneiras molecular*”, *Dissertação (Mestrado)*, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1990.
- Furlan, L. T.; Chaves, B. C.; Santana, C. C.; “*Separation of Liquid Mixtures of p-Xylene and o-Xylene in X Zeolites: The Role of Water Content on the Adsorbent Selectivity*”. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 31, 1780-1784 (1992).
- Furuya, E.; Kato, S.; Kataoka, T.; Horiguchi, T.; Otake, Y.; “*Amount of aromatic compounds adsorbed on inorganic adsorbents*”, *Separation Purification Technology* 39, 73-78 (2005).
- Isbell, T.A.; Lowery, B.A.; DeKeyser, S.S.; Winchell, M.L. Cermak, S.C.; “*Physical properties of triglyceride estolides from lesquerella and castor oils*”, *Industrial Crops and Products* 23, 256–263 (2006).
- Gan, S.; Lau, E.V.; Ng, H.K.; “*Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)*”, *Journal of Hazardous Materials* 172, 532-549 (2009).
- Garcia, T.; Murillo, R.; Cazorla-Amoros, D.; Mastral, A. M.; Linares-Solano, A.; “*Role of the activated carbon surface chemistry in the adsorption of phenanthrene*”, *Carbon* 42, 1683–1689 (2004).

- Gauden, P.A.; Terzyk, A.P.; Rychlicki, G.; Kowalczyk, P.; C'wiertnia, M.S.; Garbacz, J.K.; "Estimating the pore size distribution of activated carbons from adsorption data of different adsorbates by various methods", *Journal of Colloid and Interface Science* 273, 39–63 (2004).
- Ghiaci, M.; Abbaspur, A.; Kia, R.; Seyedejn-Azad, F.; "Equilibrium isotherm studies for the sorption of benzene, toluene, and phenol onto organo-zeolites and as-synthesized MCM-41", *Separation and Purification Technology* 40, 217–229 (2004).
- Girods, P.; Dufour, A.; Fierro, V.; Rogaume, Y.; Rogaume, C.; Zoulalian, A.; Celzard, A.; "Activated carbons prepared from wood particleboard wastes: characterization and phenol adsorption capacities", *Journal of Hazardous Materials* 166, 491–501 (2009).
- Goddard, M.; Ruthven, D. M.; "Sorption and Diffusion of C8 Aromatic Hydrocarbons in Faujasite Type Zeolites. Sorption Kinetics and Intracrystalline Diffusivities", *Zeolites* 6, 283-289 (1986).
- Godfrey, D.; Herguth, W.R.; "Physical and chemical properties of industrial mineral oils affecting lubrication", Society of Tribologists and Lubrication Engineers, California, 2002.
- gPROMS, "User Guide", Advanced Process Modelling and Simulation, Process Systems Enterprise, 2006.
- Gregg, S. J.; Sing, K. S. W.; "Adsorption, Surface Area and porosity", 2^a Ed., Academic Press: London, 1982.
- Gryglewicz, S.; Piechocki, W.; Gryglewicz, G.; "Preparation of polyol esters based on vegetable and animal fats", *Bioresource Technology* 87, 35-39 (2003).
- Gu, X.; Dong, J.; Nenoff, T.; Ozokwelu, D.; "Separation of p-xylene from multicomponent vapor mixtures using tubular MFI zeolite membranes". *J. Membr. Sci.* 280, 624–633 (2006).
- Guilarduci, V.V.S.; Mesquita, J.P.; Martelli, P.B.; Gorgulho, H.F.; "Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino", *Química Nova* 29, 6, 1226-1232 (2006).
- Guiochon, G.; "Preparative liquid chromatography". *Journal of Chromatography A* 965, 129-161 (2002).
- Guiochon, G.; Shirazi, S.G.; Katti, A.M.; "Fundamentals of preparative and nonlinear chromatography", Academic Press: Boston, 1994.
- Guiyusse, B.; Viklund, G.; Toes, A.; Mattiasson, B.; "Combined UV-biological degradation of PAHs", *Chemosphere* 55, 1493–1499 (2004).

- Hameed, B.H.; Rahman, A.A.; “*Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material*”, Journal of Hazardous Materials 160, 576–581 (2008).
- Harvey, R. G.; In: *Polycyclic Hydrocarbons and Carcinogenesis*, American Chemical Society: Washington, 1991.
- Haus, F.; German, J.; Junter, G.A.; “*Primary biodegradability of mineral base oils in relation to their chemical and physical characteristics*”, Chemosphere 45, 983-990 (2001).
- Havet, L.; Blouet, J.; Valloire, F.R.; Brasseur, E.; Slomka, D.; “*Tribological characteristics of some environmentally friendly lubricant*”, Wear 248,140-146 (2001).
- Horvath, G.; Kawazoe, K.; “*Method for the calculation effective pore-size distribution in molecular-sieve carbon*”, Journal of Chemical Engineering 16, 470-475 (1983).
- Hsiao, H.S.; Yih, S.M.; Li, M.H.; “*Adsorption equilibrium of xylene isomers and p-diethylbenzene in the liquid phase on a Y zeolite*”, Adsorption Science & Technology, 6, 64–82 (1989).
- Hu, X.; Do, D. D.; Rao, G. N.; “*Experimental concentration dependence of surface diffusivity of hydrocarbons in activated carbon*”, Chemical Engineering Science 49, 2145-2152 (1994).
- Hulme, R.; Rosensweig, R.E.; Ruthven, D.M.; “*Binary and Ternary Equilibria for C8Aromatics on K-Y Faujasite*”, Industrial & Engineering Chemistry Research 30, 752-760 (1991).
- Isbell, A. T.; Klelman, R.; Plattner, B. A.; “*Acid-Catalyzed condensation of oleic acid into estolides and polyestolides*”, Journal of the American Oil Chemists' Society 71, 169-174 (1994).
- Isbell, A. T.; Frykman, H. B.; Abbott, T. P.; Lohr, J. E.; Drozd, J.C.; “*Optimization of the sulfuric acid-catalyzed estolide synthesis from oleic acid*”, Journal of the American Oil Chemists' Society 74, 473-476 (1997).
- Isbell, T.A.; Edgcomb, M.R.; Lowery, B.A.; “*Physical properties of estolides and their ester derivatives*”, Industrial Crops and Products 13, 11-20 (2001).
- ITN, INSTYTUT TECHNOLOGII NAFTY, “*Benz[a]pyrene in petroleum products - UV spectrometry method*” - ITN 62; “*Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in petroleum products - UV spectrometry method*” - ITN 76, 2000.
- IZA-SC, *Database of Zeolite Structures*, www.iza-structure.org/databases, Acessado em 17/10/2011.

- John, H.H.; Neubauer, H. D.; Birke, P.; “Zeolite containing catalysts for the conversion of C-8-aromatics fractions”, *Catalysis Today* 49, 211-220 (1999).
- Kaczmarski, K.; Mazzotti, M.; Storti, G.; Morbidelli, M.; “Modeling fixed-bed adsorption columns through orthogonal collocations on moving finite elements”. *Computers & Chemical Engineering* 21, 641-660 (1997).
- Karger, J.; Ruthven, D.; “On the comparison between macroscopic and n.m.r. measurements of intra-crystalline diffusion in zeolites”, *Zeolites* 9, 267-281 (1989).
- Karger, J.; Ruthven, D.; *Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids*, Wiley: New York, 1992.
- Kawasaki N.; Kinoshita H.; Nakamura T.; “Study on adsorption kinetic of aromatic hydrocarbons onto activated carbon in gaseous flow method”, *Journal of Colloid and Interface Science* 275, 40-43 (2004).
- Kennedy, L.J.; Vijaya, J.J.; Kayalvizhi, K.; Sekaran, G.; “Adsorption of phenol from aqueous solutions using mesoporous carbon prepared by two-stage process”, *Chemical Engineering Journal* 132, 279–287 (2007).
- Kim, K.J.; Kang, C.; You, Y.; Chung, M.; Woo, M.; Jeong, W.; Park, N.; Ahn, H.; “Adsorption–desorption characteristics of VOCs over impregnated activated carbons”, *Catalysis Today*, 111, 223-228 (2006).
- Kim, J.; Kang, B.; “DBPs removal in GAC filter-adsorber”, *Buyeo Korea*, 323-953 (2007).
- Knaebel, K.S.; “*Adsorbent Selection*”, Adsorption Research, Dublin, Ohio, 1999.
- Knothe, G.; Dunn, R.O.; “Dependence of oil stability index of fatty compounds on their structure and concentration and presence of metals”, *Journal of American Oil Chemists' Society* 80, 1021–1026 (2003).
- Knothe, G.; Krahl, J.; Van Gerpen, J.; *The Biodiesel Handbook*, AOCS Press: Champaign, 2005.
- Knothe, G.; “Some aspects of biodiesel oxidative stability”, *Fuel Processing Technology* 88 669–677 (2007).
- Kowalczyk, P.; Terzyk, A.P.; Gauden, P.A.; Gunko, V.M.; “Evaluation of the structural and energetic heterogeneity of microporous solids by means of novel numerical methods and genetic algorithms”, *Journal of Colloid and Interface Science* 256, 378-385 (2002).
- Küpper, A.; Wirsching, L.; Diehl, M.; Schlöder, J.P.; Bock, H.G.; Engell, S.; “Online identification of adsorption isotherms in SMB processes via efficient moving horizon

- state and parameter estimation*”, Computers and Chemical Engineering 34, 1969–1983 (2010).
- Lai, Z.; Tsapatsis, M.; “*Gas and organic vapor permeation through b-oriented MFI membranes*”, Ind. Eng. Chem. Res. 43, 3000-3006 (2004).
- Lathi, P.S.; Mattiasson, B.; “*Green approach for the preparation of biodegradable lubricant base stock from epoxidized vegetable oil*”, Applied Catalysis B: Environmental 69, 207-212 (2007).
- Lazzeri, L.; Mazzoncini, M.; Rossi, A.; Balducci, E.; Bartolini, G.; Giovannelli, L.; Pedriali, R.; Petroselli, R.; Patalano, G.; Agnoletti, G.; Borgioli, A.; Croce, B.; D’Avino, L.; “*Biolubricants for the textile and tannery industries as an alternative to conventional mineral oils: An application experience in the Tuscany province*”, Industrial Crops and Products 24, 280–291 (2006).
- Lee, M. L.; Novotny, M. V.; Bartle, K. D.; “*Analytical chemistry of polycyclic aromatic compounds*”, Academic Press: New York, 1981.
- Lee, J.J.; Huang, K.; Yu, Y.Y.; Chen, M.S.; “*Laboratory retention of vapor-phase PAHs using XAD adsorbents, Atmospheric Environment*”, 38, 6185-6193 (2004).
- Lemic, J.; Tomasevic-Canovic, M.; Adamovic, M.; Kovacevic, D.; Milicevic, S.; “*Competitive adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on organo-zeolites*”, Microporous and Mesoporous Materials, Microporous and Mesoporous Materials 105 317–323 (2007).
- Lesage, N.; Sperandio, M.; Cabassud, C.; “*Study of a hybrid process: Adsorption on activated carbon/membrane bioreactor for the treatment of an industrial wastewater*”, Chemical Engineering and Processing, 38, 102-109 (2007).
- Leyva-Ramos, R.; Geankoplis, C.J.; “*Diffusion in liquid-filled pores of activated carbon. I. Pore volume diffusion*”, Canadian Journal of Chemical Engineering 72, 262–271 (1994).
- Li, M.H.; Hsiao, H.C.; Yih, S.M.; “*Adsorption equilibria of xylene isomers on a KBa-Y zeolite*”, Journal of Chemical & Engineering Data 36, 244-248 (1991).
- Liang, Y.C.; May, C.Y.; Foon, C.S.; Ngan, M.A.; Hock, C.H.; Barison, Y.; “*The effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of palm diesel*, Fuel 85, 867–870 (2006).

- Lillo-Ródenas, M.A.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A.; “*Behaviour of activated carbons with different pore size distributions and surface oxygen groups for benzene and toluene adsorption at low concentrations*”, Carbon, 43, 1758-1767 (2005).
- Liu, J.; Dong, M.; Sun, Z.; Qin, Z.; Wang, J.; “*Sorption of xylenes in coalpo4-5 molecular sieves*”, Colloids and Surfces A: Physicochem. Eng. Aspects 247, 41–45 (2004).
- Lucena, S.M.P.; Snurr, R.Q.; Cavalcante Jr., C.L.; “*Studies on adsorption equilibrium of xylenes in AEL framework using biased GCMC and energy minimization*”, Microporous and Mesoporous Materials 111, 89-96 (2008).
- Lucena, S.M.P.; Snurr, R.Q.; Cavalcante Jr., C.L.; “*Effect of framework distortion on xylene adsorption in AlPO₄-11 predicted from Monte Carlo simulations*”, Microporous and Mesoporous Materials 127, 157–160 (2010).
- Luna, F.M.T.; Pontes-Filho, A.A.; Trindade, E.D.; Silva Jr., I.J.; Azevedo, D.C.S.; Cavalcante Jr., C.L.; “*Removal of Aromatic Compounds from Mineral Naphthenic Oil by Adsorption*”, Industrial & Engineering Chemistry Research 14, 72-78 (2008).
- Mackerer, C.R.; Griffis, L.C.; Grabowski, J.S.; Reitman, F.A.; “*Petroleum Mineral Oil Refining and Evaluation of Cancer Hazard*”, Applied Occupational and Env. Hygiene 18, 890-901 (2003).
- Maddox, M.W.; Sowers, S. L.; Gubbins, K.E.; “*Molecular Simulation of Binary Mixture Adsorption in Buckytubes and MCM-41*”, Adsorption 2, 23-32 (1996).
- Marsh, H.; Rodriguez-Reinoso, F.; “*Activated Carbon*”, Ed. Elsevier Science, 2006.
- Mastral, A.M.; García, T.; Callen, M.S.; Murillo, R.; Navarro, M.V.; Lopez, J.M.; “*Sorbent characteristics influence on the adsorption of PAC: I. PAH adsorption with the same number of rings*”, Fuel Processing Technology, 77–78 (2002).
- Mastral, A.M.; Garcia, T.; Callen, M.S.; Murillo, R.; Lopez, J.M.; Navarro, M.V.; “*Measuments of polycyclic aromatic hydrocarbon adsorption on activated carbon at very low concentrations*”, Ind. Eng. Chem. Res., 42, 155-161 (2003).
- Meiers, W.; Olson, D.; Atlas of zeolite structures. *Structure comission of the international zeolite association*, 1978.
- Meindersma, G.W.; Podt, A.; Haan, A.B.; “*Selection of ionic liquids for the extraction of aromatic hydrocarbons from aromatic/aliphatic mixtures*”. Fuel Processing Technology, 87, 120-126 (2005).
- Meindersma, G.W.; Podt, A.J.; Haan, A.B.; “*Ternary liquid–liquid equilibria for mixtures of toluene + n-heptane + an ionic liquid*”, Fluid Phase Equilibria, 247, 158-168 (2006).

- Mihlbachler, K.; Kaczmarski, K.; Siedel-Morgenstern, A.; Guiochon, G.; “*Measurement and modeling of the equilibrium behavior of the Troger’s base enantiomers on a amylose-based chiral stationary phase*”, *Journal of Chromatography A*, 955, 35-52 (2002).
- Mittelbach, M.; Schober, S.; “*The influence of antioxidants on the oxidation stability of biodiesel*”, *Journal of the American Oil Chemists' Society* 80, 817–823 (2003).
- Mittelbach, M.; Remschmidt, C.; “*Biodiesel - the Comprehensive Handbook*”, Graz, Austria, p. 147–155, 2004.
- Minceva, M.; Rodrigues, A.; “*Modeling and simulation of a simulated moving bed for the separation of p-xylene*”, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 3454–3461 (2002).
- Minceva, M.; Rodrigues, A.; “*Two-level optimization of an existing smb for p-xylene separation*”, *Computers and Chemical Engineering* 29, 2215–2228 (2005).
- Minceva, M.; Gomes, P.S.; Meshko, V.; Rodrigues, A.E.; “*Simulated Moving Bed Reactor for Isomerization and Separation of p-xylene*”, *Chemical Engineering Journal* 140, 305-323 (2008).
- Monyem, A.; Van Gerpen, J.H.; “*The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions*”, *Biomass & Bioenergy* 20, 317–325 (2001).
- Moreno-Castilla, C.; Rivera-Utrilla, J.; Joly, J.P.; Lopez-Ramon, M.V.; Ferro-García, M.A.; Carrasco-Marín, F.; “*Thermal regeneration of an activated carbon exhausted with different substituted phenols*”, *Carbon* 33, 1417-1423 (1995).
- Musafia-Jeknic, T.; Mahadevan, B.; Pereira, C.; Baird, W.M.; “*Long-Term Effects of a Standardized Complex Mixture of Urban Dust Particulate on the Metabolic Activation of Carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Human Cells in Culture*”, *Toxicology Science* 88, 358-366 (2005).
- Nagendramma, P.; Kaul, S.; “*Development of ecofriendly/biodegradable lubricants: An overview*”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16, 764-774 (2012).
- Namane, A.; Hellal, A.; “*The dynamic characteristics of phenol by granular activated carbon*”, *J. Hazardous Materials* 137, 618-625 (2006).
- Namba, S.; Kim, J.; Komatsu, T.; Yashima, T.; “*Novel purification method of commercial o- and m-xylenes by shape selective adsorption on HZSM-5*”, *Microporous Materials*, 839–42 (1997).
- Neumann, A.; Jebens, T.; Wiembicki, V.; “*A method for determining oxidation stability of petrodiesel, biodiesel, and blended fuels*”, *American Laboratory* 40, 22-23 (2008).

- Neves, S. B.; “*Adsorção Líquido-Sólido. Estudo Experimental e Modelagem de uma Coluna de Leito Fixo*”, Dissertação (Mestrado), Universidade Federal da Bahia, Salvador, **1995**.
- NYNÄS NAPHTENICS, “*Los aceites nafténicos*”, <http://www2.nynas.com/naph.html>, Acessado em 15/09/2011.
- Otani, S.; Akita, S.; Iwamura, T.; Kanaoka, M.; Matsumura, K.; Noguchi, Y.; Sando, K.; Mori, T.; Takeuchi, I.; Tsuchiya, T.; Yamamoto, T.; “*Separation process of components of feed mixture utilizing solid sorbent*”, Patente US 3,761,533, **1973**.
- Park, J.-Y.; Kim, D.-K.; Lee, J.-P; Park, S.-C.; Kim, Y.-J. Lee, J.-S., “*Blending effects of biodiesels on oxidation stability and low temperature flow properties*”, *Bioresource Technology* 99, 1196–1203 (**2008**).
- Park, K.; Balathanigaimani, M.S.; Shim, W.; Lee, J.; Moon, H.; “*Adsorption characteristics of phenol on novel corn grain-based activated carbons*”, *Microporous Mesoporous Mater.* 127, 1-8 (**2009**).
- Perry , R.H.; Green, D.W.; Maloney, J.O. *Perry’s Chemical Engineer's Handbook*, 5^a ed., McGraw-Hill, **1999**.
- PETROBRAS, “*Manual de Especificação de Lubrificantes e Produtos Especiais*”, CENPES, Rio de Janeiro, **2004**.
- PETROBRAS, “*Produção de biolubrificantes derivados do óleo de mamona*”. Autores: Silva, J.A.C.; Meyer, E.; Moreira, I.S.; Luna, F.M.T.; Cavalcante Jr., C.L.; Patente BR n. PI0905200-3A2, 06 julho 2009, 15 março **2011**.
- Phan, N.H; Rio, S.; Faur, C.; Coq, L.L.; Cloirec, P.; Nguyen, T.H.; “*Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications*”, *Carbon*, 44, 2569-2577 (**2006**).
- Regulation 06/1907/EC of the European Parliament and of the Council of 18 December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals, **2006**.
- Reid, R.C.; Prausnitz, J.M.; Poling, B.E.; “*The properties of gases and liquids*”, 4^a Ed. McGraw-Hill, **1987**.
- Reishe, D. W.; Lilliard, D. A.; Eitenmiller, R. R. Em *Antioxidants*; Akoh, C. C.; Min, D. B., eds.; Marcel Dekker: New York, **1997**.
- Resolução CONAMA 362, Publicado no DOU em 27/06/2005, Seção 01, páginas 128, 129 e 130, Edição 121, **2005**.

- Rhee, I.S.; “*Development of Bio-kinetic Model for Lubricants*”, NLGI Spokesman 69, 22-29 (2005).
- Richter, H.; Howard, J.B.; “*Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot (a review of chemical reaction pathways)*”, Progress in Energy and Combustion Science 26, 565–608 (2000).
- Rodrigues, A.E.; Tondeur, D., (eds.); “*Percolation Processes: Theory and Applications*”, NATO ASI Series E33, Sijthoff & Noordhoff Pub., 1981.
- Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.; “*Adsorption by Powders & Porous Solids*”, Academic Press, San Diego, 1999.
- Ruthven, D. M., “*Principles of Adsorption and Adsorption Processes*”, John Wiley & Sons: New York, 1984.
- Ruthven, D. M.; “*Adsorption*”, Encyclopedia of Chemical Technology, 4^a Ed., p. 493-528, John Wiley: New York, 1991.
- Ruthven, D.; “*Diffusion of aromatic hydrocarbon in silicalite/HZSM-5*”, Adsorption 13, 225–230 (2007).
- Santacesaria, E.; Morbidelli, M.; Danise, P.; Mercenari, M.; Carra, S.; “*Separation of Xylenes on Y Zeolites. 1. Determination of the Adsorption Equilibrium Parameters, Selectivities and Mass Transfer Coefficients through Finite Bath Experiments*”, Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development 21, 440-445 (1982).
- Safi, J. M.; El-Nahhal, Y. Z.; “*Adsorption of Phenanthrene on Organoclays from Distilled and Saline Water*”, Journal of Colloid Interface Science 269, 265-273 (2004).
- Salih, N.; Salimon, J.; Yousif, E.; “*The physicochemical and tribological properties of oleic acid based trimester biolubricants*”, Industrial Crops and Products 34, 1089- 1096 (2011).
- Scholz, V.; Silva, J.N.; “*Prospects and risks of the use of castor oil as a fuel*”, Biomass and Bioenergy 32, 95–100 (2008).
- Silverstein, R. M.; *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, Guanabara & Koogan, 5^a Ed., 1994.
- Singh, K.P.; Malik, A.; Sinha, S.; Ojha, P.; “*Liquid-phase adsorption of phenols using activated carbons derived from agricultural waste material*”, Journal of Hazardous Materials 150, 626–641 (2008).

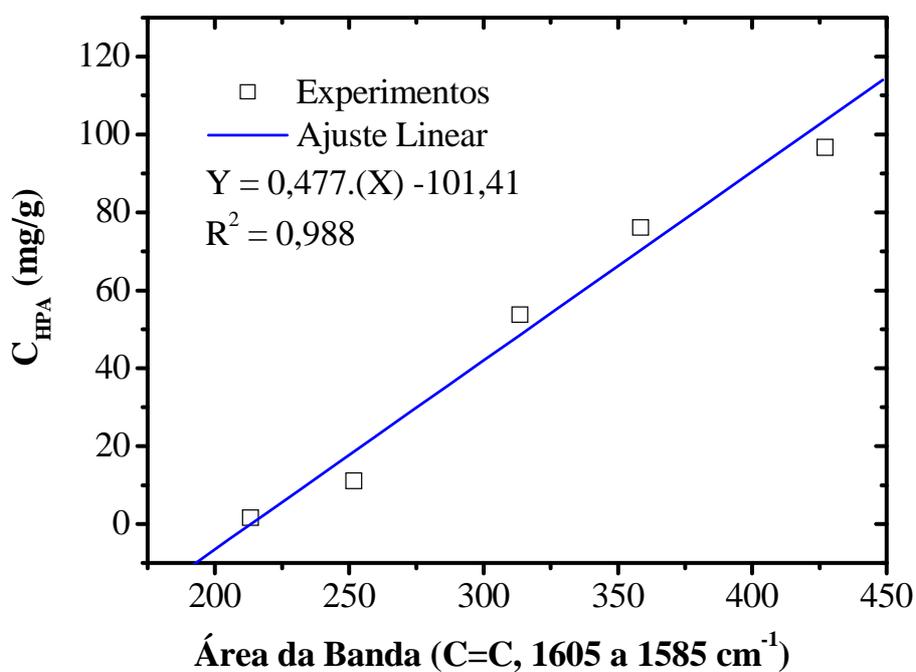
- Takaishi, T.; Tsutsumi, K.; Chubachi, K.; Matsumoto, A.; “*Adsorption induced phase transition of ZSM-5 by p-xylene*”, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 94, 601–608 (1998).
- Tancredi, N.; Medero, N.; Möller, F.; Píriz, J.; Plada, C.; Cordero, T.; “*Phenol adsorption onto powdered and granular activated carbon, prepared from Eucalyptus Wood*”, Journal of Colloid Interface Science 279, 357–363 (2004).
- Tarditi, A.; Horowitz, G.; Lombardo, E.; “*A durable ZSM-5/SS composite tubular membrane for the selective separation of p-xylene from its isomers*”, J. Membr. Sci. 281, 692–699 (2006).
- Terzyk, A.P. ; Gauden, P.A.; Zawadzki, J.; Rychlicki, G.; Wisniewski, M.; Kowalczyk, P.; “*Toward the characterization of microporosity of carbonaceous films*”, Journal of Colloid Interface Science 243, 183-192 (2001).
- Terzyk, A.P.; “*Further insights into the role of carbon surface functionalities in the mechanism of phenol adsorption*”, Journal of Colloid Interface Science 268, 301–329 (2003).
- Torres, A.E.B.; Neves, S.B.; Abreu, J.C.N.; Cavalcante JR., C.L.; Ruthven, D.M.; “*Single- and Multicomponent Liquid Phase Adsorption Measurements by Headspace Chromatography*”, Brazilian Journal of Chemical Engineering., 18, 121-126 (2001).
- Tournier, H.; Barreau, A. ; Tavitian, B. ; Le Roux, D. ; Sulzer, C. ; Beaumont, V. “*Two experimental methods to study adsorption equilibria of xylene isomers in the liquid phase on a Y zeolite*”, Microporous Mesoporous Mater. 39, 537-547 (2001).
- Wagner, H.; Luther, R.; Mang, T.; “*Lubricant base fluids based on renewable raw materials. Their catalytic manufacture and modification*”, Applied Catalysis A: General 221, 429-442 (2001).
- Willing, A.; “*Lubricants based on renewable resources - an environmentally compatible alternative to mineral oil products*”, Chemosphere 43, 89-98 (2001).
- Wong, S.; Tien-Sung, L; Chung-Yuan, M.; “*Preparation and characterization of MCM-41-supported hydroxo-bridged dicupric–phenanthroline complex*”, Journal of Catalysis, 228, 1-11 (2004).
- Yang, R.T.; “*Adsorbents: Fundamentals and Applications*”, Wiley-Interscience: Hoboken, New Jersey, 2003.
- Yeong, Y.F.; Abdullah, A.Z.; Ahmad, A.L.; Bhatia, S.; “*Separation of p-xylene from binary xylene mixture over silicalite-1 membrane: Experimental and modeling studies*”, Chemical Engineering Science 66, 897–906 (2011).

- Zapala, L.; Kalembkiewicz, E.J.; “*Studies on the distribution of N-phenylanthranilic acid in two-phase system: Aromatic solvent–water*”, *Talanta*, 69, 108-114 (2005).
- Zhao, Z.; Li, X.; Li, Z.; “*Adsorption equilibrium and kinetics of p-xylene on chromium-based metal organic framework MIL-101*”, *Chemical Engineering Journal* 173, 150– 157 (2011).

Apêndice 1

Curvas analíticas, parâmetros de metodologias e propriedades de produtos estudados.

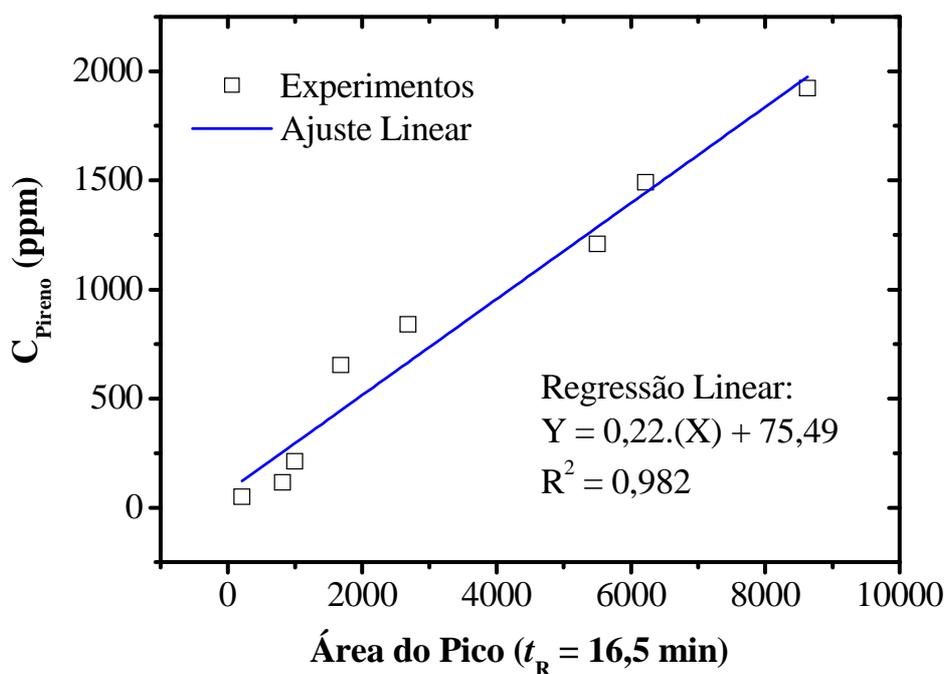
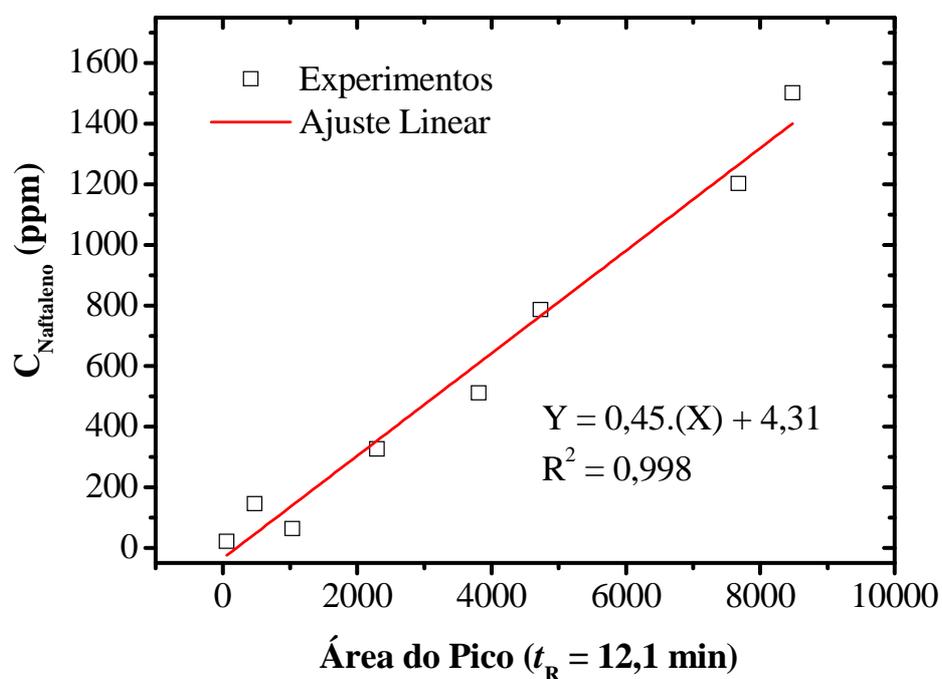
A.1.1. Curva de calibração das análises por espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier de naftaleno em ciclohexano utilizado nos testes de adsorção com as amostras de ONP.



A.1.2. Programação do cromatógrafo CP-3800 para análises dos HPAs (naftaleno e pireno) diluídos em iso-octano.

<i>Parâmetros</i>	
Coluna cromatográfica	CP-Sil-8CB 30m – 0,25mm – 0,2µm
Detector	Detector de Ionização de Chama (FID)
Temperatura do detector	260°C
Gás de arraste	N ₂ (nitrogênio)
Pressão na entrada da coluna	5 psig
<i>Split</i>	150 mL/min
Programação de temperatura	60°C (1 min) 20 °C/min 120°C (2 min) 20 °C/min 220°C (2 min)
Temperatura do injetor	250°C

A.1.3. Curva de calibração das análises por cromatografia gasosa dos poliaromáticos (naftaleno e pireno) utilizado nos testes de adsorção com as misturas-modelo.



A.1.4. Composição do óleo naftênico pesado por cromatografia em fluido supercrítico (SFC) realizado no CENPES (PETROBRAS).

<i>Compostos</i>	<i>Resultados</i>
Saturados	65,1
Monoaromáticos	17,5
Diaromáticos	12,4
Triaromáticos	4,1
Tetraromáticos e polares	0,9

A.1.5. Parâmetros das isotermas de adsorção de naftaleno e pireno de todos os materiais testados utilizando a equação de Langmuir.

Adsorventes	Adsorbatos	T (°C)	b (L/mmol)	q_m (mmol/g)	R^2
CA1	Naftaleno	30	3,933	1,595	0,970
		45	4,499	1,379	0,982
		60	4,837	1,258	0,994
	Pireno	30	8,335	1,351	0,962
		45	6,827	1,260	0,973
		60	5,775	1,117	0,993
CA2	Naftaleno	30	2,156	1,527	0,957
		45	2,622	1,215	0,964
		60	3,622	0,978	0,985
	Pireno	30	18,091	1,129	0,990
		45	14,064	1,023	0,988
		60	12,607	0,959	0,992
ZY	Naftaleno	30	3,900	0,660	0,991
		45	3,730	0,576	0,976
		60	2,835	0,527	0,979
	Pireno	30	8,948	0,233	0,995
		45	9,352	0,224	0,995
		60	8,891	0,213	0,998
AF	Naftaleno	30	7,110	0,762	0,955
		45	7,855	0,475	0,975
		60	3,432	0,519	0,986
	Pireno	30	11,044	0,692	0,994
		45	8,624	0,685	0,987
		60	7,608	0,672	0,987
MCM-41	Naftaleno	30	9,266	0,944	0,995
		45	5,946	0,863	0,964
		60	2,607	0,704	0,950
	Pireno	30	12,386	0,912	0,985
		45	9,613	0,874	0,983
		60	6,934	0,896	0,994

A.1.6. Parâmetros das isotermas de adsorção de naftaleno e pireno de todos os materiais testados utilizando a equação de Toth.

Adsorventes	Adsorbatos	T (°C)	q_m (mmol/g)	b (mmol/L)	ν	R^2
CA1	Naftaleno	30	1,230	0,012	5,582	0,991
		45	1,115	0,037	3,683	0,998
		60	1,098	0,119	1,887	0,998
	Pireno	30	1,099	0,004	3,325	0,984
		45	1,009	0,010	3,053	0,981
		60	0,959	0,083	1,591	0,984
CA2	Naftaleno	30	0,959	2,8E-4	11,410	0,978
		45	0,820	4,8E-8	59,736	0,984
		60	0,790	0,111	2,252	0,982
	Pireno	30	1,043	0,010	2,108	0,993
		45	1,192	0,119	0,551	0,985
		60	0,902	0,044	1,497	0,995
ZY	Naftaleno	30	0,678	2,6E-1	0,948	0,989
		45	0,465	9,3E-2	2,696	0,980
		60	0,409	0,151	2,439	0,983
	Pireno	30	0,212	0,056	1,74	0,996
		45	0,203	0,041	2,142	0,996
		60	0,230	0,138	0,714	0,998
AF	Naftaleno	30	0,633	5,2E-4	6,199	0,986
		45	0,415	0,024	2,860	0,987
		60	0,400	0,072	2,901	0,994
	Pireno	30	1,029	0,180	0,362	0,995
		45	0,588	0,012	3,054	0,998
		60	0,595	0,053	1,901	0,988
MCM-41	Naftaleno	30	0,915	0,092	1,166	0,994
		45	1,125	0,244	0,534	0,957
		60	0,489	0,020	5,582	0,983
	Pireno	30	0,804	7,9E-4	5,061	0,998
		45	0,755	0,001	4,850	0,995
		60	0,781	0,065	1,819	0,992

A.1.7. Propriedades físico-químicas das amostras de óleo básico mineral (OBM) e óleo vegetal de mamona (OVM).

<i>Propriedades</i>	<i>Unidades</i>	<i>OBM*</i>	<i>OVM</i>	<i>Métodos</i>
Massa específica a 20°C	g/cm ³	0,892	0,958	ASTM D1298
Viscosidade cin. a 40°C	cSt	21,7	261,3	ASTM D445
Viscosidade cin. a 100°C		3,7	19,6	
Índice de viscosidade	-	<0	84	ASTM D2270
Ponto de fluidez	°C	-33	-15	ASTM D97
Ponto de fulgor	°C	162	286	ASTM D 93
Índice de acidez total	mg KOH/g	0,001	1,120	ASTM D664

**OBM: Óleo básico naftênico hidrogenado.*

Apêndice 2

Código-fonte na sintaxe padrão do gPROMS Model Builder para os modelos de cinética de adsorção em batelada (Pore diffusion model) e da dinâmica de adsorção em leito fixo (General rate model).

A.2. Código-fonte na sintaxe padrão do gPROMS Model Builder

A.2.1. Cinética de adsorção em batelada (*Pore diffusion model*)

Na primeira seção, os parâmetros utilizados nas equações do modelo foram definidos dentro do domínio dos números reais. Os domínios de distribuição foram definidos para utilização das variáveis distribuídas ao longo de sua dimensão, e as variáveis distribuídas ao longo das coordenadas radiais (Quadro A.2.1). Todas as variáveis (C , C_p e q) são do tipo concentração e representam respectivamente, a concentração na fase fluida, a concentração do componente na fase fluida dentro da partícula e a concentração na fase sólida.

Quadro A.2.1. Definição dos parâmetros, variáveis e domínios do modelo *Pore diffusion*.

PARAMETER		
eP	AS REAL	# Porosidade da Particula
Da	AS REAL	# Dens. Aparente (g/cm3)
R	AS REAL	# Raio da Particula (cm)
Va	AS REAL	# Volume de Adsorvente (cm3)
Vl	AS REAL	# Volume de Liquido (cm3)
qm	AS REAL	# Par. Isoterma
Kd	AS REAL	# Par. Isoterma
DISTRIBUTION_DOMAIN		
Radial	AS (0 : R)	
VARIABLE		
C	AS DISTRIBUTION (Radial) OF	Concentration
q	AS DISTRIBUTION (Radial) OF	Concentration
Cb	AS	Concentration
# PARAMETROS ESTIMADOS		
Kfb	AS PARAMETER	# Coef. Difusao no Filme (cm/min)
Dpb	AS PARAMETER	# Coef. Difusao no Poro (cm2/min)

No Quadro A.2.2 são apresentadas as condições de contorno e as condições iniciais para resolução do sistema de equações diferenciais do modelo *Pore diffusion*.

Quadro A.2.2. Condições iniciais e de contorno utilizadas para simulação utilizando o do modelo *Pore diffusion*.

BOUNDARY	
# r = 0	PARTIAL(C(0),Radial)=0;
# r = R	eP*Dpb*PARTIAL(C(R),Radial)= Kfb*(Cb-C(R));
INITIAL	
WITHIN Cinetica DO	
FOR z:=0 + TO R - DO	
C(z)=0;	
END	
Cb=0.217; ou Cb=0.073;	
END	

Na seção *Equation* foram inseridas as equações dos balanços de massa (Quadro A.2.3), em que se pode verificar as notações dos intervalos, que para não causarem problema de “superespecificação” dentro do mesmo domínio, são diferenciadas indicando os limites de aplicação de cada equação. Este mesmo cuidado também é tomado na definição das condições iniciais do sistema.

Quadro A.2.3. Implementação das equações de balanço de massa do modelo *Pore diffusion*.

```

EQUATION

# Balanço de massa na partícula
FOR z := 0|+ TO R|- DO
eP * $C(z) = eP * Dpb * (PARTIAL(C(z), Radial, Radial)
+ (2/R)*PARTIAL(C(z), Radial))
- $((qm * Kd * C(z))/(1 + Kd * C(z)));

END

# Balanço de massa na fase fluida
$Cb = -3*Va*Kfb/(R*Vl)*(Cb-C(R));

# Eq. do equilíbrio de adsorção
FOR z := 0 TO R DO
Q(z,r) = (b * qm * Cp(z,r) * Dap) / (1 + b * Cp(z,r));
END
END

```

No Quadro A.2.4 é apresentada a sintaxe para utilização do método de colocação ortogonal em elementos finitos (OCFEM), com 3 seções e 6 pontos de colocação por seção.

Quadro A.2.4. Definição dos métodos para resolver o sistema de equações diferenciais parciais e para estimar os parâmetros de transferência de massa do modelo *Pore diffusion*.

```

UNIT
Cinetica AS Model

SET
  WITHIN Cinetica DO
    Radial := [OCFEM,3,6];
  END

ESTIMATE
Cinetica.Kfb
1 1E-15 1E5

ESTIMATE
Cinetica.Dpb
0.00001 1 1E-15 1E5

MEASURE
Cinetica.Cb
HETEROSCEDASTIC MEASURED_VALUES (0.1 : 0.000000001 : 3; 0.3 : 0 : 1)

RUNS
ExpNORIT1

```

A estimativa do parâmetro de difusividade no poro (D_{pb}) e coeficiente de transferência de massa no filme para os experimentos em batelada (k_{fb}) foi realizada utilizando o método de otimização *heterocedastic* (gPROMS User Guide, 2006) dentro dos limites especificados e utilizando os dados experimentais das cinéticas de adsorção.

A.2.2. Cinética de adsorção em leito fixo (General rate model)

No Quadro A.2.5 estão apresentados os parâmetros utilizados para implementação do modelo de adsorção em leito fixo utilizando a sintaxe padrão do gPROMS. Os domínios (axial e radial) foram definidos para utilização das variáveis distribuídas ao longo de sua dimensão. Todas as variáveis (C , C_p e q) são do tipo concentração e representam a concentração na fase fluida externa às partículas, a concentração do componente na fase fluida dentro da partícula e a concentração na fase sólida, respectivamente.

Quadro A.2.5. Definição dos parâmetros, variáveis e domínios do modelo *General Rate*.

PARAMETER		
L	AS REAL	# Comprimento do leito (cm)
Rp	AS REAL	# Raio da partícula (cm)
u	AS REAL	# Velocidade de escoamento (cm/min)
F	AS REAL	# Vazão de alimentação (cm ³ /min)
D	AS REAL	# Diâmetro da coluna (cm)
A	AS REAL	# Área da secção (cm ²)
El	AS REAL	# Porosidade do leito
Ep	AS REAL	# Porosidade da partícula
DL	AS REAL	# Dispersão axial (cm ² /min)
KL	AS REAL	# Par. isoterma
qm	AS REAL	# Par. isoterma
Dap	AS REAL	# Densidade aparente (g/cm ³)
CeX	AS REAL	# Conc. na alimentação
Kf	AS REAL	# Coef. filme (cm/min)
Dp	AS REAL	# Coef. difusão no poro (cm ² /min)
DISTRIBUTION_DOMAIN		
Axial	AS (0 : L)	
Radial	AS (0 : Rp)	
VARIABLE		
C	AS DISTRIBUTION (Axial)	OF Concentracao
Cp	AS DISTRIBUTION (Axial, Radial)	OF Concentracao
q	AS DISTRIBUTION (Axial, Radial)	OF Concentracao
# PARÂMETRO ESTIMADO		
Ds	AS PARAMETER	# Coef. dif. superficial (cm ² /min)

Para simular os experimentos com as misturas sintéticas, em que foram realizados degraus sucessivos de concentração de alimentação, foi utilizado o procedimento *selector* que

facilita a alteração das condições de contorno com o tempo durante a simulação. Utilizando este procedimento as condições iniciais também vão sendo alteradas.

Para os experimentos com as amostras de ONP este artifício não foi utilizado, já que as condições iniciais e de contorno são únicas para cada experimento. Para utilização deste procedimento foram criadas tarefas que fazem um ciclo durante um tempo especificado e precisam ser definidas todas as condições de contorno em função dos tempos dos ciclos. No [Quadro A.2.6](#) estão apresentadas as condições de contorno para apenas um ciclo, ou seja, as novas condições devem ser definidas na seqüência para a quantidade de degraus de concentração de alimentação utilizadas. Para simular os experimentos de dessorção, as condições iniciais foram alteradas considerando o equilíbrio entre a concentração de alimentação e a concentração na fase sólida. E as condições de contorno foram modificadas anulando a concentração de entrada.

Quadro A.2.6. Condições iniciais e de contorno utilizadas no modelo *General Rate*.

```

SELECTOR
  Operacao AS (C1, C2, C3, C4, C5) DEFAULT C1

BOUNDARY
  CASE Operacao OF
    WHEN C1:
      # Condições de contorno na fase fluida
      u*Ce1 = u*C(0) - (DL)*PARTIAL(C(0), Axial);
      PARTIAL(C(L), Axial)= 0;
      # Condições de contorno na partícula
      FOR z := 0 TO L DO
        PARTIAL(Cp(z,0), Radial)= 0;
        Dp * PARTIAL(Cp(z,Rp), Radial)
          + Ds * PARTIAL(q(z,Rp), Radial)*Dap = Kf*(C(z)-Cp(z,Rp));
      END
  INITIAL
    WITHIN Coluna DO
      FOR z:=0|+ TO L|- DO
        C(z)=0;
      END
      FOR z:=0 TO L DO
        FOR r:=0|+ TO Rp|- DO
          Cp(z,r) = 0;
        END
      END
    END
  END

```

No [Quadro A.2.7](#) são apresentadas as equações dos balanços de massa, em que se pode verificar as notações dos intervalos na sintaxe padrão do gPROMS. As equações de balanço na fase fluida foram resolvidas ao longo do comprimento do leito com as condições

de contorno previamente especificadas. As equações de balanço de massa na fase sólida foram distribuídas nos domínio axial e radial, com condições de contorno no domínio radial.

O método numérico utilizado para resolução do sistema de equações diferenciais parciais foi colocação ortogonal em elementos finitos, com 3 seções e 6 pontos de colocação por seção, conforme apresentado no Quadro A.2.8. A estimativa do parâmetro de difusão superficial (D_s) foi realizada utilizando o método de otimização *heterocedastic* dentro dos limites especificados e utilizando os dados experimentais das curvas de *breakthrough* (gPROMS User Guide, 2006).

Quadro A.2.7. Implementação das equações de balanço de massa do modelo *General Rate*.

```

EQUATION
# Balanço de massa na fase fluida
FOR z := 0|+ TO L|- DO
  El * $C(z) + u*PARTIAL(C(z), Axial) =
  El * DL * PARTIAL(C(z), Axial, Axial) - (1-El)*3*Kf/Rp*(C(z)-Cp(z,Rp));
END
# Balanço massa na partícula
FOR z := 0 TO L DO
  FOR r := 0|+ TO Rp|- DO
    Ep * $Cp(z,r) + (1-Ep) * Q(z,r) =
    (Dp/r^2) * PARTIAL(r^2*PARTIAL(Cp(z,r),Radial),Radial)
    + (Ds * Dap/r^2) * PARTIAL(r^2*PARTIAL(q(z,r),Radial),Radial);
  END
END
# Eq. do equilíbrio de adsorção
FOR z := 0 TO L DO
  FOR r := 0 TO Rp DO
    Q(z,r) = (b * qm * Cp(z,r) * Dap) / (1 + b * Cp(z,r));
  END
END
END

```

Quadro A.2.8. Definição dos métodos para resolver o sistema de equações diferenciais parciais e para estimar o coeficiente de difusão superficial.

```

UNIT
Coluna AS Adsorcao
SET
  WITHIN Coluna DO
    Axial := [OCFEM,3,6];
    Radial := [OCFEM,3,6];
  END
ESTIMATE
Coluna.Ds
1 1E-20 1E6
MEASURE
Coluna.C
  HETEROSCEDASTIC MEASURED_VALUES (0.1 : 0.000000001 : 3; 0.3 : 0 : 1)
RUNS
ExpNorit1240

```

Apêndice 3

Metodologias e resultados obtidos da estimativa da biodegradabilidade dos biolubrificantes.

A.3. Estimativa da biodegradabilidade dos biolubrificantes

A.3.1. Métodos de avaliação da biodegradabilidade

A biodegradabilidade é uma característica importante para a maioria dos produtos da indústria química atual, e representa uma forma de dimensionar o grau de risco de decomposição apresentado por esses produtos quando em contato com o meio-ambiente. A biodegradação é um processo natural causado pela ação de microorganismos, na presença de oxigênio, nitrogênio e minerais.

No processo de formulação de óleos lubrificantes, a biodegradabilidade é fortemente dependente do óleo básico utilizado. Os óleos básicos e lubrificantes acabados são produtos que têm risco potencial de entrar em contato direto com o meio-ambiente, seja na sua produção, distribuição, uso em serviço ou mesmo no seu descarte após a utilização. Com isso, as entidades ambientais têm exigido cada vez menos toxicidade desses produtos, para que os mesmos causem menos danos à natureza (Bongardt e Willing, 2003; Battersby, 2005; Beran, 2008).

Os impactos ambientais causados pelo descarte inadequado dos resíduos desses produtos são enormes. Os lubrificantes quando em contato, proposital ou acidental, com o solo o torna inutilizável tanto para agricultura como para a construção civil, matando a vegetação e os microorganismos (Bartz, 1998; Willing, 2001). Por determinação do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), a melhor alternativa de gestão ambiental de óleos usados ou contaminados é o rerrefino e, para isso, existem diversas empresas cadastradas junto a esse órgão para realizar essa atividade (Resolução CONAMA 362/2005).

Alguns tipos de lubrificantes apresentam maior risco de entrar em contato com o meio-ambiente e por isso devem ser preferencialmente formulados com produtos menos tóxicos ao meio-ambiente e mais biodegradável. Algumas linhas já são exploradas como: óleo para motosserra, fluido de perfuração e graxas para linha de trem. Outras aplicações de lubrificantes de alta biodegradabilidade são em serviços que possam apresentar acidentes de vazamentos, como equipamentos florestais e de mineração e em áreas sensíveis como em plataformas, equipamentos agrícolas e hidrelétricas. Porém, as agências ambientais têm tentado impor mais restrições a todos os produtos que possuam baixa taxa de biodegradação, sejam eles para aplicações de risco ou não. A intenção é que quando esses produtos entrem em contato com o meio-ambiente, acidentalmente ou não, eles possam ser rapidamente isolados e tratados.

Atualmente, há vários métodos de avaliação da biodegradabilidade. A maioria deles utiliza microorganismo para a obtenção dos dados. No entanto, são métodos demorados e de difíceis ajustes. Os métodos de análise de biodegradabilidade sem uso de microorganismo são relativamente recentes e foram baseados no conhecimento dos componentes dos óleos básicos e das suas reações de degradação. Porém, ainda não está tão claro o critério para determinar se um óleo básico é biodegradável ou não, ou seja, qual a quantidade de amostra que se deve biodegradar e em quanto tempo, entretanto a avaliação da biodegradabilidade é uma importante ferramenta de comparação entre diferentes produtos lubrificantes.

A.3.1.1. Métodos convencionais

Um dos primeiros testes criados para a avaliação da biodegradabilidade de óleos lubrificantes e combustíveis foi o CEC L-33-T-82, criado pelo Conselho Europeu de Coordenação (CEC). O método utiliza um fluido padrão com biodegradabilidade conhecida e ambos, o fluido padrão e amostra, são inoculados com microorganismos. O desenvolvimento das reações é acompanhado por infravermelho durante um período de 28 dias. Esse foi o método mais conhecido e usado pelas empresas produtoras de lubrificantes durante muitos anos. Durante esses anos, sofreu poucas mudanças e foi atualizado para o método CEC L-33-A-94 que previa que uma amostra biodegradável teria que ser consumida 80% em 21 dias (Belmiro, 2007).

Outra forma de acompanhamento dessas reações é a quantificação de dióxido de carbono liberado da decomposição, já que as reações de biodegradação formam, ao final do processo, CO₂ e água. Essa visão foi adotada pela ASTM que criou o método ASTM D 5864, *Standard Test Method for Determining Aerobic Biodegradation of Lubricants and Their Components*, o qual simula um ambiente aquoso natural de biodegradação e quantifica a produção de CO₂. Por esse método, classifica-se uma amostra como biodegradável se 60% da amostra tiver sido totalmente convertida a CO₂ em um período de 28 dias (Beran, 2008). Com esse mesmo conceito de acompanhamento, surgiram diversos outros métodos com formas diferentes de análise do CO₂ e critérios diferentes para julgar a biodegradabilidade da amostra.

O método desenvolvido pela *Organization for Economic Cooperation and Development* (OECD) é também baseado na produção de CO₂ pela biodegradação da amostra. O CO₂ é capturado em uma solução de hidróxido de sódio ou bário que é posteriormente titulada e analisada a quantidade de CO₂ emitida. Uma amostra biodegradável deve

apresentar, em um período de 28 dias, o consumo maior ou igual a 60% da amostra inicial; outro método desenvolvido é o Método do Respirômetro de Bartha. Nesse método o CO₂ produzido é captado por uma solução de KOH. O resultado deste método é um gráfico expressando a quantidade de CO₂ produzido em função do tempo de análise (Dibble e Bartha, 1979; Beran, 2008).

A.3.1.2. Método de avaliação sem microorganismos

Pela dificuldade de se trabalhar com microorganismos, aliado ao longo tempo de análise, foi desenvolvido por Rhee (2005) uma metodologia capaz de estimar, com confiabilidade e rapidez, a biodegradabilidade de uma amostra de lubrificante sem o uso de microorganismos.

Apesar de existirem muitos métodos com este propósito, poucos apresentam resultados semelhantes aos reportados pela ASTM D 5864, adotado como coerente para essa avaliação. A utilização de um modelo de bio-cinética (equações para crescimento de biomassa, como a de Monod – detalhes em Rhee, 2005) e o conhecimento do processo de biodegradação de óleos fez com que fossem obtidas correlações para a estimativa do tempo de meia-vida e cálculo da biodegradação cumulativa condizente com o método ASTM D 5864.

A biodegradabilidade de um óleo básico depende da sua composição química. As cadeias saturadas são facilmente atacadas por microorganismo e mais propensas à biodegradação de forma geral. Entretanto, para cadeias aromáticas e poliméricas são dificilmente atacadas por microorganismos e mais resistentes à biodegradação (Basu *et al.*, 1998; Haus *et al.*, 2001; Rhee, 2005).

A partir do trabalho publicado por Rhee (2005), foi criado um método padronizado para a avaliação da biodegradabilidade de óleos básicos e lubrificantes sem o uso de microorganismos (ASTM D 7373, *Standart Test Method for Predicting Biodegradability of Lubricants Using a Bio-kinetic Model*).

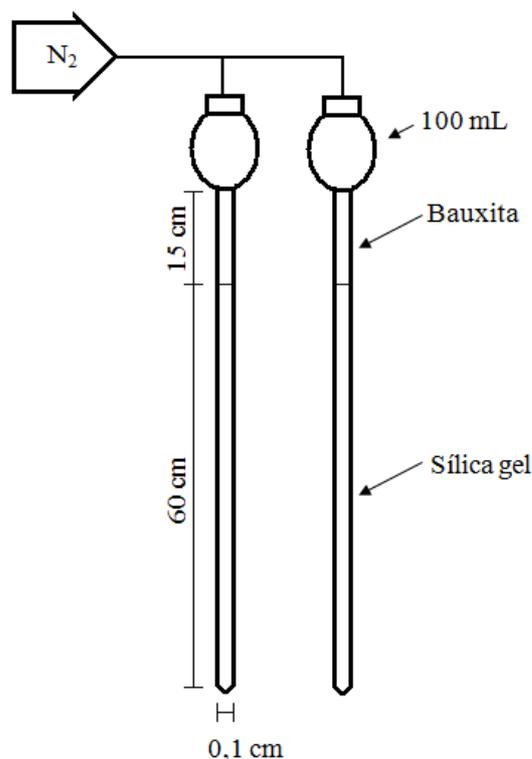
A.3.2. Metodologia utilizada

O método descrito por Rhee (2005) foi utilizado para prever a biodegradabilidade dos lubrificantes, sem a utilização de microorganismos. Esse procedimento utiliza um modelo da bio-cinética com o método ASTM D 5864 (metodologia de determinação da biodegradação de lubrificantes utilizando microorganismos aeróbios) para estimar a biodegradabilidade dos lubrificantes dentro de um curto período de tempo. Neste método são utilizadas colunas

cromatográficas de vidro empacotadas com sílica e bauxita ativada sob fluxo de nitrogênio, conforme apresentado na [Figura A.3.1](#).

Os experimentos foram realizados com 2 g de amostra dos lubrificantes diluídos com 10 ml de n-pentano. Segundo o método, caso a amostra não dissolva com n-pentano a temperatura ambiente, deve-se aquecê-la em um banho de água a 40°C. Caso continue insolúvel, deve-se dissolvê-la em ciclohexano.

Figura A.3.1. Coluna empacotada com bauxita e sílica gel.



A amostra diluída foi adicionada no topo da coluna para iniciar o procedimento de eluição com diferentes solventes. Para eluir a fração não-aromática (F_1) foi adicionado 35 mL de n-pentano. Após a fração F_1 ser eluída, a fração aromática não-polar (F_2) foi eluída utilizando 80 mL de uma mistura de 50% pentano/tolueno. Os ésteres e produtos similares (F_3) foram eluídos utilizando 80 mL dietiléter. Finalmente, os aromáticos polares (F_4) foram eluídos utilizando 100 mL de clorofórmio e 75 mL de álcool etílico.

Os solventes das amostras coletadas foram completamente removidos por evaporação e os resíduos foram pesados e frações eluídas de não-aromáticos, aromáticos não-polares, ésteres, aromáticos e polares podem ser determinados. Os solventes foram evaporados utilizando um evaporador rotativo. Na primeira fração (não-aromáticos) foi usado uma temperatura de 50 °C. Na seqüência das frações foi se aumentado gradativamente a

temperatura do banho até conseguir uma completa evaporação, sempre atento para não aumentar excessivamente a temperatura e ocorrer perdas de massa das amostras.

Quando todo solvente era evaporado, o balão era pesado e comparado com seu peso inicial e calculada a massa da fração analisada. Após três pesagens sucessivas e evaporações, era considerado que todo o solvente tinha sido eliminado quando entre uma pesagem e outra, a diferença observada fosse menor que 20 mg. Depois que todas as frações foram determinadas, a soma delas teria que ser superior a 95% do peso da amostra inicial, caso fosse menor, significaria que houve perdas na seqüência dos passos da análise e o procedimento deve ser repetido.

De acordo com Rhee (2005) a composição efetiva para a biodegradação (ECB, *Effective composition for biodegradation*) é calculado com base na quantidade de não-aromáticos e frações de ésteres com o coeficiente de ECB (η), como mostrado na Equação A.3.1.

$$ECB = \eta \cdot (F_1 + F_3) / 100 \quad (\text{A.3.1})$$

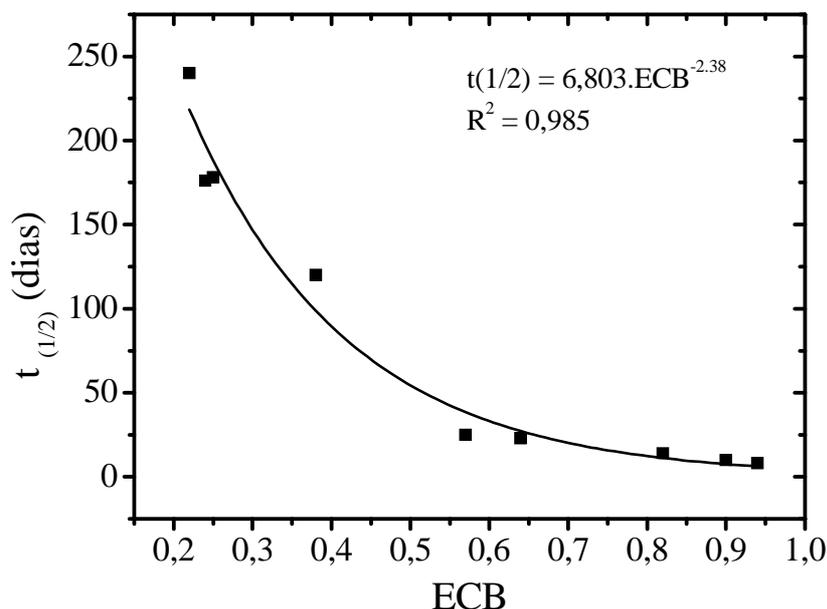
em que: F_1 é a fração mássica de não-aromáticos, F_2 é a fração mássica de ésteres e produtos relacionados e η é o coeficiente de ECB conforme a Tabela A.3.1.

Com os dados de ECB de várias amostras, Rhee (2005) correlacionou os tempos de meia-vida experimentais para obter uma relação entre esses dois parâmetros. Dentre as amostras correlacionadas estão óleos básicos minerais, óleos hidráulicos, poli-alfa-olefinas, óleos vegetais, dentre outros. A correlação encontrada está apresentada na Figura A.3.2.

Tabela A.3.1. Coeficientes para cálculo do ECB (Rhee, 2005).

<i>Base dos Lubrificantes</i>	<i>Coef. ECB(η)</i>
Mineral	0,3
Poli-alfa-olefina 2*	0,8
Poli-alfa-olefina 4*	0,6
Poli-alfa-olefina 6 ou superior*	0,4
Ésteres naturais	1,0
Ésteres de poliol	0,8

* Grau de viscosidade das poli-alfa-olefinas.

Figura A.3.2. Correlação entre ECB e tempo de meia-vida.

A Equação A.3.2 apresenta a correlação obtida por Rhee (2005) que relaciona o tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) com o ECB determinado.

$$t_{1/2} = 6,8 \times ECB^{-2.38} \quad (\text{A.3.2})$$

A biodegradação cumulativa de todas as amostras foi estimada, baseado no modelo de biocinética utilizado por Rhee (2005), de acordo com a Equação A.3.3.

$$B(t) = B(1) + \frac{0.49 \times \ln(t)}{\ln(t_{1/2})} \quad (\text{A.3.3})$$

em que: $B(t)$ é a biodegradação cumulativa com o tempo, $B(1) = 0,01$, t é o tempo em dias e $t_{1/2}$ é o tempo de meia-vida em dias.

De acordo com Rhee (2005), este método fornece uma excelente correlação com os testes de biodegradação convencionais (ASTM D5864 e ASTM D6731). Desta forma, esta metodologia foi utilizada para estimar e comparar a biodegradabilidade de biolubrificantes sintetizados em laboratório com relação a produtos tipicamente biodegradáveis, como óleos vegetais, e com relação a produtos baixa biodegradabilidade, como óleos básicos derivados de petróleo.

A.3.3. Resultados obtidos

A biodegradabilidade dos biolubrificantes foi estimada através da metodologia ASTM D7373 que utiliza o modelo da biocinética sem utilização de microorganismos. O método proposto por Rhee (2005) é uma análise cromatográfica que quantifica as diferentes frações das amostras e estima qual o potencial de biodegradabilidade das mesmas.

A metodologia utiliza as colunas sugeridas pelo método ASTM D2549 para determinar a fração aromática e não-aromática de óleos lubrificantes por eluição cromatográfica. Antes de realizar os testes com os biolubrificantes, foram realizadas análises da biodegradabilidade de amostras de óleos vegetais (soja e mamona) para avaliar os resultados de um produto tipicamente biodegradável. Os resultados obtidos neste método são a composição biodegradável efetiva (ECB), o tempo de meia vida e a estimativa do percentual de biodegradação em função do tempo.

Na Tabela A.3.2 podem ser observados os valores encontrados para três análises com as mesmas amostras de óleos vegetais (soja e mamona). Os resultados mostraram que as amostras de óleos vegetais apresentaram valores de ECB e tempos de meia-vidas próximos aos do óleo de canola ($t_{1/2} \sim 9$ dias) reportados por Rhee (2005).

Tabela A.3.2. Composição biodegradável efetiva (ECB) e tempos de meia vida ($t_{1/2}$) para três repetições com amostras de óleos de soja e mamona.

Soja			Mamona		
Exp.	ECB	$t_{1/2}$	Exp.	ECB	$t_{1/2}$
1	0,986		1	0,774	
2	0,983	~ 7 dias	2	0,802	~ 12 dias
3	0,950		3	0,780	

Para as amostras de biolubrificantes avaliadas, foi observado que os produtos obtidos através das rotas BL1 e BL2 apresentaram os tempos de meia vida de aproximadamente 24 e 20 dias, respectivamente. Nas Figuras A.3.3 e A.3.4 estão apresentadas as estimativas da biodegradação acumulativa em função do tempo para três experimentos. As repetições apresentaram ECB médio de 0,57 para BL1 e 0,64 para BL2.

Figura A.3.3. Percentual de biodegradação estimado para biolubrificante BL1.

(□) Exp. 1; (×) Exp. 2; (△) Exp. 3.

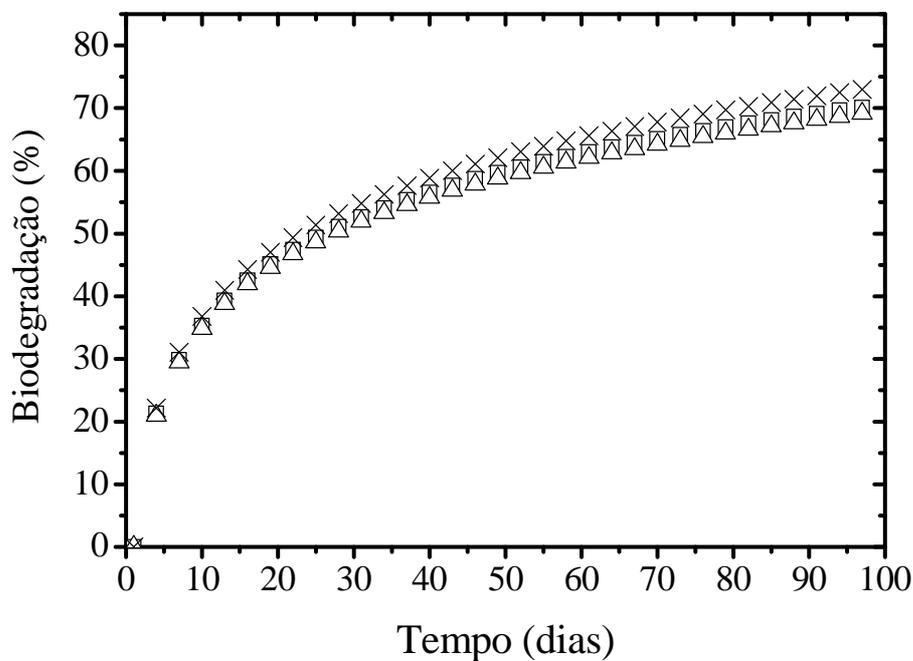
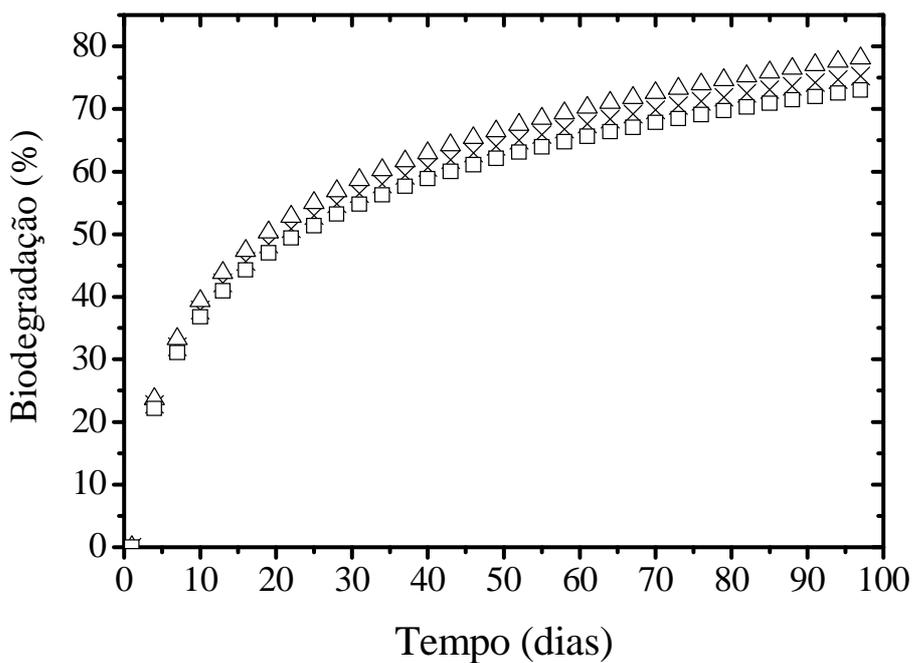


Figura A.3.4. Percentual de biodegradação estimado para biolubrificante BL2.

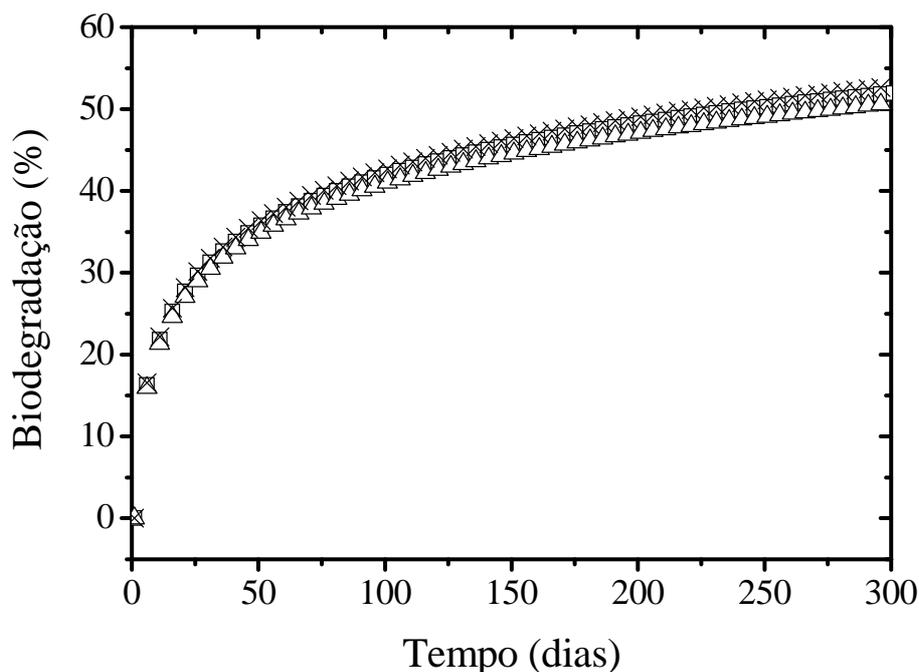
(□) Exp. 1; (×) Exp. 2; (△) Exp. 3.



Na [Figura A.3.5](#) está mostrada a estimativa da biodegradação acumulativa para amostras de óleo mineral naftênico, que comparado aos biolubrificantes apresentou um baixo valor para ECB (0,23) e elevado tempo de meia-vida (~222 dias).

Figura A.3.5. Percentual de biodegradação estimado para óleo básico mineral.

(□) Exp. 1; (×) Exp. 2; (△) Exp. 3.

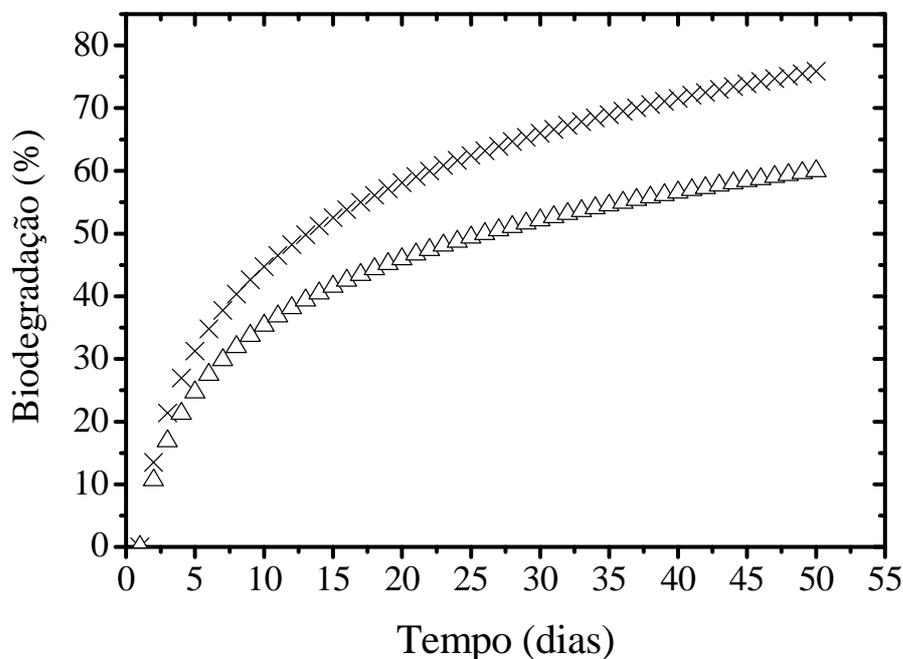


Pode ser observada uma boa reprodutibilidade para as três replicatas, conforme visto anteriormente para os biolubrificantes. Segundo [Rhee \(2005\)](#), para lubrificantes minerais os valores de ECB variam de 0,22 a 0,36 com tempos de meia vida de 114 a 231 dias. Os valores de ECB e tempo de meia vida obtidos para as amostras de óleo mineral avaliado estão de acordo com os valores reportados por [Rhee \(2005\)](#).

As avaliações dos resultados das eluições cromatográficas foram realizadas através da massa total das frações de aromáticos (polar e apolar), da fração de éster e da fração de não-aromáticos recuperada. O valor total deve ser no mínimo 95% da amostra inicialmente analisada. Caso não seja obtido 95%, o método sugere repetir a análise e para recuperações maiores que 100%, provavelmente a remoção do solvente foi incompleta. Os resultados com as amostras de óleos vegetais apresentaram recuperação acima de 99% e para os biolubrificantes a recuperação foi superior a 97%.

Os perfis de biodegradação estimados para amostras de BL1 (ECB = 0,57) e óleo de mamona (ECB = 0,78) estão apresentados na [Figura A.3.6](#).

Figura A.3.6. Percentual de biodegradação estimado para amostras de BL1 (Δ) e óleo de mamona (\times).



Os óleos de mamona são triglicerídeos naturais por isso apresentaram valor elevado de composição efetiva para a biodegradação. No entanto, existem várias limitações para a sua utilização direta como lubrificante como estabilidade térmica, oxidativa e hidrolítica (Avilino Jr., 1994; Bartz, 1998; Gryglewicz *et al.*, 2003). As amostras biolubrificantes sintetizados apresentaram propriedades físico-químicas que são interessantes para aplicações como lubrificantes (alto índice de viscosidade e baixo ponto de fluidez, como visto nos resultados da Tese; ver Tabela 4.26 e 4.29), com valor ECB muito mais próximo do valor de óleos vegetais (mamona) do que o valor dos óleos derivados do petróleo.

Apêndice 4

Trabalhos publicados em periódicos.

A.4.1. Trabalhos relacionados com esta Tese.

Luna, F.M.T.; Coelho, J.A.; Otoni, J.C.F.; Guimarães, A.P.; Azevedo, D.C.S.; Cavalcante Jr., C.L.; “*Studies of C8 aromatics adsorption in BaY and mordenite molecular sieves using the headspace technique*”. Adsorption 16, 525-530 (2010).

Luna, F.M.T.; Araújo, C.C.B.; Veloso, C.B.; Silva, I.J.; Azevedo, D.C.S.; Cavalcante Jr., C.L.; “*Adsorption of naphthalene and pyrene from isooctane solutions on commercial activated carbons*”. Adsorption 17, 937-947 (2011).

Araújo, S.V.; Luna, F.M.T.; Rola Jr., E.M.; Azevedo, D.C.S.; Cavalcante Jr., C.L.; “*A rapid method for evaluation of the oxidation stability of castor oil FAME: influence of antioxidant type and concentration*”. Fuel Proc. Technology, 90, 1272-1277 (2009).

Araújo, S.V.; Luna, F.M.T.; Rola Jr., E.M.; Azevedo, D.C.S.; Cavalcante Jr., C.L.; “*FTIR assessment of the oxidation process of castor oil FAME submitted to PetroOXY and Rancimat methods*”. Fuel Processing Technology 92, 1152-1155 (2011).

Luna, F.M.T.; Rocha, B.S.; Rola Jr., E.M.; Azevedo, Albuquerque, M.C.G.; Azevedo, D.C.S.; Cavalcante Jr., C.L.; “*Assessment of biodegradability and oxidation stability of mineral, vegetable and synthetic oil samples*”. Industrial Crops and Products 33, 579-583 (2011).

A.4.2. Trabalhos não relacionados com esta Tese.

Dantas, T.L.P; Amorim, S.M. ; Luna, F.M.T.; Silva, I.J.; Azevedo, D.C.S.; Rodrigues, A.E.; Moreira, R.F.P.M.; “*Adsorption of carbon dioxide onto activated carbon and nitrogen-enriched activated carbon: surface changes, equilibrium and modeling of fixed-bed adsorption*”. Separation Science and Technology 45, 73-84 (2010).

Dantas, T.L.P; Luna, F.M.T.; Silva, I.J.; Azevedo, D.C.S.; Grande, C.A.; Rodrigues, A.E.; Moreira, R.F.P.M.; “*Carbon dioxide-nitrogen separation through adsorption on activated carbon in a fixed bed*”. Chemical Engineering Journal 169, 11-19 (2010).

Dantas, T.L.P; Luna, F.M.T.; Silva, I.J.; Torres, A.E.B; Azevedo, D.C.S.; Rodrigues, A.E.; Moreira, R.F.P.M.; “*Modeling of the fixed - bed adsorption of carbon dioxide and a carbon dioxide - nitrogen mixture on zeolite 13X*”. BJCE 28, p. 533-544, (2011).

Dantas, T.L.P; Luna, F.M.T.; Silva, I.J.; Torres, A.E.B.; Azevedo, D.C.S.; Rodrigues, A.E.; Moreira, R.F.P.M.; “*Carbon dioxide nitrogen separation through pressure swing adsorption*”. Chemical Engineering Journal 172, 698-704 (2011).

Maia, F.J.N.; Ribeiro, V.G.P.; Lomonaco, D.; Luna, F.M.T.; Mazzetto, S.E.; “*Synthesis of a new thiophosphorylated compound derived from cashew nut shell liquid and study of its antioxidant activity*”. Industrial Crops and Products 36, 271-275 (2012).

Studies of C₈ aromatics adsorption in BaY and mordenite molecular sieves using the headspace technique

F. Murilo T. Luna · Juliana A. Coelho ·
J. Carlos F. Otoni · Artemis P. Guimarães ·
Diana C.S. Azevedo · Célio L. Cavalcante Jr.

Published online: 11 August 2010
© Springer Science+Business Media, LLC 2010

Abstract A headspace technique, that consists in analyzing the composition of the vapor phase in equilibrium with the condensed phase of a mixture in a sealed vial containing the adsorbent sample, has been recently applied to acquire equilibrium data for adsorption of xylenes in liquid phase. In this study, we used this technique to measure experimental binary equilibrium data for C₈ aromatics in Y and mordenite zeolitic molecular sieves. For the Y zeolite, we also measured C₈ aromatics quaternary equilibrium data. Measurements were made at temperatures between C 40–80 °C. A more tedious, but traditional, chromatographic pulses method was also used to validate some of the results.

Keywords Xylenes · Adsorption · Headspace · Selectivity · Y zeolite · Mordenite

Symbols

C	Liquid phase concentration (mmol·mL ⁻¹)
L	Column length (cm)
p_i	Saturation vapor pressure (atm)
q	Adsorbed phase concentration (mmol/g)
Q	Flowrate (mL·min ⁻¹)
t_{Ri}	Response time of each component i in the chromatographic method (min)
t_o	Response time of non-adsorbed component in the chromatographic method (min)
T	Temperature (°C)
x_i	Mole fraction of component i in liquid phase

y_i	Mole fraction of component i in vapor phase
z_i	Mole fraction of component i in adsorbed phase

Greek symbols

ε	Bed porosity
ρ_B	Bed density (g·cm ⁻³)
ϕ	Column internal diameter (cm)
α	Selectivity
v	Superficial velocity (cm·min ⁻¹)

Chemical compounds

EB	Ethylbenzene
MX	<i>m</i> -xylene
OX	<i>o</i> -xylene
PX	<i>p</i> -xylene

1 Introduction

Separation of C₈ aromatics mixtures is an important issue in the petrochemical industry. The C₈ aromatics fraction in a refinery consists of four isomers: *o*-xylene (OX), *m*-xylene (MX), *p*-xylene (PX) and ethylbenzene (EB). *P*-xylene and *o*-xylene have major industrial importance since they are widely used in the manufacture of synthetic fibers. Because of the close boiling points of these compounds, their separation has become one of the most important applications of liquid phase adsorption separation processes (Minceva et al. 2008). In order to achieve that objective, it is important to find a selective adsorbent able to perform the separation based either on selective equilibrium or on kinetics differences. However, experimental data on multi-component C₈ aromatics adsorption equilibria in liquid phase are relatively scarce and only very limited data are available in the open literature.

The faujasite structure, specially Y zeolite, has been intensively studied for the separation of xylenes, mainly for

F.M.T. Luna · J.A. Coelho · J.C.F. Otoni · A.P. Guimarães ·
D.C.S. Azevedo · C.L. Cavalcante Jr. (✉)
Departamento de Engenharia Química Grupo de Pesquisa em
Separações por Adsorção—GPSA, Universidade Federal do
Ceará, Campus do Pici, Bl.709, Fortaleza, CE 60.455-900, Brazil
e-mail: celio@gpsa.ufc.br

Adsorption of naphthalene and pyrene from isooctane solutions on commercial activated carbons

F. Murilo T. Luna · Caio C.B. Araújo ·
Carolina B. Veloso · Ivanildo J. Silva Jr. ·
Diana C.S. Azevedo · Célio L. Cavalcante Jr.

Received: 11 May 2010 / Accepted: 12 September 2011 / Published online: 30 September 2011
© Springer Science+Business Media, LLC 2011

Abstract The adsorption of naphthalene and pyrene on two different types of commercial activated carbons was studied by batch and column experiments. Adsorption equilibrium was measured at three different temperatures. Heats of adsorption were estimated from the equilibrium results and compared to other previous reports. From the column experiments, using parameters obtained from the batch experiments and literature correlations, effective surface diffusivities were estimated for naphthalene and pyrene on both adsorbents in different feed concentrations. The corrected diffusivities, using Darken equation, appear to be almost constant for naphthalene (ca. $1.3 \cdot 10^{-8}$ cm²/min), and for pyrene (ca. $2.3 \cdot 10^{-10}$ cm²/min), in both activated carbons.

Keywords Adsorption · Naphthalene · Pyrene · Activated carbon · Equilibrium · Dual-resistance diffusion model · Surface diffusivity

1 Introduction

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are priority pollutants due to their carcinogenic, mutagenic, and toxic properties (Harvey 1991; Boffetta et al. 1997; Richter and Howard 2000; Mackerer et al. 2003; Chen and Liao 2006). The PAHs presence in several hydrocarbon streams is directly dependent on the origin and characteristics of the petroleum and on the processes to which the raw material was submitted.

Industrial applications use those streams as feed or solvents, depending on the type and aromatic concentration (Luna et al. 2008).

PAHs are often resistant to biological degradation and are not efficiently removed by conventional physicochemical methods such as coagulation, flocculation, sedimentation, filtration or ozonation (Guieysse et al. 2004; Gan et al. 2009). However, adsorption processes may be effective for the removal of persistent organic pollutants and, in particular, activated carbons have been widely used (Mastral et al. 2003; Garcia et al. 2004; Ania et al. 2007; Luna et al. 2008).

Activated carbons may deal with almost any organic compound present in the waste. Some advantages such as low-energy demand, possibility of adsorbent regeneration, broad availability of adsorbents and possibility of adsorption from the liquid phase on activated carbons make this an interesting field of research (Ania et al. 2007).

For a given activated carbon, the capacity and rate of adsorption depend on the nature of the adsorbed molecule. In general, non-polar compounds are retained due to dispersive forces, whereas the adsorption of polar compounds involves specific interactions via oxygen species present at the surface. As the carbon surface is hydrophobic in nature, it is generally accepted that dispersive forces have a predominant effect. However, at the solid/liquid interface the mechanism of adsorption can become quite complex. Besides the expected adsorbate-adsorbent interactions, one must consider the likely solvent-adsorbate and solvent-adsorbent interactions that arise when the liquid phase is not a pure compound but a solution (Ania et al. 2008).

Several studies have been performed on adsorption of organic compounds from dilute aqueous solutions by activated carbons. In particular, the adsorption of phenol and related compounds is one of the most studied systems in

F.M.T. Luna · C.C.B. Araújo · C.B. Veloso · I.J. Silva Jr. ·
D.C.S. Azevedo · C.L. Cavalcante Jr. (✉)
Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção - GPSA,
Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do
Ceará, Campus do Pici, Bl. 709, Fortaleza, CE, 60.455-900, Brazil
e-mail: celio@gpsa.ufc.br



A rapid method for evaluation of the oxidation stability of castor oil FAME: influence of antioxidant type and concentration

Susana V. Araújo, F. Murilo T. Luna, Estélio M. Rola Jr., Diana C.S. Azevedo, Célio L. Cavalcante Jr. *

Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Química, Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção – GPSA, Campus do Pici, 709, Fortaleza, CE, 60.455-900, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 November 2008
Received in revised form 2 June 2009
Accepted 13 June 2009

Keywords:

Oxidation stability
Biodiesel
Castor Oil
FAME
Antioxidants
BHA

ABSTRACT

The oxidation stability of castor oil fatty methyl ester (FAME), doped with four different phenolic antioxidants, was evaluated using a rapid method of thermal and air-contact degradation. The methodology is based on the induction times observed when the samples are contacted with pure oxygen at elevated pressures and temperatures. The results indicate different performances of the antioxidants as well as synergisms between antioxidants and biodiesel. In general, the addition of antioxidants increased from 6–15 times the stability of castor oil FAME., with BHA (butylated hydroxyanisol) showing the best results for improving antioxidation in castor oil biodiesel.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The use of biodiesel as environmentally friendly alternative fuel presents a great potential to change the global energy matrix. This biomass derived product can reduce greenhouse causing gases, as well as promoting the insertion of rural communities in biofuel economy. Furthermore, biodiesel has been noticed to shorten ignition delay by increasing cetane number [1] and to generate more energy than that one needed to create it during its life-cycle [2,3].

Biodiesel is a fatty acid alkyl ester obtained through transesterification of vegetable oils or animal fats using short chain alcohols (methanol or ethanol) catalyzed by an acid or a base. Vegetable oils are triacylglycerols. The main characteristics of these compounds are carried on through the methyl or ethyl esters (biodiesel), for which the composition includes saturated, monounsaturated and polyunsaturated esters. Those from transesterification with methanol are called fatty acid methyl esters (FAME). With respect to the unsaturations, it has been reported that the susceptibility to oxidation of a biodiesel increases with the number of double bounds found in its composition and their configuration [4,5]. Oxidation happens by contact with air, heat, light and pro-oxidants (metals and hydroperoxides) and leads to the enhancement of decomposed components such as hydroperoxides, aldehydes, esters, ketones, acids, alcohols and polymeric species (which some of them can boost up further oxidation), thus increasing the values

of several properties of the oil, such as acid number, peroxide value, kinematic viscosity, density, iodine value and polymer content [5–7].

Therefore the principal drawback of biodiesel against petroleum-based fluids is its vulnerability to oxidation. This process can modify some chemical and physical properties of biodiesel, such as increasing acid number, kinematic viscosity and density through condensation reactions that occur in nearby double bonds. The modifications suffered by biodiesel due to oxidation may cause clogging in fuel filters and injection systems, as well as the presence of hydroperoxides and a high level of acids may stimulate corrosion in the fuel system. For those and other reasons, oxidation can reduce the engine performance [8].

Due to its introduction on the market as a commercial fuel, several policies have been established by governments in Europe, United States and Brazil, for biodiesel quality specification. Each biodiesel property is evaluated by a particular test-method to assess the specifications for biodiesel and its blends with petroleum diesel. The European standard EN 14112 measures the oxidation stability by the Rancimat induction period method. In this test, a sample of biodiesel is left to degrade at a temperature of 110 °C with constant air flow, until development of oxidation compounds such as volatile polar products which are carried into a measuring cell filled with distilled water. Inside the cell, the conductivity is constantly monitored. The time necessary to have a strong increase of conductivity by the generation of volatile acids is named induction period. The American Society for Testing and Materials (ASTM) also has specifications for biodiesel. The ASTM D6751 is essentially similar to the European standard mentioned above. For biodiesel oxidation stability, ASTM follows likewise the test-method EN 14112. Another method (Cd 12b-92), from the American Oil Chemists' Society

* Corresponding author. Tel.: +55 85 3366 9611; fax: +55 85 3366 9601.
E-mail address: celio@gpsa.ufc.br (C.L. Cavalcante).



Short communication

FTIR assessment of the oxidation process of castor oil FAME submitted to PetroOXY and Rancimat methods

Susana V. Araújo, Breno S. Rocha, F. Murilo T. Luna, Estélio M. Rola Jr.,
Diana C.S. Azevedo, Célio L. Cavalcante Jr. *

Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Química, Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção – GPSA, Campus do Pici, 709, Fortaleza, CE, 60.455-900, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 31 August 2010

Received in revised form 7 December 2010

Accepted 30 December 2010

Available online 31 January 2011

Keywords:

Oxidation process

Biodiesel

Castor oil

Rancimat

PetroOXY

ABSTRACT

This short communication reports an assessment of the oxidation process of castor oil fatty methyl ester samples submitted to Rancimat (EN 14112) and PetroOXY (ASTM-D7545) oxidation methods. Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FTIR) was used to evaluate the FAME degradation products resulting from the accelerated oxidation, following the area of the carbonyl band ($\sim 1740\text{ cm}^{-1}$) of the samples at different oxidation times. Our results indicate that the level of oxidation of castor oil FAME, using the Rancimat method, follows a similar pattern of the oxidized samples using the PetroOXY method.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

One of the main uncertainties about biodiesel fuel quality is its susceptibility to oxidation during storage conditions or engine operations [1,2]. The raw materials employed to produce biodiesel are generally composed of long-chain fatty acids connected by ester-glyceride bonds. Biodiesel usually has high contents of unsaturated methyl esters, especially poly-unsaturated methyl esters which may effortlessly be oxidized to methyl linoleate (C18:2) and methyl linolenate (C18:3). These are directly involved in the formation of decomposed compounds such as acids, aldehydes, esters, ketones, peroxides, alcohols and polymeric species, which not only affect the biodiesel properties, but also can cause problems to engine operation [3–7].

The oxidative susceptibility increases exponentially from an allylic methylene to a doubly allylic methylene. Thus the oleic acid (18:1) oxidation stability rate increases two-fold from linoleic acid (18:2) and ten-fold from linolenic acid (18:3). Therefore, the polyunsaturated fatty acyl chains are those most prone to oxidation with their doubly allylic methylenes [3]. With respect to the unsaturations in allylic methylene, it has been reported that the susceptibility to oxidation of a biodiesel increases with the number of double bounds found in its composition [2]. Commonly, the rate of oxidation of fatty compounds depends on the number of double bonds and their

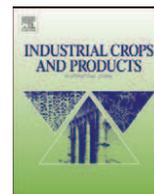
position. Oxidation happens by contact with air, heat, light and pro-oxidants (metals and hydroperoxides) and leads to the enhancement of decomposed components, for which some of them can boost up further oxidation [8–10].

Currently, the analytical method to determine biodiesel oxidation stability (EN 14112 [11]) corresponds to international specifications to commercialize biodiesel. In food chemistry, the Rancimat test is normally used to determine the oxidative stability in view of the Rancimat Induction Period (RIP). The lesser the RIP value, the sample is more vulnerable to oxidation. This European standard method (EN 14112) of determination of oxidation stability of fatty acid methyl esters is an accelerated oxidation test which sets a lower limit of 6 h as the minimum Rancimat induction period [12].

The two main assessments of biodiesel fuel quality use chromatographic and spectroscopic methods [13]. The most employed chromatographic methods reported for biodiesel are gas chromatography (GC) and high-performance liquid chromatography (HPLC) analyses. Currently, the first one has been broadly used to quantify minor components. A large amount of papers on GC analysis deals with the determination of a precise contaminant or group of contaminants in methyl esters. Those contaminants may be anticipated, such as free glycerol or methanol, or also nonglyceridic materials, such as sterols and sterol esters. In other hand, due to its high sensitivity, HPLC is also used to determine the amount of free glycerol in vegetable esters as well as to detect residual alcohol in biodiesel [14,15].

Spectroscopic methods have been used to evaluate biodiesel properties as well as to monitor the transesterification reaction. These methods are ^1H and ^{13}C nuclear magnetic resonance (NMR) and

* Corresponding author. Tel.: +55 85 3366 9611; fax: +55 85 3366 9601.
E-mail address: celio@gpsa.ufc.br (C.L. Cavalcante).



Assessment of biodegradability and oxidation stability of mineral, vegetable and synthetic oil samples

F. Murilo T. Luna, Breno S. Rocha, Estélio M. Rola Jr., Mônica C.G. Albuquerque, Diana C.S. Azevedo, Célio L. Cavalcante Jr.*

Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Química, Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção - GPSA, Campus do Pici, Bl. 709, Fortaleza, CE 60.455-900, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 25 September 2010
Received in revised form 4 December 2010
Accepted 8 December 2010
Available online 11 January 2011

Keywords:

Oxidative stability
Biodegradability
Synthetic lubricant
Castor oil

ABSTRACT

This study proposes to evaluate rapid methodologies to estimate oxidative stability and biodegradability for mineral, vegetable and synthetic oil samples, using quick and simple experiments. The synthetic oil sample was obtained from castor oil, so the vegetable oil chosen for this evaluation was a sample of the crude castor oil source. The oxidative stability tests described enabled the comparison of synthetic lubricant samples and showed that their stability was lower than that of petroleum-based oil. However, the physico-chemical properties, such pour points and viscosity index, were improved and potentially interesting for lubricant applications. The biodegradability experiments were carried out using a model of bio-kinetics. These studies proved that synthetic lubricant samples were easily degradable (similar to crude castor oil) and showed half-life significantly lower than those of the mineral oil samples.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Lubricants consist of a mixture of base oils with various additives, which can act to improve some of their properties. The basestocks may be of mineral, vegetable or synthetic nature. Mineral oils are derived from petroleum and represent about 95% of the lubricants market in the world. The final composition of the lubricant may have 60–99% of base oil and the remaining as additive, depending on the desired performance (Avilino, 1994; Bartz, 1998).

Lubricants, as well as any other oil, can impact the environment and health of those who handle them, all along the production chain, until their final disposal. For this, environmental agencies have issued more restrictions on the safety and handling of lubricants, demanding that it must not be toxic to human population and, in case of oil spills, do not put at risk the environment (forests, water bodies and areas of agricultural activities) (Willing, 2001; Cecutti and Agius, 2008). Because of these reasons, the development of novel formulations with significantly increased biodegradation rates compared to those obtained from mineral sources is necessary. The use of vegetable oils as base oil represents an alternative option to achieve this need, with higher levels of biodegradability and lower toxicities.

Formulations made from vegetable or synthetic based oils together with corresponding additives are usually coined “biolubricants” (Wagner et al., 2001; Bokade and Yadav, 2007). Biolubricants are environmentally preferred to petroleum-based lubricants because they have greater biodegradability and are less toxic. Other advantages include very low volatility due to the high molecular weight and excellent viscosity properties with temperature variations (Legarand and Dürr, 1998; Asadauskas et al., 1996; Erhan and Asadauskas, 2000; Erhan et al., 2006).

Biodegradability studies assume significance for the design and development of eco-friendly lubricants, devising corrective measures for clean up in case of spillage and meeting legislation governing the manufacture and use of lubricants in several countries (Bartz, 1998; Havet et al., 2001; Cecutti and Agius, 2008). On the other hand, vegetable oils normally have poor oxidative stability primarily due to the presence of bis-allylic protons. These active sites are highly susceptible to oxygenated radicals attacks and subsequently the molecules undergo oxidative degradation, eventually resulting in polar oxy compounds, which eventually results in insoluble deposits and increased oil acidity and viscosity (Ohkawa et al., 1995).

In this context, this study proposes to evaluate methodologies, recently proposed by Neumann et al. (2008) and Rhee (2005), to estimate oxidative stability and biodegradability, respectively, using quick and simple experiments. Accelerated oxidation experiments and biodegradation tests were carried out for a lubricant (obtained from crude castor oil) synthesized in laboratory. The

* Corresponding author. Tel.: +55 85 3366 9611; fax: +55 85 3366 9601.
E-mail address: celio@gpsa.ufc.br (C.L. Cavalcante Jr.).

Adsorption of Carbon Dioxide onto Activated Carbon and Nitrogen-Enriched Activated Carbon: Surface Changes, Equilibrium, and Modeling of Fixed-Bed Adsorption

Tirzhá L. P. Dantas,^{1,3} Suélen M. Amorim,¹ Francisco Murilo T. Luna,² Ivanildo J. Silva Jr.,² Diana C. S. de Azevedo,² Alírio E. Rodrigues,³ and Regina F. P. M. Moreira¹

¹Department of Chemical and Food Engineering, Federal University of Santa Catarina, Campus Universitário, Trindade, Florianópolis, Brazil

²Department of Chemical Engineering, Federal University of Ceará, Fortaleza, CE, Brazil

³Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Porto, Porto, Portugal

It has been reported that the CO₂ adsorption capacity of the N-enriched activated carbon can increase or decrease. In this study a commercial activated carbon was functionalized with 3-chloropropylamine hydrochloride and its adsorption characteristics in a fixed-bed column were investigated. The N-enriched activated carbon presented lower BET surface area than the original activated carbon suggesting that the nitrogen incorporation partially blocks the access of N₂ to the small pores. Although the surface basicity has increased it is not accomplished by an increase of the capacity of the adsorption of the N-enriched activated carbon. The breakthrough curves in a fixed bed column were obtained at different temperatures (301 K, 323 K, 373 K, and 423 K) and a total pressure of 1.01 bar using CO₂ diluted in helium at two feed concentrations—10% and 20% (v/v). A model based on the Linear Driving Force (LDF) model for mass transfer was used to estimate the overall mass transfer coefficient and reproduced the breakthrough curves satisfactorily.

Keywords adsorption; carbon dioxide; activated carbon; functionalization

INTRODUCTION

According to the IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), some direct and indirect measurements have confirmed that the carbon dioxide concentration in the atmosphere has grown globally by around 100 ppm (36%) in the last 250 years: from 275–285 ppm in the pre-industrial age to around 380 ppm in 2005.

Most of the CO₂ released into the atmosphere results from fossil fuel burning and it is identified as one of the

major contributors to global warming and climate changes currently observed around the world.

There are 3 (three) possibilities available for reducing carbon dioxide emission (1).

- i. reducing the energy demand;
- ii. exchanging the current energy matrices for renewable energy, clean fuels, or nuclear energy and
- iii. carbon dioxide capture.

A reduction in the energy demand is impracticable since industrial development has left us highly dependent on energy and fossil fuels represent approximately 85% of the current global energy consumption. The increase in the CO₂ concentration in the atmosphere could be controlled with alternative energy sources; however, it is known that it will take a certain amount of time for technologies that use renewable energies and clean fuels to be consolidated and for the production costs to fall.

The pathways of CO₂ separation through pre-combustion decarbonation (that is, CO₂ capture after the gasification process and before the combustion stage), O₂/CO₂ recycle combustion (using O₂ instead of air combustor), or post-combustion separation (CO₂ capture from the exhaustion gases) can be readily carried out using known technologies and processes.

However, existing technologies still present a series of problems related to application in post-combustion separation, including the great volume of the exhaustion gases and the cost-benefit ratio (2). Thus, the goal of reducing carbon dioxide emissions on an industrial scale requires the development of low-cost capture methods. Adsorption is an excellent method of post-combustion separation and has been shown to be an efficient alternative to separation since adsorbents have a high adsorption capacity, high selectivity, good mechanical properties, ease of regeneration

Received 9 October 2008; accepted 7 August 2009.

Address correspondence to Alírio E. Rodrigues, Laboratory of Separation and Reaction Engineering (LSRE), Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Porto, Rua Dr. Roberto Frias s/n, Porto 4200-465, Portugal. Tel.: +351 22 508 1671; Fax: +351 22 508 1674 E-mail: arodrig@fe.up.pt



Carbon dioxide–nitrogen separation through adsorption on activated carbon in a fixed bed

Tirzhá L.P. Dantas^{a,c,*}, Francisco Murilo T. Luna^b, Ivanildo J. Silva Jr.^b, Diana C.S. de Azevedo^b, Carlos A. Grande^c, Alírio E. Rodrigues^c, Regina F.P.M. Moreira^a

^a Federal University of Santa Catarina, Department of Chemical and Food Engineering, Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA), Campus Universitário, Trindade, P.O. Box 476, 88040-900, Florianópolis, SC, Brazil

^b Federal University of Ceará Department of Chemical Engineering, Grupo de Pesquisa de Separação por Adsorção (GPSA), Campus do Pici, 60455-760, Fortaleza, CE, Brazil

^c University of Porto, Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering, Laboratory of Separation and Reaction Engineering (LSRE), Associate Laboratory LSRE/LCM, Rua Dr. Roberto Frias s/n, P.O. Box 4200-465, Porto, Portugal

ARTICLE INFO

Article history:

Received 17 May 2010

Received in revised form 10 August 2010

Accepted 11 August 2010

Keywords:

Adsorption

Carbon dioxide

Nitrogen

Activated carbon

Fixed bed

Modeling

ABSTRACT

The reduction of carbon dioxide emissions from flue gases can be achieved using post-combustion capture technologies such as adsorption. In this paper, we report experimental data for the fixed-bed adsorption of carbon dioxide and nitrogen on activated carbon. The breakthrough curves were obtained at different temperatures – 301–306, 323, 373 and 423 K – using CO₂/N₂ mixtures. XPS and FTIR measurements were used to identify chemical changes in the adsorbent after CO₂ adsorption. A model based on the Linear Driving Force (LDF) approximation for the mass transfer was used, considering the energy and momentum balances, to satisfactorily reproduce the breakthrough curves.

© 2011 Published by Elsevier B.V.

1. Introduction

The rise in global temperature is widely attributed to an increase in greenhouse gases in the atmosphere. The most abundant greenhouse gas – CO₂ – has risen from preindustrial levels of 280 parts per million (ppm) to present levels of over 365 ppm [1]. Main emissions of CO₂ come from the combustion of fossil fuels such as coal, natural gas or petroleum, and industrial processes such as oil refinement, and the production of cement, iron and steel.

Improving the energy efficiency of fossil-fired power generation is one of the key measures used to reduce greenhouse gas emissions. Other approaches to reduce CO₂ emissions to the atmosphere include: (i) the replacement of fossil fuels with clean fuels (fuels with low carbon content) or nuclear energy, (ii) increasing the use of fuels from renewable energy sources, and (iii) capturing

and storing CO₂. According to Wong and Bioletti [2], from the economical point of view, capture and storage is an appropriate approach.

There are three pathways for CO₂ separation: precombustion decarbonization, O₂/CO₂ recycle combustion and post-combustion separation [2]. In the precombustion decarbonization process the fuel is reacted with O₂ and/or steam to produce mainly CO and H₂. Many studies have been conducted worldwide in the field of CO₂ capture by adsorption, indicating that this technique is attractive as a post-combustion treatment of flue gas. Different adsorbents, such as activated carbon [3,4], zeolites [5,6], MCM-41 [7], mesoporous silica material SBA-15 [8] and several amine-enriched sorbents [9,10], have been tested. Good recovery and product purity have been achieved with very high-energy consumption using these adsorbents. The ideal sorbent would present high adsorption capacity and selectivity for carbon dioxide, and be easily regenerated in order to be economically feasible. The affinity of the adsorbent for carbon dioxide should not be too high; otherwise the regeneration step will negatively affect the economy of the process.

Separation of carbon dioxide by the PSA process is feasible [11]. Because CO₂ emissions are frequently associated with large amounts of nitrogen, an adsorbent needs to be found which is selective to one of these compounds. These adsorbents should also be selective at elevated temperatures, i.e., temperatures characteristic

* Corresponding author. Permanent address: Federal University of Paraná, Department of Chemical Engineering, Centro Politécnico, 81531-980, Jardim das Américas, Curitiba, PR, Brazil. Tel.: +55 41 33613173; fax: +55 41 33613277.

E-mail addresses: tirzha@ufpr.br (T.L.P. Dantas), murilo@gpsa.ufc.br (F.M.T. Luna), ivanildo@gpsa.ufc.br (I.J. Silva Jr.), diana@gpsa.ufc.br (D.C.S. de Azevedo), cgrande@fe.up.pt (C.A. Grande), arodrig@fe.up.pt (A.E. Rodrigues), regina@enq.ufsc.br (R.F.P.M. Moreira).

MODELING OF THE FIXED-BED ADSORPTION OF CARBON DIOXIDE AND A CARBON DIOXIDE-NITROGEN MIXTURE ON ZEOLITE 13X

T. L. P. Dantas^{1,3*}, F. M. T. Luna², I. J. Silva Jr.², A. E. B. Torres², D. C. S. de Azevedo²,
A. E. Rodrigues³ and R. F.P.M. Moreira¹

¹Federal University of Santa Catarina, Department of Chemical and Food Engineering, Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA), Phone: + (55) (48) 33319448, Ext. 211, Fax: + (55) (48) 33319687, Campus Universitário, Trindade, P.O. Box 476, 88040-900, Florianópolis - SC, Brazil.

*Permanent Address: Federal University of Paraná, Department of Chemical Engineering, Phone + (55) (41) 33613173, Fax: + (55) (41) 33613277, Centro Politécnico, 81531-980, Jardim das Américas, Curitiba - PR, Brazil.
E-mail: tizrha@ufpr.br, regina@enq.ufsc.br

²Federal University of Ceará, Department of Chemical Engineering, Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção, (GPSA), Phone: + (55) (85) 3366-9611, ext. 28, Campus do Pici, 60455-760, Fortaleza - CE, Brazil.
E-mail: murilo@gpsa.ufc.br; ivanildo@gpsa.ufc.br; eurico@ufc.br; diana@gpsa.ufc.br

³University of Porto, Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering, Laboratory of Separation and Reaction Engineering (LSRE), Associate Laboratory LSRE/LCM, Phone: (351) 22 508 1669, Fax: (351) 22 508 1674, Rua Dr. Roberto Frias s/n, P.O. Box 4200-465, Porto - Portugal.
E-mail: arodrig@fe.up.pt

(Submitted: June 21, 2010 ; Revised: February 23, 2011 ; Accepted: April 30, 2011)

Abstract - In this study, the fixed-bed adsorption of carbon dioxide and a carbon dioxide-nitrogen mixture on zeolite 13X was investigated. The adsorption equilibrium and breakthrough curves were determined at different temperatures – 301-306 K, 323 K, 373 K and 423 K. A model based on the LDF approximation for the mass transfer, considering the energy and momentum balances, was used to describe the adsorption kinetics of carbon dioxide and a carbon dioxide-nitrogen mixture. The model acceptably reproduced all of the breakthrough curves and can be considered as adequate for designing a PSA cycle to separate carbon dioxide-nitrogen mixtures.

Keywords: Adsorption; Carbon dioxide; Nitrogen; Zeolite 13X; Modeling.

INTRODUCTION

The emission of CO₂ from power plants that burn fossil fuels is the major reason for the increase in the concentration of this gas in the atmosphere. The amount of carbon dioxide in the atmosphere is currently increasing globally by around six billion tons per year (Zhao *et al.*, 2007).

The capture and storage of carbon dioxide is a technically feasible method of making significant reductions in carbon dioxide emissions. Capturing carbon dioxide involves separating the CO₂ from other

flue gases. The technological advances that are being developed around the world capture carbon dioxide from flue gases by using different schemes: post-combustion, pre-combustion and oxy-fuel processes.

Several studies have been conducted worldwide in the field of CO₂ capture by adsorption, indicating that this technique is attractive as a post-combustion treatment of flue gas. Strategies like PSA (pressure swing adsorption) and TSA (temperature swing adsorption) processes have been proposed and investigated for adsorption in a cyclic process (Cavenati *et al.*, 2006; Chou and Chen, 2004; Gomes

*To whom correspondence should be addressed



Carbon dioxide–nitrogen separation through pressure swing adsorption

Tirzhá L.P. Dantas^{a,c,*}, Francisco Murilo T. Luna^b, Ivanildo J. Silva Jr.^b, Antonio Eurico B. Torres^b, Diana C.S. de Azevedo^b, Alírio E. Rodrigues^c, Regina F.P.M. Moreira^a

^a Federal University of Santa Catarina, Department of Chemical and Food Engineering, Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA), Campus Universitário, Trindade, P.O. Box 476, 88040-900 Florianópolis, SC, Brazil

^b Federal University of Ceará, Department of Chemical Engineering, Separation by Adsorption Research Group (GPSA), Campus do Pici, 60455-760 Fortaleza, CE, Brazil

^c University of Porto, Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering, Laboratory of Separation and Reaction Engineering (LSRE), Associate Laboratory LSRE/LCM, Rua Dr. Roberto Frias s/n, P.O. Box 4200-465 Porto, Portugal

ARTICLE INFO

Article history:

Received 29 March 2011

Received in revised form 10 June 2011

Accepted 15 June 2011

Keywords:

Adsorption

Carbon dioxide

Nitrogen

Zeolite 13X

PSA

ABSTRACT

The reduction of carbon dioxide emissions from flue gases can be achieved using post-combustion capture technologies such as adsorption. In this paper, we report the continuous separation of a 15% mol/mol carbon dioxide–nitrogen mixture through the pressure swing adsorption (PSA) process. To this aim, zeolite 13X was used as the adsorbent in a fixed-bed column at different temperatures. The adsorption equilibrium of CO₂ was described according to the Toth isotherm, while the N₂ adsorption did not affect the CO₂ adsorption. The overall performance of the process was assessed through the CO₂ and N₂ purity and also the recovery of carbon dioxide. A model based on the LDF approximation for the mass balance, including energy balance and momentum, was proposed, which is able to satisfactorily reproduce all of the experimental data.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The emission of carbon dioxide to the atmosphere has been identified as a major contributor to global warming. The most abundant greenhouse gas – CO₂ – has risen from preindustrial levels of 280 ppm to the present levels of over 365 ppm [1]. Main emissions of CO₂ come from the combustion of fossil fuels such as coal, natural gas or petroleum, and industrial processes such as oil refining and the production of cement, iron and steel. Thus, the strategic importance of post combustion capture systems becomes evident when considering the abundant sources of CO₂ emissions.

Carbon dioxide emissions are frequently associated with large amounts of nitrogen, and thus an adsorbent needs to be found which is selective to one of these compounds. These adsorbents should also be selective at elevated temperatures, *i.e.*, temperatures typical of carbon dioxide emission sources [2]. Different adsorbents, such as activated carbon [3,4], zeolites [2,5], MCM-41 [6], mesoporous silica material SBA-15 [7] and several amine-enriched

sorbents [8,9] have been tested. Strategies like PSA (pressure swing adsorption), TSA (temperature swing adsorption) and ESA (electric swing adsorption) processes have been proposed and investigated for adsorption in a cyclic process [4,5,10,11]. PSA is a cyclic process of adsorption/desorption that occurs through pressure changes and can be very suitable for carbon dioxide separation from exhaust gases due to its easy application in a large temperature range.

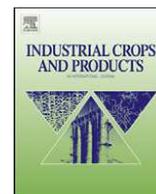
The production of top product and bottom product-enriched gases from feed gas is of great industrial interest and different strategies have been proposed to obtain high purity CO₂ from a CO₂/N₂ mixture using zeolite 13X [12,13]. However, there is no consensus regarding the adsorption of N₂ on 13X zeolite under the operating conditions typical of a PSA process [13,14]. Also, in most studies the CO₂/N₂ separation was carried out using the PSA process at room temperature, but it has been reported that it is possible to obtain high purity CO₂ (~90%) at high temperatures [13].

Recently, Grande and Rodrigues [4] reported that it is possible to recover around 89% of the CO₂ from a CO₂/N₂ mixture using honeycomb monoliths of activated carbon through ESA. However, the temperature of the CO₂/N₂ mixture in a typical exhaust gas can exceed 100 °C and at such temperatures the recovery and purity of CO₂ can be significantly modified.

In this study, the separation of a CO₂/N₂ mixture through PSA by adsorption on zeolite 13X was investigated at different inlet temperatures. A model using the Linear Driving Force (LDF) approximation considering the energy and momentum balances was proposed.

* Corresponding author. Permanent address: Federal University of Paraná, Department of Chemical Engineering, Centro Politécnico, 81531-980 Jardim das Américas, Curitiba, PR, Brazil. Tel.: +55 41 33613173; fax: +55 41 33613277.

E-mail addresses: tirzha@ufpr.br (T.L.P. Dantas), murilo@gpsa.ufc.br (F.M.T. Luna), ivanildo@gpsa.ufc.br (I.J. Silva Jr.), eurico@ufc.br (A.E.B. Torres), diana@gpsa.ufc.br (D.C.S. de Azevedo), arodrig@fe.up.pt (A.E. Rodrigues), regina@enq.ufsc.br (R.F.P.M. Moreira).



Synthesis of a new thiophosphorylated compound derived from cashew nut shell liquid and study of its antioxidant activity

F.J.N. Maia^{a,*}, V.G.P. Ribeiro^a, D. Lomonaco^a, F.M.T. Luna^b, S.E. Mazzetto^a

^a Laboratório de Produtos e Tecnologia em Processos – LPT, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, 60455-900, Fortaleza-CE, Brazil

^b Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes – Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção, Depto. de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, 60455-900, Fortaleza-CE, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 16 June 2011

Received in revised form 10 October 2011

Accepted 14 October 2011

Available online 20 November 2011

Keywords:

CNSL

Cardol

Antioxidants

Phosphorylated compounds

ABSTRACT

This work describes the synthesis and study of the antioxidant activity in mineral oils of new thiophosphorylated compound derived from cashew nut shell liquid (CNSL), a by-product of the process of improvement of cashew nuts. This study was conducted through the thermal analysis observing the T_{onset} variations and the accelerated oxidation experiments observing the induction time variations. The results of thermogravimetric and acceleration oxidative experiments showed a significant improvement in the oxidative stability of the doped oils. These results suggest that this new compound acts efficiently in the stabilization of the naphthenic mineral oils.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The oxidative degradation of organic materials is one of the most studied processes in recent years. Products derived from petroleum, such as gasoline and lubricants, and petrochemical products, such as plastics, fibers and rubbers, are susceptible to oxidation and can be further decomposed by auto-oxidation (Dantas et al., 2003). In order to control this process, many antioxidant agents can be used, typically to improve or preserve existing states, suppressing those undesirable and introducing new ones (Rodrigues et al., 2009). Among the many types of antioxidants, the phenolic ones are specially considered because they are able to directly seize peroxy radicals formed during oxidative degradation, thus breaking the auto-oxidation chain reaction (Dantas et al., 2003).

Many studies also reported the antioxidant activity of phosphate esters. In general, these compounds are used as antioxidants in several chemical products, such as lubricants, fuels, synthetic diesels, biodiesel, and others (Rios et al., 2009a,b). The oxidation stability and performance of these products are dependent upon the chemical structure of the molecule and formation of soluble compounds of decomposition during usage (Rios et al., 2009a,b). The phosphorous stabilizers are considered as hydro peroxide decomposers, also

named secondary antioxidants, which also react with peroxy and oxyradicals by non-radical reaction (Kriston et al., 2009a,b).

Recently, several research groups are speculating about using low cost antioxidants derived from renewable sources, in this way the Cashew Nut Shell Liquid (CNSL) has received a great deal of attention as raw material for production of those antioxidants (Rodrigues et al., 2009). The CNSL is a unique natural source for unsaturated long-chain phenols. It is cheap and replenishable oil, obtained as a by-product of the cashew (*Anacardium occidentale* L.) industry (Rodrigues et al., 2006). A typical solvent-extracted CNSL is composed mainly by: anacardic acid (60–65%), cardol (15–20%), cardanol (10%), and traces of 2-methylcardol (Fig. 1). When obtained from the industrial roasting shell process, which employs high temperatures, anacardic acid suffers a decarboxylation reaction and CNSL is then considered as Technical CNSL, which contains mainly cardanol (60–65%), cardol (15–20%), polymeric material (10%), and traces of 2-methylcardol (Lopes et al., 2008).

The synthesis of phosphorylated additives is an excellent example of the application of CNSL constituents in the production of antioxidants. Recent research has documented the increase in oxidative stability of naphthenic mineral oils through the incorporation of antioxidants derived from hydrogenated cardanol, that exhibit only one organophosphate group in their structures (Rios et al., 2007, 2009a, 2010; Lopes et al., 2008).

In this context, this study proposes the synthesis and characterization of a new antioxidant derived from hydrogenated cardol, a substance which has not received the consideration it deserves by virtue of its great importance. Compared to antioxidants derived

* Corresponding author. Tel.: +55 0 85 33669019.

E-mail address: jjonasnmaia@hotmail.com (F.J.N. Maia).