



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Luana Barreto Madureira

Adsorção de quinolina em sílica-alumina a partir de soluções com n-hexadecano por calorimétrica: estudo da cinética e da isoterma

Rio de Janeiro

2014

Luana Barreto Madureira

Adsorção de quinolina em sílica-alumina a partir de soluções com n-hexadecano por calorimétrica: estudo da cinética e da isoterma.

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. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Márcio Luis Lyra Paredes

Prof. Dr. Rodrigo Azevedo dos Reis

Rio de Janeiro

2014

CATALOGAÇÃO NA FONTE

UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

M183 Madureira, Luana Barreto.
 Adsorção de quinolina em sílica-alumina a partir de soluções com
 n-hexadecano por calorimétrica: estudo da cinética e da isoterma. /
 Luana Barreto Madureira. - 2014.
 135 f.

 Orientador: Márcio Luis Lyra Paredes.
 Orientador: Rodrigo Azevedo dos Reis.
 Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio de
 Janeiro, Instituto de Química.

 1. Adsorção Química - Teses. 2. Calorimetria – Teses. I. Paredes,
 Márcio Luis Lyra. II. Reis, Rodrigo Azevedo dos. III. Universidade
 do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU 536.658

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

Assinatura

Data

Luana Barreto Madureira

Adsorção de quinolina em sílica-alumina a partir de soluções com n-hexadecano por calorimétrica: estudo da cinética e da isoterma

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. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Aprovado em 27 de fevereiro de 2014

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Márcio Luis Lyra Paredes (Orientador)
Instituto de Química – UERJ

Prof. Dr. Rodrigo Azevedo dos Reis (Orientador)
Instituto de Química – UERJ

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

Prof. Dr. Amaro Gomes Barreto Júnior
Escola de Química – UFRJ

Dra. Sandra Shirley Ximeno Chiaro
CENPES – PETROBRAS

Rio de Janeiro

2014

DEDICATÓRIA

Ao meu maravilhoso esposo, Leandro Lima, a minha irmã e minha mãe que sempre me incentivaram para realização dos meus ideais.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por me proporcionar esta oportunidade e sempre fazer o melhor em minha vida.

Ao Leandro pelo apoio, carinho, incentivo, compreensão, ajuda e companhia. É um privilégio ter você sempre ao meu lado.

A minha querida mãe Elaine pelo amor incondicional, pelo carinho, pelo incentivo, oração e por toda luta para me tornar o ser humano que sou hoje. Meu eterno agradecimento mãe por tudo que fez e faz por mim.

A minha querida irmã Luma pelo apoio, pela ajuda, pelo incentivo e pelo ser iluminado que você é.

A toda minha família que sempre me apoiou, incentivou e amparou quando mais precisei; vocês são tudo na minha vida. Em especial: minha avó, meu tio e minha prima Daniela.

Aos meus orientadores, Márcio Paredes e Rodrigo Reis, pelos ensinamentos, construção do saber, paciência, sabedoria e orientação concedidas.

Agradecimento especial ao Marco Antonio, secretário do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UERJ, pela amizade, ajuda e apoio, por fazer a diferença neste programa.

Aos colegas da pós-graduação e a Denise pelo apoio, carinho e amizade.

Aos meus amigos do trabalho, Emerson, Erasmo, Juliana e Lílian. Agradeço pelo apoio, amizade e momentos de alegria.

Agradeço a Erika pela ajuda nos ensaios experimentais de cinética, sem você tudo se tornaria mais complexo.

Ao Rafael pela ajuda na secagem do adsorvente, você otimizou o meu trabalho.

A FAPERJ pelo apoio financeiro concedido.

EPÍGRAFE

O degrau de uma escada não serve simplesmente para que alguém permaneça em cima dele, destina-se a sustentar o pé de um homem pelo tempo suficiente para que ele coloque o outro um pouco mais alto.

Thomas Huxley

RESUMO

MADUREIRA, L. B. *Adsorção de quinolina em sílica-Alumina a partir de soluções com n-hexadecano por calorimétrica: estudo da cinética e da isoterma*. 2014. 135f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

As legislações ambientais estão cada vez mais severas em relação à quantidade de compostos sulfurados eliminada na atmosfera pela queima de combustíveis fósseis. Os processos de adsorção têm se destacado como uma alternativa promissora na remoção de sulfurados presentes em combustíveis. Nos estudos de adsorção, ensaios de cinética e isoterma usando banhos agitados são frequentemente utilizados na avaliação do desempenho dos adsorventes na remoção desejada. Apesar de úteis, tais ensaios apresentam algumas limitações quando os sistemas analisados envolvem elevadas relações entre a concentração inicial de soluto e massa de adsorvente. Alternativamente, este trabalho apresenta uma estratégia envolvendo a técnica da adsorção utilizando a calorimetria para o estudo de cinética e isoterma térmica de quinolina em uma sílica-alumina comercial a partir de soluções em n-hexadecano. Diferentemente das outras técnicas citadas, a adsorção por calorimetria possibilitou, em um único ensaio e com menos amostra, a obtenção da cinética térmica de adsorção, e de um ponto da isoterma térmica de adsorção. Adicionalmente, foi proposta uma modelagem dos fenômenos de transferência de calor e massa envolvidos durante o ensaio, visando simular a curva calorimétrica. Valores de coeficiente de difusão efetivo da quinolina na sílica-alumina em diferentes condições de concentração inicial de quinolina em n-hexadecano, a uma mesma temperatura, foram obtidos a partir do ajuste do modelo da curva calorimétrica aos dados experimentais.

Palavras-chave: Adsorção por calorimetria. Quinolina. Sílica-alumina.

ABSTRACT

MADUREIRA, L. B. *Adsorption of quinoline silica-alumina from a solution of n-hexadecano by calorimetric: study of kinetic and isotherm*. 2014. 135f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

Environmental laws are becoming more stringent in relation to the amount of sulfur compounds eliminated into the atmosphere through the burning of fossil fuels. Adsorption processes have distinguished themselves as a promising alternative. On adsorption studies, kinetics and isotherm tests using agitated baths are often used to evaluate the performance of the adsorbents at the desired removal level. Despite the fact that they are useful, these tests have some limitations. Under analysis, these systems involve high ratios between the initial solute concentration and the mass of the adsorbent. Alternatively, this research presents a strategy involving the technique of adsorption calorimetry to the study of kinetics and isotherm adsorption of quinoline in a commercial silica-alumina from solutions of n-hexadecane. Opposed to other techniques mentioned, adsorption calorimetry by use of a single test can use a smaller quantity of the sample allowing for the collection of the adsorption kinetics and a point on the adsorption isotherm. In addition, a modeling of the phenomena of heat transfer and mass involved during a test was proposed, aiming to create a calorimetric curve simulation. Effective diffusion coefficient values of the quinoline in silica-alumina in different conditions of initial concentration of quinoline in n-hexadecane, at the same temperature, were obtained from the adjustment from the model to calorimetric curve to the experimental data.

Keywords: Adsorption calorimetry. Quinoline. Silica-alumina.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Estrutura dos compostos presentes no diesel após o hidrotratamento.....	25
Figura 2-	Representação esquemática da fisissorção e da quimissorção.	28
Figura 3-	Estrutura da sílica–alumina. (DANFORTH,1955). Os vértices sem indicação representam átomos de silício.....	29
Figura 4-	Classificação dos diferentes tipos de isoterma de adsorção, segundo Brunauer.....	31
Figura 5-	Curva de isoterma de adsorção de quinolina a temperatura de 313,15 K.....	32
Figura 6-	Representação esquemática de um termograma.....	40
Figura 7-	Calorimetria de fluxo.....	41
Figura 8-	Procedimento experimental.....	43
Figura 9-	Calorímetro com sensor a gás.....	45
Figura 10-	Curvas de entalpia em excesso de tetrahidrofurano e n-hexano a 298,15 K (◇) (CASTRO et al.,1994) e 303,15 K (■) (GUILLEN e LOSA, 1978).....	47
Figura 11-	Curvas de entalpia em excesso de acetato de etila e n-hexano à 298,15 K (◇) (GROLIER; BALLETT; VIALARD, 1974), à 298,15 K (Δ) (GROLIER; BALLETT; VIALARD, 1973), e à 303,15 K (■) (OTÍN et. al.1980).....	48
Figura 12-	Representação do mecanismo de transferência de massa envolvido no processo de adsorção.....	49
Figura 13-	Esquema da célula calorimétrica.....	53
Figura 14-	Potência de compensação gerada na mistura de THF e n-hexano em função do tempo a 298,15 K.....	55
Figura 15-	Potência de compensação gerada na mistura de THF e n-hexano em função do tempo a 298,15 K após tratamento dos dados.....	56
Figura 16-	Representação esquemática do frasco sobre a placa metálica.	57
Figura 17-	Discretização da variável espacial.....	59

Figura 18-	Discretização método Crank-Nicolson.....	60
Figura 19-	Fluxograma estimação L_M	65
Figura 20-	Quinolina e n-hexadecano.....	67
Figura 21-	Fluxograma – processo experimental.....	68
Figura 22-	Potência de compensação gerada na mistura de uma solução de quinolina em n-hexadecano, utilizando a sílica-alumina Siral 40 em função do tempo a 313,15 K.....	71
Figura 23-	Gráfico atraso adsorção por calorimetria.....	72
Figura 24-	Potência de compensação gerada na mistura de uma solução de quinolina em n-hexadecano, utilizando a sílica-alumina Siral 40 em função do tempo a 313,15 K, após tratamento dos dados.....	73
Figura 25-	Representação esquemática do domínio de estudo para o balanço de massa de adsorbato na fase adsorvida de uma partícula adsorvente.....	75
Figura 26-	Potência térmica da solução contendo 93,82% ($x = 0,9382$) molar de THF em n-hexano em função do tempo a 298,15 K...	86
Figura 27-	Potência térmica da solução contendo 89,97% ($x = 0,8997$) molar de THF em n-hexano em função do tempo a 298,15 K...	87
Figura 28-	Potência térmica da solução contendo 85,90% ($x = 0,8590$) molar de THF em n-hexano em função do tempo a 298,15 K...	88
Figura 29-	Entalpia molar em excesso para mistura THF e n-hexano em função da composição molar ($X = 0,9382$; $X = 0,8997$ e $X = 0,8590$) a 298,15 K e pressão atmosférica.....	89
Figura 30-	Potência térmica da solução contendo 90,61% ($x = 0,9061$) molar de acetato de etila em n-hexano em função do tempo a 298,15 K.....	90
Figura 31-	Potência térmica da solução contendo 86,60% ($x = 0,8660$) molar de acetato de etila em n-hexano em função do tempo a 298,15 K.....	91
Figura 32-	Potência térmica da solução contendo 82,82% ($x = 0,8282$) molar de acetato de etila em n-hexano em função do tempo a 298,15 K.....	92

Figura 33-	Entalpia molar em excesso para mistura acetato de etila e n-hexano em função da composição molar ($X = 0,9061$; $X = 0,8660$; $X = 0,8282$) a 298,15 K e pressão atmosférica.....	93
Figura 34-	Potência térmica da mistura THF e n-hexano contendo 93,82% e 85,90% molar de THF em função do tempo a 298,15 K. L ótimo representa a curva simulada com a espessura do metal ajustado e L médio representa a curva simulada com a espessura média do metal.....	96
Figura 35-	Potência térmica da mistura acetato de etila e n-hexano contendo 90,61% e 82,82% molar de THF em função do tempo a 298,15 K. L ótimo representa a curva simulada com a espessura do metal ajustado e L médio representa a curva simulada com a espessura média do metal.....	97
Figura 36-	Isoterma de adsorção para o sistema quinolina/sílica-alumina (Siral 40) imersos em n-hexadecano a 313,15 K. \diamond denotam os dados experimentais obtidos pelo Grupo de Adsorção do Instituto de Química do Rio de Janeiro – UERJ.....	99
Figura 37-	Potência térmica da adsorção por calorimetria para os experimentos C05364s1053, C04706s0471 e C04969s0452 em função do tempo a 313,15 K.....	101
Figura 38-	Potência térmica da adsorção por calorimetria para os experimentos C04930s1024 e C04689s1000 em função do tempo a 313,15 K.....	103
Figura 39-	Potência térmica da adsorção por calorimetria para os experimentos C04646s1015, C01248s1213 e C0489s2524 em função do tempo a 313,15 K.....	104
Figura 40-	Potência térmica da adsorção por calorimetria para os experimentos C03721s1030, C04239s1810 e C03186s1227 em função do tempo a 313,15 K.....	105
Figura 41-	Potência térmica da adsorção por calorimetria para os experimentos C02898s1533 e C02626s1853 em função do tempo a 313,15 K.....	105
Figura 42-	Resultados de quantidade de calor liberada por quantidade de	

	soluto adsorvido (H_{ads_madv}), \diamond representa o ponto C04239s1810 e o Ponto C01741s1844 que apresentaram grande flutuação no termograma.....	106
Figura 43-	Eixo da esquerda isoterma tradicional em dispersão em banho agitado e eixo da direita isoterma de adsorção por calorimetria a temperatura de 313,15 K. (\diamond representa o ponto C04239s1810 e o ponto C04239s1810 que apresentaram grandes flutuações no termograma).....	108
Figura 44-	Coeficiente de difusão (D_c) em relação a concentração de equilíbrio (\diamond representa o ponto C04969s0452 e o ponto C0489s2524).....	109
Figura 45-	Simulação da potência térmica da adsorção por calorimetria para os experimentos C05364s1053, C04706s0471 e C04969s0452 em função do tempo a 313,15 K, com o coeficiente de difusão ótimo.....	111
Figura 46-	Simulação da potência térmica da adsorção por calorimetria para os experimentos C04930s1024 e C04689s1000 em função do tempo a 313,15 K, com o coeficiente de difusão ótimo.....	111
Figura 47-	Simulação da potência térmica da adsorção por calorimetria para os experimentos C04646s1015 em função do tempo a 313,15 K, com o coeficiente de difusão ótimo.....	112
Figura 48-	Simulação da potência térmica da adsorção por calorimetria para os experimentos C03721s1030 e C03186s1227 em função do tempo a 313,15 K, com o coeficiente de difusão ótimo.....	112
Figura 49-	Simulação da potência térmica da adsorção por calorimetria para os experimentos C02898s1533 e C02626s1853 em função do tempo a 313,15 K, com o coeficiente de difusão ótimo.....	113
Figura 50-	Simulação da potência térmica da adsorção por calorimetria para os experimentos C01248s1213 em função do tempo a 313,15 K, com o coeficiente de difusão ótimo.....	113

Figura 51-	Simulação da potência térmica da adsorção por calorimetria para os experimentos C0489s2524 em função do tempo a 313,15 K, com o coeficiente de difusão ótimo.....	114
Figura 52-	Potência térmica da mistura THF e n-hexano contendo 93,82%, 89,97% e 85,90% molar de THF em função do tempo a 298,15 K. L ótimo representa a curva simulada com a espessura do metal ajustado para o primeiro experimento de cada composição.....	131
Figura 53-	Potência térmica da mistura THF e n-hexano contendo 93,82%, 89,97% e 85,90% molar de THF em função do tempo a 298,15 K. L ótimo representa a curva simulada com a espessura do metal ajustado para o segundo experimento de cada composição.....	132
Figura 54-	Potência térmica da mistura THF e n-hexano contendo 93,82%, 89,97% e 85,90% molar de THF em função do tempo a 298,15 K. L ótimo representa a curva simulada com a espessura do metal ajustado para o segundo experimento de cada composição.....	132
Figura 55-	Potência térmica da mistura acetato de etila e n-hexano contendo 90,61%, 86,60% e 82,82% molar de acetato de etila em função do tempo a 298,15 K. L ótimo representa a curva simulada com a espessura do metal ajustado para o primeiro experimento de cada composição.....	133
Figura 56-	Potência térmica da mistura acetato de etila e n-hexano contendo 90,61%, 86,60% e 82,82% molar de acetato de etila em função do tempo a 298,15 K. L ótimo representa a curva simulada com a espessura do metal ajustado para o segundo experimento de cada composição.....	134
Figura 57-	Potência térmica da mistura acetato de etila e n-hexano contendo 90,61%, 86,60% e 82,82% molar de acetato de etila em função do tempo a 298,15 K. L ótimo representa a curva simulada com a espessura do metal ajustado para o terceiro experimento de cada composição.....	135

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Resultados de adsorção na zeólita NaY.....	44
Tabela 2-	Dados de entrada e parâmetros associados à discretização.....	65
Tabela 3-	Características da sílica–alumina SIRAL 40, fabricada pela SASOL.....	66
Tabela 4-	Área superficial e volume de poro calculado a partir de dados de adsorção de nitrogênio.....	67
Tabela 5-	Dados de entrada e parâmetros associados à discretização.....	84
Tabela 6-	Entalpia molar em excesso THF e n-hexano em função da composição molar de THF a 298,15 K.....	86
Tabela 7-	Entalpia molar em excesso acetato de etila e n-hexano em função da composição molar de acetato de etila a 298,15 K.....	90
Tabela 8-	Entalpia molar em excesso (HE) em função da composição molar a 298,15 K. A incerteza foi calculada como 1,96 vezes o desvio padrão.....	94
Tabela 9-	Estimação da espessura do metal (L_M em metro).....	95
Tabela 10-	Parâmetros dos modelos de isoterma.....	98
Tabela 11-	Dados iniciais dos experimentos de calorimetria de adsorção.....	100
Tabela 12-	Calor de adsorção por massa de adsorvente.....	102
Tabela 13-	Concentração de equilíbrio calculada (mg de N/ kg de solução)....	107
Tabela 14-	Dados experimentais da isoterma de adsorção em leito agitado....	124
Tabela 15-	Calor de adsorção no processo de molhamento.....	129

LISTA DE SÍMBOLOS

A_f	Área do fundo do frasco de vidro.(m ²)
C_e	Concentração de equilíbrio do soluto na fase bulk (mg/L)
C_0	Teor inicial do elemento analisado na solução inicial (mg/kg)
C	Teor do elemento analisado na solução sobrenadante que se encontra em equilíbrio termodinâmico com a fase adsorvida (mg/kg)
$C_{p, sol}^t$	Capacidade calorífica da solução (J/K)
$C_{p, f}$	Capacidade calorífica do frasco (J/K)
$C_{p, m}$	Capacidade calorífica do metal (J/K)
C_p	Capacidade calorífica
calc	Dado calculado
D_c	Difusividade efetiva do adsorbato na partícula (m ² /s)
\dot{E}_{ger}	Termo de geração e consumo
exp	Dado experimental
$F(T)$	Função das energias translacionais e vibracionais do sorbato
f	Sobrescrito f, propriedades intrínseca do frasco de vidro
H^E	Entalpia em excesso (J/mol)
H_{ads_adv}	Calor liberado por quantidade de soluto adsorvido (J/mg)
i	Sobrescrito i, representa cada ponto do experimento em um determinado tempo
K	Constante de afinidade para a adsorção (L/mg)
k_f	Condutividade térmica do frasco de vidro W/m.K
k_m	Condutividade térmica da placa metálica de alumínio W/m.K
L_V	Espessura do frasco de vidro (m)
L_M	Espessura do da placa metálica do calorímetro
M_L	Massa da fase líquida (kg)
M_{ads}	Massa de sólido adsorvente utilizada (g)
n	Sobrescrito n, parâmetro empírico da equação de Freundlich
nv_f	Número de volumes que o frasco de vidro é subdividido
nvm	Número de volumes que o metal é subdividido
nvt	Número de volumes totais

n_{vfp}	Número de volumes que o frasco de vidro é subdividido e partes pequenas
n_{vfg}	Número de volumes que o frasco de vidro é subdividido e partes grandes
P	Pressão
P_0	Pressão de vapor de saturação
p	Potência elétrica (mW)
q_e	Quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente do modelo (mg/g)
q_∞	Capacidade de adsorção na monocamada (mg/g)
q	Razão entre a massa adsorvida do elemento analisado por massa de sólido adsorvente (mg/g)
q_0	Massa de adsorbato adsorvida por massa de sólido adsorvente no instante inicial (mg/g)
q^*	Massa de adsorbato adsorvido por massa de adsorvente em um determinado instante de tempo (mg/g)
\bar{q}	Valor médio da massa de soluto adsorvida pela quantidade de sólido adsorvente
\dot{Q}_{ads}	Quantidade de calor liberada ao longo do tempo
Q	Quantidade de energia (J)
\dot{Q}	Quantidade de calor transferido (mW)
R	Constante dos gases
r	Raio da partícula (m)
r_c	Raio na superfície da partícula (m)
T	Temperatura (K)
T_{sol}	Temperatura da solução (K)
$T_{i,l}$	Temperatura na face do fundo do frasco com a solução (K)
T_{ref}	Temperatura de referencia (K)
t	Tempo (s)
V	Volume de controle que envolve a transferência de calor
z	Transferência de calor unidirecional na coordenada Z
Δz_p	Espessura do volume de controle da parte pequena do fundo do

	frasco
Δz_g	Espessura do volume de controle da parte grande do fundo do frasco
Δz_m	Espessura do volume de controle do metal
ρ	Massa específica (kg/m ³)
θ	Concentração adimensional
ϕ	Potencial de interação

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	20
1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
1.1	O processo de HDT nas refinarias brasileiras	24
1.2	Contaminantes do diesel	26
1.3	Princípios da adsorção seletiva	27
1.4	Isotermas de adsorção	30
1.5	Modelos matemáticos de isotermas de adsorção	32
1.5.1	<u>Isoterma de Langmuir</u>	33
1.5.2	<u>Isoterma de Freundlich</u>	34
1.5.3	<u>Isoterma de Langmuir-Freundlich</u>	35
1.6	Cinética de adsorção	36
1.7	Calorimetria	37
1.7.1	<u>Calor de adsorção</u>	38
1.7.2	<u>Técnicas calorimétricas</u>	39
1.7.2.1	Calorimetria de fluxo.....	40
1.7.2.2	Calorimetria de compressão.....	44
1.7.2.3	Calorimetria de sensor a gás.....	44
1.7.3	<u>Calorimetria aplicada à entalpia em excesso</u>	46
1.8	Transferência de massa e calor	48
2	METODOLOGIA	51
2.1	Materiais e equipamentos: experimento entalpia em excesso	52
2.1.1	<u>Reagentes e vidraria: experimento entalpia em excesso</u>	52
2.1.2	<u>Descrição do ensaio calorimétrico de entalpia em excesso</u>	52
2.1.3	<u>Obtenção das curvas de titulação calorimétrica e H^e para misturas binárias</u>	54
2.1.4	<u>Modelagem matemática das curvas de titulação calorimétrica</u>	56
2.1.5	<u>Reagentes e vidraria: experimento de adsorção por calorimetria</u>	66
2.1.6	<u>Descrição do experimento de adsorção por calorimetria</u>	68
2.1.7	<u>Obtenção das curvas de adsorção por calorimetria</u>	71
2.1.8	<u>Modelagem das curvas de adsorção por calorimetria</u>	74

2.1.9	<u>Estratégia para estimação do coeficiente de difusão D_{ef}</u>	83
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	85
3.1	Resultados preliminares: obtenção experimental de entalpia em excesso de misturas líquidas binárias	85
3.1.1	<u>Entalpia em excesso: mistura THF e n-hexano</u>	85
3.1.2	<u>Entalpia em excesso: mistura acetato de etila e n-hexano</u>	89
3.2	Modelagem das curvas de titulação calorimétrica	94
3.2.1	<u>Resultados da simulação THF e n-hexano</u>	95
3.2.2	<u>Resultados da simulação acetato de etila e n-hexano</u>	97
3.3	Estudo de adsorção por calorimetria	98
3.3.1	<u>Modelagem da isoterma de adsorção em leite agitado</u>	98
3.4	Termogramas experimentais da calorimetria de adsorção	99
3.5	Resultados da calorimetria de adsorção	106
3.5.1	<u>Estimação do coeficiente de difusão (D_c) do experimento de calorimetria de adsorção</u>	109
3.5.2	<u>Termogramas simulados do experimento de calorimetria de adsorção</u>	110
	CONCLUSÃO	115
	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	117
	REFERÊNCIAS	118
	ANEXO A – Metodologia experimental isoterma de adsorção tradicional em leite agitado.....	123
	ANEXO B – Termos da matriz método de discretização de Crank-Nicolson.....	125
	ANEXO C – Resultados da etapa de molhamento.....	129
	ANEXO D – Resultados das simulações de entalpia em excesso.....	131

INTRODUÇÃO

As leis ambientais em relação à redução de compostos sulfurados dos combustíveis fósseis estão cada vez mais rígidas, devido às consequências ambientais provocadas por estes contaminantes. Grandes agências internacionais, tanto as europeias (CEN - Comitê Europeu de Normalização) quanto às americanas (US EPA - Agência de Proteção Ambiental dos EUA) desenvolveram regulamentações específicas para minimizar os teores dos gases de efeito estufa além dos teores de enxofre dos combustíveis fósseis. A meta da US EPA foi reduzir os teores de enxofre do diesel para 15 mg/kg de diesel até junho de 2006; atualmente os EUA e o México já estão utilizando o diesel com 15 mg/kg de diesel e a Europa com 10 mg/kg de diesel (TURAGA; MA; SONG, 2003). Segundo Hernandez (2010), a Europa limitou o teor de enxofre no diesel de navegação para 1000 mg/kg de diesel no ano de 2010.

Segundo a Resolução nº 403 de 2008 do Comitê Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), o Brasil encontra-se na Fase P-7 do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE) para veículos pesados novos, no qual deveria estar cumprindo a especificação máxima do teor de enxofre no diesel de 10 mg/kg de diesel (Ministério do Meio Ambiente, 2008). Entretanto, esta etapa não está sendo totalmente cumprida, pois alguns postos nas regiões de São Paulo e Rio de Janeiro fornecem o diesel com 50 mg/kg de enxofre, conhecido com diesel S50. O produto “mais limpo” conhecido como diesel S10 é encontrado, porém em menor escala. Outro problema que ocorre devido às variações dos teores de enxofre no diesel comercializado é que eles apresentam custos diferentes para os consumidores finais, sendo que estes preferem abastecer seus veículos com o diesel mais barato, que por consequência, é o que apresenta maior teor de contaminantes. O custo dos combustíveis “mais limpos” é 20% maior que os comuns, segundo a Confederação Nacional do Transporte (CNT).

O processo de combustão dos combustíveis fósseis (diesel, gasolina e combustíveis de aviação) provoca a emissão de SO_x (óxidos de enxofre) e NO_x (óxidos de nitrogênio) que representam dois dos principais poluentes atmosféricos (SUBHAN; LIU, 2011; LI; SUZUKI; OGAWA, 2009). Portanto, a necessidade de

pesquisas na área ambiental é cada vez maior. Enquanto recursos para minimização da emissão de poluentes são desenvolvidos, as mudanças climáticas ocorrem juntamente com a exposição dos poluentes presentes no ar, agravando a toxicidades destes contaminantes, resultando em consequências adversas para a saúde humana nas regiões de maiores concentrações populacionais (NOYES et al., 2009).

As mudanças climáticas e a qualidade do ar estão fortemente interligadas. A emissão de óxido de enxofre é um dos contribuintes para formação da chuva ácida, que coopera para o desflorestamento e a contaminação do solo e da água.

Outro agravante dos óxidos de enxofre é a redução da eficiência dos catalisadores automotivos, pois estes óxidos envenenam os catalisadores que são utilizados para reduzir a emissão de CO (monóxidos de carbono) e NOx, aumentando o prejuízo ao meio ambiente (MUZIC et al., 2010).

Os óxidos de nitrogênio sofrem interações com radiações térmicas gerando ozônio na camada atmosférica (SHINE; FORSTER, 1999). O ozônio pode acumular-se no ar devido a inversões de temperatura e prejudicar a saúde humana. A exposição a todos estes contaminantes podem provocar náuseas, dores de cabeça, ardência nos olhos e dificuldade de respiração (GAMBLE; JONES; MINSHALL, 1987), corroborando com a severidade das leis ambientais em vários países para o controle da emissão de poluentes, causadas pela combustão de combustíveis fósseis.

No cenário atual, o processo para remoção dos contaminantes do diesel é realizado através do hidrotreatamento (HDT). Entre todos os contaminantes sulfurados do diesel, o dibenzotiofeno (DBT) e seus derivados alquilados, especialmente o 4-metil-dibenzotiofeno (4-MDBT) e o 4,6-dimetil-dibenzotiofeno (4,6-DMDBT) são os compostos mais refratários no processo de hidrodessulfurização (HDS), devido ao efeito de impedimento estérico que estas moléculas sofrem (KE; XIN, 2010; LI et al., 2007; SENTORUN-SHALABY et al., 2011). Muitos estudos focam nos efeitos de atuação de alguns compostos na inibição do processo de HDS. Alguns inibidores incluem compostos aromáticos, nitrogenados, sulfeto de hidrogênio, amônia, hidrocarbonetos saturados utilizados como solventes e água (TURAGA; MA; SONG, 2003). Portanto, torna-se importante o estudo não somente para compostos sulfurados, mas também destes inibidores, com o objetivo de melhor entender o seu comportamento frente ao processo de HDT

(hidrotratamento). O gasóleo atmosférico, frequentemente utilizado como matéria-prima para o diesel, contém compostos nitrogenados dos quais 70% são não-básicos, como o carbazol e o restante são compostos nitrogenados básicos, como a quinolina (LI et al., 2007;TURAGA; MA; SONG, 2003), que apresentam maior afinidade pelos sítios ácidos dos catalisadores de HDT. Desta maneira, o diesel e outros combustíveis fósseis apresentam espécies de nitrogênio suficientes para influenciar significativamente o processo de HDS (TURAGA; MA; SONG, 2003).

Atualmente, dentre as alternativas para remoção dos contaminantes presentes no diesel em conjunto com o processo de hidrotratamento, a técnica de adsorção seletiva apresenta lugar de destaque. Uma das principais vantagens deste método são as condições operacionais deste processo que envolve baixa pressão e temperatura ambiente (WANG; YANG; HEINZEL, 2008; KE; XIN, 2010). Por outro lado, a busca por materiais adsorventes que sejam mais seletivos aos compostos nitrogenados e sulfurados do diesel, visando a máxima remoção com o menor volume de coluna de adsorção, é ainda um desafio científico que vem despertando considerável interesse (SARDA et al., 2012).

A adsorção é um processo de concentração seletiva de um ou mais compostos contidos num gás ou líquido sobre a superfície de um sólido (SARDA et al., 2012). Nos estudos de adsorção, ensaios de cinética e isoterma usando banhos agitados são frequentemente utilizados na avaliação do desempenho dos novos materiais adsorventes na remoção desejada. Adicionalmente, pode-se utilizar o ensaio em coluna que fornece a curva de ruptura do sistema, isto é, a variação temporal da concentração da corrente efluente de uma coluna recheada com o sólido adsorvente em estudo e alimentada com uma corrente a ser tratada com uma concentração conhecida do componente a ser removido (adsorbato). O conjunto dos resultados desses ensaios auxilia não somente na interpretação física dos fenômenos envolvidos, na transferência de massa e no equilíbrio de adsorção, como também fornece os parâmetros necessários para a modelagem da coluna em escala de bancada, que podem ser utilizados no projeto de uma coluna em escala piloto ou industrial (GHORAI; PANT, 2004).

Apesar de úteis, tais ensaios apresentam algumas limitações quando os sistemas analisados envolvem elevadas relações entre a concentração inicial de soluto e massa de adsorvente. Neste caso, as concentrações inicial e final podem ficar muito próximas, ou seja, a diferença entre elas é pequena, ficando próxima do

limite da incerteza de detecção do equipamento analítico. Além disso, os ensaios em banho agitado são lentos, consomem grande quantidade de material (sólidos e soluções), e apresenta uma maior manipulação da amostra, o que dificulta o processo e pode aumentar significativamente a incerteza da medida. Por serem baseados em balanço material, tais técnicas não oferecem informações sobre os calores gerados durante os processos de adsorção.

A técnica calorimétrica tem sido difundida na área de adsorção, pois apresenta um elevado potencial na determinação de calores de adsorção entre a interface sólido-líquido (GROSZEK, 1998). A calorimetria tem a capacidade de medir o calor liberado ou absorvido durante uma mudança físico-química de um experimento. Esta medida é conhecida a partir da integral da variação da potência em relação ao tempo, onde a integral do termograma gerado fornece a quantidade de calor liberado durante o processo de adsorção. Uma das vantagens da técnica é a utilização de pouco material e reagente, além de envolver menor manipulação da amostra e não apresentar a limitação em relação à concentração inicial e a massa de adsorvente, fator limitante no ensaio de adsorção em leito agitado tradicional (SANTOS, 2011).

Na sequência deste texto, serão discutidos os principais aspectos teóricos que se destacam na área, complementar ao processo de hidrotreamento, ou seja, a etapa de adsorção. Além da importância e das características da técnica calorimétrica apresentadas no Capítulo 1, será descrita no Capítulo 2, a metodologia experimental e a modelagem matemática utilizada para simular os resultados experimentais. No Capítulo 3 serão demonstrados os resultados experimentais da calorimetria de adsorção e da modelagem matemática. No Capítulo 4, estão presentes as conclusões e posteriormente as sugestões para trabalhos futuros, respectivamente, e logo em seguida são apresentadas as referências bibliográficas consultadas na elaboração deste trabalho.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica abordará os aspectos teóricos mais relevantes para o desenvolvimento deste trabalho. Inicialmente, serão apresentados os princípios da tecnologia empregada hoje nas refinarias no processo de remoção de enxofre e nitrogênio do diesel combustível. Em seguida, serão discutidos os aspectos da técnica de adsorção, uma das alternativas para o processo de polimento do diesel.

A calorimetria será o foco deste trabalho, pois auxilia diretamente o entendimento do processo de adsorção. Serão enfatizadas as potencialidades e as limitações desta técnica nos estudos de calor de adsorção em diesel modelo.

Ao fim deste capítulo serão abordados os principais conceitos sobre transferência de massa e calor, com o objetivo de auxiliar o entendimento do processo de adsorção.

1.1. O processo de HDT nas refinarias brasileiras

Nas refinarias, o hidrorrefino é um processo considerado estratégico, que consiste na hidrogenação de frações de petróleo na presença de catalisadores. Este processo é dividido em dois subprocessos: o hidrotratamento e a hidroconversão. O processo de hidroconversão é usado no processamento de cargas pesadas para produção de frações mais leves, já o hidrotratamento é importante na produção de óleos lubrificantes de alta qualidade e especificação de combustíveis como o querosene de aviação e o diesel (TOLEDO, 2005).

O processo de hidrotratamento (HDT) consiste na remoção de contaminantes de determinados derivados de petróleo. Consiste basicamente na transformação dos contaminantes da corrente líquida em gases mais simples e facilmente tratados através de reações de hidrogenação, utilizando um catalisador sólido em elevadas pressões e temperaturas. As frações de diesel contêm em sua estrutura teores

excessivos de compostos de enxofre, nitrogênio, oxigênio e aromáticos que deverão ser removidos no processo de hidrogenação. O processo de remoção de enxofre é chamado de HDS (hidrodessulfurização), sendo esta etapa o processo específico para remoção de contaminantes sulfurados das correntes de diesel.

Para elevar os níveis de remoção de enxofre e nitrogênio no diesel, o processo de hidrotratamento catalítico ocorre à temperatura na faixa de 300 à 400 °C e pressões variando entre 3 e 6 MPa com alto consumo de hidrogênio (WANG; YANG; HEINZEL, 2008; SENTORUN-SHALABY et al., 2011). Apesar de bastante severo, este processo não é suficiente para eliminar todos os compostos contaminantes de enxofre e nitrogênio do diesel. Para se obter as especificações desejadas, utilizando somente o processo de hidrotratamento, é necessário operar em temperaturas e pressões ainda mais elevadas, aumentando o custo do processo e diminuindo a segurança da unidade. Outro recurso seria aumentar a atividade catalítica em 68% em relação à utilizada atualmente nos processos (SENTORUN-SHALABY et al., 2011; SANTOS, 2011).

É importante lembrar que o petróleo apresenta diferentes teores de contaminantes dependendo da região onde é produzido, o que torna a severidade dos processos de tratamento diferentes e complexos (TOLEDO, 2005).

A Figura 1 apresenta a estrutura de alguns compostos sulfurados e nitrogenados presentes no diesel após o processo de hidrotratamento.

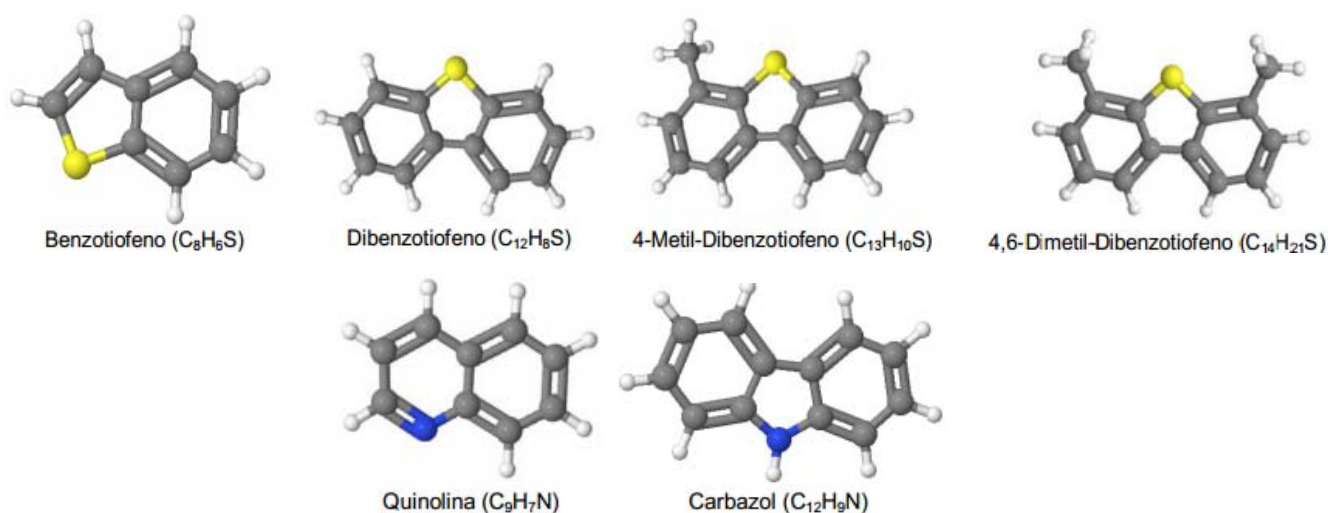


Figura 1: Estrutura dos compostos presentes no diesel após o hidrotratamento.

1.2. Contaminantes do diesel

Dentre os contaminantes presentes no diesel que contém enxofre, o dibenzotiofeno (DBT) e seus derivados alquilados, 4-metil-dibenzotiofeno (4-MDBT) e 4,6-dimetil-dibenzotiofeno (4,6-DMDBT), são os compostos mais refratários para a desulfurização devido ao seu tamanho e ao impedimento estérico causado pela presença dos grupos metila nas vizinhanças do heteroátomo (LI et al., 2007).

Durante o hidrotratamento catalítico, a desnitrogenação (HDN) e a dessulfurização (HDS) são realizadas simultaneamente. A capacidade em adsorver os compostos nitrogenados é geralmente mais elevada quando comparada aos derivados de enxofre aromáticos, que competem com os compostos nitrogenados pelos sítios ativos do catalisador em processos de HDS. Além disso, a reação de desnitrogenação (HDN) é uma reação de hidrotratamento mais difícil e mais lenta do que a reação de dessulfurização (HDS). Portanto, os compostos nitrogenados permanecem nos sítios por mais tempo do que os compostos de enxofre. Como resultado, os compostos sulfurados refratários não conseguem interagir com os sítios ativos do catalisador no tratamento de petróleo pesado (KORIAKIN; PONVEL; LEE, 2010).

Os contaminantes citados acima podem ser removidos pela atuação de adsorventes. A etapa de adsorção pode ocorrer antes do processo de hidrotratamento, sendo utilizada como etapa de pré-tratamento, ou pode ser inserida no processo como etapa de polimento, posterior à etapa de hidrotratamento. Entretanto, as propriedades do sólido adsorvente são fatores extremamente importantes que afetam diretamente a seletividade do processo de remoção de contaminantes do diesel (SARDA et al., 2012).

A remoção destes contaminantes é imprescindível para se obter um combustível de qualidade, que apresentem baixos teores de contaminantes, visando atender as legislações ambientais nacionais, segundo a Resolução nº403/2008, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA).

Neste contexto, para atingir as especificações ambientais atuais, fatores mais severos no processo de hidrotratamento são necessários, tais como, elevações de

temperatura e pressão, aumento do volume dos reatores e maior consumo de hidrogênio.

Por outro lado, a adsorção como etapa de polimento ou pré-tratamento têm se mostrado uma alternativa promissora principalmente por operar a baixas pressões e condições de temperatura ambiente (KE; XIN, 2010; HERNÁNDEZ-MALDONADO; QI; YANG, 2005).

1.3. Princípios da adsorção seletiva

Foust et al. (1982) refere-se à adsorção como sendo a transferência de um soluto de um fluido, que pode ser um gás ou um líquido, para a superfície de uma fase sólida, em um mesmo sistema.

O foco deste trabalho será o processo em fase líquida, pois representa com maior fidelidade o processo real da adsorção dos contaminantes do diesel.

A fase sólida, denominada adsorvente, aplica-se usualmente a um sólido que mantém o adsorbato na superfície pela ação de interações físicas ou químicas.

Berger e Bhowan (2011) descreveram que o objetivo da molécula de adsorbato no processo de fisissorção é atacar a superfície da parede do poro do adsorvente, dentro de uma elevada área superficial, por forças de van der Waals. A adsorção física é acompanhada pela liberação de calor da ordem do calor de sublimação do fluído (soluto) (BERGER; BHOWAN 2011). As forças envolvidas na adsorção física incluem as forças de van der Waals de dispersão e repulsão, além de envolver as interações eletrostáticas de polarização, dipolo e interações de quadrupolo.

Nos adsorventes, a contribuição das interações de van der Waals está sempre presente mesmo quando as contribuições eletrostáticas são significativas, tais como, nas zeólitas, que apresentam estrutura iônica. (RUTHVEN, 1984).

A quimissorção para Berger e Bhowan (2011) ocorre quando a molécula do adsorbato reage quimicamente por uma ligação covalente a determinados sítios do adsorvente. Este processo apresenta um alto calor de adsorção, muito maior do que na fisissorção, ou seja, da ordem de valores típica de calor de reação. A partir dessas análises, é possível identificar como as medidas de calor de adsorção

podem ajudar na interpretação dos fenômenos envolvidos no mecanismo de adsorção. A Figura 2 representa esquematicamente a ligação física e química em um adsorvente.

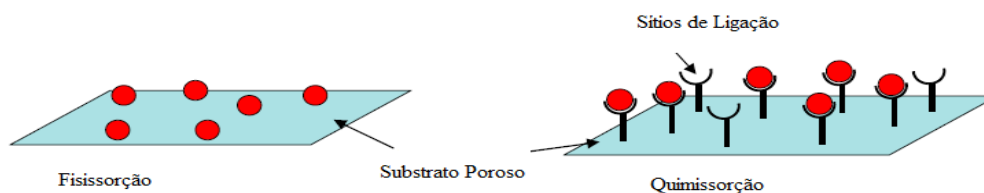


Figura 2: Representação esquemática da fisissorção e da quimissorção.
Fonte: Adam Hughmanick Berger (2011).

Muitas pesquisas têm sido realizadas com diversos tipos de adsorventes de várias famílias, como as zeólitas (JIANG et al., 2005), as aluminas ativadas (NÚÑEZ et al., 2011), as sílicas-aluminas (SANTOS et al., 2012; HERNANDEZ; FINO; RUSSO, 2010; HERNÁNDEZ-MALDONADO; QI; YANG, 2005), as argilas (LI et al., 2011), os carvões ativados (MUZIC et al., 2010), as aluminas (NÚÑEZ et al., 2011), entre outros, para se obter melhor resultado na remoção dos contaminantes do diesel.

Comparando três adsorventes comerciais: argila, sílica-alumina e alumina, Santos (2011) obteve melhores resultados em relação a remoção de enxofre e nitrogênio do diesel utilizando as sílicas-aluminas como adsorvente. Santos (2011) modificou estes adsorventes através da introdução de níquel, cobalto e molibdênio na forma de óxidos e obteve resultados importantes em relação à adsorção de enxofre e nitrogênio do diesel. As argilas, mesmo sofrendo modificações com metais, não apresentaram ganho em relação aos níveis de remoção de enxofre. Entretanto, elas se mostraram eficientes na redução quase que total do nitrogênio do diesel. Dentre os sólidos avaliados por Santos (2011), o adsorvente que mostrou melhor desempenho na remoção de compostos sulfurados e nitrogenados por massa de adsorvente foi a sílica-alumina sem modificações, que foi capaz de remover em torno de 90% de compostos nitrogenados e 55 % de sulfurados (SANTOS et al., 2012).

Portanto, este trabalho utilizará a sílica-alumina comercial, conhecida como Siral-40, fabricada pela empresa SASOL, devido aos bons resultados apresentados pelo grupo de estudo em adsorção do Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), que foram apresentados em documento denominado a partir daqui de Relatório Interno.

A sílica-alumina ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) é muito utilizada como catalisador ácido ou suporte catalítico em várias reações químicas, incluindo hidrocraqueamento e alquilação, que são importantes para o refino do petróleo na indústria petroquímica. A acidez balanceada deste adsorvente tem como objetivo atingir elevadas conversões e elevada seletividade para frações de diesel e querosene (HENSEN et al., 2010) e pode ser representada pela Figura 3.

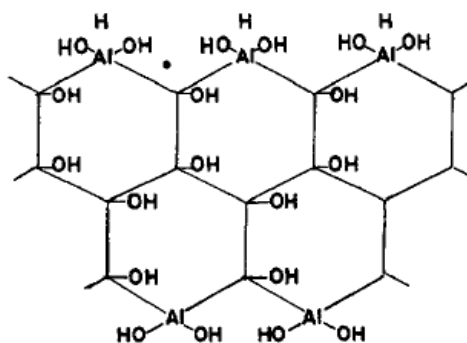


Figura 3: Estrutura da sílica-alumina. (DANFORTH, 1955). Os vértices sem indicação representam átomos de silício.

A acidez de Lewis, em aluminas puras, consiste em um átomo de alumínio que apresenta coordenação incompleta (receptor de pares de elétrons). Na sílica-alumina, os sítios ácidos de Bronsted e Lewis tem origem da substituição isomórfica do silício tetravalente pelo alumínio trivalente na matriz da sílica. Devido aos átomos de alumínio, normalmente hexacoordenados terem sido forçados a adotar uma estrutura tetravalente, o alumínio tende a receber um par de elétrons e comporta-se como um ácido de Lewis na ausência de água, e como um ácido de Bronsted na presença de uma molécula de água (BERTEAU et al., 1991).

1.4. Isotermas de adsorção

Os experimentos relacionados ao mecanismo de adsorção têm como principal objetivo relacionar a composição em equilíbrio do sistema envolvendo a fase fluida em contato com a fase adsorvida. Os experimentos podem ser realizados através da adsorção em leito agitado, sob temperatura controlada, massa de adsorvente e volume de solução conhecidos. Após um tempo suficiente para que se estabeleça o equilíbrio entre as fases fluida e adsorvida, mede-se a composição final da fase fluida e, por balanço de massa, é possível calcular a concentração da fase adsorvida. A partir destes dados constrói-se a curva de isoterma de adsorção, que relaciona a quantidade adsorvida pelo adsorvente em relação à concentração de equilíbrio.

As isotermas de adsorção são curvas importantes para entender a maneira como o adsorbato está interagindo com o adsorvente e, se a remoção do contaminante poderá ser alcançada por esse processo. A partir dessas curvas estima-se a capacidade de adsorção de um adsorbato por um adsorvente, o que auxilia na análise de viabilidade econômica de um processo utilizando o sólido estudado etc. A análise do tipo de interação presente no sistema sítio/adsorbato é inferido de forma indireta a partir da comparação da curva experimental com perfis classificados na literatura discutidos a seguir. Acredita-se que a informação do calor de adsorção corrobore para as inferências desta análise (GROSZEK, 1998).

Brunauer (1938) *apud* Ruthven (1984) classificou as principais isotermas de adsorção em cinco tipos (tipo I, II, III, IV e V) para a adsorção física de gases, conforme Figura 4. Posteriormente, Pierce classificou a isoterma do tipo VI (SMÍSEK; CERNY, 1970).

A isoterma do tipo I, chamada também de isoterma de Lagmuir, pode ser limitada a poucas camadas moleculares. Esta adsorção ocorre em adsorventes microporosos com diâmetro de poro um pouco maior que o diâmetro da molécula de adsorbato. Para estes sólidos microporosos, a definição de limite de saturação determina o preenchimento total das cavidades microporosas (RUTHEVEN, 1984; PORPINO, 2009). Isotermas do tipo II e III são encontradas somente quando existe uma grande variedade de tamanho de poros. Nestes dois casos, existe um aumento

das ligações da monocamada com as multicamadas do processo de adsorção, provocando o efeito da condensação capilar. Portanto, o aumento da capacidade de adsorção está relacionado diretamente com a condensação capilar a pressões elevadas.

Isotermas do tipo IV estão relacionadas à presença de microporos associados a mesoporos. Neste caso, há a formação de duas camadas diferentes, sendo uma sobre a superfície plana do adsorvente e, a outra sobre a parede do poro (DOLLIMORE; SPOONER; TURNER, 1976; RUTHVEN, 1984).

A isoterma do tipo V apresenta grande efeito nas interações intermoleculares. Esta isoterma é, geralmente, associada à histerese. Este efeito ocorre quando o processo de dessorção percorre um caminho mais elevado que o processo de adsorção.

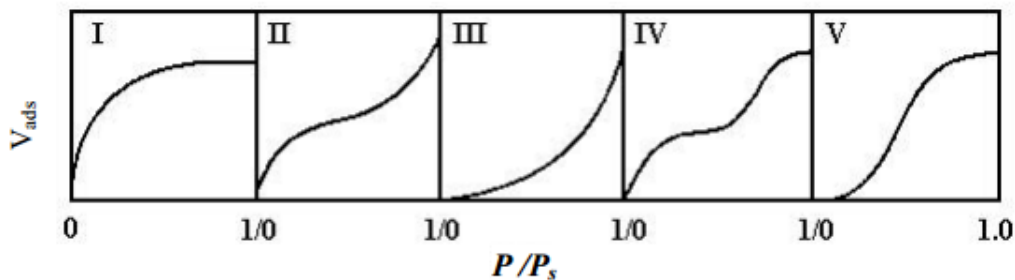


Figura 4: Classificação dos diferentes tipos de isoterma de adsorção, segundo Brunauer.

Finalmente as isotermas do tipo VI, representam a formação de multicamadas sobre a superfície de adsorventes uniformes não porosos. Cada degrau desta isoterma representa a formação de uma monocamada e, a quantidade de patamares se torna constante com a formação de, aproximadamente, duas ou três monocamadas (SING, 1982).

O grupo de estudo de adsorção do Instituto de Química da UERJ obteve experimentalmente a curva de isoterma de adsorção de quinolina, e outros reagentes, em sílica-alumina, mais especificamente, na Siral-40, como pode ser observada na Figura 5.

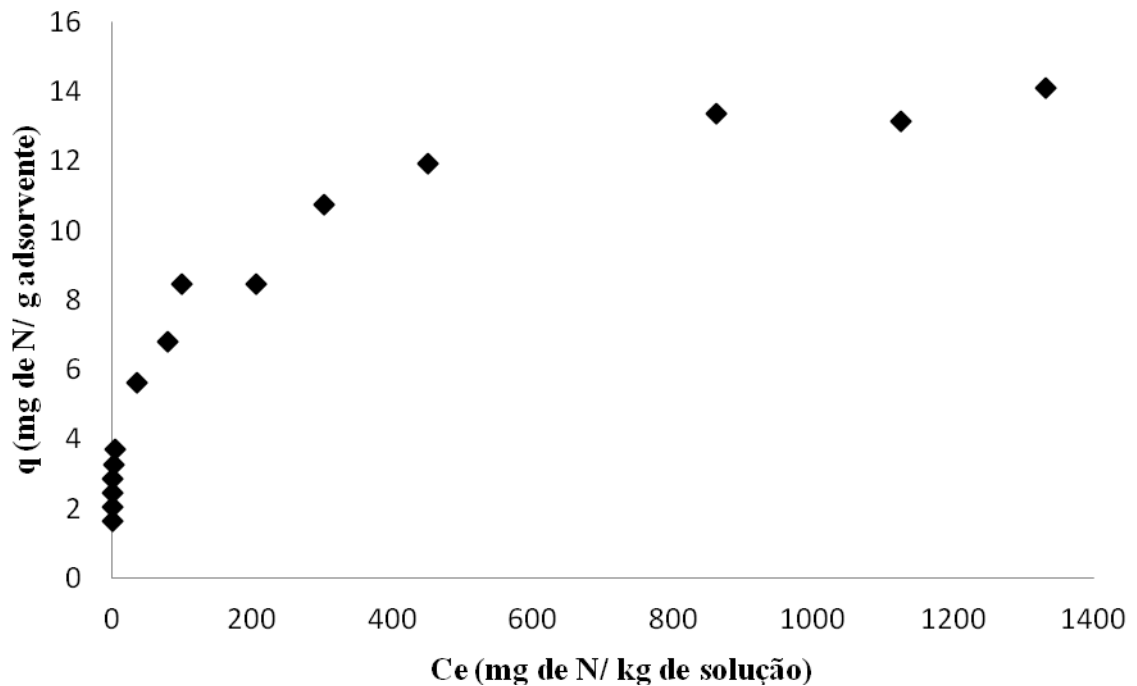


Figura 5: Curva de isoterma de adsorção de quinolina a temperatura de 313,15K.
 Fonte: Grupo de Adsorção do Instituto de Química da UERJ.

A isoterma acima representa a adsorção de quinolina em sílica-alumina realizada à temperatura de 313,15 K. Este estudo, realizado em diferentes concentrações, resultou em uma isoterma com um comportamento característico do tipo I. O método de obtenção experimental desta isoterma será descrito no Anexo A.

1.5. Modelos matemáticos de isotermas de adsorção

As informações sobre equilíbrio de adsorção são importantes para o entendimento do processo de adsorção. Utilizar modelos de adsorção inapropriados para descrever os dados de interesse pode implicar em decisões erradas, cálculos de capacidade de adsorção falsos etc. Assim, a partir das curvas experimentais classificadas na Figura 4, alguns modelos de isotermas de adsorção foram

propostos na literatura, mais apropriados para descrever o comportamento observado na Figura 5, conforme apresentados a seguir.

1.5.1 Isoterma de Langmuir

Em 1916, Irving Langmuir desenvolveu a expressão para a fração de equilíbrio de uma superfície sólida (adsorvente) coberta por um soluto, em função da concentração desse soluto na fase gasosa ou na fase líquida (SONG et al., 2013).

Este modelo teórico, que se caracterizou como o mais simples para a adsorção em monocamada, baseia-se na hipótese de movimento das moléculas adsorvidas pela superfície do adsorvente pois, à medida que mais moléculas são adsorvidas, há uma distribuição uniforme formando uma monocamada que recobre toda a superfície.

Como destaca Ruthven (1984), Akpa e Unuabonah (2011) e Yadav et al. (2013), algumas premissas básicas deste modelo consideram que:

- O sólido apresenta uma capacidade limitada de adsorção q_{∞} ;
- A atividade do adsorbato é diretamente proporcional a sua concentração;
- Todos os sítios adsorptivos são idênticos;
- Cada sítio reage com apenas uma molécula do sorbato, formando uma única camada;
- A adsorção de uma molécula de adsorbato ocorre independentemente da adsorção em sítios vizinhos;
- Todos os sítios de adsorção na superfície possuem a mesma energia de adsorção para o adsorbato, ou seja, o calor de adsorção é o mesmo para todos os sítios.

Este modelo, associado à isoterma experimental do tipo I, considera que não existe interação entre as moléculas situadas em diferentes sítios. Portanto, a probabilidade de uma molécula fixar em um determinado sítio não ocupado, ou

abandonar um sítio ocupado, independe de os sítios vizinhos estarem ou não ocupados (PETRONI, 2004 *apud* MOORE, 1976). A expressão não linear para o equilíbrio nesse processo é:

$$q_e = \frac{q_\infty K C_e}{1 + K C_e} \quad (1)$$

onde q_e representa a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente (mg/g), C_e representa a concentração de equilíbrio do soluto na fase bulk (mg/L), q_∞ representa a capacidade de adsorção na monocamada (mg/g) e K representa a constante de afinidade para a adsorção (L/mg).

1.5.2 Isoterma de Freundlich

O primeiro modelo de isoterma de adsorção, demonstrado em 1906 por Freundlich, foi desenvolvido em bases empíricas. Este modelo é normalmente aplicado a sistemas não ideais de adsorção, tanto em superfícies heterogêneas como para adsorção em multicamadas (SONG et al., 2013).

A isoterma de Freundlich é provavelmente a mais utilizada para descrever matematicamente a adsorção em soluções aquosas (PETRONI *apud* FAUST & ALY, 1987), entretanto, por ser um modelo empírico, a equação algumas vezes é criticada pela falta de fundamentos termodinâmicos no desenvolvimento (HO; MCKAY, 2002).

O modelo de Freundlich se baseia na quantidade adsorvida q_e e na concentração de soluto na solução em equilíbrio C_e . A isoterma de Freundlich descreve a adsorção não ideal, a reversibilidade e não está limitada à formação da monocamada, ou seja, admite adsorção em multicamadas. O modelo empírico pode ser aplicado à adsorção de multicamadas com uma distribuição não uniforme de

calor de adsorção e afinidades heterogêneas sobre a superfície (AKPA; UNUABONAH, 2011; YADAV et al., 2013).

A expressão matemática não linear para este modelo é:

$$q_e = K.C_e^{1/n} \quad (2)$$

onde K representa a constante de Freundlich e n representa um parâmetro empírico.

A constante de Freundlich relaciona-se com a capacidade de adsorção e a constante n relaciona-se com a intensidade de adsorção, sendo que valores de n na faixa de $1 < n < 10$ indicam uma adsorção favorável.

1.5.3 Isoterma de Langmuir-Freundlich

A isoterma de Langmuir-Freundlich é um modelo versátil que pode ser utilizado para simular tanto o comportamento de Langmuir quanto de Freundlich (JEPPU; CLEMENT, 2012). Ela é utilizada para prever a adsorção de superfícies heterogêneas de maneira mais eficiente.

Este modelo envolve a limitação do aumento da concentração do adsorbato com a isoterma de Freundlich (AKPA; UNUABONAH, 2011). A forma geral da representação matemática não linear da isoterma de Langmuir-Freundlich é (JEPPU; CLEMENT, 2012, AKPA; UNUABONAH, 2011):

$$q_e = \frac{q_\infty K(C_e)^n}{1 + K(C_e)^n} \quad (3)$$

onde q_e representa a quantidade de adsorbato no adsorvente em equilíbrio (mg/g), q_∞ representa a capacidade de adsorção do sistema (mg de sorbato/ g de

adsorvente), que é uma medida do número total de sítios de ligação disponíveis por grama de adsorvente, C_e representa a concentração na fase aquosa em equilíbrio (mg/L), K representa a constante de afinidade para a adsorção (L/mg) e n representa o índice de heterogeneidade, quando o valor do parâmetro é igual a 1, o modelo assume a equação de Langmuir, para $n > 1$ considera-se uma cooperatividade positiva e quando $0 < n < 1$ se espera uma cooperatividade negativa de adsorção.

1.6 Cinética de adsorção

Outro experimento relacionado ao mecanismo de adsorção é o ensaio de cinética de adsorção que têm como principal objetivo relacionar a composição do sistema envolvendo a fase fluida em contato com a fase adsorvida em função do tempo. Os experimentos podem ser realizados através da adsorção em leito agitado, sob temperatura controlada, concentração inicial, massa de adsorvente, volume de solução e tempo conhecidos. A cada instante pré-definido, retira-se a amostra do banho agitado e mede-se a composição da fase fluida. Através de um balanço de massa do componente analisado, é possível calcular a concentração da fase adsorvida até aquele instante. A partir destes dados constrói-se a curva de cinética de adsorção, que relaciona a quantidade adsorvida pelo adsorvente em relação a um determinado tempo (SANTOS, 2011).

É possível descrever o perfil temporal de adsorção do soluto em adsorventes, a partir de modelos cinéticos análogos aos obtidos em sistemas reacionais ou modelos baseados em transferência de massa (RUTHVEN, 1984), o que permite conhecer mais sobre o processo de adsorção.

1.7 Calorimetria

A calorimetria é um processo amplamente utilizado para medir o calor liberado ou absorvido durante a mudança de estado físico ou químico, como por exemplo, o calor liberado durante um processo de adsorção. Esta técnica também é muito aplicada na caracterização da adsorção de moléculas em materiais porosos, permitindo por exemplo, análises sobre a intensidade das interações envolvidas no processo (JIANG et al., 2005; THOMAS, 2008).

O processo de calorimetria é realizado principalmente na fase de vapor, mas pode também ser realizado na fase líquida. Entretanto, o ensaio de calorimetria em fase líquida é mais difícil se comparado à fase de vapor. Na fase de vapor, o adsorbato puro pode ser alimentado no calorímetro em pequenas quantidades, ao passo que, na fase líquida, a única maneira para se alimentar o adsorbato no calorímetro em pequenas quantidades é por meio de uma solução diluída. Assim, como o solvente empregado também interage com o sólido, torna-se necessário aplicar uma metodologia que permita separar os efeitos da adsorção do solvente daqueles envolvendo o adsorbato (JIANG et al., 2005; THOMAS, 2008). A adsorção do adsorbato diluído pode então ser entendida como um processo de troca entre moléculas de soluto e solvente adsorvidas.

Uma importante característica da técnica de calorimetria é que ela permite a avaliação do fluxo calorimétrico em tempo real, fornecendo informações sobre as taxas de adsorção e, conseqüentemente, dos parâmetros cinéticos sem a necessidade de manipulação do sistema para amostragem (THOMAS, 2008). Por outro lado, nos experimentos em banho agitado, é necessário amostrar a fase líquida para medir sua composição, o que pode levar, dependendo das dificuldades desta amostragem, indefinição do tempo exato que o fenômeno de adsorção é interrompido.

1.7.1 Calor de adsorção

Ruthven (1984) refere-se ao calor de adsorção como sendo uma medida direta das forças de ligação entre o adsorbato e a superfície do sólido (adsorvente).

Para a adsorção ser termodinamicamente favorável, o potencial de interação deve ser igual à energia necessária para trazer uma molécula da fase fluida para a fase adsorvida (YANG, 2003). Assim, a adsorção em fase gasosa ocorrerá quando:

$$\phi = R.T.\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (4)$$

onde ϕ representa o potencial de interação, R a constante dos gases, T a temperatura, P a pressão e P_0 a pressão de vapor de saturação.

O calor de adsorção, definido pela expressão a seguir, é importante, pois permite o entendimento de várias interações físico-químicas entre o adsorvente e o adsorbato.

$$\Delta H = \phi - RT + F(T) \quad (5)$$

onde $F(T)$ é uma função das energias translacionais e vibracionais do sorbato (YANG, 2003).

Um adsorvente é considerado ideal quando ele gera em um elevado calor de adsorção para o composto que se deseja retirar de uma mistura. Como exemplo, pode-se citar o processo de hidrodesnitrogenação do diesel. Neste caso, o adsorvente ideal será aquele que apresentará elevado calor de adsorção para o nitrogênio, em relação aos outros componentes do diesel, como os compostos sulfurados e aromáticos.

Calores de adsorção elevados indicam sistemas termodinamicamente mais favoráveis ao processo de adsorção e, portanto, apresentam uma maior quantidade de moléculas adsorvidas no estado de equilíbrio. Entretanto, calores de adsorção muito elevados, podem representar dificuldades na regeneração do adsorvente.

A energia necessária para dessorção é igual à energia liberada durante o processo de adsorção. Assim, quanto maior o calor de adsorção maior as exigências de energia para a regeneração, resultando em maiores custos operacionais.

Calores de adsorção podem ser obtidos através de diferentes métodos. Um dos métodos é a predição de calores de adsorção com base em cálculos de orbitais moleculares. Neste caso, a simulação computacional é usada para predição da energia de interação entre uma molécula específica do adsorbato e um modelo da estrutura do adsorvente. Este método é útil para adsorventes que apresentam estruturas de sítios de adsorção regulares, ou seja, de mesma energia (TAKAHASHI; YANG; YANG, 2002).

Em outros adsorventes, há diferentes energias devido à heterogeneidade dos sítios, tal como, o carvão ativado. Neste caso a predição do calor de adsorção é menos confiável. (ZIMMERMANN; KELLER, 2003).

Outro método para a determinação dos calores de adsorção envolve os cálculos baseados na isoterma de equilíbrio (TAKAHASHI; YANG; YANG, 2002). A medição direta do calor de adsorção é possível utilizando-se técnicas calorimétricas, conforme descrito na próxima seção.

1.7.2 Técnicas calorimétricas

Um calorímetro é um aparelho desenvolvido para medir o calor, representado por “Q”, trocado ou armazenado pelo recipiente calorimétrico e seu conteúdo, onde ocorre a transformação física ou química (ROUQUEROL; ZIELENKIEWICZ, 1986).

Estudos calorimétricos podem ser realizados a partir de diferentes métodos ou técnicas, para várias aplicações, conforme descrito nesta seção. Devido à pequena quantidade de calor envolvida no processo, geralmente, utiliza-se o prefixo micro (10^{-6}), resultando no termo “microcalorimetria”.

1.7.2.1. Calorimetria de fluxo

A calorimetria de fluxo é uma técnica que pode ser empregada para obter uma grande quantidade de dados de propriedades termodinâmicas, cinéticas e físicas, a partir da qual se pode fazer inferências sobre o processo de adsorção nos sistemas. Os dados obtidos podem ser utilizados para determinar a quantidade adsorvida, a taxa de adsorção, a constante de equilíbrio de adsorção e a capacidade de adsorção de equilíbrio (THOMAS, 2008).

As técnicas de fluxo de adsorção são atualmente reconhecidas como importantes métodos de estudo de adsorção e dessorção de fenômenos nas interfaces sólido/líquido. Uma das características de aprimoramento do calorímetro foi a utilização de uma única célula calorimétrica para a medição das alterações de temperatura, devido aos fenômenos de adsorção e dessorção, empregando uma junção fria de termopares como sensores de referência. A perda de calor a partir da célula ocorre em poucos minutos após a interação entre a superfície sólida e o líquido. Portanto, os calores de adsorção e dessorção podem ser medidos de forma eficaz, em condições isotérmicas. Este tipo de microcalorimetria é referenciado como calorimetria diatérmica (GROSZEK, 1998).

O termograma gerado a partir de ensaios experimentais, obtidos por cada ponto a diferentes concentrações, resulta o gráfico típico apresentado na Figura 6.

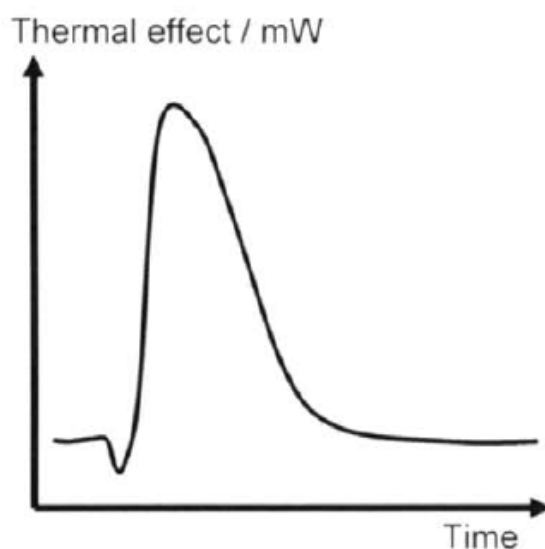


Figura 6: Representação esquemática de um termograma

Inicialmente no experimento, pode ocorrer um declive na curva antes do pico principal, que corresponde ao efeito endotérmico provocado pela vaporização de parte da solução quando esta é injetada na célula da amostra. Em seguida, o termograma apresenta o pico exotérmico, que corresponde ao calor liberado no processo de adsorção entre o adsorbato e o adsorvente (LLEWELLYN, 2003).

Thomas (2008) desenvolveu uma pesquisa a partir da metodologia de calorimetria de fluxo, com o objetivo de avaliar a remoção de contaminantes do diesel modelo, utilizando como adsorvente, a zeólita NaY.

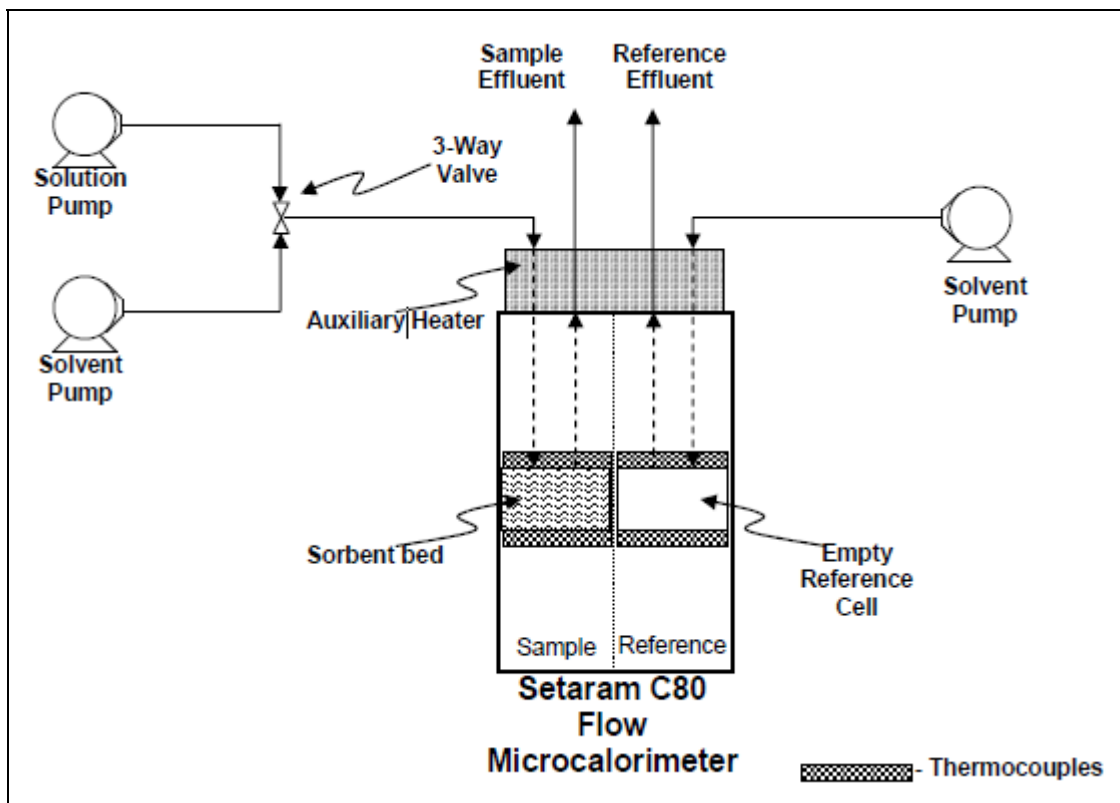


Figura 7: Calorimetria de fluxo
Fonte: Thomas (2008)

O esquema representativo da Figura 7 apresenta duas células de medição, sendo uma para a referência e outra para a medição da amostra. Um sistema de aquecimento auxiliar é utilizado no controle de temperatura. Uma bomba controla o fluxo de solvente na célula de referência e, duas outras, controlam o fluxo de solução e solvente, independentemente, na célula em que se encontra a amostra. A

válvula de três vias é ajustada para a passagem correta da quantidade de solvente e de solução.

O calor envolvido no processo de adsorção é medido quando a solução flui através do leito de adsorvente. As medições são realizadas pelo princípio de Calvet, no qual as células da amostra e de referência são envolvidas por blocos, através de muitos termopares, que medem com precisão, a diferença de temperatura entre cada célula e seu respectivo bloco.

Thomas (2008) utilizou 250 g de zeólita NaY calcinada como adsorvente na célula da amostra. Neste experimento, o solvente puro n-hexadecano fluiu através da célula de referência e do leito de adsorvente a uma taxa de 4 mL/h. O calorímetro e o aquecedor auxiliar foram ajustados na temperatura de 303,15 K para pré-aquecer a alimentação.

O solvente puro fluiu através do calorímetro até que se atingisse o equilíbrio. Durante este tempo, dois processos foram observados: a) a célula da amostra foi aquecida da temperatura ambiente para a temperatura do experimento, ou seja, 303,15 K, absorvendo grande quantidade de calor (fluxo de calor negativo), b) a zeólita adsorve as moléculas do solvente, resultando em um fluxo de calor positivo como ocorre na adsorção exotérmica.

No equilíbrio, onde o fluxo de calor é praticamente constante, tem-se o início do experimento, como representado na Figura 8.

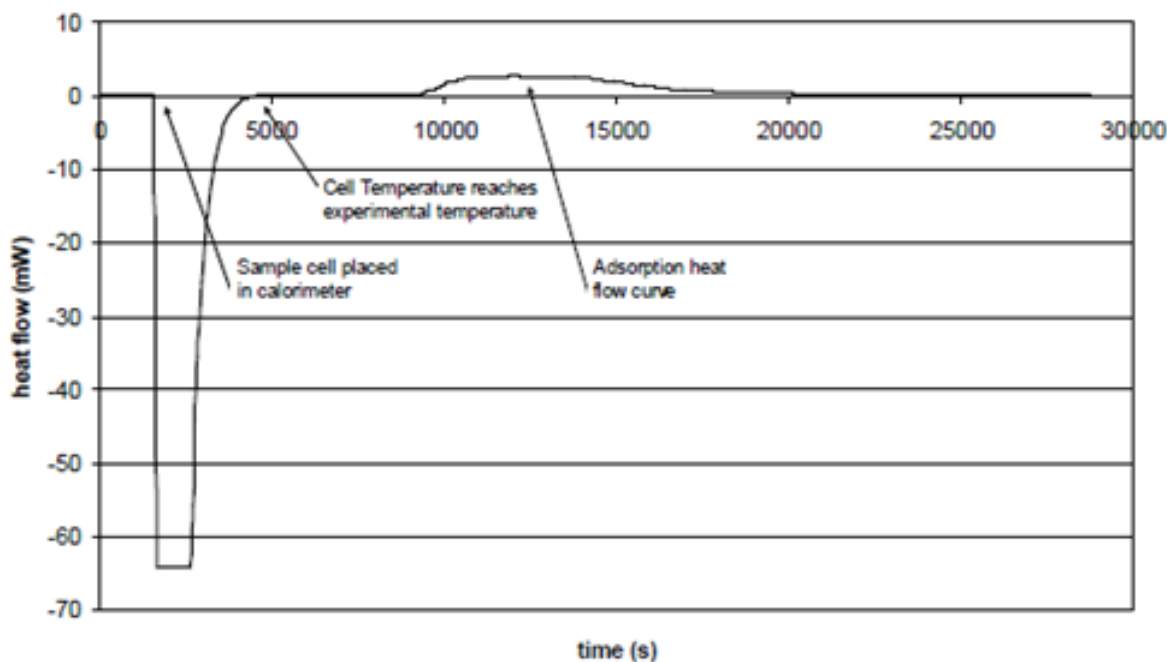


Figura 8: Procedimento experimental
 Fonte: Thomas (2008)

O calor de adsorção exotérmico do solvente puro não é visível no gráfico acima, pois o processo endotérmico de equilíbrio da temperatura, que ocorre ao mesmo tempo, é muito maior.

Após o equilíbrio com o solvente, inicia-se a alimentação da solução na célula da amostra, enquanto o solvente puro continua fluindo pela célula de referência, ambos na mesma taxa de fluxo.

Portanto, à medida que a solução passa sobre o leito adsorvente, ocorre a troca das moléculas do solvente pelas moléculas do soluto, liberando uma quantidade de calor que é medida pelo calorímetro.

As amostras efluentes do calorímetro são recolhidas periodicamente para a construção das curvas de ruptura, através das análises realizadas por cromatografia gasosa.

Thomas (2008) realizou ensaios com três diferentes solutos: dibenzotiofeno, quinolina e naftaleno, e os resultados estão representados na Tabela 1.

Tabela 1: Resultados de adsorção na zeólita NaY

Adsorvente	J/g	$-\Delta H_{\text{Ads}}$	
		kJ/mol	J/m ²
DBT	34,3	29,5	0,051
Quinolina	60,2	63,1	0,089
Naftaleno	38,2	20,6	0,056

1.7.2.2. Calorimetria de compressão

Outra técnica de calorimetria desenvolvida foi a de compressão, que permite a determinação da energia mecânica gasta e o calor liberado durante a compactação de uma amostra em pó.

A primeira Lei da Termodinâmica pode ser aplicada para a compressão de pós com o objetivo de calcular a variação de energia interna devido à compressão induzida a partir do calor de compressão e do trabalho de compressão. A variação de energia interna de uma compressão induzida tem sido estudada como forma de verificação da interação partícula-partícula (ROWLINGS; WURSTER; RAMSEYV, 1995).

1.7.2.3. Calorimetria de sensor a gás

O calorímetro da Figura 9 foi proposto por W. Langer em 1994 para medir simultaneamente o calor e a isoterma de adsorção e dessorção de gases. Ele consiste em um instrumento de adsorção de gás volumétrico/manométrico que apresenta dois termômetros a gás. A célula de adsorção encontra-se envolvida por outra célula preenchida com gás inerte, que tem a função de um sensor de temperatura e pressão de acordo com a quantidade de calor liberado ou absorvido no processo de adsorção. Além disso, ao lado da célula de adsorção existe uma

célula de referência, preenchida com o mesmo gás inerte, conectada ao manômetro através do capilar.

Quando o calor é gerado no interior da célula de adsorção, ele é transferido para o gás que reveste a célula de adsorção, que provoca o aumento da temperatura, e conseqüentemente da pressão. A diferença de pressão entre o gás que reveste a célula de adsorção e a célula de referência, mantido a uma temperatura constante, é registrado e utilizado como medida dos efeitos do calor de adsorção (ZIMMERMANN; KELLER, 2003).

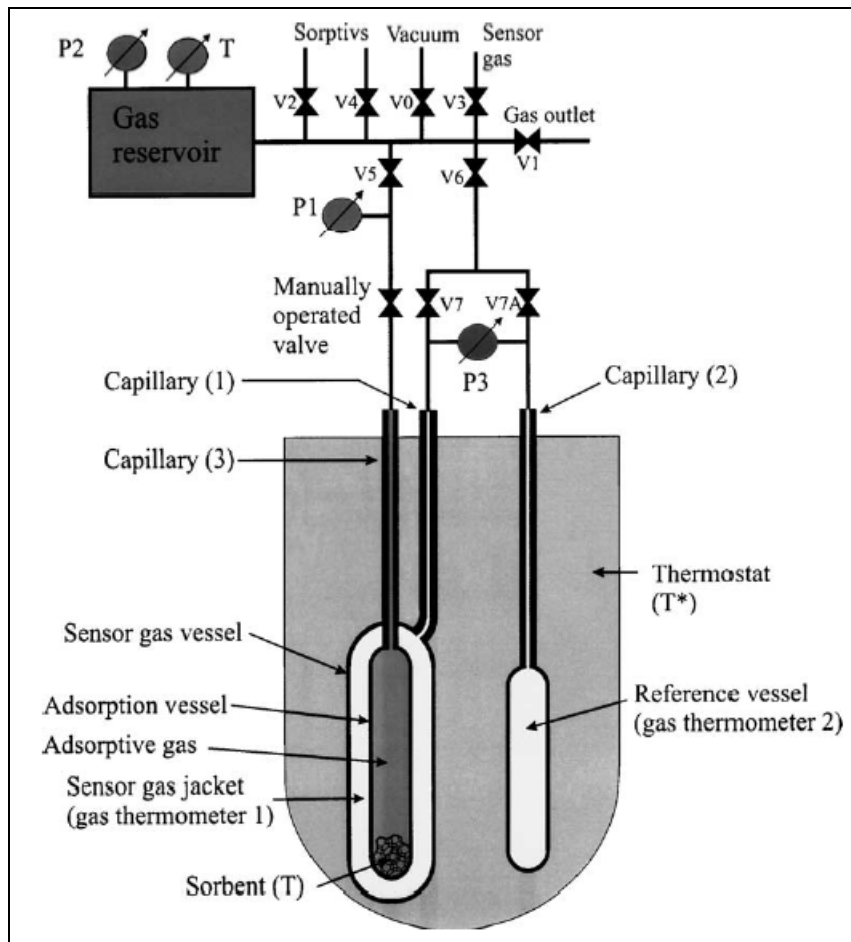


Figura 9: Calorímetro com sensor a gás
Fonte: Zimmermann; Keller (2003)

Na seção 1.7.3 será descrita a utilização da calorimetria aplicada ao experimento de entalpia em excesso para misturas binárias a diferentes

concentrações. Os resultados dos ensaios descritos a seguir auxiliarão nos ensaios realizados neste trabalho.

1.7.3 Calorimetria aplicada à entalpia em excesso

Alguns trabalhos de entalpia em excesso foram realizados através da microcalorimetria. Um dos estudos experimentais das propriedades de excesso foi realizado por Castro et al. (1994), onde foram analisadas as propriedades de excesso de misturas binárias contendo componentes comuns (alcanos) e éter cíclicos (tetrahydrofurano ou tetrahydropurano). Neste trabalho, foi analisada a entalpia em excesso molar a temperatura de 298,15 K e pressão atmosférica normal. As mudanças de entalpia foram medidas usando o microcalorímetro Calvet. O objetivo principal do estudo de Castro et al. (1994) foi analisar a influência do comprimento da cadeia dos n-alcanos e a estrutura química dos componentes de éteres cíclicos mediante a entalpia em excesso. Outra importante análise neste estudo foi verificar as previsões dos diferentes modelos teóricos e testar as limitações.

Outro estudo experimental, também nesta área, foi realizado por Guillen e Losa (1978) com várias misturas binárias formadas por componentes não polares e cíclicos. Neste ensaio, os experimentos de H^E (entalpia em excesso) foram realizados a 303,15 K. A entalpia em excesso foi determinada utilizando um calorímetro isobárico e isotérmico, operado na ausência de fase vapor. O erro nas medições de H^E foi estimado em aproximadamente +/- 1%. Na Figura 10 estão representadas as curvas de entalpia em excesso do estudo de Castro et al. (1994) a 298,15 K e do estudo de Guillen e Losa (1978) a 303,15 K para a mistura de tetrahydrofurano e n-hexano.

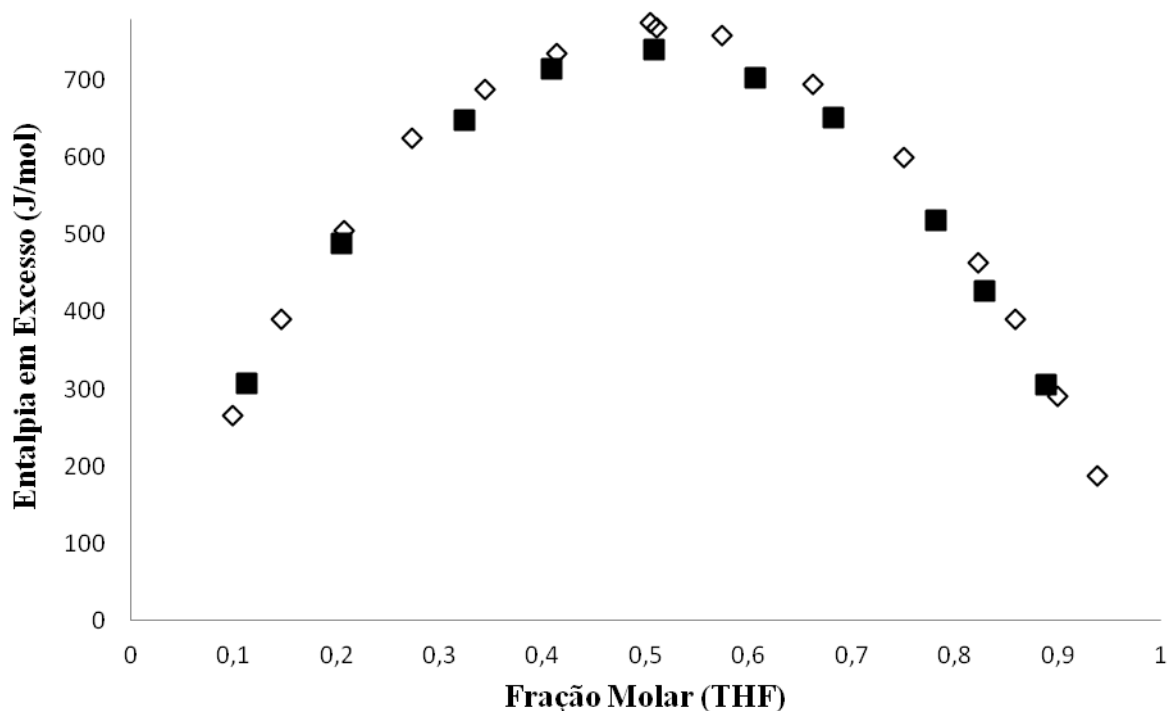


Figura 10: Curvas de entalpia em excesso de tetrahidrofurano e n-hexano a 298,15 K (◇) (CASTRO et al.,1994) e 303,15 K (■) (GUILLEN e LOSA, 1978)

Outro estudo de entalpia em excesso realizado com acetato de etila e n-hexano foi estudado por Grolier, Ballet e Viillard em 1974. Eles realizaram este estudo com o objetivo de investigar as interações entre ésteres e hidrocarbonetos, além de obter melhores informações para o entendimento da hidrólise do éster em solventes heterogêneos. Os experimentos foram realizados por calorimetria e os resultados apresentaram um erro estimado de 1,5%. Para este estudo foram encontradas duas bases de dados do mesmo autor, uma publicada no ano de 1973 e outra publicada no ano de 1974 para a mesma mistura de acetato de etila com n-hexano, portanto os dois resultados estão demonstrados na Figura 11, como forma de comparação, ambos os ensaios foram realizados a temperatura de 298,15 K.

Além destes pesquisadores, Otín et. al.(1980), também realizou experimentos de entalpia em excesso da mistura de acetato de etila e n-hexano a 303,15 K. Comparando-se os dados de Grolier, Ballet e Viillard (1974) e Otín et. al.(1980) encontraram-se uma H^E , para uma fração molar de aproximadamente 0,50, igual a 1272 J/mol e 1279 J/mol a temperatura de 298,15 K e 303,15 K, respectivamente. Na Figura 11, estão representadas as curvas de entalpia em excesso dos estudos

de Grolier, Ballet e Viallard (1974) a 298,15 K e do estudo de Otín et. al. (1980), a 303,15 K.

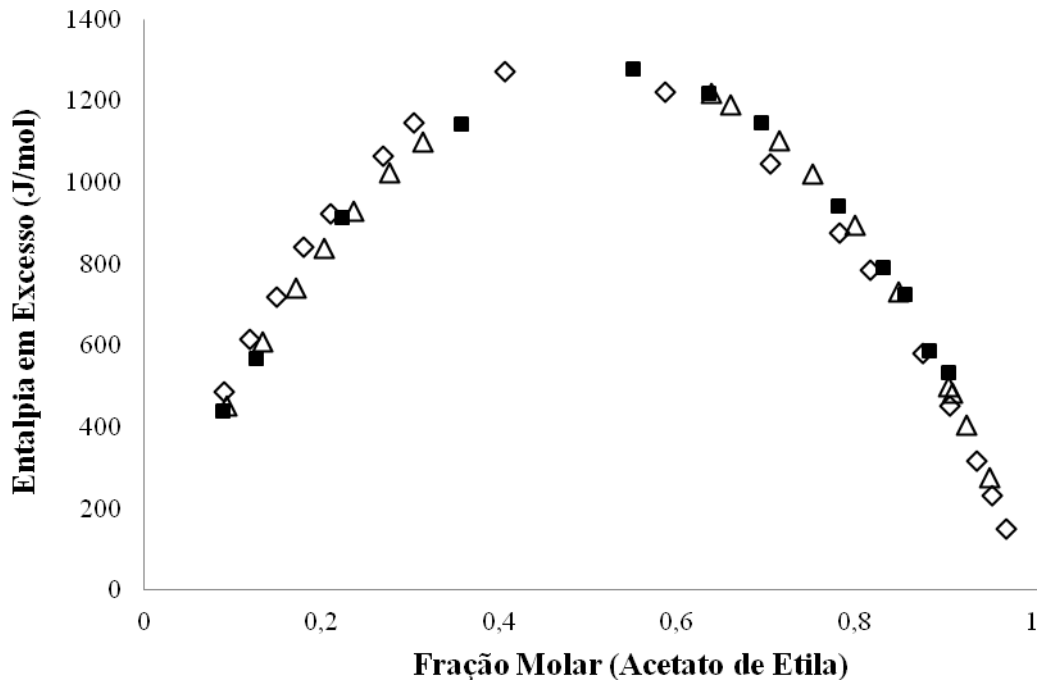


Figura 11: Curvas de entalpia em excesso de acetato de etila e n-hexano a 298,15 K (◇) (GROLIER; BALLEET; VIALLARD, 1974), à 298,15 K (Δ) (GROLIER; BALLEET; VIALLARD, 1973), e à 303,15 K (■) (OTÍN et. al.1980)

Na sequência, alguns detalhes do processo de transferência de massa e calor que ocorrem nos ensaios de calorimetria de adsorção serão abordados.

1.8 Transferência de massa e calor

O mecanismo de transferência de massa que ocorre no processo de adsorção, tanto através do experimento de adsorção em leito agitado, quanto por calorimetria, pode ser explicado através da Figura 12.

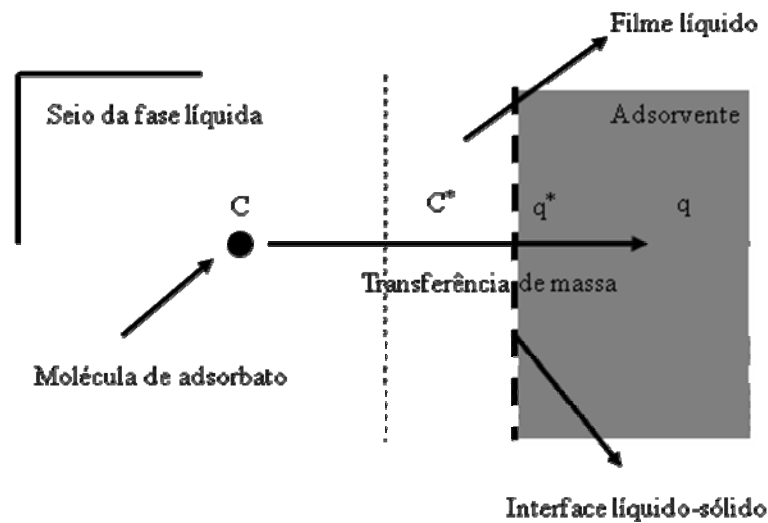


Figura 12: Representação do mecanismo de transferência de massa envolvido no processo de adsorção

Além do processo de transferência de massa, a transferência de calor também ocorre na adsorção, simultaneamente. Em ambas, existem várias resistências diferentes que influenciam a transferência de massa e calor, o que pode limitar a taxa de adsorção. Sem uma análise detalhada e apropriada dos experimentos, nem sempre é fácil designar quais as resistências estão presentes nas taxas de controle (RUTHVEN, 1984).

Alguns adsorventes comerciais oferecem dois tipos de resistência de difusão na transferência de massa, resistência microporosa dos cristais do adsorvente ou micropartículas e resistência de difusão macroporosa do pellet.

Quando a adsorção ocorre com misturas fluidas binárias ou multicomponentes poderá ocorrer uma resistência maior à transferência de massa, associada ao transporte através da camada limite do fluido laminar em torno da partícula. A grande importância da resistência relativa ao microporo e ao macroporo depende da relação da constante do tempo de difusão a qual varia amplamente dependendo do sistema e das condições.

Uma vez que a adsorção é exotérmica e o calor de adsorção deve ser liberado por transferência de calor, existe em geral uma diferença de temperatura entre a partícula do adsorvente e o ambiente do fluido. Se a diferença de temperatura não é grande isto significa que a adsorção depende das taxas de transferência de massa e de calor.

Por uma análise teórica simples pode-se observar que o experimento de adsorção em batelada dissipa calor a partir da superfície externa da amostra do adsorvente em vez da condução de calor ocorrer no interior do adsorvente o que geralmente é a taxa limite de transferência de calor.

2. METODOLOGIA

Neste capítulo, serão apresentados aspectos mais relevantes da metodologia experimental realizada neste trabalho. Inicialmente, serão descritos os ensaios de entalpia em excesso para misturas de tetrahidrofurano (THF) com n-hexano e acetato de etila com n-hexano, que serão utilizados para a validação da metodologia para obtenção experimental e para obtenção dos parâmetros intrínsecos do equipamento referentes ao modelo de transferência de calor do sistema calorimétrico adotado. Na sequência, também será apresentada a metodologia experimental para o ensaio de calorimetria de adsorção, incluindo o preparo do adsorvente, o pré-tratamento da amostra, a estratégia de injeção da solução e a definição das condições experimentais.

Após a apresentação de cada metodologia experimental serão apresentadas as estratégias de modelagem matemática utilizadas tanto no ensaio de titulação calorimétrica para determinação da entalpia em excesso, quanto no ensaio de calorimetria de adsorção. Nesta etapa, serão propostos uma representação esquemática do aparato experimental e dos mecanismos de transferência de calor e massa envolvidos nos ensaios calorimétricos, que nortearão as estratégias de modelagem matemática. Paralelamente, será proposta uma estratégia de ajuste de parâmetros de transferência de massa (coeficiente de difusão efetivo do adsorbato no sólido adsorvente) e termodinâmicos (constantes do modelo de isoterma de adsorção adotado).

2.1. **Materiais e equipamentos: experimento entalpia em excesso**

2.1.1. Reagentes e vidraria: experimento entalpia em excesso

Para realizar os experimentos de entalpia em excesso, desenvolvidos neste trabalho, foram selecionados os seguintes reagentes: tetrahidrofurano, com 99% de pureza, n-hexano, com 95% de pureza e acetato de etila, com 99,5% de pureza, todos fabricados pela Vetec Química Fina Ltda.

No ensaio experimental foi utilizada uma seringa de 250 μL , a qual é acoplada dentro do calorímetro com a função de realizar as injeções dos reagentes com volume pré-determinado. Também para este ensaio foi necessário à utilização de becher, pipeta automática, além de frasco de vidro com capacidade de 1,5 mL, com diâmetro de 11,5 mm de e espessura do fundo do frasco (L_V) igual a 0,9155 mm.

2.1.2. Descrição do ensaio calorimétrico de entalpia em excesso

O calorímetro, *Micro Reaction Calorimeter da THT*, de compensação de potência foi utilizado nos ensaios experimentais que consiste em um equipamento que apresenta dois compartimentos separados: a célula da amostra e a célula de referência como pode ser observado na Figura 13.

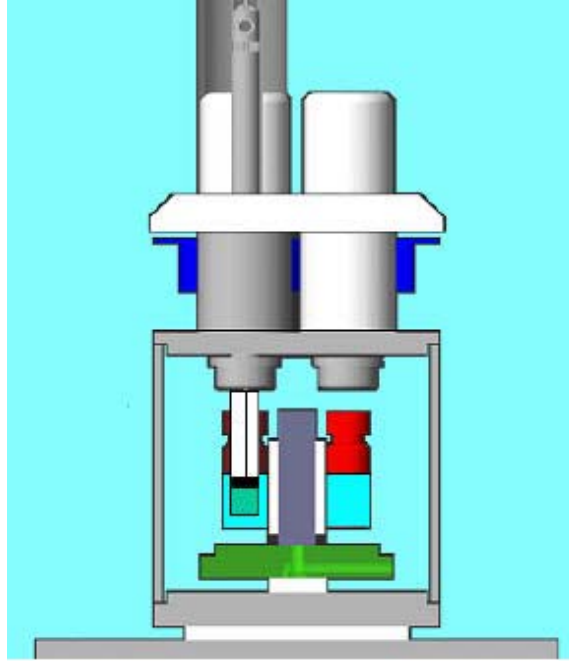


Figura 13: Esquema da célula calorimétrica
Fonte: μ RC

Para realizar os ensaios na temperatura desejada o equipamento apresenta um sistema de aquecimento/resfriamento da célula da amostra, de forma que sua temperatura seja mantida constante durante o processo. Para tal o sistema Peltier faz com que a potência de aquecimento/resfriamento tenda a restaurar o equilíbrio na temperatura medida pelo Peltier em relação a temperatura de referência.

A variação de temperatura da amostra em relação à temperatura de referência é o parâmetro de realimentação para que a potência gerada pelo microcalorímetro restaure o equilíbrio da temperatura no compartimento da amostra. Desta maneira, mede-se a diferença de calor transmitida pela amostra em relação à temperatura de referência durante processo experimental.

A Figura 13 representa o calorímetro de compensação de potência, cujo calor gerado corresponde à integral da potência ao longo do tempo, como demonstrado na equação 6.

$$Q = \int_{t=0}^{t=T} p \cdot dt \quad (6)$$

onde Q representa a energia elétrica em mJ e p a potência elétrica em mW.

Na realização dos ensaios experimentais, foram necessários cuidados relacionados à limpeza das vidrarias para que se evitasse a contaminação de outros reagentes no experimento em estudo.

O ensaio experimental para determinação da entalpia em excesso de misturas foi realizado a temperatura inicial de 298,15 K. As injeções foram realizadas através de uma seringa de 250 μ L acoplada dentro do calorímetro e o volume de cada injeção foram pré-determinados a partir dos cálculos das frações molares dos dados da literatura de Castro et al. (1994) para o ensaio de entalpia em excesso de THF e n-hexano e de Grolier, Ballet e Viillard (1974) para o ensaio de acetato de etila e n-hexano, para que os experimentos fossem realizados nas mesmas concentrações dos trabalhos citados.

Para cada injeção, a seringa foi preenchida com o reagente n-hexano e na célula da amostra foi colocado o frasco de vidro com um determinado volume do outro reagente (tetrahidrofurano ou acetato de etila). É necessário para que a injeção ocorra dentro dos padrões pré-determinados, que o operador forneça para o calorímetro, a temperatura, a pressão e o volume de injeção em cada um dos experimentos.

Um agitador magnético produz na amostra dentro do calorímetro uma agitação controlada de 200 rpm para manter a homogeneização do sistema.

A partir deste momento o sistema começa a entrar em equilíbrio e após sua estabilização a injeção é realizada automaticamente dentro do frasco. O calor em cada composição foi obtido em triplicata.

2.1.3. Obtenção das curvas de titulação calorimétrica e H^e para misturas binárias

Na Figura 14 é apresentado a título de exemplo a curva de potência de compensação gerada na mistura binária de THF em n-hexano em função do tempo a 298,15 K no calorímetro utilizado neste trabalho.

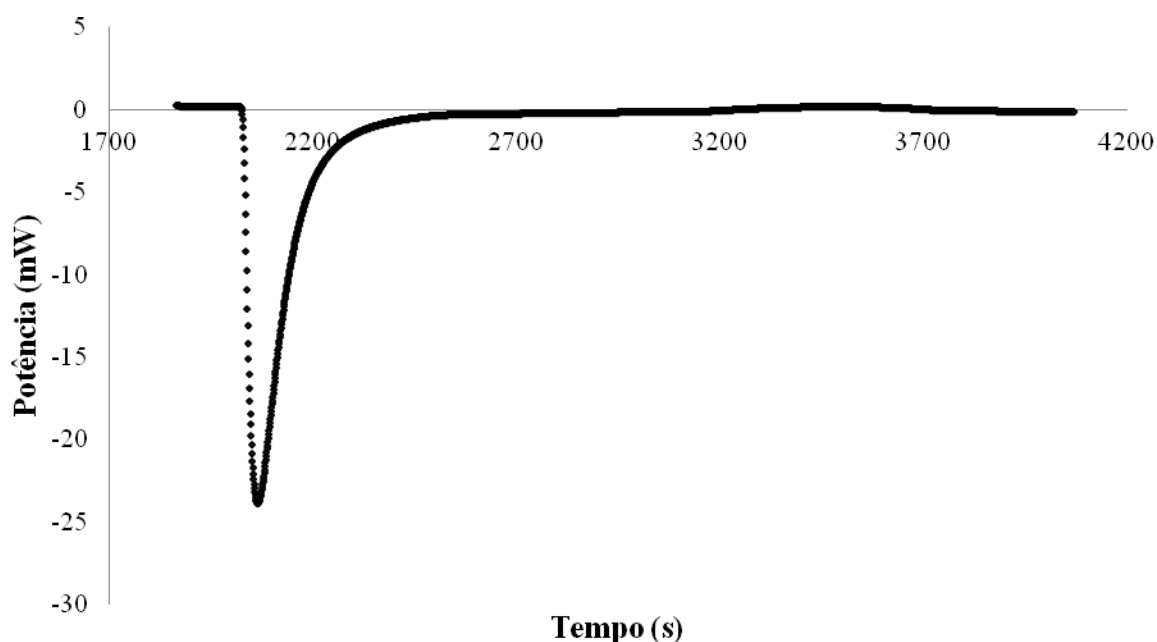


Figura 14: Potência de compensação gerada na mistura de THF e n-hexano em função do tempo a 298,15 K

Na Figura 14, observa-se que a injeção do reagente (n-hexano) dentro do frasco da amostra ocorre após todo o sistema estar totalmente estabilizado nas condições pré-determinadas, desta forma observa-se que a injeção ocorreu somente após 1800 s.

A parte importante da curva é observada entre 2000s e 3250s neste caso, pois apresentam maiores variações em relação à potência. Portanto, todos os termogramas passam por um tratamento nos dados medidos pelo calorímetro. Nele são ajustados o tempo e a potência, através do cálculo da equação da reta para ajustar a linha base, com o objetivo de se obter somente a parte mais significativa da curva. Assim o novo termograma é representado pela Figura 15.

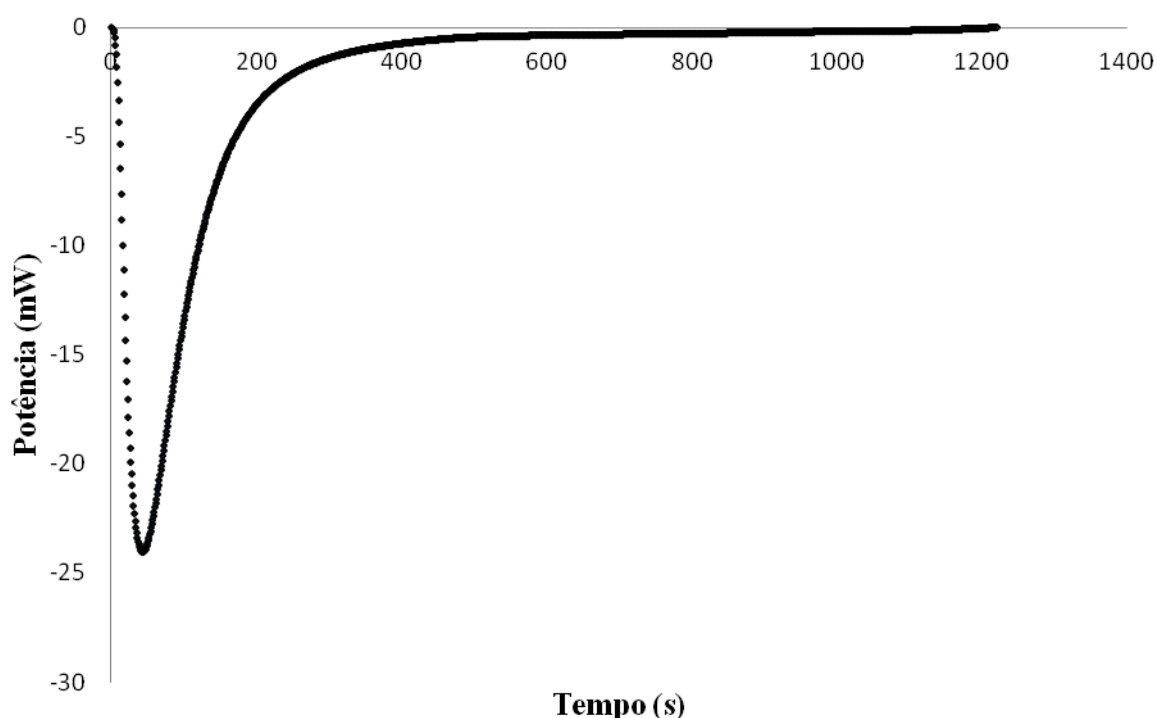


Figura 15: Potência de compensação gerada na mistura de THF e n-hexano em função do tempo a 298,15 K após tratamento dos dados

Assim, a quantidade de dados gerados fica reduzida sem prejudicar o cálculo de entalpia em excesso, pois no gráfico foram desconsideradas somente o início e o final da curva em que as variações de potência são quase nulas.

A partir deste gráfico exemplificado na Figura 15 é possível determinar a entalpia molar em excesso, através da integração numérica pelo método de Simpson de 1/3 (RUGGIERO; LOPES, 1996) e a normalização em relação à quantidade de matéria total. Este processo resulta no valor de entalpia molar em excesso.

2.1.4. Modelagem matemática das curvas de titulação calorimétrica

Nessa seção, são abordadas as hipóteses adotadas na modelagem dos fenômenos de transferência de calor envolvidos na titulação calorimétrica do equipamento utilizado neste trabalho. Nesse equipamento, um frasco contendo

líquido (ou líquido e sólido) recebe a injeção de outro líquido, inicialmente, na mesma temperatura. A mistura dos líquidos (com ou sem a presença do sólido) acarreta um fenômeno térmico devido a uma mistura endotérmica (ou exotérmica).

O calorímetro é preparado para ceder ou retirar calor do sistema a partir de um sistema de controle de Peltier. A placa compensa a potência gerada durante o fenômeno de mistura e/ou adsorção de modo a manter a temperatura do sistema constante, resultando na curva de potência térmica versus tempo. A representação esquemática do compartimento da amostra dentro do calorímetro é apresentada na Figura 16.

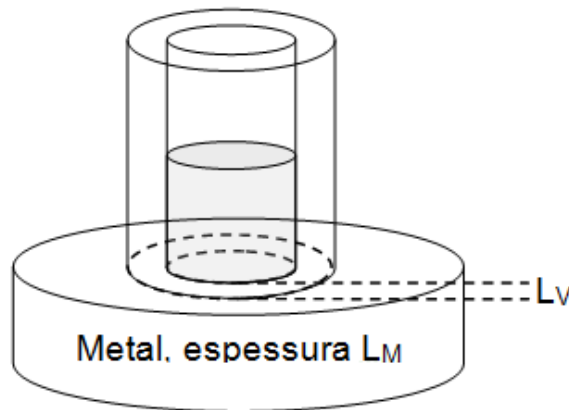


Figura 16: Representação esquemática do frasco sobre a placa metálica

A representação mais simples desse processo requer que seja realizado o balanço de energia na solução (com ou sem sólido) dentro do frasco, sem entrada ou saída de fluxos mássicos, perdendo calor por condução para o vidro que, por sua vez transfere para a placa metálica e, finalmente, ao sensor (resistências em série para a transferência de calor). Devido à presença de um agitador magnético, é razoável considerar a solução (com ou sem sólido) como um tanque de mistura perfeita (CSTR, *continuous stirred-tank reactor*), com propriedades homogêneas em todo o volume. Considerando que o fluido é aproximadamente incompressível e possua propriedades termofísicas constantes, o balanço de energia pode ser expresso pela equação 7:

$$\rho \iiint_V C_p \frac{\partial T}{\partial t} dV = \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} \Delta V = C_{p,\text{sol}}^t \frac{\partial T}{\partial t} = \dot{Q} + \dot{E}_{\text{ger}} \quad (7)$$

Sendo que o sobrescrito t indica extensivo e o subscrito sol indica solução (com ou sem sólido), \dot{Q} corresponde ao calor que é necessariamente transferido para o frasco de vidro por condução, \dot{E}_{ger} corresponde ao termo de geração e consumo, (positivo para geração e negativo para consumo), t corresponde ao tempo, T a temperatura, $C_{p,\text{sol}}^t$ é a capacidade calorífica da solução, ρ é a massa específica e V é o volume de controle que envolve a transferência de calor. Neste trabalho, consideram-se dois volumes de controle em série: o fundo do frasco de vidro e uma placa de alumínio que separa o frasco do sensor de temperatura.

Desprezando o calor transferido pelas laterais do frasco e, pela superfície da solução (principalmente porque as variações de temperatura envolvidas nesse estudo são da ordem de poucos Kelvins e tais faces encontram-se em contato com o ar), e desprezando a variação de temperatura no vidro nas suas laterais (estreitas), tem-se que o calor transferido entre a solução e o frasco ocorre todo no fundo do frasco, de espessura L_V , ou seja, a transferência de calor é unidirecional na coordenada z. O fundo do frasco, por sua vez, troca calor com a placa metálica sobre a qual repousa, sendo que essa possui espessura L_M . No fundo da placa metálica encontra-se um conjunto de sensores de temperatura e um módulo atuando pelo princípio de Peltier, capaz de retirar ou ceder calor para a placa metálica de forma a manter a temperatura na face inferior da mesma constante.

Assim, tanto no fundo do frasco quanto na placa metálica o balanço de energia em cada porção de seu volume é dado pela equação 8, onde C_p é considerando constante e k corresponde à condutividade térmica do frasco de vidro e da placa metálica de alumínio.

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = k \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad (8)$$

O primeiro problema de titulação calorimétrica que é tratado neste trabalho é a titulação entre dois líquidos, sendo um problema de determinação de entalpia em excesso. Neste caso, ocorre uma variação de temperatura instantânea devido a mistura dos líquidos, isto é, no tempo igual a zero, ocorre uma perturbação tipo pulso na temperatura da solução em relação à temperatura de referência do problema. Nesse caso, após ser estipulada a temperatura inicial do fluido, o problema de transferência de calor ocorre sem mais geração de energia.

A resolução do sistema de equações que descreve de forma simplificada esse problema de transferência de calor será obtido pela discretização no espaço e no tempo da equação 8 adotada nas duas resistências em série sob as seguintes condições iniciais e de contorno:

- A temperatura da face do fundo do frasco em contato com a solução é sempre igual à temperatura da solução, em qualquer tempo;
- A temperatura inicial dos demais elementos de discretização (diferentes daqueles em contato com a solução) encontra-se no valor de referência (*setpoint*);
- A temperatura da face externa da placa metálica, em contato com o Peltier, é sempre a temperatura de referência.

A temperatura da solução, que é condição de contorno para a transferência de calor no sólido, é variável e depende da quantidade de calor transferida no processo, ou seja, entre o frasco e a placa metálica.

O esquema da discretização é apresentado na Figura 17.

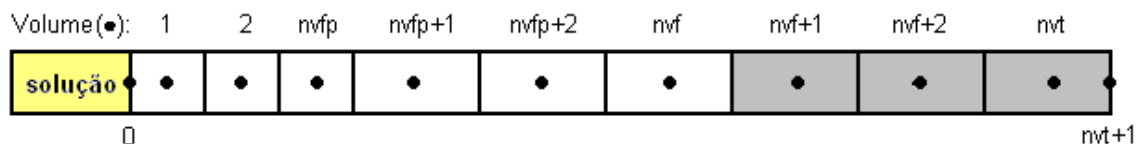


Figura 17: Discretização da variável espacial

onde os pontos indicam os centros da malha; n_{vf} é o número de volumes no qual o fundo do frasco de vidro é subdividido; n_{vm} é o número de volumes no qual a placa metálica é subdividida e, n_{vt} é o número de volumes totais ($n_{vt} = n_{vf} + n_{vm}$).

Pela análise da Figura 17, observa-se também que o fundo do frasco é dividida de forma heterogênea, sendo que, na face em contato com a solução, ocorrem as maiores variações de temperatura, e por isso, são usados volumes menores, representados por divisões n_{vfp} , enquanto o restante do fundo do frasco de vidro é dividido em volumes maiores, correspondendo ao n_{vfg} , sendo $n_{vf} = n_{vfp} + n_{vfg}$.

A área da seção transversal onde ocorre a transferência de calor entre a solução e o Peltier é a área do fundo do frasco, representada por A_f . Por hipótese, não é considerada a transferência de calor lateral do frasco para a placa metálica.

Utiliza-se como método de discretização do tempo o método de Crank-Nicolson (CHAPRA; CANALE, 2008), que realizadas derivadas centrais em relação a um tempo imaginário entre o tempo i e o elemento $i+1$ gerados na malha de discretização temporal (as derivadas são hipoteticamente calculadas em $i+1/2$). Este método é de fácil implementação e se mostrou robusto, não requerendo passos de integração muito pequenos para que as aplicações desta dissertação levassem aos mesmos resultados, sendo que o tempo necessário para realizar tais simulações não foi considerado longo demais. A Figura 18 esquematiza os nós envolvidos nessa derivada.

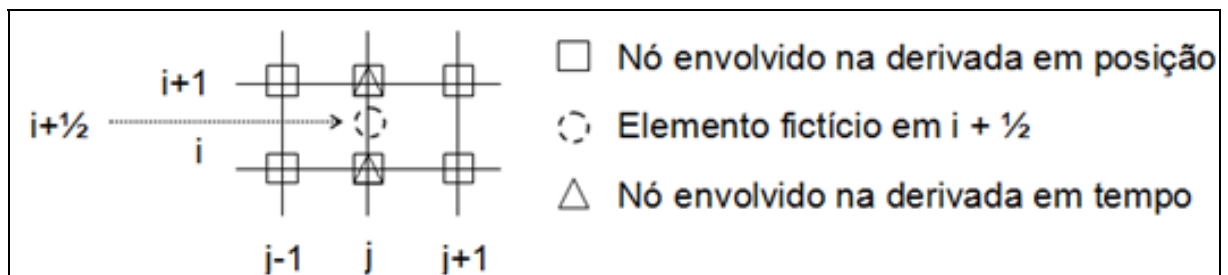


Figura 18: Discretização método Crank-Nicolson

Aplicando o balanço de energia na solução, lembrando que a temperatura na solução é a da face entre solução e fundo do frasco, e discretizando pelo método de Crank-Nicolson, tem-se:

$$C_{p,sol}^t \frac{T_{i+1,0} - T_{i,0}}{\Delta t} = \frac{k_f A_f}{2} \left(\frac{T_{i+1,1} - T_{i+1,0}}{\Delta z_p/2} + \frac{T_{i,1} - T_{i,0}}{\Delta z_p/2} \right) + \frac{\dot{E}_{ger,i+1} + \dot{E}_{ger,i}}{2} \quad (9)$$

Em que Δz_p é a espessura do volume de controle na primeira parte do fundo do frasco, e o subscrito f, indica propriedades do frasco. Nesse equacionamento já foi utilizada implicitamente a informação de que a temperatura da solução T_{sol} é igual à temperatura na face do fundo do frasco com a solução, $T_{i,0}$, sendo que a temperatura da solução no início do problema $T_{0,0}$, é a temperatura de referencia para este experimento. Na modelagem dos problemas de entalpia em excesso, o termo \dot{E}_{ger} é considerado zero (equação 10), pois não há geração de calor no ensaio de entalpia em excesso, e a temperatura $T_{0,0}$ é calculada considerando que toda a energia equivalente à entalpia em excesso foi imediatamente liberada e usada para variar a temperatura inicial da solução, e assim $T_{0,0}$ não é igual a temperatura de referencia para o experimento.

$$C_{p,sol}^t \frac{T_{i+1,0} - T_{i,0}}{\Delta t} = \frac{k_f A_f}{2} \left(\frac{T_{i+1,1} - T_{i+1,0}}{\Delta z_p/2} + \frac{T_{i,1} - T_{i,0}}{\Delta z_p/2} \right) \quad (10)$$

O balanço para o primeiro volume da primeira parte do fundo do frasco é dado por:

$$C_{p,f}^t \frac{T_{i+1,1} - T_{i,1}}{\Delta t} = -\frac{k_f A_f}{2} \left(\frac{T_{i+1,1} - T_{i+1,0}}{\Delta z_p/2} + \frac{T_{i,1} - T_{i,0}}{\Delta z_p/2} \right) + \frac{k_f A_f}{2} \left(\frac{T_{i+1,2} - T_{i+1,1}}{\Delta z_p} + \frac{T_{i,2} - T_{i,1}}{\Delta z_p} \right) \quad (11)$$

O balanço para os volumes internos da primeira parte do fundo do frasco, até antes da junção com a segunda parte, de $j = 2$ até $nvfp-1$, é dado por:

$$C_{p,f}^t \frac{T_{i+1,j} - T_{i,j}}{\Delta t} = -\frac{k_f A_f}{2} \left(\frac{T_{i+1,j} - T_{i+1,j-1}}{\Delta z_p} + \frac{T_{i,j} - T_{i,j-1}}{\Delta z_p} \right) + \frac{k_f A_f}{2} \left(\frac{T_{i+1,j+1} - T_{i+1,j}}{\Delta z_p} + \frac{T_{i,j+1} - T_{i,j}}{\Delta z_p} \right) \quad (12)$$

Para os dois volumes envolvidos com a junção, as equações são:

$$C_{p,f}^t \frac{T_{i+1,nvfp} - T_{i,nvfp}}{\Delta t} = -\frac{k_f A_f}{2} \left(\frac{T_{i+1,nvfp} - T_{i+1,nvfp-1}}{\Delta z_p} + \frac{T_{i,nvfp} - T_{i,nvfp-1}}{\Delta z_p} \right) + \frac{k_f A_f}{2} \left(\frac{T_{i+1,nvfp+1} - T_{i+1,nvfp}}{(\Delta z_p + \Delta z_g)/2} + \frac{T_{i,nvfp+1} - T_{i,nvfp}}{(\Delta z_p + \Delta z_g)/2} \right) \quad (13)$$

$$C_{p,f}^t \frac{T_{i+1,nvfp+1} - T_{i,nvfp+1}}{\Delta t} = -\frac{k_f A_f}{2} \left(\frac{T_{i+1,nvfp+1} - T_{i+1,nvfp}}{(\Delta z_p + \Delta z_g)/2} + \frac{T_{i,nvfp+1} - T_{i,nvfp}}{(\Delta z_p + \Delta z_g)/2} \right) + \frac{k_f A_f}{2} \left(\frac{T_{i+1,nvfp+2} - T_{i+1,nvfp+1}}{\Delta z_g} + \frac{T_{i,nvfp+2} - T_{i,nvfp+1}}{\Delta z_g} \right) \quad (14)$$

O balanço para os volumes internos da segunda parte do fundo do frasco, até antes da junção com a placa metálica, de $j = nvfp+2$ até $nvf-1$, é dado por:

$$C_{p,f}^t \frac{T_{i+1,j} - T_{i,j}}{\Delta t} = -\frac{k_f A_f}{2} \left(\frac{T_{i+1,j} - T_{i+1,j-1}}{\Delta z_g} + \frac{T_{i,j} - T_{i,j-1}}{\Delta z_g} \right) + \frac{k_f A_f}{2} \left(\frac{T_{i+1,j+1} - T_{i+1,j}}{\Delta z_g} + \frac{T_{i,j+1} - T_{i,j}}{\Delta z_g} \right) \quad (15)$$

Para os dois volumes envolvidos com a junção, as equações obtidas estão apresentadas abaixo, sendo que para obtê-las foi necessário calcular a temperatura

na junção frasco/metal, tal que o fluxo de calor calculado pelo lado do frasco se igualasse com o calculado pelo lado do metal:

$$C_{p,f}^t \frac{T_{i+1,nvf} - T_{i,nvf}}{\Delta t} = -\frac{k_f A_f}{2} \left(\frac{T_{i+1,nvf} - T_{i+1,nvf-1}}{\Delta z_g} + \frac{T_{i,nvf} - T_{i,nvf-1}}{\Delta z_g} \right) + k_f k_m A_f \frac{T_{i+1,nvf+1} - T_{i+1,nvf} + T_{i,nvf+1} - T_{i,nvf}}{2(k_f \Delta z_m/2 + k_m \Delta z_g/2)} \quad (16)$$

$$C_{p,m}^t \frac{T_{i+1,nvf+1} - T_{i,nvf+1}}{\Delta t} = -k_f k_m A_f \frac{T_{i+1,nvf+1} - T_{i+1,nvf} + T_{i,nvf+1} - T_{i,nvf}}{2(k_f \Delta z_m/2 + k_m \Delta z_g/2)} + \frac{k_m A_f}{2} \left(\frac{T_{i+1,nvf+2} - T_{i+1,nvf+1}}{\Delta z_m} + \frac{T_{i,nvf+2} - T_{i,nvf+1}}{\Delta z_m} \right) \quad (17)$$

Para os volumes internos da placa metálica, até o penúltimo, de $j = nvf+2$ até $nvt-1$, é:

$$C_{p,m}^t \frac{T_{i+1,j} - T_{i,j}}{\Delta t} = -\frac{k_m A_f}{2} \left(\frac{T_{i+1,j} - T_{i+1,j-1}}{\Delta z_m} + \frac{T_{i,j} - T_{i,j-1}}{\Delta z_m} \right) + \frac{k_m A_f}{2} \left(\frac{T_{i+1,j+1} - T_{i+1,j}}{\Delta z_m} + \frac{T_{i,j+1} - T_{i,j}}{\Delta z_m} \right) \quad (18)$$

Como a última face está em temperatura especificada T_{ref} , o balanço para o último volume é:

$$C_{p,m}^t \frac{T_{i+1,nvt} - T_{i,nvt}}{\Delta t} = -\frac{k_m A_f}{2} \left(\frac{T_{i+1,nvt} - T_{i+1,nvt-1}}{\Delta z_m} + \frac{T_{i,nvt} - T_{i,nvt-1}}{\Delta z_m} \right) + \frac{k_m A_f}{2} \left(\frac{T_{ref} - T_{i+1,nvt}}{\Delta z_m/2} + \frac{T_{ref} - T_{i,nvt}}{\Delta z_m/2} \right) \quad (19)$$

Os termos da matriz de coeficientes do sistema das equações desenvolvidas acima estão apresentados no Anexo B.

A partir destas equações é possível descrever o fenômeno de transferência de calor que ocorre no processo de entalpia em excesso, e desta forma foi possível descrever o perfil de temperatura ao longo do eixo “z” do processo descrito. Estas equações foram resolvidas no Scilab e o parâmetro L_M foi estimado através da minimização da soma dos desvios em \dot{Q} (em mW), para cada fração molar estudada, onde $\dot{Q} = -kA_f(T_{ref} - T_i)/(\Delta Z_p / 2)$.

$$F_{obj} = \sum_i (\dot{Q}_i^{exp} - \dot{Q}_i^{calc})^2 \quad (20)$$

onde i representa cada ponto do experimento em um determinado tempo e, o sobrescrito “exp” e “calc” representam, respectivamente, o dado experimental e o calculado.

O método utilizado na minimização da função objetivo foi o Simplex de Nelder-Mead (NELDER, MEAD, 1965).

Abaixo, a Figura 19 representa um fluxograma que demonstra a estimação do parâmetro L_M .

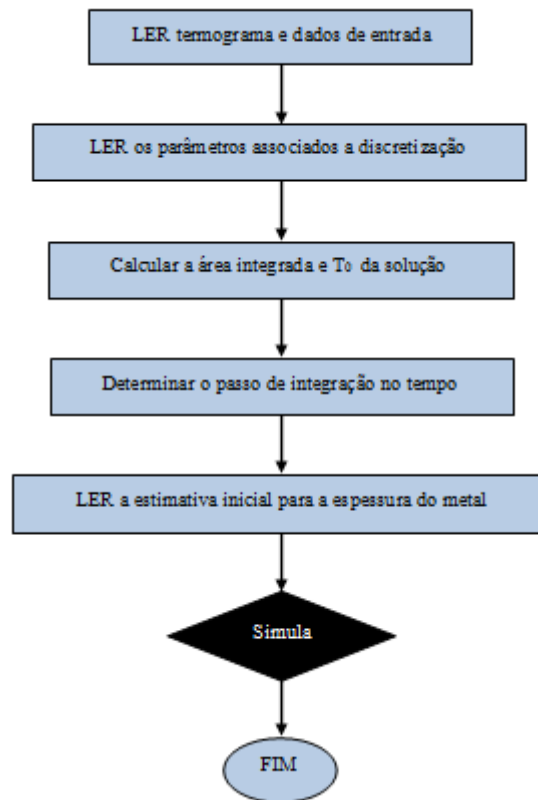


Figura 19: Fluxograma estimação L_M

Os dados de entrada são Q^{exp} , t^{exp} , n_{total} , $C_{p,\text{sol}}$, $C_{p,\text{f}}$, $C_{p,\text{m}}$, k_f , k_m , ρ_f , ρ_m e os parâmetros associados à discretização são $nvfp$, $nvfg$, nvm . Todos os dados utilizados na modelagem estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Dados de entrada e parâmetros associados à discretização

Variável		Variável	
A_f	$7,37e^{-5} \text{ m}^2$	$nvfg$	2
$C_{p,\text{f}}$	840 J/kg.K	nvm	15
$C_{p,\text{m}}$	920 J/kg.K	$nvfp$	5
k_m	237 W/m.K	T_{ref}	313,15 K
k_f	0,8 W/m.K	ρ_f	2570 kg/m ³
L_v	$0,9155e^{-3} \text{ m}$	ρ_m	2700 kg/m ³

No Capítulo 3 serão apresentados todos os resultados da metodologia de entalpia em excesso descrita nesta seção.

2.1.5. Reagentes e vidraria: experimento de adsorção por calorimetria

Para realizar os experimentos de adsorção, utilizando a calorimetria, desenvolvidos neste estudo, foi selecionada uma sílica-alumina fornecida pela SASOL, denominada Siral-40. As características físico-químicas deste sólido são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3: Características da sílica–alumina SIRAL 40, fabricada pela SASOL

Composição	Unidade	Siral-40
$Al_2O_3 + SiO_2$	[%]	75
$Al_2O_3:SiO_2$	[%]	60:40
C	[%]	0,2
Fe_2O_3	[%]	0,02
Na_2O	[%]	0,005
Propriedades físico-químicas		
Massa específica	[g/l]	250 a 450
Tamanho da partícula (d_{50})	[μm]	50
Área superficial BET após ativação a 500°C por 3h	[m^2/g]	500
Volume de poros após ativação a 500°C por 3h	[ml/g]	0,90

Fonte: http://www.sasolgermany.de/silica_aluminas.html

Santos et al. (2012) realizou as análises texturais da sílica-alumina através da adsorção e dessorção de N_2 a 77 K no Micromeritics ASAP 2020, resultando nos dados dispostos na Tabela 4.

Tabela 4: Área superficial e volume de poro calculado a partir de dados de adsorção de nitrogênio

Amostra	A_{BET} (m ² /g)	A_{EXT} (m ² /g)	V_{meso} (cm ³ /g)	V_{mic} (cm ³ /g)
Siral-40	451	446	0,81	0,05

A sílica-alumina passa por um processo de pré-tratamento, submetida a um aquecimento de 823,15 K durante um período de quatro horas, em uma mufla com uma taxa de aquecimento de 10 graus por minuto até a temperatura desejada. Neste processo, conhecido como calcinação, ocorre à alteração estrutural do sólido levando a alumina para sua fase γ . Este processo também é utilizado pela SASOL, a sílica-alumina é submetida 773,15 K por um período de 3h, nesta etapa toda a quantidade de água presente no adsorvente é removida (SANTOS, 2011). Na sequencia, a Siral-40 calcinada é peneirada e colocada em uma faixa granulométrica de 100 mesh – 325 mesh, (0,149 mm – 0,044 mm) para ser utilizada posteriormente nos ensaios experimentais.

Foram selecionados para a realização dos experimentos dois reagentes, a saber, a quinolina e o n-hexadecano. A quinolina, de fórmula C_9H_7N , é um composto nitrogenado básico, obtido da Sigma-Aldrich, com 98% de pureza e massa específica de 1,093 g/ml. O n-hexadecano, de fórmula $C_{16}H_{34}$, é um hidrocarboneto, obtido da Vetec Química Fina Ltda., com 99% de pureza e massa específica de 0,77 g/ml.

A quinolina foi utilizada por representar um dos contaminantes nitrogenados típicos do diesel e, o n-hexadecano, como solvente no preparo da solução, por ser um dos principais constituintes desta fração de petróleo. Na Figura 20 estão representados os dois reagentes utilizados neste estudo.

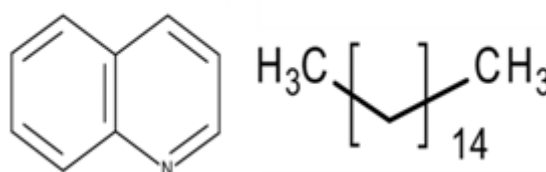


Figura 20: Quinolina e n-hexadecano.

Também para este ensaio foi necessário a utilização de frasco de vidro com capacidade de 1,5 mL, além de becher e pipeta automática.

2.1.6. Descrição do experimento de adsorção por calorimetria

O fluxograma abaixo esquematiza a sequencia metodológica empregada neste trabalho.

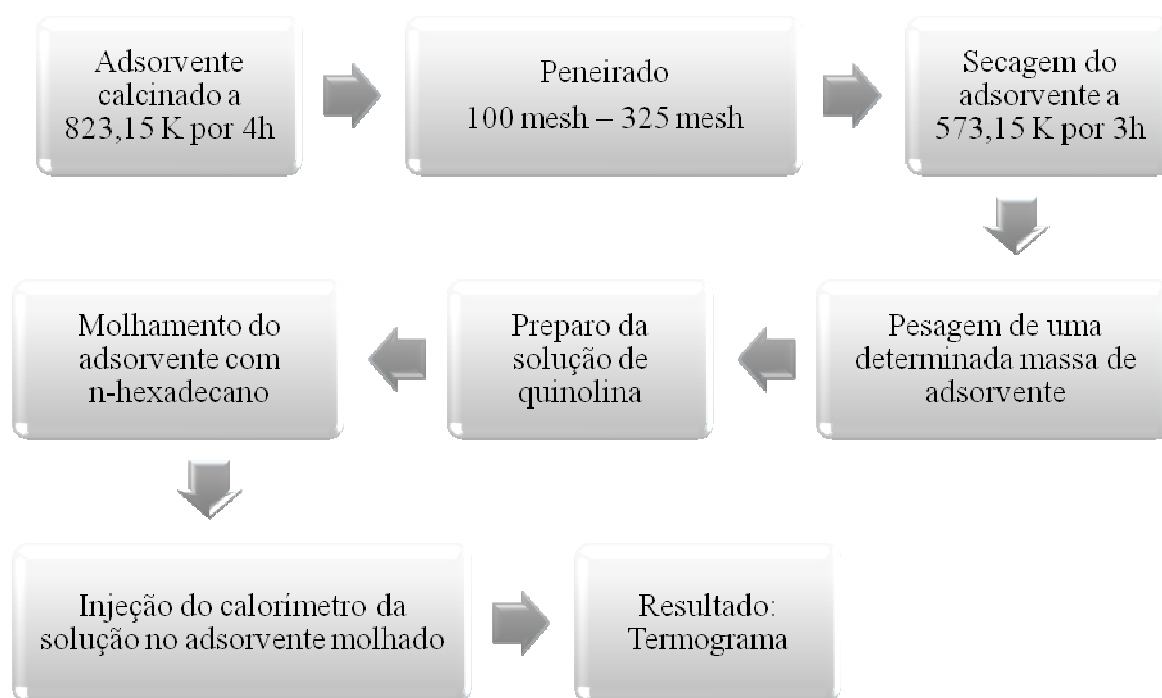


Figura 21: Fluxograma – processo experimental

Após o processo de peneiramento, o adsorvente na faixa granulométrica especificada, passa por um processo de secagem em mufla, à uma temperatura de 573,15 K durante três horas. Utilizou-se uma taxa de aquecimento de 10 graus por minuto até a temperatura desejada. Em seguida, o sólido é retirado da mufla e colocado dentro de um dessecador, sem a presença de sílica, para garantir que a umidade retida pela sílica não seja adsorvida pelo sólido. Nesta etapa, é realizado

vácuo no dessecador, onde a amostra permanece até alcançar a temperatura ambiente – aproximadamente 15 minutos. Após o resfriamento, é pesada uma determinada massa do adsorvente dentro do frasco de capacidade igual a 1,5 mL. A massa de adsorvente pesada variou nos experimentos, aproximadamente, de 0,0400 g a 0,1500 g, pois depende da concentração inicial do contaminante na solução.

As concentrações iniciais de quinolina em n-hexadecano para cada corrida calorimétrica foram especificadas visando uma conciliação com os dados experimentais obtidos em banho agitado já disponíveis no grupo para este mesmo sistema (Anexo A). Resumidamente, utilizaram-se os valores de concentração final de fase líquida (C) e fase adsorvida (q) de cada ponto da isoterma em conjunto com os valores de massa de adsorvente (M_{ads}) e de solução (M_L) especificados para cada experimento calorimétrico, e calculou-se a concentração inicial de quinolina (C_0) pela equação 21.

$$q = \frac{M_L(C_0 - C)}{M_{ads}} \quad (21)$$

onde q é a razão entre a massa adsorvida do elemento analisado por massa de sólido adsorvente (mg/g), M_L é a massa da fase líquida em kg, C_0 é o teor inicial do elemento analisado na solução inicial em mg/kg (ppmw), C é o teor do elemento analisado na solução sobrenadante que encontra-se em equilíbrio termodinâmico com a fase adsorvida em mg/kg (ppmw) e M_{ads} é a massa de sólido adsorvente utilizada em g.

O procedimento experimental do ensaio de isoterma de adsorção em leite agitado, realizado pelo grupo de estudo em adsorção do Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ), está descrito no Anexo A.

A solução inicial de quinolina para cada experimento calorimétrico foi preparada seguindo o seguinte procedimento: em um mesmo frasco, pesa-se uma massa pré-determinada de quinolina e, posteriormente, uma massa de n-hexadecano para garantir a concentração desejada. O frasco é agitado

vigorosamente até garantir a homogeneização do sistema, resultando assim na solução contaminante a ser injetada.

Após o preparo da solução de quinolina, o adsorvente que foi pesado no frasco de vidro do calorímetro é misturado com n-hexadecano puro (molhamento) para garantir que todo calor de adsorção envolvido entre o adsorvente e o solvente seja liberado nessa etapa inicial. Assim, após a injeção de quinolina, o calor registrado é atribuído unicamente, ao processo de adsorção de quinolina na Siral-40. Ensaio preliminares seguindo esta metodologia. No Anexo C são reportados alguns resultados experimentais dos calores envolvidos durante o processo de molhamento.

Os volumes utilizados no processo de molhamento estão entre 0,300 ml a 0,600 ml aproximadamente, dependendo diretamente da quantidade de massa de adsorvente utilizada. O volume utilizado deve ser suficiente para molhar completamente o adsorvente. Dentro do frasco, com o adsorvente já molhado, deve-se colocar também um agitador magnético, responsável por fazer a agitação, à frequência de 200 rpm, dentro do calorímetro.

Depois destas etapas, o calorímetro é programado para realizar a injeção do volume de solução contaminante, através da seringa microvolumétrica de 250 μ L, preenchida com a solução de quinolina.

Para que o calor gerado ocorra nos padrões estabelecidos, alguns ajustes no calorímetro devem ser realizados, tais como, a temperatura da injeção, o volume a ser injetado e, principalmente, o tempo necessário para que o sistema atinja o equilíbrio. Todos os experimentos de adsorção por calorimetria foram realizados a 313,15K e foram injetados 70 μ L de solução de quinolina em diferentes concentrações para cada ponto da curva em relação à isoterma de adsorção.

Na seção 2.1.2 foi demonstrado que o calorímetro utilizado apresenta como resultado a quantidade de calor liberada ou absorvida pelo sistema, a partir da integral da potência no tempo, ou seja, a partir da integral do termograma gerado é possível determinar o calor de adsorção. É importante lembrar que o processo de adsorção é um processo exotérmico, ou seja, que libera calor para o sistema.

2.1.7. Obtenção das curvas de adsorção por calorimetria

A título de exemplo, é apresentado na Figura 22 um termograma típico gerado a partir do ensaio experimental de adsorção por calorimetria.

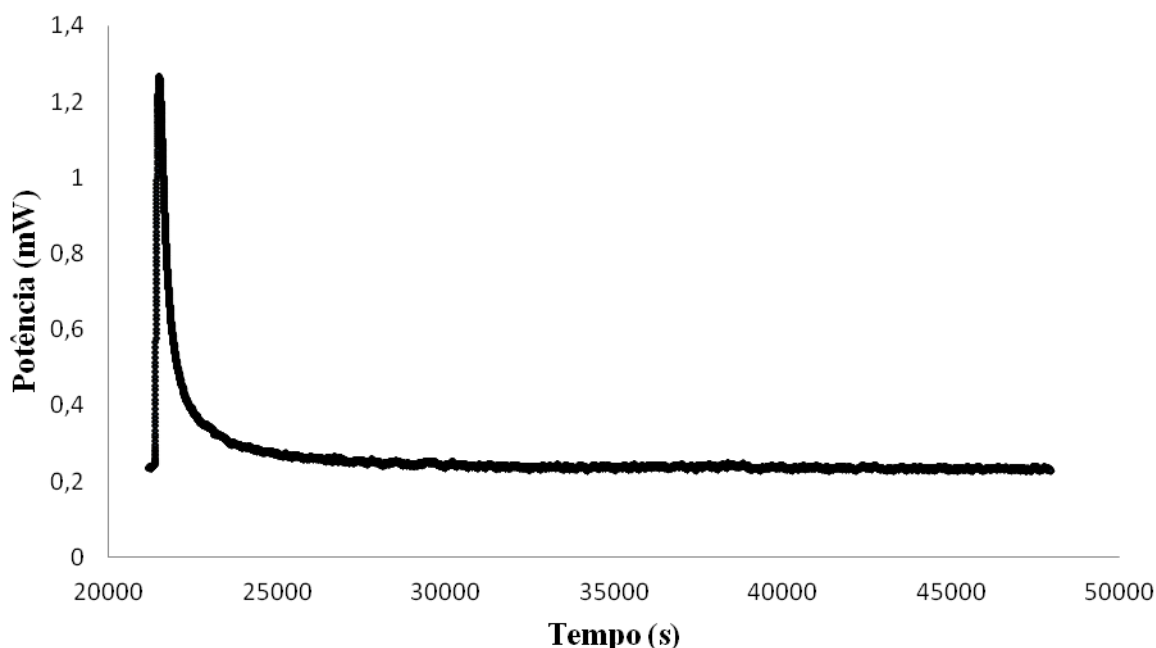


Figura 22: Potência de compensação gerada na mistura de uma solução de quinolina em n-hexadecano, utilizando a sílica-alumina Siral 40 em função do tempo a 313,15 K.

Na Figura 22, observa-se que a injeção da solução de quinolina dentro do frasco da amostra ocorre somente após todo o sistema estar estabilizado na temperatura pré-determinada, portanto neste caso a injeção ocorreu somente após 21100 s.

Após a injeção o gráfico apresenta no início da curva uma variação de potência muito pequena no tempo, isto se deve ao atraso em relação a determinação do calor liberado no processo de adsorção, devido à transferência de calor pelo vidro do frasco, que retarda a variação de temperatura no sistema. Pode-se observar melhor este atraso no gráfico da Figura 23.

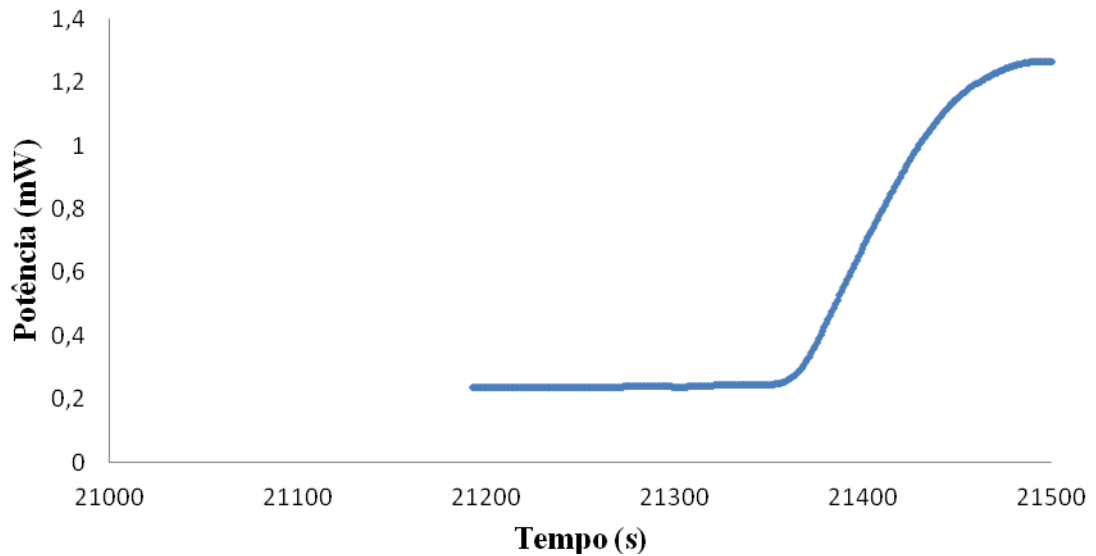


Figura 23: Gráfico atraso adsorção por calorimetria

A parte importante da curva é observada entre 21300s e 21500s neste caso, pois apresentam maiores variações em relação à potência. É possível observar pela inclinação da curva do termograma que o tempo de resposta calorimétrica é rápida, e acontece entre 21300s e 21500s, após este tempo inicia-se o processo de equilíbrio termodinâmico entre o adsorvente e o adsorbato.

Da mesma forma que nos experimentos de entalpia em excesso os termogramas dos ensaios de adsorção por calorimetria também passam por um tratamento nos dados medidos pelo calorímetro, em que são ajustados o tempo e a potência, através da equação da reta a linha base do termograma é ajustado, para se obter somente a parte mais significativa da curva. Assim o novo termograma é dado na Figura 24.

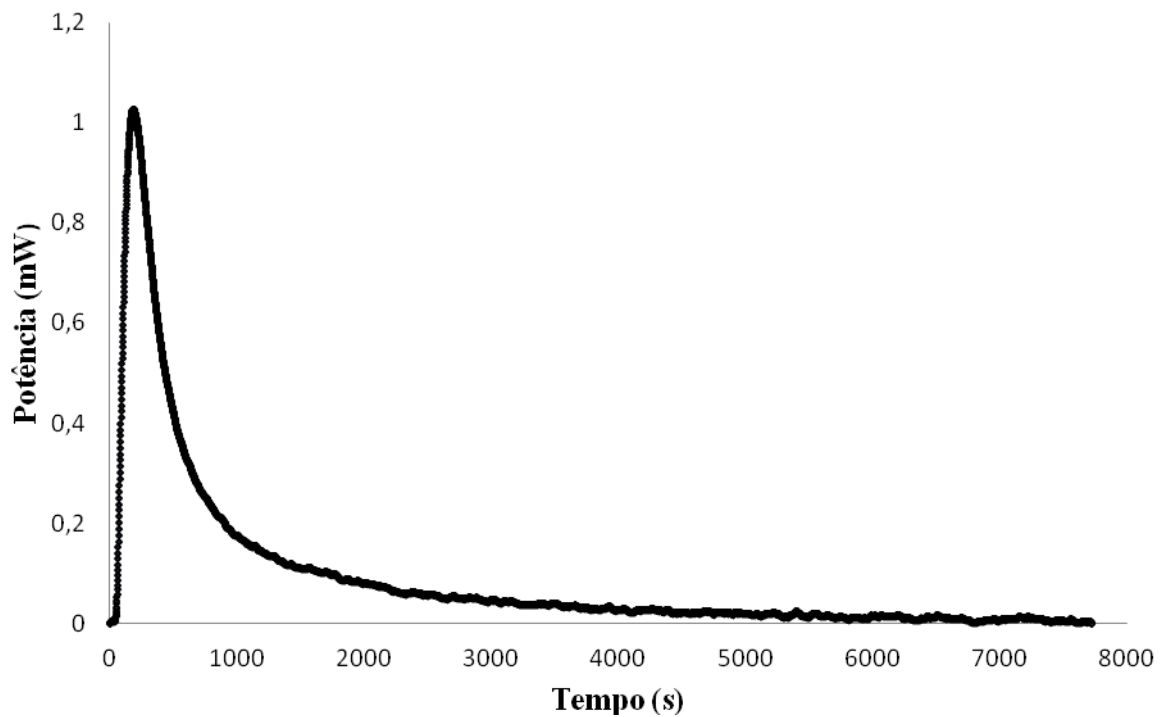


Figura 24: Potência de compensação gerada na mistura de uma solução de quinolina em n-hexadecano, utilizando a sílica-alumina Siral 40 em função do tempo a 313,15 K, após tratamento dos dados.

Assim, a quantidade de dados finais fica reduzida sem prejudicar o cálculo do calor liberado no processo de adsorção, pois no gráfico foram desconsideradas somente o início e o final da curva em que as variações de potência são quase nulas.

A partir deste gráfico exemplificado na Figura 23 se calcula a quantidade de calor liberada, através da integração numérica pelo método de Simpson de 1/3 (RUGGIERO; LOPES, 1996) e a normalização em relação a quantidade de massa de adsorvente.

2.1.8. Modelagem das curvas de adsorção por calorimetria

Na seção 2.1.4 foi desenvolvida toda a modelagem de transferência de calor segundo o balanço de energia demonstrado pela equação 7, representada novamente a baixo.

$$\rho \iiint C_p \frac{\partial T}{\partial t} dV = \rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} \Delta V = C_{p,\text{sol}}^t \frac{\partial T}{\partial t} = \dot{Q} + \dot{E}_{\text{ger}} \quad (7)$$

Na modelagem do experimento de entalpia em excesso o termo \dot{E}_{ger} é considerado nulo, isto é considera-se que a temperatura da mistura sofre uma perturbação tipo pulso, uma vez que toda energia liberada pela mistura é transformada em calor sensível instantaneamente. Após o instante inicial, não há mais geração de calor no sistema, este é apenas transferido na forma de condução entre as superfícies sólidas que separam a solução do sistema de controle de temperatura, onde ocorre a compensação de potência visando manter o sistema isotérmico.

Por outro lado, a adsorção por calorimetria, uma solução contendo um soluto que irá adsorver (adsorbato) é introduzida no frasco contendo o sólido adsorvente embebido no solvente (n-hexadecano). Nesse caso, a liberação de calor (que é por hipótese sentida instantaneamente pela fase fluida) ocorrerá somente quando uma molécula de adsorbato for adsorvida em um sítio da partícula adsorvente. O processo de liberação de calor de adsorção será, portanto, governado pela transferência de massa do adsorbato da região volumar da fase fluida até um sítio localizado a superfície da partícula. Por se tratar de partículas porosas, tal sítio pode se localizar em qualquer ponto no interior da mesma. Neste cenário, o termo \dot{E}_{ger} será o responsável em representar a liberação de energia ao longo da cinética de adsorção.

O termo \dot{E}_{ger} no processo de adsorção calorimétrico é representado pela seguinte equação $\dot{E}_{\text{ger}} = \dot{Q}_{\text{ads}} \Delta t / \rho_f C_{p,f} A_f \Delta Z_p$ sendo \dot{Q}_{ads} definida pela seguinte

equação $\dot{Q}_{ads} = \partial \bar{q} / \partial t (M_{ads} H_{ads_madv})$, que representa a quantidade de calor liberada ao longo do tempo. $\partial \bar{q} / \partial t$ representa a variação temporal do valor médio, no volume da partícula, da razão da massa de soluto adsorvida pela quantidade de sólido adsorvente (\bar{q}), M_{ads} representa a quantidade de sólido adsorvente (g) e H_{ads_madv} representa o calor liberado por quantidade de soluto adsorvido (J/mg). O termo $\partial \bar{q} / \partial t$ será obtido a partir do balanço de massa para o adsorbato na fase adsorvida.

A sílica-alumina utilizada neste trabalho, Siral-40 (Tabela 4) apresenta poros na faixa entre 2×10^{-6} e 5×10^{-5} mm de diâmetro (mesoporo), portanto considerou-se, para efeito de modelagem, difusividade da quinolina constante na partícula. A espécie difusional (quinolina) encontra-se em infinita diluição e a distribuição de diâmetro de poros das partículas apresenta elevada dispersão, portanto considerou-se para efeitos de transferência de massa que o volume da partícula adsorvente fosse representado por um meio de transporte pseudo-homogêneo, por onde as moléculas de quinolina vão se acumulando.

A hipótese de volume de controle pseudo-homogêneo inclui também a consideração de os sítios de adsorção uniformemente distribuídos ao longo do volume da partícula e com mesma energia de interação pelo adsorbato. Na Figura 25, é apresentada a representação esquemática do volume de controle adotado para o balanço de massa de adsorbato na fase adsorvida de uma partícula adsorvente.

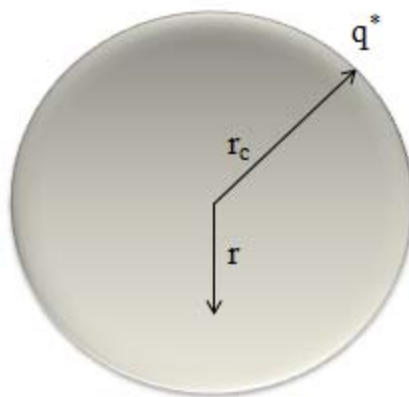


Figura 25: Representação esquemática do domínio de estudo para o balanço de massa de adsorbato na fase adsorvida de uma partícula adsorvente.

Negligenciando a resistência à transferência de massa externa a partícula (regime turbulento de agitação no frasco), considerando que as partículas são de mesmo tamanho (diâmetro médio da faixa granulométrica utilizada) e encontram-se em um recipiente em mistura perfeita, pode-se propor um balanço de massa do adsorbato na fase adsorvida utilizando coordenadas esféricas com origem no centro da partícula. Como já destacado anteriormente a resistência a transferência de calor no interior de cada partícula e, entre partículas e sua vizinhança líquida será considerada negligenciável (fluxo de calor rápido quando comparado ao fluxo de massa). A partir destas premissas, propõem-se a seguinte equação para o balanço de massa de quinolina na fase adsorvida:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_c \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (22)$$

Se a difusividade é constante a equação simplificada torna-se a equação:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_c \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (23)$$

sendo D_c é a difusividade efetiva do adsorbato na partícula (fase pseudo-homogênea) e $q(r,t)$ é a razão mássica de adsorbato na fase adsorvida (massa de adsorbato adsorvida por massa de adsorvente seco).

Como já destacado anteriormente, assume-se que a difusividade seja constante. Esta aproximação é aceitável desde que a curva de adsorção seja medida em relação a pequenas mudanças na concentração da fase adsorvida, que é o caso neste trabalho.

Em todos os ensaios desenvolvidos neste trabalho, partiu-se do sólido inicialmente isento de adsorbato, isto é:

$$q(r,0) = q_0 = 0 \quad (24)$$

sendo q_0 , denotará, de forma mais geral, a massa de adsorbato adsorvida por massa de sólido adsorvente no instante inicial ($t=0$).

A relação da massa de adsorbato adsorvido por massa de adsorvente na superfície da partícula ($r = r_c$) em um determinado instante de tempo (q^*), é aquela que encontra-se em equilíbrio termodinâmico com a concentração da fase líquida externa a partícula. Cabe ressaltar que, no cenário do calorímetro (banho agitado), a concentração da fase fluida varia ao longo do tempo, portanto (q^*) é uma função do tempo.

$$q(r_c, t) = q^* \quad (25)$$

No centro na partícula ($r=0$), em qualquer instante de tempo, podemos adotar a condição de contorno de simetria, o fluxo de sorbato no centro da partícula é igual a zero e conseqüentemente, sua concentração na fase adsorvida é mínima neste ponto.

$$(\partial q / \partial r)_{r=0} = 0 \quad (26)$$

Com o objetivo de obter a solução para a equação diferencial, define-se a seguinte concentração adimensional representada pela equação 27, visando homogeneizar as condições de contorno:

$$\theta = \frac{q(r, t) - q^*}{q_0 - q^*} \quad (27)$$

Definindo a equação diferencial para nova variável θ , obtém-se a equação 28:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = D_c \left(\frac{2}{r} \frac{\partial \theta}{\partial r} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} \right) \quad (28)$$

Na equação 28, introduziu-se um erro na modelagem, a saber: adotou-se, para a obtenção do perfil transiente de concentração na fase adsorvida, q^* invariante no tempo. Desta forma, quaisquer parâmetros ajustados a partir da solução desta equação diferencial irá incorporar esta falha do modelo. Reescrevendo as condições de contorno para variável θ tem-se,

$$\theta(r,0) = 1, \text{ para qualquer valor de } r.$$

$$\theta_{r_c} = 0, \text{ para } t > 0$$

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial r} \right)_{r=0} = 0, \text{ para } t > 0$$

A solução do perfil transiente da concentração de adsorbato por massa de adsorvente obtido a partir da solução da equação 28 é apresentado na equação 29.

$$\theta = \frac{q - q^*}{q_0 - q^*} = \frac{2 r_c}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{nr} \text{sen} \left(\frac{n \pi r}{r_c} \right) \exp \left[- \left(\frac{n \pi}{r_c} \right)^2 D_c t \right] \quad (29)$$

O valor médio na partícula da massa de soluto adsorvida pela quantidade de sólido adsorvente (\bar{q}) é obtido pelo teorema do valor médio:

$$\bar{q}(t) = \frac{\int_0^{r_c} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi q(r, \theta, \phi, t) r^2 \sin\theta d\theta d\phi dr}{\int_0^{r_c} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi r^2 \sin\theta d\theta d\phi dr} \quad (30)$$

Como a difusão do soluto no interior da partícula em regime transiente acontece somente na direção radial, a concentração média do soluto, dada pela equação 30, é revista segundo:

$$\bar{q}(t) = \bar{q} = \frac{3}{r_c^3} \int_0^{r_c} q(r, t) r^2 \quad (31)$$

Reescrevendo a equação 31, vem:

$$q = q(r, t) = q^* + (q_0 - q^*) \left\{ \frac{2r_c}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{(-1)^{n+1}}{nr} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi r}{r_c}\right) \exp\left[-\left(\frac{n\pi}{r_c}\right)^2 D_c t\right] \right\} \right\} \quad (32)$$

Substituindo a equação 32 na equação 31 do valor médio, tem-se:

$$\bar{q} = \bar{q}(r, t) = \frac{3}{r_c^3} \int_0^{r_c} \left\{ q^* + (q_0 - q^*) \left\{ \frac{2r_c}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{(-1)^{n+1}}{nr} \operatorname{sen}\left(\frac{n\pi r}{r_c}\right) \exp\left[-\left(\frac{n\pi}{r_c}\right)^2 D_c t\right] \right\} \right\} \right\} r^2 dr \quad (33)$$

Realizando a integração:

$$\frac{\bar{q} - q^*}{q_0 - q^*} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \exp\left[-\left(\frac{n\pi}{r_c}\right)^2 D_c t\right] \quad (34)$$

Organizando a equação 34, tem-se

$$\frac{\bar{q} - q_0}{q^* - q_0} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \exp\left[-\left(\frac{n\pi}{r_c}\right)^2 D_c t\right] \quad (35)$$

Lembrando que os ensaios partiram sempre da partícula isenta de adsorbato, tem-se:

$$\frac{\bar{q}}{q^*} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \exp\left[-\left(\frac{n\pi}{r_c}\right)^2 D_c t\right] \quad (36)$$

$$\bar{q} = q^* \left\{ 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \exp\left[-\left(\frac{n\pi}{r_c}\right)^2 D_c t\right] \right\} = f_{\Sigma}(t) \quad (37)$$

Conhecendo-se a isoterma de adsorção para o sistema em estudo, pode-se substituir o q^* na equação 37 por uma função da concentração instantânea na fase fluida, $C(t)$.

Neste trabalho, a isoterma de adsorção será obtida a partir dos dados experimentais contidos no Relatório Interno.

A partir do balanço de massa global da quinolina no sistema, representada pela equação 21, é possível determinar uma relação entre \bar{q} e a concentração de quinolina em cada instante $C(t)$.

$$C(t) = C_0 - \frac{\bar{q}(t)M_{\text{ads}}}{M_L} \quad (38)$$

Para cada instante de tempo, será necessário resolver uma equação transcendental do tipo $\bar{q}(t) = f(\bar{q})$. Neste trabalho será adotado o método de Newton-Raphson para solução numérica (CHAPRA; CANALE, 2008). Cabe destacar que o valor de \bar{q} encontrado para cada tempo pode ser utilizado nas equações 38 e no modelo de isoterma de adsorção para obter os valores instantâneos de $C(t)$ e q^* , respectivamente.

Derivando a equação 37 em função do tempo tem-se:

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \frac{\partial q^*}{\partial t} \left[1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D_c t}{r_c^2}\right) \right] + q^* \frac{\partial \left[1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D_c t}{r_c^2}\right) \right]}{\partial t} \quad (39)$$

Lembrando que:

$$\frac{\partial q^*}{\partial t} = \frac{\partial q^*}{\partial \bar{q}} \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \quad (40)$$

Substituindo a equação 40 na equação 39, tem-se:

$$\frac{\partial q^*}{\partial t} = \frac{\partial q^*}{\partial \bar{q}} \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \left[1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D_c t}{r_c^2}\right) \right] + q^* \frac{\partial \left[1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D_c t}{r_c^2}\right) \right]}{\partial t} \quad (41)$$

Reorganizando a equação 41:

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \left\{ 1 - \frac{\partial q^*}{\partial \bar{q}} \left[1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D_c t}{r_c^2}\right) \right] \right\} = q^* \frac{\partial \left[1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D_c t}{r_c^2}\right) \right]}{\partial t} \quad (42)$$

Reorganizando a equação 42

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \left\{ \frac{q^*}{\left[1 - \frac{\partial q^*}{\partial \bar{q}} \left[1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D_c t}{r_c^2}\right) \right] \right]} \right\} \frac{\partial \left[1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D_c t}{r_c^2}\right) \right]}{\partial t} \quad (43)$$

Resolvendo o segundo termo da equação 43, tem-se:

$$\frac{\partial \left[1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D_c t}{r_c^2}\right) \right]}{\partial t} = -\frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \left(-\frac{n^2 \pi^2 D_c}{r_c^2} \right) \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D_c t}{r_c^2}\right) \quad (44)$$

Organizando a equação 44, tem-se:

$$\frac{\partial \left[1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D_c t}{r_c^2}\right) \right]}{\partial t} = \frac{6D_c}{r_c^2} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D_c t}{r_c^2}\right) \quad (45)$$

O primeiro termo da equação 43, multiplicado pelo segundo termo tem-se:

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \left\{ \frac{q^*}{\left[1 - \frac{\partial q^*}{\partial \bar{q}} \left[1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D_c t}{r_c^2}\right) \right] \right]} \right\} \cdot \frac{6D_c}{r_c^2} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D_c t}{r_c^2}\right) \quad (46)$$

A partir da equação 46 e do modelo de isoterma de adsorção é possível determinar o termo $\partial \bar{q} / \partial t$ para resolução de \dot{Q}_{ads} .

$$\dot{Q}_{\text{ads}} = \partial \bar{q} / \partial t (M_{\text{ads}} H_{\text{ads_madv}}) \quad (47)$$

2.1.9 Estratégia para estimação do coeficiente de difusão D_{ef}

A partir das equações de transferência de massa representadas na seção anterior a estimação do coeficiente de difusão foi realizada com o valor estimado médio da espessura do metal.

Posteriormente foi calculado o valor de C_e (concentração de equilíbrio) a partir da aplicação do método de Newton-Raphson para determinar a raiz da equação.

Os dados de entrada são, Q^{exp} , t^{exp} , n_{total} : número total de mols, $C_{p,\text{sol}}$, $C_{p,\text{f}}$, $C_{p,\text{m}}$, k_{f} , k_{m} , ρ_{f} , ρ_{m} , L_{v} , L_{M} , os parâmetros associados à discretização são: nv_{fg} , nv_{fg} , nv_{m} , e os parâmetros associados à transferência de massa são: M_{ads} , q_{∞} , n , K , M_{L} , C_0 , r_{c} . Todos os dados utilizados na modelagem estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Dados de entrada e parâmetros associados à discretização

Variável		Variável	
A_{f}	$7,37e^{-5} \text{ m}^2$	nv_{fg}	2
$C_{p,\text{f}}$	840 J/kg.K	nv_{m}	15
$C_{p,\text{m}}$	920 J/kg.K	nv_{fp}	5
k_{m}	237 W/m.K	T_{ref}	313,15 K
k_{f}	0,8 W/m.K	ρ_{f}	2570 kg/m^3
L_{v}	$0,9155e^{-3} \text{ m}$	ρ_{m}	2700 kg/m^3
L_{M}	0,119 m	r_{c}	$48,25e^{-6} \text{ m}$

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Resultados preliminares: obtenção experimental de entalpia em excesso de misturas líquidas binárias

Neste item, serão apresentados os resultados experimentais de entalpia em excesso para duas misturas líquidas binárias: THF (1) - n-hexano (2) e acetato de etila (1) - n-hexano (2). A partir desses resultados, será analisada a repetibilidade da técnica adotada no calorímetro e apresentada uma comparação dos dados gerados com aqueles disponíveis na literatura (CASTRO et al., 1994, GROLIER; BALLETT; VIALLARD, 1974). Na sequência do trabalho, os resultados obtidos nesta etapa serão também utilizados para a obtenção dos parâmetros intrínsecos do equipamento referentes ao modelo de transferência de calor do sistema calorimétrico adotado.

3.1.1. Entalpia em excesso: mistura THF e n-hexano

Os ensaios experimentais de entalpia em excesso da mistura de THF e n-hexano foram realizados nas frações molares especificadas na Tabela 6, ou seja, nas mesmas frações molares que Castro et al. (1994) realizou seus experimentos. A codificação utilizada para identificar cada experimento como, por exemplo, X09382 tem o seguinte significado: o X representa a fração molar do experimento e o número em sequência representa a fração molar de THF. Se este vier acompanhado de A, B ou C significa que foram feitas três replicatas.

Tabela 6: Entalpia molar em excesso THF e n-hexano em função da composição molar de THF a 298,15 K

	Fração Molar (x) THF	H ^E (J/mol) Literatura Castro et al. (1994)
X09382	0,9382	188
X08997	0,8997	291
X08590	0,8590	390

Nas Figuras 26 a 28, são apresentados os gráficos de potência de compensação gerada no preparo de soluções de THF (1) - n-hexano (2) nas três condições de composição molar listadas na Tabela 6, respectivamente, em função do tempo a 298,15 K. Em cada uma destas figuras, são apresentados os resultados obtidos nas triplicatas de cada composição analisada. Cabe ressaltar que os resultados apresentados nestas figuras sofreram o tratamento de dados descrito no item 2.1.3.

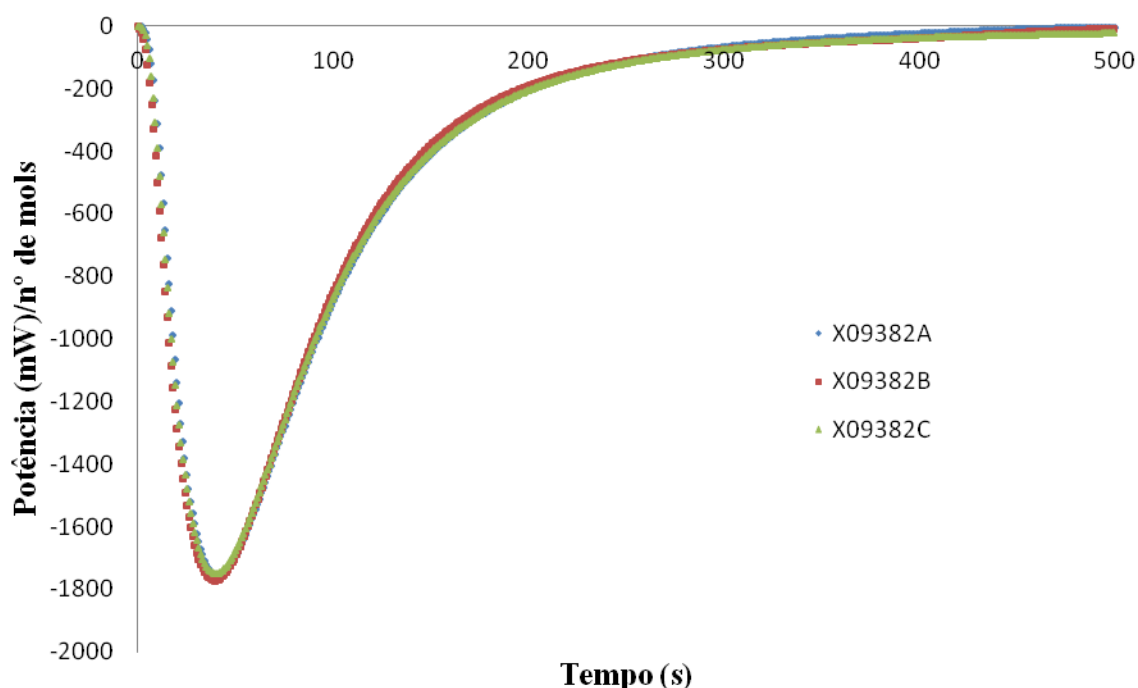


Figura 26: Potência térmica da solução contendo 93,82% ($x = 0,9382$) molar de THF em n-hexano em função do tempo a 298,15 K

Na Figura 26, observa-se uma boa repetibilidade para as três injeções realizadas nestas condições no calorímetro de compensação de potência utilizado neste trabalho. As três curvas se mostram muito próximas, sendo observado um desvio médio de entalpia em excesso de 2,2% em relação média dos desvios absolutos dos pontos dos dados a partir de sua média, doravante denominado de desvio médio.

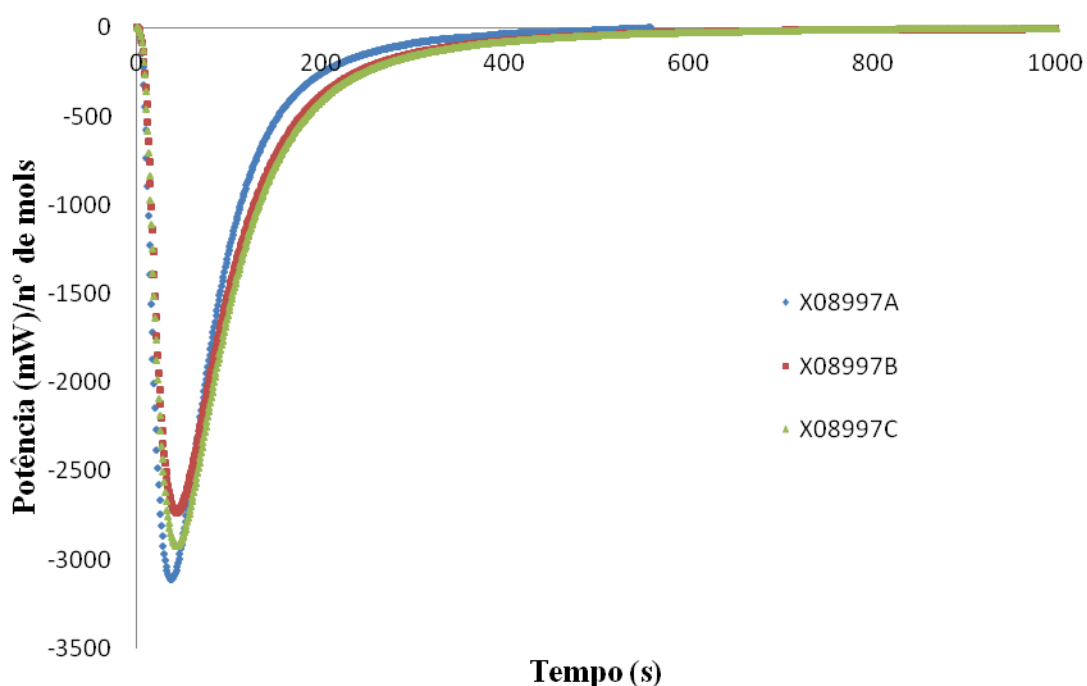


Figura 27: Potência térmica da solução contendo 89,97% ($x = 0,8997$) molar de THF em n-hexano em função do tempo a 298,15 K

Nas condições da Figura 27, os resultados apresentaram uma variabilidade maior do que no caso anterior. Os três valores de entalpia em excesso apresentaram desvio médio de 6,0%.

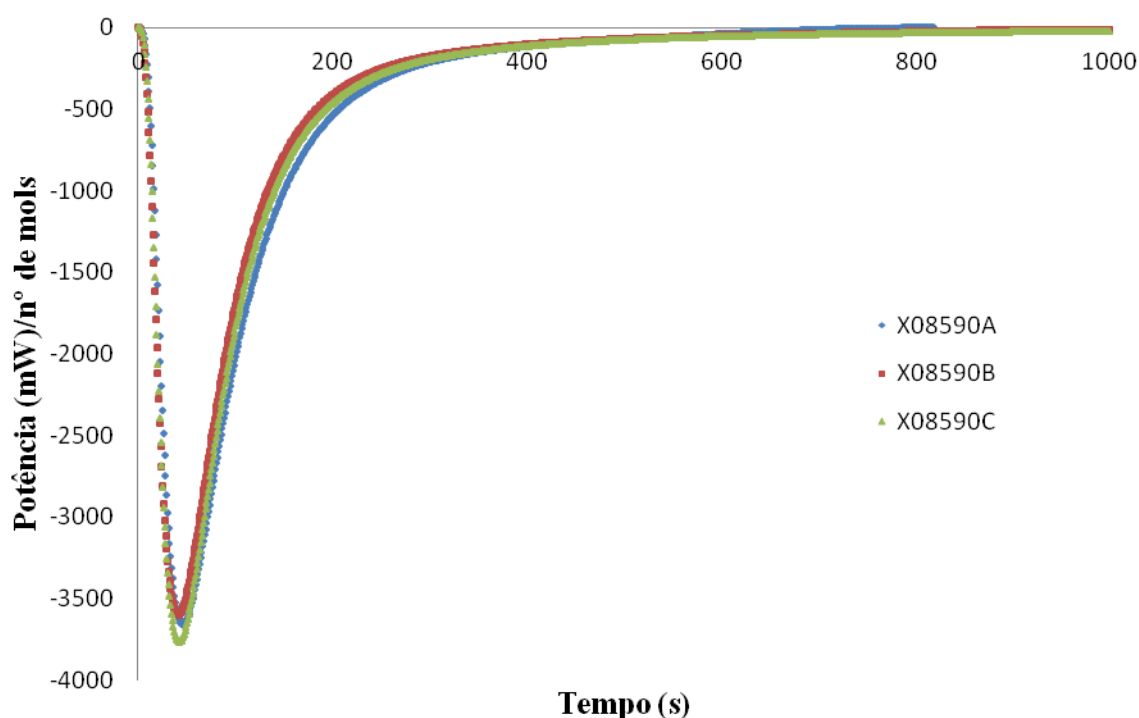


Figura 28: Potência térmica da solução contendo 85,90% ($x = 0,8590$) molar de THF em n-hexano em função do tempo a 298,15 K

Na Figura 28 observa-se que as curvas ficaram quase que sobrepostas, assim como às curvas da Figura 26, e apresentaram um desvio médio de 3,2 %.

A área sob os gráficos apresentados nas Figuras de 26 a 28 fornecem a quantidade de calor total absorvida em Joule (J) pelo experimento. O próximo gráfico representado na Figura 29 apresentado os resultados de entalpia molar em excesso (J/mol) em função da composição para a mistura THF (1) – n-Hexano (2). Nesta figura são apresentados os resultados obtidos por Castro et al. (1994) para fins de comparação e validação da técnica adotada.

A partir da comparação dos dados gerados neste trabalho, suas flutuações e aqueles disponíveis na literatura (Castro et al., 1994), Figura 29, pode-se afirmar que a metodologia adotada permitiu reproduzir os dados da literatura de entalpia em excesso. Cabe ressaltar que as barras de erros foram calculadas como 1,96 vezes o desvio padrão.

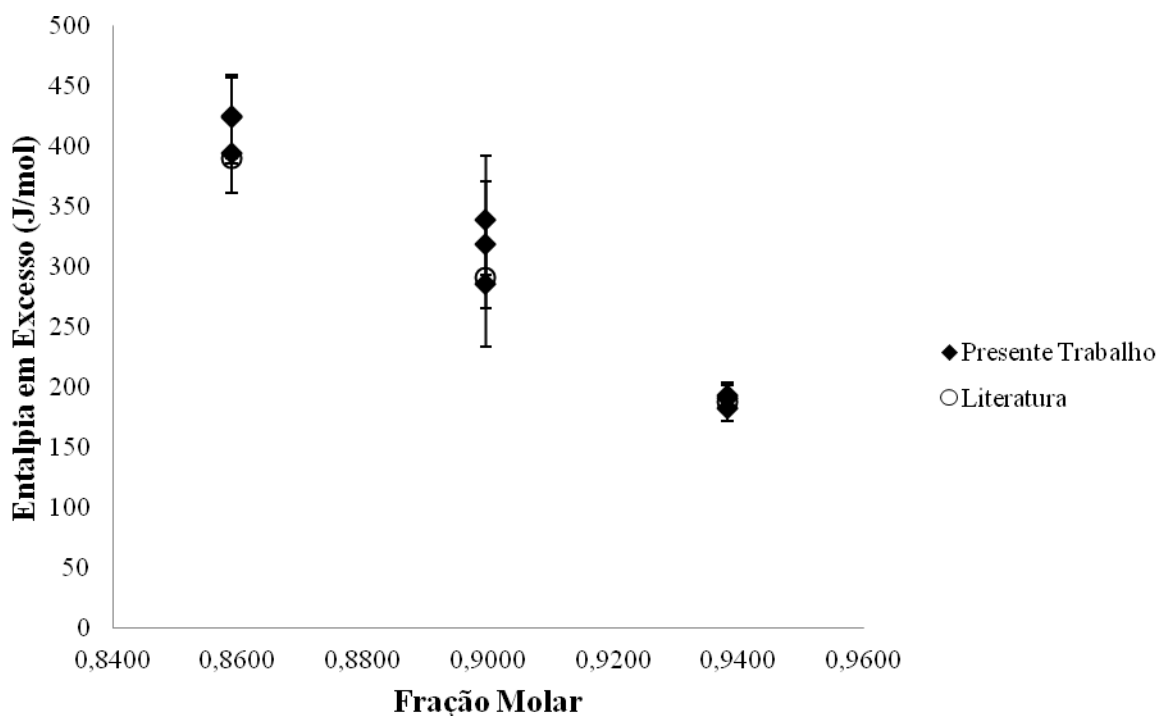


Figura 29: Entalpia molar em excesso para mistura THF e n-hexano em função da composição molar ($X = 0,9382$; $X = 0,8997$ e $X = 0,8590$) a 298,15 K e pressão atmosférica

3.1.2. Entalpia em excesso: mistura acetato de etila e n-hexano

Os ensaios experimentais de entalpia em excesso da mistura de Acetato de Etila e n-hexano foram realizados nas frações molares especificadas na Tabela 7, ou seja, nas mesmas frações molares que Grolier, Ballet e Viallard (1974), realizaram seus experimentos. A codificação utilizada para identificar cada experimento como, por exemplo, X09061 tem o seguinte significado: o X representa a fração molar do experimento e o número em sequência representa a fração molar de acetato de etila. Se este vier acompanhado de A, B ou C significa que foram realizadas três replicatas.

Tabela 7: Entalpia molar em excesso acetato de etila e n-hexano em função da composição molar de acetato de etila a 298,15 K

	Fração Molar (x) Acetato de Etila	H^E (J/mol) Literatura Grolier, Ballet e Viillard (1974)
X09061	0,9061	452
X08660	0,8660	609
X08282	0,8282	740

Nas Figuras 30 a 32, são apresentados os gráficos de potência de compensação gerada no preparo de soluções de acetato de etila (1) - n-hexano (2) nas três condições de composição molar listadas na Tabela 7, respectivamente, em função do tempo a 298,15 K. Em cada uma destas figuras, são apresentados os resultados obtidos nas triplicatas de cada composição analisada. Cabe ressaltar que os resultados apresentados nestas figuras sofreram o tratamento de dados descrito no item 2.1.3.

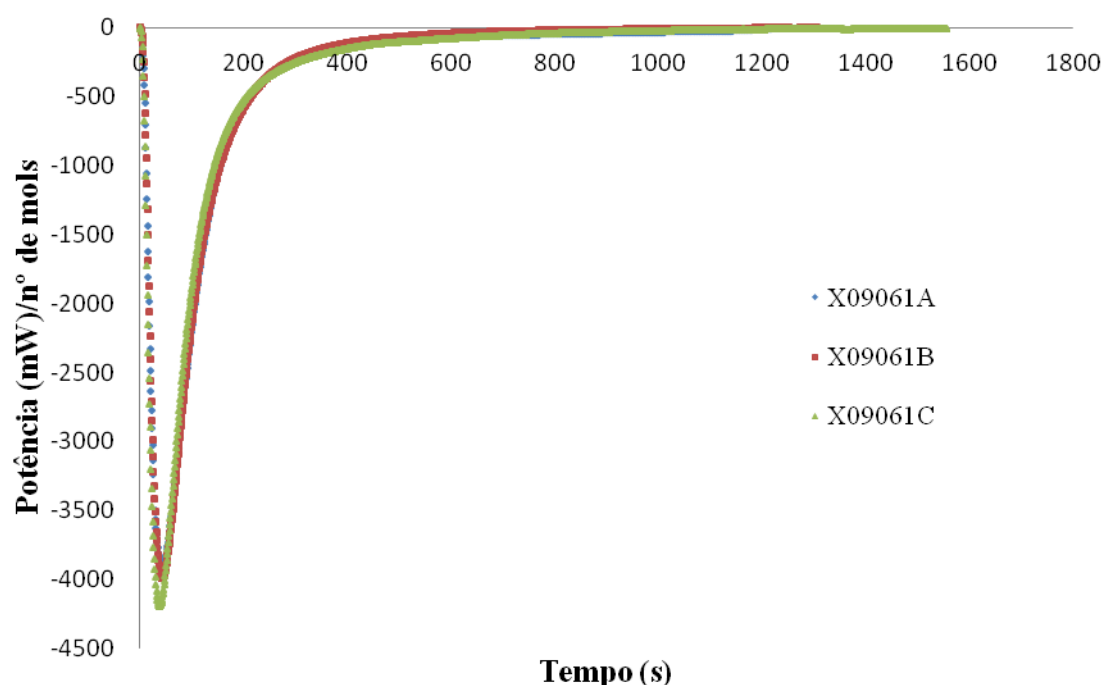


Figura 30: Potência térmica da solução contendo 90,61% ($x = 0,9061$) molar de acetato de etila em n-hexano em função do tempo a 298,15 K

Na Figura 30, observa-se uma boa repetibilidade nas três curvas realizadas no calorímetro de compensação de potência utilizado neste trabalho. As três curvas se mostram muito próximas, sendo observado um desvio médio de entalpia em excesso de 1,6%.

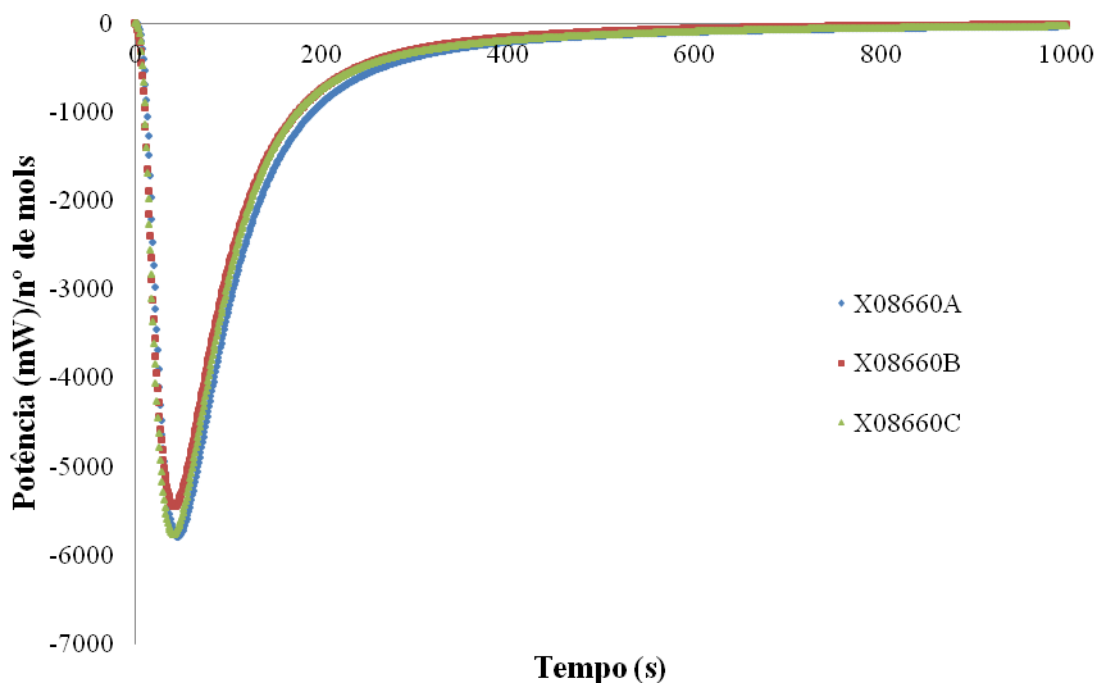


Figura 31: Potência térmica da solução contendo 86,60% ($x = 0,8660$) molar de acetato de etila em n-hexano em função do tempo a 298,15 K

Na Figura 31, observa-se uma boa repetibilidade para os três experimentos realizados nestas condições no calorímetro de compensação de potência utilizado neste trabalho. As três curvas se mostram muito próximas, sendo observado um desvio médio de entalpia em excesso de 4,7%.

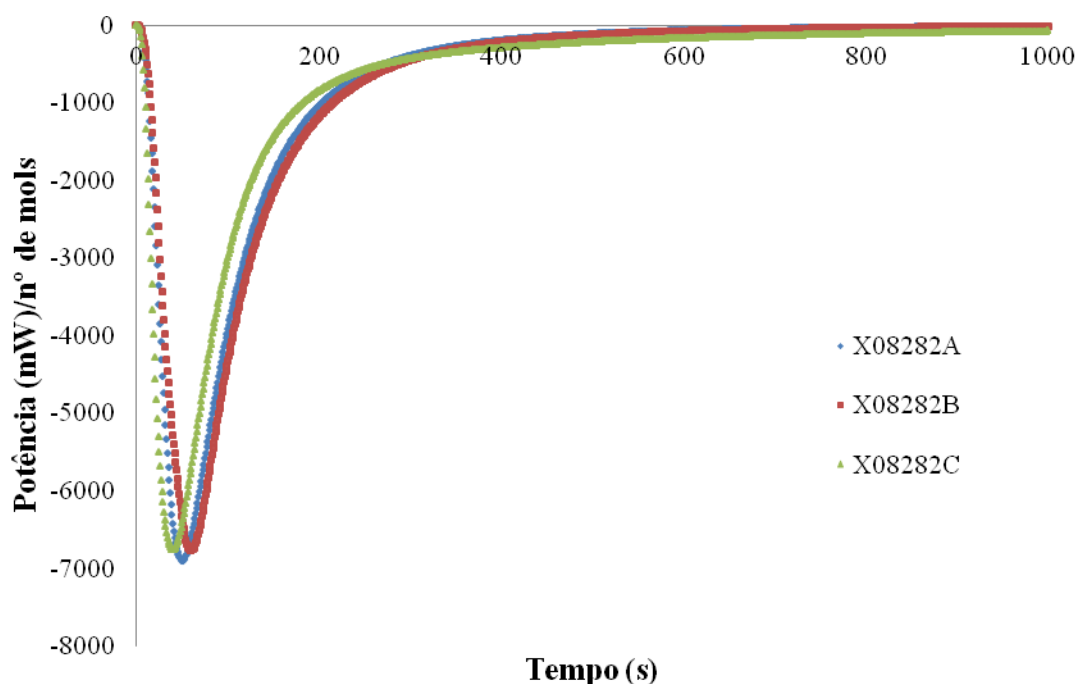


Figura 32: Potência térmica da solução contendo 82,82% ($x = 0,8282$) molar de acetato de etila em n-hexano em função do tempo a 298,15 K

No terceiro ponto experimental de Acetato de Etila e n-hexano observa-se que as três curvas apresentam desvio médio de 1,3%.

A área sob os gráficos apresentados nas Figuras 30 a 32 fornece a quantidade de calor total absorvida em Joule (J) pelo experimento. O próximo gráfico representado na Figura 33 apresenta os resultados de entalpia molar em excesso (J/mol) em função da composição para a mistura Acetato de Etila (1) – n-Hexano (2). Nesta figura também são apresentados os resultados obtidos por Grolier, Ballet e Viallard (1974) para fins de comparação e validação da técnica adotada.

A partir da comparação dos dados gerados neste trabalho, suas flutuações e aqueles disponíveis na literatura (GROLIER; BALLETT; VIALLARD, 1974), na Figura 33, pode-se afirmar que a metodologia adotada permitiu reproduzir os dados da literatura.

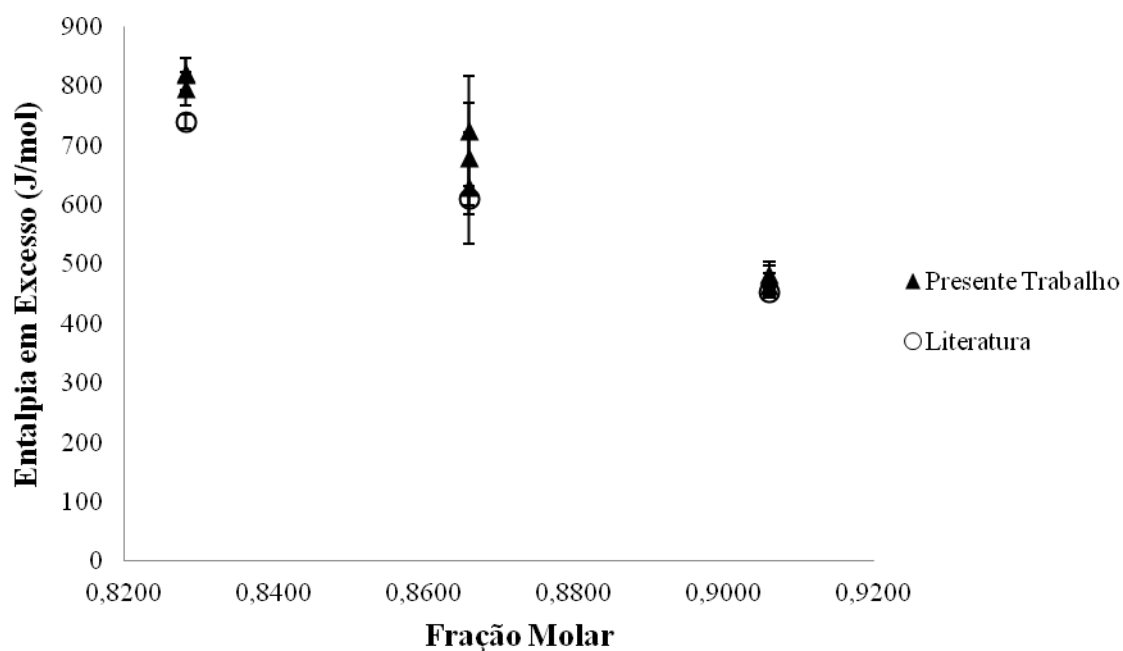


Figura 33: Entalpia molar em excesso para mistura acetato de etila e n-hexano em função da composição molar ($X = 0,9061$; $X = 0,8660$; $X = 0,8282$) a 298,15 K e pressão atmosférica

A partir da comparação dos dados gerados neste trabalho e aqueles disponíveis na literatura (Castro et al., 1994; Grolier et al., 1974), pode-se afirmar que a metodologia adotada permitiu não somente obter dados de entalpia molar em excesso com baixos valores de incerteza padrão, assim como reproduzir os dados da literatura (Tabela 8).

Tabela 8: entalpia molar em excesso (HE) em função da composição molar a 298,15 K. A incerteza foi calculada como 1,96 vezes o desvio padrão.

Fração Molar (x_1)	H^E (J/mol)				Referência
	Média	Incerteza Padrão	Literatura		
THF (1) / n-Hexano (2)					
0,9382	189	11	188	Castro <i>et al.</i> (1994)	
0,8997	315	52	291	Castro <i>et al.</i> (1994)	
0,8590	415	34	390	Castro <i>et al.</i> (1994)	
Acetato de Etila (1) / n-Hexano (2)					
0,9061	476	20	452	Grolier <i>et al.</i> (1974)	
0,8660	677	93	609	Grolier <i>et al.</i> (1974)	
0,8282	811	27	740	Grolier <i>et al.</i> (1974)	

3.2. Modelagem das curvas de titulação calorimétrica

Na seção anterior foram apresentadas as curvas experimentais de potência de compensação gerada no preparo de duas misturas líquidas binárias em três diferentes composições a 298,15 K em função do tempo, que foram ajustadas aqui ao modelo proposto para a transferência de calor no sistema de titulação calorimétrica (item 2.1.4). O ajuste foi desenvolvido estimando apenas um parâmetro (a espessura da placa metálica que separa o frasco contendo a amostra em agitação e o sistema de sensores e controle de Peltier – L_M) e seguiu a metodologia descrita anteriormente (item 2.1.4). Cabe ressaltar que todas as curvas geradas nesta etapa do trabalho foram ajustadas separadamente (incluindo as triplicatas para cada ponto) gerando 18 diferentes valores para este parâmetro, que encontram-se listados na Tabela 9.

Tabela 9: Estimação da espessura do metal (L_M em metro)

THF e n-hexano			Acetato de Etila e n-hexano				
	A	B	C		A	B	C
X09382	0,114	0,114	0,116	X09061	0,117	0,116	0,120
X08997	0,111	0,118	0,126	X08660	0,122	0,119	0,123
X08590	0,120	0,118	0,121	X08282	0,120	0,123	0,124
Média	0,120	Desvio Padrão	0,003	Média	0,118	Desvio Padrão	0,003
Global							
Média	0,119		Desvio Padrão	0,004			

Observa-se na Tabela 9 que os valores encontrados no ajuste da espessura do metal apresentaram um desvio padrão de apenas 0,004m, e uma média de 0,119m. Para as diferentes composições das misturas, o parâmetro ajustado flutuou 2,6% em relação ao desvio médio. Esta variação é satisfatória, uma vez que, este parâmetro representa uma variável estrutural do equipamento. Entretanto, o valor encontrado não é realístico, pois, mesmo não sendo uma informação fornecida pelo fabricante, não se espera que L_M apresente um valor tão elevado. Este é, portanto, um valor efetivo que incorpora algumas das simplificações adotadas pelo modelo de transferência de calor (item 2.1.4).

3.2.1. Resultados da simulação THF e n-hexano

A Figura 34 apresenta os resultados da curva simulada para o valor ótimo (L ótimo) e para o valor médio (L médio) estimados da espessura do metal (L_M) das primeiras curvas para as composições de 93,82% ($x = 0,9382$) e 85,90% ($x=0,8590$) molar de THF em n-hexano. Neste gráfico, foram demonstradas duas curvas a composições diferentes de forma a visualizar melhor as simulações. Os demais gráficos contendo as simulações de todas as curvas se encontram no Anexo D.

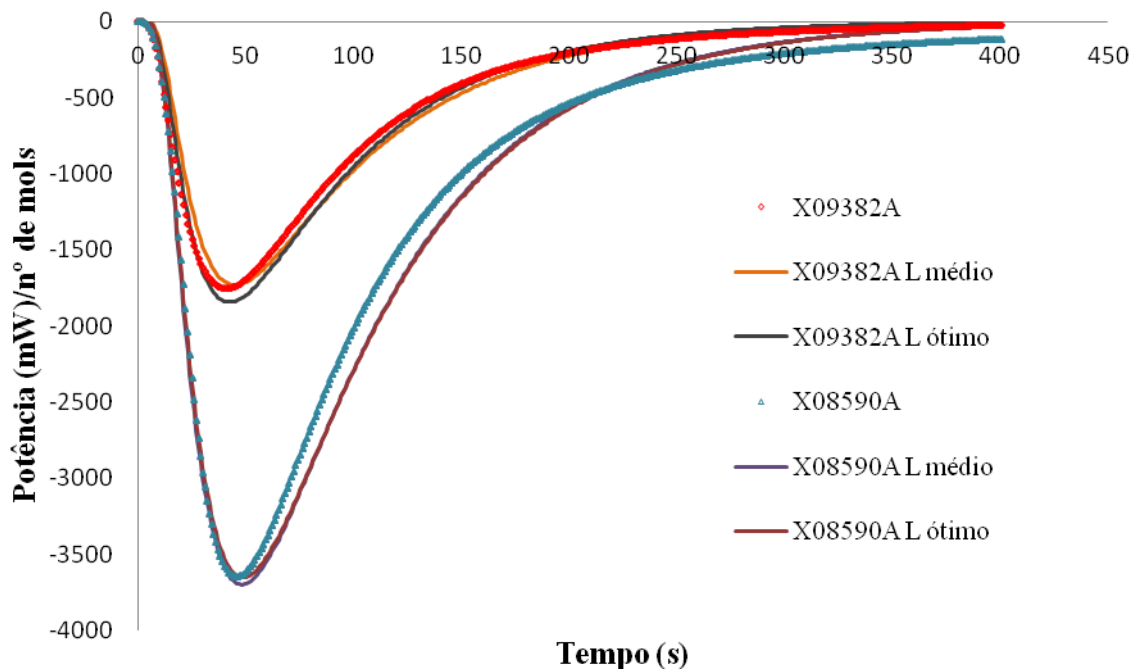


Figura 34: Potência térmica da mistura THF e n-hexano contendo 93,82% e 85,90% molar de THF em função do tempo a 298,15 K. L ótimo representa a curva simulada com a espessura do metal ajustado e L médio representa a curva simulada com a espessura média do metal

Neste gráfico, é possível observar que, tanto utilizando o valor de “L médio” quanto o de “L ótimo”, foram obtidos resultados satisfatórios em relação às curvas experimentais. Isto nos permitiu utilizar o valor médio da espessura do metal (L_M) igual a 0,119 m em todas as simulações, pois o modelo de transferência de calor adotado neste trabalho representa, de maneira satisfatória, as curvas de potência compensada em função do tempo para misturas envolvendo THF e n-hexano em diferentes composições. Na próxima seção estão representados os mesmos gráficos para o experimento de acetato de etila e n-hexano.

3.2.2. Resultados da simulação acetato de etila e n-hexano

A Figura 35 apresenta os resultados da curva simulada para o valor ótimo (L ótimo) e para o valor médio (L médio) estimados da espessura do metal (L_M) das primeiras curvas para as composições de 90,61% ($x = 0,9061$) e 82,82% ($x=0,8282$) molar de acetato de etila em n-hexano. Neste gráfico foi demonstrado somente as duas composições de forma a visualizar melhor as simulações, entretanto os demais gráficos contendo as simulações de todas as curvas se encontra no Anexo D.

A Figura 35, demonstra o primeiro ponto da fração molar de acetato de etila e n-hexano e o terceiro ponto das curvas experimentais, simulada com o valor de “L ótimo” e simulada com o valor de “L médio”, como forma de comparação.

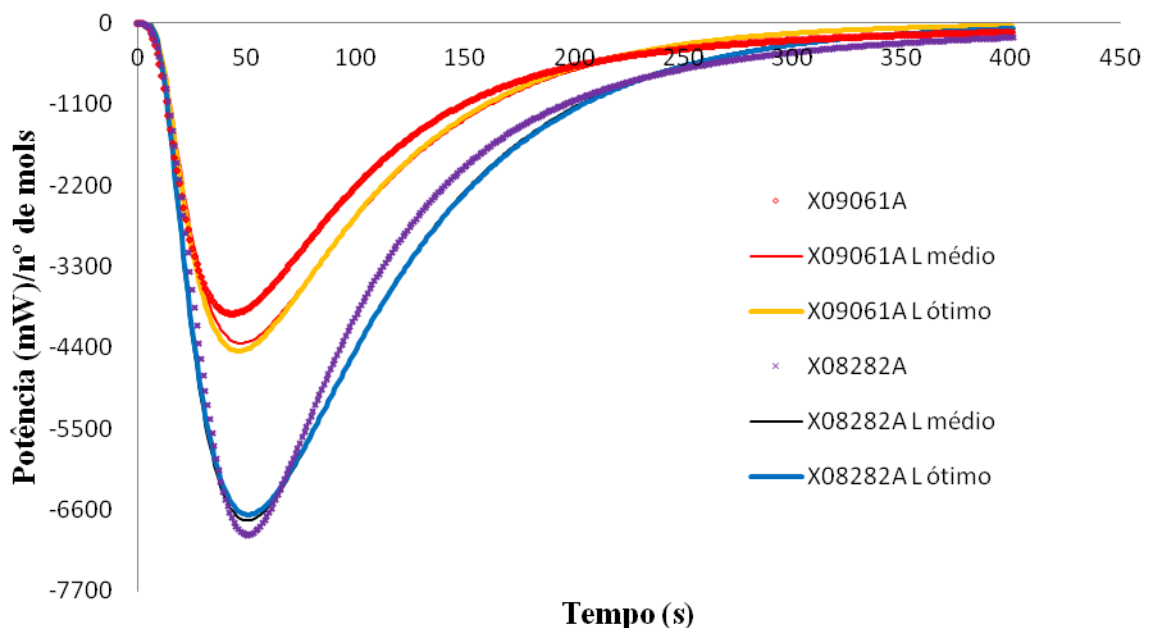


Figura 35: Potência térmica da mistura acetato de etila e n-hexano contendo 90,61% e 82,82% molar de THF em função do tempo a 298,15 K. L ótimo representa a curva simulada com a espessura do metal ajustado e L médio representa a curva simulada com a espessura média do metal

Neste gráfico, é possível observar que, as curvas simuladas tanto utilizando o valor de “L médio” quanto o de “L ótimo” para a espessura do metal, se afastam muito pouco em relação às curvas experimentais de potência compensada em função do tempo. Portanto, o modelo de transferência de calor adotado neste trabalho representou satisfatoriamente as curvas experimentais para as misturas, envolvendo acetato de etila e n-hexano, em diferentes composições.

3.3. Estudo de adsorção por calorimetria

3.3.1. Modelagem da isoterma de adsorção em leito agitado

A partir dos dados de isoterma de adsorção, em leito agitado, foi possível ajustar a curva experimental em relação à alguns modelos de isoterma de adsorção disponíveis na literatura e apresentados na seção 1.5.

Na Figura 36 estão representados os dados experimentais e os valores ajustados pelas isotermas de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich pela técnica dos mínimos quadrados. Na Tabela 10, são apresentados os valores da soma dos desvios quadráticos obtidos pelos modelos quando utilizados os parâmetros estimados pela técnica de mínimos quadrados.

Tabela 10: Parâmetros dos modelos de isoterma

Langmuir			Freundlich			Langmuir- Freundlich			
q_{∞}	K_F	$\sum e^2$	n_F	K_F	$\sum e^2$	n_F	K_F	q_{∞}	$\sum e^2$
13,650	0,016	40,896	4,130	2,524	4,867	0,40	0,12	20,0	3,818

Onde $\sum e^2$, representa a soma dos desvios quadráticos para cada modelo.

A partir dos resultados apresentados na Figura 36, é possível observar que o modelo que melhor se ajusta a curva experimental é o modelo de Langmuir-Freundlich.

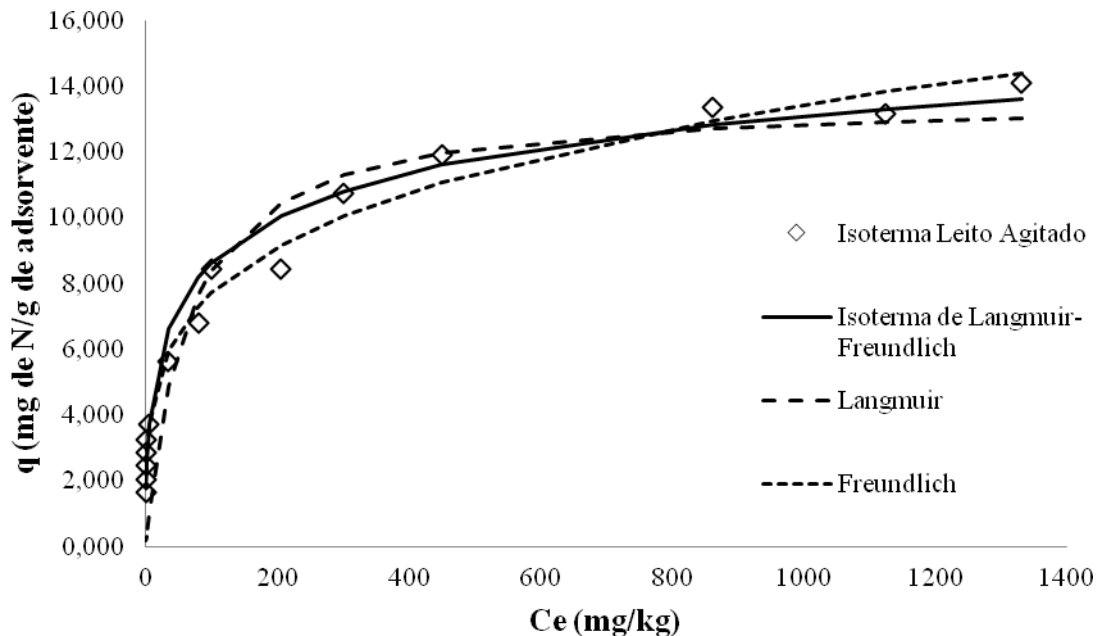


Figura 36: Isoterma de adsorção para o sistema quinolina/sílica-alumina (Siral 40) imersos em n-hexadecano a 313,15 K. \diamond denotam os dados experimentais obtidos pelo Grupo de Adsorção do Instituto de Química do Rio de Janeiro - UERJ

3.4. Termogramas experimentais da calorimetria de adsorção

Os ensaios experimentais de calorimetria de adsorção foram realizados com sete pontos a diferentes concentrações, alguns deles foram realizados em duplicata ou triplicata. Portanto, na Tabela 11 estão demonstrados os dados de concentração inicial, volume de solução, massa de adsorvente utilizado em cada ensaio. Para identificação das amostras foi utilizada uma codificação como, por exemplo, C04969s0452 onde C0 significa concentração inicial, o número 4969 significa a concentração inicial em mg/kg, s significa a massa de sólido adsorvente e o número representa a quantidade de adsorvente utilizada.

Tabela 11: Dados iniciais dos experimentos de calorimetria de adsorção

Experimentos	Concentração Inicial (mg/kg)	Massa de adsorvente (g)	Volume de solução (L)
C04969s0452	4946,0973	0,452	$0,27 \cdot 10^{-3}$
C05364s1053	5364,2265	0,1053	$0,47 \cdot 10^{-3}$
C04706s0471	4706,1088	0,471	$0,27 \cdot 10^{-3}$
C04930s1024	4930,1092	0,1024	$0,47 \cdot 10^{-3}$
C04689s1000	4689,9589	0,1000	$0,47 \cdot 10^{-3}$
C04646s1015	4646,9625	0,1015	$0,47 \cdot 10^{-3}$
C03721s1030	3721,0978	0,1030	$0,47 \cdot 10^{-3}$
C04239s1810	4239,2109	0,1810	$0,67 \cdot 10^{-3}$
C03186s1227	3186,1444	0,1227	$0,67 \cdot 10^{-3}$
C02898s1533	2898,2229	0,1533	$0,57 \cdot 10^{-3}$
C02626s1853	2626,1835	0,1853	$0,77 \cdot 10^{-3}$
C0489s2524	489,9066	0,2524	$1,07 \cdot 10^{-3}$

Os cálculos das concentrações iniciais foram determinados a partir da equação 27 do balanço de massa descrito na seção 2.1.6. As Figuras 37 a 41 representam os termogramas do experimento de adsorção por calorimetria, normalizados em relação à quantidade de adsorvente.

Pode se observar nas curvas da Figura 37 que o experimento C04969s0452 apresentou um comportamento diferente em relação às curvas C05364s1053, C04706s0471, estas curvas foram preparadas para serem réplicas uma das outras. As áreas das curvas da Figura 37, que fornecem a quantidade de calor de adsorção por massa de adsorvente, são próximas, como pode ser observado na Tabela 12. A área integrada da curva C05364s1053 é 7,40% menor que a da curva C04706s0471 e, a área da curva C05364s1053 é 22,70% menor que a da curva C04969s0452. Cineticamente, a curva C04969s0452 apresenta um comportamento bem diferente em relação às outras curvas deste gráfico. A hipótese mais provável é que exista uma heterogeneidade no sólido em relação ao tamanho dos poros, apesar dos esforços em homogeneizar o adsorvente durante o processo de preparo do sólido. A

seguir a Tabela 12, apresenta todos os valores do calor de adsorção por massa de adsorvente dos experimentos de calorimetria de adsorção.

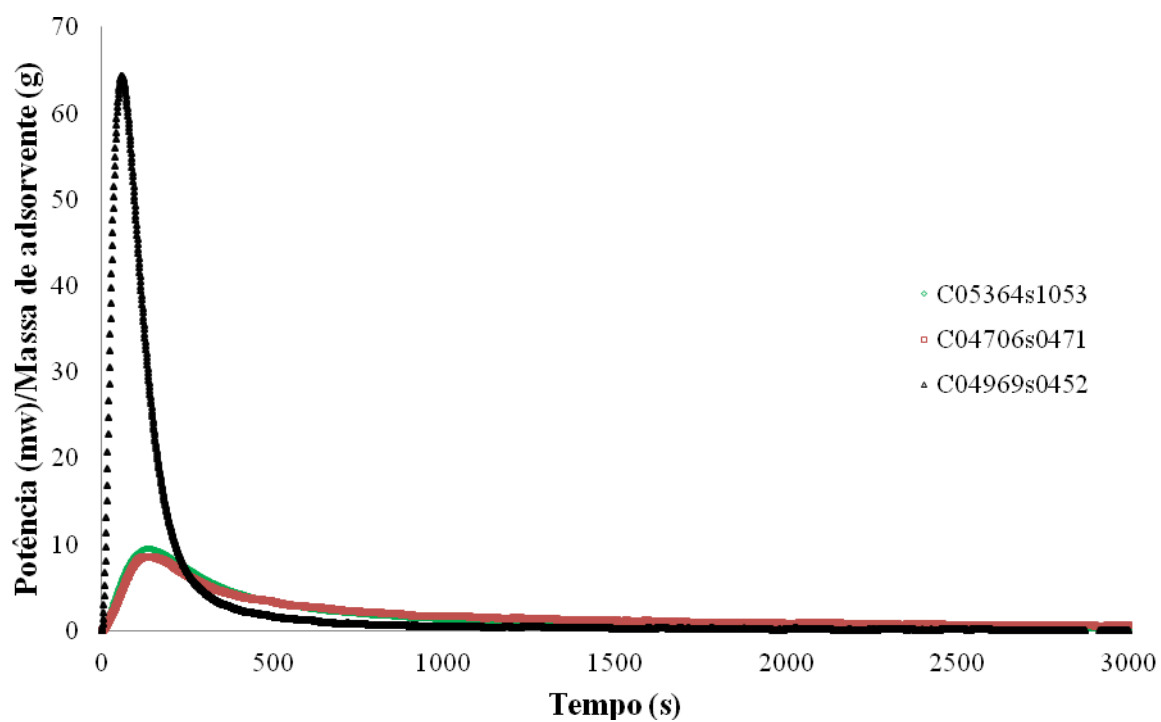


Figura 37: Potência térmica da adsorção por calorimetria para os experimentos C05364s1053, C04706s0471 e C04969s0452 em função do tempo a 313,15 K

Tabela 12: Calor de adsorção por massa de adsorvente

Experimentos	Calor por massa de adsorvente (J/g)
C04969s0452	9,7
C05364s1053	7,5
C04706s0471	8,1
C04930s1024	8,1
C04689s1000	8,1
C04646s1015	6,9
C03721s1030	8,1
C04239s1810	6,2
C03186s1227	6,2
C02898s1533	3,6
C02626s1853	4,0
C01248s1213	1,1
C0489s2524	0,9

Na Figura 38, estão representadas as curvas C04930s1024 e C04689s1000. A curva C04689s1000 apresenta também uma cinética muito mais rápida em relação à curva C04930s1024. A hipótese que justifica este fato é a heterogeneidade do adsorvente no momento da calcinação, como o ocorrido na curva C04969s0452 da Figura 37. As curvas da Figura 38 foram réplicas de um mesmo ponto (mesma concentração) e apresentaram o mesmo calor de adsorção por massa de adsorvente demonstrado na Tabela 12.

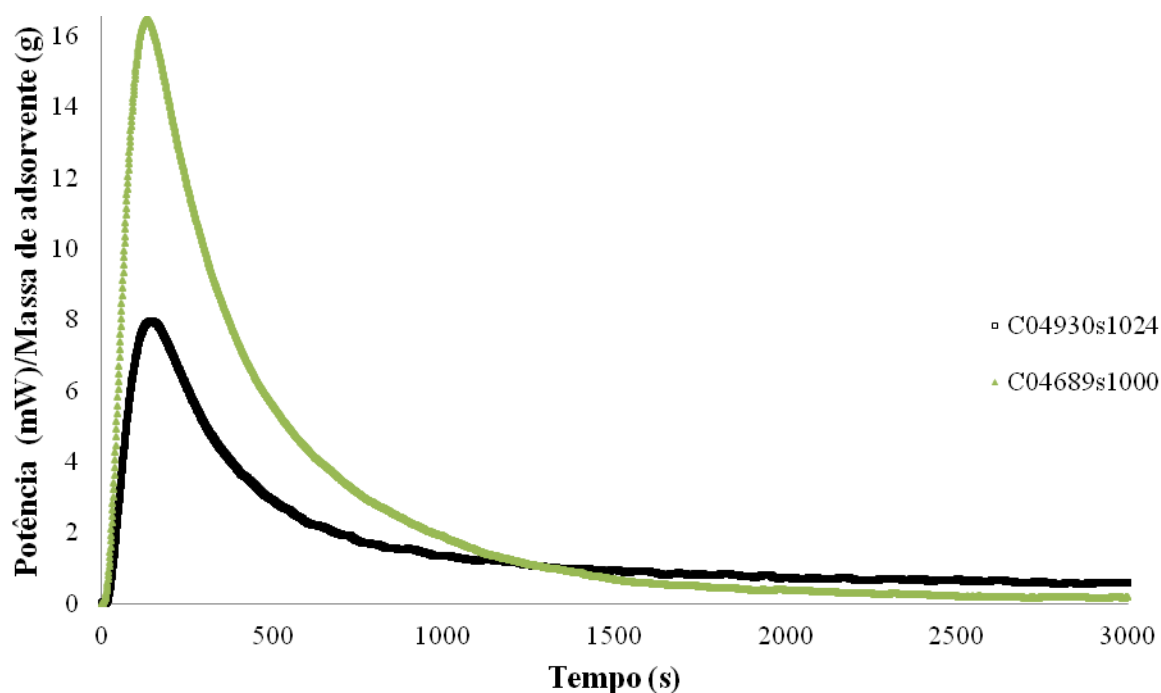


Figura 38: Potência térmica da adsorção por calorimetria para os experimentos C04930s1024 e C04689s1000 em função do tempo a 313,15 K

Na Figura 39 estão representadas três curvas a diferentes concentrações. Estes experimentos foram realizados uma única vez. O ponto C0489s2524 é o ponto menos concentrado de todos os experimentos deste trabalho e apresenta o menor calor de adsorção por massa de adsorvente. Os calores de adsorção de cada curva foram apresentados na Tabela 12.

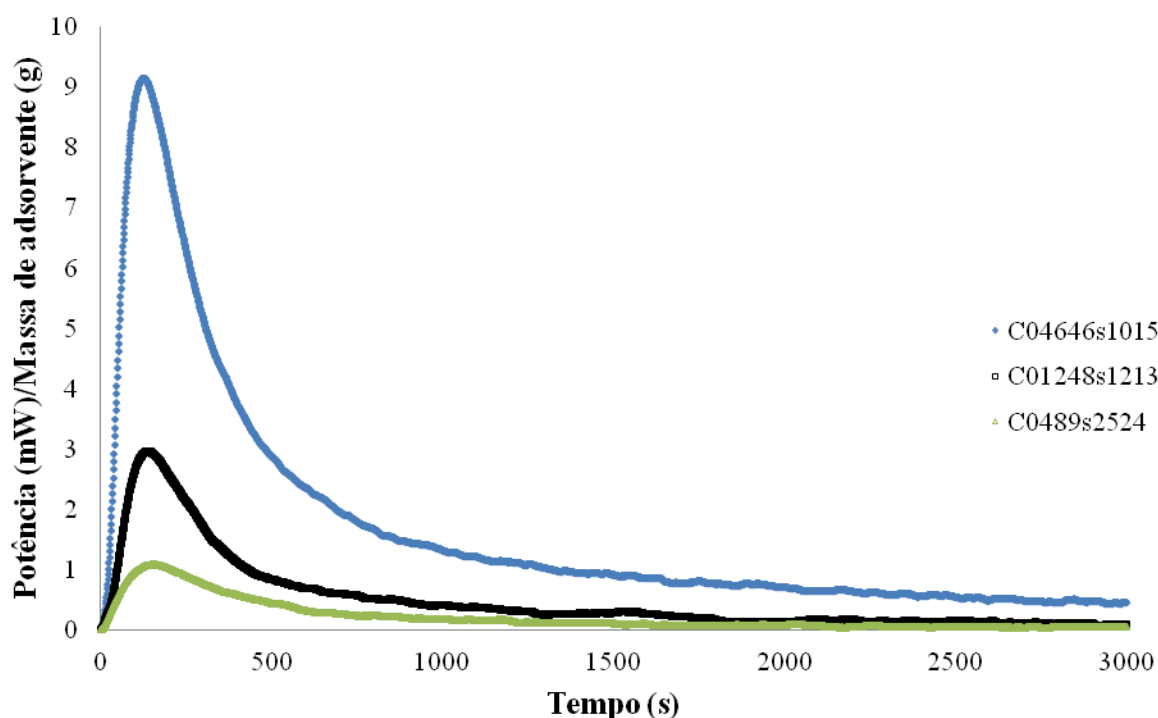


Figura 39: Potência térmica da adsorção por calorimetria para os experimentos C04646s1015, C01248s1213 e C0489s2524 em função do tempo a 313,15 K

Na Figura 40 estão representadas três curvas experimentais dos pontos C03721s1030, C04239s1810 e C03186s1227. Conforme a Tabela 12, os experimentos C04239s1810 e C03186s1227 apresentaram o mesmo calor de adsorção por massa de adsorvente, já a curva C03721s1030 apresentou certa instabilidade no final da curva, gerando uma área de 30,6% maior em relação as duas outras curvas.

Na Figura 41 estão representadas duas curvas experimentais dos pontos C02898s1533 e C02626s1853. Conforme a Tabela 12, estas curvas apresentaram valores muito próximos de calor de adsorção por massa de adsorvete.

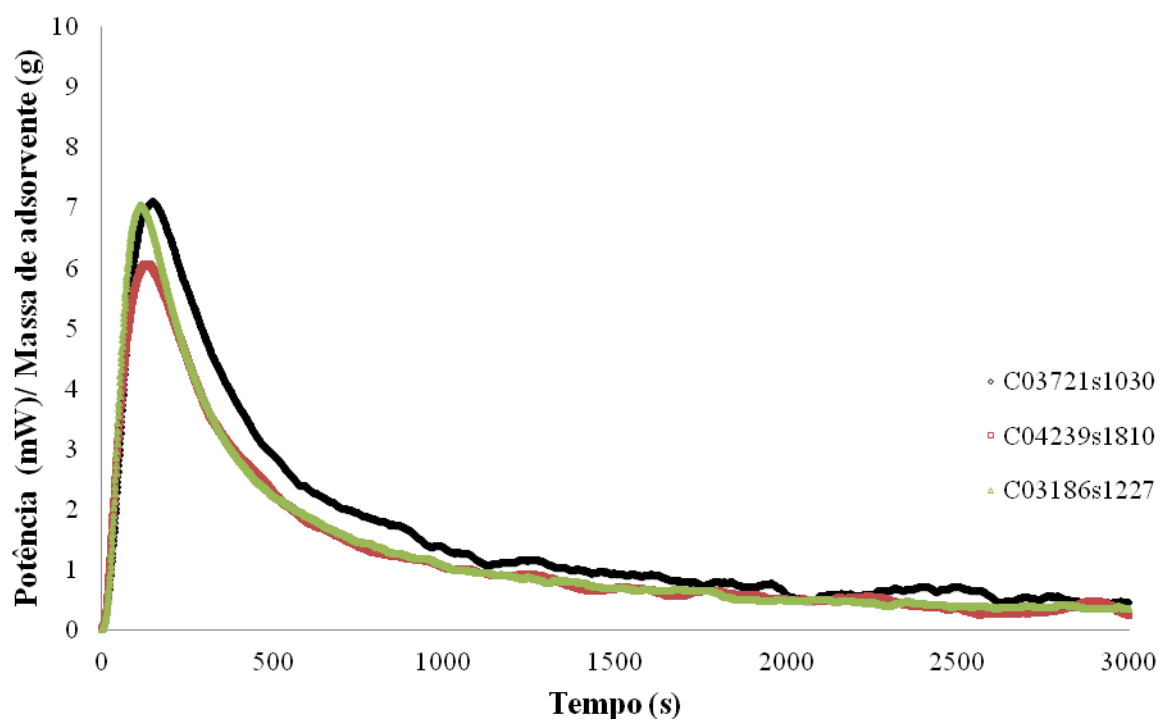


Figura 40: Potência térmica da adsorção por calorimetria para os experimentos C03721s1030, C04239s1810 e C03186s1227 em função do tempo a 313,15 K

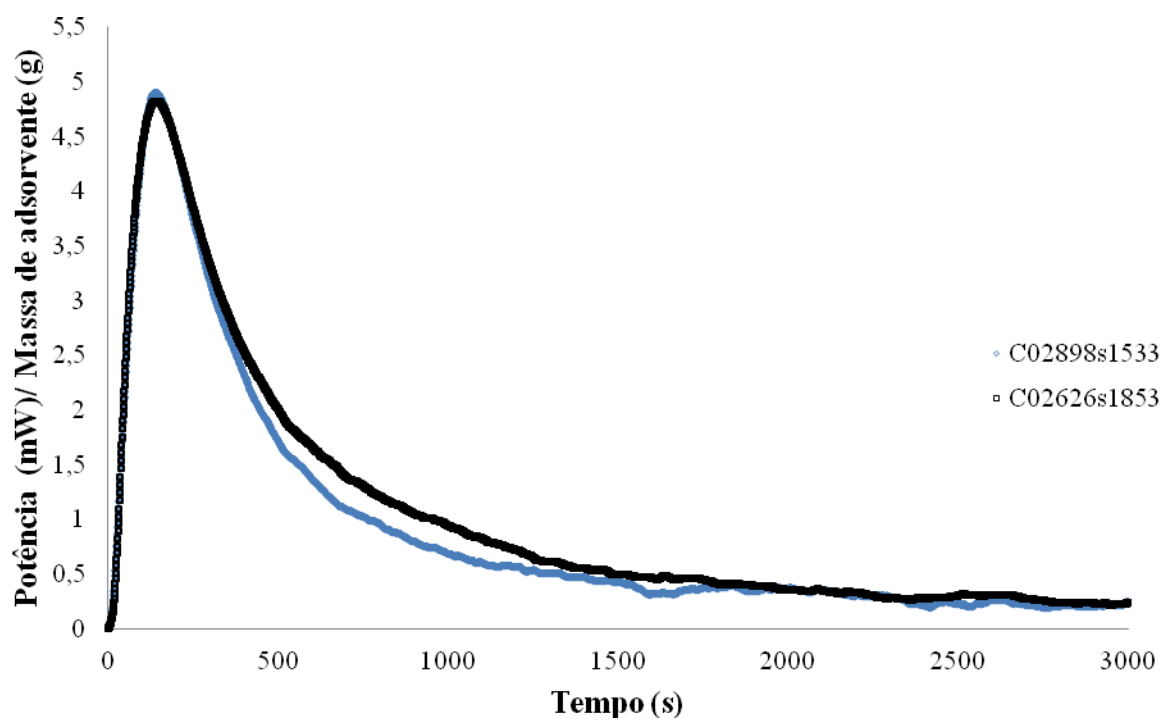


Figura 41: Potência térmica da adsorção por calorimetria para os experimentos C02898s1533 e C02626s1853 em função do tempo a 313,15 K

3.5. Resultados da calorimetria de adsorção

A partir dos dados experimentais de calorimetria de adsorção e através da modelagem matemática, determinou-se a concentração de equilíbrio na fase fluida do experimento. Assim foi possível determinar a quantidade de soluto adsorvido pelo adsorvente e determinar a quantidade de calor liberada por miligrama de nitrogênio adsorvido denotado por H_{ads_adv} , como descrito na seção 2.1.8. A Figura 42 representa a quantidade de calor liberada por miligrama de soluto adsorvido para cada concentração de equilíbrio.

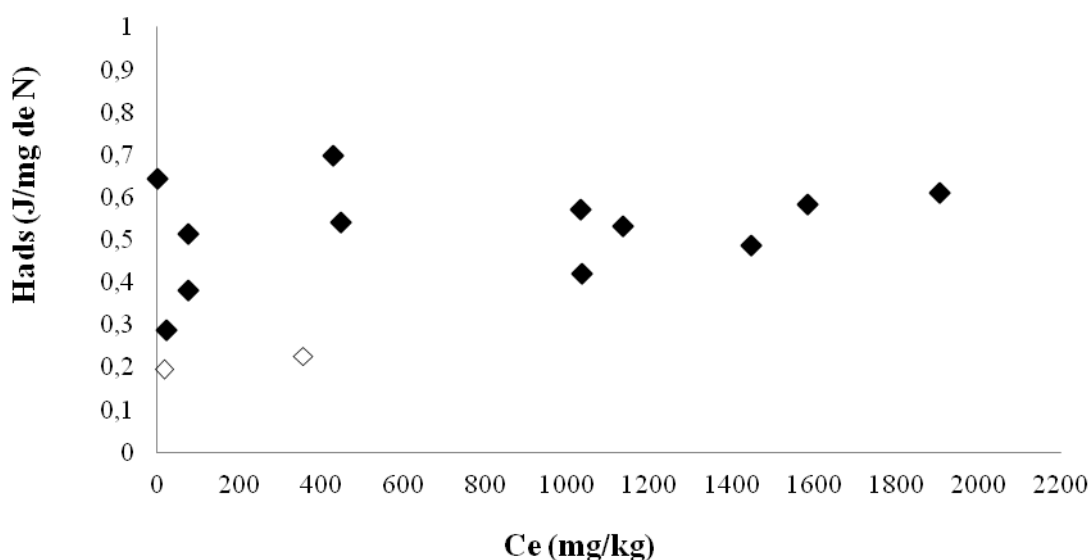


Figura 42: Resultados de quantidade de calor liberada por quantidade de soluto Adsorvido (H_{ads_adv}), \diamond representa o ponto C04239s1810 e o ponto C01741s1844 que apresentaram grande flutuação no termograma.

Observa-se que a maioria dos dados no gráfico flutuam em torno de um valor médio de 0,48 J/mg de N. Sendo que o ponto vazado foi desconsiderado devido à maior flutuação do termograma em relação a linha base.

Portanto, pode-se aferir que os sítios do adsorvente são energeticamente iguais, ou muito próximos. Pois, tanto para concentrações de equilíbrio mais elevadas quanto para concentrações mais baixas a maioria dos dados apresentaram valores para H_{ads_madv} muito próximos. Isto corrobora com a consideração adotada na modelagem da transferência de massa, que considera os sítios de adsorção uniformemente distribuídos na partícula com a mesma energia de interação pelo adsorbato. Na Tabela 13, estão representadas as concentrações de equilíbrio calculadas em cada experimento pela metodologia descrita no item 2.1.6. Nesta tabela não foram apresentados os valores da concentração de equilíbrio para os experimentos C04239s1810 devido à instabilidade no final do experimento.

Tabela 13: Concentração de equilíbrio calculada (mg de N/ kg de solução)

Experimentos	Concentração de Equilíbrio (mg de n/ kg de solução)
C04969s0452	1906,8915
C05364s1053	1447,1825
C04706s0471	1584,4746
C04930s1024	1135,6210
C04689s1000	1031,9516
C04646s1015	1033,6308
C03721s1030	427,98515
C03186s1227	448,5929
C02898s1533	76,4148
C02626s1853	77,1004
C01248s1213	23,4765
C0489s2524	0,4386

Um resultado importante deste trabalho é descrito na Figura 43, que demonstra a relação entre a isoterma de adsorção obtida em banho agitado e a quantidade de calor liberada por grama de adsorvente.

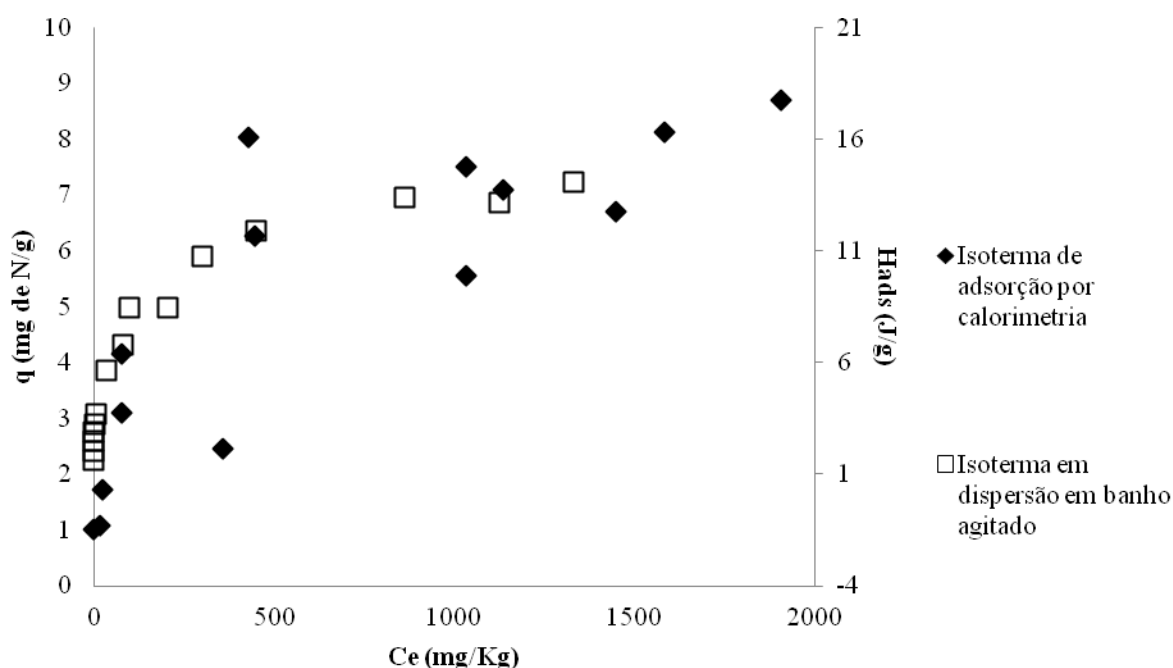


Figura 43: Eixo da esquerda isoterma tradicional em dispersão em banho agitado e eixo da direita isoterma de adsorção por calorimetria a temperatura de 313,15 K. (◇ representa o ponto C04239s1810 e o ponto C04239s1810 que apresentaram grandes flutuações no termograma).

O eixo da esquerda representa a curva de isoterma de adsorção tradicional em dispersão em banho agitado com resultados em miligrama de soluto adsorvido por grama de adsorvente. O eixo da direita representa a curva de isoterma de adsorção por calorimetria em termos da quantidade de calor liberada por grama de adsorvente. Nesta figura, observa-se que o comportamento das duas curvas é muito semelhante, sugerindo uma relação direta entre as mesmas, isto é, uma relação entre a quantidade adsorvida por grama de adsorvente e a quantidade de calor liberado por grama de adsorvente no processo de adsorção. O fator de escala que permitiu a construção da Figura 43 foi o próprio H_{ads_adv} , igual a 0,48 J/mg.

3.5.1. Estimação do coeficiente de difusão (D_c) do experimento de calorimetria de adsorção

A partir dos dados experimentais e da modelagem matemática foi possível estimar o valor do coeficiente de difusão (D_c) para cada experimento utilizando a espessura média do metal (L_M). A Figura 44 representa o valor do coeficiente de difusão em relação a concentração de equilíbrio.

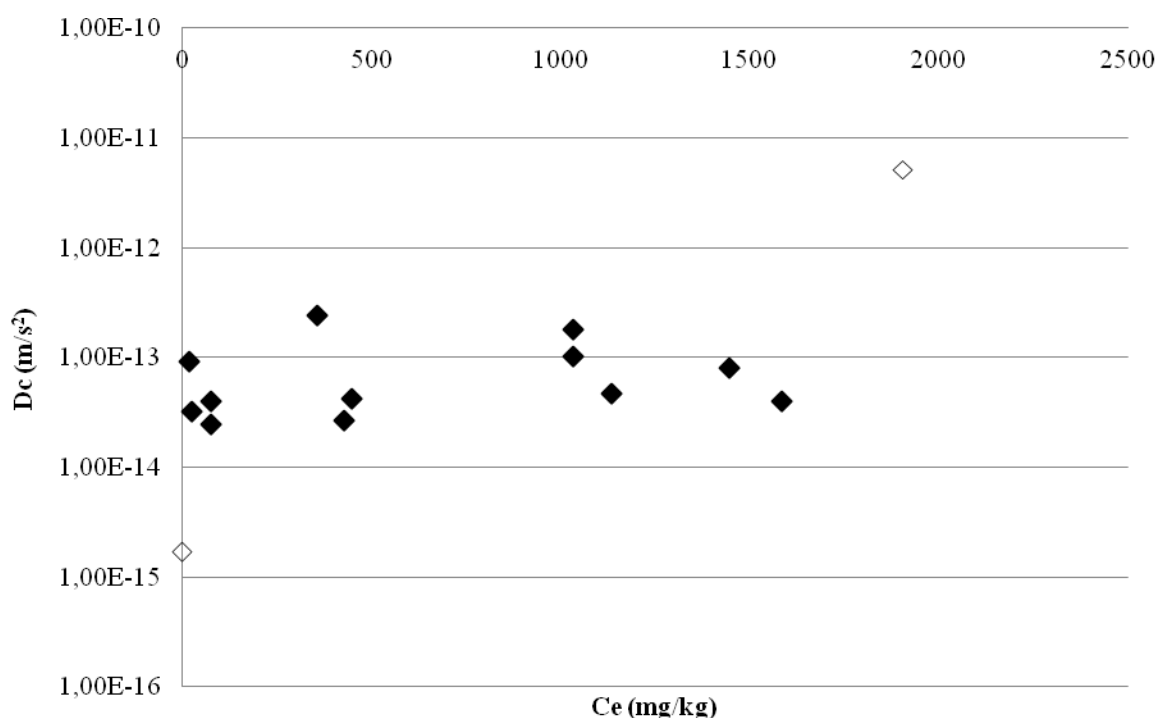


Figura 44: Coeficiente de difusão (D_c) em relação a concentração de equilíbrio (\diamond representa o ponto C04969s0452 e o ponto C0489s2524).

A maioria dos dados estão próximos da média global observada para o coeficiente de difusão, que foi de $4,38 \cdot 10^{-13} m/s^2$. Tiveram duas exceções em relação à média que foram os experimentos C04969s0452 e C0489s2524 (ambas representadas por \diamond), este primeiro apresentou um coeficiente de difusão de $5,17 \cdot 10^{-12} m/s^2$ e o segundo apresentou um coeficiente de difusão igual a $1,70 \cdot 10^{-15} m/s^2$. Com este gráfico é possível justificar a consideração realizada em relação a difusão

no processo de transferência de massa, onde foi considerado que a difusividade seria aproximadamente constante ao longo da partícula independentemente da concentração.

Na próxima seção estão representados os gráficos simulados com o valor estimado ótimo de cada coeficiente de difusão.

3.5.2. Termogramas simulados do experimento de calorimetria de adsorção

Os resultados da simulação do experimento de adsorção por calorimetria deste trabalho estão demonstrados nas Figuras 45 a 51, onde estão representadas as curvas experimentais e ajustadas em relação ao coeficiente de difusão (D_c ótimo).

A Figura 45 representa as três curvas dos pontos C05364s1053, C04706s0471 e C04969s0452 do experimento. Observa-se uma boa simulação principalmente para o experimento C04969s0452.

A Figura 46 representa as duas curvas dos pontos C04930s1024 e C04689s1000 do experimento de adsorção por calorimetria. Observa-se uma boa simulação principalmente para o experimento C04930s1024.

A Figura 47 representa o experimento da curva C04646s1015, juntamente com a curva simulada em relação ao coeficiente de difusão ajustado.

A Figura 48 representa as duas curvas dos experimentos C03721s1030 e C03186s1227. Observa-se uma boa simulação principalmente para a curva C03186s1227. O ponto C04239s1810 não será demonstrado neste gráfico devido à grande flutuação ocorrida no termograma.

A Figura 49 representa os experimentos C02898s1533 e C02626s1853, juntamente com as simulações destas curvas com o coeficiente de difusão efetivo ajustado.

A Figura 50 representa a curva C01248s1213, juntamente com sua simulação em relação ao coeficiente de difusão efetivo demonstrado na Figura 44.

A Figura 51 representa o experimento C0489s2524, juntamente com a curva simulada com o coeficiente de difusão efetivo ajustado.

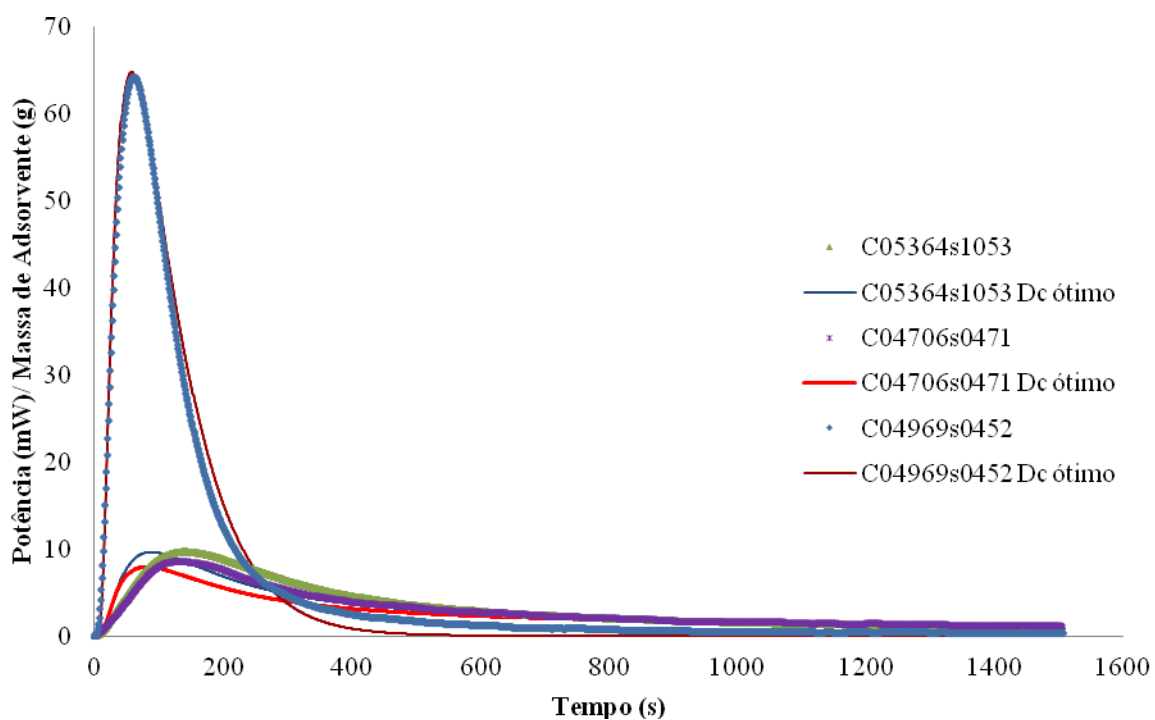


Figura 45: Simulação da potência térmica da adsorção por calorimetria para os experimentos C05364s1053, C04706s0471 e C04969s0452 em função do tempo a 313,15 K, com o coeficiente de difusão ótimo.

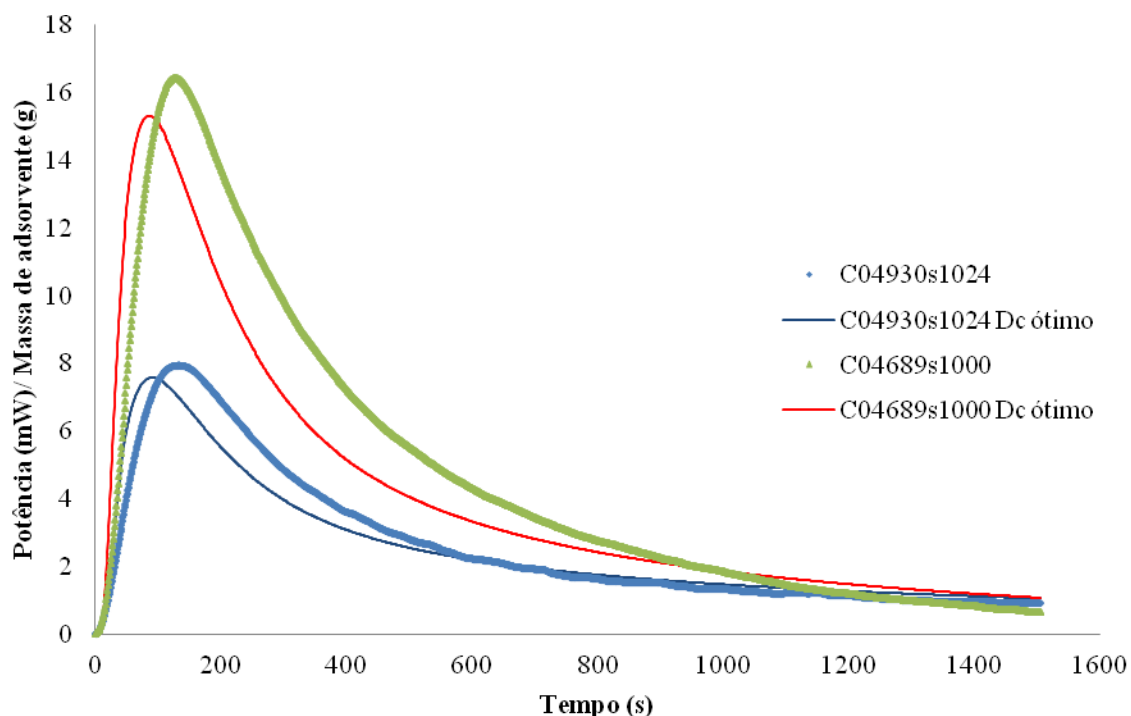


Figura 46: Simulação da potência térmica da adsorção por calorimetria para os experimentos C04930s1024 e C04689s1000 em função do tempo a 313,15 K, com o coeficiente de difusão ótimo.

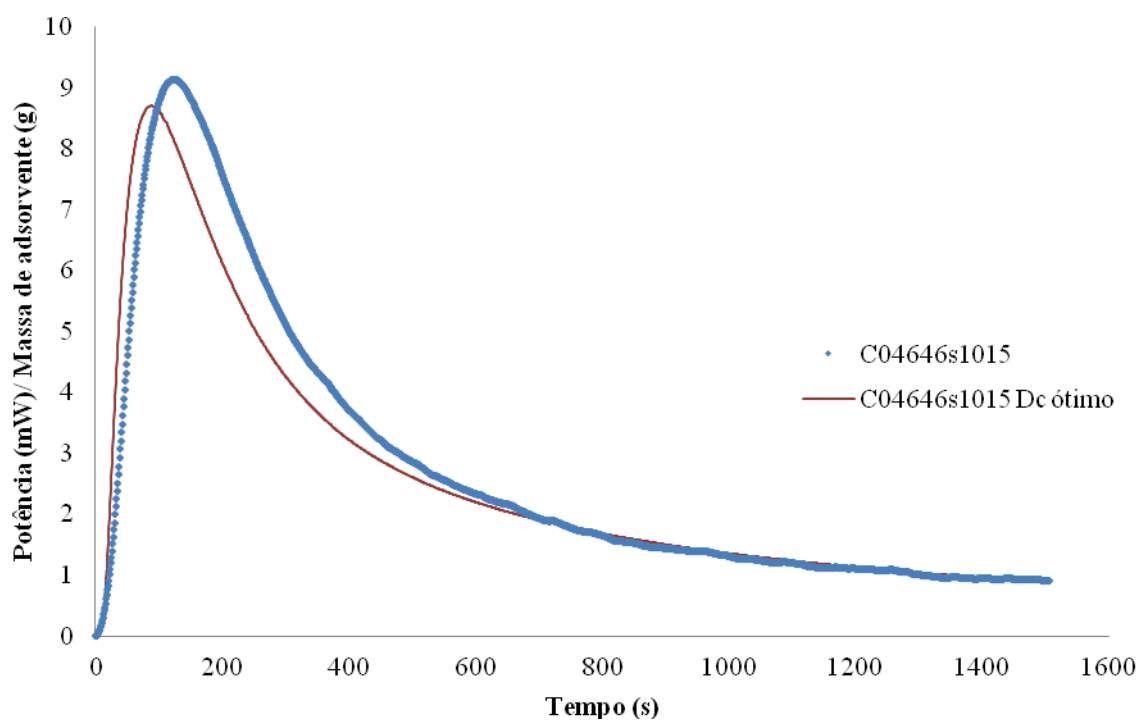


Figura 47: Simulação da potência térmica da adsorção por calorimetria para os experimentos C04646s1015 em função do tempo a 313,15 K, com o coeficiente de difusão ótimo.

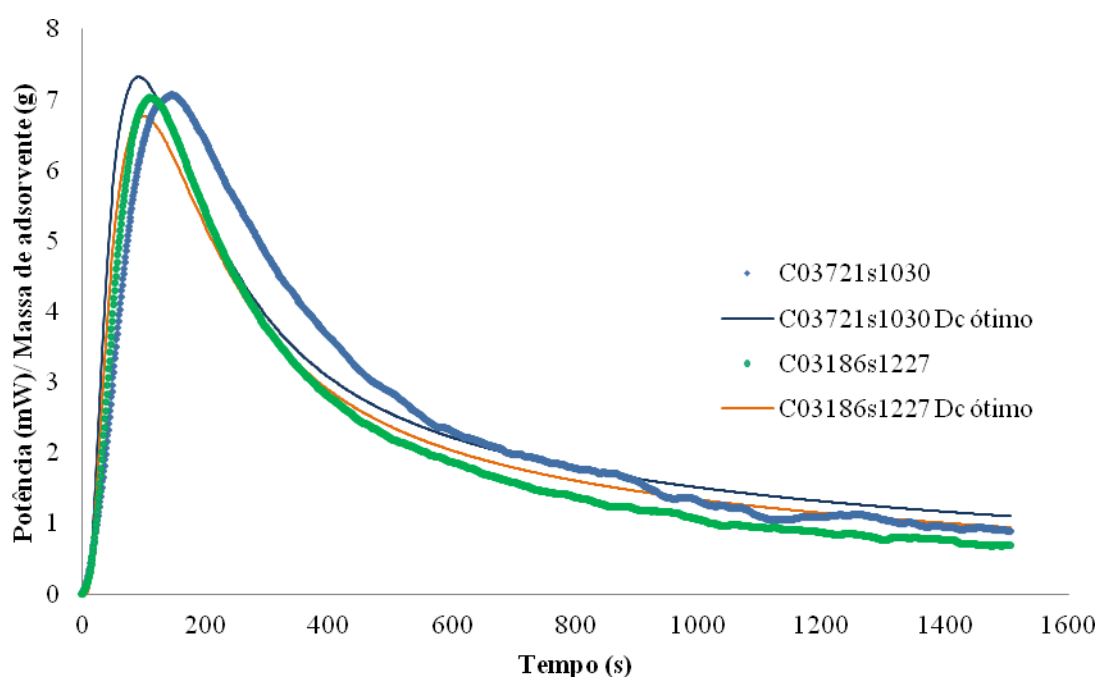


Figura 48: Simulação da potência térmica da adsorção por calorimetria para os experimentos C03721s1030 e C03186s1227 em função do tempo a 313,15 K, com o coeficiente de difusão ótimo.

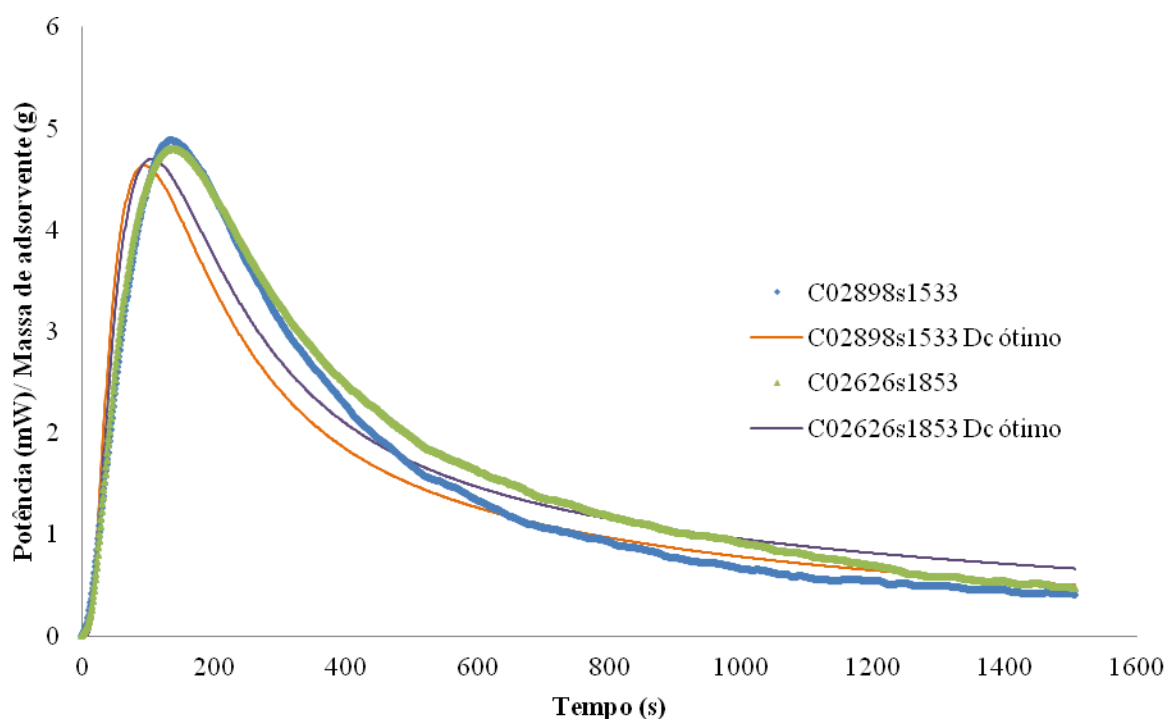


Figura 49: Simulação da potência térmica da adsorção por calorimetria para os experimentos C02898s1533 e C02626s1853 em função do tempo a 313,15 K, com o coeficiente de difusão ótimo.

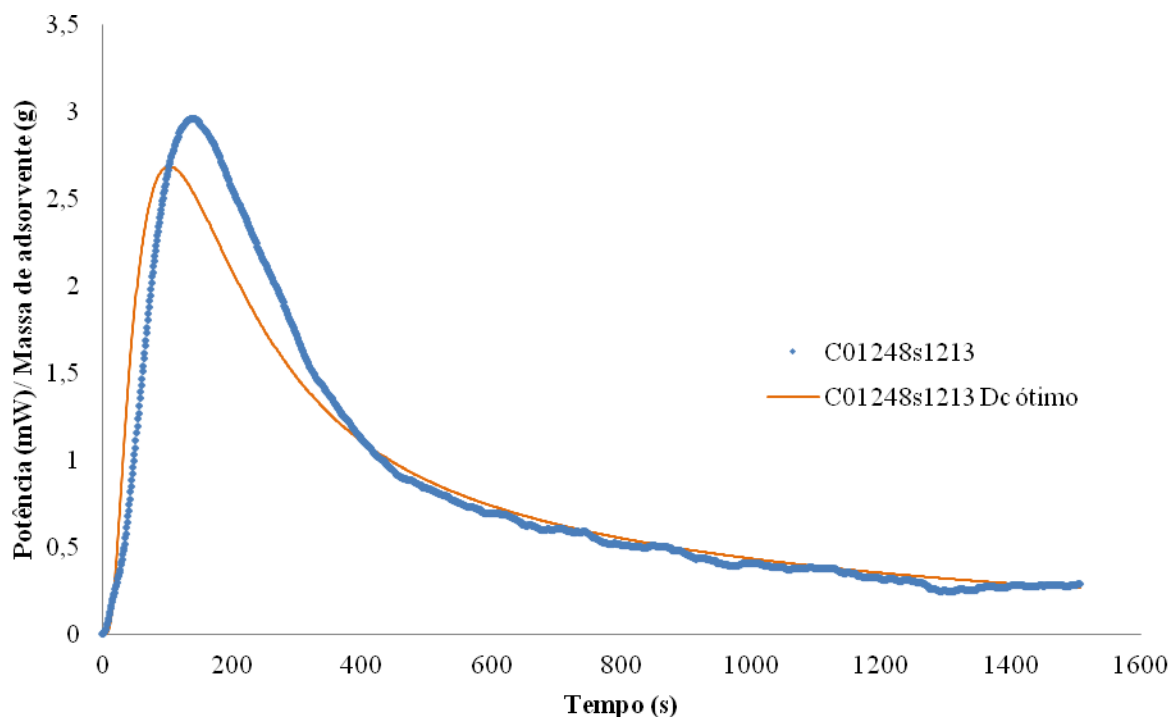


Figura 50: Simulação da potência térmica da adsorção por calorimetria para os experimentos C01248s1213 em função do tempo a 313,15 K, com o coeficiente de difusão ótimo.

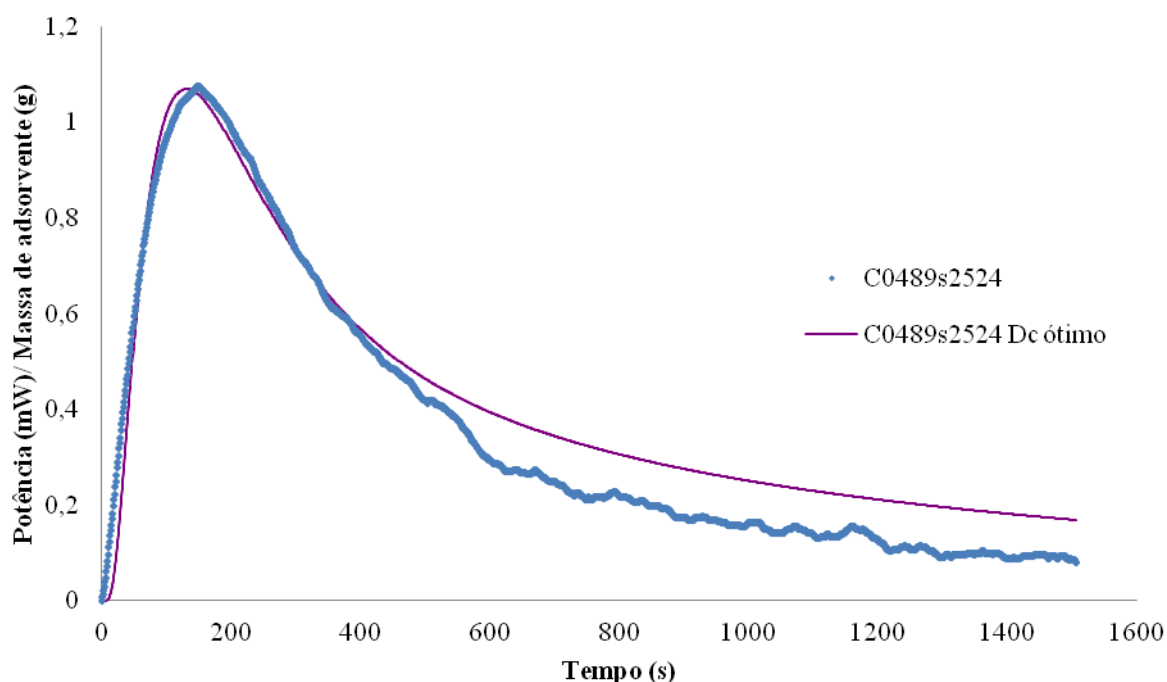


Figura 51: Simulação da potência térmica da adsorção por calorimetria para os experimentos C0489s2524 em função do tempo a 313,15 K, com o coeficiente de difusão ótimo

Nestas simulações, pode-se observar que os resultados das curvas simuladas se aproximam bastante das curvas experimentais.

É possível afirmar que o método de calorimetria de adsorção se destaca por identificar o sinal de calor do processo nos primeiros instantes do experimento. Comparando-se este com o ensaio tradicional de cinética de adsorção em dispersão em banho agitado, a leitura dos dados no início do experimento se torna um agravante, devido à dificuldade de realizar amostragens em um tempo inferior a 30 segundos, aproximadamente. Assim, alterações importantes na composição da solução nos primeiros instantes não são percebidas pelo método tradicional, o que dificulta a adequada estimativa do coeficiente de difusão do processo a partir apenas dos dados obtidos pelo método tradicional.

CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi abordada a metodologia de calorimetria de adsorção com o objetivo de determinar o perfil de calor no processo de adsorção, e comparar com o perfil de concentração obtido pela metodologia tradicional usando dispersão em banho agitado.

Primeiramente, a partir dos dados de entalpia em excesso das misturas binárias de THF e n-hexano e, acetato de etila e n-hexano, foi possível determinar os calores absorvidos durante o experimento e compará-los com valores da literatura. Neste ensaio, obtiveram-se resultados com desvio entre valores desse trabalho e os da literatura compatíveis com a incerteza dos calores aqui obtidos. Este sistema apresentou replicatas satisfatórias tanto para o calor de mistura quanto para o comportamento cinético do processo, observado através da curva de potência térmica contra tempo de experimento. A partir dessa curva e do método de discretização de volumes finitos para o espaço e Crank-Nicolson para o tempo, foi possível descrever o perfil da temperatura ao longo do eixo vertical que perpassa o fundo do frasco contendo o sistema estudado e a placa metálica até o final do sistema de medição/controle de temperatura do calorímetro. Dessa forma, foi possível estimar a espessura ótima do metal (L_M) para descrever cada experimento. A espessura ótima estimada para cada experimento (L_M) apresentou um desvio padrão relativamente pequeno, de apenas 0,004 m sendo seu valor médio 0,119 m. Esse valor permitiu a simulação das curvas calorimétricas de entalpia em excesso de forma satisfatória, representando bem tais curvas de forma qualitativa e quantitativa.

A transferência de calor e massa no sólido considerou que a partícula de sólido é esférica, homogênea, com condutividade térmica tendendo a infinito (troca térmica instantânea com a solução) e que a transferência de massa na adsorção pode ser simplificada pela difusão do adsorbato na partícula. Apesar de simplificado, o modelo permitiu a estimação do coeficiente de difusão efetivo para este processo de forma satisfatória, representando bem o formato e as intensidades da curva de potência calorimétrica, além de levar a coeficientes de difusão efetivos próximos

para a maioria das condições experimentais estudadas, mesmo tendo sido as curvas experimentais obtidas em composições bastante diferentes.

Como dados complementares ao ensaio de calorimetria de adsorção, teve-se o auxílio dos resultados de isoterma de adsorção tradicional em leito agitado, realizado pelo grupo de adsorção do Instituto de Química do Rio de Janeiro. Estes dados foram importantes principalmente na determinação do modelo matemático de isoterma a ser utilizado na modelagem de transferência de massa. Concluiu-se que o melhor modelo na representação do sistema de adsorção em leito agitado foi o modelo de Langmuir-Freundlich.

A partir dos dados experimentais e da estimativa da concentração de equilíbrio na fase líquida, foi possível determinar o calor liberado por miligrama de soluto adsorvido. Isto nos mostrou que na maior parte dos experimentos o H_{ads_adv} se encontra em torno de uma média de 0,48 J/mg, o que induz a esperar uniformidade energética dos sítios do adsorvente.

Foi importante observar que os melhores resultados experimentais em relação à calorimetria de adsorção se mostraram em relação às maiores concentrações iniciais. Nas concentrações mais elevadas o experimento se mostrou mais estável e apresentou menor instabilidade no final do experimento, como ocorrido no ponto C04239s1810.

Pode-se dizer que a técnica de adsorção por calorimetria apresenta um grande potencial, principalmente para ensaios a concentrações mais elevadas, pois nessas condições não apresenta limitações quanto à concentração máxima que pode ser estudada com precisão, limitação esta que ocorre no experimento de isoterma de adsorção tradicional em dispersão em banho agitado, o qual incorre em dificuldade analítica quando a concentração inicial e final do adsorbato no banho não varia significativamente. Assim, quando existe a necessidade de realizar experimentos com quantidades maiores de adsorbato, o ensaio de adsorção utilizando a calorimetria melhora o entendimento do mecanismo de adsorção entre o adsorvente e o adsorbato. Entretanto, a técnica tradicional apresenta boas condições analíticas a baixas concentrações, portanto, pode-se afirmar que as duas técnicas se complementam no estudo de processos de adsorção.

SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

São apresentadas algumas sugestões para a continuidade da linha de pesquisa:

1. Melhorar a descrição da partícula na modelagem de transferência de massa.

2. Para melhorar a descrição do comportamento de transferência de calor, é necessário inserir na modelagem uma resistência a transferência de calor na partícula.

REFERÊNCIAS

AKPA, O.M.; UNUABONAH, E.I. Small-sample corrected akaike information criterion: An appropriate statistical tool for ranking of adsorption isotherm models. *Desalination*, v. 272, Issues 1-3, p. 20-26, 3 May 2011.

BERGER, A.H.; BHOWN, A.S. Comparing physisorption and chemisorption solid sorbents for use separating co₂ from flue gas using temperature swing adsorption. *Energy Procedia*, v. 4, p. 562-567, 2011.

BERTEAU, P.; DELMON, B.; DALLONS, J.L.; GYSEL, A.V. Acid-base properties of silica-aluminas: use of 1-butanol dehydration as a test reaction. *Applied Catalysis*, v. 70, Issue 1, p. 307-323, 1991.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, v. 60, p. 309-319, Feb. 1938.

CASTRO, I.; PINTOS, M.; AMIGO, A.; BRAVO, R.; ANDRADE, M.I. Excess enthalpies of (tetrahydrofuran or tetrahydropyran + an n-alkane) at the temperature 298,15K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 26, Issue 1, p. 29-33, Jan. 1994.

CHAPRA, S.C., CANALE, R.P. *Métodos numéricos para engenharia*, 5° Ed, São Paulo, Mac Graw Hill Interamericana do Brasil LTDA, 2008.

DOLLIMORE, D.; SPOONER, P.; TURNER, A. The BET method of analysis of gas adsorption data and its relevance to the calculation of surface areas. *Surface Technology*, v. 4, Issue 2, p. 121-160, Mar. 1976.

FOUST, A.A. *Princípios das operações unitárias*, 2. ed., Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982.

GAMBLE, J.; JONES, W.; MINSHALL, S. Epidemiological-environmental study of diesel bus garage workers: Acute effects of no₂ and respirable particulate on the respiratory system. *Environmental Research*, v. 42, Issue 1, p. 201-214, 1 Feb. 1987.

GHORAI, S.; PANT, K.K. Investigations on the column performance of fluoride adsorption by activated alumina in a fixed-bed. *Chemical Engineering Journal*, v. 98, Issues 1-2, p. 165–173, 15 Mar. 2004.

GROLIER, J.P.E.; BALLEST, D.; VIALARD, A. Thermodynamics of ester-containing mixtures. Excess enthalpies and excess volumes for alkyl acetates and alkyl benzoates + alkanes, + benzene, + toluene, and + ethylbenzene. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 6, Issue 9, p. 895–908, Sep. 1974.

GROSZEK, A.J. Flow adsorption microcalorimetry. *Thermochimica Acta*, v. 312, p. 133-143, 23 Mar. 1998.

GUILLEN, M.D.; LOSA, C.G. Excess enthalpies and excess volumes of n-hexane + and of tetrachloromethane + furan, + 1,4-dioxane, + tetrahydrofuran, and + tetrahydropyran. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 10, Issue 6, p. 567–576, Jun 1978.

HENSEN, E.J.M.; PODUVAL, D.G.; MAGUSIN, P.C.M.M.; COUMANS, A.E.; VEEN, J.A.R.V. Formation of acid sites in amorphous silica-alumina. *Journal of Catalysis*, v. 269, Issue 1, p. 201-218, 1 Jan. 2010.

HERNANDEZ, S.P.; FINO, D.; RUSSO, N. High performance sorbents for diesel oil desulfurization. *Chemical Engineering Science*, v. 65, Issue 1, p. 603-609, 1 Jan. 2010.

HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. J.; QI, G.; YANG, R.T. Desulfurization of commercial fuels by π -complexation: Monolayer CuCl/ γ -Al₂O₃. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 61, Issues 3-4, p. 212-218, 9 Nov. 2005.

HO.Y.S, MCKAY.G, Application of kinetic models to the sorption of copper (II) on to peat. *Adsorption Science & Technology*, v.20, p. 797-815, 2002.

JEPPU, G.P.; CLEMENT, T.P. A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 129-130, p. 46-53, 15 Mar. 2012.

JIANG, M.; NG, F.T.T.; RAHMAN, A.; PATEL, V. Flow calorimetric and thermal gravimetric study of adsorption of thiophenic sulfur compounds on NaY zeolite. *Thermochimica Acta*, v. 434, Issues 1-2, p. 27-36, 15 Aug. 2005.

KE, T.; XIN, H. Deep desulfurization of model gasoline by adsorption on mesoporous CeMCM-41. *Petroleum Science and Technology*, v. 28, Issue 6, p. 573-581, 15 Mar. 2010.

KORIAKIN, A.; PONVEL, K.M.; LEE, C. Denitrogenation of raw diesel fuel by lithium-modified mesoporous silica. *Chemical Engineering Journal*. v. 162, Issue 2, p. 649–655, 15 Aug. 2010.

LI, B.; LIU, Z.; HAN, C.; LIU, J.; ZUO, S.; ZHOU, Z.; PANG, X. Preparation, characterization and catalytic performance of the silica pillared clay incorporated with phosphotungstic acid using different surfactants as template. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 348, Issues 1-2, p. 106-113, Sep. 2011.

LI, T.; SUZUKI, M.; OGAWA, H. Effects of ethyl tert-butyl ether addition to diesel fuel on characteristics of combustion and exhaust emissions of diesel engines. *Fuel*, v. 88, Issue 10, p. 2017-2024, Oct. 2009.

LI, X.; WANG, A.; ZHANG, S.; CHEN, Y.; HU, Y. Effect of surface Na⁺ or K⁺ ion exchange on hydrodesulfurization performance of MCM-41-supported Ni-W catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 316, Issue 2, p. 134-141, Jan. 2007.

LLEWELLYN, P.L. *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry: Applications to Inorganic and Miscellaneous Materials*. Paris, France: Elsevier, 2003. 2 v. V. 2, Cap. 1: Applications of thermal analysis and calorimetry in adsorption and surface chemistry.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução Conama nº 403 de 11 de nov. 2008. *Dispõe sobre a nova fase de exigência do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores-PROCONVE para veículos pesados novos (Fase P-7) e dá outras providências*. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, publicação nº 220, Brasília, Seção 1, p. 92-93, 12 nov. 2008.

MOORE, W.J. *Físico-química*. v. 1-2, São Paulo: Edgard Blucher, 1976.

MUZIC, M.; SERTIC-BIONDA, K.; GOMZI, Z.; PODOLSKI, S.; TELEN, S. Study of diesel fuel desulfurization by adsorption. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 88, Issue 4, p. 487-495, Apr. 2010.

NELDER, J.A.; MEAD, R. A simplex method for function minimization. *The Computer Journal*, v.7, Issue 4, p. 308-313, 1965.

NOYES, P.D.; MCELWEE, M.K.; MILLER, H.D.; CLARK, B.W.; TIEM, L.A.V.; WALCOTT, K.C.; ERWIN, K.N.; LEVIN, E.D. The toxicology of climate change: Environmental contaminants in a warming world. *Environment International*, v. 35, Issue 6, p. 971-986, Aug. 2009.

NÚÑEZ, S.; ESCOBAR, J.; VÁZQUEZ, A.; REYES, J.A.L.; HERNÁNDEZ-BARRERA, M. 4,6-Dimethyl-dibenzothiophene conversion over Al₂O₃ – TiO₂-supported noble metal catalysts. *Materials Chemistry and Physics*, v. 126, Issues 1-2, p. 237-247, 15 Mar. 2011.

OTÍN, S.; TOMÁS, G.; PEIRÓ, J.M.; VELASCO, I.; LOSA, C.G. Thermodynamic properties of organic oxygen compounds excess enthalpies for some ester + hexane or + 1-bromohexane, and bromoester + hexane mixtures. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 12, Issue 10, p. 955–960, Oct. 1980.

PETRONI, S.L.G. *Avaliação cinética e de equilíbrio do processo de adsorção dos íons dos metais cádmio, cobre e níquel em turfa*. 2004. 121 p. Tese (Doutorado em Ciências – Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) – autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

PORPINO, K.K.P. *Biossorção de ferro (II) por casca de caranguejo *ucides cordatus**. 2009. 89 p. Tese (Mestrado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa – PB, 2009.

ROUQUEROL, J.; ZIELENKIEWICZ, W. Suggested Practice for Classification of Calorimeters. *Termochimica Acta*, v. 109, Issue 1, p. 121-137, 15 Dec. 1986.

ROWLINGS, C.E.; WURSTER, D.E.; RAMSEY, P.J. Calorimetric analysis of powder compression: II. The relationship between energy terms measured with a compression calorimeter and tableting behavior. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 116, Issue 2, p. 191-200, 28 Mar. 1995.

RUGGIERO, M.A.G; LOPES, V.L.R. *Cálculo numérico - aspectos teóricos e computacionais*, 2. ed, São Paulo: Makron Books, 1996.

SANTOS, A.L. *Remoção de compostos sulfurados e nitrogenados de diesel hidrotratado por adsorção em argila, alumina e sílica-alumina, impregnadas com metais de transição*. 2011. 117 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química – PPGEQ, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 28 fev. 2011.

SANTOS, A.L.; REIS, R.A.; ROSSA, V.; REIS, M.M.; COSTA, A.L.H.; VELOSO, C.O., HENRIQUES, C.A.; ZOTIN, F.M.Z.; PAREDES, M.L.L.; SILVEIRA, E.B.; CHIARO, S.S.X. Silica-alumina impregnated with cerium, nickel, and molybdenum oxides for adsorption of sulfur and nitrogen compounds from diesel. *Materials Letters*, v. 83, p. 158-160, 15 Sep. 2012.

SARDA, K.K.; BHANDARI, A.; PANT, K.K.; JAIN, S. Deep desulfurization of diesel fuel by selective adsorption over Ni/Al₂O₃ and Ni/ZSM-5 extrudates. *Fuel*, v. 93, p. 86-91, Mar. 2012.

SASOL. *Silica aluminas*. Disponível em:
<http://www.sasolgermany.de/silica_aluminas.html>. Acesso em: 31 mar. 2013.

SENTORUN-SHALABY, C.; SAHA, S.K.; MA, X. SONG, C. Mesoporous-molecular-sieve-supported nickel sorbents for adsorptive desulfurization of commercial ultra-low-sulfur diesel fuel. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 101, Issues 3-4, p. 718-726, 14 Jan. 2011.

SHINE, K.P.; FORSTER, P.M.F. The effect of human activity on radiative forcing of climate change: a review of recent developments. *Global and Planetary Change*, v. 20, Issue 4, p. 205-225, May 1999.

SING, K.S.W. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure and Applied Chemistry* v. 54, p. 2201-2218, Jan. 1982.

SMÍSEK, M.; CERNY, S. Active carbon. manufacture, properties and applications. *Carbon*, v. 9, Issue 4, p. 531, Aug. 1971.

SONG, X.; ZHANG, Y.; YAN, C.; JIANG, W.; CHANG, C. The Langmuir monolayer adsorption model of organic matter into effective pores in activated carbon. *Journal of Colloids and Interface Science*, v. 389, Issue 1, p. 213-219, 1 Jan. 2013.

SUBHAN, F.; LIU, B.S. Acidic sites and deep desulfurization performance of nickel supported mesoporous AIMCM – 41 sorbents. *Chemical Engineering Journal*, v. 178, p. 69-77, 15 Dec. 2011.

TAKAHASHI, A.; YANG, F.H.; YANG, R.T. New Sorbents for Desulfurization by π -Complexation: Thiophene/Benzene Adsorption. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 41, p. 2487-2496, 2002.

THERMAL HAZARD TECHNOLOGY. *Micro Reaction Calorimeter μ RC*. Disponível em: < <http://www.thermalhazardtechnology.com/products/micro+reaction+calorimeter>>. Acesso em: 07 abr. 2013.

THOMAS, J.K. *A Flow Calorimetric Study of Adsorption of Dibenzothiophene, Naphthalene and Quinoline on Zeolites*. 2008. 169 f. Thesis (degree of Master of Applied Science in Chemical Engineering) – University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada, 2008.

TOLEDO, E.C.V.; MEYER, J.F.C.A.; FILHO, R.M. *Modelagem dinâmica de um reator de hidrotratamento*. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 3, 2005, Salvador.

TURAGA, U.T.; MA, X.; SONG, C. Influence of nitrogen compounds on deep hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over Al_2O_3 - and MCM-41 – supported Co-Mo sulfide catalysts. *Catalysis Today*, v. 86, Issues 1-4, p. 265-275, 1 Nov. 2003.

WANG, Y.; YANG, R.T.; HEINZEL, J.M. Desulfurization of jet fuel by π -complexation adsorption with metal halides supported on MCM-41 and SBA-15 mesoporous materials. *Chemical Engineering Science*, v. 63, Issue 2, p. 356-365, Jan. 2008.

YADAV, S.; SRIVASTAVA, V.; BANERJEE, S.; WENG, C.; SHARMA, Y.C. Adsorption characteristics of modified sand for the removal of hexavalent chromium ions from aqueous solutions: Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies. *Catena*, v. 100, p. 120-127, Jan. 2013.

ZIMMERMANN, W.; KELLER, J.U. A new calorimeter for simultaneous measurement of isotherms and heats of adsorption. *Thermochimica Acta*, v. 405, Issue 1, p. 31-41, 14 Oct. 2003.

ANEXO A – Metodologia experimental isoterma de adsorção tradicional em leite agitado

Primeiramente, o sólido adsorvente (Siral-40) passa por um pré-tratamento antes da execução dos experimentos de adsorção de compostos nitrogenados e sulfurados presente no diesel. Nesta etapa, ocorre um processo de calcinação a 550 °C por 4 h, dentro de uma mufla. Após o resfriamento do sólido, fixa-se uma faixa granulométrica de trabalho entre 100 e 320 mesh. Posteriormente, este sólido é submetido a um período de secagem à temperatura de 300 °C por 3 h, dentro de uma estufa. Ao final, a etapa de resfriamento é realizada utilizando-se um dessecador com sílica e, submetido a vácuo, por 40 minutos.

Após o pré-tratamento do sólido, o experimento é realizado em banho termostaticado, com agitação de 155 ciclos por minuto. Segundo Santos (2011), os ensaios que envolveram o aumento da temperatura do banho de 40°C para 70°C e posterior retorno à temperatura de 40°C garantiram uma adsorção mais efetiva, pois este procedimento permite um melhor molhamento dos poros pela solução líquida e, paralelamente, a remoção mais eficiente do ar retido no interior do sólido. No sentido de garantir que o equilíbrio termodinâmico fosse atingido, sem que os fenômenos difusionais interferissem nos resultados termodinâmicos, optou-se por realizar as mesmas etapas preliminares sugeridas por Silva Jr. (2007) e incluir, no mínimo, 12 h de contato entre o diesel e o adsorvente sem agitação, à temperatura ambiente. Os dados experimentais realizados pelo grupo de adsorção do Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro e utilizados neste trabalho estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14: Dados experimentais da isoterma de adsorção em leite agitado

Concentração Inicial (mg de N/ Kg)	Concentração de Equilíbrio (mg de N/ Kg)	q (mg de N/ g de adsorvente)
2018,80	1331,20	14,099
1765,83	1124,40	13,145
1515,07	861,40	13,377
1031,33	450,30	11,907
825,61	301,50	10,729
618,40	206,30	8,454
499,84	100,10	8,444
412,32	80,20	6,789
309,87	34,78	5,631
186,04	5,14	3,710
160,58	1,71	3,259
139,18	0,68	2,863
120,13	0,59	2,458
100,58	1,32	2,035
80,50	0,82	1,634

ANEXO B – Termos da matriz método de discretização de Crank-Nicolson

A sequência de equações abaixo demonstra o desenvolvimento dos coeficientes da matriz de discretização utilizando-se o método dos Crank-Nicolson.

$$A_{0,0} = \left(\frac{C_{p,\text{sol}}^t}{\Delta t} + \frac{k_f A_f}{\Delta z_p} \right); A_{0,1} = \left(-\frac{k_f A_f}{\Delta z_p} \right); A_{1,j} = 0, \forall j > 2$$

$$A_{1,0} = \left(-\frac{k_f A_f}{\Delta z_p} \right); A_{1,1} = \left(\frac{C_{p,f}^t}{\Delta t} + \frac{3k_f A_f}{2\Delta z_p} \right); A_{1,2} = \left(-\frac{k_f A_f}{2\Delta z_p} \right); A_{2,j} = 0, \forall j > 2$$

$$A_{k,j-1} = \left(-\frac{k_f A_f}{2\Delta z_p} \right); A_{k,j} = \left(\frac{C_{p,f}^t}{\Delta t} + \frac{k_f A_f}{\Delta z_p} \right); A_{k,j+1} = \left(-\frac{k_f A_f}{2\Delta z_p} \right);$$

$$A_{k,j} = 0, \forall (k-1) > j > (k+1); 2 \leq k \leq \text{nvfp} - 1,$$

$$A_{\text{nvfp},\text{nvfp}-1} = \left(-\frac{k_f A_f}{2\Delta z_p} \right); A_{\text{nvfp},\text{nvfp}} = \left(\frac{C_{p,f}^t}{\Delta t} + \frac{k_f A_f}{2\Delta z_p} + \frac{k_f A_f}{(\Delta z_p + \Delta z_g)} \right); A_{\text{nvfp},\text{nvfp}+1} = \left(-\frac{k_f A_f}{(\Delta z_p + \Delta z_g)} \right)$$

$$A_{\text{nvfp},j} = 0, \forall (\text{nvfp} - 1) > j > (\text{nvfp} + 1);$$

$$A_{\text{nvfp}+1,\text{nvfp}} = \left(-\frac{k_f A_f}{(\Delta z_p + \Delta z_g)} \right); A_{\text{nvfp}+1,\text{nvfp}+1} = \left(\frac{C_{p,f}^t}{\Delta t} + \frac{k_f A_f}{(\Delta z_p + \Delta z_g)} + \frac{k_f A_f}{2\Delta z_g} \right);$$

$$A_{\text{nvfp}+1,\text{nvfp}+2} = \left(-\frac{k_f A_f}{2\Delta z_g} \right);$$

$$A_{\text{nvfp},j} = 0, \forall (\text{nvfp}) > j > (\text{nvfp} + 2);$$

$$A_{k,j-1} = \left(-\frac{k_f A_f}{2\Delta z_g} \right); A_{k,j} = \left(\frac{C_{p,f}^t}{\Delta t} + \frac{k_f A_f}{\Delta z_g} \right); A_{k,j+1} = \left(-\frac{k_f A_f}{2\Delta z_g} \right);$$

$$A_{k,j} = 0, \forall (k-1) > j > (k+1); nvfp + 2 \leq k \leq nvf - 1,$$

$$A_{nvf,nvf-1} = \left(-\frac{k_f A_f}{2\Delta z_g} \right); A_{nvf,nvf} = \left(\frac{C_{p,f}^t}{\Delta t} + \frac{k_f A_f}{2\Delta z_g} + \frac{k_f k_m A_f}{(k_f \Delta z_m + k_m \Delta z_g)} \right);$$

$$A_{nvf,nvf+1} = \left(-\frac{k_f k_m A_f}{(k_f \Delta z_m + k_m \Delta z_g)} \right); A_{nvf,j} = 0, \forall (nvf-1) > j > (nvf+1);$$

$$A_{nvf+1,nvf} = \left(-\frac{k_f k_m A_f}{(k_f \Delta z_m + k_m \Delta z_g)} \right); A_{nvf+1,nvf+1} = \left(\frac{C_{p,m}^t}{\Delta t} + \frac{k_f k_m A_f}{(k_f \Delta z_m + k_m \Delta z_g)} + \frac{k_m A_f}{2\Delta z_m} \right);$$

$$A_{nvf+1,nvf+2} = \left(-\frac{k_m A_f}{2\Delta z_m} \right);$$

$$A_{nvfp,j} = 0, \forall (nvf) > j > (nvf+2);$$

$$A_{k,j-1} = \left(-\frac{k_m A_f}{2\Delta z_m} \right); A_{k,j} = \left(\frac{C_{p,m}^t}{\Delta t} + \frac{k_m A_f}{\Delta z_m} \right); A_{k,j+1} = \left(-\frac{k_m A_f}{2\Delta z_m} \right);$$

$$A_{k,j} = 0, \forall (k-1) > j > (k+1); nvf + 2 \leq k \leq nvt - 1,$$

$$A_{nvt,nvt-1} = \left(-\frac{k_m A_f}{2\Delta z_m} \right); A_{nvt,nvt} = \left(\frac{C_{p,m}^t}{\Delta t} + \frac{3 k_m A_f}{2 \Delta z_m} \right); A_{nvt,j} = 0, \forall j < (nvt-1);$$

A partir das equações de balanço de energia desenvolvidas acima, têm-se os vetores de termos independentes representados a seguir:

$$b_0 = \left[\left(\frac{C_{p,\text{sol}}^t}{\Delta t} - \frac{k_f A_f}{\Delta z_p} \right) T_{i,0} + \frac{k_f A_f}{\Delta z_p} T_{i,1} + \frac{\dot{E}_{\text{ger},i}}{2} + \frac{\dot{E}_{\text{ger},i+1}}{2} \right]$$

$$b_1 = \frac{k_f A_f}{\Delta z_p} T_{i,0} + \left(\frac{C_{p,f}^t}{\Delta t} - \frac{3k_f A_f}{2\Delta z_p} \right) T_{i,1} + \frac{k_f A_f}{2\Delta z_p} T_{i,2}$$

$$b_k = \left[\frac{k_f A_f}{2\Delta z_p} T_{i,j-1} + \left(\frac{C_{p,f}^t}{\Delta t} - \frac{k_f A_f}{\Delta z_p} \right) T_{i,j} + \frac{k_f A_f}{2\Delta z_p} T_{i,j+1} \right]; 2 \leq k \leq \text{nvfp} - 1$$

$$b_{\text{nvfp}} = \left[\frac{k_f A_f}{2\Delta z_p} T_{i,\text{nvfp}-1} + \left(\frac{C_{p,f}^t}{\Delta t} - \frac{k_f A_f}{2\Delta z_p} - \frac{k_f A_f}{(\Delta z_p + \Delta z_g)} \right) T_{i,\text{nvfp}} + \frac{k_f A_f}{(\Delta z_p + \Delta z_g)} T_{i,\text{nvfp}+1} \right]$$

$$b_{\text{nvfp}+1} = \left[\frac{k_f A_f}{(\Delta z_p + \Delta z_g)} T_{i,\text{nvfp}} + \left(\frac{C_{p,f}^t}{\Delta t} - \frac{k_f A_f}{(\Delta z_p + \Delta z_g)} - \frac{k_f A_f}{2\Delta z_g} \right) T_{i,\text{nvfp}+1} + \frac{k_f A_f}{2\Delta z_g} T_{i,\text{nvfp}+2} \right]$$

$$b_k = \left[\frac{k_f A_f}{2\Delta z_g} T_{i,j-1} + \left(\frac{C_{p,f}^t}{\Delta t} - \frac{k_f A_f}{\Delta z_g} \right) T_{i,j} + \frac{k_f A_f}{2\Delta z_g} T_{i,j+1} \right]; \text{nvfp} + 2 \leq k \leq \text{nvf} - 1$$

$$b_{\text{nvf}} = \left[\frac{k_f A_f}{2\Delta z_g} T_{i,\text{nvf}-1} + \left(\frac{C_{p,f}^t}{\Delta t} - \frac{k_f A_f}{2\Delta z_g} - \frac{k_f k_m A_f}{(k_f \Delta z_m + k_m \Delta z_g)} \right) T_{i,\text{nvf}} \right] +$$

$$+ \frac{k_f k_m A_f}{(k_f \Delta z_m + k_m \Delta z_g)} T_{i,\text{nvf}+1}$$

$$b_{\text{nvf}+1} = \frac{k_f k_m A_f}{(k_f \Delta z_m + k_m \Delta z_g)} T_{i,\text{nvf}} +$$

$$+ \left(\frac{C_{p,m}^t}{\Delta t} - \frac{k_f k_m A_f}{(k_f \Delta z_m + k_m \Delta z_g)} - \frac{k_m A_f}{2\Delta z_m} \right) T_{i,\text{nvf}+1} + \frac{k_m A_f}{2\Delta z_m} T_{i,\text{nvf}+2}$$

$$b_{n\text{vf}+1} = \frac{k_f k_m A_f}{(k_f \Delta z_m + k_m \Delta z_g)} T_{i,n\text{vf}} +$$

$$+ \left(\frac{C_{p,m}^t}{\Delta t} - \frac{k_f k_m A_f}{(k_f \Delta z_m + k_m \Delta z_g)} - \frac{k_m A_f}{2 \Delta z_m} \right) T_{i,n\text{vf}+1} + \frac{k_m A_f}{2 \Delta z_m} T_{i,n\text{vf}+2}$$

$$b_k = \left[\frac{k_m A_f}{2 \Delta z_m} T_{i,j-1} + \left(\frac{C_{p,m}^t}{\Delta t} - \frac{k_m A_f}{\Delta z_m} \right) T_{i,j} + \frac{k_m A_f}{2 \Delta z_m} T_{i,j+1} \right]; \text{ nvf} + 2 \leq k \leq \text{nvt} - 1$$

$$b_{\text{nvt}} = \left[\frac{k_m A_f}{2 \Delta z_m} T_{i,\text{nvt}-1} + \left(\frac{C_{p,m}^t}{\Delta t} - \frac{3 k_m A_f}{2 \Delta z_m} \right) T_{i,\text{nvt}} + 2 \left(\frac{k_m A_f}{\Delta z_m} \right) T_{\text{ref}} \right]$$

ANEXO C – Resultados da etapa de molhamento

Como descrito na seção 2.1.6, no processo experimental de adsorção utilizando a calorimetria o adsorvente após ser pesado, é molhado com solvente n-hexadecano para garantir que todo calor gerado durante o processo de adsorção seja somente em relação à adsorção da quinolina, o molhamento tem como objetivo isolar o efeito da adsorção do adsorbato pelo adsorvente, além de garantir a troca do ar pelo solvente nos poros das partículas, desta maneira podemos garantir que todo o calor gerado durante o processo de adsorção ocorre devido a troca de moléculas de solvente pelas moléculas de adsorbato.

Para garantir que todo calor em relação ao solvente é liberado no processo de molhamento, na Tabela 15 estão representados os calores gerados em duas injeções sucessivas entre a zeólita NaY e alguns reagentes (n-hexadecano, quinolina, 1-metilnaftaleno, heptano e tolueno) e entre a sílica-alumina e a quinolina e o n-hexadecano.

Tabela 15: Calor de adsorção no processo de molhamento

NaY + Reagente Puro	1° Injeção (mL)	2° Injeção (mL)	Massa (g)	1° Calor (J)	2° Calor (J)	Calor/ Massa (J/g)
NaY_n-hexadecano	0,20	0,20	0,032	1,03	0	32,10
NaY_quinolina	0,20	0,20	0,057	9,29	0	163,93
NaY_1-metilnaftaleno	0,20	-	0,054	5,63	-	104,74
NaY_heptano	0,20	-	0,043	1,65	-	38,39
NaY_tolueno	0,20	-	0,042	1,01	-	24,0
Siral_n-hexadecano	0,20	-	0,038	0,75	-	19,50
Siral_quinolina	0,20	-	0,044	3,07	-	70,40

Observa-se que ocorre liberação de calor somente na primeira injeção, o que garante que o processo de molhamento é eficiente e não necessita muitas horas, já que todo o procedimento experimental ocorreu com menos de 60 minutos.

Uma segunda injeção sobre o mesmo frasco apresentará algum tipo de calor somente se for uma solução ou um reagente diferente da primeira injetada. Portanto, o calor liberado na adsorção utilizando como técnica a calorimetria é devido somente ao processo de adsorção.

Na Tabela 15 também é possível observar a força de interação entre a zeólita NaY e a sílica-alumina Siral-40 em relação aos reagentes.

ANEXO D – Resultados das simulações de entalpia em excesso

Os resultados da simulação do experimento com THF e n-hexano deste trabalho estão demonstrados nas Figuras 52 a 54, onde estão representadas as curvas experimentais e ajustadas em relação a espessura do metal (L ótimo).

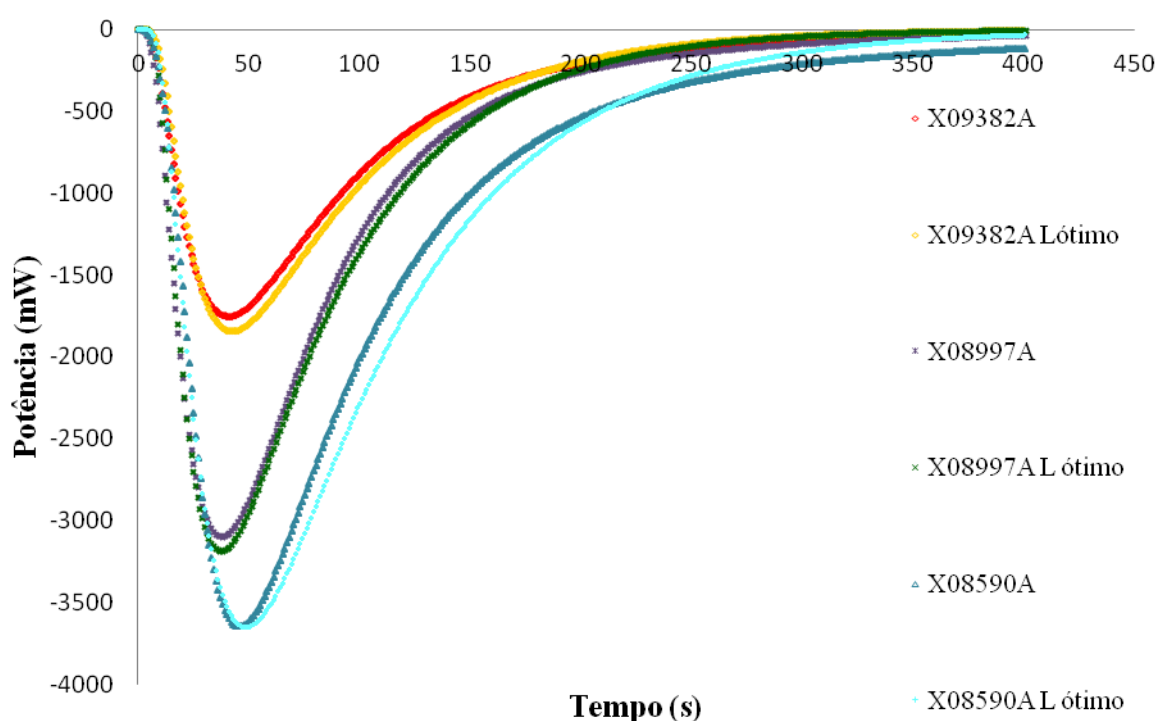


Figura 52: Potência térmica da mistura THF e n-hexano contendo 93,82%, 89,97% e 85,90% molar de THF em função do tempo a 298,15 K. L ótimo representa a curva simulada com a espessura do metal ajustado para o primeiro experimento de cada composição.

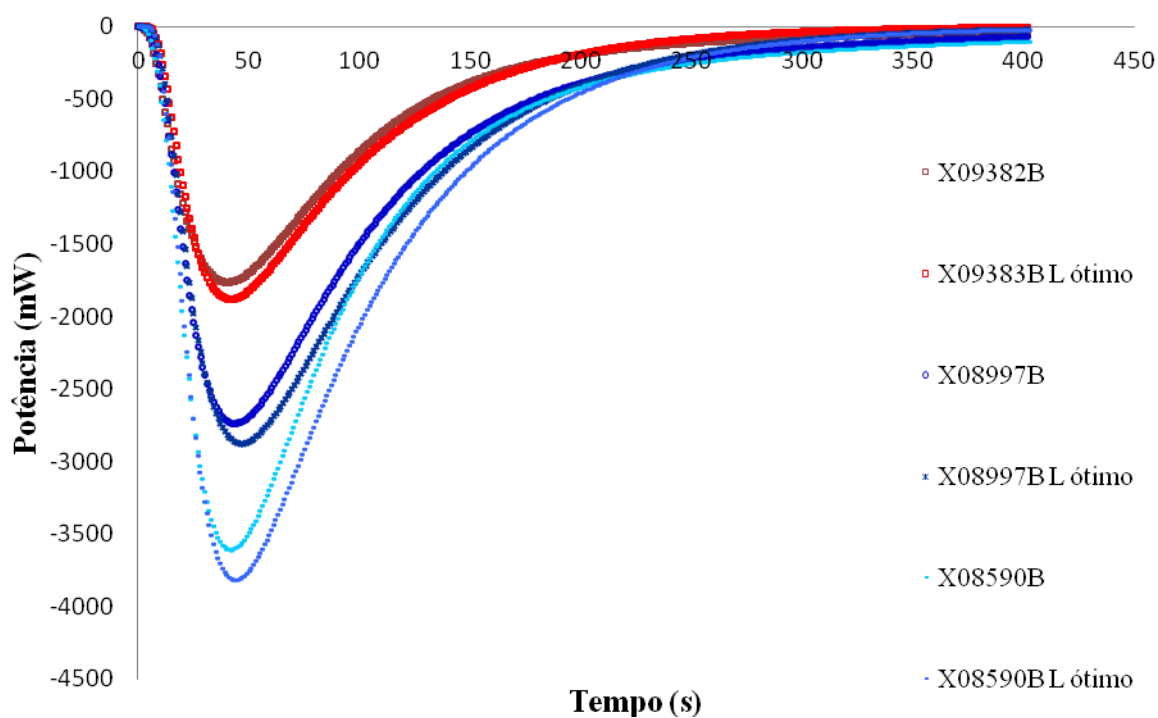


Figura 53: Potência térmica da mistura THF e n-hexano contendo 93,82%, 89,97% e 85,90% molar de THF em função do tempo a 298,15 K. L ótimo representa a curva simulada com a espessura do metal ajustado para o segundo experimento de cada composição

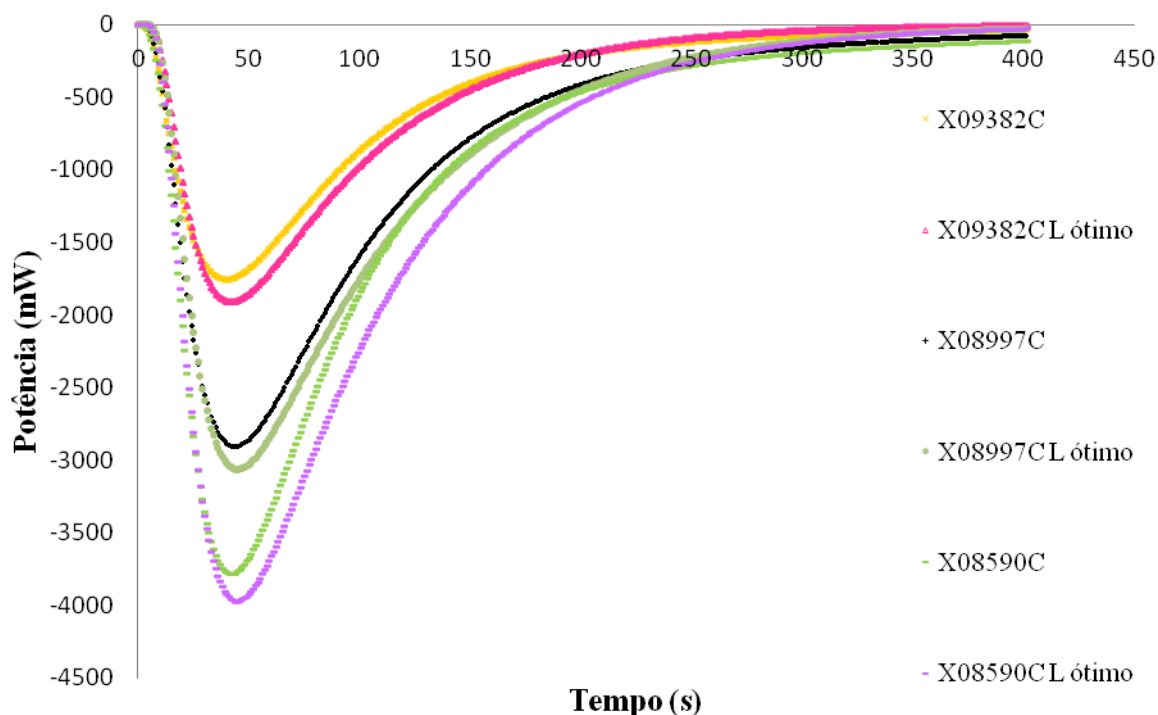


Figura 54: Potência térmica da mistura THF e n-hexano contendo 93,82%, 89,97% e 85,90% molar de THF em função do tempo a 298,15 K. L ótimo representa a curva simulada com a espessura do metal ajustado para o segundo experimento de cada composição.

Os resultados da simulação do experimento com Acetato de Etila e n-hexano deste trabalho estão demonstrados nas Figuras 55 a 57, onde estão representadas as curvas experimentais e ajustadas em relação a espessura do metal (L ótimo).

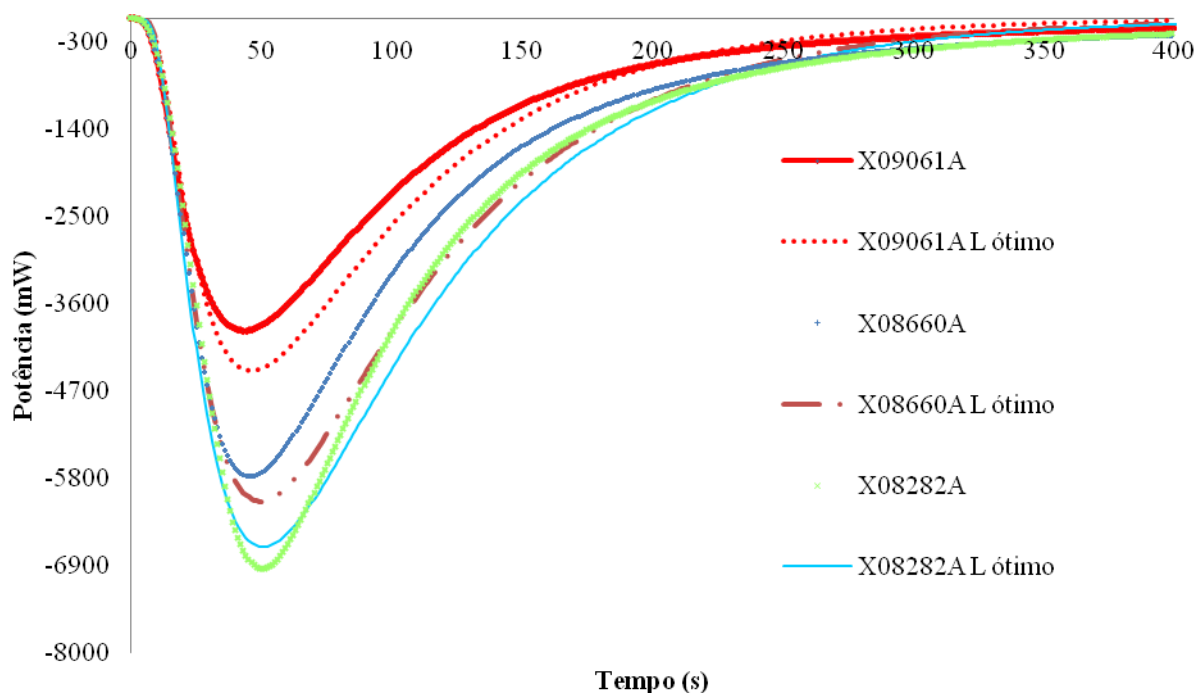


Figura 55: Potência térmica da mistura acetato de etila e n-hexano contendo 90,61%, 86,60% e 82,82% molar de acetato de etila em função do tempo a 298,15 K. L ótimo representa a curva simulada com a espessura do metal ajustado para o primeiro experimento de cada composição.

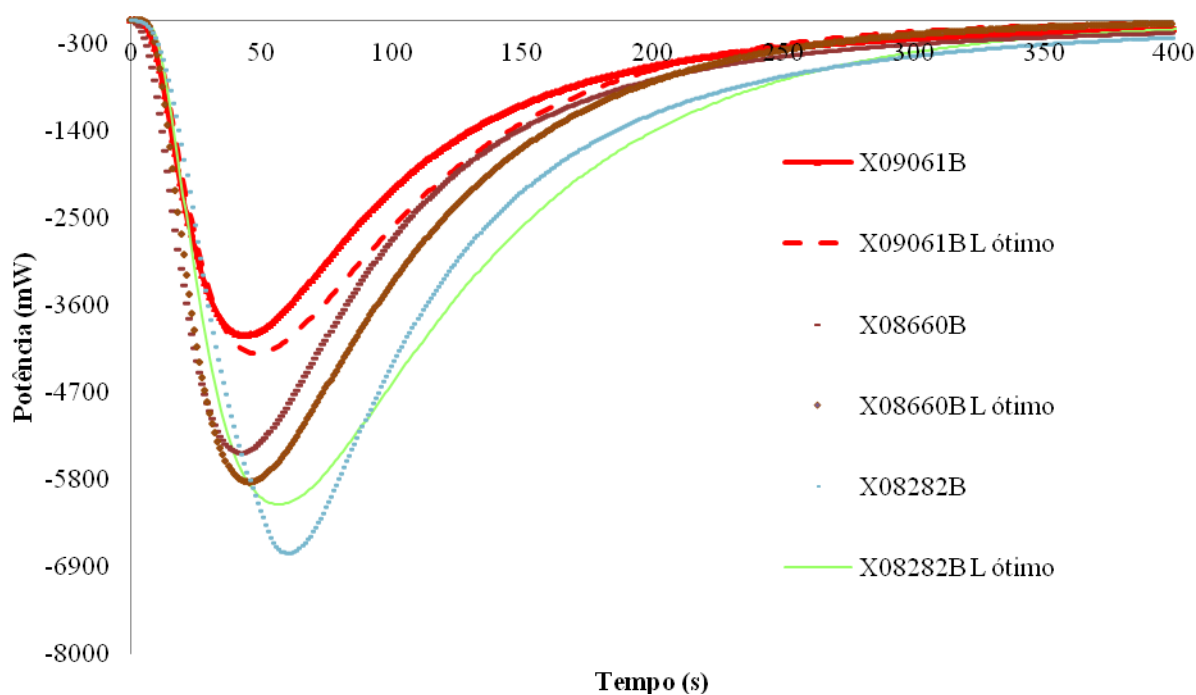


Figura 56: Potência térmica da mistura acetato de etila e n-hexano contendo 90,61%, 86,60% e 82,82% molar de acetato de etila em função do tempo a 298,15 K. L ótimo representa a curva simulada com a espessura do metal ajustado para o segundo experimento de cada composição.

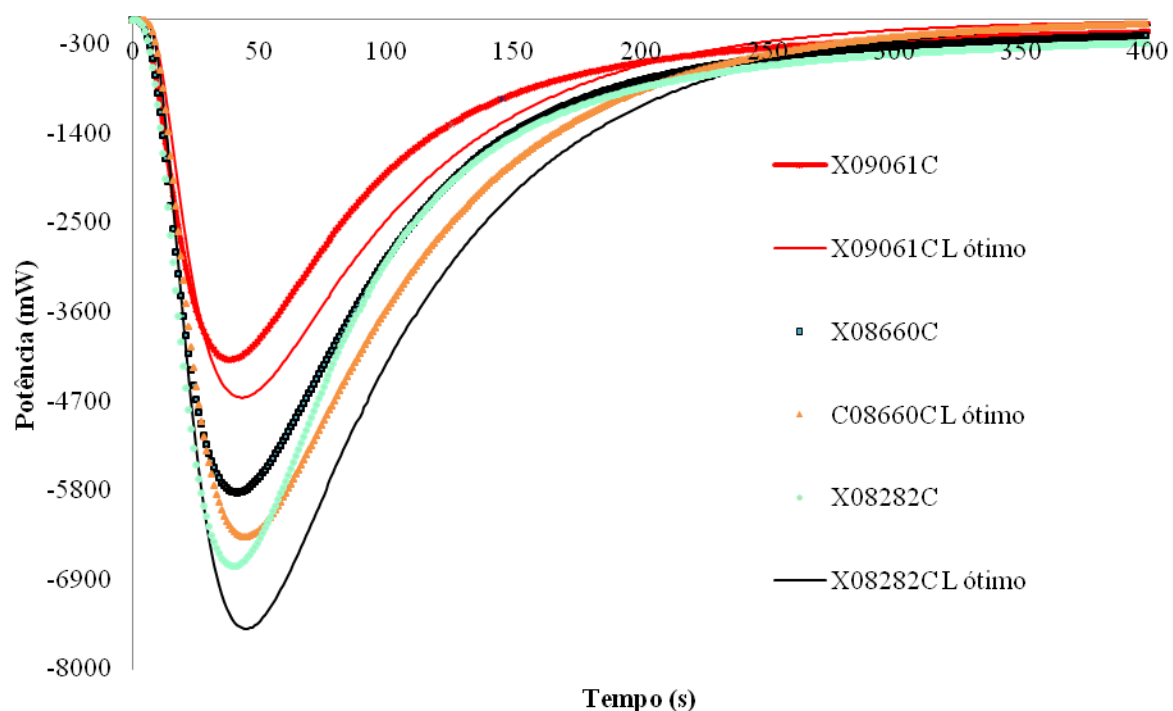


Figura 57: Potência térmica da mistura acetato de etila e n-hexano contendo 90,61%, 86,60% e 82,82% molar de acetato de etila em função do tempo a 298,15 K. L ótimo representa a curva simulada com a espessura do metal ajustado para o terceiro experimento de cada composição