

Impactos das Tecnologias nas Engenharias 5

**Franciele Bonatto
João Dallamuta
Rennan Otavio Kanashiro
(Organizadores)**

Franciele Bonatto
João Dallamuta
Rennan Otavio Kanashiro
(Organizadores)

Impactos das Tecnologias nas Engenharias

5

Atena Editora
2019

2019 by Atena Editora

Copyright © da Atena Editora

Editora Chefe: Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira

Diagramação e Edição de Arte: Lorena Prestes e Geraldo Alves

Revisão: Os autores

Conselho Editorial

- Prof. Dr. Alan Mario Zuffo – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Álvaro Augusto de Borba Barreto – Universidade Federal de Pelotas
Prof. Dr. Antonio Carlos Frasson – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Antonio Isidro-Filho – Universidade de Brasília
Profª Drª Cristina Gaio – Universidade de Lisboa
Prof. Dr. Constantino Ribeiro de Oliveira Junior – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Daiane Garabeli Trojan – Universidade Norte do Paraná
Prof. Dr. Darllan Collins da Cunha e Silva – Universidade Estadual Paulista
Profª Drª Deusilene Souza Vieira Dall’Acqua – Universidade Federal de Rondônia
Prof. Dr. Eloi Rufato Junior – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Prof. Dr. Fábio Steiner – Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Prof. Dr. Gianfábio Pimentel Franco – Universidade Federal de Santa Maria
Prof. Dr. Gilmei Fleck – Universidade Estadual do Oeste do Paraná
Profª Drª Girlene Santos de Souza – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia
Profª Drª Ivone Goulart Lopes – Istituto Internazionele delle Figlie de Maria Ausiliatrice
Profª Drª Juliane Sant’Ana Bento – Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Prof. Dr. Julio Candido de Meirelles Junior – Universidade Federal Fluminense
Prof. Dr. Jorge González Aguilera – Universidade Federal de Mato Grosso do Sul
Profª Drª Lina Maria Gonçalves – Universidade Federal do Tocantins
Profª Drª Natiéli Piovesan – Instituto Federal do Rio Grande do Norte
Profª Drª Paola Andressa Scortegagna – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Profª Drª Raissa Rachel Salustriano da Silva Matos – Universidade Federal do Maranhão
Prof. Dr. Ronilson Freitas de Souza – Universidade do Estado do Pará
Prof. Dr. Takeshy Tachizawa – Faculdade de Campo Limpo Paulista
Prof. Dr. Urandi João Rodrigues Junior – Universidade Federal do Oeste do Pará
Prof. Dr. Valdemar Antonio Paffaro Junior – Universidade Federal de Alfenas
Profª Drª Vanessa Bordin Viera – Universidade Federal de Campina Grande
Profª Drª Vanessa Lima Gonçalves – Universidade Estadual de Ponta Grossa
Prof. Dr. Willian Douglas Guilherme – Universidade Federal do Tocantins

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) (eDOC BRASIL, Belo Horizonte/MG)

I34 Impactos das tecnologias nas engenharias 5 [recurso eletrônico] / Organizadores Franciele Bonatto, João Dallamuta, Rennan Otavio Kanashiro. – Ponta Grossa (PR): Atena Editora, 2019. – (Impactos das Tecnologias nas Engenharias; v. 5)

Formato: PDF
Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader
Modo de acesso: World Wide Web
Inclui bibliografia
ISBN 978-85-7247-195-4
DOI 10.22533/at.ed.954191503

1. Engenharia. 2. Inovações tecnológicas. 3. Tecnologia.
I. Bonatto, Franciele. II. Dallamuta, João. III. Kanashiro, Rennan Otavio.

CDD 658.5

Elaborado por Maurício Amormino Júnior – CRB6/2422

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores.

2019

Permitido o download da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

www.atenaeditora.com.br

APRESENTAÇÃO

Caro leitor(a)

A engenharia, em um aspecto etimológico é derivada do latim ingenium , cujo significado é "inteligência" e ingeniare , que significa "inventar, conceber". A inteligência de conceber define o engenheiro.

Fácil perceber que aqueles cujo ofício está associado a inteligência de conceber, dependem umbilicalmente da tecnologia. Mostrar parte desta ligação é o principal propósito desta obra.

Nela reunimos várias contribuições de trabalhos, ligados sobretudo a indústria petroquímica com potencial de impacto nas engenharias. São apresentados vários trabalhos de cunho tecnológico associados a temas como Biodiesel, Offshore, técnicas e ensaios associados a manutenção e segurança, processos químicos, entre outras temáticas. Todos com resultados e discussões enriquecedoras.

Aos autores dos diversos trabalhos que compõe esta obra, expressamos o nosso agradecimento pela submissão de suas pesquisas junto a Editora Atena. Aos leitores, desejamos que esta obra possa colaborar com suas carreiras e gerar uma reflexão mais aprofundada sobre a relação entre a tecnologia e a engenharia.

Boa leitura!

Franciele Bonatto
João Dallamuta
Rennan Otavio Kanashiro

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	1
PRODUÇÃO DE BIODIESEL ATRAVÉS DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO COM ÓLEO RESIDUAL E CATALISADOR DO TIPO ZS/MCM-41	
<i>Heloísa do Nascimento Souza</i>	
<i>Mateus Andrade Santos da Silva</i>	
<i>Carlos Eduardo Pereira</i>	
<i>José Jailson Nicacio Alves</i>	
<i>Bianca Viana de Sousa Barbosa</i>	
DOI 10.22533/at.ed.9541915031	
CAPÍTULO 2	12
DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA A DETERMINAÇÃO DE ADULTERANTES NO DIESEL S10 COM ÓLEOS VEGETAIS	
<i>Anne Beatriz Figueira Câmara</i>	
<i>Fernanda Maria de Oliveira</i>	
<i>Heloise Oliveira Medeiros de Araújo Moura</i>	
<i>Leila Maria Aguilera Campos</i>	
<i>Clenildo de Longe</i>	
<i>Luciene da Silva Santos</i>	
DOI 10.22533/at.ed.9541915032	
CAPÍTULO 3	24
BENTONITA CÁLCICA TRATADA QUIMICAMENTE VIA ACIDIFICAÇÃO E IMPREGNADA COM ÓXIDO METÁLICO COMO CATALISADOR NA OBTENÇÃO DE BIODIESEL	
<i>Renan Pires de Araújo</i>	
<i>Yasmin Maria da Silva Menezes</i>	
<i>Erivaldo Genuino Lima</i>	
<i>Adriana Almeida Cutrim</i>	
DOI 10.22533/at.ed.9541915033	
CAPÍTULO 4	32
REDUÇÃO DO TEOR DE ÓLEOS E GRAXAS DA ÁGUA PRODUZIDA UTILIZANDO MICROEMULSÃO COM TENSOATIVO VEGETAL	
<i>Jôsy Suyane de Brito Souza</i>	
<i>Luiz Mário Nelson de Góis</i>	
<i>José Roberto de Souza</i>	
<i>George Simonelli</i>	
<i>Luiz Carlos Lobato dos Santos</i>	
DOI 10.22533/at.ed.9541915034	
CAPÍTULO 5	45
REUTILIZAÇÃO DO CATALISADOR DO TIPO MOO ₃ /MCM-41 NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA	
<i>Heloísa do Nascimento Souza</i>	
<i>André Miranda da Silva</i>	
<i>José Jailson Nicacio Alves</i>	
<i>Bianca Viana de Sousa Barbosa</i>	
DOI 10.22533/at.ed.9541915035	

CAPÍTULO 6 53

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO DIESEL APÓS ADIÇÃO DO BIODIESEL EM DIFERENTES PROPORÇÕES

Lorena Silva Querino da Costa
Tatyane Medeiros Gomes da Silva
Rafael Viana Sales
Anne Beatriz Figueira Câmara
Leila Maria Aguilera Campos
Luciene Santos de Carvalho

DOI 10.22533/at.ed.9541915036

CAPÍTULO 7 61

DIFERENTES MÉTODOS DE EXTRAÇÃO DO MATERIAL LIPÍDICO PRESENTE NO CHORUME: UM POSSÍVEL CAMINHO PARA PRODUÇÃO DE BODIESEL

Tamara Miranda de Moura
Miguel Martins dos Santos Neto
Daniele da Silva Oliveira
Rafael Oliveira Batista
Anne Gabriella Dias Santos
Luiz di Souza

DOI 10.22533/at.ed.9541915037

CAPÍTULO 8 78

AVALIAÇÃO DO COMPLEXO OXALATO MISTO DE NIÓBIO E TÂNTALO COMO CATALISADOR NA PRODUÇÃO DE BODIESEL VIA ESTERIFICAÇÃO METÍLICA

Tiago Fernandes de Oliveira
Maria Veronilda Macedo Souto
Angelinne Costa Alexandrino
Carlson Pereira de Souza
Rayane Ricardo da Silva

DOI 10.22533/at.ed.9541915038

CAPÍTULO 9 87

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ZNMCM-41 E NIMCM-41 APLICADOS NA DESSULFURIZAÇÃO ADSORTIVA DO DIESEL CÔMBUSTÍVEL

Rafael Viana Sales
José Alberto Batista da Silva
Tatiana de Campos Bicudo
Maritza Montoya Urbina
Leila Maria Aguilera Campos
Luciene da Silva Santos

DOI 10.22533/at.ed.9541915039

CAPÍTULO 10 99

INFLUÊNCIA DO FRACIONAMENTO DE PETRÓLEO POR SISTEMA PRESSURIZADO PARA A DETERMINAÇÃO DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS POR GC/MS E GC×GC/TOF-MS

Juciara dos Santos Nascimento
Roberta Menezes Santos
Flaviana Cardoso Damasceno
Silvia Maria Silvia Egues
Elton Franceschi
Lisiane dos Santos Freitas

DOI 10.22533/at.ed.95419150310

CAPÍTULO 11 112

DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE TOTAL EM PETRÓLEO PESADO POR CROMATOGRAFIA DE ÍONS

Álvaro Gustavo Paulo Galvão
Jildimara de Jesus Santana
Izabel Kaline da Silva Oliveira
Emily Cintia Tossi de Araújo Costa
Djalma Ribeiro da Silva

DOI 10.22533/at.ed.95419150311

CAPÍTULO 12 121

OTIMIZAÇÃO DO MÉTODO DE SEPARAÇÃO SARA E USO DE CORRELAÇÕES MATEMÁTICAS NA AVALIAÇÃO COMPOSICIONAL DE ÓLEOS CRUS

Keverson Gomes de Oliveira
Heloise Oliveira Medeiros de Araújo Moura
José Alberto Batista da Silva
Valdic Luiz da Silva
Ramoni Renan Silva de Lima
Luciene da Silva Santos

DOI 10.22533/at.ed.95419150312

CAPÍTULO 13 131

TÉCNICA DE INSPEÇÃO ULTRASSÔNICA PARA O MONITORAMENTO DO MECANISMO DE DANO EM DUTOS DE TRANSPORTE DE PETRÓLEO

David Domingos Soares da Silva
Genilton da França Barros Filho

DOI 10.22533/at.ed.95419150313

CAPÍTULO 14 138

USO DE ENSAIO NÃO DESTRUTIVO BASEADO EM PARÂMETROS MAGNÉTICOS COMO TÉCNICAS AVANÇADAS DE MANUTENÇÃO PARA O MONITORAMENTO DA INTEGRIDADE ESTRUTURAL DE EQUIPAMENTOS OFFSHORE

David Domingos Soares da Silva
Genilton da França Barros Filho

DOI 10.22533/at.ed.95419150314

CAPÍTULO 15 144

SIMULAÇÃO FLUIDODINÂMICA (CFD) DE VAZAMENTO DE GASES INFLAMÁVEIS EM PLATAFORMAS OFFSHORE

Davith da Silva Campos
Anaximandro Anderson Pereira Melo de Souza
Paulo Emanuel Medeiros Paula
Lígia Maria dos Santos Barros Rodrigues
Luís Jorge Mesquita de Jesus

DOI 10.22533/at.ed.95419150315

CAPÍTULO 16 153

CONCEPTUAL DEVELOPMENT OF AN UNDERGROUND EXCAVATION TECHNIQUE

Lidiani Cristina Pierri
Rafael Pacheco dos Santos
Jair José dos Passos Junior
Anderson Moacir Pains
Marcos Aurélio Marques Noronha

DOI 10.22533/at.ed.95419150316

CAPÍTULO 17	164
ANÁLISE DE UM TESTE DE FORMAÇÃO A POÇO REVESTIDO DA BACIA POTIGUAR	
<i>Marcio Murinelly Josino Filho</i>	
<i>João Luiz Porfirio da Silva</i>	
<i>Regina Celia de Oliveira Brasil Delgado</i>	
<i>Jardel Dantas da Cunha</i>	
<i>Antônio Robson Gurgel</i>	
DOI 10.22533/at.ed.95419150317	
CAPÍTULO 18	172
REMOÇÃO DE ÓLEOS E TURBIDEZ DA ÁGUA PRODUZIDA DO PETRÓLEO UTILIZANDO POLIELETROLITOS COMERCIAIS	
<i>Valécia Dantas de Souza</i>	
<i>João Luiz Porfirio da Silva</i>	
<i>Márcio Murinelly Josino Filho</i>	
<i>Andrea Francisca Fernandes Barbosa</i>	
<i>Rafael Oliveira Batista</i>	
DOI 10.22533/at.ed.95419150318	
CAPÍTULO 19	180
OBTENÇÃO DE ALUMINATO DE ZINCO ATRAVÉS DO MÉTODO HIDROTÉRMICO ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS E APLICAÇÃO COMO CATALISADOR NA OBTENÇÃO DO BIODIESEL	
<i>Erivane Oliveira da Silva</i>	
<i>Guilherme Leocárdio Lucena</i>	
<i>Max Rocha Quirino</i>	
DOI 10.22533/at.ed.95419150319	
CAPÍTULO 20	191
ESTUDO DA LUMINOSIDADE EM SOLUÇÃO DE NITRATO DE PRATA PARA DETERMINAÇÃO DE SULFETO EM ÁGUA POR POTENCIOMETRIA	
<i>Larissa Sobral Hilário</i>	
<i>Letícia Gracyelle Alexandre Costa</i>	
<i>Ana Gabriela Soares da Silva</i>	
<i>Henrique Borges de Moraes Juviano</i>	
<i>Djalma Ribeiro da Silva</i>	
DOI 10.22533/at.ed.95419150320	
SOBRE OS ORGANIZADORES	199

SINTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ZNMCM-41 E NIMCM-41 APLICADOS NA DESSULFURIZAÇÃO ADSORTIVA DO DIESEL COMBUSTÍVEL

Rafael Viana Sales

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Instituto de Química
Natal – RN

José Alberto Batista da Silva

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Instituto de Química
Natal – RN

Tatiana de Campos Bicudo

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Escola de Ciências e Tecnologia – ECT,
Natal – RN

Maritza Montoya Urbina

Universidade Federal de Alagoas, Departamento
de Engenharia Química
Maceió-AL

Leila Maria Aguilera Campos

Universidade de Salvador, Departamento de
Engenharia Química
Salvador – BA

Luciene da Silva Santos

Universidade Federal do Rio Grande do Norte,
Instituto de Química
Natal – RN

RESUMO: emissão de compostos sulfurados provenientes da queima de combustíveis derivados do refino do petróleo, como óleo diesel e gasolina, é responsável por ocasionar danos ambientais, à saúde humana e aumento

de custos industriais. Neste trabalho, foram estudados processos adsorptivos de compostos sulfurados de diesel real proveniente da Refinaria Potiguar Clara Camarão (RPCC), utilizando sílicas mesoporosas do tipo MCM-41, que foram obtidas por método hidrotérmico, a partir de fonte de sílica comercial. A MCM-41 sintetizada foi modificada, *pós-situ*, com metais de transição Ni e Zn, por impregnação úmida. Os adsorventes foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Os dados experimentais de adsorção foram ajustados aos modelos de equilíbrio de Langmuir e Freundlich. O adsorvente 5%ZnMCM-41 obteve a maior capacidade máxima adsorptiva ($q_m = 6,82$ mg/g), dentre os materiais estudados.

PALAVRAS-CHAVE: dessulfurização; adsorção; MCM-41; diesel.

ABSTRACT: The emission of sulfur compounds generated in the burning of fuels derived from petroleum refining, such as diesel oil and gasoline, is main responsible for causing environmental impacts, human health, in addition to increasing industrial costs. The current industrial process is hydrodesulfurization - HDS, which has a high cost, besides being

ineffective for sulfuric aromatic compounds, which are recalcitrant and being necessary development of alternative technologies to the HDS process. In this work, adsorption processes of sulfides present in real diesel from the Clara Camarão Potiguar Refinery (RPCC) were studied using mesoporous silicas of MCM-41 type, which were obtained by hydrothermal method from a commercial silica source. The synthesized MCM-41 was modified, post-situ, with transition metals Ni and Zn via wet impregnation. The adsorbents were characterized by X-ray diffractometry (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), N₂ adsorption/desorption isotherms at 77 K and X-ray excitation (XPS) spectroscopy. The adsorption experimental data were adjusted to the Langmuir and Freundlich equilibrium models. The adsorbent 5%ZnMCM-41 presented the highest adsorptive maximum capacity ($q_m = 6.82 \text{ mg/g}$) among the materials studied.

1 | INTRODUÇÃO

Como principal contaminante do petróleo, o enxofre está presente em sua composição, sobretudo, sob a forma de compostos orgânicos como mercaptanas, sulfetos alifáticos, dissulfetos, benzotiofenos e seus derivados, que são altamente indesejáveis nas frações do refino do petróleo (SALES, 2015). Uma vez que a combustão desses poluentes produz os gases tóxicos dióxido de enxofre (SO₂) e trióxido de enxofre (SO₃), que em contato com a umidade do ar, reage formando ácido sulfúrico (H₂SO₄), em regiões onde há altas concentrações destes gases, as chuvas são mais ácidas, causando, por exemplo, deterioração em monumentos e aumento da acidez em águas doces, podendo levar a mortandade de espécies da fauna aquática (GOMES, 2011). Os compostos sulfurados também são responsáveis por promover a corrosão em equipamentos do processo de refino e em motores de combustão interna, reduzindo a eficiência destes, além de envenenarem catalisadores automotivos utilizados para purificação dos gases de exaustão, CO e NOx (KIM et al., 2006), intensificando o problema ambiental. Mundialmente, as regulamentações que determinam o teor de enxofre em combustíveis estão cada vez mais rigorosas e no Brasil, a legislação vigente define que este valor em combustível diesel utilizado nos grandes centros não deve ser superior a 10 mg.kg⁻¹ (BRASIL, 2014).

Dentre as principais soluções industriais utilizadas atualmente, o processo de hidrodessulfurização (HDS) ainda tem se destacado, sendo o tratamento convencional utilizado pelas refinarias para a remoção de compostos sulfurados presentes em combustíveis (SENTORUN-SHALABY et al., 2011; SALES et al, 2014). Entretanto, esse processo requer elevado investimento, uma vez que usa condições extremas de operação, temperatura acima de 300 °C, pressão de H₂ de 20-100 atm, e catalisadores sofisticados à base de Co-Mo ou Ni-Mo. Além disso, a HDS é eficiente para a remoção de tiois, sulfetos e dissulfetos, contudo é menos eficiente para a remoção de benzotiofenos (BT), dibenzotiofeno (DBT) e seus derivados (HERNÁNDEZ-MALDONADO et al.,

2005), os quais permanecem no combustível mesmo após o tratamento.

Com o intuito de atender às especificações legais e reduzir custos operacionais tem-se buscado o desenvolvimento de tecnologias alternativas ou complementares a HDS. Estudos recentes apontam a dessulfurização utilizando adsorventes seletivos, para a retirada destes contaminantes, como uma técnica bastante promissora, podendo, conforme afirmam Zhou, Ma e Song (2009), reduzir o teor de enxofre a menos de 1 mg.kg^{-1} , e operar em condições ambiente sem o uso de H_2 . No entanto, o principal desafio dessa tecnologia está em sintetizar um adsorvente com alta capacidade de adsorção e seletividade para compostos de enxofre refratários a HDS (TEYMOURI et al., 2013). Os principais adsorventes atualmente utilizados com esta finalidade são: materiais zeolíticos, carvão ativado e materiais mesoporosos, tais como SBA-15 e MCM-41. Segundo Teymouri et al. (2013), em geral, os adsorventes disponíveis comercialmente apresentam baixa capacidade de adsorção e seletividade para compostos de enxofre, porém isto pode ser superado a partir de funcionalização dos adsorventes com metais.

Este trabalho contribui com o estudo de uma metodologia alternativa para a hidrodessulfurização, utilizando o processo de adsorção, onde foram utilizados materiais mesoporosos, MCM-41, como sintetizados e modificados. Foram obtidos materiais NiMCM-41 e ZnMCM-41, após modificação com cátions Ni^{2+} e Zn^{2+} e aplicados na dessulfurização de diesel real.

2 | METODOLOGIA

2.1 Síntese da Peneira Molecular MCM-41

A MCM-41 foi sintetizada por meio do método hidrotérmico, preparando-se inicialmente uma solução aquosa contendo fonte de sílica (sílica gel 60, Macherey-Nagel) e hidróxido de sódio (P.A., Êxodo), com agitação constante e temperatura próxima de $60 \text{ }^\circ\text{C}$. A solução foi mantida em agitador magnético para uma completa homogeneização, por um período de 2 horas. Em paralelo, foi preparada uma segunda solução aquosa contendo o agente direcionador de estrutura, brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr, 98,0%, Vetec), à temperatura ambiente e sob agitação magnética por 1 hora (BARROS, 2005). Ambas as soluções foram introduzidas em um vaso de teflon e misturadas em agitador mecânico por mais 1 hora, para a formação do gel.

O vaso de teflon foi inserido em um reator de aço inox, o qual foi levado à estufa para aquecimento a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, por um período de 96 horas. O pH do gel foi corrigido a cada 24 horas para uma faixa entre 9,5 e 10, com ácido acético (99,8%, Proquímicos) a 30% v/v. O sólido resultante foi separado do sobrenadante por filtração à vácuo e lavado, inicialmente, com solução etanólica de HCl (P.A., Proquímicos) (2% v/v), para a remoção de parte do direcionador, depois com água destilada. O sólido filtrado foi

seco em estufa a 120 °C por 2 horas. A Figura 1 apresenta o fluxograma da síntese da MCM- 41.

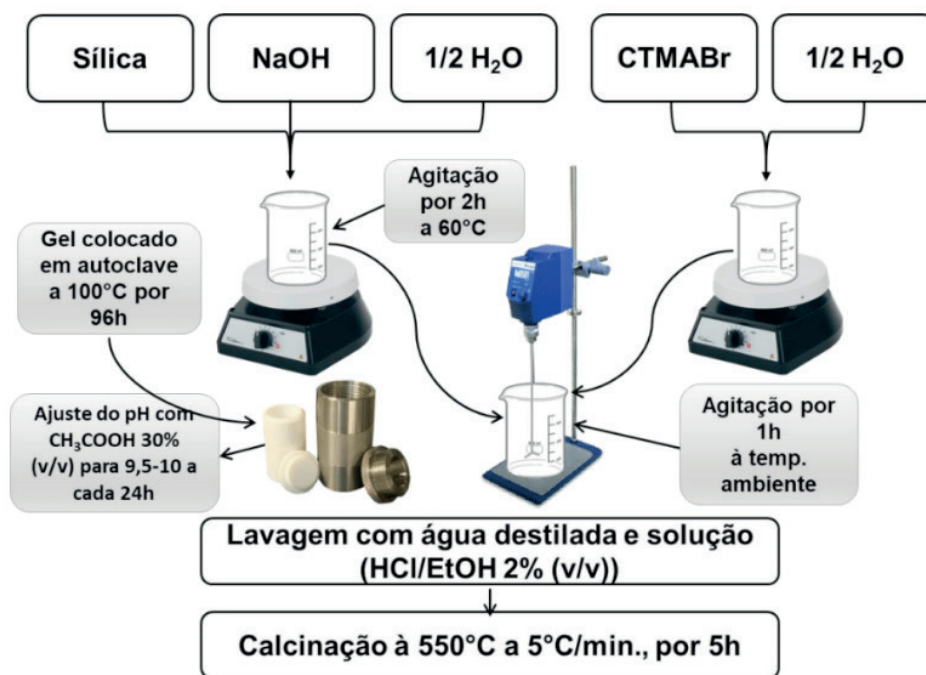


Figura 1. Fluxograma da Síntese de MCM-41

2.2 Impregnação dos adsorventes

Inicialmente foram preparadas soluções etanólicas de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,023 mol/L, e de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, 0,022 mol/L. Cada solução salina foi misturada com 3,0 g do suporte de modo a se obter adsorventes funcionalizados com 5% de Ni e 5% de Zn, respectivamente. As misturas foram realizadas em rotaevaporadores, por 2 h à temperatura ambiente a uma rotação de 120 rpm e por mais 4 horas sob aquecimento em banho Maria, para evaporação lenta do solvente. O sistema foi aquecido progressivamente seguindo a sequência de 40 °C/1h, 60 °C/1h, 80 °C/1h e 100 °C/1h.

2.3 Caracterização dos Adsorventes

As análises de difratometria de raio X foram realizadas usando um Bruker D2 Phaser com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), obtida por 30 kV em corrente de filamento de 10 mA.

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um equipamento Spectrum 65 (Perkin Elmer) Spectrometer com um Universal ATR Sampling Accessory acoplado. Foram realizadas 12 varreduras para cada amostra na faixa de análise de 500 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} .

Para a determinação das propriedades texturais dos adsorventes, foi utilizado o método de adsorção/dessorção de nitrogênio a -195,8 °C (77 K), no equipamento QuantaChrome Nova 2200 E. Para se estimar os valores, os resultados foram tratados

através dos métodos BET e BJH.

Os espectros de fotoelétrons excitados por Raios X (XPS) foram obtidos utilizando um espectrômetro *Physical Electronics* PHI 5700 com radiação de Al K α não monocromática (95,2 W, 15 kV e 1486,6 eV) com um detector multicanal. O *software* Multipak versão 9.6.0.15 foi utilizado para a análise dos dados.

2.4 Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção foram realizadas pelo método de banho finito à temperatura ambiente. Neste procedimento, aproximadamente 0,3 g dos adsorventes foram pesados em *erlenmeyers* de 125,0 mL e colocados em contato com soluções de volume constante (8,0 mL) e com diferentes concentrações de enxofre – 50 a 1000 mg.kg⁻¹.

Os *erlenmeyers* foram levados à mesa agitadora (modelo SL 180/DT, marca Solab), onde permaneceram, sob agitação constante de 100 rpm, por 24 horas. Após esta etapa, as soluções sobrenadantes foram separadas dos sólidos adsorventes por centrifugação. Neste método, as misturas foram submetidas à agitação de 1000 rpm, durante 15 min. Os dados experimentais da variação de q_e (mg.g⁻¹) em função de C_e (mg.L⁻¹) foram ajustados pelos modelos matemáticos de Langmuir (Equação 1) e Freundlich (Equação 2).

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

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

onde q_e (mg de adsorbato/g de adsorvente) corresponde a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio, C_e (mg de adsorbato/litro de solução) é a concentração de adsorbato na fase líquida no equilíbrio, q_{max} (mg de adsorbato/g de adsorvente) e K_L (litro de solução/mg de adsorbato) são os parâmetros de Langmuir, sendo q_{max} a capacidade máxima de cobertura da monocamada e K_L a razão entre as taxas de adsorção e dessorção. K_F e n são constantes de equilíbrio adimensionais chamadas de parâmetros de Freundlich. A constante K_F está relacionada à capacidade de adsorção e a constante n está relacionada à intensidade de adsorção. Valores de n entre 1 e 10 indicam condições favoráveis de adsorção.

2.5 Quantificação do Teor de Enxofre

Osteores de enxofre do óleo diesel real antes e após o processo de dessulfurização foram determinados pela técnica espectrométrica de fluorescência na região do ultravioleta (FUV), utilizando o analisador de enxofre Total HS (Antek Multitek, PAC,

L.P). Para este procedimento seguiu-se o método estabelecido pela norma ASTM D5453.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Difratometria de raios – X

A análise dos difratogramas exibidos na Figura 2 revelam que o processo de impregnação úmida para a incorporação de íons no suporte mesoporoso MCM-41, não comprometeu severamente a estrutura deste, sendo sugerido pela presença dos picos referentes aos planos (100), (110) e (200) (MODY et al., 2008). A maior intensidade do pico referente ao plano de reflexão (100), obtida pela amostra 5%NiMCM-41, indica uma maior ordenação dos arranjos dos canais hexagonais dessa amostra.

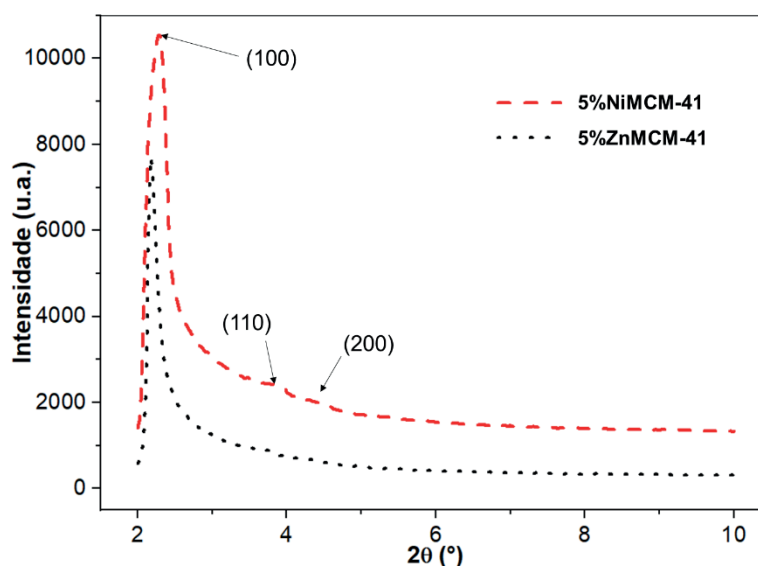


Figura 2. Difratograma de raios X em baixo ângulo dos adsorventes 5%NiMCM-41 e 5%ZnMCM-41.

3.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho – FTIR

As análises por espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas para o material mesoporoso MCM-41 não calcinado e calcinado, com o objetivo de monitorar a eficiência no processo de calcinação na remoção do direcionador pelo desaparecimento de bandas características, como mostrado na Figura 3.

Os espectros dos materiais obtidos, tanto na forma calcinada quanto não calcinada, revelaram bandas características da matriz MCM-41. Ambos os espectros exibiram uma banda vibracional em torno de 3693 cm^{-1} , atribuída ao estiramento da ligação O-H, tanto da água adsorvida quanto dos grupos silanóis, Si-OH, uma banda em cerca de 1703 cm^{-1} , que pode ser referente ao estiramento da ligação O-H da água

adsorvida na superfície da amostra, uma banda por volta de 1055 cm^{-1} , que pode ser relacionada às vibrações dos grupos siloxanos (Si–O–Si), uma banda em 1230 cm^{-1} , atribuída ao estiramento de Si–O, bem como a banda situada em 943 cm^{-1} , que pode ser decorrente da vibração Si–OH dos grupos silanóis presentes no material e por fim, a banda em 796 cm^{-1} , referente aos estiramentos assimétricos da ligação Si–O, típica de sílica condensada, responsável por formar a superfície deste material poroso (CARVALHO et al., 2015).

No espectro observado para a amostra não calcinada, verificam-se duas bandas de transmitância referentes à presença do direcionador orgânico em aproximadamente 2933 cm^{-1} , que são atribuídas aos estiramentos das ligações C–H dos grupos CH_2 e CH_3 nas espécies de CTMA^+ (ROIK; BELYAKOVA, 2013) e outras duas na faixa de $1494 - 1355\text{ cm}^{-1}$, referente à deformação assimétrica do grupo metil na espécie $\text{CH}_3\text{--N}^+$. Essas bandas não estão presentes no espectro do material calcinado, o que pode ser atribuído à remoção do direcionador após o processo de calcinação.

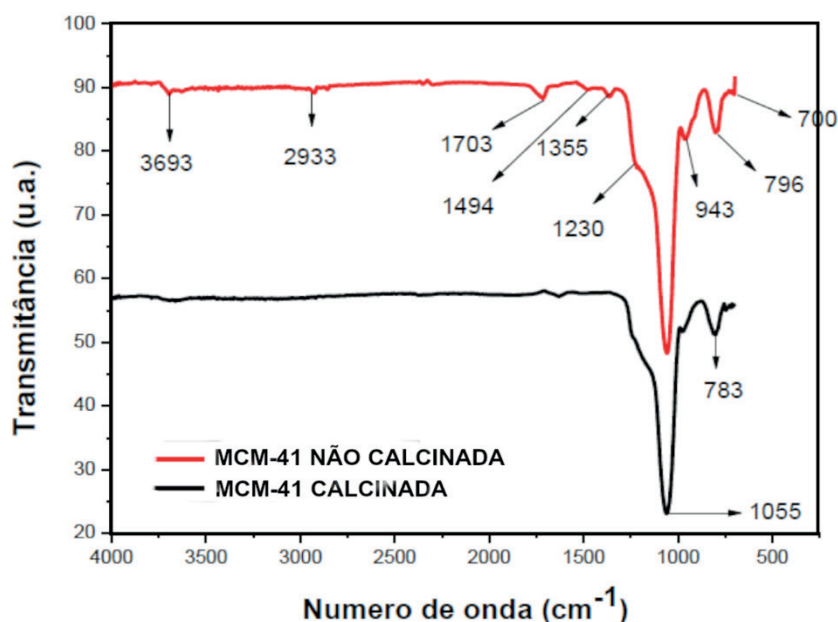


Figura 3. FTIR das amostras de MCM-41 calcinadas e não calcinadas.

3.3 Adsorção/Dessorção de Nitrogênio

A Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K do material mesoporoso MCM-41 calcinado, está mostrado na Figura 4.

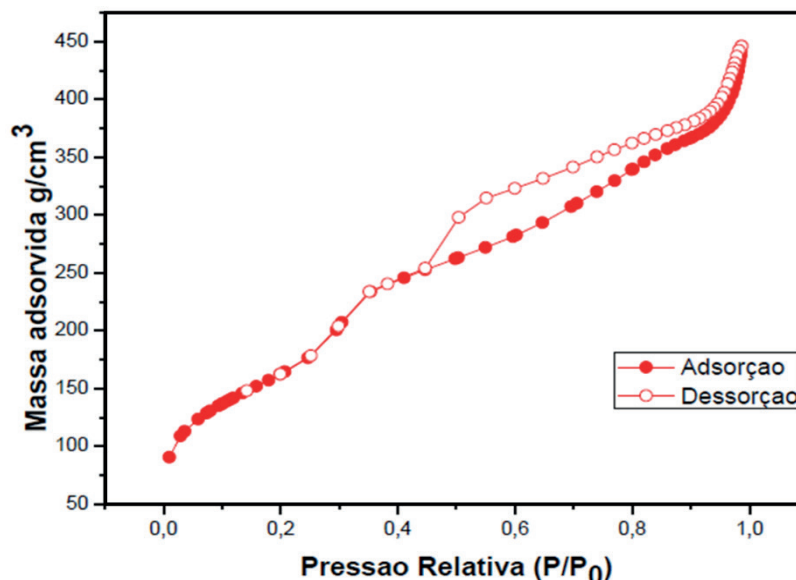


Figura 4. Isotherma de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K da amostra calcinada de MCM-41.

A análise do resultado revelou que a amostra MCM-41 calcinada apresenta isoterma do tipo IV, característica de materiais mesoporosos, segundo a classificação da IUPAC (SING et al., 1985). Observa-se que a isoterma aponta para a presença de histerese do tipo H3, típica de mesoporosos em forma cônica ou de cunha (CASTRO, 2009). O aumento rápido da quantidade de N_2 adsorvida é observado sobre uma pequena faixa de pressão relativa ($0,3 < P/P_0 < 0,4$), devido à condensação capilar deste gás no interior dos mesoporos, o que pode estar relacionado a uma distribuição de tamanho de poros uniforme e elevada ordem estrutural (TEYMOURI et al., 2013).

As propriedades texturais do suporte mesoporoso MCM-41 calcinado estão descritas na Tabela 1.

Amostra	A_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_p ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	D_p (nm)
MCM-41	608	0,66	4,4

A_{BET} = área específica; V_p = volume médio de poros; D_p = diâmetro médio de poros.

Tabela 1. Propriedades texturais da amostra MCM-41 calcinada.

3.4 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

Os resultados da espectroscopia fotoeletrônica de raios X estão mostrados na Figura 5. Os espectros confirmam a presença dos metais incorporados à superfície dos suportes, indicando a efetividade do método de impregnação.

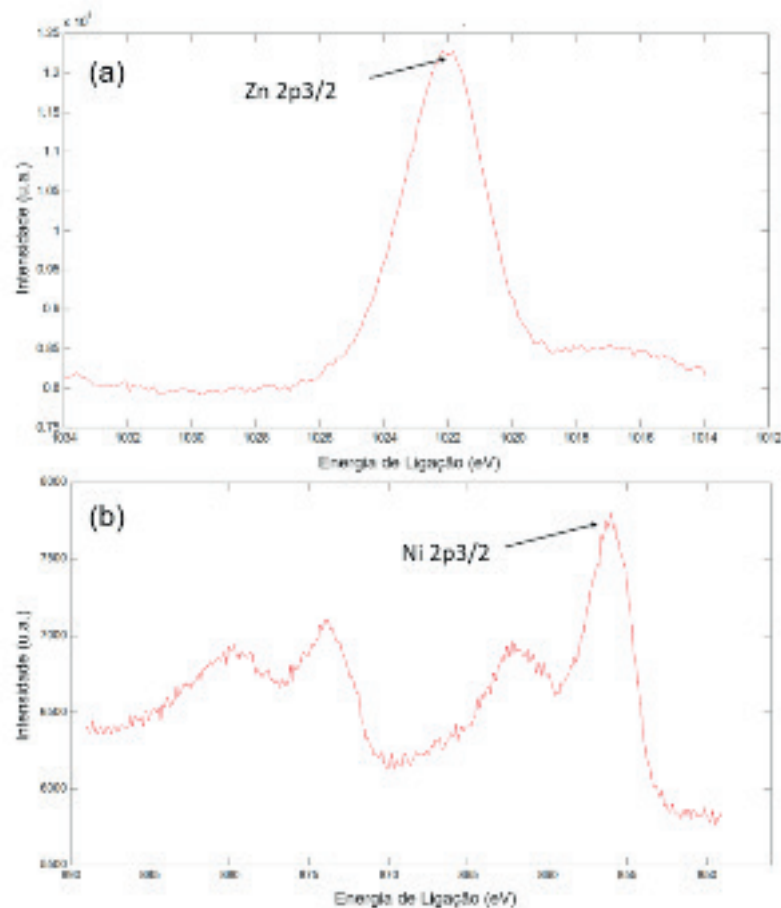


Figura 5. Espectros de XPS para amostras (a) 5%NiMCM-41 e (b) 5%ZnMCM-41.

3.5 Estudo de Equilíbrio de Adsorção

Analisando-se a Figura 6 e a Tabela 2, nota-se que os dados experimentais de adsorção para a amostra MCM-41 calcinada adequaram-se melhor ao modelo matemático de Freundlich, com maior coeficiente de correlação ($R^2 = 0,974$). Além disso, o valor de n compreendido entre 1 e 10 ($n = 1,24$) indica que o sistema de adsorção é favorável.

Para a adsorção de compostos de enxofre pelos adsorventes 5%ZnMCM-41 e 5%NiMCM-41, nas concentrações estudadas, o modelo de monocamada de Langmuir foi capaz de proporcionar um melhor ajuste aos dados experimentais, com R^2 de 0,990 e 0,918, respectivamente, em relação ao modelo de Freundlich, com R^2 de 0,934 e 0,694, respectivamente. O melhor ajuste aos modelos de equilíbrio de adsorção pelos materiais modificados com íons metálicos frente ao suporte não modificado sugere que a impregnação com metais de transição ofereceu sítios ativos entre os adsorventes e os compostos de enxofre (Tang et al., 2011). Entre os adsorventes avaliados, o 5%ZnMCM-41 obteve a maior capacidade de adsorção máxima, $q_m = 6,82$ mg de adsorbato/g de adsorvente.

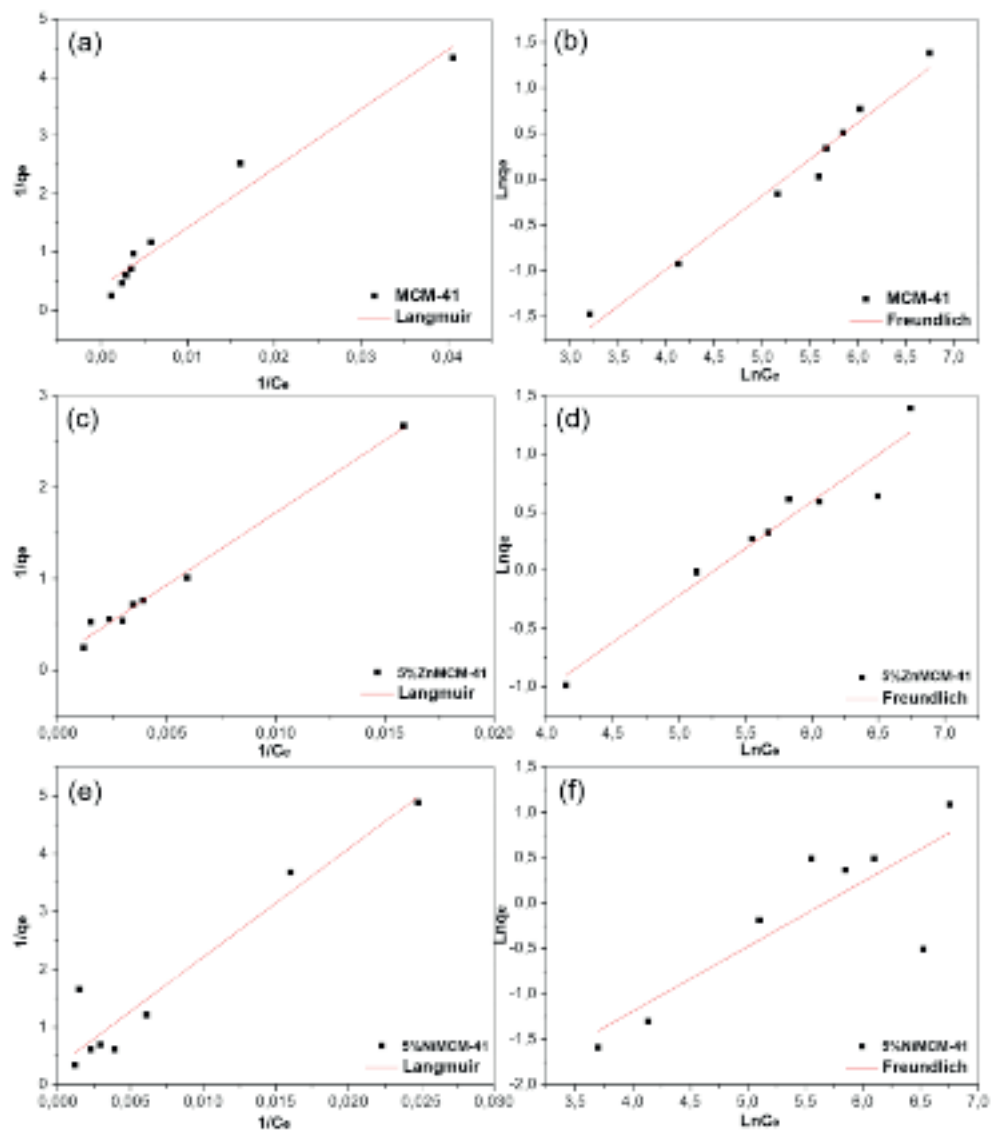


Figura 6. Isothermas de adsorção dos materiais avaliados ajustadas aos modelos linearizados de Langmuir e Freundlich.

Amostra	Langmuir			Freundlich		
	K_L (L/mg)	q_m (mg/g)	R^2	K_F	n	R^2
MCM-41	0,004	2,24	0,966	0,015	1,24	0,974
5%ZnMCM-41	0,001	6,82	0,990	0,014	1,24	0,934
5%NiMCM-41	0,002	2,98	0,918	0,017	1,40	0,694

Tabela 2. Parâmetros de equilíbrio das isothermas de Langmuir e Freundlich para os adsorventes estudados.

4 | CONCLUSÕES

Os difratogramas de raios X mostraram que as peneiras moleculares MCM-41 não sofreram colapso após modificação com metais de transição, além disso as análises

de XPS confirmaram a presença de íons Zn^{2+} e Ni^{2+} , o que é um indicativo de que o método de impregnação foi eficiente. Os materiais 5%ZnMCM-41 e 5%NiMCM-41 adequaram-se melhor ao modelo de monocamada de Langmuir, o que sugere que o processo de adsorção ocorre preferencialmente por quimissorção, como esperado. A maior capacidade adsortiva máxima foi obtida pela amostra 5%ZnMCM-41, sendo cerca de 3 vezes maior em relação a MCM-41 sem metal.

5 | AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES pela concessão de bolsas de pós-graduação, ao Laboratório de Tecnologias Energéticas da UFRN (LTEN), onde foi realizado o procedimento de bancada, ao professor Dr. Enrique Rodriguez-Castellon, da Universidade de Málaga/ES, pela realização de análises de XPS, ao Laboratório de Peneiras Moleculares da UFRN (Labpemol), pelas análises de DRX, e à Refinaria Potiguar Clara Camarão (RPCC), pela parceria e fornecimento de amostras.

REFERÊNCIAS

BARROS, J. M. F. **Síntese e caracterização do material nanoestruturado MCM-41 contendo terras raras**. 2005. 109f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, Brasil, 2005.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Relatório de acompanhamento e avaliação do PROCONVE/PROMOT**. Brasília: MMA, 2014.

CARVALHO, L. S., et al. Low-cost mesoporous adsorbents amines-impregnated for CO₂ capture. **Adsorption**, v. 21, p. 597-609, 2015.

CASTRO, K. K. V. **Síntese, caracterização e aplicação do MCM-41 e AIMCM-41 na pirólise do resíduo atmosférico de petróleo**. 2009. 142f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, Brasil, 2009.

GOMES, K. K. P. **Síntese e caracterização de aluminofosfato impregnado com molibdênio/zinco visando a dessulfurização por adsorção**. 2011. 124f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, Brasil, 2011.

HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. J., et al. Desulfurization of Transportation Fuels by π -Complexation Sorbents: Cu(I)-, Ni(II)-, and Zn(II)- zeolites. **Applied Catalysis. B: Environmental**, v. 56, p. 111-126, mar. 2005.

KIM, J. H. et al. Ultra-deep desulfurization and denitrogenation of diesel fuel by selective adsorption over three different adsorbents: A study on adsorptive selectivity and mechanism. **Catalysis Today**, v. 111, p. 74-83, jan. 2006.

MODY, H. M., et al. A simple room temperature synthesis of MCM-41 with enhanced thermal and hydrothermal stability. **Journal of Porous Materials**, v. 15, p. 571-579, 2008.

ROIK, N. V.; BELYAKOVA, L. A. Sol– gel synthesis of MCM-41 silicas and selective vapor-phase modification of their surface. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 207, p. 194-202, 2013.

SALES, R. V. et al. **Petro & Química**, v. 356, p. 43 – 47, 2014.

SALES, R. V. Dissertação (Mestrado em química). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

SENTORUN-SHALABY, C., et al. Mesoporous-molecular-sieve-supported nickel sorbents for adsorptive desulfurization of commercial ultra-low-sulfur diesel fuel. **Applied catalysis B: Environmental**, v. 101, p. 718-726, 2011.

SING, K.S.W. et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure & Appl. Chem.**, v. 57, p. 603-619, jan. 1985.

TANG, H. et al. Improvement in diesel desulfurization capacity by equilibrium isotherms analysis. **Separation and Purification Technology**, v. 78, p. 352-356, 2011.

TEYMOURI, M. et al. Adsorptive desulfurization of low sulfur diesel using palladium containing mesoporous silica synthesized via a novel in-situ approach. **Fuel Processing Technology**, v. 116, p. 257-264, 2013.

ZHOU, A.; MA, X.; SONG, C. Effects of oxidative modification of carbon surface on the adsorption of sulfur compounds in diesel fuel. **Applied Catalysis B: Environmental** v. 87, p. 190-199, 2009.

Agência Brasileira do ISBN
ISBN 978-85-7247-195-4

