



Universidade do Estado do Rio De Janeiro
Centro de Tecnologia e Ciências
Instituto de Química

Juliana Pereira Silva

Estudo de adsorção de ácidos naftênicos a partir de correntes de hidrocarbonetos

Rio de Janeiro
2007

Juliana Pereira Silva

Estudo de adsorção de ácidos naftênicos a partir de correntes de hidrocarbonetos

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Orientadores: Prof. Dr. Marco Antonio Gaya de Figueiredo

Prof^a. Dra. Lilian Ferreira de Senna

Rio de Janeiro
2007

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

S586 Silva, Juliana Pereira.
Estudo de adsorção de ácidos naftênicos a partir de
correntes de hidrocarbonetos / Juliana Pereira Silva. -2007
xviii, 116f.

Orientador: Marco Antonio Gaya de Figueiredo.

Orientador: Lilian Ferreira de Senna.

Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio
de Janeiro, Instituto de Química.

1. Engenharia de produção – Teses. 2. Petróleo – Teses.
3. Adsorção química – Teses. 4. Aço – Corrosão - Teses. I.
Figueiredo, Marco Antonio Gaya de. II. Senna, Lilian Ferreira
de. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de
Química. IV. Título

CDU 665.6

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial
desta tese.

Assinatura

Data

Juliana Pereira Silva

Estudo de adsorção de ácidos naftênicos a partir de correntes de hidrocarbonetos

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Aprovado em 04 de maio de 2007

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Marco Antonio Gaya de Figueiredo (Orientador)
Instituto de Química da UERJ

Prof^a. Dra. Lilian Ferreira de Senna (Orientadora)
Instituto de Química da UERJ

Prof. Dr. André Luiz Hemerly Costa
Instituto de Química da UERJ

Prof^a. Dra. Dalva Cristina Baptista do Lago
Instituto de Química da UERJ

Dr. Ricardo Rodrigues da Cunha Pinto
PETROBRAS

Rio de Janeiro
2007

*A meus pais, Lúcia e Rogério,
meu amor Luiz Carlos e
meu irmão Rodrigo.*

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores Dra. Lilian Ferreira de Senna e Dr. Marco Antonio Gaya de Figueiredo pela paciência e dedicação ao longo do trabalho, pelo incentivo e amizade e pelas críticas e sugestões na elaboração da dissertação de mestrado.

Ao Dr. Ricardo Rodrigues da Cunha Pinto e aos professores Dr. André Luiz Hemerly Costa e Dra. Dalva Cristina Baptista do Lago pela participação na banca examinadora, contribuindo para este trabalho.

À Sandra Shirley Ximenes Chiaro, pelo projeto de pesquisa, interesse e pela coordenação das análises de caracterização feitas pelo CENPES.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química pela oportunidade e suporte e a todos os professores pelo conhecimento transmitido nas disciplinas.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Às professoras Dra. Marta Antunes Pereira Langone e Dra. Maria Eugênia Ribeiro de Sena Piacsek Borges pela participação na banca examinadora da disciplina de seminário, contribuindo para este trabalho.

Aos colegas de laboratório – LETPP e LAQAM – pela ajuda, amizade e descontração proporcionada ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Ao Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo M. de Mello (CENPES) pelas análises de área específica, fluorescência de raios-X e difração de raios-X.

Ao professor Jairo Leal de Salles do Laboratório de Graduação pelas análises de viscosidade cinemática.

Ao LETPP, em especial à técnica Alessandra Dias e à estagiária Gisele pelas determinações analíticas dos teores de compostos nitrogenados e sulfurados.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica do Programa de Engenharia de Materiais e Metalurgia da COPPE – UFRJ e ao Jonas Britto e Allan do LabMEL do Instituto de Biologia da UERJ pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

À Lorna, do Laboratório de Instrumentos do Instituto de Química – UERJ pelas análises de Termogravimetria.

Ao Marcos Fraga e Raphael, do DCAP/LACAT do Instituto Nacional de Tecnologia pela análise de difração de raios-X.

Aos colegas Paulo e Zilacleide pela ajuda nas análises de TPD, à Samara pelo material e ao pessoal do Laboratório 401 pela disponibilização do equipamento.

Ao estagiário Elton pela inestimável ajuda com os ensaios de corrosão.

Ao pessoal do CENPES, à técnica Alessandra Dias e à professora Marta Antunes Pereira Langone pelo auxílio na implantação da técnica de análise do Índice de Acidez Total no LAQAM – UERJ.

Aos engenheiros Harrison Correa e Ricardo Faustino pela disponibilização de tempo para os ensaios de 12h no LETPP e pelo auxílio nas análises cinéticas e de equilíbrio.

Aos professores André Hemerly e Márcio Paredes pela paciência e ensinamentos transmitidos na elaboração do trabalho “Thermodynamic and Kinetic Modeling of Nitrogen Compounds Adsorption from Diesel Cuts” para o EMPROMER 2005, o qual serviu de base para a modelagem cinética utilizada neste trabalho.

Aos colegas de pós-graduação Ana Luíza, Angélica, Daniela, Daniele Espírito Santo, Danielle Ornellas, Elizabeth, Hugo, Júlio, Kelly, Luiz Antonio, Luiz Omena, Marta Picardo, Paulo Junior, Ricardo Faustino e Zilacleide pela força, companheirismo e união nos momentos de dificuldades. Em especial, aos colegas Paulinho e Zila pelo incentivo nos momentos de dificuldades.

À minha família por sempre acreditar em mim e me apoiar em todos os momentos. Obrigada pelo suporte emocional em todas as etapas de minha vida e por vocês serem minha família.

Em especial, ao meu querido Luiz Carlos, que me apoiou, incentivou e ajudou durante todo o tempo de mestrado. Obrigada pelo amor dedicado e pela paciência e compreensão.

A Deus, pela vida e por me manter no caminho certo.

E a todos aqueles que contribuíram de alguma forma para este trabalho, seja por conhecimentos técnicos ou palavras de incentivo.

RESUMO

SILVA, Juliana Pereira. *Estudo de adsorção de ácidos naftênicos a partir de correntes de hidrocarbonetos*. 2007. 116f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

Ácidos naftênicos correspondem à complexa mistura de ácidos carboxílicos presentes no petróleo, responsáveis diretamente pela sua acidez e pela sua corrosividade em fase líquida durante o refino. Tais compostos também estão presentes nas frações destiladas do petróleo, causando diversos problemas na qualidade final do produto. Uma possível forma de remover esses ácidos das frações destiladas é através da adsorção em materiais porosos. Contudo, os resultados até então apresentados indicam que resinas trocadoras de íons seriam os melhores adsorventes destes compostos, o que poderia aumentar o custo do processo e diminuir sua viabilidade. Neste trabalho, dois adsorventes comerciais (argila e alumina ativada) foram caracterizados por diversas técnicas físico-químicas e avaliados quanto à sua capacidade de remover os ácidos naftênicos de frações médias e pesadas de petróleo. Avaliou-se, ainda, para fins de comparação, o comportamento de ácidos naftênicos comerciais em óleos sintéticos preparados com óleo mineral. Em complementação, a corrosividade do aço carbono nos meios estudados foi também verificada. A argila apresentou maior afinidade com os ácidos naftênicos, tendo capacidade de adsorção superior e cinética de processo ligeiramente mais rápida à da alumina para as cargas sintéticas. No entanto, em virtude da maior concorrência pelos sítios de adsorção, apresentada pelos outros componentes presentes em óleos reais, observou-se uma perda na eficiência para estas amostras. Neste caso, a alumina apresentou melhores resultados. Embora ambos adsorventes tenham apresentado boa capacidade de remoção do soluto, a resina trocadora de íons ainda apresentou resultado mais eficaz para as amostras reais. Nas condições desse estudo, a taxa de corrosão do aço nas amostras sintéticas e em duas das reais não foi significativa e apenas uma delas apresentou-se corrosiva (Óleo 1). No entanto, a remoção dos ácidos naftênicos por adsorção conseguiu reduzir a taxa de corrosão neste meio em até 99%.

Palavras-chave: Adsorção. Ácidos naftênicos. Argila. Alumina ativada. Corrosão.

ABSTRACT

“Naphthenic acids” comprise a complex mixture of carboxylic acids that are present in petroleum. They are directly responsible for the oil acidity and its corrosiveness in liquid phase during the refining process. Such compounds are also presents in the derivatives, causing several problems to product quality. A possible way of removing these acids from those oil fractions is using the adsorption process in porous solids. Nevertheless, results presented so far show that ion exchange resins would be the best adsorbent for these acids, which could make this process very expensive. In this work, two commercial adsorbents (clay and activated alumina) were characterized by several physical-chemistry techniques and evaluated concerning their capacity of removing naphthenic acids from average and heavy fractions of crude oil. For comparison the behavior of commercial naphthenic acids in synthetic commercial samples prepared with mineral oil was also evaluated. In addition, the carbon steel corrosiveness in the studied systems was verified. Clay adsorbent presented better affinity with the acids, showing a greater capacity and a faster kinetics than alumina for synthetic oils. However, because of the higher competition with the other components present in real oils for the adsorption sites, a loss of efficiency for these samples was observed. In that case, alumina showed better results. Although both adsorbents have showed good capacity of removal of acids, the ion exchange resin still presented the best results for real samples. At the conditions of this study, the steel corrosiveness in the synthetic oils, as well as the data obtained for two of the real ones, was not significant, and only one of the real samples (Oil 1) corroded the carbon steel coupon. However, the naphthenic acid removal was able to reduce the corrosiveness in this medium up to 99%.

Keywords: Adsorption. Naphthenic acids. Clay. Active alumina. Corrosion.

SUMÁRIO

| | | |
|---------|---|----|
| | INTRODUÇÃO | 1 |
| 1 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 4 |
| 1.1 | Ácidos naftênicos | 4 |
| 1.2 | Caracterização e quantificação de ácidos naftênicos | 8 |
| 1.3 | Corrosão de aços em meio de ácidos naftênicos | 9 |
| 1.4 | Meios para mitigação da corrosão naftênica nas indústrias de petróleo | 15 |
| 1.5 | Adsorção de ácidos naftênicos | 19 |
| 1.5.1 | Aspectos gerais dos processos de adsorção | 19 |
| 1.5.2 | A Escolha do adsorvente | 22 |
| 1.5.2.1 | Carvão ativado | 24 |
| 1.5.2.2 | Sílica-Gel | 25 |
| 1.5.2.3 | Alumina ativada | 26 |
| 1.5.2.4 | Zeólitas | 27 |
| 1.5.2.5 | Argilas | 28 |
| 1.5.2.6 | Resinas de troca iônica | 32 |
| 1.5.3 | Equilíbrio de adsorção | 32 |
| 1.5.3.1 | Isoterma de Langmuir | 33 |
| 1.5.3.2 | Isotermas derivadas de Langmuir | 34 |
| 1.5.3.3 | Isoterma de Freundlich | 36 |
| 1.5.3.4 | Isoterma BET | 37 |
| 1.5.4 | Difusão em meios porosos | 38 |
| 1.5.4.1 | Difusão ordinária | 39 |
| 1.5.4.2 | Difusão de Knudsen | 39 |
| 1.5.4.3 | Difusão configuracional | 41 |
| 1.5.5 | Cinética de adsorção em sistemas de tanque agitado | 41 |
| 1.5.5.1 | Resistência no filme externo | 42 |
| 1.5.5.2 | Resistência nos microporos | 44 |

| | | |
|---------|---|----|
| 1.5.5.3 | Resistência nos macroporos | 46 |
| 1.5.5.4 | Cinética controlada pela difusão nos macroporos e nos microporos..... | 47 |
| 2 | MATERIAIS E MÉTODOS | 48 |
| 2.1 | Óleos | 48 |
| 2.2 | Adsorventes | 49 |
| 2.3 | Caracterização das amostras de óleo | 49 |
| 2.3.1 | Viscosidade cinemática | 50 |
| 2.3.2 | Teor de enxofre e nitrogênio | 50 |
| 2.3.3 | Índice de Acidez Total (IAT)..... | 50 |
| 2.4 | Caracterização dos adsorventes | 51 |
| 2.4.1 | Análises termogravimétricas | 52 |
| 2.4.2 | Análises morfológicas | 52 |
| 2.4.3 | Análises químicas e estruturais..... | 52 |
| 2.4.4 | Análises de superfície | 53 |
| 2.4.5 | Análises de acidez/basicidade | 53 |
| 2.5 | Tratamento térmico dos adsorventes | 54 |
| 2.6 | Cinéticas de adsorção | 55 |
| 2.7 | Isotermas de adsorção | 56 |
| 2.8 | Ensaio de corrosão em aço-carbono | 57 |
| 3 | MODELAGEM MATEMÁTICA | 59 |
| 3.1 | Modelagem da isoterma de adsorção | 59 |
| 3.2 | Modelagem da cinética de adsorção | 61 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 65 |
| 4.1 | Caracterização dos óleos | 65 |
| 4.2 | Caracterização dos adsorventes | 66 |
| 4.2.1 | Análises termogravimétricas | 67 |
| 4.2.2 | Análises Morfológicas | 69 |
| 4.2.3 | Análises químicas e estruturais..... | 71 |
| 4.2.4 | Análises de superfície | 73 |
| 4.2.5 | Análises de acidez/basicidade..... | 75 |
| 4.3 | Cinéticas de adsorção em tanque agitado | 77 |
| 4.3.1 | Óleos sintéticos | 81 |
| 4.3.2 | Óleos reais..... | 83 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 4.3.3 | Comparação com a resina para as cargas reais | 85 |
| 4.4 | Isotermas de adsorção | 86 |
| 4.4.1 | Estudo cinético com maior relação O/A | 87 |
| 4.4.2 | Determinação do erro experimental das análises de IAT | 88 |
| 4.4.3 | Óleos sintéticos | 88 |
| 4.4.4 | Óleos reais | 90 |
| 4.4.5 | Comparação entre a resina e os outros adsorventes | 92 |
| 4.5 | Modelagem matemática | 93 |
| 4.5.1 | Modelagem da isoterma de adsorção | 93 |
| 4.5.2 | Modelagem da cinética de adsorção | 96 |
| 4.6 | Corrosão | 98 |
| 5 | CONCLUSÕES | 105 |

SUMÁRIO DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 2.1. Estrutura dos Ácidos Naftênicos, onde R é um grupo alquil, z é a deficiência de hidrogênio e m é o número de unidades CH ₂ (CLEMENTE e FEDORAK, 2005)..... | 5 |
| Figura 2.2. Aplicações dos ácidos naftênicos nos Estados Unidos em 1993 (BRIENT <i>et al.</i> , 1995)..... | 7 |
| Figura 2.3. Desenho esquemático das duas primeiras camadas da estrutura da γ -alumina (HALVARSSON, 2002)..... | 26 |
| Figura 2.4. Planos tetraédrico e octaédrico das argilas (SUN KOU <i>et al.</i> , 2004). | 29 |
| Figura 2.5. Estrutura da montmorilonita natural (A) e com ativação ácida (B) (SUN KOU <i>et al.</i> , 2004)..... | 31 |
| Figura 2.7. O coeficiente e os regimes de difusão em função do tamanho dos poros (CREMASCO, 2002) | 38 |
| Figura 2.8. Perfil de concentração em um adsorvente ideal bimodal mostrando os regimes possíveis. (1) + (a) transferência de massa rápida, equilíbrio por toda a partícula; (1) + (b) controle de difusão no microporo (resistência no macroporo e no filme insignificantes); (1) + (c) controle da resistência na superfície das micropartículas; (2) + (a) controle da difusão no macroporo com alguma resistência externa e nenhuma resistência na micropartícula; (2) + (b) todas as três significantes (microporo, macroporo e filme); (2) + (c) resistência difusional na macropartícula e resistência na superfície da micropartícula com alguma resistência no filme (RUTHVEN, 1995)..... | 43 |
| Figura 3. 1. Esquema do sistema usado para os ensaios de corrosão de ácidos naftênicos em aço-carbono. | 58 |
| Figura 5.1. TGA da argila..... | 67 |
| Figura 5.2. TGA da alumina ativada | 68 |

| | |
|--|----|
| Figura 5.3. MEV da argila: (a) partículas e (c) detalhes da microestrutura (sem tratamento térmico) e (b) partículas e (d) detalhes da microestrutura (com tratamento térmico)..... | 70 |
| Figura 5.4. MEV da alumina ativada: (a) partículas e (c) detalhes da microestrutura (sem tratamento térmico) e (b) partículas e (d) detalhes da microestrutura (com tratamento térmico)..... | 70 |
| Figura 5.5. MEV da resina de troca iônica: (a) superfície e (b) detalhes da microestrutura interna. | 71 |
| Figura 5.6. DRX da argila (M – montmorilonita, Q – quartzo) | 72 |
| Figura 5.7. DRX da alumina ativada (γ – Boemita [γ -AlO(OH)], β - Bayerita [β -Al(OH) ₃])..... | 73 |
| Figura 5.8. Eixo de orientação da estimativa do diâmetro das moléculas (a) ciclopentano carboxílico (A1), (b) ciclohexano acético (A2), (c) ciclohexano butírico (A3) ... | 74 |
| Figura 5.9. Sítios de adsorção: Total (azul), Fisissorção (vermelho), Quimissorção (amarelo)..... | 75 |
| Figura 5.10. TPD de NH ₃ | 76 |
| Figura 5.11. TPD de CO ₂ | 76 |
| Figura 5.12. Cinética de adsorção do Óleo 1 com tratamento prévio do adsorvente e sem tratamento prévio do adsorvente para (a) argila e (b) alumina ativada | 78 |
| Figura 5.13. Possível interação entre os ácidos naftênicos e a argila..... | 79 |
| Figura 5.14. Possíveis interações entre os ácidos carboxílicos e o óxido de alumínio | 80 |
| Figura 5.15. Cinética de adsorção do Óleo 1 com relação carga/adsorvente igual a 2 (◆) e igual a 1 (■) para (a) argila e (b) alumina ativada..... | 81 |
| Figura 5.16. Cinética de adsorção dos Óleos Modelo A1, A2 e A3 para (a) argila e (b) alumina ativada | 83 |
| Figura 5.17. Cinética de adsorção dos Óleos Reais para (a) argila e (b) alumina ativada | 84 |
| Figura 5.18. Cinética de adsorção em argila, alumina ativada e resina de troca iônica para (a) Óleo 2 e (b) Óleo 3 | 86 |
| Figura 5.19. Cinética de adsorção do Óleo 2 com relação carga/adsorvente igual a 2 (◆) e igual a 10 (■) para (a) argila e (b) alumina ativada..... | 87 |
| Figura 5.20. Isotermas de adsorção de Óleo Sintético com A1 (◆), A2 (■) e A3 (▲) para (a) argila e (b) alumina ativada | 89 |
| Figura 5.21. Isotermas de adsorção de Óleo 1 (◆), Óleo 2 (■) e Óleo 3 (▲) para (a) argila e (b) alumina ativada | 90 |

| | |
|---|----|
| Figura 5.22. Isotermas de adsorção de Óleo 2 (■) e Óleo 3 (▲) para resina de troca iônica..... | 92 |
| Figura 5.23. Isotermas de adsorção em argila (◆), alumina (■) e resina (▲) para (a) Óleo 2 e (b) Óleo 3 | 93 |
| Figura 5.24. Isotermas de adsorção com modelo de Langmuir () e BET () para (a) cargas sintéticas e (b) cargas reais | 94 |
| Figura 5.25. Cinéticas de adsorção com isoterma BET bem ajustada (a) e com ajuste BET deficiente no início da curva (b) | 97 |
| Figura 5.26. Redução da Taxa de Corrosão Comparativamente à Redução do IAT para (a) argila e (b) alumina ativada | 99 |

SUMÁRIO DE TABELAS

| | |
|---|-----|
| Tabela 2.1. Aplicações dos naftenatos metálicos ^a | 7 |
| Tabela 2.2. Massas molares esperadas para os ácidos naftênicos que seguem a fórmula $C_nH_{2n+z}O_2$, onde n é o número de carbonos (17 a 25) e z é a deficiência de hidrogênio (0 a -12) ^c | 10 |
| Tabela 2.3. Influência do querogênio no petróleo ^a | 11 |
| Tabela 2.4. Parâmetros de Adsorção Física e Adsorção Química ^a | 20 |
| Tabela 2.5. Classificação dos Adsorventes mais Comuns ^a | 23 |
| | |
| Tabela 3. 1. Características dos Ácidos Naftênicos Estudados | 49 |
| Tabela 3.2. Tempos de Amostragem das Cinéticas de Adsorção | 56 |
| Tabela 3.3. Tempo de Equilíbrio das Isotermas | 56 |
| | |
| Tabela 5.1. Caracterização das Cargas | 66 |
| Tabela 5.2. Composição Química dos Adsorventes (% m/m) | 71 |
| Tabela 5.3. Caracterização Superficial dos Adsorventes | 74 |
| Tabela 5.4. Tamanho dos Ácidos Naftênicos | 74 |
| Tabela 5.5. Análises de TPD | 75 |
| Tabela 5.6. Desvio-padrão e Intervalo de Confiança das Análises de IAT na Relação $O/A = 2$ | 88 |
| Tabela 5.7. Parâmetros das Isotermas e Coeficientes de Correlação | 94 |
| Tabela 5.8. Parâmetros das Cinéticas de Adsorção e Coeficientes de Correlação | 97 |
| Tabela 5.9. Taxa de Corrosão nos óleos reais e sintéticos antes e após o processo de adsorção em argila | 102 |
| Tabela 5.10. Taxa de Corrosão nos óleos reais e sintéticos antes e após o processo de adsorção em alumina ativada | 103 |
| Tabela 5.11. Taxa de Corrosão nos óleos reais antes e após o processo de adsorção em resina de troca iônica | 104 |
| Tabela 5.12. Taxa de Corrosão no Óleo 1 antes e após o processo de adsorção em argila e em alumina ativada | 104 |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|------------|---|
| $2u$ | Energia de interação entre os pares de moléculas, J |
| A | Volume da solução de KOH no ponto de inflexão mais próximo do tampão pH = 10, mL |
| a_{esp} | Área específica do adsorvente, m ² /g |
| A_s | Área superficial do adsorvente, m ² |
| B | Volume correspondente ao parâmetro A, para o ensaio em branco, mL |
| C_{calc} | Concentração calculada de soluto na fase líquida, g/L |
| C_E | Concentração do soluto na fase líquida no equilíbrio, g/L |
| C_{exp} | Concentração experimental de soluto na fase líquida, g/L |
| C | Concentração de soluto na fase líquida, g/L |
| C_0 | Concentração inicial de soluto na fase líquida, g/L |
| D_0 | Coefficiente de Difusão sem a necessidade do salto energético, cm ² /s |
| D_{AB} | Coefficiente de Difusão do soluto A no fluido B, cm ² /s |
| D_{Aef} | Coefficiente Combinado de Difusão Ordinária e de Knudsen, cm ² /s |
| D_c | Difusividade Intracristalina, cm ² /s |
| D_{ef} | Coefficiente de Difusão Ordinária Efetivo, cm ² /s |
| D_k | Coefficiente de Difusão de Knudsen, cm ² /s |
| D_{kef} | Coefficiente de Difusão de Knudsen Efetivo, cm ² /s |
| D_m | Coefficiente de Difusão Configuracional, cm ² /s |
| d_p | Diâmetro médio dos poros, cm |
| E_c | Energia de Ativação Cinética, J/mol |
| FO | Função Objetivo |
| IAT | Índice de Acidez Total, mg KOH/g amostra |
| $J_{A,z}$ | Fluxo Difusivo na direção z, g.cm/(L.s) |
| K | Constante de Equilíbrio de Adsorção de Langmuir, Pa ⁻¹ ou L/g |
| k | Constante de Boltzmann, J/K |
| k' | Constante Cinética de Elovich, kg/g |
| K' | Constante de Equilíbrio de Adsorção derivado de Langmuir, Pa ⁻¹ |
| K'' | Constante de Equilíbrio de Adsorção derivado de Langmuir, Pa ⁻¹ |
| k'' | Constante Cinética de Elovich, s ⁻¹ |

| | |
|------------|---|
| K_0 | Fator de Frequência, Pa^{-1} ou L/g |
| k_0 | Fator de Frequência, $\text{L}/(\text{s.m}^2)$ |
| K_I | Constante relacionada com a interação do soluto com a superfície na isoterma BET, L/g |
| k_a | Taxa de adsorção, Pa^{-1} ou L/g |
| K_a | Constante relacionada com a interação do soluto nas camadas subseqüentes na isoterma de BET, L/g |
| K_B | Constante de Equilíbrio da Isoterma de BET, adimensional |
| k_c | Constante Cinética, $\text{L}/(\text{s.m}^2)$ |
| k_C | Coefficiente de Transporte, $\text{L}/(\text{s.m}^2)$ |
| k_d | Taxa de dessorção, Pa^{-1} ou L/g |
| K_F | Constante de Equilíbrio de Adsorção de Freundlich, L/g |
| k_f | Coefficiente de Transferência do Filme Externo, $\text{L}/(\text{s.m}^2)$ |
| K_{FG} | Constante de Equilíbrio de Adsorção de Fowler-Guggenheim, Pa^{-1} |
| K_H | Constante de Equilíbrio de Adsorção de Henry, Pa^{-1} |
| K_{RP-F} | Parâmetro da Isoterma de Radke e Prausnitz, Pa^{-1} |
| K_{RP-H} | Parâmetro da Isoterma de Radke e Prausnitz, Pa^{-1} |
| M | Concentração Molar da solução alcoólica de KOH, mol/L |
| m_{ADS} | Massa de adsorvente, g |
| m_{AN} | Massa de Ácidos Naftênicos, g |
| MM | Massa Molar, g/mol |
| MM_{AN} | Massa Molar de Ácidos Naftênicos, g/mol |
| MM_{KOH} | Massa Molar do KOH, g/mol |
| m_O | Massa de óleo, g |
| n_F | Parâmetro da Isoterma de Freundlich, adimensional |
| n_{RP-F} | Parâmetro da Isoterma de Radke e Prausnitz, adimensional |
| p | Pressão parcial, Pa |
| p_r | Pressão relativa, adimensional |
| Q | Energia de Ativação Difusional, J/mol |
| q_0 | Quantidade adsorvida em $t = 0$, g/kg |
| q_{calc} | Concentração calculada de soluto na fase sólida, g/kg |
| q_{exp} | Concentração experimental de soluto na fase sólida, g/kg |
| q_s | Quantidade adsorvida por monocamada na superfície, g/kg |
| q_t | Concentração de soluto na fase sólida no tempo t , g/kg |
| R | Constante Universal dos Gases, J/mol.K |

| | |
|------------------|---|
| R_{OA} | Razão mássica entre o óleo e o adsorvente, adimensional |
| Re | Número de Reynolds, adimensional |
| r_m | Raio da Micropartícula, cm |
| r_M | Raio da Macropartícula, cm |
| Sc | Número de Schmidt, adimensional |
| Sh | Número de Sherwood, adimensional |
| T | Temperatura, K |
| $V_{Amostra}$ | Volume da Amostra, mL |
| W | Massa da amostra, g |
| | |
| ΔH_0 | Entalpia de Ativação da Adsorção, J/mol |
| ΔU_0 | Energia Interna de Ativação, J.K/mol |
| Ω | Velocidade média molecular, cm/s |
| ε_p | Porosidade do adsorvente, adimensional |
| θ | Fração de Cobertura, adimensional |
| $\rho_{Amostra}$ | Massa Específica da Amostra, g/mL |
| τ | Tortuosidade, adimensional |

INTRODUÇÃO

Ácidos naftênicos ocorrem naturalmente no petróleo do mundo todo, em quantidades que dependem da sua fonte. Eles compreendem uma mistura complexa de ácidos carboxílicos. Este termo é derivado da descoberta de ácidos que apresentam em sua estrutura ciclos de 5 ou 6 átomos de carbonos, porém, a mistura pode conter outros tipos de ácidos carboxílicos, tendo em sua estrutura, inclusive, anéis aromáticos ou outros átomos além de carbono e hidrogênio (heteroátomos). A complexidade da mistura dificulta a sua caracterização, de modo que a principal forma usada para quantificar a acidez do petróleo é a titulação com KOH, em um método que determina o Índice de Acidez Total (IAT), ou seja, a contribuição de todos os ácidos presentes.

Os ácidos naftênicos são os grandes responsáveis pela corrosão em refinarias de petróleo do mundo todo, causando a chamada corrosão naftênica, que ocorre com maior frequência em óleos com IAT acima de 0,5 mg KOH/g amostra. Desde a década de 1920, existem diversos estudos sobre este tipo de corrosão, procurando identificar o mecanismo e os principais fatores envolvidos no processo, pois, se a corrosividade causada pelos ácidos naftênicos (corrosividade naftênica) do petróleo for bem definida, será possível minimizar os custos envolvidos. De acordo com Albuquerque *et al.*, (2005), cada unidade de IAT corresponde a uma depreciação de US\$ 0,50/barril no mercado. Porém, não existe uma forma clara de determinar a corrosividade, e medidas simples, como o IAT, são consideradas insuficientes, pois não fornecem dados sobre a estrutura dos ácidos contidos na mistura. Além disso, sabe-se que a corrosão também pode ser influenciada por outros compostos presentes no petróleo.

Várias formas de resolver este problema já foram propostas, sendo a maioria baseada em estudos de casos (Babaian-Kibala, 1994; Bruyn, 1998). As principais soluções usadas envolvem a mistura de óleos de diferentes IAT, mudança no material dos equipamentos, inibidores de corrosão ou a remoção dos ácidos. Em virtude do crescente uso dos naftenatos metálicos, menos nocivos ambientalmente na substituição de creosote (mistura química constituída principalmente por fenóis usada para preservar madeira) para a preservação da

madeira, a remoção dos ácidos com possibilidade de reaproveitamento torna-se potencialmente vantajosa.

Este estudo propõe um processo simples para remover ácidos naftênicos de frações de petróleo médias e pesadas, derivadas de óleos ácidos. Foram testados dois adsorventes comerciais (argila e alumina ativada) e comparados com o adsorvente mais eficiente descrito na literatura (resina de troca iônica de base fraca).

Os adsorventes foram caracterizados por diversas técnicas físico-químicas (análises termogravimétrica, morfológica, química, de superfície e de acidez/basicidade) e então usados para adsorver os ácidos, observando-se a redução do IAT. Foram levantadas curvas cinéticas em tanque agitado e isotermas de adsorção para comparação do desempenho dos adsorventes estudados. Os testes foram realizados com amostras reais e sintéticas, usando ácidos naftênicos comerciais.

A corrosão do aço-carbono nas amostras reais e sintéticas também foi avaliada a 240°C, temperatura próxima ao ponto de ebulição dos ácidos usados, onde se espera que a taxa de corrosão seja máxima (LEWIS *et al.*, 1999). Os testes foram realizados com as amostras *in natura* e após terem sofrido o processo de adsorção.

Todos os adsorventes estudados conseguiram reduzir o Índice de Acidez Total das amostras reais e foram efetivos na remoção quase total dos ácidos puros diluídos em óleo mineral. A argila apresentou maior afinidade com os ácidos naftênicos, tendo capacidade de adsorção e cinética de processo ligeiramente superiores às da alumina para as amostras sintéticas. No entanto, a presença de outros componentes passíveis de adsorção acarretou maior concorrência dos sítios deste adsorvente e uma perda na eficiência de remoção para as amostras reais. Neste caso, a alumina apresentou melhores resultados.

A taxa de corrosão do aço nas amostras sintéticas e em duas das amostras reais não foi significativa e apenas uma das amostras reais apresentou-se corrosiva. No entanto, a remoção dos ácidos naftênicos por adsorção conseguiu reduzir a taxa de corrosão nesta amostra em até 99% com o uso da alumina e em pouco mais de 80% com a argila.

Nesse contexto, o objetivo geral deste trabalho foi avaliar a adsorção dos ácidos naftênicos de frações médias e pesadas de petróleo em adsorventes comerciais e a corrosão em aço-carbono provocada por estes mesmos compostos, apresentando como objetivos específicos:

- (1) Caracterização físico-química dos adsorventes;

(2) Estudos cinéticos de adsorção de três frações médias e pesadas de petróleo e três óleos sintéticos compostos por ácidos naftênicos comerciais em óleo mineral em dois adsorventes comerciais;

(3) Estudos de equilíbrio de adsorção de três frações médias de petróleo e três óleos sintéticos compostos por ácidos naftênicos comerciais em óleo mineral em dois adsorventes comerciais;

(4) Comparação dos desempenhos de adsorção dos adsorventes comerciais com uma resina trocadora de íons similar à apresentada pela literatura;

(5) Avaliação da corrosão em aço-carbono em três frações de petróleo e em três amostras sintéticas.

Desta forma, no capítulo 2, será apresentado o estado da arte do que já foi visto pela literatura a respeito dos ácidos naftênicos e a revisão bibliográfica necessária para entender os processos de adsorção e corrosão. No capítulo 3 serão apresentadas as metodologias experimentais usadas nas análises físico-químicas e nos ensaios de adsorção e corrosão. No capítulo 4 será apresentado o modelo matemático empregado para ajustar os parâmetros de adsorção, tanto cinéticos quanto de equilíbrio. No capítulo 5 serão apresentados e discutidos os resultados obtidos durante o trabalho experimental. As conclusões serão apresentadas no capítulo 6. Ainda neste capítulo serão sugeridos pontos que precisam ser estudados para entender melhor o fenômeno e aperfeiçoar o processo. Finalmente, após o capítulo 6, serão apresentadas as bibliografias consultadas para o desenvolvimento do trabalho.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Ácidos naftênicos

O termo *ácidos naftênicos* refere-se, em geral, aos ácidos orgânicos contidos no petróleo e nos seus derivados. O termo é resultante da descoberta de ácidos carboxílicos monobásicos com estrutura monocíclica saturada. Porém, é possível a presença de compostos variando desde ácidos graxos com baixa massa molar, até ácidos complexos formados por múltiplos anéis de 5 e 6 carbonos, saturados e insaturados (BRUYN, 1998). Estes compostos podem, inclusive, conter em sua estrutura outros átomos além de carbono e hidrogênio (heteroátomos) e outras funções, como fenol, indol e tiofeno (CLEMENTE e FEDORAK, 2005). Em ácidos com alta massa molar podem ser encontrados anéis aromáticos condensados ou simples. (GAIKAR e MAITI, 1996)

Os ácidos naftênicos são componentes naturais do petróleo, produto da sua extensa oxidação (ZOU *et al.*, 1997). Clemente e Fedorak (2005) demonstraram que os ácidos naftênicos compreendem uma mistura de ácidos carboxílicos de fórmula geral $C_nH_{2n+z}O_2$, onde n indica o número de carbonos e z a deficiência de hidrogênios resultante da ciclização, podendo ser zero ou negativo. O valor absoluto de z dividido por 2 resulta no número de anéis da estrutura. Além do grupo carboxil, os ácidos naftênicos podem estar substituídos por grupos alquil, como mostrado na Figura 2.1.

Estes compostos aparecem em concentrações diferentes, variando de 0 – 3 % m/m, dependendo da origem do óleo. São componentes não-voláteis e estáveis quimicamente. Apresentam elevada toxicidade para muitos organismos e com isso têm efeito nocivo ao meio ambiente, sobretudo o aquático. Porém, são biodegradáveis, o que permite a desintoxicação de suas soluções aquosas. Ácidos naftênicos podem agir como surfactantes e têm constantes de dissociação, ka , próximas às da maioria dos ácidos carboxílicos, variando entre 10^{-5} e 10^{-6} (Para fim de comparação: $ka_{\text{ácido acético}} = 10^{-4,7}$, $ka_{\text{ácido propiônico}} = 10^{-4,9}$, $ka_{\text{ácido palmítico}} = 10^{-8,7}$). Seus sais de sódio são solúveis em água (CLEMENTE e FEDORAK, 2005).

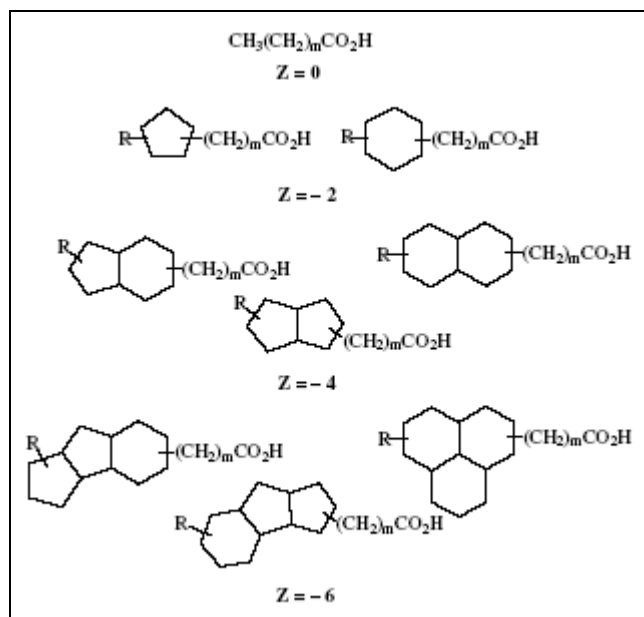


Figura 2.1. Estrutura dos Ácidos Naftênicos, onde R é um grupo alquil, z é a deficiência de hidrogênio e m é o número de unidades CH_2 (CLEMENTE e FEDORAK, 2005).

A composição e a pureza dos ácidos disponíveis comercialmente dependem da fonte de petróleo e do processo usado. De acordo com Qi *et al.* (2004), os ácidos do óleo de Bohai, China, estão concentrados em frações estreitas a cerca de 405 e 505°C, possuindo basicamente de 1 a 3 anéis na primeira faixa e de 1 a 6 na segunda. O estudo de Campos *et al.* (2006), com gásóleo pesado de Marlim, petróleo originário do Brasil, com IAT de 0,15 mg KOH/g amostra, acusou a presença de ácidos acíclicos e de ácidos com até 4 ciclos. Rodrigues *et al.* (2000) estudaram petróleos do Campo de Carmópolis na bacia de Sergipe-Alagoas. Foram dez óleos estudados e, em todos eles, os ácidos mais abundantes foram o *n*-C₁₆ e o *n*-C₁₈. Em dois deles encontrou-se ácidos de C₁₀ a C₃₂ com um máximo em C₂₄ e nos demais, de C₁₂ a C₁₈ com máximo em C₂₈.

Brient *et al.* (1995) descrevem processos comerciais usados para a obtenção de ácidos naftênicos. Sabe-se que, em frações destiladas, a quantidade de ácidos naftênicos aumenta das frações leves para as frações pesadas, alcançando um máximo em cortes a cerca de 300-400°C (gásóleos) e decresce em frações ainda mais pesadas. Produtos finais, como o querosene de aviação (QAV), e frações de petróleo, como querosene e diesel são a fonte da maioria dos ácidos naftênicos comerciais. Isso ocorre devido ao ponto de ebulição dos ácidos naftênicos comumente presentes no petróleo, que varia de 250 a 350°C.

Assim, os ácidos naftênicos presentes nas frações de petróleo destiladas, por exemplo, entre 200 e 370°C podem ser extraídos com solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) 2 - 10 % m/v para isolar os naftenatos, que são posteriormente acidificados para recuperar os ácidos (CLEMENTE e FEDORAK, 2005).

Embora a separação de ácidos naftênicos de frações destiladas seja um processo relativamente simples, a extração direta do petróleo não é comercialmente viável, devido às baixas concentrações de ácidos, aos grandes volumes envolvidos e à elevada quantidade de produtos de alta massa molar passíveis de serem extraídos por soda cáustica (NaOH). A baixa solubilidade em água dos ácidos naftênicos de alta massa molar saponificados e a tendência do naftenato a formar emulsões, também contribuem para dificultar a extração direta do petróleo. Embora seja possível extrair os ácidos com soda cáustica, antes e durante a destilação, estes ácidos não poderão ser aproveitados, pois estarão misturados com grande quantidade de asfaltenos. As numerosas patentes nesse processo são basicamente modificações de uma patente para destilar petróleo em presença de NaOH, onde os resíduos alcalinos são extraídos com álcool e depois tratados com ácidos para recuperação dos ácidos naftênicos (BRIENT et al., 1995)

A síntese de Fischer-Tropsch (conversão química do gás natural em produtos líquidos, como combustíveis, por exemplo, diesel, ou produtos especiais, como lubrificantes (ALMEIDA *et al.*, 2002)) também produz uma variedade de ácidos orgânicos, que estão presentes no óleo sintético e na água de reação. Os ácidos são predominantemente alifáticos, mas já foi confirmada a presença de ácidos aromáticos e naftênicos. Os ácidos presentes após a síntese encontram-se entre os três grupos: ácidos solúveis na água (acético [C2], propiônico [C3], butírico [C4] e valérico [C5]), corte de Gasolina (ácidos C5 a C11) e corte de Diesel (ácidos C12 a C18) (BRUYN, 1998).

Os ácidos naftênicos, seus ésteres e sais metálicos têm várias aplicações na indústria porque eles aumentam a resistência à água e a adesão do concreto, aumentam a resistência a alta pressão de óleos de perfuração, previnem a formação de espuma em querosene de aviação, bem como o crescimento de fungos em madeira. Preservam e agem como retardante de chamas em tecido, aumentam a solubilidade de inseticida pela ação emulsificante, catalisam a vulcanização da borracha e a produção de resinas alquil e poliésteres e estabilizam resinas vinílicas. O uso de naftenatos de cobre e zinco para substituir creosote como preservativo de madeira é um mercado crescente (CLEMENTE e FEDORAK, 2005).

Segundo Brient *et al* (1995), mais de dois terços dos ácidos naftênicos produzidos são usados como sais metálicos, principalmente de cobre, usado na indústria de madeira, como preservativo (R\$ 123,26/g, Supelco, 17/05/2007). Em 1993, a aplicação dos ácidos naftênicos nos Estados Unidos seguia o padrão apresentado na Figura 2.2. O uso em indústrias de petróleo é basicamente em imidazolinias, como preservante e inibidor de corrosão. Em pneus, o naftenato de colbalto é usado como promotor de adesão (R\$ 564,20/L, Fluka, 17/05/2007). O item “Outros” na Figura 2.2 refere-se a aplicações na forma de sal metálico como lubrificante e na forma livre como aditivos de concreto, lubrificante de motores e pavimentação de asfalto. Os naftenatos metálicos disponíveis comercialmente e suas aplicações são listadas na Tabela 2.1.

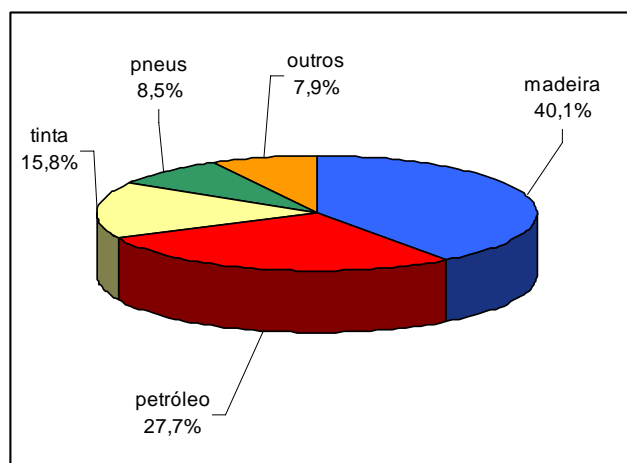


Figura 2.2. Aplicações dos ácidos naftênicos nos Estados Unidos em 1993 (BRIENT *et al.*, 1995).

Tabela 2.1. Aplicações dos naftenatos metálicos^a

| Nome | Número CAS | Aplicações |
|-----------------------|------------|---|
| Naftenato de Cobre | 1338-02-9 | Preservativo de madeira e tecido, catalisador |
| Naftenato de Zinco | 12001-85-3 | Preservativo de madeira e tecido, lubrificante, agente umidificante |
| Naftenato de Cobalto | 61789-51-3 | Secante de pintura, pneus, secante de tinta, catalisador |
| Naftenato de Manganês | 1336-93-2 | Secante de pintura, catalisador, aditivo de combustível |
| Naftenato de Chumbo | 61790-14-5 | Secante de pintura, agente umidificante, aditivo de lubrificante |
| Naftenato de Cálcio | 61789-36-4 | Secante de pintura, catalisador, aditivo de lubrificante |
| Naftenato de Ferro | 1338-14-3 | Secante de pintura, catalisador, aditivo de combustível |
| Naftenato de Zircônio | 72854-21-8 | Secante de pintura, desenvolvimento eletrofotográfico |
| Naftenato de Cério | 68514-63-6 | Secante de pintura, catalisador, aditivo de combustível |
| Naftenato de Vanádio | 68815-09-8 | Secante de pintura, catalisador, inibidor de corrosão |
| Naftenato de Sódio | 61790-13-4 | Emulsificante, flotação de minério, couro |
| Naftenato de Potássio | 66072-08-0 | Emulsificante, modificador de crescimento de planta |
| Naftenato de Alumínio | 61789-64-8 | Agente gelificante, umidificador de pigmentos |

^a(BRIENT *et al*, 1995)

1.2 Caracterização e quantificação de ácidos naftênicos

O método mais simples para quantificar os ácidos naftênicos em petróleo e derivados é através do Índice de Acidez Total (IAT), que é determinado por titulação da amostra com KOH, usando o método potenciométrico (ASTM D664) ou o método colorimétrico (ASTM D974). Ambos os métodos permitem a determinação do Índice de Ácidos Fortes (IAF) e do IAT, sendo ambos expressos em mg KOH/g de amostra. Os ácidos carboxílicos são determinados no IAT, mas não no IAF. Como para a maioria dos óleos crus o IAF é zero, o IAT é tido como medida da acidez naftênica (BRUYN, 1998; CLEMENTE e FEDORAK, 2005).

Porém, sabe-se que a acidez total do petróleo não se deve apenas aos ácidos naftênicos: estudos anteriores mostraram que compostos contendo enxofre, nitrogênio e/ou aromáticos também contribuem na acidez total do óleo (ALBUQUERQUE et al, 2005; BABAIAN-KIBALA, 1994; CLEMENTE e FEDORAK, 2005). Para eliminar este problema, Albuquerque *et al.* (2005) sugerem um procedimento para a determinação do Número de Acidez Naftênica (NAN), que é a concentração dos ácidos naftênicos obtida por infravermelho. A absorvância a 1710 cm^{-1} , correspondendo ao estiramento da carbonila, é medida e a concentração de ácidos carboxílicos é obtida por uma curva de calibração feita com ácidos naftênicos diluídos em n-heptano a diferentes proporções. O resultado é a concentração apenas dos ácidos carboxílicos presentes. O NAN calculado foi comparado com o IAT, representando cerca de 70 a 84% deste, o que indica que a recuperação dos ácidos foi boa e os interferentes ao IAT são praticamente constantes.

Apesar disso, devido à complexidade da mistura, não existe ainda um método capaz de analisar e quantificar os componentes individuais dos ácidos naftênicos em petróleo e derivados que possa ser considerado padrão. Clemente e Fedorak (2005) descrevem diversos métodos para a determinação da concentração dos ácidos naftênicos em solução aquosa. A análise por infravermelho permite quantificar as formas monomérica e dimérica do grupo carboxila (absorvâncias a 1706 e 1743 cm^{-1} , respectivamente). O resultado é obtido de forma semelhante à do NAN, através de uma curva de calibração feita com ácidos naftênicos comerciais. Este método é usado como padrão para quantificação de ácidos naftênicos em indústrias de areias betuminosas. A cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC, acrônimo de *High Performance Liquid Chromatography*) também é usada em tais indústrias, bem como

em indústrias de alimentos e bebidas. Os ácidos naftênicos podem ainda ser transformados em seus ésteres metílicos, que são então analisados usando cromatografia gasosa com detecção de ionização de chama. A extração dos ácidos é feita com aminas quaternárias ou extração em fase sólida com resina de divinilbenzeno e a análise da cromatografia é, geralmente, comparada com a do ácido esteárico, adicionado como padrão interno.

Albuquerque *et al.* (2005) desenvolveram uma metodologia por HPLC, específica para ácidos carboxílicos, cujo ponto de seletividade é a força do ácido. Neste método, os ácidos são quantificados de acordo com sua força, em função do tempo de retenção na coluna. Os autores alegaram que este método é útil na comparação da corrosividade intrínseca dos ácidos, sem a necessidade da determinação estrutural. Assim, quanto maior o tempo de retenção, maior será a força do ácido e, conseqüentemente, maior será a sua corrosividade, que é a capacidade de interagir química ou eletroquimicamente com o metal, deteriorando-o.

Contudo, de acordo com Clemente e Fedorak (2005), os métodos de espectrometria de massas foram os que produziram os melhores resultados sobre a estrutura dos ácidos naftênicos até o presente. Estes métodos consideram que os compostos seguem a fórmula $C_nH_{2n+z}O_2$, como apresentado anteriormente na Figura 2.1. A Tabela 2.2 apresenta as fórmulas e as massas esperadas para os ácidos naftênicos, com o valor de n variando entre 17 e 25 e o de z variando de 0 a -12.

1.3 Corrosão de aços em meio de ácidos naftênicos

O grande problema gerado pela presença de ácidos naftênicos em petróleo e derivados é a corrosão. Segundo Yêda Medeiros, professora adjunta da Universidade Federal de Pernambuco, a corrosão nos dutos de petróleo causa uma perda mundial anual de quase 121 bilhões de dólares (MAX, 2005, JORNAL DA CIÊNCIA, 2006). Em geral, a literatura reporta que 25% da produção mundial de aço têm a finalidade de repor o que foi deteriorado pela corrosão (GENTIL, 2003 apud Hönnicke et al., 2007). Embora nem toda corrosão tenha origem naftênica, para Albuquerque et al. (2005) os ácidos naftênicos são os principais responsáveis pela corrosão em fase líquida durante o refino do petróleo. Cada unidade de IAT corresponde a uma depreciação de U\$0,50/barril no valor do mercado do petróleo.

A corrosão gerada por compostos naftênicos é chamada de corrosão naftênica e geralmente ocorre quando o petróleo processado tem um IAT acima de

0,5 mg KOH/g amostra. Porém, a experiência revela que embora este parâmetro possa ser razoavelmente eficiente para indicar que um óleo possa ser corrosivo, não é um indicador eficiente de qual será a intensidade do poder corrosivo, pois o IAT mede a acidez total, mas nem todos os ácidos têm a mesma corrosividade (LAREDO et al, 2004).

Tabela 2.2. Massas molares esperadas para os ácidos naftênicos que seguem a fórmula $C_nH_{2n+z}O_2$, onde n é o número de carbonos (17 a 25) e z é a deficiência de hidrogênio (0 a -12)^c

| Número de Carbonos (n) | Deficiência de Hidrogênios (z) | | | | | | |
|------------------------|--|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| | 0 | -2 | -4 | -6 | -8 | -10 | -12 |
| 17 | $C_{17}H_{34}O_2$ ^a 270 ^b | $C_{17}H_{32}O_2$ 268 | $C_{17}H_{30}O_2$ 266 | $C_{17}H_{28}O_2$ 264 | $C_{17}H_{26}O_2$ 262 | $C_{17}H_{24}O_2$ 260 | $C_{17}H_{22}O_2$ 258 |
| 18 | $C_{18}H_{36}O_2$ 284 | $C_{18}H_{34}O_2$ 282 | $C_{18}H_{32}O_2$ 280 | $C_{18}H_{30}O_2$ 278 | $C_{18}H_{28}O_2$ 276 | $C_{18}H_{26}O_2$ 274 | $C_{18}H_{24}O_2$ 272 |
| 19 | $C_{19}H_{38}O_2$ 298 | $C_{19}H_{36}O_2$ 296 | $C_{19}H_{34}O_2$ 294 | $C_{19}H_{32}O_2$ 292 | $C_{19}H_{30}O_2$ 290 | $C_{19}H_{28}O_2$ 288 | $C_{19}H_{26}O_2$ 286 |
| 20 | $C_{20}H_{40}O_2$ 312 | $C_{20}H_{38}O_2$ 310 | $C_{20}H_{36}O_2$ 308 | $C_{20}H_{34}O_2$ 306 | $C_{20}H_{32}O_2$ 304 | $C_{20}H_{30}O_2$ 302 | $C_{20}H_{28}O_2$ 300 |
| 21 | $C_{21}H_{42}O_2$ 326 | $C_{21}H_{40}O_2$ 324 | $C_{21}H_{38}O_2$ 322 | $C_{21}H_{36}O_2$ 320 | $C_{21}H_{34}O_2$ 318 | $C_{21}H_{32}O_2$ 316 | $C_{21}H_{30}O_2$ 314 |
| 22 | $C_{22}H_{44}O_2$ 340 | $C_{22}H_{42}O_2$ 338 | $C_{22}H_{40}O_2$ 336 | $C_{22}H_{38}O_2$ 334 | $C_{22}H_{36}O_2$ 332 | $C_{22}H_{34}O_2$ 330 | $C_{22}H_{32}O_2$ 328 |
| 23 | $C_{23}H_{46}O_2$ 354 | $C_{23}H_{44}O_2$ 352 | $C_{23}H_{42}O_2$ 350 | $C_{23}H_{40}O_2$ 348 | $C_{23}H_{38}O_2$ 346 | $C_{23}H_{36}O_2$ 344 | $C_{23}H_{34}O_2$ 342 |
| 24 | $C_{24}H_{48}O_2$ 368 | $C_{24}H_{46}O_2$ 366 | $C_{24}H_{44}O_2$ 364 | $C_{24}H_{42}O_2$ 362 | $C_{24}H_{40}O_2$ 360 | $C_{24}H_{38}O_2$ 358 | $C_{24}H_{36}O_2$ 356 |
| 25 | $C_{25}H_{50}O_2$ 382 | $C_{25}H_{48}O_2$ 380 | $C_{25}H_{46}O_2$ 378 | $C_{25}H_{44}O_2$ 376 | $C_{25}H_{42}O_2$ 374 | $C_{25}H_{40}O_2$ 372 | $C_{25}H_{38}O_2$ 370 |

^a Fórmula química correspondente à massa esperada

^b Massa esperada para um composto com n e z correspondentes

^c (CLEMENTE e FEDORAK, 2005)

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

Em muitos casos a corrosividade aumenta com o aumento do IAT; porém, a corrosividade depende, além do IAT, da disponibilidade do grupo carboxilato de formar complexos metálicos e do tipo de compostos presentes (BRUYN, 1998; CLEMENTE; FEDORAK, 2005). Quanto mais complexa fica a estrutura do ácido, menor a sua corrosividade (LEWIS *et al*, 1999). Além disso, a análise de IAT é sujeita a interferentes. Suspeita-se que ácidos mais fracos, além do H_2S , sejam também quantificados, adicionando

espécies não corrosivas ao IAT (ALBUQUERQUE et al, 2005). Segundo Kane e Cayard (1999) é comum encontrar espécies ácidas como ácidos graxos, fenóis e compostos sulfurados contribuindo para a acidez aparente do óleo.

De acordo com Lewis *et al.* (1999) a corrosividade do óleo pode ser prevista pelo seu grau de evolução. De acordo com a matéria orgânica que deu origem ao petróleo (querogênio) e o nível de maturação do óleo (catagênese) pode-se ter uma idéia comparativa da corrosividade dos óleos. A influência do querogênio no tipo de óleo pode ser observada na Tabela 2.3. O querogênio determina a abundância das hetero-espécies (enxofre, nitrogênio e oxigênio), bem como a razão carbono/hidrogênio existente no petróleo.

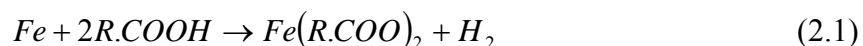
Tabela 2.3. Influência do querogênio no petróleo^a

| Querogênio | Tipo de Petróleo | Abundância Relativa de | | Exemplos | |
|------------|------------------|------------------------|----------|------------------|----------------|
| | | Enxofre | Oxigênio | Nome | Pais de Origem |
| I | Parafínico | Baixa | Mediana | Taching | China |
| | Naftênico | Baixa | Alta | Lokele | Camarões |
| II | Base Mista | Alta | Baixa | Árabe Leve | Arábia Saudita |
| | Naftênico | Alta | Mediana | Tia Juana Pesado | Venezuela |
| III | Aromático | Baixa | Baixa | Attaka | Indonésia |
| | Naftênico | Baixa | Mediana | Champion | Brunei |

^a (LEWIS et al., 1999)

Durante a evolução do querogênio (diagênese) as condições, particularmente a abundância de hidrogênio reativo e de argilas catalíticas, determinam a abundância de ácidos orgânicos e de ácidos naftênicos, e resultam em um óleo tipo naftênico ou não naftênico, como apresentado na Tabela 2.3. A maturação do petróleo (catagênese) envolve os efeitos do tempo e da temperatura. Os efeitos da maturação são a diminuição de hetero-espécies, a diminuição da massa molar de todos os compostos e o aumento na estabilidade térmica dos compostos. A experiência na planta, confirmada por testes laboratoriais mostrou que petróleo de nível de maturação comparável possuem corrosividade decrescente do querogênio I a III, de modo que o óleo proveniente do querogênio I é o mais corrosivo. Se a comparação for feita entre óleos de mesma origem (mesmo querogênio), quanto mais maduro, geralmente é menos corrosivo (LEWIS *et al.*, 1999). Ainda segundo estes autores, a maior parte dos petróleos processados no mundo é proveniente de querogênios I e II.

Segundo Bruyn (1998), a corrosão do aço carbono por ácidos naftênicos produz naftenato de ferro, que é um produto solúvel em óleo. Com isso, a superfície corroída fica livre para novos ataques. A reação de corrosão pode ser escrita de acordo com a Reação (2.1).



onde R pode ser um radical alifático, aromático ou naftênico. Os radicais determinam a reatividade dos ácidos. Em geral, a reatividade diminui com o aumento da massa molar. Assim, ácidos mais leves são, em geral, mais corrosivos, enquanto os ácidos mais pesados são corrosivos apenas em temperaturas próximas do seu ponto de ebulição (BRUYN, 1998). Isso ocorre porque a taxa máxima de corrosão dos ácidos ocorre bem próximo do seu ponto de ebulição (LEWIS *et al.*, 1999). Com isso, ácidos leves, de ponto de ebulição de cerca de 60°C causam mais danos a temperaturas mais baixas (BRUYN, 1998). Ácidos com a carbonila impedida também são menos reativos (ALBUQUERQUE *et al.*, 2005).

A corrosão naftênica usualmente ocorre entre 220 e 400°C, com um máximo a cerca de 280°C nas refinarias. Acima de 280°C os ácidos começam a vaporizar e a corrosividade do óleo diminui gradualmente. Acima de 350°C a corrosividade do óleo é agravada novamente, causada em sua maioria por causa de compostos sulfurados (WU *et al.*, 2004). Já temperaturas acima de 400 °C decompõem os ácidos naftênicos e formam uma camada de coque na superfície do metal, protegendo-o da corrosão. Em geral, a corrosão é mais severa em situações em que há mudança de fase dos ácidos. Em óleos sintéticos, a corrosão pode ocorrer abaixo de 220°C por causa dos ácidos mais leves, formados pela síntese de Fischer-Tropsch, o que normalmente não acontece no petróleo bruto (BRUYN, 1998; CLEMENTE e FEDORAK, 2005).

De acordo com experiências em destilação de óleos crus, não é usual encontrar corrosão em óleos com índices de IAT abaixo de 0,5 mg KOH/g. Porém, tentativas de relacionar IAT e corrosividade não obtiveram bons resultados. Embora a corrosão geralmente aumente com o IAT, óleos de mesmo IAT podem apresentar corrosividades diferentes, devido aos diferentes tipos de ácidos presentes, bem como suas concentrações (BRUYN, 1998).

O método patentado FeNCORTM (*The Iron Powder Test*) mede a atividade corrosiva dos ácidos naftênicos. Este método pode ser usado para determinar a relação dos compostos

de enxofre com a corrosão naftênica, pelo aumento ou redução do teor de ferro livre, já que isto vai depender do efeito catalítico ou inibidor do composto em questão (YÉPEZ, 2005). O método consiste na reação entre um excesso estequiométrico de ferro e os ácidos presentes em uma amostra. Após a reação, a mistura é filtrada e o filtrado é analisado por Espectroscopia de Emissão por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES, acrônimo de *Induced Coupled Plasma Spectroscopy*) para determinar a quantidade de ferro dissolvido (YÉPEZ e VERA, 2001). Em um recente estudo, Yépez (2007) estudou a corrosividade de diversos ácidos alifáticos em temperaturas de 140 a 380°C. Os resultados indicaram que a corrosividade deveu-se mais à solubilidade do carboxilato de ferro produzido do que à força do próprio ácido. Além disso, ele verificou que acima de 300°C os ácidos se decompunham, de forma que sua corrosividade era subestimada pelo método.

As regiões em que são comumente observados ataques por ácidos naftênicos incluem fornos atmosféricos e a vácuo, linhas de transferência de frações destiladas a temperaturas acima de 200°C e fundo das torres atmosféricas e a vácuo. O ataque característico foi observado em locais submetidos a tensões de tração, como joelhos. Além disso, a corrosão é substancialmente acelerada por altas velocidades de fluxo e por objetos que causam distúrbios no fluxo do líquido, como válvulas, e restrições em geral. Em sistemas unifásicos isso não é tão importante, mas em sistemas bifásicos (óleo/gás) é extremamente importante, pois pesquisas indicaram que o regime de fluxo e o grau de vaporização têm um efeito significativo na corrosão por acidez naftênica. O efeito da velocidade do fluxo na taxa de corrosão também parece aumentar diretamente com o IAT. Resultados de estudos de diversos autores mostraram que a tensão na parede muda drasticamente com o grau de vaporização e que o resultado de laboratório e de campo não são os mesmos para fluxos idênticos (BRUYN, 1998; BABAIAN-KIBALA, 1994).

O aumento da velocidade do fluxo e/ou da temperatura podem agravar ainda mais a corrosividade, por causa da maior eficiência da transferência de massa e da aceleração das reações de corrosão nos sítios ativos da superfície metálica, bem como do espalhamento dos produtos de corrosão (WU *et al.*, 2004).

A corrosão por ácidos naftênicos sofre ainda a influência de compostos que contêm enxofre. O enxofre é corrosivo ao ferro por sulfidação em temperaturas acima de 220°C. Isso produz uma camada protetora de filme, FeS, não solúvel em óleo, de acordo com a Reação (2.2).



Porém, existe uma competição entre as Reações (2.1) e (2.2), e o naftenato de ferro solúvel poderá reagir com o sulfeto de hidrogênio gerando sulfeto de ferro e regenerando o ácido naftênico, de acordo com a Reação (2.3).

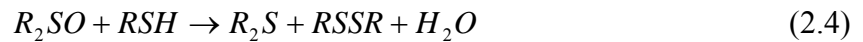


Assim, enquanto a Reação (2.1) produz o naftenato de ferro dissolvido no óleo, a Reação (2.2) inibe a formação deste composto pela formação de um filme protetor e a Reação (2.3) regenera o ácido naftênico original (BRUYN, 1998; YÉPEZ, 2005).

De acordo com Yépez (2005), em concentrações baixas de H₂S, a Reação (2.1) é mais rápida que a (2.2) e, com isso, a corrosão é acelerada. Já a concentrações altas de H₂S, a reação (2.2) é mais rápida e um filme protetor é formado. Segundo Laredo *et al.* (2004), para formar a camada protetora é necessário que o petróleo tenha de 2 a 3% m/m de enxofre. (Teor do petróleo brasileiro?) Com isso, pode ocorrer de um óleo com um IAT alto e baixo teor de enxofre ser mais corrosivo a temperaturas elevadas do que um óleo com o mesmo IAT, porém com alto teor de enxofre.

Do mesmo modo como ocorre com os ácidos naftênicos, os compostos de enxofre são dificilmente analisados individualmente. Com isso, de acordo com Yépez (2005), os engenheiros de corrosão tendem a usar o teor de enxofre total para medir a corrosividade do óleo. Porém, apenas a quantidade total de compostos de enxofre não permite analisar a reatividade deste elemento; é necessário saber quais compostos estão presentes. Por exemplo, H₂S e mercaptanas (R-SH) são muito reativos com o ferro, produzindo uma camada de FeS protetora, que inibe a corrosão. Alguns compostos orgânicos, como os tiofenos, são pouco reativos.

Compostos de enxofre que contém oxigênio, como os sulfóxidos, não ocorrem naturalmente no petróleo, mas resultam da oxidação a temperaturas baixas (85°C) durante a estocagem do óleo. Estes compostos geram água em sua reação com o ferro (Reações (2.4) e (2.5)).



Essas reações, com formação de água, podem explicar casos excepcionais de corrosão por ácidos naftênicos. A presença de água no meio facilita a dissociação do ácido naftênico, tornando o meio altamente corrosivo, impedindo, inclusive, a formação de um filme protetor, o que agrava ainda mais a situação.

1.4 Meios para mitigação da corrosão naftênica nas indústrias de petróleo

Existem diversos estudos científicos e industriais propondo métodos para minimizar a corrosão provocada por ácidos naftênicos quando submetidos a altas temperaturas. Uma das abordagens proposta é a substituição dos materiais dos equipamentos de processo. De acordo com Bruyn (1998), o aço-inoxidável austenítico S30400 (AISI tipo 304L) apresenta boa resistência à corrosão em meios de ácidos orgânicos leves a 60 - 180°C, mas sofrem corrosão localizada em temperaturas superiores a 220°C. Sabe-se ainda que ligas contendo 2,5% ou mais de molibdênio [S31600 (AISI 316) e S31700 (AISI 317)] são resistentes à corrosão por acidez naftênica, (BABAIAN-KIBALA, 1994).

Os aços inoxidáveis austeníticos não são magnéticos e não podem ser endurecidos por tratamento térmico. São muito dúcteis e apresentam excelente soldabilidade. O mais popular é o AISI 304, que contém basicamente 18% de cromo e 8% de níquel, com um teor de carbono limitado a um máximo de 0,08%. Tem grande aplicação nas indústrias químicas, farmacêuticas, petroquímicas, do álcool, aeronáutica, naval, de arquitetura, alimentícia, de transporte, e também utilizado em talheres, baixelas, pias, revestimentos de elevadores e em muitas outras aplicações (QUALINOX, ____).

O molibdênio é introduzido como elemento de liga nos aços inoxidáveis para diminuir a suscetibilidade à corrosão. A presença de molibdênio permite a formação de uma camada passiva mais resistente e, nos casos em que o aço inox AISI 304 (S30400) não resiste à ação de determinados meios, corroendo por pites ou por frestas, os aços inox AISI 316 (S31600) e AISI 317 (S31700) constituem uma excelente solução. São aços com grande utilização nas

indústrias químicas, alcooleiras, petroquímicas, de papel e celulose, na prospecção de petróleo e nas indústrias têxtil e farmacêutica (QUALINOX, ____).

Outra opção usada pelas refinarias é a mistura de petróleos de IAT alto com óleos de índice baixo. Essa atitude reduz a corrosão, pois dilui a quantidade de ácidos naftênicos, embora possa não ser viável economicamente em alguns casos (BABAIAN-KIBALA, 1994).

Existem ainda inibidores de corrosão que podem ser injetados no local onde o problema ocorre. Os inibidores mais usados podem ser divididos em duas categorias: com fósforo e sem fósforo. Os inibidores com fósforo são, em geral, mais efetivos, porém com uso limitado devido ao possível envenenamento de catalisadores. O mecanismo de inibição proposto é a formação de um complexo estável do fosfato com o ferro na superfície (BABAIAN-KIBALA, 1994; BRUYN, 1998).

Uma outra proposição para resolver o problema é a extração dos ácidos naftênicos, que podem ser então reaproveitados. Embora o uso dos ácidos livres seja limitado, seus sais têm aplicações como catalisadores, preservativos, inibidores de corrosão e emulsificantes, agregando valor ao produto recuperado (GAIKAR e MAITI, 1996; CLEMENTE E FEDORAK, 2005).

A maioria dos processos de remoção dos ácidos naftênicos descrita é aplicável apenas em derivados de petróleo, pois no petróleo existem compostos muito pesados que prejudicam a separação. Além disso, os ácidos só conseguem ser purificados objetivando as aplicações descritas quando removidos de algumas frações específicas, como diesel e querosene.

O processo mais comum para a remoção de ácidos naftênicos de petróleos e derivados é a extração líquido-líquido, aproveitando suas características ácidas. A extração líquido-líquido usando soluções alcoólicas de amônia ou álcalis é um dos métodos mais efetivo para a finalidade desejada. Remoções de até 94% já foram reportadas (GAIKAR e MAITI, 1996). É válido ressaltar que a extração cáustica também remove outros compostos ácidos, incluindo fenóis, cresóis, mercaptanas e tiofenóis. Além de reduzir a corrosão, a lavagem com álcalis é eficiente para melhorar a qualidade de queima, estabilidade de estocagem e odor de produtos como querosene e diesel (BRIENT et al., 1995). Porém, estes sistemas formam emulsões estáveis, dificultando a separação de fases e influenciando na qualidade do produto (GAIKAR e MAITI, 1996). Além disso, neste caso, os ácidos naftênicos não podem ser recuperados para utilização posterior.

Em função disso, existem diversos trabalhos que propõem a extração líquido-líquido para a remoção destes ácidos, tanto de petróleo como de derivados, utilizando os mais variados tipos de solventes, tais como compostos básicos em água (VARADARAJ et al., 2000; GREANEY, 2003), amônia com apenas traços de água (SARTORI et al., 2001), sulfonato de cálcio em óleo (GORBATY et al., 2000), trialkilsilicato de metal alcalino dissolvido em solventes orgânicos (SARTORY et al., 1997a) e até uma mistura ternária de solventes (metanol, água e amônia) (DANZIK, 1987).

Contudo, os processos utilizando soluções aquosas para a extração do ácido naftênico em forma do sal naftenato de sódio, altamente solúvel em água, são limitados a frações leves de petróleo (até diesel), pois em frações mais pesadas o sal age como emulsificador, dificultando uma boa separação das fases. Além disso, o uso de sódio pode inviabilizar o uso do óleo como carga de processos catalíticos (BRUYN, 1998).

Wang *et al.* (2006) descreveram um estudo para a remoção de ácidos naftênicos de gasóleo de vácuo com uma solução de amônia em etilenoglicol (3 a 5 % m/m). A extração foi feita em tanque agitado, com temperatura mais adequada entre 50 e 60°C por, pelo menos, 10 minutos. Usando uma razão solvente/óleo de mais de 0,3 % m/m, conseguiram reduzir o IAT de 3,79 mg KOH/ g amostra para menos de 0,5 mg KOH/g amostra. Neste caso, foi possível recuperar os ácidos naftênicos, extraíndo a fase contendo a solução extratora e os ácidos com éter de petróleo, a fim de remover óleos neutros que pudessem ter sido co-extraídos, obtendo assim ácidos naftênicos de alto grau de pureza.

Foram descritos ainda processos de extração de ácidos naftênicos com bases sólidas (SARTORY et al., 1997a; SARTORY et al., 1997b). Existem também trabalhos científicos relatando a extração de ácidos naftênicos em fase sólida, com o uso de cartuchos de troca iônica, destacando a praticidade, seletividade e boa recuperação obtida no processo (ALBUQUERQUE et al., 2005). Neste caso, uma coluna contendo o material de troca iônica de amina quaternária adsorve os ácidos. Para remover interferentes, n-hexano e diclorometano são eluídos na coluna. Os ácidos são recuperados com uma solução de ácido fórmico em dietil éter (JONES et al., 2001)

Processos mais específicos são relatados, como o uso de catalisadores de hidrogenação de resíduos atmosféricos para a hidrogenação seletiva do petróleo bruto. O processo permite a redução seletiva dos ácidos naftênicos no petróleo para menos de 5% sem hidrogenação simultânea de compostos sulfurados e nitrogenados, podendo, porém, reduzir o conteúdo de metais. Neste processo, o petróleo bruto é hidrogenado a 1-50 bar, a 100-300°C com um

catalisador de (Ni-Mo) ou (Ni-Co) depositados sobre alumina (GRANDE et al., 2000). Zhang *et al.* (2005) descrevem um processo de descarboxilação catalítica dos ácidos naftênicos, usando MgO. Neste estudo, ácidos comerciais foram usados com dodecano em tanque agitado, a temperatura de 150 a 205°C. Observou-se que a eficiência do catalisador não depende da estrutura do ácido. Os autores testaram também um petróleo de IAT = 4,7 mg KOH/g amostra em reator tubular, porém neste caso detectaram problemas práticos em relação à carga sintética estudada: difusão do óleo, seletividade no contato entre os componentes ácidos e o catalisador, envenenamento e desativação do catalisador causado por compostos heteroatômicos e deposição de coque.

Bienstock *et al.* (2000) descreve um processo de tratamento térmico para frações pesadas, sem a adição de catalisador. Este processo reduz o IAT de óleos contendo ácidos naftênicos e água em três etapas: (i) *flash* do óleo para remoção da água, (ii) recuperação separada dos vapores e do líquido e (iii) mistura das duas frações tratadas, produzindo um óleo com redução do IAT de cerca de 90%. O líquido é tratado termicamente a 370-400°C com pressão inferior a 3,4 atm.

Uma outra abordagem para a redução da corrosão devido aos ácidos naftênicos, refere-se ao decréscimo da corrosão em função da eliminação seletiva dos ácidos de menor massa molar, o que levou à criação de um processo industrial de hidrotreatamento (reação com hidrogênio a alta pressão e temperatura) usando catalisador de poro pequeno (50-85 Å) para remover apenas os ácidos de baixa massa molar do petróleo (TRACHTE et al., 1999).

Huang *et al.* (2005) estudaram a possibilidade de remoção dos ácidos naftênicos usando irradiação por microondas, conseguindo uma redução de 92,4% no IAT de 0,63 mg KOH/g de amostra do primeiro corte gerado pela destilação a vácuo de petróleo de Daqing em um tempo médio de 30 minutos.

Como os ácidos naftênicos encontram-se em baixas concentrações, um tratamento eficiente para as frações do petróleo é por adsorção. Existem diversos processos descritos na literatura, englobando uma série de adsorventes e frações do petróleo (Gaikar e Maiti, 1996; Zou *et al.*, 1997). Gillespie *et al.* (1995) descrevem um processo de adsorção para remover ácidos naftênicos de querosene com uma mistura de óxidos de magnésio e alumínio, com redução de IAT de até 95%.

Diversos adsorventes foram testados em laboratório para remover os ácidos naftênicos de derivados de petróleo. A adsorção já foi reportada em zeólitas, aluminossilicatos de

efluentes de processo de manufatura de catalisadores, sílica-gel, argilas e resinas de troca iônica. Os ácidos podem ser recuperados com solventes polares (GAIKAR e MAITI, 1996; ZOU et al., 1997).

1.5 Adsorção de ácidos naftênicos

1.5.1 Aspectos gerais dos processos de adsorção

Adsorção é o termo usado para descrever a tendência de moléculas de uma fase fluida aderir à superfície de um sólido. Esta é uma propriedade fundamental da matéria, tendo sua origem nas forças atrativas entre as moléculas. O campo de força cria uma região de baixa energia potencial próxima à superfície do sólido, com isso, a densidade molecular próxima à superfície é geralmente maior do que a do gás. Além disso, e talvez mais importante, em um sistema multicomponente, a composição desta camada na superfície difere da composição no restante do gás, pois a superfície adsorve os vários componentes com afinidades diferentes. A adsorção pode ocorrer também da fase líquida e é acompanhada por uma diferença de composição similar, embora, neste caso, geralmente haja pouca diferença na densidade molecular entre a fase adsorvida e a fase fluida (RUTHVEN, 1995).

As aplicações mais importantes da adsorção dependem da seletividade, isto é, da diferença da afinidade da superfície por componentes diferentes. Como resultado desta seletividade, a adsorção oferece um método direto de purificação (remoção de componentes não desejáveis de uma mistura fluida) (RUTHVEN, 1995). O soluto (adsorvato) não se dissolve, permanecendo na superfície ou nos poros do sólido (FOUST *et al.*, 1982).

A adsorção pode ser classificada como química ou física, dependendo da natureza das forças de superfície. Na adsorção física, as forças são relativamente fracas, envolvendo basicamente interações de tipo van der Waals, suplementada muitas vezes por contribuições eletrostáticas. Por contraste, na quimissorção existe uma significativa transferência de elétrons, equivalente à formação de uma ligação química entre o adsorvato e a superfície do sólido. Estas interações são mais fortes e específicas do que as forças da adsorção física e estão obviamente limitadas a cobertura em monocamada, isto é, o soluto adsorve formando apenas uma camada de moléculas sobre a superfície. As diferenças em sistemas de adsorção física e

química (Tabela 2.4) podem ser entendidas na base desta diferença na natureza das forças de superfície (RUTHVEN, 1995).

Tabela 2.4. Parâmetros de Adsorção Física e Adsorção Química^a

| Parâmetro | Adsorção Física | Adsorção Química |
|-------------------------------------|--|--|
| Entalpia de Adsorção (ΔH) | Baixa, < 2 ou 3 vezes o calor latente de evaporação | Alta, > 2 ou 3 vezes o calor latente de evaporação |
| Especificidade | Não específica | Altamente específica |
| Natureza da fase adsorvida | Monocamada ou multicamada, sem dissociação das espécies adsorvidas | Apenas monocamada, pode haver dissociação |
| Faixa de Temperatura | Significante a temperaturas baixas | Possível em uma ampla faixa de temperatura |
| Forças de Adsorção | Sem transferência de elétrons, embora a polarização do adsorvato possa ocorrer | Transferência de elétron levando à ligação química |
| Reversibilidade | Rápida, não ativada, reversível | Formação entre adsorvato e superfície ativada, pode ser lenta e irreversível |

^aAdaptada de RUTHVEN, 1995

A catálise heterogênea geralmente envolve a adsorção química dos reagentes, porém a maioria das aplicações da adsorção em processos de separação e purificação depende da adsorção física. A adsorção química é usada em remoção de impurezas em concentrações-traço, já que por esta pode ser alcançada uma seletividade muito alta. Porém, na maioria dos casos, a baixa capacidade imposta pela monocamada e a dificuldade em regenerar o adsorvente usado pesam mais do que esta vantagem (RUTHVEN, 1995).

A maioria dos adsorventes comerciais usados é composta por um sólido poroso, de forma que o processo de adsorção geralmente ocorre em colunas de leito fixo de adsorvente, por onde passa o fluido contendo o soluto que se deseja separar. Quando o fluido, rico em soluto, entra no leito do adsorvente virgem, o soluto do fluido se difunde pela partícula e principia a ser adsorvido pelo adsorvente sólido. A velocidade com que ocorre esta adsorção depende (i) da difusão do soluto da corrente de fluido até a superfície externa das partículas sólidas, (ii) da difusão do soluto para os poros internos da partícula, (iii) da interação na interface fluido-sólido e (iv) da difusão do soluto adsorvido para a fase solvente (FOUST *et al.*, 1982). O mecanismo de difusão do soluto na partícula será visto na seção 2.5.4.

Quando nenhuma dessas etapas é lenta, é possível imaginar uma adsorção instantânea e completa assim que a primeira parcela de fluido entra em contato com a primeira parcela de

leito sólido. O adsorvente sólido adsorve imediatamente o soluto até que seja atingido o equilíbrio com a corrente de fluido afluente. Depois, o fluido afluente que passa sem se alterar por esta primeira parcela do leito, terá o seu soluto adsorvido, da mesma forma, na parcela seguinte. Esta ação continua, até que a carga introduzida tenha grandeza suficiente para saturar todo o leito com a concentração de equilíbrio em relação ao fluido; neste instante, a concentração do soluto no fluido efluente cresce instantaneamente de zero até a concentração na corrente afluente. Este momento em que ocorre o aumento súbito da concentração do soluto constitui o rompimento do leito, e a dependência da concentração do soluto no efluente com o tempo, produz a chamada curva de efluência ou de rompimento, popularmente chamada de curva de ruptura (FOUST *et al.*, 1982).

No momento em que a concentração no efluente atinge a concentração limite para o soluto é necessário interromper o processo; por isso é usual que o processo contínuo de adsorção contemple mais de uma coluna. Enquanto o processo ocorre novamente em outra coluna, a primeira é recuperada. Existem diversos processos alternativos para a regeneração do adsorvente (ALVES, 2005):

- (1) Dessorção por um fluxo inerte ou um fluxo a baixa pressão;
- (2) Dessorção a alta temperatura, onde a isoterma de adsorção é consideravelmente vantajosa para a dessorção;
- (3) Dessorção pela mudança de afinidade entre o adsorvato e o adsorvente por um reagente químico;
- (4) Dessorção pela extração de adsorvatos por solventes fortes;
- (5) Remoção de adsorvatos por decomposição térmica ou bioquímica.

Os métodos (1) e (2) são geralmente utilizados para dessorção de processos de adsorção em fase gasosa. Naturalmente, o método (2) pode ser aplicado em fase líquida se a relação de equilíbrio permitir. A dessorção usando um fluxo inerte livre de adsorvente é essencialmente a mesma operação que a adsorção, a qual pode ser analisada pelas mesmas equações básicas com condições iniciais e de contorno diferentes. O mesmo é válido para dessorção a alta temperatura (dessorção térmica), exceto que a relação de equilíbrio é muito diferente (ALVES, 2005).

Os métodos (3) e (4) são específicos para adsorção em fase líquida e especialmente efetivos quando se deseja a recuperação do adsorvato. A dessorção por meio de uma solução

alcalina é normalmente utilizada para a recuperação de ácidos orgânicos adsorvidos em carvão ativo. Neste caso, a baixa adsorvidade dos ácidos orgânicos dissociados em comparação com ácidos orgânicos de forma molecular é utilizada (ALVES, 2005).

Ao longo do tempo, após vários ciclos de adsorção/regeneração, o adsorvente pode ser progressivamente desativado. Além disso, o fluido exerce pressão sobre o leito, podendo comprometer a estrutura física do adsorvente. O tempo que o adsorvente pode ser usado sem comprometimento de suas propriedades constitui o tempo de vida do adsorvente.

1.5.2 A Escolha do adsorvente

A seleção de um adsorvente é geralmente a primeira etapa no desenvolvimento de um processo de adsorção. Os requisitos mais importantes na escolha do adsorvente são: seletividade, capacidade e tempo de vida. A capacidade é a propriedade que define a quantidade de soluto que pode ser adsorvida na superfície do adsorvente (RUTHVEN, 1984).

A escolha do adsorvente é de extrema importância, pois os adsorventes são seletivos quanto à capacidade de adsorção dos solutos. Como a adsorção geralmente é feita em leito fixo, é aconselhável que o adsorvente ofereça pequena queda de pressão para não comprometer o gasto energético para impulsionar o fluido, além de boa resistência mecânica para não sofrer comprometimento da estrutura com a pressão exercida pelo fluido (FOUST *et al.*, 1982).

A seletividade em um sistema de adsorção física pode depender da diferença do equilíbrio ou da cinética, mas a grande maioria dos processos de separação dependem da seletividade baseada no equilíbrio. A seletividade cinética é significativa geralmente apenas em adsorventes do tipo peneiras moleculares. Nestes materiais o tamanho de poro é da mesma dimensão das moléculas; assim, a difusão sofre restrição estérica (RUTHVEN, 1995).

O controle da seletividade por equilíbrio é geralmente obtida ajustando o balanço entre as forças eletrostáticas e de van der Waals. Isto pode ser obtido principalmente alterando a natureza química da superfície, mas também ajustando o tamanho de poro (RUTHVEN, 1995).

A água é uma molécula pequena e altamente polar e por isso é altamente adsorvida em superfícies polares como resultado da grande contribuição das forças eletrostáticas.

Adsorventes polares, como a maioria das zeólitas, sílica gel, ou alumina ativada, adsorvem a água mais fortemente do que adsorvem espécies orgânicas e, como resultado, estes adsorventes são chamados comumente de hidrofílicos. Em contraste, uma superfície apolar onde não há interação eletrostática a água é retida fracamente e é facilmente deslocada por moléculas orgânicas. Estes adsorventes cuja aplicação principal é a remoção de compostos orgânicos de soluções aquosas, são denominados hidrofóbicos (RUTHVEN, 1995).

As propriedades adsorptivas dependem do tamanho de poro e da distribuição do tamanho de poros, bem como da natureza da superfície do sólido. Uma classificação simples dos adsorventes mais comuns de acordo com estas propriedades é dada pela Tabela 2.5.

Tabela 2.5. Classificação dos Adsorventes mais Comuns^a

| Polaridade da superfície | Distribuição do tamanho de poro | |
|--------------------------|---|-------------------------------|
| | Estreita | Larga |
| Polar | Zeólitas | Alumina ativada Sílica gel |
| Apolar | Peneiras moleculares de carbono Silicalita | Carvão ativado |

^aAdaptada de RUTHVEN, 1995

Para se obter uma alta capacidade de adsorção, o que é desejável, é necessário utilizar materiais microporosos, com diâmetros de poro da ordem de nanômetros (RUTHVEN, 1984). Contudo, os adsorventes também podem conter poros maiores, chamados macroporos. Aqueles que apresentam os dois tipos de poros em faixas estreitas são chamados de bi-dispersos (SUZUKI, 1990).

Um adsorvente amorfo típico, como sílica-gel, apresenta uma distribuição do tamanho de poro muito larga, variando desde alguns nanômetros a cerca de um micrometro, e tanto o diâmetro quanto a distribuição dependem do processo de produção (RUTHVEN, 1995). Por outro lado, o tamanho de poros de outros adsorventes, como as zeólitas, é controlado pela estrutura cristalina e não possui grande distribuição. Esta distinção leva a significantes diferenças de propriedades, especialmente no que se refere a seletividade por tamanho de molécula (RUTHVEN, 1984).

Já que diferentes fenômenos dominam o comportamento do sistema em diferentes faixas de tamanho de poro dos adsorventes, a IUPAC sugeriu a seguinte classificação (RUTHVEN, 1995):

- (a) Microporos: diâmetro $< 2\text{nm}$;
- (b) Mesoporos: diâmetro entre 2 e 50 nm; e
- (c) Macroporos: diâmetro $> 50\text{ nm}$.

Esta divisão é arbitrária, já que o comportamento do adsorvente é realmente governado pela relação entre o tamanho relativo do poro e da molécula de adsorvato. Porém, o conceito é válido. Em microporos (poros que são apenas pouco maiores que a molécula de adsorvato) a molécula nunca escapa do campo de força da parede do poro, mesmo estando no centro. Estes poros geralmente fazem uma contribuição dominante da capacidade adsortiva daquelas moléculas pequenas o suficiente para penetrá-los. O transporte difusivo nestes poros pode ser limitado por efeitos estéricos. Os mesoporos oferecem alguma contribuição para a capacidade adsortiva, mas seu papel principal é o de conduzir as moléculas aos microporos. Os macroporos contribuem muito pouco para a capacidade adsortiva total, porém contribuem muito para a cinética. Seu papel é o de possibilitar a difusão na partícula com uma resistência difusional mínima (RUTHVEN, 1995).

Materiais com área superficial elevada são preferíveis como adsorventes, pois promovem maior capacidade de adsorção. Porém, o aumento excessivo da área superficial leva a um maior número de microporos, e o tamanho destes determina a acessibilidade das moléculas de adsorvato à superfície de adsorção, induzindo uma certa seletividade ao adsorvente. Com isso, a distribuição de tamanho de poro é, juntamente com a área superficial, uma importante propriedade (SUZUKI, 1990).

Os principais adsorventes comerciais utilizados nos processos industriais de adsorção são apresentados a seguir.

1.5.2.1 Carvão ativado

Carvão ativado é um adsorvente muito versátil, porque o tamanho e a distribuição do tamanho de poros na matriz carbônica podem ser controlados para se adequar às necessidades do mercado atual e emergente. Os requerimentos de engenharia para aplicações específicas são satisfeitas pela produção de carvão ativado nas formas: carvão ativado em pó, carvão ativado granular, peneira molecular e fibra de carvão ativado (SUZUKI, 1990).

São preparados a partir de fontes de materiais que contêm carbono, como carvão, lignita, madeira, petróleo e até polímeros sintéticos de alta massa molar (SUZUKI, 1990).

A estrutura do carvão ativado é formada por microcristalitos de grafite, presos uns aos outros randomicamente, com espaços que formam os microporos (RUTHVEN, 1984).

O carvão ativado é um dos adsorventes mais usados para eliminação de contaminantes industriais, com consumo mundial esperado em 2005 de 840 mil toneladas. É obtido industrialmente por pirólise oxidativa de madeira, carvão mineral, ossos e casca de coco. Suas propriedades de adsorção dependem do material precursor e também do método de ativação e carbonização. De forma a reduzir o custo de produção de carvão ativado, se estuda a sua obtenção a partir de despejos agrícolas, como bagaço de cana, casca de arroz, talos de algodão, etc (Gonzalez e Cid, 2005).

Uma de suas aplicações mais importantes é a remoção de compostos orgânicos no tratamento de água e é considerado a melhor tecnologia disponível para eliminar compostos orgânicos não biodegradáveis e tóxicos em solução aquosa (Ramos e Flores, 2005).

Entre os contaminantes que podem ser removidos por carvão ativado estão corantes têxteis (Gonzalez e Cid, 2005), contaminantes gasosos, como SO_x (Fernandez *et al.*, 2005), contaminantes aquosos, como amoníaco e aminas (Aguilar et al, 2005) e metais pesados (Gutierrez, 2005).

Atualmente, comercializa-se uma nova forma de carvão ativado produzido a partir da carbonização e ativação de telas de fibras de diversos materiais poliméricos, como nylon, rayon, poliácridonitrila, celulose, resina fenólica. Este novo material é conhecido como fibra de carvão ativado, pode ser encontrado como tela ou filtro e suas propriedades dependem do polímero precursor (Ramos e Flores, 2005).

1.5.2.2 Sílica-Gel

A composição química da sílica-gel pode ser expressa por SiO₂.nH₂O. A quantidade de água, em sua maior parte na forma de hidroxilas, é de, aproximadamente, 5% m/m. A presença dos grupos hidroxila confere uma certa polaridade à sua superfície, o que faz com que moléculas como água, álcoois, fenóis e aminas (que formam ligação hidrogênio) e

hidrocarbonetos insaturados (que formam ligações π) sejam adsorvidas preferencialmente às moléculas apolares (RUTHVEN, 1984).

A aplicação mais importante da sílica-gel em 1984 era como dessecante (RUTHVEN, 1984).

1.5.2.3 Alumina ativada

Óxidos de alumínio possuem várias formas cristalinas. A alumina ativada é um óxido de alumínio poroso, de elevada área superficial, cuja forma usada como adsorvente é basicamente a γ -alumina (SUZUKI, 1990).

A γ -alumina é uma forma metaestável da alumina que possui estrutura cristalina baseada em célula unitária cúbica de face centrada. Sua estrutura (Figura 2.3) é comumente descrita como uma estrutura cúbica defeituosa com vacâncias em partes da posição dos cátions. Cada célula unitária contém 32 oxigênios e $64/3$ íons alumínio para completar a estequiometria. Os íons alumínio ocupam tanto as posições tetraédricas como as posições octaédricas, mas a ocupação relativa em cada posição ainda não é clara (HALVARSSON, 2002).

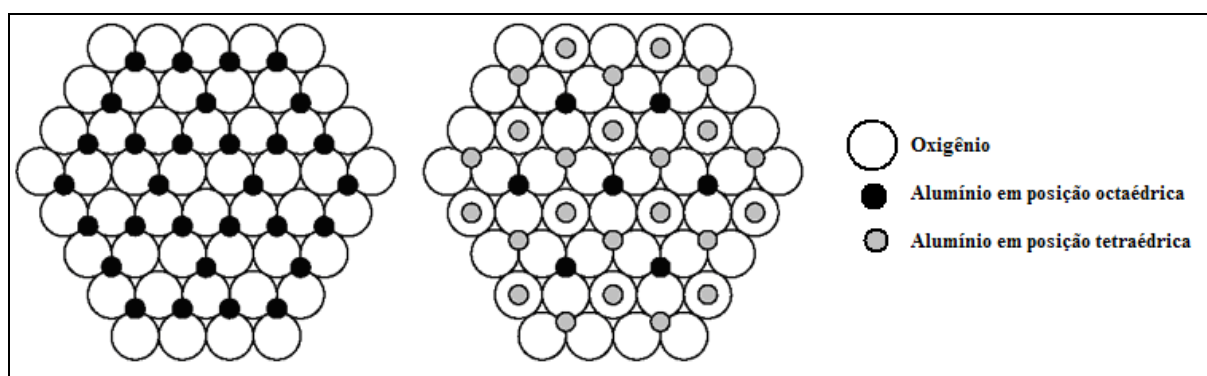


Figura 2.3. Desenho esquemático das duas primeiras camadas da estrutura da γ -alumina (HALVARSSON, 2002)

A área específica deste material varia entre 150 e 500 m^2/g , com raio de poro de 15 a 60 Å, dependendo da forma de preparo do material. A porosidade varia de 0,4 a 0,76, o que

gera densidade de partículas de 1,8 a 0,8 g/cm³. As partículas de alumina porosa são produzidas pela desidratação de hidratos de alumina, na maioria dos casos, trihidrato de alumina (Al₂O₃.3H₂O), a temperatura controlada. A alumina ativada é geralmente usada como agente dessecante e na remoção de gases polares de correntes hidrocarbônicas (SUZUKI, 1990).

A sua superfície tem caráter polar mais forte que o da sílica-gel, além de características ácidas e básicas devido à natureza anfótera do alumínio (RUTHVEN, 1984).

Um dos primeiros usos da alumina ativada como adsorvente foi a remoção de vapor de água de correntes gasosas e esta aplicação continua sendo uma importante aplicação. A alumina pode adsorver cerca de 20% do seu peso, podendo retornar ao seu estado apenas aquecendo-a a 525K a baixa umidade. Além disso, a alumina é capaz de remover água de correntes líquidas de hidrocarbonetos, incluindo gasolina e querosene. Também pode ser usada para remover HF de água potável, a pH baixo, sendo recuperada a pH elevados (Pearson, 1995).

1.5.2.4 Zeólitas

Zeólitas são alumino-silicatos cristalinos porosos, com estrutura formada por SiO₄ e AlO₄ tetraédricos, que se ligam pelos oxigênios. A rede cristalina é regular e forma poros com dimensão molecular, praticamente uniformes. Cada alumínio confere uma carga negativa, que deve ser balanceada por um cátion, o qual é importante na determinação das características adsorptivas da zeólita. Pode-se mudar suas propriedades adsorptivas alterando-se os cátions por troca iônica (RUTHVEN, 1984).

Mais de 30 tipos de cristais zeolíticos podem ser encontrados em minas naturais. Muitos tipos podem ser sintetizados industrialmente (SUZUKI, 1990).

A razão Si/Al nunca é menor que 1, mas não há limite superior, podendo-se produzir zeólitas com apenas silício. A maior proporção de alumínio confere à zeólita uma alta afinidade à água e outras substâncias polares, enquanto que a zeólita rica em silício é essencialmente hidrofóbica e adsorve preferencialmente n-parafinas. A transição de hidrofílica para hidrofóbica ocorre em razões Si/Al entre 8 e 10 (RUTHVEN, 1984).

Em estudo realizado comparando a ação de vários adsorventes para a remoção de ácidos naftênicos em frações simuladas de petróleo, Gaikar e Maiti (1996) verificaram que a maior afinidade dos ácidos havia sido com a zeólita Na-X estudada, de acordo com a maior constante de equilíbrio encontrada. No entanto, a capacidade de remoção foi muito inferior a de todos os adsorventes estudados, pois o diâmetro de poro da zeólita era de apenas 7,4 Å e o raio de giração do ácido naftênico era 7,5 Å. Com isso, o soluto encontrou dificuldades para penetrar nos poros.

1.5.2.5 Argilas

As argilas são constituídas essencialmente por partículas extremamente pequenas e cristalinas, de um número restrito de minerais, conhecidos como argilominerais. Uma argila qualquer pode ser composta por partículas de um argilomineral ou por uma mistura de diversos argilominerais. Quimicamente, os argilominerais são compostos por silicatos de alumínio e ferro, contendo ainda, geralmente, certo teor de elementos alcalinos e alcalino-terrosos (SANTOS, 1989 apud ALVES, 2005).

A estrutura das argilas é formada por dois grupos: o tetraédrico (Si^{4+} e ocasionalmente Al^{3+} , Fe^{3+} e Fe^{2+}) e o octaédrico (Al^{3+} e ocasionalmente Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , com um certo grau de substituição isomórfica), formando planos, conforme a Figura 2.4 (estrutura lamelar) (SUN KOU et al., 2004).

Além dos argilominerais, as argilas contêm, geralmente, outros materiais e minerais, tais como "matéria orgânica", sais solúveis e partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita e outros minerais residuais, e podem conter também minerais não-cristalinos ou amorfos (SANTOS, 1989 apud BARAUNA, 2006).

O *Comité International pour l'Etude des Argiles* recomenda que os argilominerais cristalinos sejam subdivididos nas classes gerais: silicatos cristalinos com reticulado em camadas ou lamelar (*layer lattices*) e silicatos cristalinos com reticulado de estrutura fibrosa (*chain lattices*). Os silicatos de estrutura lamelar podem ser divididos em três grupos ou famílias: camadas 1:1 ou dimórficos, camadas 2:1 ou trimórficos e camadas 2:2 ou tetramórficos. A nomenclatura 1:1 e 2:2 se prende ao número de camadas de tetraedros de SiO_4 e de octaedros de $\text{Al}_2(\text{OH})_6$, respectivamente, que entram na constituição da célula unitária do reticulado cristalino do argilomineral. Os silicatos de estruturas fibrosas são

constituídos por apenas dois argilominerais: sepiolita e paligorsquita, este último também chamado atapulgita (SANTOS, 1992 apud BARAUNA, 2006).

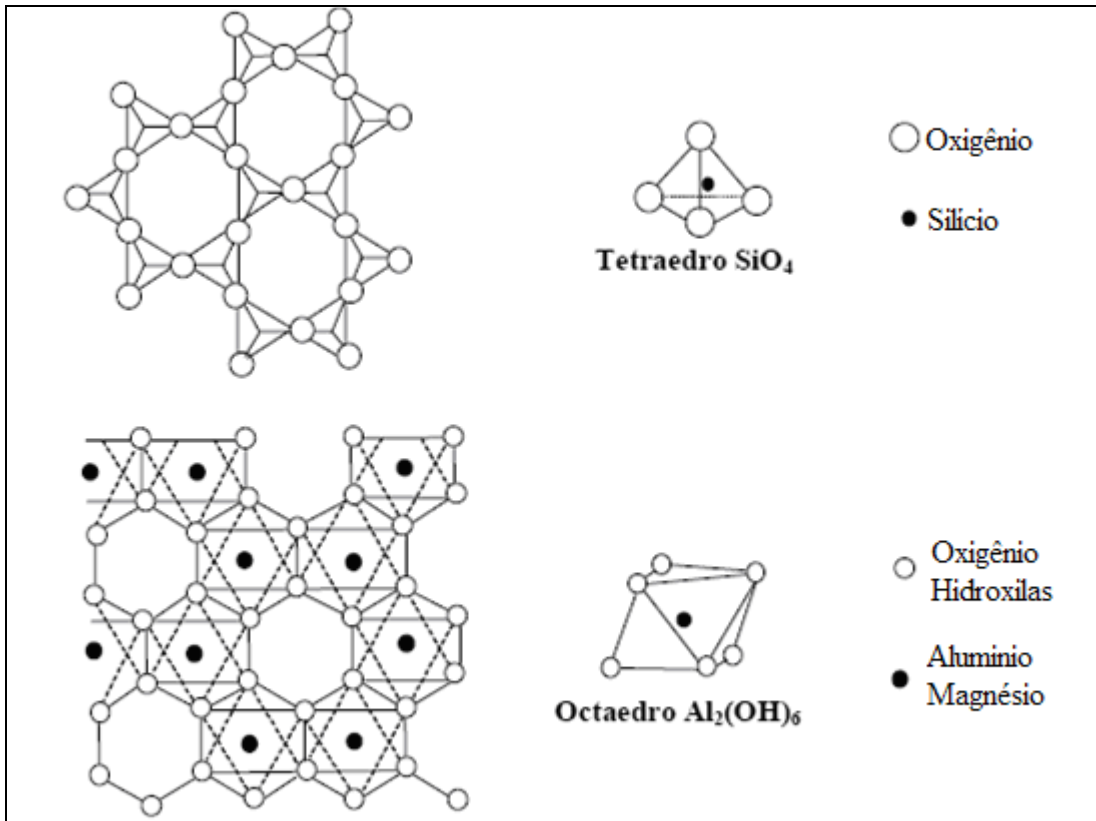


Figura 2.4. Planos tetraédrico e octaédrico das argilas (SUN KOU et al., 2004).

O maior número de argilominerais tem a estrutura lamelar e existem subdivisões que são satisfeitas em função de propriedades estruturais tais como (SANTOS, 1992 apud BARAUNA, 2006):

a) distância interplanar basal, que é de cerca de 7 Å nos minerais 1:1, de 10 Å nos minerais 2:1 na forma anidra e de 14 Å nos minerais 2:2 na forma anidra;

b) grau de substituição na camada octaédrica da cela unitária o que caracteriza os argilominerais em dioctaédricos e trioctaédricos. Dioctaédricos são aqueles em que cerca de duas das três posições na camada octaédrica da metade da cela unitária são ocupadas por cátions; trioctaédricos são aqueles em que todas as três posições na camada octaédrica da metade da cela unitária são ocupadas por cátions;

c) possibilidade de que as camadas basais se expandam pela introdução de moléculas polares, como as de água, etilenoglicol ou glicerol, aumentando a distância interplanar basal, isto é, a distância entre as camadas que definem a estrutura cristalina lamelar do argilomineral;

d) tipo de arranjo ao longo dos eixos cristalográficos que definem as espécies minerais de um mesmo grupo.

Assim, têm-se dentro dos argilominerais lamelares os seguintes grupos principais (SANTOS, 1992 apud BARAUNA, 2006):

- a) grupo da caulinita;
- b) grupo da esmectita;
- c) grupo da vermiculita;
- d) grupo das micas hidratadas;
- e) grupo das cloritas;
- f) grupo dos argilominerais de camada mista.

Os argilominerais do grupo da esmectita (montmorilonita, beidelita, nontronita, volconscoíta, saponita, sauconita, hectorita) são constituídos por duas folhas de silicatos tetraédricas, com uma folha central octaédrica, unidas entre si por oxigênios comuns às folhas (BRINDLEY, 1958 apud BARAUNA, 2006).

A fórmula teórica do grupo da esmectita é $\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4.n\text{H}_2\text{O}$ (n = água interlamelar), mas os argilominerais naturais sempre diferem dessa composição devido à substituições isomórficas no reticulado cristalino e nos cátions trocáveis. Desta forma, uma montmorilonita natural policatiônica pode ter uma fórmula estrutural entre extremos dos minerais típicos (SANTOS, 1992 apud BARAUNA, 2006).

As argilas podem ser ativadas por ácidos minerais. Tais argilas ativáveis por ácidos são geralmente bentonitas cálcicas, isto é, argilas essencialmente montmoriloníticas em que o cátion saturante é predominantemente o cálcio. O ácido dissolve parte do Fe_2O_3 e Al_2O_3 da camada octaédrica da montmorilonita, o que origina uma abertura da estrutura cristalina, como mostra a Figura 2.5. Ocorre também o intercâmbio gradual dos cátions de cálcio, sódio, magnésio, etc. localizados na superfície externa pelo H^+ do ácido mineral. Uma parte deste H^+ é substituído por Al^{3+} estrutural, com destruição parcial do argilomineral. Dessa forma, a

ativação ácida serve também para aumentar a porosidade aparente das argilas, e, com isso a área específica (SANTOS, 1989 apud ALVES, 2005; SUN KOU et al., 2004).

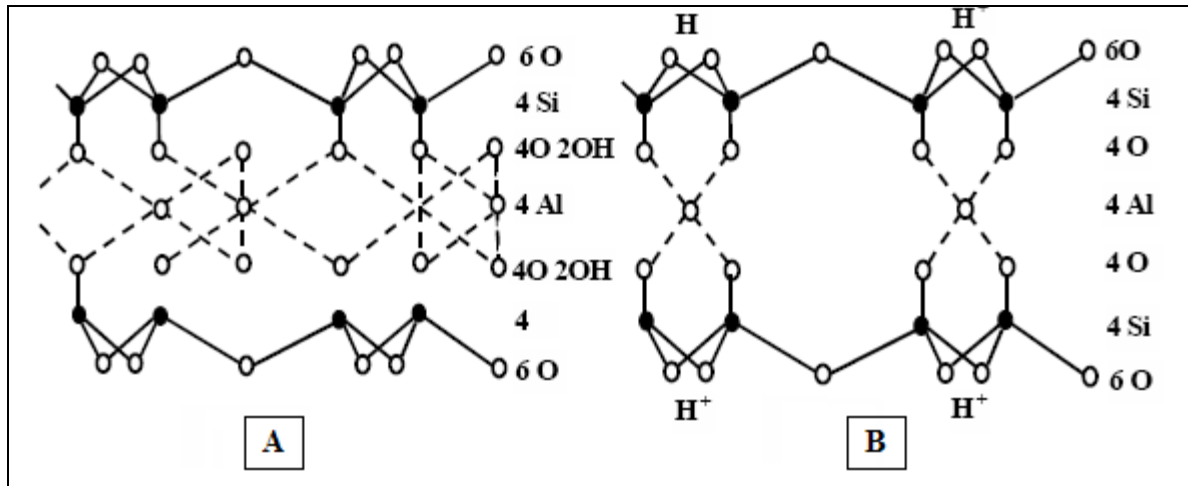


Figura 2.5. Estrutura da montmorilonita natural (A) e com ativação ácida (B) (SUN KOU et al., 2004).

O hidrogênio, equivalente a um próton, em razão do seu diminuto raio, fixa-se intensamente passando a constituir centros ativos de interação entre a partícula adsorvente e as moléculas adsorvidas. Um próton, nessas condições, constitui um centro de forças capaz de influenciar o sistema eletrônico dos átomos vizinhos (SANTOS, 1992 apud BARAUNA, 2006).

As esmectitas sódicas não respondem satisfatoriamente a esse tratamento ácido, pois são decompostas totalmente pela ação de ácidos inorgânicos fortes. Assim, a esmectita quando destinada à produção de argilas ativadas por ácidos, deverá ter o cálcio como cátion intercambiável predominante, um teor moderadamente alto de magnésio, e um teor extremamente baixo de ferro. Esmectitas para tal uso devem ser aquelas nas quais haja uma quantidade mínima de substituições de silício pelo alumínio na folha tetraédrica do retículo cristalino (SANTOS, 1992 apud BARAUNA, 2006).

As propriedades adsorptivas dessas argilas ativadas dependem da natureza química da superfície, sendo o processo de adsorção influenciado pela interação eletrostática entre o adsorvato e os sítios de adsorção na superfície da argila, a natureza do íon trocável da intercâmara, e o grau de hidratação do cátion. Essas argilas ativadas por ácidos são

largamente usadas como descorantes de óleos e por isso são chamadas argilas descorantes. Moléculas polares ou polarizáveis são, em geral, bem adsorvida por este grupo de argilas (SANTOS, 1992 apud BARAUNA, 2006).

1.5.2.6 Resinas de troca iônica

As resinas de troca iônica são formadas por uma rede de cadeias hidrocarbônicas, na qual estão ligados grupos iônicos imóveis. A carga destes grupos é equilibrada por íons móveis de carga oposta que podem difundir-se no material (FOUST *et al.*, 1982).

As resinas de troca iônica são classificadas de acordo com o grupo funcional ligado à cadeia carbônica. Existem quatro tipos básicos de funções: ácidos fortes, ácidos fracos, bases fortes e bases fracas. Existem outros tipos menos comuns, como as que possuem características quelantes (DICKERT, 1995).

As resinas de ácidos fortes apresentam grupos sulfônicos ($-\text{SO}_3\text{H}^+$), enquanto que as de ácidos fracos apresentam grupos carbônicos ($-\text{COOH}^+$). Por sua vez, as resinas de base forte apresentam aminas quaternárias ($-\text{NR}_3\text{OH}^+$) e as de base fraca, aminas primárias, secundárias ou terciárias, sendo as terciárias as mais comuns ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$) (DICKERT, 1995).

Gaikar e Maiti (1996) estudaram a adsorção de ácidos naftênicos em resinas de troca iônica, comparando-as com outros adsorventes. Em seu estudo usaram resinas aniônicas fortemente básicas e resinas aniônicas fracamente básicas. Como base utilizaram heptano e tolueno para simular as frações de petróleo onde os ácidos naftênicos são mais comuns. A maior capacidade encontrada foi para as resinas de troca iônica, em especial para a de base fraca, embora a maior afinidade dos ácidos tenha sido com a zeólita, conforme foi apontado na seção 2.5.2.4.

1.5.3 Equilíbrio de adsorção

A distribuição do sorbato entre a fase fluida e a fase adsorvida envolve um equilíbrio de fases, que é governado pelos princípios da termodinâmica (RUTHVEN, 1995).

Quando um adsorvente está em contato com um fluido circundante de determinada composição, ocorre a adsorção. Após um tempo suficientemente longo, que pode variar de poucos minutos a várias horas, o adsorvente e o fluido circundante entram em equilíbrio, isto é, suas concentrações se mantêm constantes ao longo do tempo. Nesse caso, a relação entre a quantidade adsorvida, q , e a concentração na fase fluida, C , em uma determinada temperatura, T , é chamada de isoterma de adsorção a esta temperatura, conforme definida pela Equação (2.6).

$$q = q(C), \text{ a } T \quad (2.6)$$

A determinação experimental das isotermas é o primeiro passo no estudo de um novo sistema sorbato/adsorvente. Ele é importante, pois a informação obtida é essencial na estimativa da quantidade total de adsorvente necessária para um certo processo e, conseqüentemente, no dimensionamento dos equipamentos a serem utilizados em tal processo adsorativo.

As isotermas de adsorção podem ser descritas de diversas formas matemáticas, muitas das quais são baseadas em modelos físicos simplificados de adsorção e dessorção, enquanto outras são puramente empíricas, apenas com o objetivo de correlacionar os dados experimentais em equações simples, com dois ou três parâmetros; quanto maior o número de parâmetros, melhor o ajuste dos dados experimentais. Porém, as equações empíricas não possuem significância prática, pois não podem ser extrapoladas além da faixa usada para a determinação dos parâmetros (SUZUKI, 1990).

1.5.3.1 Isoterma de Langmuir

O modelo mais simples de adsorção em uma superfície é aquele em que a adsorção localizada acontece em monocamadas, em uma superfície uniformemente energética sem qualquer interação entre as moléculas adsorvidas. Quando a superfície de cobertura, θ , é $\theta (= q/q_s)$ e a pressão parcial na fase gasosa é p (que pode ser substituída por $C (= p/RT)$ quando a concentração na fase líquida é usada), a taxa de adsorção é expressa como

$k_a p(1 - \theta)$, assumindo cinética de primeira ordem com taxa de dessorção $k_d \theta$, onde k_a e k_d são, respectivamente, constantes de adsorção e dessorção. Assim, o equilíbrio entre adsorção e dessorção resulta nas Equações (2.7) e (2.8).

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp} \quad (2.7)$$

$$p = \frac{1}{K} \left(\frac{\theta}{1 - \theta} \right) \quad (2.8)$$

Esta equação é conhecida como Isoterma de Langmuir e $K = k_a/k_d$ é a constante de equilíbrio de adsorção (SUZUKI, 1990).

A dependência da constante de equilíbrio com a temperatura é dada pela Equação (2.9).

$$K = K_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_0}{RT}\right) \quad (2.9)$$

onde K_0 é o fator de frequência, ΔH_0 é a entalpia de ativação, e R é a constante universal dos gases.

O modelo mostra-se adequado para sistemas em que a concentração do soluto no fluido é baixa. Desvios do modelo do Langmuir podem ocorrer devido à heterogeneidade dos sítios ou à interação entre as moléculas adsorvidas (RUTHVEN, 1984).

1.5.3.2 Isotermas derivadas de Langmuir

Quando a quantidade adsorvida, q , é muito pequena se comparada à capacidade de adsorção, q_s , de forma que as moléculas estejam isoladas das suas vizinhas, a relação entre a

concentração da fase fluida e a da fase adsorvida será linear. Assim, a Equação de Langmuir (2.7) é reduzida à Equação de Henry (2.10).

$$\theta = K_H p \quad (2.10)$$

A dependência da constante de Henry com a temperatura é dada pelas Equações (2.11) e (2.12).

$$\frac{d \ln K_H}{dT} = \frac{\Delta H_0}{RT^2} \quad (2.11)$$

$$\frac{d \ln K_H'}{dT} = \frac{\Delta U_0}{RT^2} \quad (2.12)$$

onde K é a constante de equilíbrio para a equação quando a pressão é usada, K' é a constante de equilíbrio para a equação quando a concentração é usada e ΔU_0 é a energia interna de ativação (RUTHVEN, 1984; SUZUKI, 1990).

A equação de Langmuir (Equação 8) pode ser modificada quando a interação entre as moléculas adsorvidas é levada em consideração, gerando a isoterma de Fowler e Guggenheim (Equação (2.13)).

$$p = \frac{1}{K_{FG}} \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) \exp\left(\frac{2u\theta}{kT} \right) \quad (2.13)$$

onde $2u$ representa a energia de interação entre os pares de moléculas (positiva para repulsão e negativa para atração) e k é a constante de Boltzmann (SUZUKI, 1990).

Quando as moléculas adsorvidas estão livres para se mover na superfície do adsorvente (adsorção móvel), a equação de Langmuir (Equação (2.8)) é modificada para a Equação (2.14).

$$p = \frac{1}{K'} \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) \exp \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) \quad (2.14)$$

Porém, se a adsorção móvel com interações é considerada, a isoterma usada é aquela apresentada na Equação (2.15) (SUZUKI, 1990).

$$p = \frac{1}{K''} \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) \exp \left[\left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) + \left(\frac{2u\theta}{kT} \right) \right] \quad (2.15)$$

1.5.3.3 Isoterma de Freundlich

Ao contrário da Isoterma de Langmuir (Equação (2.8)), a equação de Freundlich (Equação (2.16)) não fornece limite da capacidade de adsorção. Contudo, este tipo de isoterma só é aplicável abaixo da concentração de saturação (solubilidade ou pressão de vapor de saturação), pois quando ocorrem condensação ou cristalização o fenômeno de adsorção deixa de ser significativo.

$$q = K_F C^{1/n_F} \quad (2.16)$$

A concentrações extremamente baixas, a equação de Henry (Equação (2.10)) torna-se válida. Radke e Prausnitz formularam a Equação (2.17), que combina a equação de Freundlich (Equação (2.16)) e a equação de Henry (Equação (2.10)). Esta equação contém três parâmetros empíricos, K_{RP-H} , K_{RP-F} e n_{RP-F} , e é útil na correlação de dados em uma ampla faixa de concentrações (SUZUKI, 1990).

$$q = \frac{1}{\frac{1}{K_{RP-H} P} + \frac{1}{K_{RP-F} P^{1/n_{RP-F}}}} \quad (2.17)$$

1.5.3.4 Isoterma BET

Quando a adsorção ocorre em multicamadas, a adsorção na superfície e a adsorção sobre as camadas de adsorvato são consideradas de natureza diferente, ou seja, baseadas em diferentes forças atrativas. A monocamada é formada sob o mesmo conceito da adsorção de Langmuir, enquanto a adsorção sobre a monocamada é equivalente à condensação das moléculas de adsorvato, gerando a equação BET (Brunauer, Emmet e Teller) (Equação (2.18)).

$$\frac{q}{q_s} = \frac{K_B p_r}{(1 - p_r)(1 - p_r + K_B p_r)} \quad (2.18)$$

onde p_r é a pressão relativa (p/p_s , sendo p_s é a pressão de saturação) e q_s representa a quantidade adsorvida por monocamada na superfície (SUZUKI, 1990).

Na adsorção de nitrogênio a temperatura de nitrogênio líquido, a área de superfície do adsorvente é determinada pela isoterma BET. Para determinar q_s dos dados experimentais, deve ser traçado um diagrama de $p_r/[q(1 - q_s)]$ versus p_r . Dos coeficientes angular $((K_B - 1)/(q_s K_B))$ e linear $(1/(q_s K_B))$ na faixa de $0,35 < p_r < 0,5$, obtêm-se q_s . Multiplicando a área da superfície do nitrogênio ($3480\text{m}^2/\text{g}$) por q_s a área superficial específica é calculada (SUZUKI, 1990).

Classificação BET

São cinco tipos de isotermas classificadas por Brunauer, Emmet e Teller, conforme apresentadas na Figura 2.6. As isotermas do tipo I são isotermas de adsorventes microporosos cujos poros não são muito maiores que o diâmetro do adsorvato. Isso ocorre, porque nesses adsorventes existe um limite de saturação, o que corresponde à capacidade dos microporos. Ocasionalmente, se os efeitos de atração intermolecular forem grandes, pode-se observar uma isoterma do tipo V. A isoterma do tipo IV sugere a formação de duas camadas na superfície ou no poro. As isotermas II e III são observadas em sistemas de adsorventes com larga

distribuição de tamanho de poro, devido ao crescente aumento da capacidade de adsorção nos poros (RUTHVEN, 1984).

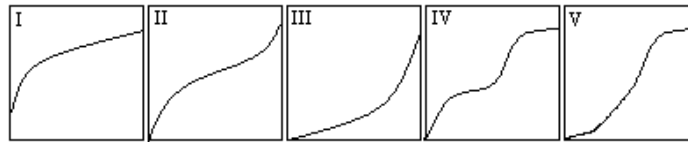


Figura 2.6. Classificação de Isotermas de BET (RUTHVEN, 1984)

1.5.4 Difusão em meios porosos

A maioria dos adsorventes comerciais é composta por partículas porosas. As moléculas de adsorvato vêm do exterior da partícula de adsorvente e se difundem nesta, utilizando todos os sítios de adsorção disponíveis. Dependendo da estrutura do adsorvente, alguns tipos de mecanismo de difusão tornam-se dominantes e às vezes dois ou três deles competem ou cooperam no processo de adsorção. O mecanismo dominante também depende de outros parâmetros, como temperatura e faixa de concentração (SUZUKI, 1990).

De acordo com Cremasco (2002), a mobilidade do difundente (adsorvato) depende da distribuição dos poros e da sua geometria interna e externa. Com isso, a difusão em meios porosos pode ser classificada em (i) difusão de Fick ou difusão ordinária, (ii) difusão de Knudsen e (iii) difusão configuracional. A Figura 2.7 lustra esses regimes de difusão em relação à dimensão da abertura média dos poros.

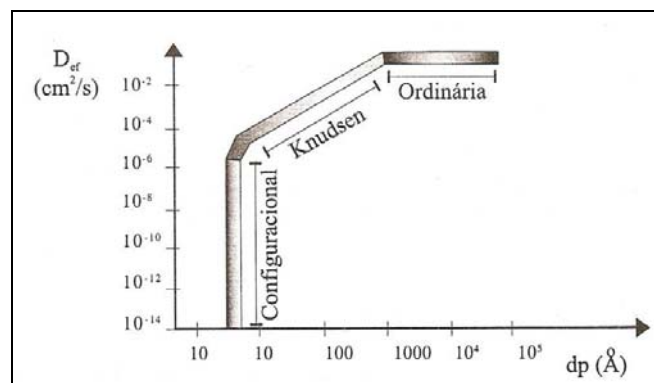


Figura 2.7. O coeficiente e os regimes de difusão em função do tamanho dos poros (CREMASCO, 2002)

1.5.4.1 Difusão ordinária

Ocorre quando os poros do adsorvente são maiores do que o livre caminho médio das moléculas difundentes. A difusão é descrita de acordo com a primeira lei de Fick em termos de um coeficiente efetivo de difusão (Equação (2.19)).

$$J_{A,z} = -D_{ef} \frac{dC_A}{dz} \quad (2.19)$$

O coeficiente efetivo, D_{ef} , aparece em razão das características do sólido poroso. Esse coeficiente depende das variáveis que influenciam a difusão, como temperatura e pressão, e das propriedades da matriz porosa – porosidade ε_p (razão entre o volume de espaços vazios e o volume total), esfericidade ϕ (parâmetro que expressa a aproximação da forma da partícula à esfera) e tortuosidade τ (parâmetro que expressa a relação entre os comprimentos da trajetória real de uma partícula e da linha de fluxo). O coeficiente efetivo de difusão é dado pela Equação (2.20).

$$D_{ef} = D_{AB} \frac{\varepsilon_p}{\tau} \quad (2.20)$$

onde D_{AB} é o coeficiente de difusão do adsorvato A no fluido B (CREMASCO, 2002).

1.5.4.2 – Difusão de Knudsen

Se os poros do adsorvente são estreitos, da mesma ordem do livre caminho médio das moléculas difundentes, o soluto irá colidir preferencialmente com as paredes dos poros em vez de fazê-lo com outras moléculas, de modo a ser desprezível o efeito decorrente das colisões entre as moléculas no fenômeno difusivo. Neste caso, cada espécie difunde

independente das demais. O coeficiente deste tipo de difusão é análogo ao obtido da teoria cinética dos gases, conforme apresentado na Equação (2.21).

$$D_k = \frac{1}{3} \Omega d_p \quad (2.21)$$

onde d_p é o diâmetro médio dos poros (em cm) e Ω (em cm/s) é a velocidade média molecular, dada (em função de k – constante de Boltzmann, M – massa molar e T) pela Equação (2.22).

$$\Omega = \sqrt{\frac{8kT}{MM\pi}} \quad (2.22)$$

Quando a tortuosidade é considerada na difusão de Knudsen, o coeficiente fenomenológico é corrigido para a Equação (2.23), onde D_{kef} é a difusividade efetiva e D_k é a difusividade de Knudsen.

$$D_{kef} = D_k \frac{\varepsilon_p}{\tau} \quad (2.23)$$

Às vezes pode ocorrer tanto a difusão ordinária quanto a difusão de Knudsen. Nesse caso, o coeficiente efetivo é estimado segundo a Equação (2.24) (CREMASCO, 2002).

$$\frac{1}{D_{Aef}} = \frac{1}{D_{ef}} + \frac{1}{D_{kef}} \quad (2.24)$$

onde D_{Aef} é o coeficiente combinado de difusão ordinária e de Knudsen.

1.5.4.3 Difusão configuracional

Quando os poros do adsorvente são muito estreitos, da mesma ordem de grandeza daquele associado ao difundente, ocorre a chamada difusão configuracional. Este tipo de difusão ocorre nos adsorventes conhecidos como peneiras moleculares, tais como as zeólitas, onde seu microporo possui dimensões moleculares.

O coeficiente de difusão, D_m , considerando o salto energético do soluto através dos microporos, pode ser estimado pela Equação (2.25).

$$D_m = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (2.25)$$

onde D_0 é o coeficiente de difusão sem a necessidade do salto energético (cm^2/s), Q é a energia de ativação difusional (J/mol) e R é a constante dos gases ($8,3144 \text{ J/mol.K}$) (CREMASCO, 2002).

1.5.5 Cinética de adsorção em sistemas de tanque agitado

A adsorção química pode ser vista como uma reação química entre o adsorvato e a superfície sólida, e como tal, é um processo de ativação para o qual a constante (k_c) segue a lei de Arrhenius, dada pela Equação (2.26) (RUTHVEN, 1995).

$$k_c = k_0 e^{-E_c / RT} \quad (2.26)$$

Dependendo da temperatura e da energia de ativação (E_c), a constante pode variar em muitas ordens de magnitude (RUTHVEN, 1995).

Na prática, a cinética é geralmente mais complexa, já que a energia de ativação geralmente varia com a cobertura da superfície como resultado da heterogeneidade energética

e/ou da interação adsorvato/adsorvato. Por causa disso, a taxa de adsorção é comumente dada pela equação de Elovich (Equação (2.27)) (RUTHVEN, 1995).

$$q = \frac{1}{k'} \ln(1 + k''t) \quad (2.27)$$

onde k' e k'' são constantes dependentes da temperatura.

Em contraste, a adsorção física é um processo muito rápido. Logo, a taxa de adsorção é geralmente controlada pela resistência à transferência de massa e não pela cinética da adsorção (RUTHVEN, 1995).

Como ilustrado pela Figura 2.8, um adsorvente poroso em contato com uma fase fluida oferece pelo menos duas e muitas vezes três resistências distintas à transferência de massa: resistência ao filme externo e resistência difusional intrapartícula. Quando a distribuição de poro tem uma forma bimodal bem definida, o segundo tipo pode ser dividido em resistência difusional no macroporo e no microporo. Dependendo do sistema e das condições, qualquer uma das resistências pode ser dominante, ou ainda, a taxa de transferência pode ser determinada pela combinação dos efeitos de mais de uma resistência (RUTHVEN, 1995).

1.5.5.1 Resistência no filme externo

Uma partícula imersa em um fluido é sempre envolvida por um filme laminar de fluido ou uma camada limite por onde uma molécula adsorvente ou dessorvente deve difundir. A espessura desta camada, e com isso, a resistência à transferência de massa, depende de condições hidrodinâmicas. A taxa de transferência é normalmente expressa em termos de uma expressão linear dada pela Equação (28) (RUTHVEN, 1995).

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_f a(C - C_E) \quad (28)$$

onde k_f é o coeficiente de transferência do filme externo, C e C_E são as concentrações no fluido no tempo t e no equilíbrio, respectivamente e q é a concentração no adsorvente no tempo t .

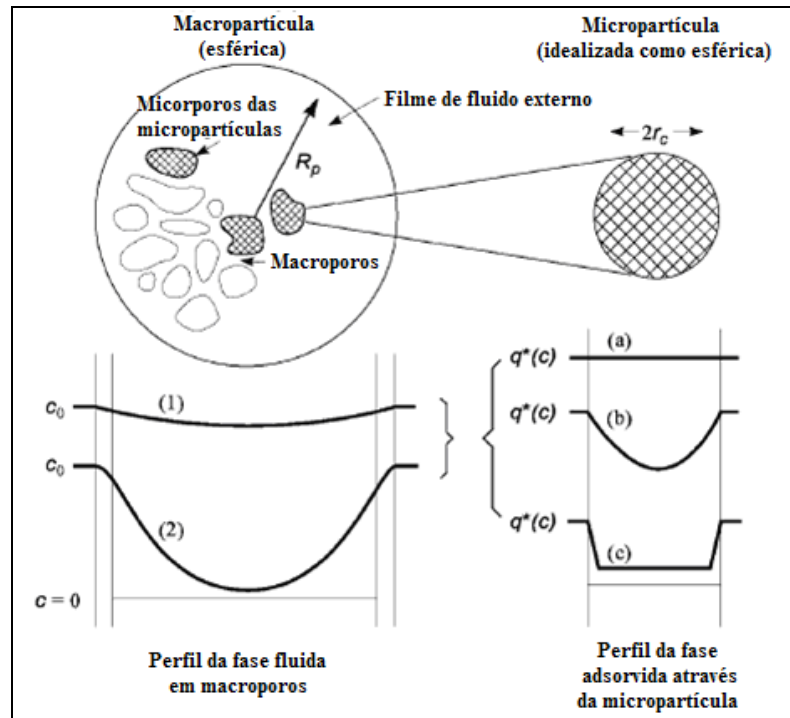


Figura 2.8. Perfil de concentração em um adsorvente ideal bimodal mostrando os regimes possíveis. (1) + (a) transferência de massa rápida, equilíbrio por toda a partícula; (1) + (b) controle de difusão no microporo (resistência no macroporo e no filme insignificantes); (1) + (c) controle da resistência na superfície das micropartículas; (2) + (a) controle da difusão no macroporo com alguma resistência externa e nenhuma resistência na micropartícula; (2) + (b) todas as três significantes (microporo, macroporo e filme); (2) + (c) resistência difusional na macropartícula e resistência na superfície da micropartícula com alguma resistência no filme (RUTHVEN, 1995).

E a variação do coeficiente de transferência de massa (k_f) com as condições hidrodinâmicas é geralmente dada por correlações empíricas, de forma geral, dada pela Equação (2.29) (RUTHVEN, 1995).

$$Sh \equiv \frac{2k_f R}{D_{ef}} = f(Re, Sc) \quad (2.29)$$

onde Sh , Re e Sc são os números adimensionais Sherwood, Reynolds e Schmidt, respectivamente. Uma das correlações mais usada, aplicada tanto para gás quanto para líquidos em uma ampla faixa de condições, é dada pela Equação (2.30) (RUTHVEN, 1995).

$$Sh = \frac{2k_f R}{D_{ef}} = 2,2 + 1,1Sc^{1/3} Re^{0,6} \quad (2.30)$$

1.5.5.2 Resistência nos microporos

Em microporos, isto é, poros de tamanho da mesma ordem de grandeza da molécula, os efeitos estéricos e de não uniformidade no campo potencial tornam-se dominantes e o mecanismo de Knudsen não pode ser aplicado. A verdadeira força motriz de qualquer processo de transporte difusivo é o gradiente de potencial químico e não o de concentração. Esta distinção não é importante em sistemas diluídos onde o comportamento termodinâmico ideal é aproximado. Porém, torna-se importante em níveis de concentração elevados e na difusão superficial nos microporos (RUTHVEN, 1995).

O caso mais simples a ser considerado é o de uma partícula de adsorvente microporoso, exposta a uma variação em degraus da concentração do adsorvato na superfície externa da partícula, no tempo zero. Admite-se que a transferência de calor é suficientemente rápida, de forma que qualquer gradiente de temperatura seja desprezível. Para coordenadas esféricas, a equação de difusão pode ser escrita de acordo com a Equação (2.31).

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r_m^2} \frac{\partial}{\partial r_m} \left(r_m^2 D_c \frac{\partial q}{\partial r_m} \right) \quad (2.31)$$

Com a difusividade constante, a equação pode ser simplificada para a Equação (2.32).

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_c \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r_m^2} + \frac{2}{r_m} \frac{\partial q}{\partial r_m} \right) \quad (2.32)$$

onde D_c é a difusividade intracristalina e $q(r,t)$ é a concentração na fase adsorvida em um tempo t qualquer. Embora a difusividade seja dependente da concentração de adsorvato, pode-se assumir que esta variável seja constante, pois a curva é medida em uma pequena mudança na concentração da fase adsorvida (RUTHVEN, 1984).

Se a quantidade de adsorvato adsorvida é pequena relativamente à quantidade adicionada no sistema, a concentração de sorbato no ambiente será essencialmente constante e as condições de contorno serão dadas pelo Conjunto de Equações (2.33).

$$q(r_m, 0) = q_0, \quad q(r_{mp}, t) = q_0, \quad \left(\frac{\partial q}{\partial r_m} \right)_{r_m=0} = 0 \quad (2.33)$$

onde q_0 é a quantidade adsorvida no tempo $t = 0$, e r_{mp} é o raio da micropartícula.

Se a curva de adsorção for realizada com um degrau de concentração grande, a difusividade não deve mais ser considerada constante. Para isotermas de equilíbrio que obedecem a equação de Langmuir, a difusividade pode ser dada pela Equação (2.34).

$$D_c = D_0 \left(1 - \frac{q}{q_s} \right)^{-1} \quad (2.34)$$

E a expressão adequada, com as mesmas condições de contorno, é dada pela Equação (2.35) (RUTHVEN, 1984):

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D_0}{r_m^2} \frac{\partial}{\partial r_m} \left(\frac{r_m^2}{(1 - q/q_s)} \frac{\partial q}{\partial r_m} \right) \quad (2.35)$$

1.5.5.3 Resistência nos macroporos

O transporte no macroporo pode ocorrer por diversos mecanismos, sendo os mais importantes a difusão molecular (ordinária), a difusão de Knudsen, a difusão de superfície e o fluxo de Poiseuille. Em sistemas líquidos, a difusão molecular geralmente é dominante, mas na fase vapor a contribuição das difusões de Knudsen e de superfície podem ser grandes, ou até dominantes. A contribuição do fluxo de Poiseuille, isto é, fluxo forçado através dos poros pela influencia do gradiente de pressão, é geralmente menor, já que o gradiente de pressão geralmente é mantido baixo (RUTHVEN, 1995).

Caso a transferência de massa seja controlada pela resistência a difusão em macroporos, a equação será dada pelo balanço de massa diferencial na partícula. Para uma partícula esférica, o balanço será de acordo com a Equação (2.36) (RUTHVEN, 1984):

$$(1 - \varepsilon_p) \frac{\partial q}{\partial t} + \varepsilon_p \frac{\partial C}{\partial t} = \varepsilon_p D_{ef} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r_M^2} + \frac{2}{r_M} \frac{\partial C}{\partial r_M} \right) \quad (2.36)$$

onde ε_p é a porosidade da partícula, D_{ef} é a difusividade e r_M é o raio da macropartícula.

Se o equilíbrio for linear (equação de Henry (2.10)), pode-se escrever a Equação (2.37).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\varepsilon_p D_{ef}}{\varepsilon_p + (1 - \varepsilon_p)K} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r_M^2} + \frac{2}{r_M} \frac{\partial C}{\partial r_M} \right) \quad (2.37)$$

As condições iniciais e de contorno para este caso são apresentadas pelo Conjunto de Equações (2.38).

$$\begin{aligned} c(r_M, 0) &= c_0, & q(r_M, 0) &= q_0 \\ c(r_{MP}, t) &= c_0, & q(r_{MP}, t) &= q_0 \end{aligned} \quad (2.38)$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial r_M} \right)_{r_M=0} = \left(\frac{\partial q}{\partial r_M} \right)_{r_M=0} = 0$$

1.5.5.4 Cinética controlada pela difusão nos macroporos e nos microporos

Na maioria dos casos práticos, ambas as resistências à difusão são efetivas. O sistema complexo é então descrito pelo seguinte conjunto de equações diferenciais de balanço de massa e condições de contorno (Equação (2.39) a (2.43)) (RUTHVEN, 1984).

Difusão no microporo

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r_m^2} \frac{\partial}{\partial r_m} \left(r_m^2 D_c \frac{\partial q}{\partial r_m} \right) \quad (2.39)$$

$$\frac{\partial q}{\partial r_m}(0, t) = 0, \quad q(r_{mp}, t) = KC(r_{MP}, t) \quad (2.40)$$

$$\bar{q}(r_{MP}, t) = \frac{3}{r_{mp}^2} \int_0^{r_c} q r_m^2 dr_m \quad (2.41)$$

Difusão no macroporo

$$\frac{1}{r_M^2} \frac{\partial}{\partial r_M} \left(r_M^2 D_{ef} \frac{\partial C}{\partial r_M} \right) = \frac{\partial C}{\partial t} + \left(\frac{1 - \varepsilon_p}{\varepsilon_p} \right) \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \quad (2.42)$$

$$\frac{\partial C}{\partial r_M}(0, t) = 0, \quad C(r_{MP}, t) = C_0, \quad q(r_m, 0) = C(r_M(t), 0) = 0 \quad (2.43)$$

2 MATERIAIS E MÉTODOS

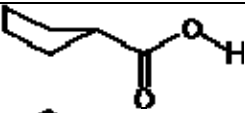
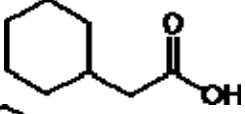
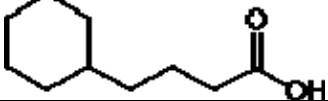
2.1 Óleos

Dois tipos de óleos foram empregados neste trabalho para o estudo dos processos de adsorção e corrosão em meio contendo ácidos naftênicos: óleos reais e sintéticos. Como óleos reais foram usadas amostras de frações médias e pesadas de petróleo, gentilmente doadas pela Petrobras – Petróleo Brasileiro S. A.. Essas amostras serão doravante denominadas Óleo 1, Óleo 2 e Óleo 3, e, como característica principal, apresentavam IAT em torno de 1 mg KOH/g amostra. As amostras Óleo 2 e Óleo 3 são derivadas de uma composição de petróleo de densidade média (predominância do Cabiúnas - °API = 30) e ácido (IAT de cerca de 1,20 mg KOH/g amostra). O Óleo 2 é proveniente da destilação atmosférica e o Óleo 3 é proveniente da destilação a vácuo. A Empresa, contudo, não forneceu dados sobre o petróleo que originou a carga Óleo 1, sabendo-se apenas que se trata de uma carga pesada.

As amostras sintéticas foram preparadas adicionando-se padrões de ácidos naftênicos comercialmente disponíveis (Fluka) a um óleo mineral para espectroscopia (Fluka). Os ácidos escolhidos para o estudo foram ácidos monocíclicos, sem ramificações, com número de átomos de carbono variando de 6 a 10, de forma a simular os principais ácidos contidos em amostras reais do corte do diesel (TURNBULL *et al.*, 1998). As características dos ácidos estudados bem como a designação utilizada neste trabalho para as amostras geradas com cada ácido encontram-se na Tabela 3. 1.

A preparação das soluções de óleo sintético dos ácidos puros seguiu a Equação 3.1, obtida pelo cálculo de estequiometria da titulação do ácido com o álcali hidróxido de potássio (KOH), onde m_{AN} é a massa, em gramas, de ácido usada pra preparar um volume $V_{Amostra}$, em mililitros, de solução de IAT conhecido. $\rho_{Amostra}$ é a massa específica (em g/mL), MM_{AN} é a massa molar (em g/mol) do ácido em questão, e MM_{KOH} é a massa molar (em g/mol) do KOH que seria consumido na titulação. Objetivou-se calcular a massa das amostras de modo que o IAT das soluções ficasse em torno de 1 mg KOH/g amostra. Considerou-se que a massa específica da solução fosse igual a massa específica do óleo mineral.

Tabela 3. 1. Características dos Ácidos Naftênicos Estudados

| Nome do Ácido | Fórmula Estrutural | Ponto de Ebulição (°C) | Massa Molar (g/mol) | Designação da Carga |
|--------------------------------|---|------------------------|---------------------|---------------------|
| Ácido ciclopentano carboxílico |  | 216 | 114 | CM A1 |
| Ácido ciclohexano acético |  | 242 | 142 | CM A2 |
| Ácido ciclohexano butírico |  | - | 170 | CM A3 |

$$m_{AN} = \frac{IAT}{1000} \frac{MM_{AN}}{MM_{KOH}} \rho_{Amostra} V_{Amostra} \quad (3.1)$$

2.2 Adsorventes

Os adsorventes comerciais utilizados neste estudo foram amostras da argila (bentonita ácida) TCO 626G, da alumina ativada Selexsorb CD e da resina de troca iônica (resina aniônica de base fraca) Amberlyst A21. Tais adsorventes foram escolhidos com base em seu custo (argila e alumina) e sua capacidade de adsorção de compostos ácidos (GAIKAR e MAITI, 1996). Estes adsorventes haviam sido usados em testes anteriores no laboratório com bons resultados.

2.3 Caracterização das amostras de óleo

Os óleos reais foram caracterizados em termos de viscosidade cinemática, teores de enxofre e nitrogênio e IAT. A massa específica das amostras foi fornecida pela Petrobras.

2.3.1 Viscosidade cinemática

A viscosidade cinemática foi determinada de acordo com o método ASTM D 445 em um viscosímetro Cannon-Fenske da INCONMAP pelo Laboratório de Graduação do Departamento de Processos Químicos (DPQ) – UERJ. O tempo para o fluido escoar entre a marca superior e a marca inferior do viscosímetro foi medido com cronômetro, com o viscosímetro imerso em banho a 40°C. A viscosidade (em cSt) foi calculada multiplicando-se o tempo pela constante relativa ao viscosímetro usado.

2.3.2 Teor de enxofre e nitrogênio

O teor de enxofre foi determinado por fluorescência, de acordo com o método ASTM D 5453-00, e o nitrogênio foi quantificado por quimiluminescência, de acordo com o método ASTM D 4629-02. Ambas as análises foram realizadas pelo Laboratório de Engenharia e Tecnologia de Petróleo e Petroquímica (LETPP) – UERJ em um ANTEK 9000NS, com desvio padrão (RSD) máximo das análises de 2,0% m/m.

2.3.3 Índice de Acidez Total (IAT)

O IAT foi determinado por titulação potenciométrica com KOH de acordo com o padrão ASTM D664, usando um titulador Mettler DL25. A amostra ($20,0 \pm 2,0$ g), pesada em uma balança Denver instruments APX-200, é dissolvida em 125 mL de uma mistura de tolueno PA 50% v/v (VETEC) e isopropanol PA 49,5% v/v (VETEC) contendo uma quantidade pequena de água deionizada (0,5% v/v) e titulada potenciometricamente com uma solução 0,1 mol/L de KOH (ISO FAR) em isopropanol previamente padronizada, usando um eletrodo combinado de pH para titulações não-aquosas (referência Ag/AgCl com LiCl em etanol a 1M-3M). Um gráfico relacionando o potencial *versus* os volumes da solução titulante é gerado automaticamente e o ponto de inflexão bem definido da curva mais próximo ao valor do tampão básico determina o volume final da titulação. Pode-se também usar o gráfico da primeira derivada do potencial *versus* o volume; neste caso, o volume final é dado pelo

mínimo local mais próximo do tampão básico. Quando não há pontos de inflexão, o ponto final é considerado na medição do tampão básico (pH 10).

O limite de quantificação do método para a massa utilizada é de $IAT = 0,1$ mg KOH/g amostra. No presente estudo, os resultados citados serão sempre o do valor do ponto de inflexão, salvo dito contrário. O cálculo do IAT é feito de acordo com a Equação 3.2.

$$IAT, \text{mg KOH/g} = \frac{(A - B) \times M \times 56,1}{W} \quad (3.2)$$

Onde A é o volume em mililitros da solução de KOH no ponto de inflexão mais próximo do tampão pH 10, ou, no caso da falta do ponto de inflexão, do próprio ponto do tampão pH 10; B é o volume em mililitros correspondente ao parâmetro A, para o ensaio em branco; M é a concentração molar da solução alcoólica de KOH e W é a massa da amostra em gramas.

O equipamento empregado foi programado de modo a fornecer diretamente o valor do IAT. Os óleos reais e sintéticos e as amostras dos ensaios de adsorção foram analisadas da mesma forma.

2.4 Caracterização dos adsorventes

Os adsorventes alumina ativada e argila foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TGA), fluorescência de raios-x (FRX), difração de raios-X (DRX) e dessorção a temperatura programada (TPD). Foram feitas ainda análises de superfície pelo método BET dos dois adsorventes citados anteriormente. A análise superficial da resina foi fornecida pelo fabricante. De acordo com o fabricante, a temperatura máxima de operação da resina de troca iônica é de 100°C, por isso só análises feitas até esta temperatura foram usadas para a caracterização deste material. A resina também foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

2.4.1 Análises termogravimétricas

O objetivo dos experimentos termogravimétricos (TGA) foi verificar a existência de substâncias previamente adsorvidas e que poderiam interferir nos processos de remoção dos ácidos naftênicos. Assim, as amostras foram ensaiadas em um TGA Q50 V6.4 Build 193 (Laboratório de Instrumentos do Instituto de Química – UERJ), sendo o aquecimento realizado de 50 °C até a temperatura máxima permitida pelo equipamento (950 °C) a uma taxa de 10 °C/min, usando nitrogênio como carreador (100 mL/min). Com base nos resultados de TGA, determinou-se a temperatura de tratamento térmico dos adsorventes, conforme apresentado posteriormente (seção 5.2.1).

2.4.2 Análises morfológicas

As análises morfológicas foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) JEOL JSM 6460LD. As amostras de argila e alumina (com e sem tratamento térmico) foram recobertas com uma fina camada de ouro e coladas com fita condutora no suporte. A análise da resina foi realizada num microscópio LE01450, sendo analisada apenas após tratamento térmico para remoção da água, descrito na seção 3.5, a fim de não danificar o equipamento, utilizando o mesmo processo de recobrimento. As análises foram realizadas em alto vácuo, sendo as amostras observadas em modo de elétrons retroespalhados e elétrons secundários, usando tensões de 15kV e 20kV, dependendo do material observado. As análises foram realizadas pelo Laboratório de Microscopia Eletrônica do Programa de Engenharia de Materiais e Metalurgia da COPPE – UFRJ e do Instituto de Biologia da UERJ.

2.4.3 Análises químicas e estruturais

A análise de FRX da argila foi realizada no Instituto Nacional de Tecnologia (INT), e na determinação dos elementos foi utilizado o espectrômetro de fluorescência de raios X (FRX) Philips PW 2400 com alvo de ródio (Rh) e software SuperQ/Quantitative PW2450 Version 2.1D (Philips). As amostras foram fundidas com tetraborato de lítio, diluição 1:5 e os

resultados foram obtidos através do método da varredura semi-quantitativa. A análise química da alumina foi fornecida pelo fabricante.

Para determinar as fases cristalinas presentes nos adsorventes, foi utilizada a análise por difração de raios X (DRX). A análise de DRX da alumina foi realizada no CENPES-PETROBRAS. O difratograma de raios X da amostra, obtido pelo método do pó (amostra seca a 120°/12h) foi obtido em equipamento PHILIPS PW-1710, com anodo de Cu e monocristal de grafite. A medida foi realizada na radiação $K\alpha$ do Cu, em faixa de 2 a 70° e velocidade de varredura de 4°/min

A análise da argila foi feita em um Miniflex Rigaku com tubo de cobre ($K\alpha$ do Cu), pelo método do pó (*in natura*), com varredura 2θ entre na faixa de 5 a 70°, e velocidade de varredura de 0,04°/segundo. Esta análise foi feita pelo DCAP/LACAT do Instituto Nacional de Tecnologia. A interpretação qualitativa do espectro foi efetuada por comparação com dados da literatura.

2.4.4 Análises de superfície

As análises de caracterização textural foram realizadas no CENPES-PETROBRAS. A caracterização textural dos adsorventes incluiu a determinação da área específica, da área de microporos, do volume e do diâmetro médio de poros (método BJH).

Esses parâmetros foram determinados por adsorção-dessorção de nitrogênio à temperatura do nitrogênio líquido (77 K), em um equipamento ASAP 2400 da Micromeritics. As amostras foram submetidas à degasagem sob vácuo (50 mtorr), a temperatura de 300 °C por uma hora. A área específica foi calculada utilizando-se o formalismo desenvolvido por Brunauer, Emmet e Teller (BET).

2.4.5 Análises de acidez/basicidade

As análises de dessorção a temperatura programada (TPD), utilizando amônia (NH_3 - 2,91 %mol) e dióxido de carbono (CO_2 - 4,79 %mol), foram empregadas para a quantificação

dos sítios de adsorção de natureza ácida e básica, respectivamente. Todas as análises foram realizadas usando hélio como gás carreador (30 mL/min).

A amostra foi pulverizada e selecionada por tamanho com peneiras 30 e 40 mesh. 0,2g foram pesados e acondicionados em reator tubular de quartzo.

O pré-tratamento para todos os testes consistiu em elevar a temperatura a 500°C a 10°C/min, mantendo a temperatura neste patamar por 1h, e o adsorvente sob corrente de hélio constante. Depois, o reator foi resfriado a temperatura ambiente, mantendo a corrente de hélio.

Para a TPD de CO₂, realizou-se uma adsorção a 50°C, seguida por uma dessorção à mesma temperatura. O procedimento foi repetido, sendo a temperatura elevada com a aplicação de uma rampa de 50°C a 400°C, a uma taxa de 5°C/min, seguindo os procedimentos descritos por Ivanov *et al.* (1995). Nos ensaios de TPD de NH₃, fez-se uma adsorção a 150°C, seguida por uma dessorção à mesma temperatura. O procedimento foi repetido e então se elevou a temperatura, aplicando uma rampa de 150°C a 500°C, a uma taxa de 10°C/min (SILVA JUNIOR, 2007).

Em função das temperaturas do TPD tanto de amônia quanto de dióxido de carbono serem superiores à temperatura de operação da resina de troca iônica (100°C), não foi possível realizar os ensaios de dessorção a temperatura programada com este material.

2.5 Tratamento térmico dos adsorventes

Em função dos resultados das análises termogravimétricas (seção 5.2.1), antes dos ensaios de adsorção, os adsorventes foram submetidos a um tratamento térmico para remover substâncias que pudessem estar adsorvidas em sua superfície, e com isso comprometer a adsorção dos ácidos em estudo. O tratamento, tanto da argila quanto da alumina, consistiu no aquecimento do material em estufa a 150°C, inicialmente por 4h e, posteriormente por 1h apenas, pois foi constatado experimentalmente que não havia alteração de massa nas 3 horas subseqüentes.

Em função da temperatura máxima suportada pela resina (100°C), o tratamento térmico efetuado com este material foi diferente dos outros. Inicialmente uma amostra de 5 g foi aquecida em balança de umidade (Marte Modelo ID 200) por temperaturas que variaram

de 60 a 100°C por um período de 15 minutos, sendo as respectivas massas pesadas. De acordo com os resultados, o tratamento foi realizado a 80°C em estufa, temperatura considerada ótima para secagem sem degradação da resina, por um período de 1h, a fim de que a secagem completa fosse obtida.

2.6 Cinéticas de adsorção

Os procedimentos para a obtenção das curvas de cinética de adsorção foram realizados de maneira similar para todos os adsorventes. Em cada ensaio, a amostra foi adicionada em seis recipientes de 500 mL e, simultaneamente, foram adicionadas quantidades de adsorvente suficientes para manter a mesma relação mássica óleo/adsorvente em todos os recipientes. Os frascos foram colocados na mesa agitadora (Tecnal modelo TE-42), mantendo-se a velocidade de agitação em 200 rpm e a temperatura ambiente ($27,8 \pm 0,3^\circ\text{C}$). Nos intervalos de tempos determinados, um frasco era retirado e o conteúdo líquido separado por decantação em centrífuga (Fanem Centrífuga Excelsa II Modelo 206BL) a 4000 rpm por 5 minutos. O sólido era descartado em frascos apropriados e o líquido analisado pelo método de determinação de IAT descrito no item 3.3.3.

Com o Óleo 1, os ensaios foram realizados variando-se a relação mássica óleo/adsorvente (2:1 e 1:1) e efetuando-se ou não o tratamento térmico. Os ensaios com argila e alumina ativada tiveram duração de 12h, sendo retiradas alíquotas a cada 2h. Em função da quantidade de óleo disponível, não foram feitos testes com a resina de troca iônica.

Todos os demais ensaios foram realizados com tratamento térmico prévio dos adsorventes. Com a amostra Óleo 2, os ensaios foram efetuados, com os adsorventes argila e alumina ativada, usando as relações mássicas óleo/adsorvente 2:1 e 10:1, a fim de verificar variações no tempo de equilíbrio. Devido a limitações na disponibilidade de material, com a resina o ensaio 10:1 não foi feito. Com as demais amostras, apenas os ensaios 2:1 foram realizados.

Os tempos de amostragem de cada adsorvente com as respectivas cargas estão resumidos na Tabela 3.2. Os tempos variam, pois o equilíbrio em cada sistema é diferente, de modo que para acompanhar melhor a cinética de cada sistema foram escolhidos tempos de amostragem diferentes para cada caso.

Os ensaios com a resina de troca iônica e os óleos sintéticos não foram feitos por limitações de material.

Tabela 3.2. Tempos de Amostragem das Cinéticas de Adsorção

| | Alumina Ativada | Argila | Resina de Troca Iônica |
|-----------------------|---|---|---|
| Óleo 1 | 2h / 4h / 6h / 8h / 10h / 12h | 2h / 4h / 6h / 8h / 10h / 12h | - |
| Óleo 2 / Óleo 3 | 30min / 1h / 90min / 2h / 4h / 6h | 2h / 4h / 6h / 8h / 10h / 12h | 5 min / 15 min / 30 min 1h / 90 min / 2h |
| CM A1 / CM A2 / CM A3 | 1min / 5min / 10min / 15min / 30 min / 60min | 1min / 5min / 10min / 15min / 30 min / 60min | - |

2.7 Isotermas de adsorção

Os procedimentos para obtenção das isotermas de adsorção foram realizados de maneira similar para todos os adsorventes. Em cada ensaio, a amostra foi adicionada em recipientes de 500mL. Foram adicionadas as quantidades de adsorvente apropriadas para a construção da isoterma (variação na razão óleo/adsorvente) mantendo-se a velocidade de agitação em 200 rpm na mesa agitadora Tecnal modelo TE-420 e a temperatura ambiente ($27,8 \pm 0,3^{\circ}\text{C}$). Ao final do tempo de equilíbrio os recipientes foram retirados e o conteúdo foi separado por decantação em centrífuga (Fanem Centrífuga Excelsa II Modelo 206BL) a 4000 rpm por 5 minutos. O sólido foi descartado e o líquido foi analisado pelo método de determinação de IAT descrito no item 3.3.3.

As relações óleo/adsorvente (O/A) foram variadas de 1 a 80 e os tempos de equilíbrio (t_{eq}) determinados pelas cinéticas, usados nos ensaios de adsorção encontram-se resumidos na Tabela 3.3.

Tabela 3.3. Tempo de Equilíbrio das Isotermas

| | Alumina Ativada | Argila | Resina de Troca Iônica |
|-----------------------|------------------------|---------------|-------------------------------|
| Óleo 1 | 12h | 12h | - |
| Óleo 2 / Óleo 3 | 4h | 10h | 2h |
| CM A1 / CM A2 / CM A3 | 1h | 1h | - |

2.8 Ensaios de corrosão em aço-carbono

O corpo de prova de aço carbono AISI 1022 (área total exposta de $9,8 \text{ cm}^2$) foi lixado com lixas d'água de granulometria variando entre 100 e 600 (NORTON), sequencialmente, em ângulos de 90° entre uma lixa e outra. Se, após o polimento, o corpo de prova não fosse utilizado imediatamente para teste, o mesmo era mantido em dessecador contendo sílica-gel para evitar qualquer corrosão por exposição ao ar úmido.

Para remover a gordura do manuseio do corpo de prova, imergiu-se o mesmo em solução desengordurante (lauril sulfato de sódio [LsNa 0,5 g/L] e hidróxido de sódio PA [NaOH 40 g/L] (VETEC) em água destilada) a 80°C por 10 minutos antes do teste. Em seguida foi enxaguado com água destilada e seco em papel toalha para remover os resíduos da solução.

O corpo de prova era imediatamente pesado em balança analítica (Sartorius BL 210 S) e acondicionado em balão de fundo redondo ($V = 250\text{mL}$) com duas saídas. Para auxiliar no controle da temperatura, um termômetro (APEX) era colocado na saída lateral. A amostra de óleo ($V = 50\text{mL}$) era colocada no balão com o auxílio de um funil, cobrindo todo o corpo de prova, e, em seguida, um condensador (com água circulando) era fixado na saída superior do balão para reduzir a perda de óleo e componentes durante o processo. Todo o sistema (Figura 3.1) descrito era montado sobre uma manta de aquecimento, com termostato, mantendo-o a temperatura de 240°C por 3 horas, com a temperatura sendo monitorada a cada 20 minutos. Este sistema foi baseado no trabalho de Turnbull et al, 1998.

Após as três horas, o sistema era resfriado e desmontado, sendo o corpo de prova lavado com água destilada e submerso em solução de Clark (cloreto de estanho [SnCl_2 5g] (RIEDEL DE HAENAG), óxido de antimônio [Sb_2O_3 5g] e ácido clorídrico concentrado [$\text{HCl}_{(\text{conc})}$ 100 mL] (VETEC)) por 4 minutos para decapagem de qualquer produto de corrosão em sua superfície. O corpo de prova era novamente lavado com água e seco com papel toalha, para ser novamente pesado.

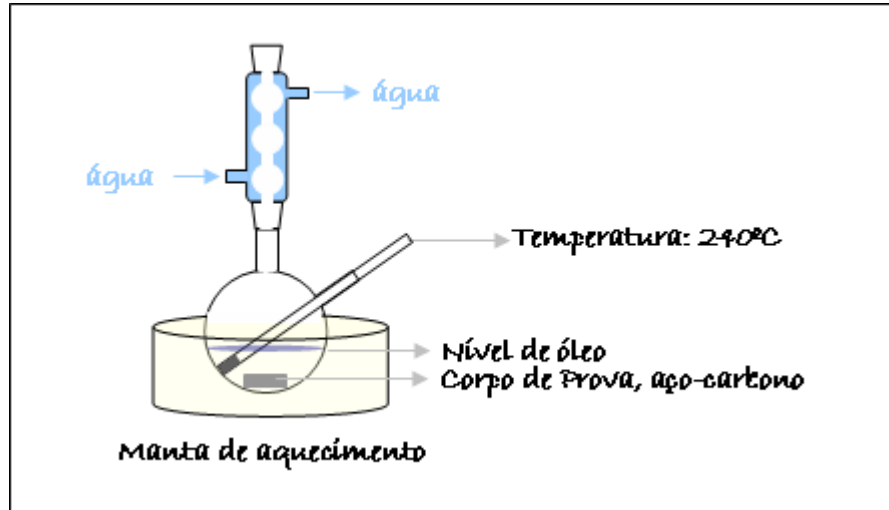


Figura 3.1. Esquema do sistema usado para os ensaios de corrosão de ácidos naftênicos em aço-carbono.

A taxa de corrosão foi calculada pela Equação (3.2), onde $(m_i - m_f)$ é a perda de massa, A é a área total exposta, ρ é a densidade do metal e t o tempo de ensaio. O número 8760 corresponde a conversão de horas para ano.

$$\text{Taxa de corrosão} = \frac{(m_i - m_f)8760}{A\rho t} \quad (3.2)$$

Este procedimento foi realizado com todas as amostras originais (reais e sintéticas) e com algumas amostras selecionadas geradas nos processos de adsorção.

3 MODELAGEM MATEMÁTICA

As amostras reais estudadas apresentam uma composição complexa de ácidos naftênicos que, a rigor deveriam ser tratados como uma mistura multicomponente. Porém, para efeito de simplificação dos cálculos e por falta de uma determinação e quantificação acurada dos componentes individuais presentes nas cargas, considerou-se que os ácidos naftênicos presentes nas amostras reais fossem representados por apenas um componente, de massa molar equivalente à massa molar de uma mistura comercial de ácidos naftênicos (255 g/mol).

3.1 Modelagem da isoterma de adsorção

Em função dos resultados obtidos com os ensaios de equilíbrio, apresentados no capítulo 5, foram escolhidos dois modelos físicos para determinar os parâmetros das isotermas de adsorção: Isotherma de Langmuir e Isotherma BET.

A Isotherma de Langmuir supõe uma adsorção localizada, em monocamada, onde cada sítio pode ser ocupado apenas por uma molécula. Neste modelo assume-se que todos os sítios são equivalentes energeticamente e não existe interação entre as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos. Assim, a quantidade de adsorvato adsorvida por massa de adsorvente (q [g/kg]) é dada pela Equação (4.1) (RUTHVEN, 1984).

$$q = q_s \frac{KC}{1 + KC} \quad (4.1)$$

onde q_s é a constante que representa a cobertura de adsorvato em uma monocamada, ou seja, a máxima adsorção possível, K é a constante de equilíbrio, relacionada com a energia livre de adsorção, que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o soluto e C é a concentração de adsorvato no óleo (g/L).

O modelo BET assume que as moléculas são adsorvidas em camadas sobrepostas, onde a primeira camada adsorve de acordo com o modelo de Langmuir. As camadas seguintes adsorvem sobre uma camada de moléculas do adsorvato e, assim, a interação passa a ser apenas entre as moléculas. A isoterma é dada pela Equação (4.2) (GUBERNACK et al., 2003).

$$q = q_s \frac{K_1 C}{(1 - K_a C)(1 - K_a C + K_1 C)} \quad (4.2)$$

onde q , q_s e C têm os mesmos significados da isoterma de Langmuir, K_1 é a constante relacionada com a interação do soluto com a superfície (primeira camada) e K_a é a constante relacionada com a interação do soluto nas camadas subseqüentes.

A modelagem foi feita com auxílio do programa Microsoft® Office Excel 2003. Foi necessário adequar as variáveis para fazer o ajuste dos parâmetros, visto que havia disponível apenas a concentração do soluto no óleo sob a forma de IAT. A concentração C , em g/L, foi calculada de forma semelhante à usada para calcular a massa de ácido das cargas sintéticas, apenas multiplicando a Equação (3.1) por $1000 \times V_{Amostra}$, gerando a Equação (4.3) resultante.

$$C = IAT \frac{MM_{AN}}{MM_{KOH}} \rho_{Amostra} \quad (4.3)$$

A concentração do soluto no sólido (q , em g/kg) foi calculada pelo balanço de massa, de acordo com a Equação (4.4).

$$q = \frac{(C_0 - C)R_{OA}}{\rho_{Amostra}} \quad (4.4)$$

onde C_0 é a concentração inicial (antes da adsorção) de soluto no líquido (g/L) e R_{OA} é a razão mássica entre o óleo e o adsorvente.

Os parâmetros foram ajustados pelo método dos mínimos quadrados, onde a função objetivo a ser minimizada foi dada pela Equação (4.5).

$$FO = \sum_{i=1}^n (q_{\text{exp}_i} - q_{\text{calc}_i})^2 \quad (4.5)$$

onde q_{exp} são os dados experimentais, calculados pelo balanço de massa (Equação 4.4) e q_{calc} foi calculado pelas isothermas (Equações 4.1 e 4.2), para o mesmo valor de C .

Os parâmetros foram determinados pela minimização da função objetivo com a ferramenta SOLVER, que usa o código de otimização não linear de gradiente reduzido genérico (GRG2), desenvolvido por Leon Lasdon, da Universidade do Texas em Austin e Allan Waren, da Universidade Estadual de Cleveland. Os problemas lineares e de inteiros usam o método simplex com limites sobre as variáveis e o método de desvio e limite, implementado por John Watson e Dan Fylstra, da Frontline Systems, Inc (MICROSOFT, 2003).

3.2 Modelagem da cinética de adsorção

Na modelagem da cinética, também foram utilizadas as Equações (4.3) e (4.4) para calcular as concentrações experimentais no líquido e no sólido, respectivamente.

O modelo mais simples de cinética considera apenas uma constante global de transferência de massa da fase *bulk* para o sólido, sem discriminar os efeitos difusivos nos macro e microporos, à semelhança do modelo desenvolvido por Silva Junior *et al.* (2005). Duas equações diferenciais de balanço de massa dos ácidos naftênicos foram desenvolvidas, uma para o sólido, outra para o óleo. A Equação (4.6) mostra o balanço de massa para a fase líquida.

$$\frac{dm_{AN,O}}{dt} = -A_s k_C (C - C_E) \quad (4.6)$$

onde $m_{AN,O}$ é a massa de ácidos naftênicos no óleo (g), A_s é área superficial do adsorvente (m^2), k_C é o coeficiente de transporte ($L/(s.m^2)$) e C e C_E são as concentrações de ácidos naftênicos (g/L) na fase *bulk* e próximo à superfície do adsorvente (no equilíbrio), respectivamente.

A área superficial pode ser substituída pelo produto entre a área específica (a_{esp} em m^2/g) e a massa do adsorvente (m_{ADS} em g), conforme apresentado pela Equação (4.7).

$$\frac{dm_{AN,O}}{dt} = -a_{esp} m_{ADS} k_C (C - C_E) \quad (4.7)$$

Se dividirmos a equação pelo volume da amostra ($V_{Amostra}$, em mL), obteremos a Equação (4.8).

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{a_{esp} m_{ADS} k_C}{V_{Amostra}} (C - C_E) \quad (4.8)$$

Substituindo $V_{Amostra}$ por $\frac{m_O}{\rho_{Amostra}}$ e considerando que R_{OA} é a razão mássica entre o óleo e o adsorvente, teremos a equação final do balanço no líquido (Equação (4.9))

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{a_{esp} \rho_{Amostra} k_C}{R_{OA}} (C - C_E) \quad (4.9)$$

A Equação (4.10) apresenta o balanço de massa para a fase sólida:

$$\frac{dm_{AN,A}}{dt} = A k_C (C - C_E) \quad (4.10)$$

onde $m_{AN,A}$ é a massa de ácidos naftênicos no adsorvente.

Substituindo A por $a_{esp} \cdot m_{ADS}$ e dividindo a equação por m_{ADS} , obteremos a forma final da equação do balanço no sólido (Equação (4.11)).

$$\frac{dq}{dt} = a_{esp} k_C (C - C_E) \quad (4.11)$$

onde q é a concentração do soluto no adsorvente (g/kg).

Realizou-se uma integração numérica das duas equações de balanço de massa (Equação (4.9) e Equação (4.11)) e o coeficiente de transporte foi estimado pelo método dos mínimos quadrados, resultando na função objetivo dada pela Equação (4.12).

$$FO = \sum_{i=1}^n (C_{exp_i} - C_{calc_i})^2 + \sum_{i=1}^n (q_{exp_i} - q_{calc_i})^2 \quad (4.12)$$

Onde C_{exp} e q_{exp} são dados experimentais, calculados pelas Equações (4.3) e (4.4), respectivamente, enquanto C_{calc} e q_{calc} foram obtidos pela integração numérica das Equações (4.9) e (4.11), respectivamente.

Aplicando a integração numérica à Equação (4.9), obtemos a Equação (4.13).

$$\frac{C_{t+\Delta t} - C_t}{t + \Delta t - t} = -\frac{a_{esp} \rho_{Amostra} k_C}{R_{OA}} (C_t - C_{E(t)}) \quad (4.13)$$

Rearranjando fica (Equação (4.14)):

$$C_{t+\Delta t} = C_t - \frac{a_{esp} \rho_{Amostra} k_C}{R_{OA}} (C_t - C_{E(t)}) \Delta t \quad (4.14)$$

Da mesma forma, para a Equação (4.11), a forma final é aquela apresentada na Equação (4.15):

$$q_{t+\Delta t} = q_t + a_{esp} k_c (C - C_{E(t)}) \Delta t \quad (4.15)$$

A concentração de equilíbrio ($C_E(t)$) foi calculada ponto a ponto usando os parâmetros de equilíbrio de BET, pois foi o melhor ajuste, como será verificado na seção 5.5.1. A determinação do parâmetro k_c foi feita pela minimização da função objetivo utilizando o método de Newton.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta os resultados da caracterização das amostras e adsorventes (seções 5.1 e 5.2 respectivamente), necessários para entender o fenômeno da adsorção nas condições estudadas, bem como os resultados das cinéticas e isotermas de adsorção (seções 5.3 e 5.4, respectivamente), necessários para definir que adsorventes estão aptos para o processo da adsorção. Estes resultados são apresentados já com as curvas modeladas conforme descrito no capítulo anterior (capítulo 4), embora os resultados da modelagem sejam discutidos posteriormente, ainda neste capítulo (seção 5.5). Finalizando, serão apresentados os resultados dos ensaios de corrosão (seção 5.6).

4.1 Caracterização dos óleos

Para conhecer melhor os óleos reais foram realizadas análises físico-químicas de modo a determinar suas principais propriedades. As mesmas análises foram efetuadas com o óleo mineral puro que serviu de base para as amostras sintéticas. A viscosidade cinemática e a massa específica são necessárias para caracterizá-las fluido-mecanicamente. Os teores de enxofre e nitrogênio são importantes para avaliar a quantidade de contaminantes presentes que concorrem com a adsorção dos compostos estudados. No entanto, o principal parâmetro neste estudo é o IAT, já que é a análise usada para estimar a quantificação dos compostos estudados. É válido ressaltar que os compostos não foram isolados e analisados individualmente, mas sim como parte da própria carga estudada. A Tabela 5.1 apresenta os resultados da caracterização das cargas utilizadas neste trabalho. Também é importante ressaltar que o IAT contempla não apenas os ácidos naftênicos, mas também todos os compostos que possuem alguma acidez mensurável dentro do limite de quantificação da técnica.

O Óleo 1 é mais pesado e possui uma viscosidade mais elevada que os demais, por se tratar de um derivado mais pesado do petróleo. O óleo mineral (viscosidade cinemática a 40°C - 16,2 cSt, massa específica - 0,85 g/L) que foi usado para simular as cargas modelo possui propriedades intermediárias ao Óleo 1 em relação aos Óleos 2 e 3. Estes, por sua vez,

apresentam um comportamento inesperado, pois, embora o Óleo 3 seja mais pesado que o 2, é menos viscoso. Esta característica pode ser comprovada visualmente, de forma que se pode desconfiar que os dados fornecidos a respeito da origem dos óleos possam ser questionáveis. Além disso, o Óleo 3 possui odor mais forte que o 2, podendo conter mais voláteis, de forma que talvez ele possa ser mais leve que o outro.

Tabela 5.1. Caracterização das Cargas

| | Óleo 1 | Óleo 2 | Óleo 3 |
|-----------------------------------|-------------|-------------|-------------|
| Viscosidade Cinemática 40°C (cSt) | 36,2 | 6,7 | 2,2 |
| Massa Específica (g/L) | 0,9030 | 0,8750 | 0,8850 |
| Teor de Enxofre (% m/m) | 0,38 | 0,34 | 0,47 |
| Teor de Nitrogênio (% m/m) | 0,12 | 0,07 | 0,07 |
| IAT (mg KOH/g amostra) | 1,17 ± 0,07 | 0,86 ± 0,04 | 1,04 ± 0,01 |

Todos o óleos apresentam um IAT abaixo do considerado corrosivo para uma fração de petróleo, considerando-se que um óleo bruto com IAT acima de 0,5 mg KOH/g amostra e um derivado com IAT acima de 1,5 mg KOH/g amostra são considerados ácido e corrosivo (Kane e Cayard, 1999). Os três valores de IAT estão bem próximos e a média entre eles é de 1,0 mg KOH/g amostra, de modo que este valor foi o adotado para as amostras sintéticas, a fim de se poder comparar os resultados das 6 amostras usadas no estudo. O óleo mineral usado apresentou IAT abaixo do limite de quantificação, de modo que o IAT presente nos óleos sintéticos é devido apenas aos ácidos adicionados ao óleo.

As três amostras reais apresentaram teores elevados de enxofre e nitrogênio, porém os teores não foram proporcionais. O Óleo 3 foi o que apresentou o mais alto teor de enxofre. O mais alto teor de nitrogênio apresentado foi o do Óleo 1, bem acima do apresentado pelos outros óleos. Ambos os elementos podem ser removidos pelos adsorventes estudados e concorrer com os ácidos naftênicos pelos sítios de adsorção (SILVA JUNIOR, 2007; HERNÁNDEZ-MALDONADO *et al.*, 2004)

4.2 Caracterização dos adsorventes

Os adsorventes foram caracterizados química e estruturalmente. A análise termogravimétrica visou encontrar a condição ótima para a preparação dos adsorventes para os ensaios de adsorção. As análises química, morfológica, de superfície e de acidez/basicidade

foram feitas para caracterizar a natureza do adsorvente e assim entender os fenômenos existentes no processo de adsorção.

4.2.1 Análises termogravimétricas

Conforme visto anteriormente, na seção 3.4.1, as análises de TGA dos adsorventes foram feitas para verificar a existência de compostos voláteis adsorvidos que poderiam impedir a adsorção dos ácidos naftênicos. Os diagramas são apresentados nas Figuras 5.1 e 5.2.

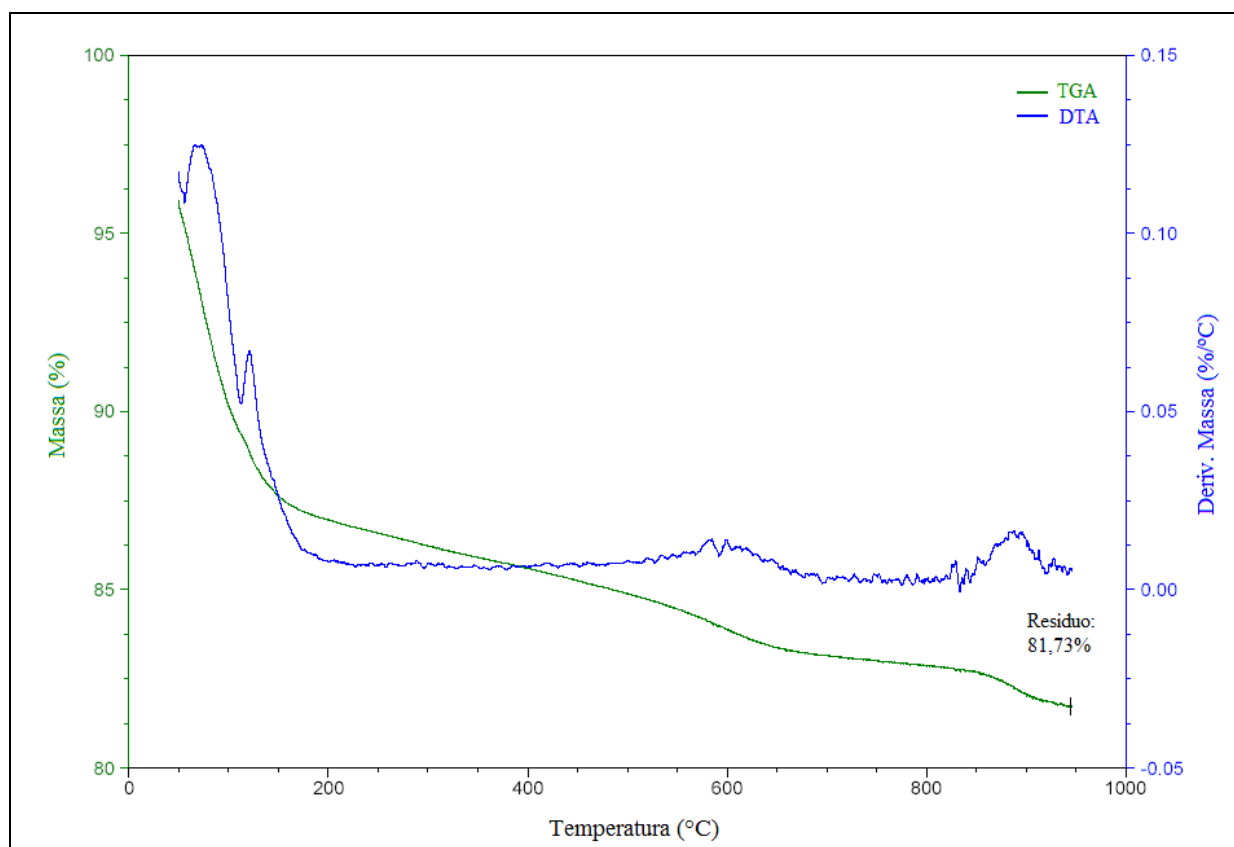


Figura 5.1. TGA da argila

Tanto a alumina quanto a argila apresentam uma acentuada perda de massa até cerca de 150°C, o que se deve, provavelmente, em sua maioria, à perda de água adsorvida. A seguir, estes adsorventes apresentam uma perda de massa mais suave, que pode ser explicada pela perda de água da estrutura do material.

Pelo aquecimento em temperaturas de 100 a 150°C, as argilas perdem água adsorvida superficialmente. Aquecendo a temperaturas da ordem de 400 a 700°C, as hidroxilas presentes no retículo cristalino dos argilominerais são eliminadas irreversivelmente na forma de água. A temperatura exata de desidratação e a energia necessária para a eliminação dessa água constituem características específicas de cada argilomineral, bem como a reação de desidroxilação obedece a uma cinética definida para cada tipo de argilomineral (BRINDLEY & NAKABIRA, 1957 apud BARAUNA, 2006).

Após a perda de hidroxilas, a estrutura cristalina das esmectitas é preservada até 800°C, no caso das esmectitas dioctaédricas; a perda de hidroxilas nas esmectitas trioctaédricas destrói a estrutura cristalina. Acima de 800°C, o retículo cristalino é destruído e a seguir (~930°C) ocorre a formação de quartzo alfa, beta ou de mulita, dependendo da natureza da esmectita. Entre 1400 e 1500°C, ocorre a fusão completa (SOUZA SANTOS, 1992 apud BARAUNA, 2006).

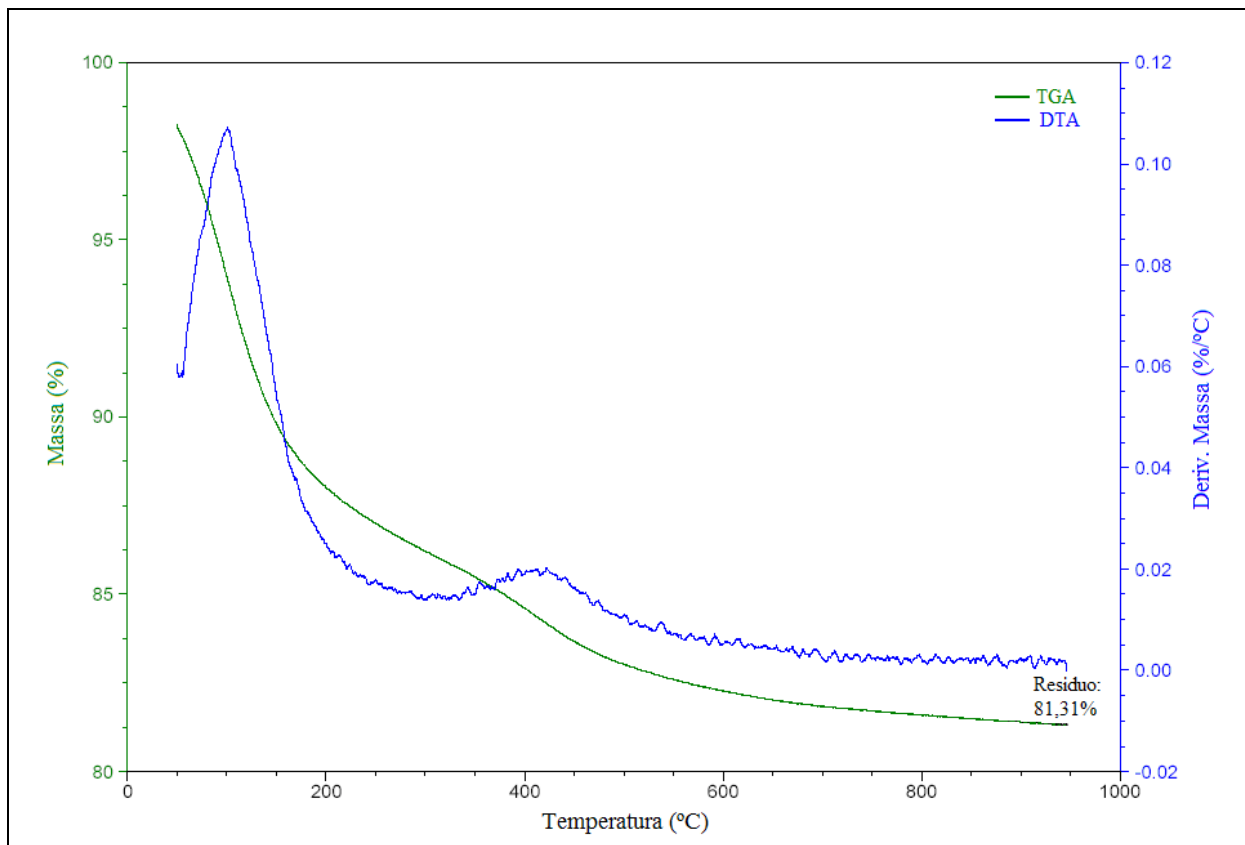


Figura 5.2. TGA da alumina ativada

A alumina é um material muito higroscópico, sendo largamente utilizado como dessecante. À umidade de até 50%, a alumina pode adsorver até cerca de 20% de sua massa. Aquecendo a alumina até 250°C, pode-se remover por várias vezes a água adsorvida sem prejudicar a estrutura do material (PEARSON, 1995). Contudo, Rinaldi *et al.* (2006) mostraram recentemente que a perda de massa associada a faixa de temperatura entre 200 e 500°C não está ligada apenas ao processo de água quimissorvida não dissociada, mas também a mudanças estruturais nestes materiais, pois a hidratação da alumina pode levar à formação da bayerita, $\beta\text{-Al(OH)}_3$ e boemita, $\gamma\text{-AlO(OH)}$. Desse modo, optou-se por tratar-se termicamente os materiais em temperaturas abaixo de 200°C.

Como não se realizou o TGA da resina de troca iônica, por limitações térmicas, o pré-tratamento foi determinado por um estudo qualitativo de secagem em balança de determinação de umidade. Os resultados mostraram que quanto maior a temperatura (60, 80, 100°C), maior a perda de massa (20,8, 31,8, 43,8%, respectivamente). Porém, como a temperatura limite de operação da resina era de 100°C, optou-se por usar 80°C, pois a partir dessa temperatura já não mais se observava a aparência umedecida do material recém-recebido. Além disso, deste modo seria possível garantir que não haveria decomposição térmica do material.

4.2.2 Análises morfológicas

A fim de caracterizar a microestrutura dos adsorventes e verificar se alguma alteração poderia ser observada em função do tratamento térmico efetuado, análises morfológicas utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas. Os resultados destas análises encontram-se nas Figuras 5.3 a 5.5. É válido ressaltar que as análises com a resina foram efetuadas somente após o tratamento térmico, conforme já verificado na seção 3.4.2.

Morfologias bastante distintas entre a argila e a alumina ativada foram observadas. A superfície da alumina é mais regular e homogênea, com estruturas granulares, enquanto que a argila apresenta-se na forma lamelar. O tratamento térmico empregado previamente aos adsorventes não pareceu modificar suas morfologias significativamente (Figura 5.3 e 5.4).

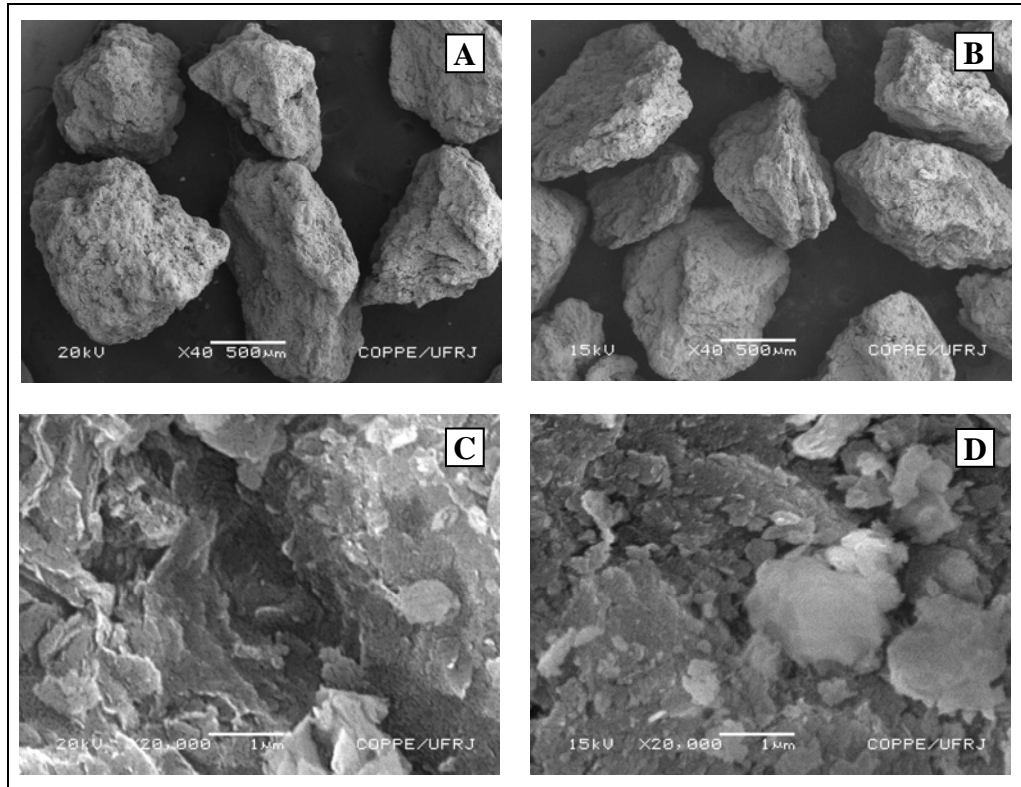


Figura 5.3. MEV da argila: (a) partículas e (c) detalhes da microestrutura (sem tratamento térmico) e (b) partículas e (d) detalhes da microestrutura (com tratamento térmico).

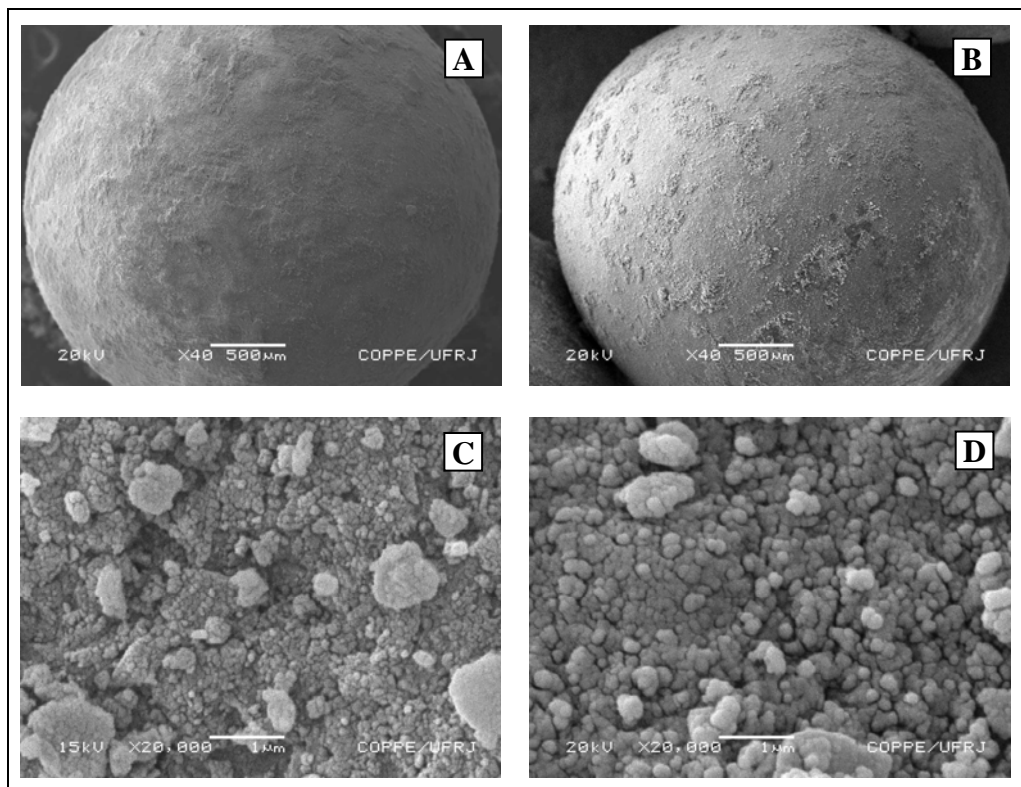


Figura 5.4. MEV da alumina ativada: (a) partículas e (c) detalhes da microestrutura (sem tratamento térmico) e (b) partículas e (d) detalhes da microestrutura (com tratamento térmico).

A topografia irregular e em camadas da argila (Figura 5.3c) tornou-se menos compacta no caso da amostra termicamente tratada (Figura 5.3d). Para a alumina ativada (Figura 5.4c), observam-se aglomerados pertencentes à camada mais externa e grãos de menor tamanho na superfície interna. Um crescimento no tamanho dos grãos internos foi verificado após o tratamento térmico, aparentando maior porosidade entre os grãos (Figura 5.4d). Isso pode indicar uma alteração na estrutura por perda de água estrutural.

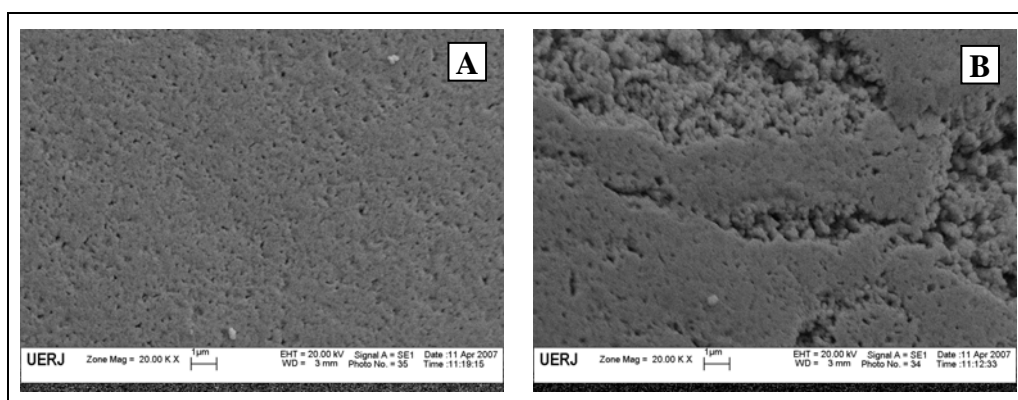


Figura 5.5. MEV da resina de troca iônica: (a) superfície e (b) detalhes da microestrutura interna.

A resina de troca iônica apresentou uma forma esférica, ficando extremamente carregada durante a análise no MEV. Com maior aumento, mostrou uma superfície lisa, extremamente porosa (Figura 5.5a). Internamente aparenta apresentar-se ainda mais porosa, como pode ser visto na Figura 5.5b.

4.2.3 Análises químicas e estruturais

A Tabela 5.2 apresenta a composição química da argila e alumina ativada estudadas.

Tabela 5.2. Composição Química dos Adsorventes (% m/m)

| | Fe ₂ O ₃ | Mn ₂ O ₃ | TiO ₂ | CaO | K ₂ O | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | P ₂ O ₅ | MgO | Na ₂ O | LOI |
|------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------|------------------|--------------------------------|------------------|-------------------------------|------|-------------------|-----|
| Argila ^a | 1,78 | 0,04 | 0,22 | 1,55 | 0,55 | 12,22 | 54,75 | 0,01 | 4,62 | 0,22 | - |
| Alumina ativada ^b | 0,02 | - | - | - | - | 95,1 | 0,02 | - | - | 0,3 | 4,5 |

^a Determinado por FRX

^b Fornecido pelo fabricante

Os dados referentes à composição da alumina ativada indicam que o material é essencialmente alumina, com traços de sílica e óxido férrico. Por outro lado, como o fabricante não forneceu a composição química da argila utilizada, esta teve que ser quantificada. A composição química das argilas varia muito, dependendo da sua fonte. A argila usada neste trabalho é uma argila ácida, o que se faz supor que sua precursora seja uma bentonita cálcica, ou seja, que seu argilomineral predominante seja a montmorilonita, com cátion intercambiável sendo predominantemente o Ca^{2+} , pois conforme foi visto na seção 2.5.2.5, estas são geralmente as argilas usadas para este tipo de tratamento. De acordo com Sun Kou et al. (2004), esses minerais possuem predominantemente sílica (de 47,9 a 51,2% m/m) e alumina (de 20,0 a 27,1% m/m) com outros óxidos em menor quantidade, destacando-se o de magnésio (de 2,1 a 6,6% m/m). Os valores encontrados na determinação ficaram bem próximos aos valores indicados pelos autores, com a exceção do valor da alumina. A argila estudada apresentou um valor um pouco menor, indicando que parte da estrutura octaédrica de alumina da argila pode ter sido dissolvida pelo tratamento ácido.

Os resultados de DRX para a argila e a alumina ativada são mostrados nas Figuras 5.6 e 5.7. Observa-se que a argila apresenta picos de montmorilonita (M) e quartzo (Q), confirmando os resultados da análise química (GOMES, 1988). A alumina ativada apresenta picos da boemita ($\gamma\text{-AlO(OH)}$) e da bayerita ($\beta\text{-Al(OH)}_3$), mostrando-se hidratada.

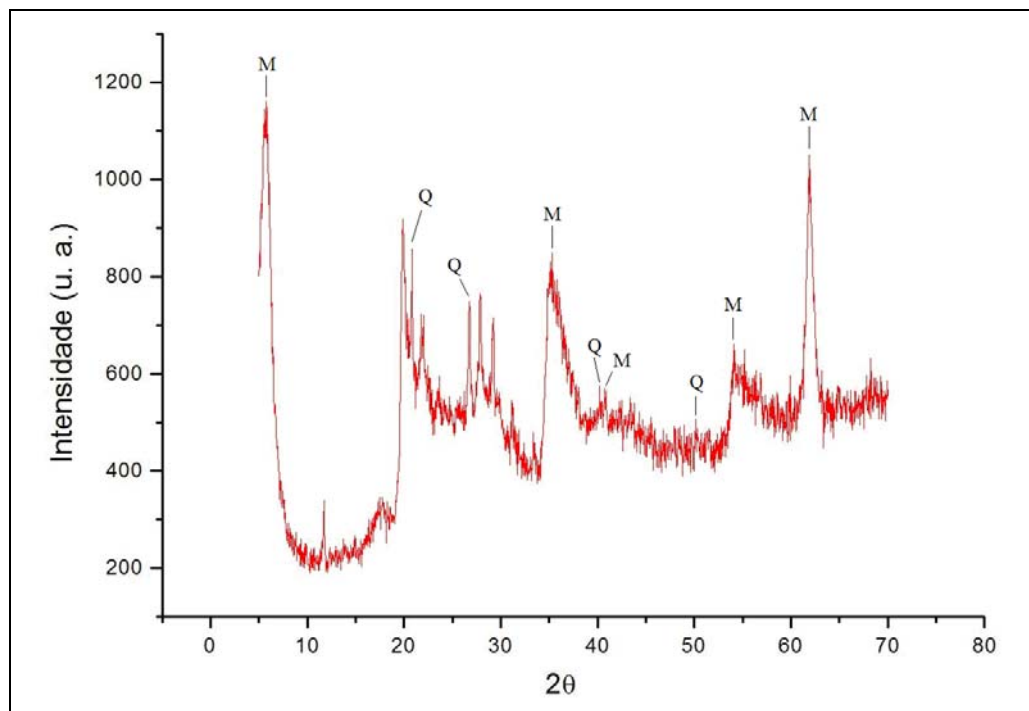


Figura 5.6. DRX da argila (M – montmorilonita, Q – quartzo)

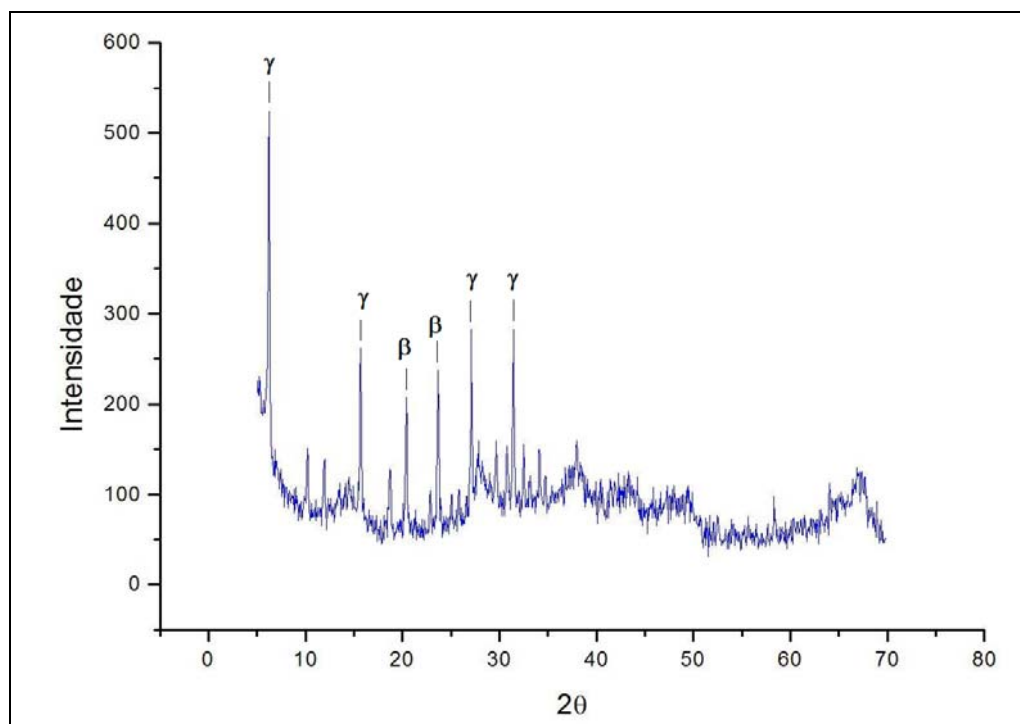


Figura 5.7. DRX da alumina ativada (γ – Boemita [γ -AlO(OH)], β - Bayerita [β -Al(OH)₃])

4.2.4 Análises de superfície

A análise de superfície para caracterizar a área e os poros é importante para entender a capacidade de adsorção dos adsorventes. Quanto maior for a área, maior será o número de sítios disponíveis para a adsorção. Porém, o aumento da superfície leva a um aumento de microporos, ou seja, a uma diminuição no tamanho médio de poro. Com isso, o acesso do adsorvato fica dificultado, podendo chegar a ser impedido. A Tabela 5.3 mostra os resultados obtidos pelo método de adsorção de nitrogênio líquido (isoterma BET) e a Tabela 5.4 mostra os diâmetros médios das moléculas de ácido naftênico, estimados com o auxílio do programa ACDLabs ACD/3D Viewer, para efeito de comparação. Os diâmetros foram estimados nos três eixos da molécula, conforme pode ser visto na Figura 5.8. Foram considerados apenas os ácidos estudados neste trabalho, o que significa que não se pode descartar o fato de que nas amostras reais possam existir outras moléculas com diâmetros maiores.

Tabela 5.3. Caracterização Superficial dos Adsorventes

| | Argila | Alumina ativada | Resina de troca iônica |
|--------------------------------------|--------|-----------------|------------------------|
| Área Superficial (m ² /g) | 270 | 208 | 35 |
| Volume de Poros (cm ³ /g) | 0,27 | 0,30 | 0,10 |
| Diâmetro Médio de Poro (Å) | 39 | 58 | 110 |

Tabela 5.4. Tamanho dos Ácidos Naftênicos

| | A1 | A2 | A3 |
|----------------|------|------|-------|
| Diâmetro x (Å) | 5,85 | 8,17 | 10,63 |
| Diâmetro y (Å) | 4,21 | 4,29 | 4,29 |
| Diâmetro z (Å) | 3,10 | 3,08 | 3,09 |

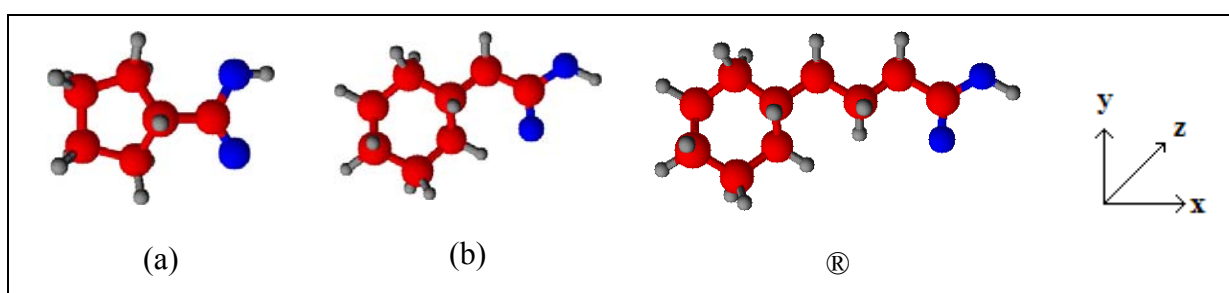


Figura 5.8. Eixo de orientação da estimativa do diâmetro das moléculas (a) ciclopentano carboxílico (A1), (b) ciclohexano acético (A2), (c) ciclohexano butírico (A3)

Tanto a argila quanto a alumina apresentam uma área superficial superior à área da resina. Por outro lado, os diâmetros médios de poro destes tais adsorventes são menores que os diâmetros da resina. De acordo com a classificação IUPAC para tamanho de poros, a argila apresenta mesoporos e os demais apresentam macroporos (RUTHVEN, 1995). Analisando diretamente o diâmetro médio de poro e o diâmetro médio das moléculas dos ácidos, verifica-se que, para a situação mais crítica, a argila apresenta um diâmetro de poro cerca de 3 vezes maior que o maior diâmetro (na direção x) do ácido ciclohexano butírico (A3). Comparando-se os outros dois adsorventes com este mesmo diâmetro, observa-se relações ainda maiores, sendo aproximadamente 5 vezes maior para a alumina e 10 vezes maior para a resina. Isso significa que os poros provavelmente estão na faixa do livre caminho médio das moléculas e não oferecem um impedimento para que o soluto se difunda.

4.2.5 Análises de acidez/basicidade

As análises de TPD foram realizadas com o objetivo de quantificar os sítios de adsorção básicos e ácidos. Os resultados encontram-se na Tabela 5.5 e nas Figuras 5.9 a 5.11. O número de sítios total foi determinado pela primeira seqüência adsorção/dessorção descrita no método do capítulo 3. Os sítios fracos representam a segunda seqüência adsorção/dessorção e os sítios fortes foram determinado pela diferença. Os sítios ácidos fracos foram determinados a 150°C e os fortes entre 150 e 500°C. Já os sítios básicos fracos foram determinados a 50°C e os fortes entre 50 e 400°C.

Tabela 5.5. Análises de TPD

| | NH ₃ – Total de Sítios Ácidos | | CO ₂ – Total de Sítios Básicos | |
|-----------------|--|---------------------|---|---------------------|
| | μmol/g | μmol/m ² | μmol/g | μmol/m ² |
| Alumina ativada | 993,4 | 4,8 | 392,6 | 1,9 |
| Argila | 359,1 | 1,3 | 135,2 | 0,5 |

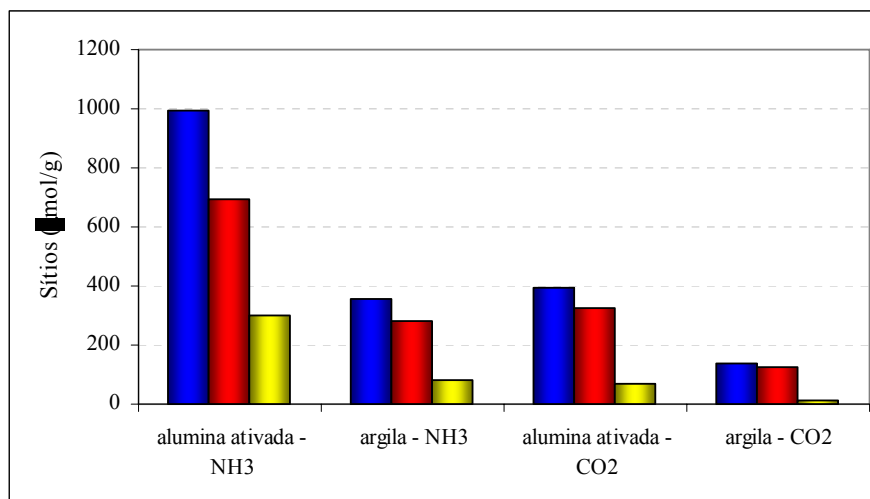


Figura 5.9. Sítios de adsorção: Total (azul), Fisissorção (vermelho), Quimissorção (amarelo)

Ambos os adsorventes apresentam mais sítios ácidos do que sítios básicos (Tabela 5.5), tanto de fisissorção, como de quimissorção. Isso significa que sua capacidade de adsorção de compostos básicos por interação ácido-base é maior do que de compostos ácidos. Mesmo assim, ambos apresentam um número significativo de sítios básicos. Verifica-se também um número maior de sítios de fisissorção (sítios fracos) do que de quimissorção

(sítios fortes) (Figura 5.9). A alumina apresenta mais sítios de adsorção do que a argila, tanto os ácidos quanto os básicos (Tabela 5.5). Isso significa que provavelmente a capacidade de adsorção da alumina é maior do que a da argila em interações do tipo ácido-base. Embora a adsorção seja um processo em que geralmente a interação é fraca, ou seja, fisissorção, não se pode descartar que interações fortes possam ocorrer no sistema contribuindo para a remoção dos compostos polares das correntes de hidrocarbonetos.

Embora a maior parte dos sítios seja de fisissorção, foi feito um diagrama do sinal *versus* a temperatura (gráfico da dessorção térmica) para identificar a força das ligações químicas (Figuras 5.10 e 5.11).

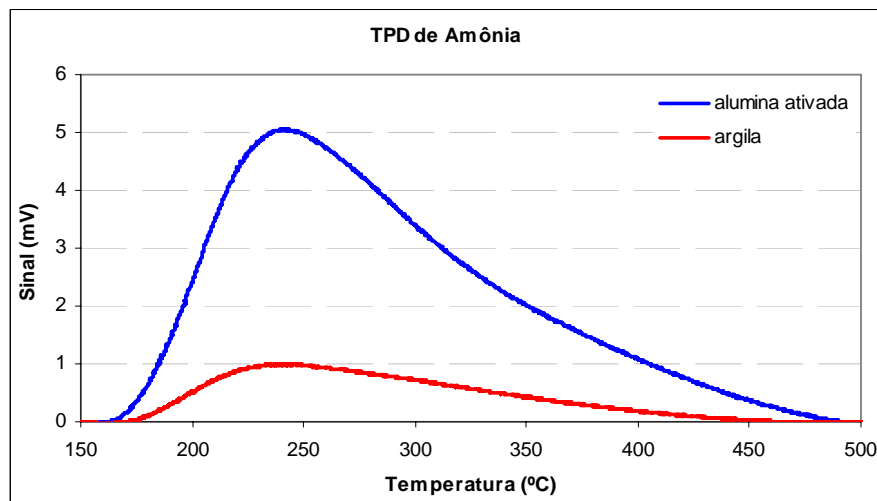


Figura 5.10. TPD de NH_3

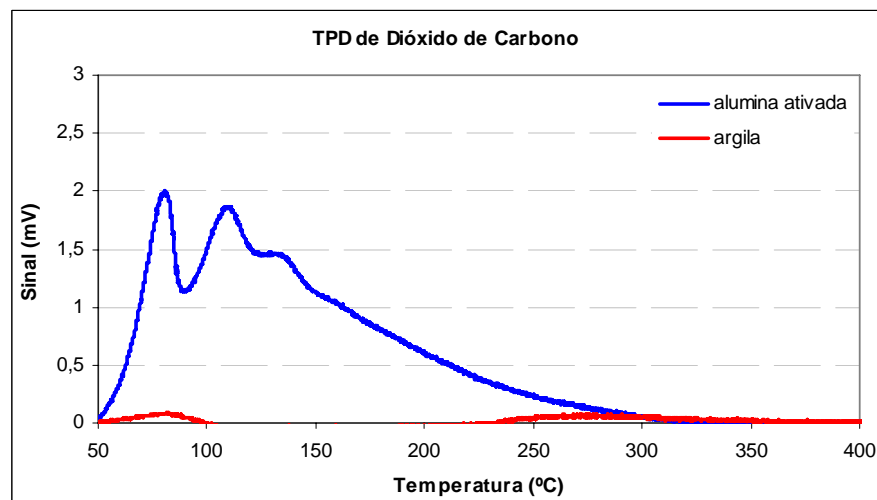


Figura 5.11. TPD de CO_2

Os gráficos da dessorção térmica mostram que a amônia adsorve-se quimicamente nos adsorventes estudados em uma faixa larga, tendo temperatura de máxima dessorção em cerca de 240°C para os dois adsorventes (Figuras 5.10 e 5.11). Com isso, pode-se supor que os sítios sejam de mesma natureza, ou, pelo menos, de mesma força ácida, já que a temperatura é a mesma, ou seja, a energia necessária para remover as moléculas da superfície é a mesma. A quantidade de sítios também pode ser visualizada no gráfico, sendo cerca de 3,8 vezes menor para a argila. Já o TPD de dióxido de carbono apresenta dessorção química com mais de um máximo, nos dois casos, sendo os máximos da alumina a cerca de 80, 110 e 135°C e da argila a cerca de 80 e 280°C (Figura 5.11). Isto revela que existem sítios com forças básicas distintas, podendo haver um sítio de interação comum (à temperatura de 80°C).

É válido ressaltar sobre os ensaios de TPD que a temperatura usada no pré-tratamento pode ter alterado a estrutura dos adsorventes, e, com isso, os resultados aqui obtidos são apenas um indicativo do que corresponde à realidade dos ensaios de adsorção estudados a seguir.

4.3 Cinéticas de adsorção em tanque agitado

O estudo da cinética em tanque agitado é necessário para entender a velocidade do processo. Como visto anteriormente (seção 2.5.1), a velocidade com que ocorre a adsorção depende da transferência de massa do soluto da corrente de fluido até o interior dos poros e da interação com a superfície do sólido. No caso da adsorção física, que é um processo muito rápido, a taxa cinética é geralmente controlada pela resistência a transferência de massa e não pela cinética da adsorção, conforme foi visto na seção 2.5.5.

As Figuras 5.12 e 5.15 a 5.19 mostram os resultados experimentais obtidos com os ensaios cinéticos em tanque agitado. Nestes diagramas, normalizou-se a medida do IAT dividindo-o pelo IAT inicial, de modo a facilitar a comparação entre os diferentes óleos estudados. Assim, é possível observar comparativamente o grau de redução do IAT pelo patamar e a cinética global do processo pela curva característica. É válido ressaltar que em todos os casos a quantidade de adsorvente usada é alta, a fim de obter variação no IAT suficiente de modo a perceber graficamente as alterações. Com isso, a capacidade de adsorção pode parecer mais elevada do que ocorreria num processo real. Além disso, não foi realizado

um estudo da velocidade de rotação para compreender o papel da viscosidade na difusão das espécies.

A fim de encontrar as condições satisfatórias para a realização do estudo cinético com a argila e a alumina, primeiramente fez-se uma avaliação do efeito do tratamento térmico dos adsorventes na adsorção dos ácidos naftênicos com o Óleo 1. Observou-se que, para a argila, houve uma melhora na remoção dos compostos ácidos após o tratamento, enquanto que para a alumina não houve alteração significativa, como pode ser observado na Figura 5.12. O tratamento térmico visou à remoção da água adsorvida na superfície do adsorvente, como foi evidenciado na seção 5.2.1. É possível supor que, no caso da argila, os ácidos competem em desvantagem com a água pelos sítios de adsorção, já que a adsorção foi menor quando havia a presença da água. De acordo com Bayrak (2006), em estudo de adsorção de ácidos graxos (dissolvidos em benzeno) em montmorilonita ácida, o mecanismo de adsorção se deu via ligação de hidrogênio do oxigênio da carbonila do ácido graxo com o hidrogênio do silanol na interface solvente/ sílica da montmorilonita (Figura 5.13). Assim, se a adsorção ocorre principalmente por ligação hidrogênio, a água por ser menor e mais polar que os ácidos naftênicos, possui interação maior com a superfície.

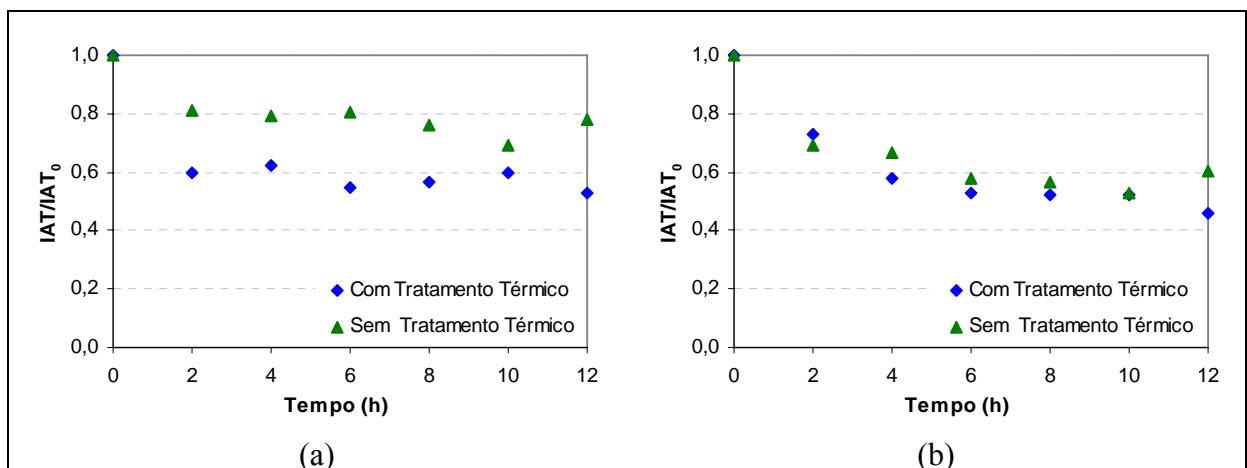


Figura 5.12. Cinética de adsorção do Óleo 1 com tratamento prévio do adsorvente e sem tratamento prévio do adsorvente para (a) argila e (b) alumina ativada

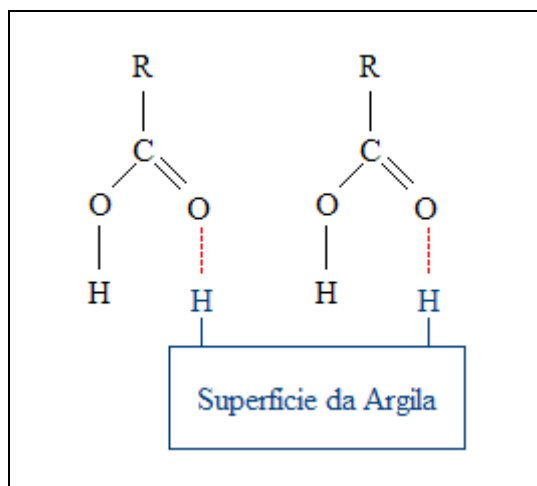


Figura 5.13. Possível interação entre os ácidos naftênicos e a argila

Porém, não se pode desconsiderar a possibilidade do mecanismo da adsorção ocorrer também por interação ácido-base, pois, como foi visto na seção anterior (5.2.5), ambos adsorventes apresentam sítios básicos.

De um modo geral, o Óleo 1 apresentou baixa capacidade de redução do IAT, principalmente se for considerado que a relação O/A utilizada nos ensaios foi bem alta. Isso pode ter ocorrido pelas limitações difusionais, já que a viscosidade deste óleo é elevada à temperatura do ensaio ($T \approx 27^\circ\text{C}$).

Pode-se notar que, em ambos os casos, a alumina obteve uma remoção superior à da argila ao fim de 12h de ensaio (44% para a argila e 50% para a alumina com tratamento térmico e 26% para a argila e 43% para a alumina sem tratamento térmico), embora com uma cinética um pouco mais lenta. A alumina apresentou mais sítios básicos do que a argila, o que poderia explicar, ao menos em parte, a maior capacidade de adsorção, apesar de possuir uma área superficial um pouco menor.

Lorphensri *et al.* (2006) propõem que a adsorção de ácido nalidixico (um composto farmacêutico de fórmula molecular $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$, contendo dois heterociclos condensados) em meio alcoólico em alumina pode ocorrer por dois mecanismos básicos, interações eletrostáticas e interações hidrofóbicas, já que a alumina possui a superfície positivamente carregada. Assim, a interação com a superfície poderia estabilizar uma forma dissociada do ácido.

Lim *et al.* (2007) propõem uma interação entre a carboxila do ácido esteárico e a superfície de óxido de alumínio, sendo que neste caso, o ácido encontra-se dissociado. O grau

de interação entre os oxigênios da carboxila e a superfície varia, levando a modos de interação monodentado (Figura 5.14a) e bidentado (Figura 5.14b, c, d). Em seu estudo, duas formas de óxido foram usadas, uma monocristalina e outra amorfa. A monocristalina apresentou apenas uma forma de ligação, a bidentada, já a alumina amorfa apresentou tanto a monodentada quanto a bidentada. Neste estudo não houve detecção do estiramento da ligação OH da caroxila. Embora o ácido empregado fosse linear, interações similares podem ter ocorrido na superfície da alumina e favorecido o aumento da remoção dos ácidos naftênicos por este adsorvente.

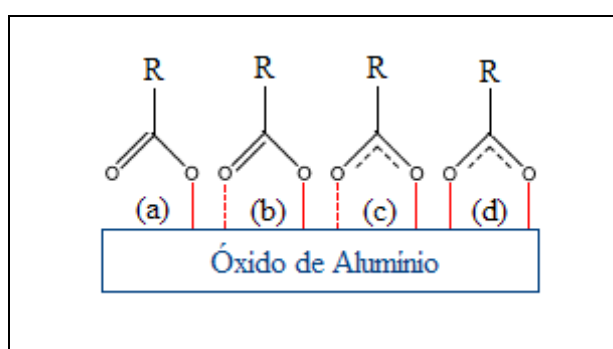


Figura 5.14. Possíveis interações entre os ácidos carboxílicos e o óxido de alumínio

Em seguida, ainda com o Óleo 1, avaliou-se a variação da relação óleo/adsorvente na cinética de adsorção como pode ser observado na Figura 5.15. Para a alumina (Figura 5.15.b) a maior disponibilidade de sítios de adsorção, proporcionada pela relação menor óleo/adsorvente, contribuiu positivamente para o processo, aumentando a capacidade de redução do IAT (de 50 para 76%). No caso da argila, houve um decréscimo na velocidade da adsorção embora a capacidade de remoção não tenha sido significativamente afetada (de 44 para 47%), como pode ser verificado na Figura 5.15.a. Mais uma vez, a alumina mostrou ter uma capacidade de adsorção maior, embora a velocidade tenha sido menor que a da argila. Isso indica mais uma vez que a afinidade dos ácidos naftênicos com a argila é superior. Por outro lado, a capacidade de remoção da argila parece ser inferior. A capacidade de adsorção depende muito da superfície disponível para o processo da adsorção. Como pôde ser visto na seção 5.2.4, a área superficial da argila é maior, porém o diâmetro médio de poros da alumina é maior. Se o processo de adsorção ocorre em uma única camada, a argila tem vantagem sobre a alumina, por ter uma área disponível maior. No entanto, se a adsorção ocorrer em multicamadas, a alumina recupera a disponibilidade, pois pode formar mais camadas de

adsorção devido ao maior tamanho médio de poros. Como será visto nas isotermas de adsorção, a adsorção dos sistemas apresentados ocorre por um processo de fisissorção em multicamadas, o que poderia explicar, em parte, o melhor desempenho em remoção da alumina. Além disso, a alumina apresenta um número maior de sítios básicos de adsorção, o que também contribui para sua maior capacidade.

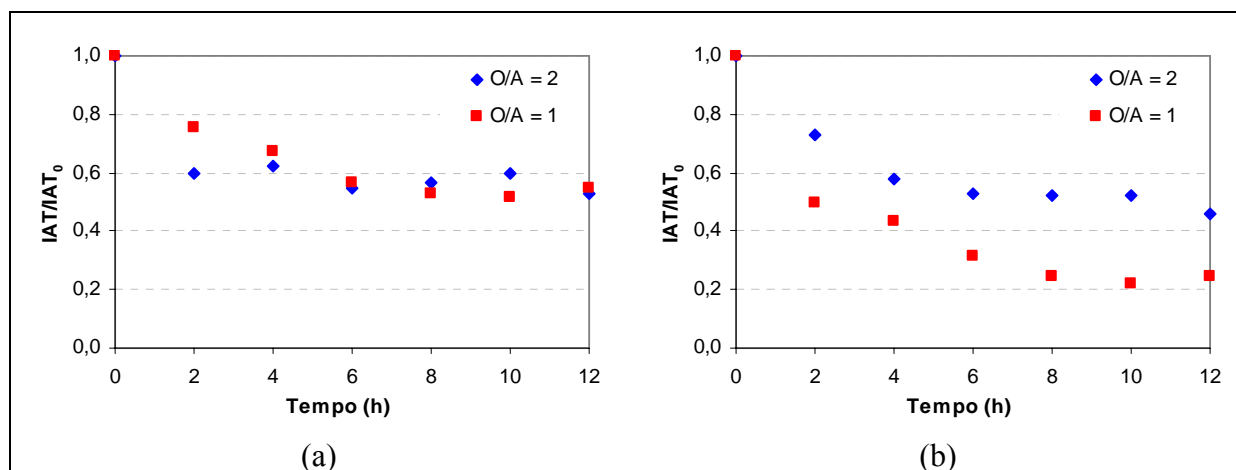


Figura 5.15. Cinética de adsorção do Óleo 1 com relação carga/adsorvente igual a 2 (\blacklozenge) e igual a 1 (\blacksquare) para (a) argila e (b) alumina ativada

Em função destes resultados iniciais, optou-se por continuar os testes cinéticos com as outras amostras com o tratamento térmico e com a relação $O/A = 2$, por economia de adsorvente. Embora a quantidade de adsorvente seja muito grande, esta foi escolhida para facilitar a visualização no gráfico, já que estudos anteriores com relações maiores O/A não mostravam mudanças significativas de IAT. Estas mesmas condições foram usadas para os testes cinéticos comparativos de todos os adsorventes e óleos, reais ou sintéticos.

4.3.1 Óleos sintéticos

O estudo cinético das amostras sintéticas foi realizado para simular as condições de adsorção em meios contendo apenas ácidos naftênicos. Isso é fundamental, pois um óleo real contém outros componentes que podem competir com os ácidos pelos sítios de adsorção dos adsorventes (Tabela 5.1). Desse modo, a comparação dos resultados desse estudo com os

óleos reais poderá prover uma idéia da influência destes outros compostos no processo de adsorção dos ácidos naftênicos.

Observa-se, na Figura 5.16 que os ácidos puros (diluídos em óleo mineral) adsorveram nos dois adsorventes comerciais com elevada velocidade. É interessante notar que praticamente todo o ácido contido na carga é adsorvido, de modo que o IAT final ficou fora do limite de quantificação da técnica (0,1 mg KOH/g amostra).

Observa-se ainda na Figura 5.16, que o ácido mais simples (e mais leve) apresenta a cinética de adsorção mais rápida nos dois adsorventes. Na argila (Figura 5.16.a), a cinética decresce em velocidade conforme se aumenta o número de átomos de carbonos do ácido, ou seja, à medida que a massa molar do ácido aumenta. Isso poderia ser explicado pela transferência de massa do soluto (ácido) nos poros do adsorvente, de modo que quanto mais pesado for o ácido maior a dificuldade de permear os poros do adsorvente, ou seja, menor será sua difusividade no meio. Já na alumina ocorre uma inversão na cinética dos ácidos ciclohexano acético (A2) e ciclohexano butírico (A3). Como, neste caso, uma interação ácido-base pode estar ocorrendo, além da adsorção física, o processo de remoção dos ácidos naftênicos com a alumina torna-se mais complexo, o que possivelmente interfere na ordem da velocidade de adsorção apresentada na Figura 5.16.b.

Nesse estudo com os ácidos puros, a alumina ativada apresentou uma cinética mais lenta. Isso mostra que, provavelmente, a afinidade dos compostos com a argila é maior do que com a alumina, uma vez que a difusividade nos dois adsorventes, neste caso, deve ser próxima, já que o meio é o mesmo (óleo mineral) e o tamanho dos poros é da mesma ordem de grandeza, conforme visto na Tabela 5.3. Espera-se, portanto que ambos devam seguir a difusão de Knudsen, como pode ser visto na Figura 2.9, na seção 2.5.4. O tempo necessário para o processo estar em equilíbrio é de cerca de 1h na alumina e de cerca de 30 minutos na argila.

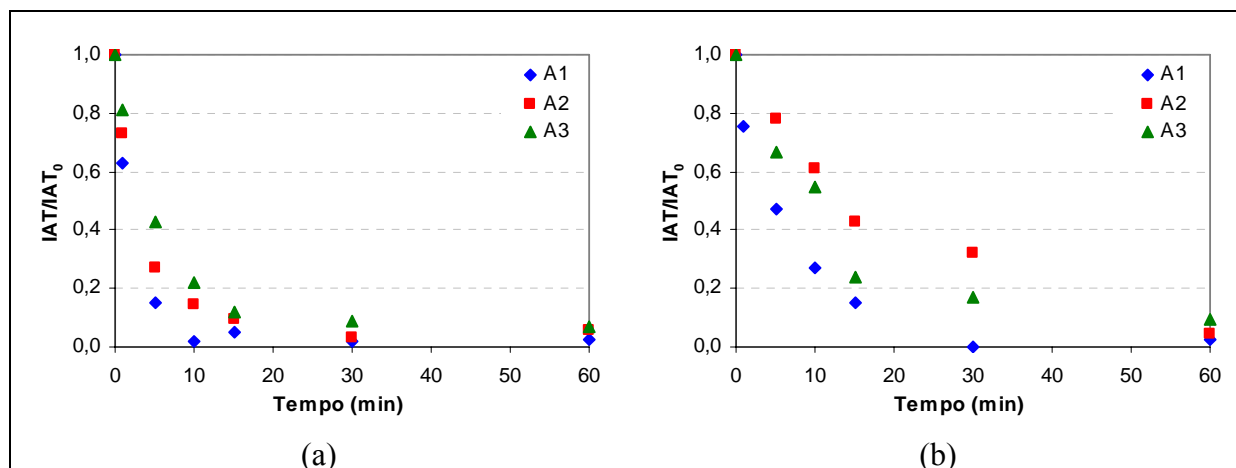


Figura 5.16. Cinética de adsorção dos Óleos Modelo A1, A2 e A3 para (a) argila e (b) alumina ativada

4.3.2 Óleos reais

Observou-se uma grande diferença entre as curvas cinéticas e a capacidade de redução do IAT das amostras reais (Figura 5.17.) e das sintéticas (Figura 5.16.), como era esperado. Na Figura 5.17 verifica-se que a capacidade de redução do IAT dos dois adsorventes para os três óleos estudados parece ser bem inferior àquelas apresentadas para os três óleos sintéticos. Isso pode ser explicado pela provável competição dos componentes do óleo pelos sítios de adsorção. Sabe-se que as amostras reais possuem uma composição muito mais complexa do que as sintéticas. O óleo sintético apresenta apenas um ácido em uma base de hidrocarbonetos, ou seja, o ácido compete pelos sítios apenas com moléculas apolares. Como os dois adsorventes estudados são hidrofílicos (seção 2.5.2), os hidrocarbonetos não devem se adsorver preferencialmente. Já o óleo real, além de uma mistura de ácidos (de massas molares diferentes, ou seja, difusividades diferentes), possui outros compostos polares em sua composição. Compostos contendo enxofre, nitrogênio e/ou anéis aromáticos podem estar competindo com o ácido pelos sítios de adsorção dos adsorventes.

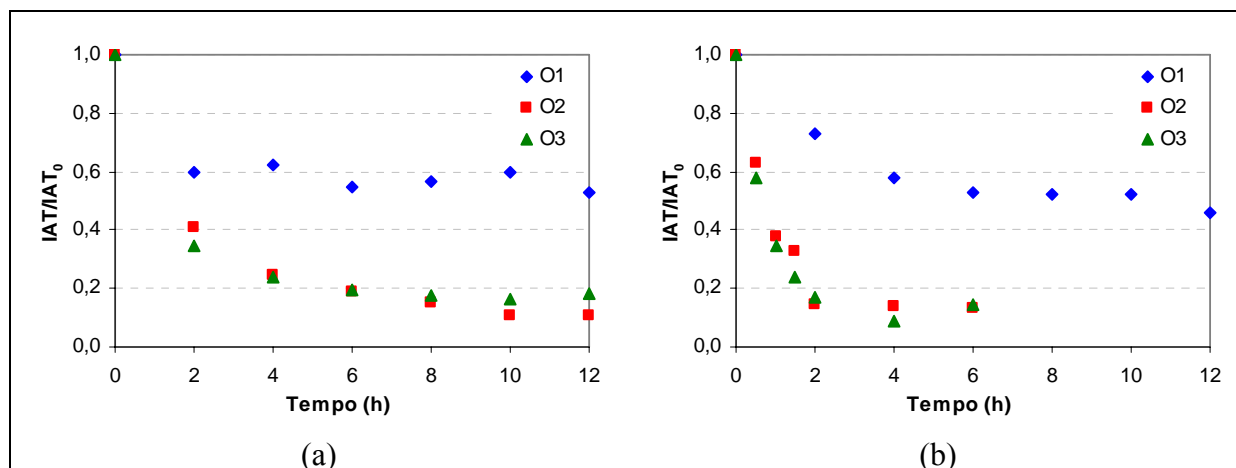


Figura 5.17. Cinética de adsorção dos Óleos Reais para (a) argila e (b) alumina ativada

Observou-se também uma grande diferença na capacidade de redução do IAT entre os Óleos 2 e 3 (90 e 83% para argila e 86 e 88% para alumina, respectivamente) e o Óleo 1 (44% pra argila e 50% pra alumina), como pode ser acompanhado pela Figura 5.17. Como o Óleo 1 apresenta um teor de nitrogenados superior ao dos demais, estes compostos podem estar competindo em vantagem com os ácidos pelos sítios de adsorção. Contudo, esta diferença no teor de nitrogenados entre os óleos não seria a única responsável por provocar uma variação tão grande na redução do IAT. Além disso, compostos sulfurados também são passíveis de serem adsorvidos com estes adsorventes (Figueiredo et al, 2005). É possível, porém, que os efeitos competitivos de outros compostos presentes no Óleo 1, e não determinados nesse estudo (ácidos naftênicos com massas molares diferentes, compostos aromáticos, etc) possam também estar contribuindo para este menor valor da redução de IAT que foi observado para esta carga. Verifica-se ainda que enquanto os óleos estudados apresentam velocidade de adsorção equivalentes para a argila, os Óleos 2 e 3 apresentam uma velocidade maior para a alumina que o Óleo 1. Nesse caso, a maior viscosidade do Óleo 1 poderia estar contribuindo para a cinética mais lenta no processo de adsorção, uma vez que diminui a mobilidade do soluto pelo meio. Porém, como a tendência apresentada para as amostras sintéticas é de que a adsorção é mais rápida na argila, a adsorção do Óleo 1 mostra-se coerente e o comportamento diferente é mostrado para as amostras Óleo 2 e Óleo 3, que apresentam cinética mais rápida. Assim, pode-se supor que a interação dos outros compostos presentes nos óleos reais afete menos a adsorção em alumina nos Óleos 2 e 3.

Silva Junior (2007) estudou o comportamento de óleos sintéticos compostos por nitrogenados e sulfurados utilizando uma outra alumina e a mesma argila usada neste

trabalho, entre outros adsorventes. A cinética de adsorção da amostra sintética composta por quinolina e carbazol (ambos nitrogenados) foi mais rápida para a alumina, embora tenha havido maior redução do teor de nitrogenados para a argila, se comparados apenas estes dois adsorventes, exatamente o oposto do apresentado para os ácidos naftênicos. A adsorção simultânea dos compostos nitrogenados com benzotiofeno (sulfurado) foi realizada apenas para a argila, reduzindo o teor total de nitrogenados e sulfurados, sem identificar alteração na remoção dos nitrogenados com a presença do sulfurado, ou seja, provavelmente não há competição pelos sítios de adsorção entre eles. A argila também foi usada em testes com óleo real (óleo diesel). A argila conseguiu reduzir o teor de nitrogenados totais de 522,4 ppm para 147,2 ppm em 5h e de sulfurados de 3958,8 ppm para 3100,0 ppm também em 5h. Estes resultados mostram que ambos adsorventes apresentam boa afinidade com os compostos nitrogenados, de forma que estes podem, de fato, estar competindo com os ácidos naftênicos pelos sítios de adsorção. Para confirmar esta suposição, seriam necessários estudos com óleos sintéticos envolvendo ácidos naftênicos e estes compostos. Pode-se-ia fazer também a determinação dos teores de enxofre e nitrogênio nas amostras após a adsorção, o que não foi feito por falta de material.

4.3.3 Comparação com a resina para as cargas reais

Para comparar os adsorventes testados com uma resina de troca iônica de base fraca, que é considerada pela literatura (Gaikar e Maiti, 1996) como o melhor adsorvente para ácidos naftênicos, foram realizados testes de adsorção com as amostras reais (Óleo 2 e Óleo 3). Observou-se que a resina realmente possui uma cinética mais rápida do que os outros dois adsorventes, porém, nesta relação $O/A = 2$, a capacidade de redução do IAT não foi muito superior à dos adsorventes do estudo (90 e 83% pra argila, 86 e 88% pra alumina e 91 e 98% pra resina com os Óleos 2 e 3 respectivamente), como pode ser visto na Figura 5.18. Porém, vale ressaltar que a quantidade de adsorvente é muito grande o que pode estar mascarando a capacidade de adsorção de processo.

Os resultados sugerem que o mecanismo de reação da resina seja mais específico para os ácidos do que dos outros dois adsorventes, já que este provou-se o adsorvente com melhor afinidade pelos compostos em questão. De acordo com Gaikar e Maiti (1996), a adsorção de um ácido em uma resina de troca iônica fracamente básica ocorre de acordo com o mecanismo dado pela Reação 5.1. Assim como com a alumina, a interação do ácido com a

superfície favorece a estabilização de sua forma dissociada, formando um composto iônico com a resina, que provavelmente é mais forte do que a interação apresentada pela alumina devido ao maior caráter básico da resina.

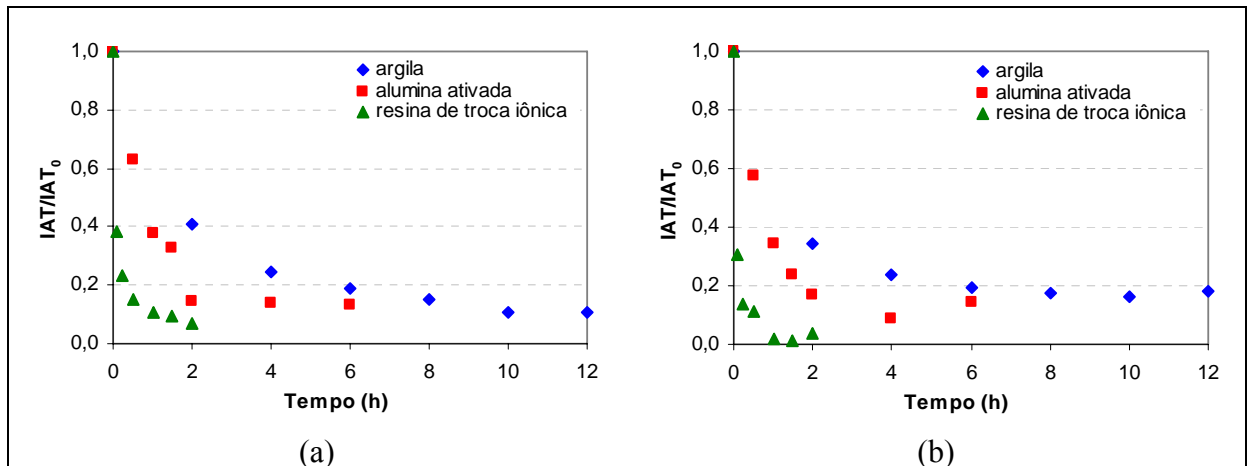
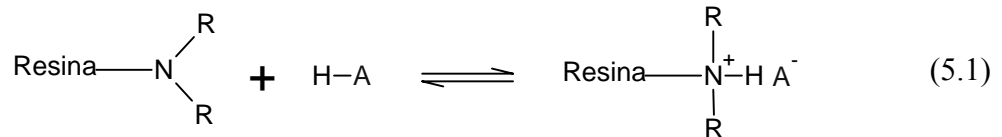


Figura 5.18. Cinética de adsorção em argila, alumina ativada e resina de troca iônica para (a) Óleo 2 e (b) Óleo 3



4.4 Isotermas de adsorção

Conforme foi visto na seção 2.5.3, o primeiro passo no estudo de um novo sistema sorvato/adsorvente é a determinação experimental das isotermas. Porém, um breve estudo cinético é essencial para se determinar o tempo necessário para as concentrações atingirem o equilíbrio, e não mais se alterarem com o tempo. Na seção anterior, este estudo foi feito e os tempos necessários para o equilíbrio dos sistemas estudados foram obtidos. Porém, para a geração experimental das isotermas, uma ampla faixa de relação O/A deve ser estudada. A fim de verificar se haveria alteração no tempo de equilíbrio das cinéticas de adsorção com relações O/A maiores, foi realizado um estudo cinético com a relação O/A = 10 para o Óleo 2.

A determinação das isotermas é importante, pois a informação obtida é essencial na estimativa da quantidade total de adsorvente necessária para um determinado processo e

conseqüentemente no dimensionamento dos equipamentos a serem utilizados em tal processo adsorativo (seção 2.5.3).

4.4.1 Estudo cinético com maior relação O/A

Inicialmente, fez-se um estudo para verificar a influência do aumento da relação O/A no tempo de equilíbrio do sistema, utilizando o Óleo 2 com relação O/A = 10. Os resultados observados na Figura 5.19 indicam que não houve variação significativa no tempo necessário para que o processo atinja o equilíbrio, de modo que este foi considerado constante para toda a faixa de O/A utilizada no presente estudo.

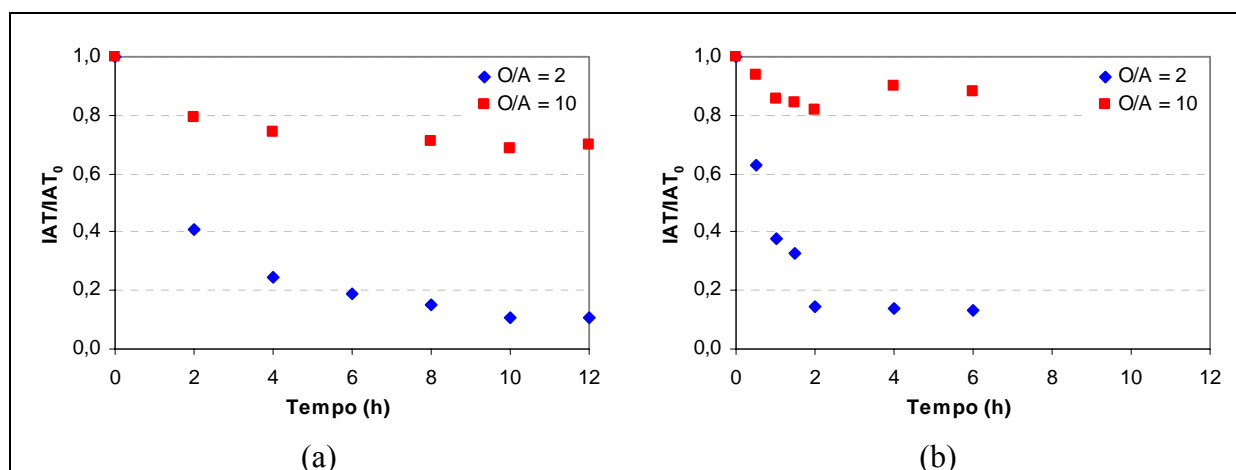


Figura 5.19. Cinética de adsorção do Óleo 2 com relação carga/adsorvente igual a 2 (◆) e igual a 10 (■) para (a) argila e (b) alumina ativada

Como o comportamento do Óleo 3 mostrou-se muito semelhante ao do Óleo 2, a consideração feita do tempo de equilíbrio ser constante também foi aplicada a este Óleo. Para as amostras sintéticas usou-se um tempo um pouco superior (1h) ao exigido para o equilíbrio (~30 min) para garantir que toda a faixa O/A estivesse em equilíbrio durante os ensaios das isotermas de adsorção. A mesma suposição se fez para a resina, usando-se um tempo de 2h, enquanto o necessário era de 1h. Os tempos empregados nos ensaios das isotermas foram apresentados na seção 3.7.

4.4.2 Determinação do erro experimental das análises de IAT

Para determinar o erro experimental das análises de IAT dos processos de adsorção, todos os pontos em equilíbrio na relação O/A = 2 foram usados. Ou seja, o ponto O/A = 2 das isotermas mais os pontos das curvas cinéticas após o tempo de equilíbrio foram utilizados para determinar o desvio padrão, que pode ser visto na Tabela 5.6. Aparentemente, não há correlação entre os desvios encontrados e o valor de IAT apresentado pelas amostras nas condições usadas, embora todos os desvios maiores (acima de 20%) terem sido encontrados para os ensaios com IAT próximo ao limite de quantificação do método (0,1 mg KOH/g amostra) (alumina ativada, com os Óleos 2 e 3 e argila, com o Óleo 2). Não foi possível calcular os erros para as amostras sintéticas, pois os dados de equilíbrio a O/A = 2 estavam todos abaixo do limite de detecção. O mesmo ocorreu com os testes com a resina de troca iônica.

Tabela 5.6. Desvio-padrão e Intervalo de Confiança das Análises de IAT na Relação O/A = 2

| | Argila | | | Alumina Ativada | | |
|--|--------|--------|--------|-----------------|--------|--------|
| | Óleo 1 | Óleo 2 | Óleo 3 | Óleo 1 | Óleo 2 | Óleo 3 |
| Média | 0,70 | 0,11 | 0,18 | 0,57 | 0,17 | 0,14 |
| Desvio Padrão | 0,11 | 0,03 | 0,01 | 0,04 | 0,08 | 0,04 |
| Intervalo de Confiança ($\alpha = 0,05$) | 0,16 | 0,03 | 0,01 | 0,06 | 0,09 | 0,05 |
| % de Desvio | 16,2 | 27,1 | 5,6 | 7,4 | 48,5 | 30,5 |

4.4.3 Óleos sintéticos

Os gráficos apresentados apresentam a modelagem feita por BET, que foi o modelo melhor ajustado, como será visto na seção 5.5.

As amostras sintéticas apresentaram um comportamento interessante. No caso da argila, a capacidade foi superior para o ácido mais simples, diminuindo conforme a complexidade do ácido aumentava (Figura 5.20.a). O fato do ácido mais simples apresentar maior capacidade ocorre, provavelmente, porque seu tamanho menor possibilita adsorção de mais moléculas para a mesma superfície. Contudo, esse fenômeno pode estar relacionado com a interação do ácido com a superfície. Cada unidade CH₂ adicionada na estrutura do ácido produz um efeito indutivo que diminui a estabilidade do íon carboxilato, reduzindo sua força

ácida. Com isso, tanto as ligações hidrogênio quanto a interação ácido-base ficam desfavorecidas.

Os ácidos ciclopentano carboxílico (A1) e ciclohexano acético (A2) apresentam, com a alumina, a mesma tendência apresentada com a argila, embora com capacidade inferior, confirmando que a interação dos ácidos com a argila é maior do que com a alumina, conforme verificado pelos estudos cinéticos (Figura 5.20.b). O ácido ciclohexano butírico (A3), por outro lado, apresenta um perfil de isoterma que difere do comportamento apresentado pelos outros ácidos. Enquanto os primeiros apresentam uma adsorção aparentemente do tipo I na classificação de BET, o ácido A3, com a alumina, apresenta um perfil mais semelhante ao tipo II. Conforme foi mostrado na seção 2.5.3.4, a adsorção do tipo I ocorre em adsorventes microporosos cujos poros não são muito maiores que o diâmetro do adsorvato. Isso ocorre, porque nesses adsorventes existe um limite de saturação, o que corresponde à capacidade dos microporos, resultando, geralmente, em uma adsorção em monocamada. Já a adsorção do tipo II é observada em sistemas de adsorventes com larga distribuição de tamanho de poro, devido ao crescente aumento da capacidade de adsorção nos poros, resultando em adsorção em multicamada.

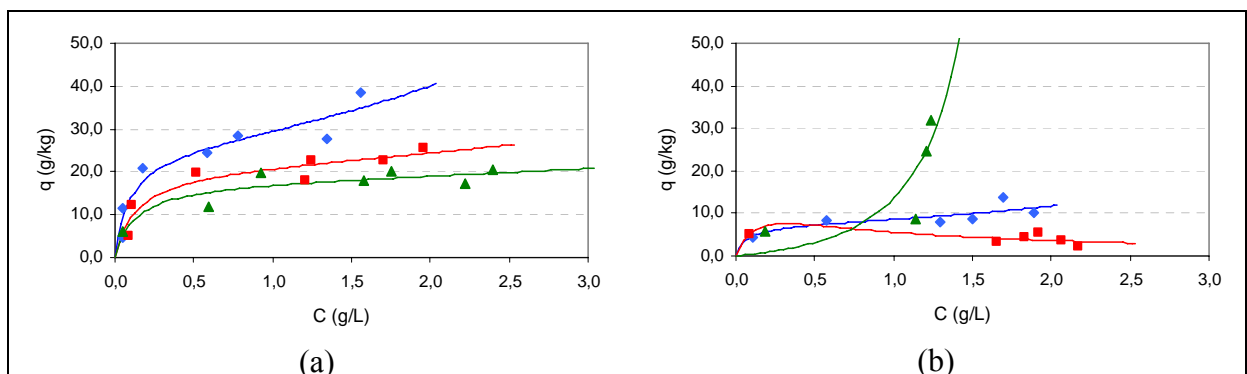


Figura 5.20. Isothermas de adsorção de Óleo Sintético com A1 (\blacklozenge), A2 (\blacksquare) e A3 (\blacktriangle) para (a) argila e (b) alumina ativada

Durante a determinação das curvas cinéticas observou-se que, diferentemente do que ocorreu com a argila, a adsorção do ácido A3 foi mais rápida do que a do ácido A2 com a alumina. Com as isothermas o comportamento do ácido A3 com a alumina também foi diferente do ocorrido com a argila. Os fatores que podem estar influenciando esses resultados são a massa molecular do ácido, a acidez e o impedimento estérico. Enquanto a massa

molecular aumenta do ácido A1 para o A3, diminuindo a mobilidade no meio, a acidez decresce, diminuindo a interação com a superfície do sólido. Por outro lado, a quantidade de sítios básicos presentes na alumina podem permitir a ocorrência de interações ácido-base, onde o radical carboxilato seja adsorvido de modo mono ou bidentado (Lim et al. 2007). Embora não existam dados concretos na literatura é possível supor que, por conter uma cadeia mais linear na proximidade do grupamento carboxílico, o impedimento estérico causado pelo anel aumenta do ácido A3 para o A1. Assim, estes fatores combinados podem estar gerando este comportamento na cinética e na isoterma do ácido A3 com a alumina.

4.4.4 Óleos reais

As isotermas das amostras reais (Figura 5.21.) mostraram um comportamento típico de isoterma do tipo II na classificação de BET (seção 2.5.3.4), com crescente capacidade de adsorção. Isso pode ocorrer se houver disponibilidade espacial nos poros do adsorvente para promover uma adsorção em multicamada. Dessa forma, o patamar formado seria equivalente à capacidade de adsorção na primeira camada e a curva crescente que o segue seria equivalente à formação da multicamada. Assim, um patamar superior indica maior capacidade de adsorção em monocamada e uma inclinação maior da curva indica que a isoterma é mais favorável.

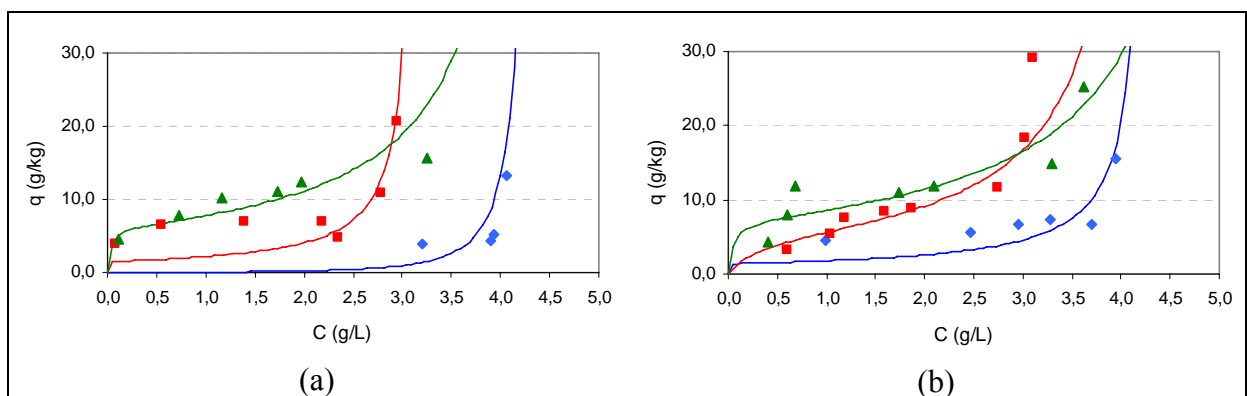


Figura 5.21. Isotermas de adsorção de Óleo 1 (\blacklozenge), Óleo 2 (\blacksquare) e Óleo 3 (\blacktriangle) para (a) argila e (b) alumina ativada

Os resultados diferem dos apresentados para os ácidos puros, embora os adsorventes sejam os mesmos, de forma que se supõe que estes também poderiam adsorver em multicamadas. Como nas amostras reais, o solvente não é inerte, isto é, existem outros compostos que também são adsorvidos pelos adsorventes estudados, a quantidade de sítios disponíveis para os ácidos naftênicos ficaria reduzida, de forma que facilmente o limite seria atingido. A partir daí, os ácidos começariam a se adsorver em multicamadas. No caso das amostras sintéticas, o limite de sítios pode não ter sido atingido, exceto para o ácido A3 e alumina, de forma que ainda não haveria formação de multicamada. Outra possibilidade é que ocorra adsorção dos ácidos naftênicos nas outras moléculas adsorvidas, no caso dos óleos reais.

Os resultados para as amostras reais indicaram que a capacidade da monocamada é maior para os Óleos 2 e 3 do que para o Óleo 1, embora em todos os casos, este valor não seja muito elevado. Mais uma vez, isso poderia ser explicado pelo fato de o Óleo 1 possuir um teor de nitrogenados maior, que poderiam estar competindo com os ácidos pelos sítios de adsorção. Nesse caso, verifica-se que não apenas a cinética de adsorção dos ácidos naftênicos poderia sofrer desvantagem pela presença de nitrogenados, mas também a capacidade de adsorção. Neste caso, a interação dos compostos que competem com os ácidos pelos sítios do adsorvente é, provavelmente, maior do que a dos próprios ácidos com o sólido.

Já foi observado para os ácidos puros, de forma mais clara com a argila, que o aumento da complexidade do ácido causava um decréscimo na capacidade de adsorção (seção 5.4.3). Como as amostras reais são muito mais complexas em composição e, provavelmente, também em relação aos tipos de ácidos presentes, era esperado que suas capacidades fossem um pouco menor que a dos ácidos puros. Entre os próprios ácidos, verifica-se que aquele possivelmente mais complexo em composição apresenta a menor capacidade de adsorção. Neste caso, a complexidade dos ácidos presentes nas amostras reais deve variar na seqüência Óleo 3 < Óleo 2 < Óleo 1. Esse comportamento é semelhante para o processo conduzido pela alumina, embora as capacidades sejam ligeiramente superiores. Além disso, estas amostras apresentam mais compostos passíveis de serem adsorvidos pelos adsorventes em questão do que as amostras sintéticas.

4.4.5 Comparação entre a resina e os outros adsorventes

Embora os Óleos 2 e 3 tenham apresentado resultados muito semelhantes para a argila e a alumina, no caso da resina (Figura 5.22), isso não ocorreu. Enquanto o Óleo 2 seguiu o mesmo tipo de perfil (tipo II), o Óleo 3 não apresentou um patamar referente à adsorção em monocamada. É importante ressaltar que existe uma distância muito grande entre os pontos $C = 0,5; 1,5$ e $2,5$ g/L e assim, pontos intermediários poderiam ser inseridos para confirmar o perfil desta isoterma.

Ao comparar os três adsorventes (Figura 5.23), observa-se que realmente a resina apresenta capacidade de adsorção dos ácidos bem superior à dos outros dois adsorventes (7,1 vezes maior que argila e 2,0 vezes maior que alumina para o Óleo 2), sugerindo que a interação dos ácidos com a superfície da resina seja mais favorável do que com os outros compostos, como foi mostrado na seção 5.3.3, com o mecanismo de interação ácido-base. A capacidade da monocamada para a argila e a alumina apresentou-se muito semelhante, porém, a adsorção com a argila é mais favorável, como pode ser visto pela inclinação da isoterma.

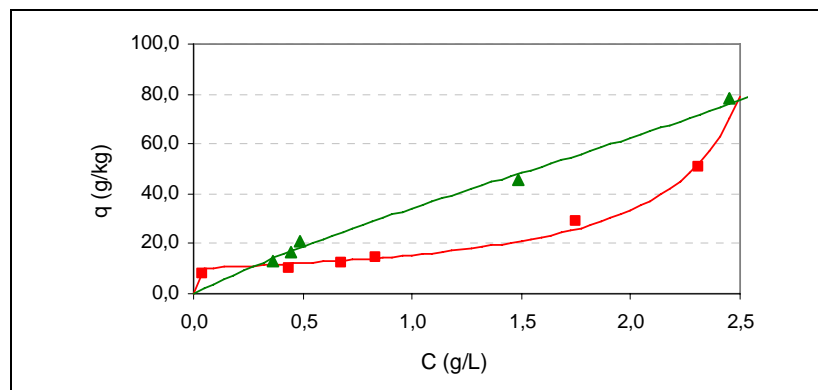


Figura 5.22. Isotermas de adsorção de Óleo 2 (-■-) e Óleo 3 (-▲-) para resina de troca iônica

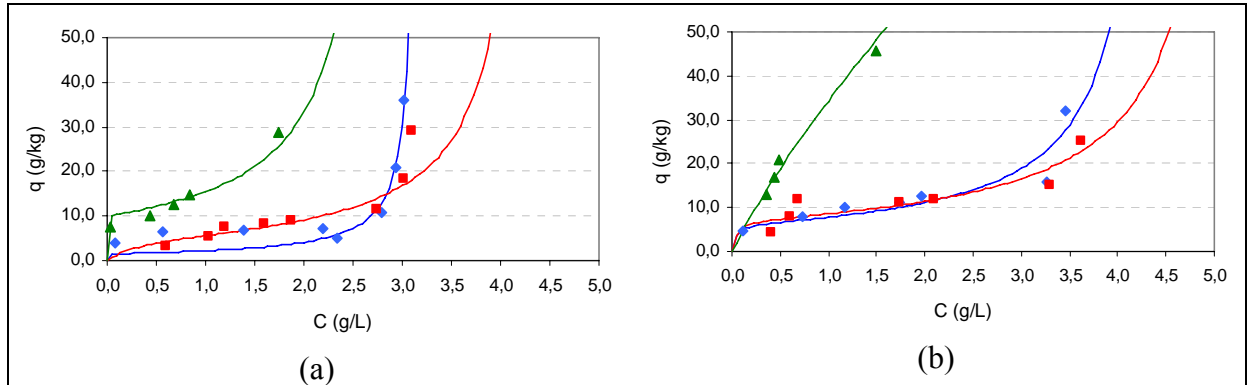


Figura 5.23. Isotermas de adsorção em argila (\blacklozenge), alumina (\blacksquare) e resina (\blacktriangle) para (a) Óleo 2 e (b) Óleo 3

4.5 Modelagem matemática

4.5.1 Modelagem da isoterma de adsorção

As isotermas de adsorção foram modeladas com as isotermas de Langmuir e de BET, a fim de se determinar qual modelo é mais adequado para explicar o processo de adsorção dos óleos reais e dos sintéticos estudados com os adsorventes empregados. As isotermas apresentaram um comportamento semelhante dentro de um grupo, de modo que foram escolhidos casos particulares (Óleo sintético A1/argila e Óleo 3/alumina ativada) para representar comparativamente os grupos (Óleos sintéticos/adsorvente (Figura 5.24a) e óleos reais/adsorvente (Figura 5.24b), respectivamente). O segundo grupo apresentou claramente uma melhor adequação à isoterma de BET, enquanto que para o primeiro grupo, a diferença entre os dois modelos é bem sutil e só pode ser vista pelo coeficiente de correlação e o valor residual da minimização da função objetivo (f_{mins}), apresentados na Tabela 5.7.

A Tabela 5.7 também apresenta os valores dos parâmetros de equilíbrio das isotermas. O parâmetro q_s da isoterma BET relaciona-se com a capacidade de adsorção da primeira camada, sendo equivalente ao parâmetro q_{max} da isoterma de Langmuir. K_1 relaciona-se com a interação entre o soluto e a superfície, sendo equivalente ao K de Langmuir. E K_a relaciona-se com a interação entre o soluto das camadas subsequentes. Observa-se que, para as amostras sintéticas no processo de adsorção com argila, os valores de q_s e q_{max} , e K e K_1 apresentam valores próximos, de mesma ordem de grandeza. Os valores de K_a são baixos, indicando que estas isotermas representam processos da adsorção em apenas uma ou poucas camadas de

adsorção. Os valores de R e f_{min} definem uma ligeira predominância de um processo melhor ajustado por uma isoterma tipo BET. É interessante notar uma pequena tendência dos valores de q_s ou q_{max} diminuírem com o aumento da massa molar do ácido. Isso pode estar relacionado com o tamanho do ácido e com a interação diferenciada com a superfície causada pelo aumento da cadeia (efeito indutivo), conforme foi explicado na seção 5.4.3.

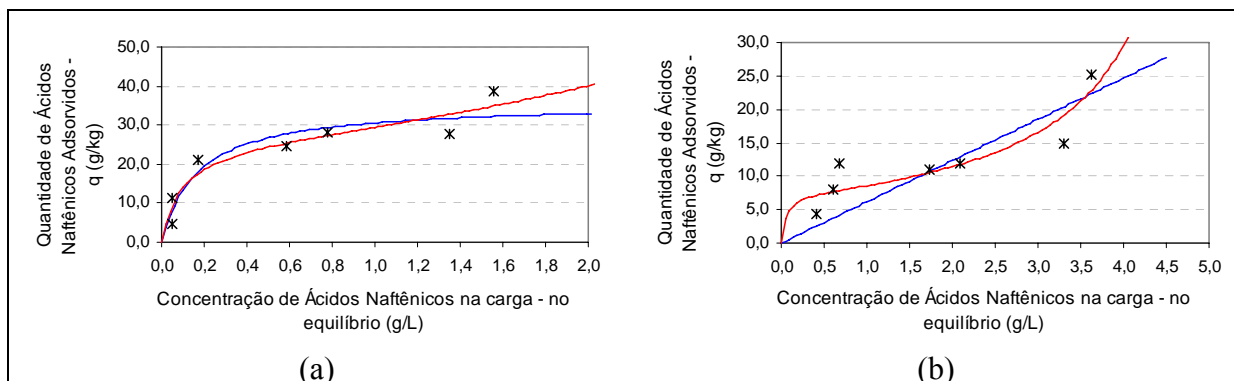


Figura 5.24. Isothermas de adsorção com modelo de Langmuir (—) e BET (—) para (a) cargas sintéticas e (b) cargas reais

Tabela 5.7. Parâmetros das Isothermas e Coeficientes de Correlação

| | Langmuir | | | | BET | | | | |
|-------------------------------|---------------------|--------------|-----------|-------|-----------------|----------------|----------------|-----------|------|
| | q_{max} (g/kg) | K (L/g) | f_{min} | R | q_s (g/kg) | K_1 (L/g) | K_a (L/g) | f_{min} | R |
| Argila | | | | | | | | | |
| Óleo 1 | 1,76E+05 | 2,91E-05 | 1939,20 | 0,63 | 48,34 | 7,19E-04 | 0,22 | 187,78 | 0,96 |
| Óleo 2 | 1,77E+05 | 3,57E-05 | 503,42 | 0,64 | 1,50 | 1,97E+06 | 0,32 | 56,72 | 0,98 |
| Óleo 3 | 2,13E+05 | 4,31E-05 | 584,92 | 0,81 | 6,20 | 32,75 | 0,22 | 80,82 | 0,92 |
| CM A1 | 35,69 | 5,96 | 99,04 | 0,93 | 25,74 | 10,84 | 0,19 | 79,60 | 0,95 |
| CM A2 | 25,34 | 5,50 | 43,93 | 0,93 | 20,82 | 7,81 | 0,09 | 41,05 | 0,93 |
| CM A3 | 20,83 | 4,84 | 99,04 | 0,91 | 17,59 | 8,09 | 0,06 | 30,65 | 0,91 |
| Alumina ativada | | | | | | | | | |
| Óleo 1 | 3,50E+05 | 1,69E-05 | 1914,64 | 0,60 | 1,37 | 1,68E+13 | 0,23 | 34,92 | 0,99 |
| Óleo 2 | 1,13E+05 | 5,63E-05 | 139,17 | 0,86 | 5,39 | 3,11 | 0,23 | 11,25 | 0,92 |
| Óleo 3 | 3,04E+01 | 4,76E-01 | 88,62 | 0,82 | 7,22 | 21,93 | 0,19 | 47,31 | 0,90 |
| CM A1 | 11,41 | 5,19 | 17,83 | 0,78 | 7,26 | 15,43 | 0,20 | 15,00 | 0,82 |
| CM A2 | 3,93 | 4,91E+07 | 7,70 | -0,43 | 253,03 | 0,37 | -2,92 | 5,53 | 0,53 |
| CM A3 | 6,56E+05 | 5,32E-05 | 2945,62 | 0,72 | 779,57 | 4,72E-03 | 0,48 | 202,40 | 0,98 |
| Resina de troca iônica | | | | | | | | | |
| Óleo 2 | 1,61E+05 | 1,24E-04 | 119,85 | 0,96 | 10,67 | 52,22 | 0,34 | 8,84 | 1,00 |
| Óleo 3 | 9,54E+02 | 3,65E-02 | 35,63 | 1,00 | 69,13 | 0,63 | 0,15 | 17,93 | 1,00 |

Resultados muito distintos, contudo, foram obtidos com a alumina para os ácidos puros, mostrando que o processo de adsorção aparentemente muda quando este adsorvente é usado. Os valores de K_a , exceto para o ácido A2 são maiores que com a argila, demonstrando que com a alumina ativada o processo de adsorção deve ocorrer em multicamadas, preferencialmente. Os valores de R e f_{min} também concordam com essa suposição. É interessante notar que o melhor ajuste é obtido para o ácido A3, o qual já apresentava uma forma de isoterma tipo II. Nota-se, porém que a modelagem da isoterma do ácido ciclohexano acético (A2) foi a única que não apresentou boa correlação com Langmuir, e nem com BET. Desse modo, o valor de seus parâmetros devem ser desconsiderados, e estudos posteriores devem ser realizados para que seja obtida uma modelagem adequada desta isoterma. Observa-se também que o valor de q_s para o ácido A3 não possui um significado físico, pois embora seja muito superior ao do A1, pode-se observar pelo gráfico (Figura 5.20.) que a capacidade da monocamada é muito semelhante para os três ácidos.

Em relação aos óleos reais, observa-se que, para qualquer adsorvente, argila ou alumina, o melhor ajuste é obtido modelando-se a isoterma com BET. Os valores de q_s são da mesma ordem de grandeza para os dois adsorventes, com exceção do Óleo 1 em argila, que não possui significado físico por ser muito superior ao valor real da monocamada observada na Figura 5.21. Os valores de K_a também são comparáveis, embora os valores de K_l sejam discrepantes, com exceção do Óleo 3. Isto pode estar ocorrendo, pois os demais modelos não tiveram um bom ajuste dos pontos no início da curva.

De modo geral, as isotermas dos ácidos puros adsorvidos em argila foram melhor modeladas (tanto por Langmuir como por BET) do que aquelas obtidas a partir de adsorção com alumina. Por outro lado, os óleos reais apresentam ajustes comparáveis para modelar as isotermas obtidas em experimentos usando argila ou alumina como adsorvente.

Comparando agora os resultados das amostras reais (Óleos 2 e 3) adsorvidos em resina de troca iônica com aqueles obtidos a partir de adsorção em argila e alumina, observa-se que os valores de q_s obtidos na modelagem por BET do processo em resina são muito superiores àqueles obtidos por adsorção em alumina ou argila, com exceção do valor obtido para o Óleo 1 em argila. Os ajustes também foram mais eficientes, demonstrando a grande capacidade deste material em remover ácidos naftênicos. É interessante notar que apesar dos melhores ajustes ocorrerem com modelagem por BET, excelentes resultados também foram obtidos usando modelagem por Langmuir, já que também é possível aproximar os dados com uma reta, especialmente no caso do Óleo 3.

4.5.2 Modelagem da cinética de adsorção

Considerando-se, portanto, que o modelo para descrição das isotermas de adsorção foi obtido por BET, fez-se em prosseguimento a modelagem das curvas cinéticas, a partir dos parâmetros de equilíbrio das isotermas, sendo possível modelar tais curvas pelas Equações 4.9 e 4.11 descritas no capítulo 4.

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{a_{esp} \rho_{Amostra} k_C}{R} (C - C_E) \quad (4.9)$$

$$\frac{dq}{dt} = a_{esp} k_C (C - C_E) \quad (4.11)$$

Algumas isotermas ajustaram-se melhor apenas no final da curva. Como as cinéticas de adsorção foram feitas com a relação $O/A = 2$, localizada no início da curva, alguns ajustes calculando a concentração de equilíbrio pelos parâmetros do modelo da isoterma não produziram bons resultados. A Figura 5.25 apresenta diagramas da modelagem da cinética de adsorção com os dois casos, isto é, bom ajuste da isoterma (Figura 5.25a) e ajuste da isoterma deficiente no início da curva (Figura 5.25b). Os sistemas usados para representar os dois casos foram óleo sintético A1/argila e Óleo 2/alumina, respectivamente. A Tabela 5.8 mostra os resultados do ajuste das curvas cinéticas. Pode-se observar pelos valores dos coeficientes de correlação (R) e das funções objetivo minimizadas ($fmin$) que as cinéticas foram bem ajustadas pelo modelo proposto.

Os valores dos coeficientes de transporte global (k , em m^2/s) confirmam os resultados discutidos na cinética de adsorção (seção 5.3). Observa-se claramente que a cinética de adsorção é mais rápida com a resina do que com os demais adsorventes. Isso se deve, provavelmente, ao tamanho de poro do adsorvente e à afinidade do soluto com o adsorvente. A resina possui área superficial menor, porém com poros muito maiores do que os dos demais adsorventes. Com isso, a difusão através dos poros da resina é facilitada.

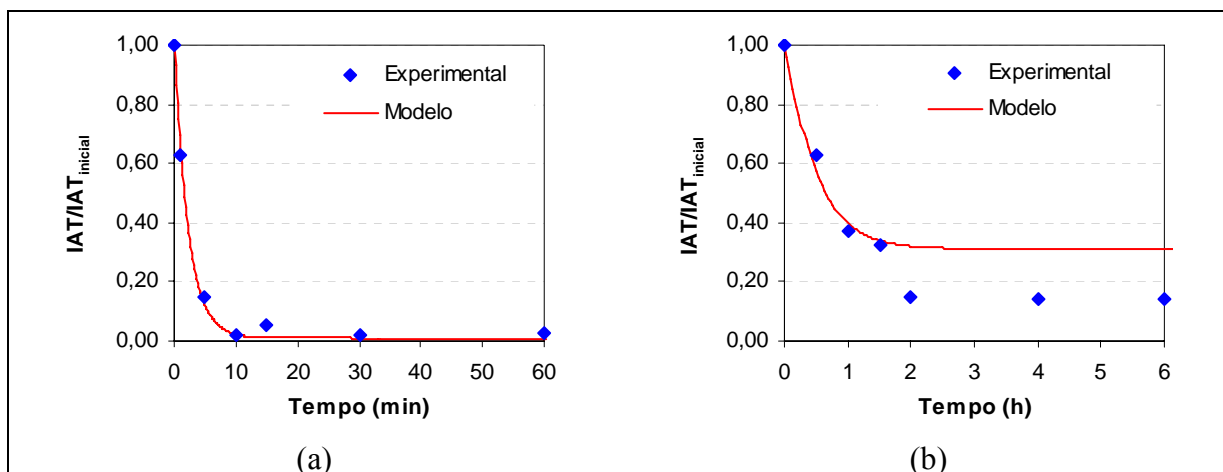


Figura 5.25. Cinéticas de adsorção com isoterma BET bem ajustada (a) e com ajuste BET deficiente no início da curva (b)

Tabela 5.8. Parâmetros das Cinéticas de Adsorção e Coeficientes de Correlação

| | Argila | | | Alumina Ativada | | | Resina de Troca Iônica | | |
|---------------|----------------------|--------|-------|----------------------|------|-------|------------------------|------|-------|
| | k (10 ⁶) | fmin | R | k (10 ⁶) | fmin | R | k (10 ⁶) | fmin | R |
| Óleo 1 | 14,17 | 1,27 | 0,980 | 1,07 | 0,62 | 0,993 | - | - | - |
| Óleo 2 (2:1) | 0,94 | 0,58 | 0,996 | 3,59 | 0,52 | 0,995 | 157,45 | 1,24 | 0,991 |
| Óleo 2 (10:1) | 7,53 | 203,67 | 0,962 | 2,16 | 0,07 | 0,981 | - | - | - |
| Óleo 3 | 1,30 | 0,54 | 0,998 | 3,31 | 1,07 | 0,996 | 245,16 | 1,14 | 0,993 |
| CM A1 | 60,58 | 0,08 | 0,999 | 28,02 | 0,39 | 0,993 | - | - | - |
| CM A2 | 36,08 | 0,34 | 0,997 | 9,32 | 0,59 | 0,988 | - | - | - |
| CM A3 | 23,70 | 0,34 | 0,999 | 20,30 | 0,69 | 0,991 | - | - | - |

Observa-se também que, em geral, enquanto a cinética dos óleos reais é mais rápida com a alumina (para o Óleo 2 e o Óleo 3, que apresentaram melhor correlação), com os óleos sintéticos o processo de adsorção é mais rápido com a argila, sugerindo que a competição dos ácidos naftênicos com outros compostos pelos sítios de adsorção é mais intensa na argila, ou seja, neste adsorvente existem, provavelmente, mais sítios comuns em que a preferência de adsorção não seria dos ácidos naftênicos.

Verifica-se ainda que, para os dois adsorventes, a cinética com as amostras sintéticas é mais rápida do que com as reais. Esse resultado confirma que, em se tratando de óleos reais, a adsorção dos ácidos naftênicos deve sofrer forte competição dos outros compostos presentes, não só em termos de interação com a superfície, mas também em difusividade pelo meio.

Desse modo, quanto mais complexa a amostra, maior a possibilidade da competição entre os ácidos naftênicos e os outros compostos presentes na amostra pelos sítios de adsorção, diminuindo, assim, a velocidade do processo.

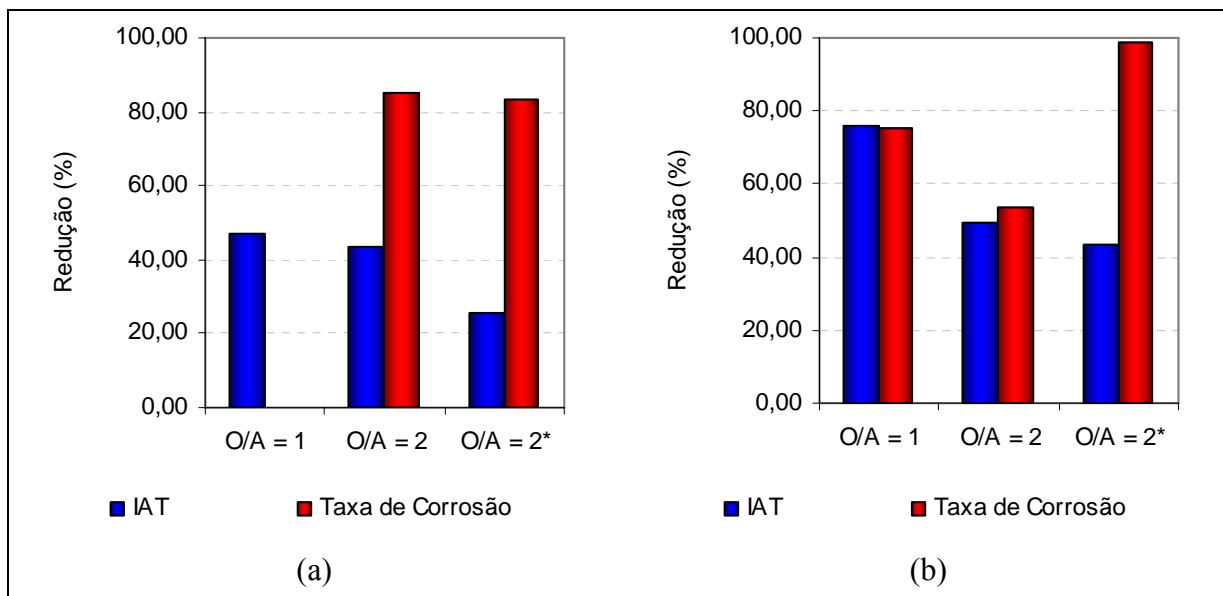
Conforme observado na Figura 5.16, há um decréscimo de velocidade de adsorção dos ácidos naftênicos puros, para o adsorvente argila, enquanto que este mesmo comportamento não é observado em alumina, onde ocorre a inversão da ordem entre as cargas A2 e A3. Conforme foi explicado na seção 5.4.3, a interação entre a massa molecular, a acidez (favorecendo a adsorção dos ácidos no sentido $A1 > A2 > A3$) e o impedimento estérico (favorecendo a adsorção no sentido inverso) podem estar contribuindo para este comportamento.

4.6 Corrosão

A fim de verificar os efeitos da redução de IAT pelo processo de adsorção com a taxa de corrosão, experimentos foram realizados para testar a corrosão do aço-carbono nestes meios. Os ensaios de corrosão foram feitos em duas etapas. Inicialmente, usou-se o Óleo 1 como meio corrosivo e comparou-se a taxa de corrosão (mm/ano) do óleo resultante da adsorção em argila e alumina ativada, com relação $C/A = 1$ e $C/A = 2$, sendo ambos os adsorventes submetidos ou não a tratamento térmico prévio. Pode-se perceber pela Figura 5.26, que em todos os casos houve redução percentual de IAT e da taxa de corrosão com a adsorção dos ácidos naftênicos. Esse era um resultado esperado, pois geralmente a redução do IAT acompanha a redução da corrosão. Contudo, esta relação não parece ser linear para óleos resultantes de processos de adsorção, conforme observado na figura, em contraste com resultados obtidos com óleos sintéticos contendo ácidos naftênicos (TURNBULL *et al.*, 1998). É importante ressaltar que o óleo real utilizado contém diferentes tipos de ácidos naftênicos, elevados teores de compostos nitrogenados e, principalmente sulfurados, que podem também afetar a resistência à corrosão do aço no meio (YEPEZ, 2005), sendo este efeito, provavelmente, não uniforme com o IAT.

Para a argila não foi possível determinar a taxa de corrosão do óleo resultante da adsorção com a relação $O/A = 1$, por razões experimentais, de modo que não se pode comparar o efeito da relação O/A do processo de adsorção com este adsorvente na taxa de

corrosão. Com a alumina, observa-se que o aumento na relação O/A desfavorece a redução da taxa de corrosão, que acompanha a redução do IAT, conforme esperado.

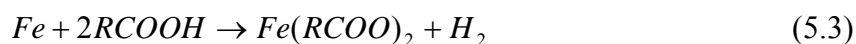


* sem tratamento térmico

Figura 5.26. Redução da Taxa de Corrosão Comparativamente à Redução do IAT para (a) argila e (b) alumina ativada

Quando se compara o efeito do tratamento térmico do adsorvente na corrosão do óleo resultante da adsorção, percebe-se que, para a argila não houve alteração na redução da taxa de corrosão, que é superior à redução do IAT. Conforme já mencionado anteriormente (seção 3.5) o tratamento térmico da argila tem a função de remover moléculas de água fracamente ligadas e favorecer a adsorção de moléculas polares, como os ácidos naftênicos. Esse efeito é evidenciado na redução do IAT. Contudo, aparentemente, não houve influência relevante nas taxas de corrosão para os dois casos indicando não haver relação linear entre IAT e corrosividade. Por outro lado, para a alumina, a redução da taxa de corrosão atingiu aproximadamente 100% quando o adsorvente foi usado *in natura*, mantendo-se em cerca de 50% quando usado após secagem, embora a redução do IAT não tenha sido significativamente diferente nos dois casos. Este resultado sugere que quando a alumina é usada *in natura*, os compostos mais corrosivos são adsorvidos preferencialmente, talvez interagindo com a água adsorvida na superfície do sólido. É possível também que o tratamento térmico esteja alterando a estrutura do material, prejudicando a adsorção.

Além disso, é importante ressaltar mais uma vez a presença de outros componentes na carga real e sua relação, tanto com o processo de adsorção, quanto com a corrosividade. Nenhum trabalho foi desenvolvido até então relacionando compostos nitrogenados presentes no petróleo e derivados com a corrosão. Porém sabe-se que o mecanismo de corrosão por ácidos naftênicos pode ser modificado na presença de compostos sulfurados, de acordo com as Reações (5.2) a (5.4) (YEPEZ, 2005)



Onde R'' pode ser hidrogênio ou qualquer cadeia carbônica. O sulfeto de ferro, FeS, não é solúvel no óleo e uma camada de filme protetora é formada, reduzindo o processo corrosivo. Por outro lado, o naftenato de ferro é solúvel no óleo e a corrosão metálica aumenta. Além disso, o ácido naftênico pode ser recuperado por uma reação entre o naftenato de ferro e o composto sulfurado. Outros compostos sulfurados, como ácidos sulfônicos e sulfóxidos também podem estar presentes no óleo, devido à oxidação lenta e branda do óleo durante a estocagem. Neste caso, a presença de oxigênio pode favorecer o processo de corrosão, em função da reação com o H₂ gerado na Reação (5.3) e a conseqüente formação de água (Reação 5.5).



Assim, existe uma relação delicada entre a quantidade e a qualidade dos compostos sulfurados presentes e a taxa de corrosão num óleo que também contenha ácidos naftênicos. Espera-se ainda que, num processo a temperaturas elevadas, como é o caso daqueles presentes no refino do petróleo, os compostos de enxofre menos reativos sejam transformados em compostos mais simples e mais reativos como o H₂S. Assim, se o tratamento térmico no

adsorvente favorecer a adsorção de compostos sulfurados comparativamente aos ácidos naftênicos, o óleo resultante seria rico em ácidos naftênicos e pobre em compostos sulfurados, diminuindo a formação da camada de filme protetora de FeS (YEPEZ, 2005). Esta diferença na capacidade de adsorção com e sem tratamento térmico do adsorvente previamente ao processo de adsorção já foi reportada para compostos nitrogenados (FIGUEIREDO *et al*, 2005).

Conseqüentemente, o processo de adsorção sem tratamento térmico provavelmente desfavoreceria a remoção de compostos sulfídicos e nitrogenados, e embora não causasse alteração no valor de IAT, permitiria que o óleo resultante (com elevado teor de enxofre e nitrogênio) produzisse uma película protetora de FeS, por exemplo, protegendo o metal contra a corrosão naftênica. Realmente, a superfície do corpo de prova apresentava um filme negro, supostamente FeS, que foi removido pelo ataque com a solução de Clark.

O processo de adsorção de outros compostos, além dos ácidos naftênicos, com argila também é favorecida, principalmente pelas condições do pré-tratamento. No entanto, a redução no IAT foi menor do que a obtida com a alumina ativada nas mesmas condições, embora a redução na taxa de corrosão não tenha sido significativamente alterada (diferença de 1,6%). A argila usada neste trabalho foi uma bentonita ácida, que geralmente é empregada em processos de descoloração de óleos (BARAÚNA, 2006). Isso sugere que, compostos aromáticos e nitrogenados coloridos presentes nos óleos podem ser preferencialmente adsorvidos nestas condições quando comparados com ácidos naftênicos, ou até mesmo com compostos sulfurados, o que provavelmente explicaria os resultados de IAT encontrados. Esse processo, porém, parece não afetar a taxa de corrosão, demonstrando que, no caso da argila, a remoção dos compostos corrosivos parece ser eficiente nas duas condições.

Em uma segunda etapa, os óleos resultantes da adsorção a $O/A = 2$, $O/A = 15$ e $O/A = 80$ dos ensaios da isoterma das demais amostras foram usados para comparar a redução da taxa de corrosão. Diferentemente do que foi observado para o Óleo 1, as perdas de massa e, conseqüentemente, as taxas de corrosão resultantes destes testes (Tabelas 5.9 a 5.11) foram muito próximas ao valor do branco (1,1 mg de perda de massa e taxa de corrosão de $4,17 \times 10^{-2}$ mm/ano) O corpo de prova também foi submetido à decapagem em solução de Clark sem sofrer ataque corrosivo, gerando uma perda de massa de 1,4 mg. Desse modo, os resultados obtidos indicam que não houve corrosão efetiva para as amostras, tanto sintéticas quanto reais.

Turnbull *et al* (1998) mostraram que a corrosão em ácidos naftênicos puros aumenta com o aumento do número de átomos de carbono, chegando a um máximo em nove carbonos e decrescendo novamente. Em seu estudo, o valor de IAT usado foi 17-18 mg KOH/g amostra provocando uma taxa de corrosão de 23,25 a 34,64 mm/ano em um aço tipo AISI 1018. Para o aço-carbono AISI 1028 usado no presente estudo, esta taxa torna-se insignificante ao reduzir o IAT para 1,0, conforme mostram os resultados dos ensaios de corrosão (Tabelas 5.9 a 5.11). No caso do ácido 1, que apresenta ponto de ebulição inferior a temperatura usada no ensaio de corrosão, pode estar havendo uma perda do composto por evaporação, de modo que pode estar mascarando a sua corrosividade.

Tabela 5.9. Taxa de Corrosão nos óleos reais e sintéticos antes e após o processo de adsorção em argila

| | IAT (mg KOH/g amostra) | Perda de Massa (mg) | Taxa de Corrosão (mm/ano) |
|------------------------|---------------------------|------------------------|------------------------------|
| Óleo 2 sem adsorção | 0,86 | 0,5 | $1,90 \times 10^{-2}$ |
| - O/A = 2 | 0,14 | 1,4 | $5,31 \times 10^{-2}$ |
| - O/A = 15 | 0,70 | 0,3 | $1,14 \times 10^{-2}$ |
| - O/A = 80 | 0,76 | 1,1 | $4,17 \times 10^{-2}$ |
| Óleo 3 sem adsorção | 1,04 | 0,6 | $2,27 \times 10^{-2}$ |
| - O/A = 2 | 0,18 | 1,9 | $7,20 \times 10^{-2}$ |
| - O/A = 15 | 0,81 | 1,7 | $6,44 \times 10^{-2}$ |
| - O/A = 80 | 0,90 | 1,2 | $4,55 \times 10^{-2}$ |
| Modelo A1 sem adsorção | 1,15 | 1,1 | $4,17 \times 10^{-2}$ |
| - O/A = 2 | 0,03 | 0,6 | $2,27 \times 10^{-2}$ |
| - O/A = 15 | 0,34 | 0,4 | $1,52 \times 10^{-2}$ |
| - O/A = 80 | 0,90 | 0,2 | $0,76 \times 10^{-2}$ |
| Modelo A2 sem adsorção | 1,03 | 1,1 | $4,17 \times 10^{-2}$ |
| - O/A = 2 | 0,04 | 1,7 | $6,44 \times 10^{-2}$ |
| - O/A = 15 | 0,56 | 0,7 | $2,65 \times 10^{-2}$ |
| - O/A = 80 | 0,91 | 0,4 | $1,52 \times 10^{-2}$ |
| Modelo A3 sem adsorção | 1,01 | 1,9 | $7,20 \times 10^{-2}$ |
| - O/A = 2 | 0,02 | 1,3 | $4,93 \times 10^{-2}$ |
| - O/A = 15 | 0,61 | 1,9 | $7,20 \times 10^{-2}$ |
| - O/A = 80 | 0,93 | 1,2 | $4,55 \times 10^{-2}$ |

Os corpos de prova ensaiados nos Óleos 2 e 3, ao contrário daqueles imersos no Óleo 1, apresentando taxas de corrosão cerca de 10 vezes maior (Tabela 5.12), não mostraram qualquer película escura em sua superfície e não foram considerados corrosivos nas condições testadas. Esta diferença deve ter ocorrido, provavelmente, por causa dos tipos de ácidos presentes, que variam de acordo com origem e maturação do petróleo e com a temperatura de

corde da fração. Conforme mostrado na seção 2.3, a matéria orgânica de origem do óleo (querogênio) determina a abundância das heteroespécies presentes e maturação do óleo reduz a quantidade de ácidos e outras heteroespécies presentes, bem como aumenta a estabilidade térmica dos compostos (LEWIS *et al.* 1999). A temperatura de corte da fração influencia no sentido de que os ácidos naftênicos tendem a se concentrar em frações de temperaturas mais elevadas, entre 300 e 400°C, que compreendem a faixa dos gasóleos (BRIENT *et al.*, 1995). Embora não haja dados sobre a origem do Óleo 1, pelos resultados distintos pode-se esperar que o petróleo que o originou não seja o mesmo que originou os Óleos 2 e 3, embora a temperatura de corte também não seja a mesma.

Tabela 5.10. Taxa de Corrosão nos óleos reais e sintéticos antes e após o processo de adsorção em alumina ativada

| | IAT (mg KOH/g amostra) | Perda de Massa (mg) | Taxa de Corrosão (mm/ano) |
|------------------------|---------------------------|------------------------|------------------------------|
| Óleo 2 sem adsorção | 0,86 | 0,5 | $1,90 \times 10^{-2}$ |
| - O/A = 2 | 0,26 | 1,4 | $5,31 \times 10^{-2}$ |
| - O/A = 15 | 0,47 | 1,1 | $4,17 \times 10^{-2}$ |
| - O/A = 80 | 0,78 | 1,1 | $4,17 \times 10^{-2}$ |
| Óleo 3 sem adsorção | 1,04 | 0,6 | $2,27 \times 10^{-2}$ |
| - O/A = 2 | 0,15 | 1,7 | $6,44 \times 10^{-2}$ |
| - O/A = 15 | 0,82 | 1,8 | $6,82 \times 10^{-2}$ |
| - O/A = 80 | 0,61 | 1,7 | $6,44 \times 10^{-2}$ |
| Modelo A1 sem adsorção | 1,15 | 1,1 | $4,17 \times 10^{-2}$ |
| - O/A = 2 | 0,06 | 2,6 | $9,86 \times 10^{-2}$ |
| - O/A = 15 | 0,87 | 2,6 | $9,86 \times 10^{-2}$ |
| - O/A = 80 | 1,09 | 1,5 | $5,69 \times 10^{-2}$ |
| Modelo A2 sem adsorção | 1,03 | 1,1 | $4,17 \times 10^{-2}$ |
| - O/A = 2 | 0,04 | 2,1 | $7,96 \times 10^{-2}$ |
| - O/A = 15 | 0,89 | 1,9 | $7,20 \times 10^{-2}$ |
| - O/A = 80 | 1,05 | 3,0 | $11,37 \times 10^{-2}$ |
| Modelo A3 sem adsorção | 1,01 | 1,9 | $7,20 \times 10^{-2}$ |
| - O/A = 2 | 0,07 | 2,9 | $10,99 \times 10^{-2}$ |
| - O/A = 15 | 0,47 | 2,3 | $8,72 \times 10^{-2}$ |
| - O/A = 80 | 0,61 | 3,0 | $11,37 \times 10^{-2}$ |

Tabela 5.11. Taxa de Corrosão nos óleos reais antes e após o processo de adsorção em resina de troca iônica

| | IAT (mg KOH/g amostra) | Perda de Massa (mg) | Taxa de Corrosão (mm/ano) |
|---------------------|----------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|
| Óleo 2 sem adsorção | 0,86 | 0,5 | $1,90 \times 10^{-2}$ |
| - O/A = 2 | 0,01 | 2,1 | $7,96 \times 10^{-2}$ |
| - O/A = 15 | 0,44 | 1,3 | $4,93 \times 10^{-2}$ |
| - O/A = 80 | 0,13 | 1,7 | $6,44 \times 10^{-2}$ |
| Óleo 3 sem adsorção | 1,04 | 0,6 | $2,27 \times 10^{-2}$ |
| - O/A = 2 | 0,02 | 1,8 | $6,82 \times 10^{-2}$ |
| - O/A = 15 | 0,37 | 0,4 | $1,52 \times 10^{-2}$ |
| - O/A = 80 | 0,77 | 2,0 | $7,58 \times 10^{-2}$ |

Neste caso, obteve-se resultados semelhantes aos dos ácidos naftênicos puros, o que pode ter sido decorrente de uma interação sinérgica negativa entre os ácidos e os componentes do óleo, temperatura usada nos ensaios de corrosão menor que a suficiente para realizar a vaporização/condensação dos ácidos presentes em tais cargas, ou ainda, ausência de fluxo, já que se optou por realizar ensaios de corrosão estáticos neste trabalho.

Tabela 5.12. Taxa de Corrosão no Óleo 1 antes e após o processo de adsorção em argila e em alumina ativada

| | IAT (mg KOH/g amostra) | Perda de Massa (mg) | Taxa de Corrosão (mm/ano) |
|---|----------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|
| Óleo 1 sem adsorção | 1,17 | 20,1 | $76,1 \times 10^{-2}$ |
| - argila: O/A = 1 | 0,62 | - | - |
| - argila: O/A = 2 | 0,66 | 3,0 | $11,3 \times 10^{-2}$ |
| - argila: O/A = 2 sem tratamento | 0,87 | 3,3 | $12,5 \times 10^{-2}$ |
| - alumina ativada: O/A = 1 | 0,28 | 4,9 | $18,7 \times 10^{-2}$ |
| - alumina ativada: O/A = 2 | 0,59 | 9,3 | $35,2 \times 10^{-2}$ |
| - alumina ativada: O/A = 2 sem tratamento | 0,66 | 0,3 | $1,0 \times 10^{-2}$ |

5 CONCLUSÕES

Este trabalho buscou estudar o comportamento e a fenomenologia da adsorção de ácidos naftênicos em adsorventes comerciais. Todos os adsorventes conseguiram reduzir o Índice de Acidez Total das amostras reais e foram efetivos na remoção quase total dos ácidos puros diluídos em óleo mineral. A seguir estão descritas as principais conclusões do trabalho.

A caracterização dos adsorventes mostrou que a argila ácida é composta principalmente pelo argilomineral montmorilonita, com área superficial elevada e poros medianos, o que favorece a adsorção. A alumina ativada é basicamente formada por Boemita (γ -AlO(OH)) e Bayerita (β -Al(OH)₃), e também apresenta área superficial elevada, apresentando macroporos, de acordo com a classificação IUPAC.

A caracterização dos óleos mostrou que os Óleos 2 e 3 apresentam características semelhantes, provavelmente, por serem derivados de um mesmo petróleo e o Óleo 1 é diferente dos demais, apresentando um teor de nitrogenados mais elevado e uma viscosidade maior.

Para os resultados de adsorção, confirmando o que havia na literatura, a resina de troca iônica de base fraca apresentou a maior capacidade e afinidade com o soluto, apresentando valor da capacidade de adsorção na monocamada, q_s , para o Óleo 3 de 69,13 g/kg contra 7,22 g/kg e 6,20 g/kg da alumina e argila, respectivamente. No entanto, considerando-se o alto custo do material (US\$ 81,40/kg (GFS CHEMICALS)), deve-se, sempre que possível optar por opções mais econômicas.

Dos dois adsorventes estudados, argila (US\$ 380,00/t (SUD CHEMIE DO BRASIL apud LOPES *et al.* 2006) preço de 2004) e alumina ativada (US\$ 5.600,00/t ou US\$ 13,00/kg (fornecido pelo fabricante)), a melhor afinidade dos ácidos naftênicos encontrada foi para a argila. Com as amostras sintéticas este material apresentou capacidade de remoção e velocidade ligeiramente superiores. Por exemplo, o óleo sintético com o ácido ciclopentano carboxílico (A1) apresentou valor da capacidade de adsorção na monocamada, q_s , de 25,74 g/kg com a argila e com 7,26 g/kg a alumina. O sistema com esta mesma amostra apresentou

coeficiente de transporte global, k_c , de $60,58 \times 10^6$ L/(kg.m²) para a argila e $28,02 \times 10^6$ L/(kg.m²) para a alumina.

Porém, o processo de adsorção das amostras reais com este mesmo adsorvente parece apresentar maior concorrência, por parte dos outros compostos presentes na amostra, pelos sítios de adsorção, acarretando numa diminuição da capacidade e da velocidade de adsorção com tais óleos. Neste caso, a alumina apresentou-se mais vantajosa. O Óleo 3, por exemplo, apresentou q_s de 6,20 e 7,22 g/kg e k_c de $2,03 \times 10^6$ e $4,56 \times 10^6$ L/(kg.m²) para a argila e alumina, respectivamente.

As isotermas de adsorção apresentaram formato coerente com o tipo II da classificação de BET, de forma que o processo de adsorção ocorre predominantemente por adsorção física, sendo, provavelmente, a ligação hidrogênio a maior responsável pela adsorção dos ácidos naftênicos na argila e a interação ácido-base sua correspondente para a alumina.

Os ácidos naftênicos mostraram uma boa mobilidade (difusividade) no sistema, sendo o processo de adsorção em tanque agitado bem ajustado pelo modelo cinético global de resistência no filme.

Ácidos de massa molar entre 114 e 170 g/mol quando puros não apresentaram taxa de corrosão significativa em fase líquida após experimento a 240°C por 3h, mesmo apresentando valores de IAT = 1 mg KOH/g amostra, antes da adsorção. Ensaio realizado após a adsorção, com amostras apresentando valores de IAT ainda menores, também não apresentaram valores expressivos de taxa de corrosão. As amostras reais Óleo 2 e Óleo 3, com IAT de $0,86 \pm 0,04$ e $1,04 \pm 0,01$ mg KOH/g amostra, respectivamente, também não apresentaram taxa de corrosão significativas sob as mesmas condições. No entanto, a amostra Óleo 1 (IAT = $1,17 \pm 0,07$ mg KOH/g amostra) apresentou taxas de corrosão elevadas quando testado, sob as mesmas condições, antes ou após ser submetido à adsorção com os adsorventes estudados, tanto *in natura* como tratados termicamente. Neste caso, o maior percentual de redução da taxa de corrosão encontrado foi para a carga submetida à adsorção em alumina *in natura*, alcançando redução de 99% da taxa de corrosão contra cerca de 50% com a mesma carga submetida à adsorção com a alumina previamente tratada. Com a carga submetida à adsorção com a argila, a redução da taxa de corrosão alcançou cerca de 80%, com o adsorvente sendo previamente tratado, ou não.

Sugestões para trabalhos futuros

Para entender melhor o fenômeno da adsorção poderia ser feito um estudo da adsorção com uma mistura de ácidos naftênicos comercial, obtida através do processo de remoção e purificação de frações de petróleo, preferencialmente acompanhando a adsorção de cada ácido individual no contexto da mistura, por análises cromatográficas. Com isso, seria possível verificar que tipos de ácidos são preferencialmente removidos para um dado adsorvente.

Com este resultado, seria interessante avaliar a corrosão com o óleo resultante de cada processo de adsorção, a fim de verificar que tipos de ácidos naftênicos contribuem em maior grau para o processo de corrosão. Aqui seria necessário adequar a temperatura do ensaio de corrosão de modo a não sofrer perdas por evaporação. Seria também interessante avaliar a corrosão na interface líquido-vapor, que é onde se espera a taxa máxima de corrosão.

Para estudar melhor a termodinâmica do processo e encontrar a energia de ativação e a melhor temperatura de operação, poder-se-ia fazer estudos de adsorção em tanque agitado com temperaturas diferentes.

Poder-se-ia estudar a influência dos outros compostos presentes nos óleos reais, tais como nitrogenados, sulfurados e aromáticos, no processo de adsorção, pela utilização de amostras sintéticas de ácidos naftênicos contendo também estes compostos.

Seria interessante também estudar a influência dos compostos sulfurados no processo de corrosão, por meio de amostras sintéticas, principalmente com tiofenos, principais compostos sulfurados presentes nas frações de petróleo.

Para avaliar a viabilidade do processo, seria necessário estudar a recuperação dos ácidos naftênicos adsorvidos, usando solventes apropriados, que apresentem boa afinidade com os ácidos naftênicos, permitindo a fácil remoção destes ácidos, não sendo prejudicial à qualidade da fração de petróleo tratada.

Além disso, seria necessário um estudo em colunas para definir com maior precisão que adsorvente possui melhor relação custo/benefício para o processo. Isso porque apenas com o estudo em coluna é possível definir a curva de ruptura do processo e o tempo de vida dos adsorventes, embora os três adsorventes estudados tenham se apresentado aptos para o processo de adsorção de ácidos naftênicos.

Realizar estudos de corrosão, com amostras sintéticas e frações de petróleo, em condições não estática, a fim de verificar os efeitos da velocidade de fluxo no processo de corrosão por ácidos naftênicos.

Trabalho Apresentado

Parte do trabalho desenvolvido foi apresentado no 17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECiMat) em Foz do Iguaçu – Paraná de 15 a 19 de novembro de 2006 sob o título de CARACTERIZAÇÃO DE ADSORVENTES CERÂMICOS COMERCIAIS E SUA APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS DE DESTILADOS DE PETRÓLEO em co-autoria com Lílian Ferreira de Senna, Dalva Cristina Baptista do Lago, Paulo Ferreira da Silva Junior, Marco Antonio Gaya de Figueiredo e Sandra Shirley Ximenes Chiaro.

REFERÊNCIAS

_____. Plástico pode substituir tinta em duto de petróleo. **Jornal da Ciência**. Órgão da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, JC e-mail 2929, de 04 de Janeiro de 2006. Disponível em: <<http://www.jornaldaciencia.org.br/Detailhe.jsp?id=34279>>. Acesso em: 1 abr. 2007

A Família dos Aços Inoxidáveis. Nota Técnica: **Qualinox**. São Paulo, SP. Disponível em: <http://www.qualinox.com.br/ficha_acos.htm>. Acesso em: 23 fev. 2007.

ALBUQUERQUE, F. C.; CINTRA, R. H.; SILVA, M. T.; BRAGA, C. M. S.; SILVA, A. P. O.; ANDRADE, G. H.; MOURA, B. R.; PEREIRA, R. C. L.; GUIMARÃES, R. C. L.; SILVA, P. N. Estudo de Metodologias para determinação de ácidos naftênicos de petróleos nacionais. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 3., 2005, Salvador. **Anais...** Rio de Janeiro: IBP, 2005. paper 0259.

ALMEIDA, E. L. F.; DUNHAM, F. B.; BOMTEMPO, J. V.; BICALHO, R. G. O Renascimento de uma Tecnologia Madura: O Processo Fischer-Tropsch de Conversão de Gás em Combustíveis Líquidos In: XXII Simpósio de Gestão da Inovação Tecnológica - PGT, 2002, Bahia. **Anais eletrônicos...** Rio de Janeiro: UFRJ, 2002. Disponível em: <http://www.gee.ie.ufrj.br/publicacoes/pdf/2002_renasc_tec_madura.pdf>. Acesso em: 12 mar. 2007

ALVES, R. W. **Extração de Corantes de Urucum por Processos Adsorptivos Utilizando Argilas Comerciais e Colloidal Gas Aphrons**. Tese de Doutorado, Florianópolis: UFSC, 2005

ASTM D4629 02, Standard Test Method for Trace Nitrogen in Liquid Petroleum Hydrocarbons by Syringe/Inlet Oxidative Combustion and Chemiluminescence Detection, **ASTM International**

ASTM D5453 00, Standard Test Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Motor Fuels and Oils by Ultraviolet Fluorescence, **ASTM International**

BABAIAN-KIBALA, E. Phosphate ester inhibitors solve naphthenic acid corrosion problems. **Oil & Gas Journal**, 92, p. 31-35, fev. 1994.

BAKER, F. S.; MILLER, C. E.; REPIK, A. J.; TOLLES, E. D. Activated Carbon. In: Kirk-Othmer **Encyclopedia** of Chemical Technology. Watcher, 4ª Edição, v. 4, p. 529-538, 1995

BARAÚNA, O. S. **Processo de Adsorção de Pigmentos de Óleo Vegetal com Argilas Esmectíticas Ácido-ativadas**. Tese de Doutorado, Campinas: UNICAMP, 2006

BAYRAK, Y. Application of Langmuir isotherm to saturated fatty acid adsorption. **Microporous and Mesoporous Materials**, 87, p. 203-206, 2006

BRIENT, J. A.; WESSNER, P. J.; DOYLE, M. N. Naphthenic Acids. In: Kirk-Othmer **Encyclopedia** of Chemical Technology. Watcher, 4ª Edição, v. 16, p. 509-514, 1995

BRINDLEY, G. W.; NAKABIRA, M. Kinetics of the dehydroxilation of kaolinite and halloysite. **Journ. Of Amer. Chemical Society**, 40, p. 346, 1957

BRUYN, H. J. Naphthenic Acid Corrosion in Synthetic Fuels Production. In: Corrosion NACExpo 98, 1998, San Diego. **Anais...** Califórnia: NACE International, 1998. paper 576.

CAMPOS, M. C. V.; OLIVEIRA, E. C.; SANCHES FILHO, P. J.; PIATNICKI, C. M. S.; CARAMÃO, E. B. Analysis of tert-butyldimethylsilyl derivatives in heavy gas oil from brazilian naphthenic acids by gas chromatography coupled to mass spectrometry with electron impact ionization. **Journal of Chromatography A**, 1105, p. 95-105, 2006

DANZIK; Mitchell. **Process for removing naphthenic acids from petroleum distillates**. Chevron Research Company (San Francisco, CA).US Patent No. 4.634.519, 11 jun. 1985, 6 jan. 1987

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

CREMASCO, M. A., **Fundamentos de Transferência de Massa**, São Paulo: Editora da Unicamp, 2002

DICKERT, C. Ion Exchange. In: Kirk-Othmer **Encyclopedia** of Chemical Technology. Watcher, 4ª Edição, v. 14, p. 371-389 1995

BIENSTOCK, Marty G; MATRAGRANO, John G.; PATEL, Rutton Dinshaw; BEARDEN, Jr., Roby. **Thermal process for reducing total acid number of crude oil**. Exxon Research and Engineering CO (Florham Park, NJ). US Patent No. 6.086.751, 29 ago. 1997, 11 jul. 2000

GORBATY; Martin L.; MARTELLA; David J.; SARTORI; Guido; SAVAGE; DAVID William; BALLINGER; Bruce Henry; BLUM; Saul Charles; ANDERSON; Michael Paul; RAMANARAYANAN; Trikur Anantharaman. **Process for neutralization os petroleum acids using overbased detergents.** Exxon Research and Engineering CO. (Florham Park, NJ). US Patent No. 6.054.042, 3 ago. 1998, 25 abr. 2000

TRACHTE; Kenneth L.; ROBBINS; Winston K. **Process for selectively removing lower molecular weight naphthenic acids from acidic crudes.** Exxon Research and Engineering CO. (Florham Park, NJ). US Patent No. 5.897.769, 29 ago. 1997, 27 abr. 1999

VARADARAJ; Ramesh; PUGEL; Thomas M.; SAVAGE; David W. **Removal of Naphthtenic acids in crude oils and distillates.** Exxon Research and Engineering CO. (Florham Park, NJ). US Patent No. 6.096.196, 27 mar. 1998, 1 ago. 2000

SARTORI; Guido; SAVAGE; David William; OLMSTEAD; William Neergaard; ROBBINS; Winston Karl; DALRYMPLE; David Craig; BALLINGER; Bruce Henry. **Process for treatment of petroleum acids with ammonia.** Exxon Research and Engineering Company (Annandale, NJ). US Patent No. 6.258.258 B1, 21 set. 1999, 10 jul. 2001

SARTORI; Guido; SAVAGE; David W.; GORBATY; Martin L.; BALLINGER; Bruce Henry. **Process for neutralization of petroleum acids using alkali metal trialkylsilanolates.** Exxon Research and Engineering Company (Florham Park, NJ). US Patent No. 5.643.439, 25 ago. 1995, 1 jul. 1997

SARTORI; Guido; SAVAGE; David W.; BALLINGER; Bruce H. **Process for neutralization of petroleum acids.** Exxon Research and Engineering Company (Florham Park, NJ). US Patent No. 5.683.626, 25 ago. 1995, 4 nov. 1997

GREANEY; Mark Alan. **Method for reducing the naphthenic acid content of crude oil and fractions.** Exxonmobil Research and Engineering Company (Annandale, NJ). US Patent No. 6.531.055 B1, 18 abr. 2000, 11 mar. 2003

FIGUEIREDO, M. A. G.; ZOTIN, F. M. Z.; SILVA Jr, P. F.; MEIRELLES, S. L.; CORRÊA, H. L.; PINTO, B. E.; RAMOS, M. S.; PINTO, R. R.; CHIARO, S. S. X., Nitrogen compounds removal of metropolitan diesel: procedures for the adsorbent regeneration, in: EMPROMER, 5, 2005, Rio de Janeiro. **Anais Eletrônicos...** Rio de Janeiro: UFRJ, 2005. Disponível em: <http://www.enpromer2005.eq.ufrj.br/nukleo/pdfs/0466_enpromer_2005_revfinal.pdf> Acesso em 18 abr. 2007

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. **Princípios das Operações Unitárias**. Rio de Janeiro: LTC Editora, 1982

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

GFS Chemicals. **Catálogo on-line**. Disponível em: <<http://www.gfschemicals.com>> Acesso em 20 abr. 2007

GOMES, C. F. **Argilas – o que são e para que servem**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1988

GUBERNAK, M., ZAPALA, W., KACZMARSKI, K. Analysis of Amylbenzene Adsorption Equilibria on an RP-18e Chromatographic Column. *Acta Chromatographica*, 13, p. 38-59, 2003.

HALVARSSON, M Alumina Crystal Structures. **Mats Halvarsson's Home Page**. Disponível em: < <http://fy.chalmers.se/~f10mh/CVD/aluminaintro.html>>. Acesso em: 14 mar. 2007

HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. J.; STAMATIS, S. D.; YANG, R. T.; HE, A. Z.; CANNELLA, W. New Sorbents for Desulfurization of Diesel Fuels via π Complexation: Layered Beds and Regeneration. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 43, p. 769-776, 2004

HUANG, M.; ZHAO, S.; LI, P.; HUISINGH, D. Removal of naphthenic acid by microwave. **Journal of Cleaner Production**, 14, p. 736-739, 2005

YÉPEZ, O; VERA, J. **Method of Determining the Corrosiveness of Naphthenic Acid Crude Oil Refinery Streams**. Intevop S. A. (Venezuela). US Patent No. 6.294.387, 24 mar. 1999, 25 set. 2001

IVANOV, V.A., PIEPLU, A., LAVALLEY, J.C., NORTIER P., Effect of sodium oxide on the morphology and basicity of alumina. **Applied Catalysis A: General**, (Local), 131, p. 323-334, jun. 1995

JONES, D. M.; WATSON, J. S.; MEREDITH, W.; CHEN, M.; BENNETT, B. Determination of Naphthenic Acids in Crude Oils Using Nonaqueous Ion Exchange Solid-Phase Extraction. **Anal. Chem.**, 73, p. 703-707, 2001

KANE, R. D.; CAYARD, M. S. Understanding Critical Factors that Influence Refinery Crude Corrosiveness. **Materials Performance**, 38, p. 48-54, 1999

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

LEWIS, K. R.; DAANE, M. L.; SCHELLING, R. Processing Corrosive Crude Oils. In: Corrosion NACEExpo 99, 1999, San Antonio. **Anais...** Texas: NACE International, 1999. paper 377.

LIAO, C.; JIA, J.; ZHANG, Y.; XU, G.; YAN, C.; LI, B.; XU, G. Extraction of Scandium from ion-adsorptive rare earth deposit by naphthenic acid. **Journal of Alloys and Compounds**, 323-324, p. 833-837, 2001

LIM, M. S.; FENG, K.; CHEN, X.; WU, N.; RAMAN, A.; NIGHTINGALE, J.; GAWALT, E. S.; KORAKAKIS, D.; HORNAK, L. A.; TIMPERMAN, A. T. Adsorption and Desorption of Stearic Acid Self-Assembled Monolayers on Aluminum Oxide. **Langmuir**, 23, p. 2444-2452, 2007

LOPES, T. F.; QUADRI, M. B.; QUADRI, M. G. N. Estudo Experimental da adsorção de antocianinas comerciais de repolho roxo em argilas no processo em batelada. **Brasilian Journal of Food Technology**, 9, p. 36-49, 2006

LORPHENSRI, O.; INTRAVIJIT, J.; SABATINI, D. A.; KIBBEY, T. C. G.; OSATHAPHAN, K.; SAIWAN, C. Sorption of acetaminophen, 17 α -ethynyl estradiol, nalidixic acid, and norfloxacin to silica, alumina, and a hydrophobic medium. **Water Research**, 40, p. 1481-1491, 2006

MAX, D. Pesquisa desenvolve revestimento ecológico para dutos de petróleo. **Supersistema de Notícias da UFPE**. Pernambuco, 2005. Disponível em: <<http://www.ufpe.br/new/visualizar.php?id=2835>>. Acesso em: 12 mar. 2007

MICROSOFT Ajuda do Microsoft Excel 2003: Microsoft Corporation, 2003.

PEARSON, A. Activated Alumina. In: Kirk-Othmer **Encyclopedia** of Chemical Technology. Watcher, 4^a Edição, v. 2, p. 154-159, 1995

QI, B.; FEI, X.; WANG, S.; CHEN, L. Study and Composition of Carboxylic Acids of Bohai Crude Oil in China. **Petroleum Science and Technology**, 22, p. 1435-1446, 2004

RINALDI, R.; FUJIWARA, F. Y.; SCHUCHARDT, U. Structural, morphological and acidic changes of nanocrystalline aluminas caused by a controlled humidity atmosphere. **Applied Catalysis A: General**, 315, p. 44-51, 2006

RODRIGUES, D. C.; KOIKE, L.; REIS, F. A. M.; ALVES, H. P.; CHANG, H. K.; TRINDADE, L. A.; MARSAIOLI, A. J. Carboxylic acids of marine evaporitic oils from Sergipe-Alagoas Basin, Brazil. **Organic Geochemistry**, 31, p. 1209-1222, 2000

RUTHVEN, D. M. Adsorption. In: Kirk-Othmer **Encyclopedia** of Chemical Technology. Watcher, 4^a Edição, v. 1, p. 251-268, 1995

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

SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de Argilas**. São Paulo: Ed. Edgard Bluchner, v. 1, 1989

SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de Argilas**. São Paulo: Ed. Edgard Bluchner, v. 2, 1992

SILVA JUNIOR, P. F. **Remoção de Contaminantes Nitrogenados e Sulfurados de Cargas Modelo de Óleo Diesel: Estudo do Adsorvente**. Dissertação de Mestrado, Rio de Janeiro: UERJ, 2007

SILVA JÚNIOR, P. F., SILVA, J. P., FIGUEIREDO, M. A. G., ZOTIN, F. M. Z., PAREDES, M. L. L., COSTA, A. L. H., CHIARO, S. S. X. Thermodynamic and Kinetic Modeling of Nitrogen Compounds Adsorption from Diesel Cuts. In: ENPROMER, 5, 2005, Rio de Janeiro. **Anais Eletrônicos...** Rio de Janeiro: UFRJ, 2005. Disponível em: <http://www.enpromer2005.Equaçãoufrj.br/nukleo/pdfs/0819_paper819.pdf> Acesso em: 28 dez. 2006.

SUN KOU, M. R., VOLZONE, C., SAPAG, K. Las Arcillas y sus diferentes aplicaciones em adsorción. In: REINOSO, F. R. **Adsorbentes em la Solucion de Algunos Problemas Ambientales**. Espanha: CYTED, capítulo 10, p. 165-192, 2004

SUZUKI, M., **Adsorption Engineering**, Tokio: Kodansha LTD e Amsterdam: Elsevier

Science Publishers B. V., 1990

TURNBULL, A., SLAVCHEVA, E., SHONE, B., Factors Controlling Naphthenic Acid Corrosion. **Corrosion**, 54, p. 922-930, nov. 1998.

GILLESPIE; Ralph D.; ARENA; Blaise J. **Naphthenic acid removal as an adjunct to liquid hydrocarbon sweetening**. UOP (Des Plaines, IL). US Patent No. 5.389.240, 2 ago. 1993, 14 fev. 1995

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

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

YÉPEZ, O. On the chemical reaction between carbolylic acids and iron, including the special case of naphthenic acid. **Fuel**, 86, p. 1162-1168, 2007

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

Supelco. **Catálogo on-line Sigma-Aldrich**. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/ProductDetail/SUPELCO/PS2028>> Acesso em 17 mai. 2007

Fluka. **Catálogo on-line Sigma-Aldrich**. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/ProductDetail/FLUKA/60830>> Acesso em 17 mai. 2007

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

HÖNNICKE, C. G; JESUS FILHO, M.; SVIECH, P.; AGUIAR, W. N. **Corrosão Naftênica em Equipamentos de Refino de Petróleo** Monografia de Especialização, Rio de Janeiro: UERJ e Petróleo Brasileiro, 2007.

GRANDE; Knut; SORLIE; Carsten **Process for removing essentially naphthenic acids from a hydrocarbon oil**. Den norske stats oljeseskap a.s. (Stavanger, NO). US Patent No. 6.063.266, 27 fev 1997, 16 mai. 2000

GONZALEZ, M. F. E., CID, A. A. P. Adsorbentes de origen natural para la eliminación de colorantes textiles. In: REINOSO, F. R. **Descontaminación Ambiental Mediante Adsorbentes**. Espanha: CYTED, capitulo 5, p. 99-122, 2005

RAMOS, R. L., FLORES, P. E. D. Adsorción de plaguicidas en solución acuosa sobre fibras de carbón activado. In: REINOSO, F. R. **Descontaminación Ambiental Mediante Adsorbentes**. Espanha: CYTED, capitulo 6, p. 123-144, 2005

FERNANDEZ, J. J., SANTAMARIA, A., OROZCO, V., OYA, A., RUIZ, W., MONDRAGÓN, F. Fijación y conversión de SO₂ sobre carbones activados y fibras de carbón activadas. In: REINOSO, F. R. **Descontaminación Ambiental Mediante Adsorbentes**. Espanha: CYTED, capitulo 3, p. 51-72, 2005

AGUILART, C., LOVERA, R. G., SOTO-GARRIDO, G. Adsorción de amoniaco y aminas alifaticas en carbones activados. In: REINOSO, F. R. **Descontaminación Ambiental Mediante Adsorbentes**. Espanha: CYTED, capitulo 7, p. 145-164, 2005

GUTIERREZ, L. G. Adsorción de metales pesados desde soluciones acuosas en carbones activados. In: REINOSO, F. R. **Descontaminación Ambiental Mediante Adsorbentes**. Espanha: CYTED, capitulo 9, p. 189-212, 2005

ASTM D445 06, Standard Test Method for Kinematic VISCOSITY of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic VISCOSITY), **ASTM International**

ASTM D664 04, Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration, **ASTM International**