



UNIVERSIDADE SALVADOR - UNIFACS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA E ARQUITETURA
MESTRADO EM REGULAÇÃO DA INDÚSTRIA DE ENERGIA

ALLISON GONÇALVES SILVA

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DE n-PARAFINAS EM
MATERIAIS MICROPOROSOS UTILIZANDO LEITO FIXO**

Salvador
2008

ALLISON GONÇALVES SILVA

**ESTUDO DA ADSORÇÃO DE n-PARAFINAS EM
MATERIAIS MICROPOROSOS UTILIZANDO LEITO FIXO**

Dissertação apresentada a Universidade Salvador, como parte das exigências do Curso de Mestrado em Regulação da Indústria de Energia, área de concentração em Tecnologia da Energia, para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antônio Magalhães Pontes.

Salvador
2008

FICHA CATALOGRÁFICA

(Elaborada pelo Sistema de Bibliotecas da Universidade Salvador - UNIFACS)

Silva, Allison Gonçalves

Estudo da adsorção de n-parafinas em materiais microporosos utilizando leito fixo / Allison Gonçalves Silva. – Salvador, 2008.

153 f.

Dissertação (mestrado) - Universidade Salvador – UNIFACS. Mestrado em Regulação da Indústria de Energia, 2008.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antônio Magalhães Pontes.

1. Energia. 2. Adsorção. 3. Porosidade. I. Pontes, Luiz Antonio Magalhães, orient. II. Título.

CDD: 661

TERMO DE APROVAÇÃO

ALLISON GONÇALVES SILVA

ESTUDO DA ADSORÇÃO DE n-PARAFINAS EM MATERIAIS MICROPOROSOS UTILIZANDO LEITO FIXO

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Regulação da Indústria de Energia, área de concentração Tecnologia da Energia, Universidade Salvador – UNIFACS, pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. Luiz Antônio Magalhães Pontes – Orientador _____
Universidade Salvador – UNIFACS

Prof. Dr^a. Heloysa Martins Carvalho Andrade – Examinadora _____
Universidade Federal da Bahia – UFBA.

Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira– Examinador _____
Universidade Salvador – UNIFACS.

Prof. Dr^a. Elba Gomes dos Santos – Examinadora _____
Centro Federal de Tecnologia e Educação – CEFET-BA

Salvador, 18 de março de 2008.

Dedico este trabalho a DEUS, a ele devo a força nas horas mais difíceis. Aos meus pais Francisco Gonçalves e Maria Esmeralda e os meus irmãos Anderson e Ana Carolina o que tenho de mais precioso, por tudo que eles representam em minha vida, traduzido na forma do mais puro amor, carinho e afeto. Em especial este trabalho é dedicado ao grande amor da minha vida, hoje e sempre, a minha amada Yakine Santana Lima (Kine), por tudo aquilo que passamos, convivemos e principalmente, compartilhamos, pelo carinho e cumplicidade em todas as horas.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer inicialmente a Deus pelos momentos de iluminação, proteção, força e principalmente coragem.

A minha mãe Maria Esmeralda e meu Pai Francisco Gonçalves por todo carinho, amor e dedicação.

Ao meu irmão Anderson Gonçalves (Tinho) e Ana Carolina (Carol) pela ajuda, conselho e principalmente a companhia, mesmo distantes.

Ao meu amor e encantadora Yakine Santana Lima (Kine) pela compreensão, companhia, carinho e amor em todas as horas, principalmente nas horas de aflição e desespero, fatos estes que comprometiam o andamento do trabalho, a você todo agradecimento por toda a nossa vida.

Ao meu Orientador, Professor Luiz Antônio Magalhães Pontes, pela sinceridade nas nossas longas “reuniões”, orientação, apoio, confiança e amizade sempre transmitindo para mim não somente conhecimento científico, mas grandes lições de vida e de moralidade e principalmente competência com que guiaram o caminho dessa pesquisa.

Aos meus amigos da ex-república Geovani Barbosa e Eric Paranhos, pela ajuda quando cheguei a Salvador e as longas conversas e trocas de conhecimentos.

Ao prezado Professor Antônio Osimar, acima de tudo um amigo, que sempre me incentivou a caminhar com coerência, consistência e garra, sendo acima de tudo um companheiro me ajudando de forma imprescindível para a realização da pesquisa, como também pelos momentos de descontração.

Ao Professor Leonardo Teixeira pela consistência nos conhecimentos transmitidos e principalmente pela confiança depositada.

Aos alunos Rodrigo Lima e Teddy, grandes amigos e principalmente companheiro nas horas difíceis, sempre transmitindo força e persistência no término do nosso trabalho.

A todos os alunos do Laboratório de catálise e meio ambiente da UNIFACS: Érica, Aíla, Maisa, Ronaldo, Amon, Petrus, Layne, Luciana que contribuíram de forma direta na realização deste trabalho.

A Professora Luciene Carvalho pelos conselhos e experiência de vida.

Ao amigo Moyses, grande companheiro de laboratório.

Ao grande amigo Paulo Henrique que nunca mediu esforços em ajudar, sempre aconselhando e transmitindo conhecimento e amizade.

A Gil, grande amiga e que sempre me apoiou nos melhores e piores momentos.

A Ednaldo, Fábio Argolo, Olivalter, Ingrid, Filipe novos amigos na empreitada da ciência, sempre com irreverência e descontração.

Aos mestres Ivon e Fábio Alan, grande amigos que sempre contribuíram com minha formação acadêmica, com conselhos e principalmente com seus conhecimentos.

Ao laboratório de catálise e material da Universidade Federal da Bahia, em nome da Professora Heloysa Martins Carvalho Andrade e Professor Artur Mascarenhas, pelas análises texturais dos adsorventes.

A Universidade Federal do Rio Grande do Norte em nome do Professor Antônio Araújo por algumas análises realizadas.

Ao grande amigo Felipe Chagas que mesmo na distância contribui de forma incondicional, sempre transmitindo segurança em seus conselhos.

A professora Elba Gomes que com sua paciência ajudou-me nos experimentos.

Ao professor Iran Santos pelos conhecimentos transmitidos em cromatografia.

A todos os alunos do laboratório de processos da UNIFACS: Aline, Rodrigo, Ângelo, Isaac.

A Professora Maritza pela orientação durante a síntese do adsorvente.

À Agência Nacional do Petróleo – ANP pelo apoio financeiro, através do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás Natural – PRH23-ANP/MME/MCT e ao Professor Eledir Sobrinho coordenador do programa.

RESUMO

O petróleo do Recôncavo Baiano possui características peculiares devido ao seu alto teor de parafinas. O óleo produzido é processado na Refinaria Landolfo Alves – RLAM. O n-dodecano é um precursor na produção do LAB - Linear Alquilbenzeno, que é o principal componente para fabricação de detergentes biodegradáveis. Esta n-parafina é obtida de uma corrente de refino, em fase vapor na faixa do querosene, através de um processo industrial de recuperação denominado de IsoSiv que utiliza como adsorvente a zeólita 5A. Neste trabalho é apresentado um estudo da adsorção de n-parafinas analisando curvas de ruptura utilizando como material adsorvente uma zeólita 5A comercial e um material microporoso – ALPO₄ 17 - preparado em laboratório. O ALPO₄ 17 pode ser um substituto mais seletivo que a zeólita 5A nesta separação. Foi montado um aparato experimental para realização de testes de adsorção em uma coluna de leito fixo. Através de um planejamento experimental do tipo fatorial 2³ mais configuração estrela e realização de três experimentos no ponto central foi possível obter um estudo da influência dos fatores de entrada: concentração na faixa de 3,17 a 37 % n-dodecano (m/m), vazão de 0,14 a 6,87 mL/min⁻¹ e temperatura de 233 a 317 °C, sobre a variável resposta capacidade de adsorção (g/100g) relativa a 5A. Algumas propriedades físicas e texturais (difração de raios-X, área específica e diâmetro médio de poros) dos adsorventes foram obtidas e relacionadas com dados da literatura. Os dados experimentais mostraram que, dentre as variáveis de entrada estudadas, a temperatura e a concentração apresentaram efeitos significativos nos valores de capacidade de adsorção. Os valores de capacidade calculados para a zeólita 5A encontram-se na faixa de 4 a 8 g/100g. A comparação das capacidades de adsorção de n-dodecano sobre a zeólita 5A e sobre o ALPO₄-17 foi feita nas condições de 15 % (m/m) de n-dodecano, 1mL.min⁻¹ de vazão e temperatura de 300°C. Através do teste de adsorção de n-dodecano em ALPO₄-17, verificou-se que, a capacidade máxima adsorvida foi de 4,3g/100g, sendo a mesma obtida para a zeólita 5A. Também foram realizados testes em sistemas bicomponentes das misturas C₁₀-C₁₁ e C₁₂-C₁₃, nas seguintes condições: concentração de 15 % (m/m), vazão de 1mL.min⁻¹, variando a temperatura de operação de 250 °C e 300 °C. Verificou-se uma maior seletividade por compostos de maior cadeia carbônica.

Palavras Chaves: Adsorção. Zeólita 5A. N-parafinas. Leito fixo. Curvas de ruptura. Capacidade de adsorção. Planejamento experimental. ALPO₄-17.

ABSTRACT

The oil produced in the fields of the Bahia State – Brazil, has peculiar characteristics due to its high paraffin content. The produced oil is processed in the Landulfo Alves Refinery –RLAM. The n-dodecane is a precursor in the production of the LAB - Linear Alquilbenzene, that is the main component for manufacture of biodegradable detergents. This n-paraffin is gotten of a refining chain, in vapor phase in the kerosene band, through an industrial recovery process called IsoSiv that it uses as adsorbent the 5A zeolite. In this work a study of the adsorption of n-paraffins is presented analyzing rupture curves using as adsorbent material the commercial 5A zeolites and a microporous material – $ALPO_4$ 17 - prepared in laboratory. $ALPO_4$ 17 can be a substitute more selective than the 5A zeolite in this separation. An experimental apparatus was mounted for the accomplishment of adsorption tests in a fixed bed column. Through an experimental design of factorial type 2^3 plus star configuration and accomplishment of three experiments in the central point, was possible to get a more including study of the entrance factors influence: concentration in the band of 3,17 to 37% n-dodecane (m/m), flow rate of 0,14 to 6,87 mL.min⁻¹ and the temperature of 233 to 317 °C, on the reply variable adsorption capacity (g/100g) relative 5A zeolite. Some physical and textural properties (diffraction of X-rays, specific area and mean pores diameter) of the adsorbents had been gotten and related with data of the literature. The experimental data illustrated that, amongst the studied entrance variables, the temperature and the concentration had presented significant effect in the values of adsorption capacity. The capacity values calculated for the 5A zeolite are in the band of 4 the 8 g/100g. The comparison of the capacities of adsorption of n-dodecane on the 5A zeolite and on the $ALPO_4$ -17 was made in the conditions of 15 % (m/m) of n-dodecane, 1mL.min⁻¹ of flow rate and temperature of 300°C. Through the adsorption test of n-dodecane in $ALPO_4$ -17 it was verified that the adsorbed maximum capacity was of 4,3g/100g. It also were realized tests in bicomponent systems of the mixtures C_{10} - C_{11} and C_{12} - C_{13} , in the following conditions: concentration of 15 % (m/m), flow rate of 1mL.min⁻¹, varying the operating temperature of 250 to 300°C. It was verified a greater adsorbent selectivity for composites of bigger carbonic chain.

Keywords: adsorption. 5A zeolite. N-paraffins. Fixed bed. Breakthrough curves. Adsorption capacity. Experimental design; $ALPO_4$ -17.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Adsorção de um gás sobre a superfície de um sólido.....	24
Figura 2. Adsorção Física – atração entre as moléculas de uma superfície sólida de um fluido	26
Figura 3 - Ilustração do processo de adsorção	27
Figura 4 - Típica forma de uma isoterma do tipo I.....	33
Figura 5 - Tipos de Isotermas de adsorção.....	34
Figura 6 - Diagrama mostrando as três principais resistências à transferência de massa.....	36
Figura 7 - Mecanismos de difusão no macroporo: a) Difusão molecular; b)	37
Figura 8 - A permanente descoberta de novas estruturas zeolíticas.....	40
Figura 9 - As cavidades das zeólitas SOD, LTA e FAU	41
Figura 10 - a) Estrutura zeolítica com o cátion de compensação Na^+ ; b) Cátion de compensação Ca^{2+}	42
Figura 11 - Processo cíclico em batelada adaptado.....	45
Figura 12 - Processo Contínuo em contracorrente.....	46
Figura 13 - Esquema de operação dos processos Sorbex.....	47
Figura 14 - Representação do comportamento de adsorção em uma coluna de leito fixo	52
Figura 15 - Curva de Ruptura com o tempo estequiométrico (t_e) e o tempo de ruptura (t').....	53
Figura 16– Sistema utilizado para calcinação do ALPO_4 -17	57
Figura 17 - Aparato experimental de adsorção em leito fixo	62
Figura 18 - Metodologia adotada para a adsorção e obtenção das curvas de ruptura.....	68
Figura 19 - Micrografia de Varredura para o adsorvente na forma de <i>pellet</i> com ampliação de 70 vezes.....	73
Figura 20 - Micrografia de Varredura para o adsorvente na forma de <i>pellet</i> com ampliação de 2000 vezes.....	73
Figura 21 - Difratograma da zeólita 5A comercial e do padrão cristalográfico .	74
Figura 22 - Distribuição granulométrica do adsorvente (comprimento).....	75

Figura 23 - Distribuição granulométrica do adsorvente (diâmetro).....	75
Figura 24 - Difratoograma do ALPO ₄ -17, comparação dos resultados com o banco de dados do <i>International Zeolite Association</i> (2007).....	78
Figura 25 - Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ para o ALPO ₄ -17	79
Figura 26 - Experimentos realizados sob as mesmas condições experimentais.	83
Figura 27 - Influência da temperatura na adsorção de n-dodecano/ciclohexano com vazão de 1 mL.min ⁻¹ e concentração de entrada de 30%.....	84
Figura 28 - Influência da temperatura na adsorção de n-dodecano/ciclohexano com vazão de 5 mL.min ⁻¹ e concentração de entrada de 30%.....	84
Figura 29 - Influência da temperatura na adsorção de n-dodecano/ciclohexano com vazão de 1 mL.min ⁻¹ e concentração de entrada de 10%.....	85
Figura 30 - Influência da vazão na adsorção de n-dodecano/ciclohexano com temperatura de 300°C e concentração de entrada de 30%.....	86
Figura 31 - Influência da vazão na adsorção de n-dodecano/ciclohexano com temperatura de 300°C e concentração de entrada de 10%.....	86
Figura 32 - Influência da vazão na adsorção de n-dodecano/ciclohexano com temperatura de 250°C e concentração de entrada de 10%.....	87
Figura 33 - Influência da concentração na adsorção de n-dodecano/ciclohexano com temperatura de 250°C e vazão de 1 mL.min ⁻¹	88
Figura 34 - Influência da concentração na adsorção de n-dodecano/ciclohexano com temperatura de 300°C e vazão de 1 mL.min ⁻¹	88
Figura 35 - Influência da concentração na adsorção de n-dodecano/ciclohexano com temperatura de 275°C e vazão de 3 mL.min ⁻¹	89
Figura 36 - Relação entre as respostas previstas pelo modelo e as observadas	91
Figura 37 - Efeito da temperatura de operação e da concentração de entrada sobre capacidade de adsorção (g/100g)	92
Figura 38 - Efeito da vazão de operação e da concentração de entrada sobre capacidade de adsorção (g/100g)	93
Figura 39 - Efeito da vazão de operação e da temperatura sobre capacidade de adsorção (g/100g)	93

Figura 40 - Adsorção da mistura bicomponente C ₁₀ -C ₁₁ nas condições de temperatura de 250°C, vazão de 1mL.min ⁻¹ e C ₀ de 15% (m/m).....	96
Figura 42 - Adsorção da mistura bicomponente C ₁₀ -C ₁₁ nas condições de temperatura de 300°C, vazão de 1mL.min ⁻¹ e C ₀ de 15% (m/m).....	97
Figura 43 - Adsorção da mistura bicomponente C ₁₂ -C ₁₃ nas condições de temperatura de 250°C, vazão de 1mL.min ⁻¹ e C ₀ de 15% (m/m).....	97
Figura 44 - Adsorção da mistura bicomponente C ₁₂ -C ₁₃ nas condições de temperatura de 300°C, vazão de 1mL.min ⁻¹ e C ₀ de 15% (m/m).....	98
Figura 44 - Curva de ruptura para medida de adsorção de n-dodecano/ciclohexano em Zeólita 5A.....	100
Figura 45 - Curva de ruptura para medida de adsorção de n-dodecano/ciclohexano em ALPO ₄ -17.....	101

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Frações básicas de petróleo	19
Quadro 2 - Classificação da adsorção física e química.....	25
Quadro 3 - Procedimento utilizado na síntese do $ALPO_4-17$	56
Quadro 4 - Descrição dos componentes do sistema de adsorção	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores reais e os níveis estudados para o planejamento fatorial 2^3 e configuração estrela	65
Tabela 2 - Matriz do planejamento experimental.....	66
Tabela 3 - Parâmetros para medida da densidade aparente	76
Tabela 4 - Parâmetros para medida da densidade real	76
Tabela 5 - Características físicas da zeólita 5A.....	77
Tabela 6 - Resultado das análises de adsorção de nitrogênio para o adsorvente $ALPO_4-17$	79
Tabela 7 - Propriedades físicas da coluna de leito fixo para a zeólita 5A	81
Tabela 8 - Tabela ANOVA (Análise de Variância).....	90
Tabela 9 - Capacidade de adsorção das corridas experimentais.....	94
Tabela 10 – Características físicas do leito fixo utilizado para os testes com o $ALPO_4-17$	100
Tabela 11 - Dados de capacidade de adsorção de n-dodecano experimentalmente com zeólita 5A e $ALPO_4-17$, correlacionados com a literatura	101

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- A – Área da seção transversal
- C_0 – concentração inicial (% m/m)
- d_p - Diâmetro médio dos poros (Å)
- H_L – altura da coluna de leito fixo (cm)
- K – constante de equilíbrio (adimensional)
- K' – constante de Henry's
- L – comprimento do leito (cm)
- M_{ads} - Massa de adsorvente na coluna de leito fixo (g)
- M_1^0 – massa de água equivalente ao volume do picnômetro vazio (g)
- M_1^f - Massa de água posta no picnômetro após a massa de adsorvente (g)
- M_{agad} – massa de água adsorvida (g)
- M_{pv} – massa do picnômetro vazio (g)
- M_{pz} – massa do picnômetro mais a zeólita (g)
- M_{pzag} – massa do picnômetro, zeólita e água (g).
- M_s – massa do adsorvente ativado posto no picnômetro (g)
- $M_{zat.}$ – massa da zeólita ativada (g)
- M_z - Massa de zeólita (g)
- P – Pressão (atm)
- P_s – pressão de saturação do adsorvato na temperatura do sistema
- q- concentração do adsorbato na fase adsorvida (g/100g)
- q_{ads} – quantidade adsorvida (g/100g)
- q_m – cobertura da primeira monocamada
- R – constantes dos gases ($\text{atm}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$)
- T – temperatura ($^\circ\text{C}$)
- t_e – tempo estequiométrico (segundos)
- V_{agad} – volume de água adsorvida (mL)
- V_{int} – volume interpartícula (mL)
- V_{intra} – volume intrapartícula (mL)
- V_L – volume da coluna de leito fixo (mL)
- V_p – volume da partícula (mL)

V_z – volume aparente do sólido (mL)

ΔG – energia livre de Gibbs (KJ.mol^{-1})

ΔH_{ads} - calor de adsorção (KJ.mol^{-1})

ΔS – entropia ($\text{KJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

u - velocidade intersticial

ϵ_p – porosidade da partícula

ϵ_L – porosidade do leito

ρ_a - Densidade da água (g.cm^{-3})

ρ_{emp} – densidade de empacotamento (g.cm^{-3})

ϕ - diâmetro interno do leito adsorvente (cm)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	OBJETIVOS	23
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
3	REVISÃO DE LITERATURA	24
3.1	FUNDAMENTOS DE ABSORÇÃO	24
3.1.1	Equilíbrio de adsorção	28
3.1.2	Modelos de isothermas de adsorção	31
3.1.2.1	Isoterma de Freundlich	31
3.1.2.2	Isoterma de Langmuir	32
3.1.2.3	Isoterma de BET	33
3.1.2.4	Cinética de adsorção	35
3.2	ADSORVENTES	38
3.2.1	Zeólitas	39
3.2.1.1	Estrutura zeolítica	40
3.2.1.2	Zeólita do tipo A	41
3.2.1.3	Aplicações industriais das zeólitas	43
3.3	PROCESSOS INDUSTRIAIS DE SEPARAÇÃO	44
3.3.1	Separação de n-parafinas/isoparafinas	48
3.4	ADSORÇÃO EM LEITO FIXO	50
3.4.1	Cálculo da capacidade máxima adsorvida	53
4	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	55
4.1	MATERIAL ADSORVENTE	55
4.1.1	Síntese do $ALPO_4-17$	55
4.1.1.1	Materiais precursores	55

4.1.1.2	Procedimentos de síntese	56
4.1.1.3	Calcinação da amostra sintetizada	57
4.1.2	Caracterização física dos adsorventes	57
4.1.2.1	Densidade real	58
4.1.2.2	Densidade aparente	59
4.1.2.3	Diâmetro médio do pellet	59
4.1.2.4	Determinação da porosidade do adsorvente	60
4.1.2.5	Medida da área superficial e diâmetro médio de poros	60
4.1.2.6	Difração de raios-X	61
4.2	EQUIPAMENTOS PARA ADSORÇÃO EM LEITO FIXO	61
4.2.1	Matriz do planejamento experimental	64
4.2.2	Descrição do procedimento experimental utilizado para o estudo da adsorção através das curvas de ruptura	67
4.2.2.1	Preenchimento da coluna de adsorção	68
4.2.2.2	Ativação do leito adsorvente	69
4.2.2.3	Procedimento experimental para testes de adsorção de n-dodecano	69
4.2.2.4	Etapa de dessorção	70
4.2.2.5	Análise cromatográfica	71
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE	72
5.1.1	Difração de raios-X	74
5.1.2	Propriedades Físicas do adsorvente	77
5.1.3	Caracterização do ALPO₄-17	80
5.2	PROPRIEDADES E PARÂMETROS DO SISTEMA	80
5.2.1	Caracterização física do leito adsorvente	80

5.2.1.1	Porosidade do leito	81
5.2.1.2	Determinação da densidade de empacotamento	82
5.3	ADSORÇÃO DE N-DODECANO EM COLUNA DE LEITO FIXO – CURVAS DE RUPTURA	82
5.3.1	Reprodutibilidade do sistema experimental	82
5.3.2	Influência da temperatura	83
5.3.3	Efeito da vazão	85
5.3.4	Efeito da concentração	87
5.4	CAPACIDADE DE ADSORÇÃO – ANÁLISE ESTATÍSTICA	90
5.5	TESTES BICOMPONENTES DE N-PARAFINAS	96
5.6	ADSORÇÃO DE N-DODECANO/CICLOHEXANO EM $ALPO_4$ - 17	99
6	CONCLUSÃO	103
6.1	PERSPECTIVAS FUTURAS	105
	REFERÊNCIAS	106
	ANEXO A - PLANEJAMENTO E OTIMIZAÇÃO DE EXPERIMENTOS	119
	APÊNDICE A - Dados experimentais das curvas de ruptura	124
	APÊNDICE B - Diâmetro médio de poros e isoterma de adsorção e dessorção de N_2.	149
	APÊNDICE C - Distribuição granulométrica	150

1 INTRODUÇÃO

O uso do petróleo como fonte de matérias primas para diversos insumos e bens materiais, bem como para combustíveis, transformou a sociedade moderna. O processamento para separação dos vários derivados e seus diferentes usos tem exigido um esforço tecnológico constante.

Para que o potencial do petróleo seja aproveitado ao máximo, ele deve ser submetido a uma série de processos, a fim de se obter derivados, sendo a principal etapa o refino, apresentada no Quadro 1.

TEMPERATURA	FRAÇÃO
<33°C	Butanos e inferiores
33°C – 105 °C	Gasolina
105 – 158 °C	Nafta
158 - 233 °C	Querosene
233 – 427 °C	Gasóleo
> 427 °C	Resíduo

Quadro 1 - Frações básicas de petróleo

Fonte: Robinson (2006).

O principal objetivo dos processos de refino é a obtenção de uma maior quantidade de derivados com um elevado valor comercial, menor custo operacional com uma maior qualidade, minimizando ao máximo a geração de produtos de pequeno valor de mercado. As características do petróleo apresentam grande influência sobre a escolha das técnicas que serão adotadas para o seu refino e são elas que irão determinar quais serão os produtos que melhor poderão ser obtidos de um dado óleo. Basicamente, uma refinaria, quando planejada e construída, pode se destinar a dois objetivos (MARIANO, 2001):

- produtos energéticos (combustíveis e gases em geral);
- produtos não-energéticos (parafinas, lubrificantes e etc) e petroquímicos;

O primeiro objetivo constitui a maior parte dos casos, pois a demanda por combustíveis é a maior, destinando-se principalmente à obtenção de GLP, gasolina, diesel, querosene e óleo combustível, entre outros. O segundo grupo, não tão expressivo, tem o principal objetivo de maximizar a produção de frações de lubrificantes, n-parafinas e matérias-primas para a indústria petroquímica que possuem valor agregado superior, conferindo aos refinadores altas rentabilidades.

No Brasil, o seguimento de refino é formado por 13 refinarias. Dentre as principais há destaque para a Refinaria Landulfo Alves de Mataripe (RLAM).

Única refinaria da Bahia, a RLAM foi construída em 1949 e entrou em operação no ano seguinte. Sua história é vinculada à descoberta dos primeiros poços de petróleo brasileiros e, foi incorporada à Petrobras em 1953 quando esta foi criada, ocupando atualmente o segundo lugar no *ranking* de complexidade e capacidade de produção do Sistema Petrobras. Está localizada numa área de 6,4 km², no distrito de Mataripe, do município de São Francisco do Conde, na Região Metropolitana de Salvador (RLAM..., 2007). Com capacidade instalada superior a 307 mil barris/dia, contribui com a arrecadação de R\$ 750 milhões/ano de ICMS (Imposto de Circulação de Mercadorias e Serviços), produzindo 43 diferentes produtos, entre os quais: propano, propeno, iso-butano, gás de cozinha, gasolina, nafta petroquímica, querosene, querosene de aviação, parafinas, óleos combustíveis e asfaltos.

Os campos do Recôncavo Baiano produzem óleos com características peculiares, adequadas à produção de lubrificantes e parafinas (matéria prima para o pólo petroquímico). Este óleo apresenta um elevado teor de hidrocarbonetos lineares, característica única e não observada em qualquer outro petróleo extraído no país. Esta qualidade do petróleo torna a RLAM, a única refinaria brasileira a produzir n-parafinas na faixa de C₁₀-C₁₃.

Esta corrente de parafina linear obtém preços maiores que os combustíveis produzidos na mesma faixa de destilação. Na faixa do querosene, é possível separar uma corrente de n-parafinas com 10 a 13 átomos de carbono (contendo principalmente C₁₂) através da adsorção seletiva da n-parafina sobre uma peneira molecular zeolítica (zeólita 5A).

O processo de separação destas parafinas foi desenvolvido, em 1960, pela *Union Carbide* que o denominou de “IsoSiv”. Este foi o primeiro grande processo de separação usando a seletividade das peneiras moleculares (SILVA, 2000). A separação ocorre em fase vapor à temperatura de 300 °C.

No processo IsoSiv, a isoparafina e a cicloparafina não adsorvidas na peneira molecular são utilizadas para a composição do querosene de aviação (OM, 2004; TESSERAUX, 2004).

A n-parafina C₁₂, separada é utilizado como matéria-prima para obtenção do Linear Alquilbenzeno - LAB. Este material é sulfonado produzindo o Alquilbenzeno Linear Sulfonado – LAS que é precursor do tensoativo mais utilizado na formulação de detergentes biodegradáveis. A n-parafina mais pesada C₁₃₊ é utilizada em acabamentos de superfícies e na composição de lamas de perfuração para a indústria petrolífera.

A recuperação de n-parafinas de correntes de hidrocarbonetos através da adsorção seletiva na fase vapor utilizando zeólita 5A apresenta como limitação o alto consumo de energia para vaporizar e condensar as correntes de entrada e de saída. Devido à natureza do adsorvente e a temperatura do processo, a zeólita 5A sofre desativação pela formação de depósitos de compostos carbonáceos (coque), requerendo regenerações periódicas e algumas vezes a troca do adsorvente, elevando o custo do processo (MISK, 2000; BOUCHEFFA, 1997; UGUINA, 2002).

O licenciamento do Processo da *Union Carbide* foi descontinuado, na década de 90, quando a empresa foi comprada pela *Universal Oil Products* - UOP que já possuía um processo, em fase líquida de melhor rendimento e lucratividade. A RLAM tem como condição estratégica e comercial manter o processo da *Union Carbide* em funcionamento. As condições operacionais e o tipo de material adsorvente utilizado influenciam sobremaneira os resultados de capacidade de adsorção. A literatura apresenta alguns estudos sobre a separação por adsorção de n-parafinas utilizando diversas metodologias e zeólitas, principalmente a 5A. Entretanto nada foi encontrado sobre a capacidade de adsorção utilizando curvas de ruptura que representam de forma mais fidedigna as condições industriais. A Zeólita 5A vem sendo utilizada

no processo IsoSiv desde 1960 e, neste período, novos materiais foram desenvolvidos e poderiam ser utilizados com substitutos da zeólita de forma vantajosa no processo. Uma boa expectativa é o uso de materiais microporosos tipo ALPOs e SAPOs.

Este trabalho foi dividido em dez capítulos onde os sete primeiros são apresentados o estado da arte da literatura, os objetivos propostos e as metodologias de pesquisa e experimento utilizados. Em seguida são avaliados os resultados e é feita uma discussão sobre a caracterização e a capacidade de adsorção dos materiais estudados.

2 OBJETIVO GERAL

Estudo da adsorção de n-parafinas sobre zeólita 5A utilizando uma coluna de leito fixo visando verificar o desempenho deste adsorvente, em diferentes condições operacionais e compará-lo com um novo material (ALPO₄-17) no que tange a capacidade de adsorção de n-dodecano.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Caracterizar a zeólita 5A comercial e o ALPO₄-17, por diversas técnicas físico-químicas de análise, tais como: difração de raios -X, microscopia eletrônica de varredura, área superficial e diâmetro médio de poros e verificar algumas características físicas do material adsorvente como: comprimento e diâmetro médio do *pellet*, densidades real e aparente e a sua porosidade;

- Montagem no sistema experimental de adsorção para os testes de separação de n-parafinas em leito fixo;
- Caracterização física do leito adsorvente através de sua porosidade, densidade de empacotamento, volume, comprimento e diâmetro interno;
- Avaliar a influência das variáveis: temperatura, vazão de operação e concentração da fase fluida sobre a capacidade de adsorção de n-dodecano/ciclohexano em fase vapor, através da análise das curvas de ruptura, mediante um planejamento experimental 2³ mais configuração estrela e três experimentos no ponto central;
- Avaliar e realizar testes bicomponentes da mistura C₁₀-C₁₁/ciclohexano e C₁₂-C₁₃/ciclohexano, sob as mesmas condições de concentração e vazão, operando em temperaturas de 250 °C e 300 °C;
- Realizar teste de adsorção com n-dodecano, sobre ALPO₄-17 nas condições de C₀=15 % (m/m) e vazão de 1mL.min⁻¹ em uma temperatura de 300°C e comparar com os dados obtidos com a zeólita 5A comercial nas mesmas condições.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 FUNDAMENTOS DE ADSORÇÃO

Descreve-se por adsorção o fenômeno de interface no qual moléculas de uma fase fluida (gás ou líquido), aderem-se a uma superfície sólida. Esta é uma propriedade fundamental da adsorção e está relacionada diretamente a um desequilíbrio de forças superficiais existentes no sólido.

A adsorção em uma superfície é o resultado de forças de ligação formadas entre átomos, íons ou moléculas de uma fase fluida e a superfície do sólido, sendo apresentado na Figura 1.

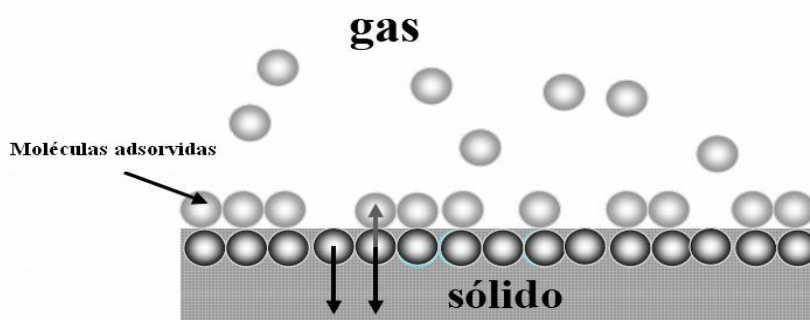


Figura 1 - Adsorção de um gás sobre a superfície de um sólido

Nota:Elaboração própria.

A adsorção é classificada de acordo com os tipos de interações que ocorrem durante o processo de atração entre o adsorvato e o adsorvente. Desta forma, podem-se distinguir dois tipos de adsorção: a adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção).

A adsorção física caracteriza-se por uma baixa interação entre o fluido e o sólido. As forças atuantes são da mesma ordem de grandeza que as forças de van Der Waals ou como interações eletrostáticas (polarização, dipolos e quadripolos), sendo utilizada nos processos de separação de compostos de misturas, por ser rápida e facilmente reversível (RUTHVEN, 1984).

De acordo com Cavalcante Jr. (1998), a contribuição de forças tipo van der Waals está sempre presente, enquanto as contribuições eletrostáticas e de interação entre as moléculas do adsorvato dependerão do sistema adsorvente/adsorvato.

A adsorção química caracteriza-se por um forte grau de interação entre as moléculas de um fluido e a superfície de um sólido, ocorrendo liberação de calor, semelhante aos valores liberados em uma reação química. A existência de uma energia de ativação, em razão da reação química, e o alto valor da entalpia, contribui para que a dessorção de uma molécula quimicamente adsorvida aconteça lentamente (PEREIRA, 1998).

No Quadro 2, são apresentadas as principais características que distinguem a fisissorção da quimissorção.

ADSORÇÃO FÍSICA	ADSORÇÃO QUÍMICA
Baixo calor de adsorção	Alto calor de adsorção
Monocamada ou multicamada	Somente monocamada
Adsorção rápida e reversível	Ativada, pode ser lenta e irreversível
Não ocorre preferencialmente transferência de elétrons	Transferência de elétrons formação de ligação entre adsorvato e a superfície do sólido.

Quadro 2 - Classificação da adsorção física e química

Fonte: Ruthven (1984).

A Figura 2, adaptada a partir de Cardoso (1987), mostra que uma partícula situada em regiões interna de um sistema condensado (sólido) encontra-se em equilíbrio, pois a resultante das forças que atuam no sistema é zero; já uma partícula da superfície está em desequilíbrio, pois existe uma resultante de forças (representada na figura como R), atuando sobre a mesma (NEVES, S.B., 2000). Esta resultante é a responsável pela interação entre as moléculas de um fluido e a superfície de um sólido, gerando uma força de atração que pode se propagar por múltiplas camadas.

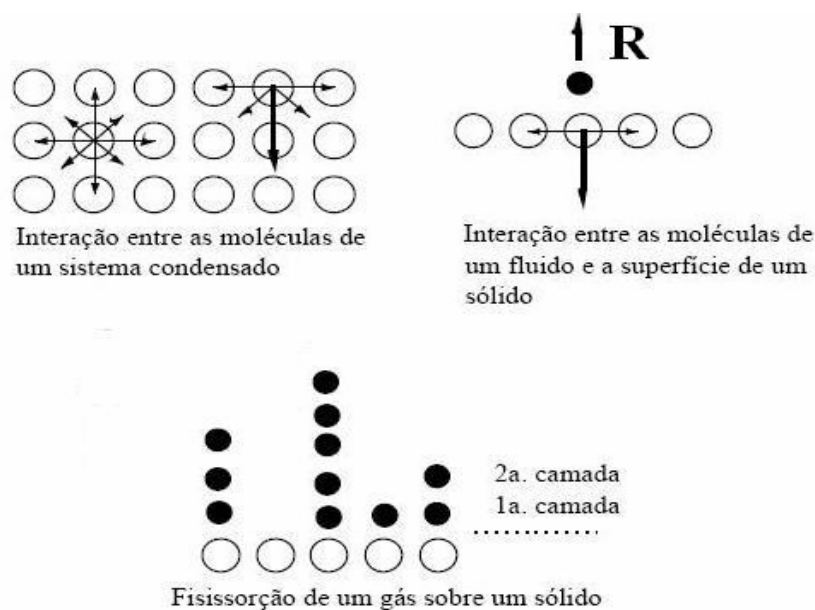


Figura 2 - Adsorção Física – atração entre as moléculas de uma superfície sólida de um fluido
Fonte: Neves, S.B. (2000).

O processo de adsorção ocorre predominantemente, quando moléculas de um fluido se concentram espontaneamente sobre uma superfície e que, de um modo geral, ocorre como um resultado de forças não balanceadas na estrutura superficial de um sólido, criando um campo de força no ambiente ao redor, que atrai as moléculas de um fluido em contato, por um tempo finito, fato este, podendo ser observado na Figura 2 (CAVALCANTE JR, 2005).

A transferência de massa entre a fase fluida e a superfície sólida, é fortemente influenciada pela estrutura tanto do meio poroso como das moléculas da fase fluida, pois a depender do tipo de adsorvente, do adsorvato, e da seletividade, a adsorção poderá ocorrer. Uma representação do processo de adsorção é apresentada na Figura 3.

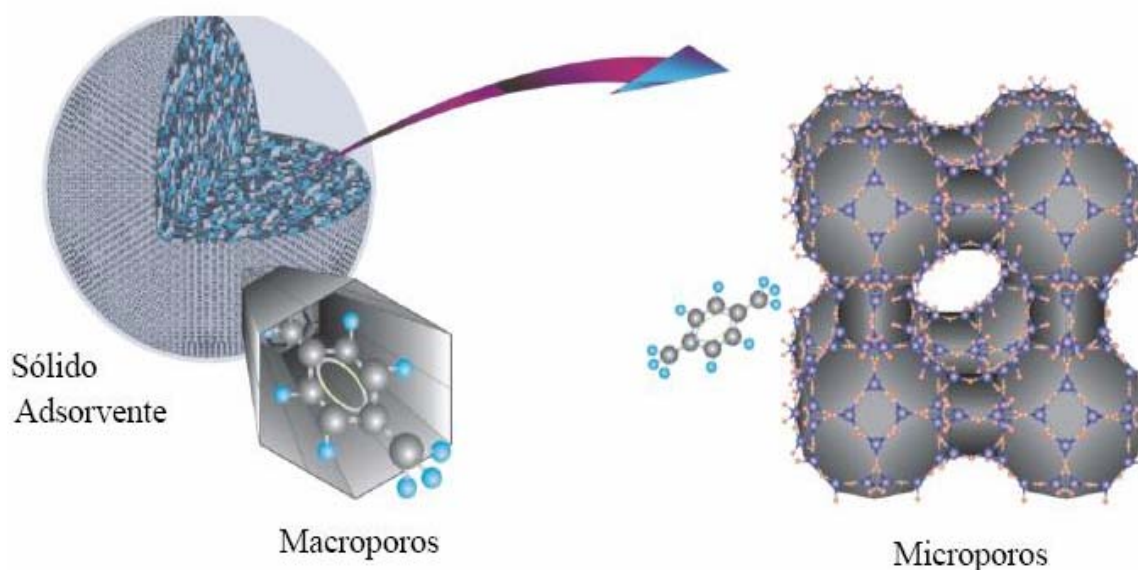


Figura 3 - Ilustração do processo de adsorção

Fonte: Schwanke, (2003).

A adsorção diminui a energia livre superficial do sistema (processo espontâneo, $\Delta G < 0$). Por outro lado, há uma diminuição do número de graus de liberdade, pois as moléculas adsorvidas só podem deslocar-se sobre a superfície, enquanto que as moléculas da fase fluida podem deslocar-se por todo o volume da fase, estando em um estado de maior desordem. Isso significa que há uma diminuição na entropia do sistema, ao passar do estado não adsorvido para o adsorvido ($\Delta S < 0$). Como $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, concluindo-se que a entalpia é negativa, $\Delta H < 0$, ou seja, a adsorção é um processo exotérmico. Portanto, de acordo com os princípios de Lê Chatelier – van't Hoff, a quantidade de fluido adsorvido diminui quando a temperatura aumenta (NEVES, S.B, 2000).

Como o processo de adsorção é exotérmico, o sistema libera calor. Este calor de adsorção pode ser estimado pela relação linear entre a entalpia e entropia de adsorção (RUTHVEN; KAUL, 1998). Esta relação foi observada no trabalho realizado por Miano (1996), que correlaciona ΔH_{ads} e ΔS_{ads} em função do número de carbono, verificando-se que quanto maior a cadeia carbônica, menor o grau de movimento da molécula e maior a atração entre o adsorvato e

a fase sólida (maior ΔH_{ads}). A entalpia de adsorção é o parâmetro que indica a intensidade da interação entre o fluido e o sólido.

3.1.1 Equilíbrio de Adsorção

Quando um fluido, com certa composição, entra em contato com um sólido adsorvente, ocorre a adsorção na superfície, de uma ou mais espécies (adsorvatos), e após um determinado tempo, o equilíbrio entre os dois meios é atingido (SCHWANKE, 2003).

No equilíbrio, a quantidade de uma dada concentração na fase fluida adsorvida por um determinado sólido, será tanto maior, quanto maior for a área da interface.

As quantidades adsorvidas de uma fase fluida por um sólido, sob condições de equilíbrio, podem ser expressas das seguintes maneiras:

- Percentagem e peso;
- Massa de fluido adsorvido por unidade de massa do sólido;
- Volume de fluido adsorvido por unidade de volume do sólido.

Os dados são reportados, geralmente, na forma de isotermas que são utilizadas para descrever a capacidade de adsorção e facilitar a avaliação da praticabilidade do processo para uma determinada aplicação, determinando o material mais apropriado e a quantidade que deve ser adotada no sistema.

Como regra geral, pode-se dizer que quanto maior for a massa molar e menor a volatilidade do gás, mais fácil será sua adsorção em um dado sólido. Como a influência da volatilidade é grande (pressão de vapor do gás puro liquefeito) busca-se exprimir a concentração do gás adsorvido pela razão entre sua pressão parcial e sua pressão de vapor de saturação, como é possível verificar nas isotermas de adsorção (COIMBRA, 1960).

Os experimentos são realizados em temperaturas constantes e o resultado obtido é na forma de um gráfico com os valores das concentrações

da fase fluida variando em função da concentração de adsorvato presente na fase adsorvente.

As isotermas de adsorção são obtidas experimentalmente por vários métodos, dentre eles (CAVALCANTE JR., 2005):

- *Método Gravimétrico*: consiste na medida direta do peso de um gás sendo adsorvido por uma quantidade conhecida do adsorvente. Este processo necessita de balanças de precisão e controle adequado da concentração da fase fluida, contendo o adsorvato a ser adsorvido;
- *Método Cromatográfico*: determinação do tempo médio de retenção do adsorvato (com concentração conhecida) para uma coluna cromatográfica, contendo uma quantidade conhecida do adsorvente;
- *Método do Banho Finito (ou "batch")*: medida em fase líquida, utilizando a diferença de concentração de uma solução, contendo o adsorvato e um componente inerte, antes e depois de contactar com uma quantidade conhecida do adsorvente.
- *Método de Coluna de Comprimento Zero (ZLC)*: O método consiste em equilibrar uma amostra do adsorvente, a uma dada temperatura, com um fluxo de adsorvato a ser estudado, em baixa concentração em uma corrente contínua de gás inerte. Em certo instante $t=0$, o fluxo através do sistema é invertido para uma corrente de gás inerte puro e a queda da concentração do adsorvato no gás ao longo do tempo é acompanhada. Normalmente, acompanha-se esta queda de concentração através de um cromatógrafo a gás ou espectrômetros de massa. Este método tem sido usado para estudar diversos sistemas, tanto em fase gasosa, como em fase líquida, com resultados confiáveis (BRANDANI, 2002).

Alguns trabalhos na literatura reportam à utilização de dados de equilíbrio através de isotermas de adsorção para obter diversos parâmetros, tais como calor e capacidade de adsorção e parâmetros cinéticos.

Pal e outros (1983) estudaram o equilíbrio de adsorção de n-heptano e n-dodecano em zeólita 5A, através do método gravimétrico em temperaturas na

faixa de 200-300°C, obtendo dados de equilíbrio e verificando a capacidade de adsorção de ambos os adsorvatos. Neste estudo os autores verificaram o efeito da adsorção da mistura n-heptano/n-dodecano, observando que um maior valor da capacidade de adsorção ocorre quando se tem uma concentração de C₇ de 25%, com capacidade de n-C₁₂ à 300°C de 5g/100g.

Bilgiç e Askin (2005) obtiveram dados de equilíbrio, utilizando a CGI (cromatografia gasosa inversa) com n-heptano, ciclohexano e benzeno em zeólitas 3A, 5A e aluminas, observando parâmetros termodinâmicos verificando uma maior interação com a zeólita 5A.

Romá e outros (2005), definiram alguns parâmetros utilizando modelos estatísticos termodinâmicos. O Modelo de Adsorvatos Lineares, denominado MLA, teve sua aplicabilidade para descrever a adsorção de hidrocarbonetos de cadeias menores (etano e propano) e o Modelo Multisítios de Lagmuir (MLS) para adsorção de cadeias mais longas (n-butano, n-pentano e n-hexano) em zeólitas do tipo 5A.

Miano (1996) analisou, através de cromatografia gasosa inversa, parâmetros termodinâmicos de adsorção de C₆ a C₁₆ em zeólita 5A, obtendo as isotermas de adsorção, avaliando capacidade de adsorção em diversas temperaturas na faixa de 320-380°C, verificando a variação de ΔH_{ads} e ΔS_{ads} em função do número de carbonos.

Tumsek e Inel (2003) utilizaram a cromatografia gasosa inversa para adquirir isotermas de adsorção, obtendo dados da dinâmica de equilíbrio, parâmetros termodinâmicos e capacidade de adsorção de n-C₅ a n-C₈, utilizando como adsorventes zeólitas do tipo 3A, 4A e 5A. Observaram que ΔH , ΔG e ΔS aumentam linearmente com o aumento do número de carbonos. Markovska e outros (1999) obtiveram dados de equilíbrio para estudar a difusividade de n-parafinas em fase líquida (C₁₀-C₁₄) em zeólitas do tipo 5A, verificando o efeito de difusividade e competitividade das misturas.

Os diversos modelos matemáticos tentam descrever o equilíbrio de adsorção, em termos das composições das fases fluidas e do material adsorvente. Algumas expressões e modelos mais utilizados são descritos a seguir.

3.1.2 Modelo de isotermas de adsorção (teoria de equilíbrio)

O equilíbrio de adsorção ocorre devido ao contato entre um adsorvato e um adsorvente, a uma dada temperatura e pressão, sendo estabelecida, desta forma, uma relação de equilíbrio entre a quantidade adsorvida no sólido e a concentração ou pressão parcial do adsorvato na fase fluida. A representação destes dados de equilíbrio ocorre na forma de isotermas.

Diferentes tipos de equação têm sido aplicadas para isotermas de adsorção em microporos adsorventes, sendo a primeira, proposta por Freundlich.

3.1.2.1 Isoterma de Freundlich

Freundlich propôs que os dados de equilíbrio fossem ajustados segundo a Equação 1.

$$q = K \cdot c^{1/n} \quad (1)$$

O fator $1/n$ indica a heterogeneidade do adsorvente, ou seja, a distribuição relativa dos sítios de energia, a qual depende da natureza do processo de adsorção.

Este modelo de isoterma é normalmente útil para descrever a adsorção em superfícies altamente heterogêneas e, em muitos casos, fornece uma representação do equilíbrio de adsorção de um único componente (SOARES, 1998).

Geralmente, carvões ativados apresentam isotermas que se ajustam ao modelo de Freundlich, para casos em que a pressão do sistema é média, mas a altas pressões e baixas temperaturas não ocorre um bom ajuste (ROUQUEROL, 1999).

3.1.2.2 Isoterma de langmuir

Foi desenvolvida para adsorção de gases em superfícies sólidas. Langmuir, em 1918, considerou que o adsorvente é constituído por vários sítios ativos que podem acomodar somente uma molécula (SILVA; RODRIGUES, 1999).

Observando e analisando dados de adsorção de gases em superfícies sólidas e com considerações realizadas por Ruthven (1984), verificam-se as suposições feitas por Langmuir que são baseadas nas seguintes suposições:

- I. As moléculas são adsorvidas em um número fixo e definidos de sítios ativos;
- II. Cada adsorvato ocupa somente um sítio;
- III. Todos os sítios são energeticamente equivalentes;
- IV. Não ocorre interação entre as moléculas adsorvidas com os seus respectivos sítios vizinhos.

Pode-se expressar a quantidade adsorvida em função da concentração na fase fluida em equilíbrio, conforme o modelo de Langmuir pela Equação 2:

$$\frac{q}{q_s} = \frac{bp}{1 + bp} \quad (2)$$

De acordo com um principio básico da estatística termodinâmica, a adsorção física pode ocorrer em baixas concentrações, formando uma isoterma de forma simples e linear (BRANDANI, 2002). Esta região de linearidade é conhecida como a região da lei de Henry's e sua inclinação é a constante de proporcionalidade de Henry's, apresentada de acordo com a Equação 3:

$$k' = bqs \quad (3)$$

A Figura 4 apresenta uma isoterma do tipo I, a qual apresenta um rápido aumento de adsorvato adsorvido, à medida que se aumenta a pressão até um valor limite. Essa isoterma é conhecida como de Langmuir, e é obtida

quando ocorre adsorção apenas na monocamada. A região aproximadamente linear é conhecida como região Henry's. Esta se torna útil no sentido de estimar entalpias e entropias de adsorção a baixas concentrações (RUTHVEN; KAL, 1998; DENAYER, 1998) apresentando na forma de constante, medindo, desta maneira, a afinidade intrínseca do adsorvente com um adsorvato específico em baixas concentrações.

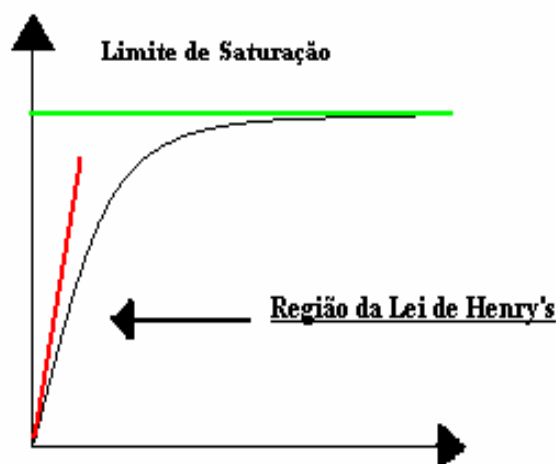


Figura 4 - Típica forma de uma isoterma do tipo I
Fonte: Brandani (2002).

A constante de Henry's depende da temperatura e, devido a lei dos gases ideais, obedece a equação de vant'T Hoff (CAVALCANTE JR., 2005), mostrando a diferença de entalpia entre o estado gasoso e o estado adsorvido (Equação 4).

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right) = \frac{\Delta H_{ads}}{RT^2} \quad (4)$$

3.1.2.3 Isoterma de B.E.T

Quando ocorre um processo de adsorção, o adsorvato ocupa sítios nas cavidades dos adsorventes, formando, de acordo com o modelo de Langmuir, uma monocamada. Desta maneira Brunauer, Emmett e Teller estenderam este modelo incluindo o fenômeno de adsorção em multicamada, similar à derivação

para camadas monomolecular, descrevendo razoavelmente calor de adsorção e volume de gás ocupado na monocamada (BRUNAUER, 1938). Classificou as isotermas de I a V como ilustra a Figura 5.

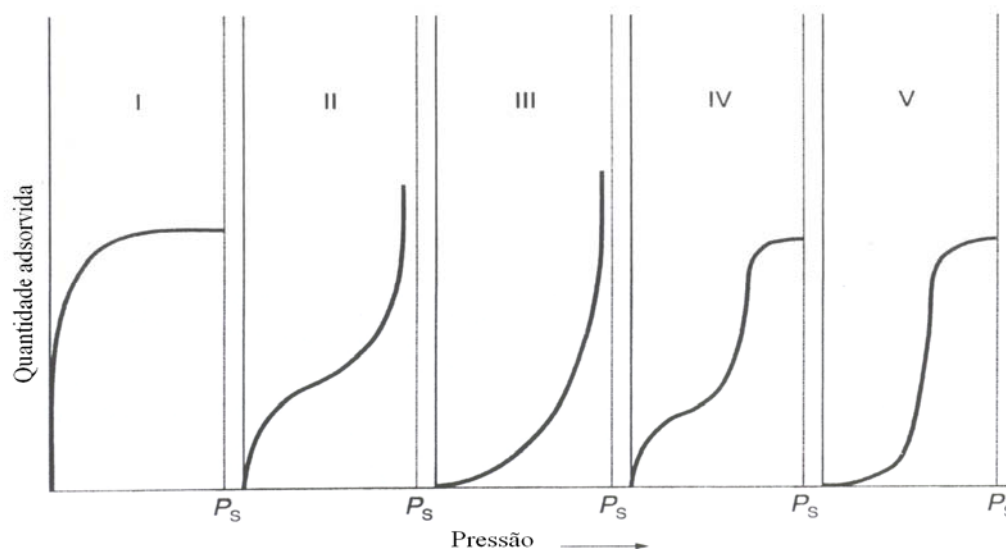


Figura 5 - Tipos de Isotermas de adsorção

Fonte: Crittenden e Thomas (1998).

O modelo B.E.T, proposto para adsorção em multicamadas (observados em adsorventes macroporosos), possui as seguintes suposições (CAVALCANTE JR., 2005):

- Cada molécula da primeira camada fornece um “sítio” para as camadas subseqüentes;
- As moléculas da segunda camada em diante, que se encontra em contato com outras moléculas, comportam-se essencialmente como líquido saturado;
- A entalpia da primeira camada é a entalpia de adsorção;
- A entalpia das camadas subseqüentes é considerada igual à própria entalpia de vaporização do adsorvato.

A Equação 5 representa o modelo B.E.T (CAVALCANTE JR., 2005):

$$\frac{q}{q_m} = \frac{b\left(\frac{p}{p_s}\right)}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right)\left(1 - \frac{p}{p_s} + \frac{bp}{p_s}\right)} \quad (5)$$

A utilização do método B.E.T é relatada por Ruthven (1984), para determinação da área específica de determinados adsorventes, utilizando o gás nitrogênio. Esta técnica é empregada para medidas da capacidade de adsorção de adsorventes microporosos, tais como zeólita Y e silicalita (RUTHVEN, 1998).

3.1.3 Cinética de Adsorção

A cinética da adsorção de um adsorvato em um sólido poroso sofre influência de um conjunto de resistências à transferência de massa em série, podendo ser compreendida em três resistências:

- Resistência no filme externo à partícula, formada pelo aparecimento de uma camada limite laminar ao redor da partícula (LIMA, 1996);
- Resistência à difusão nos macroporos;
- Resistência à difusão nos microporos.

Estes mecanismos são apresentados por Pontes e outros (2005), conforme Figura 6.

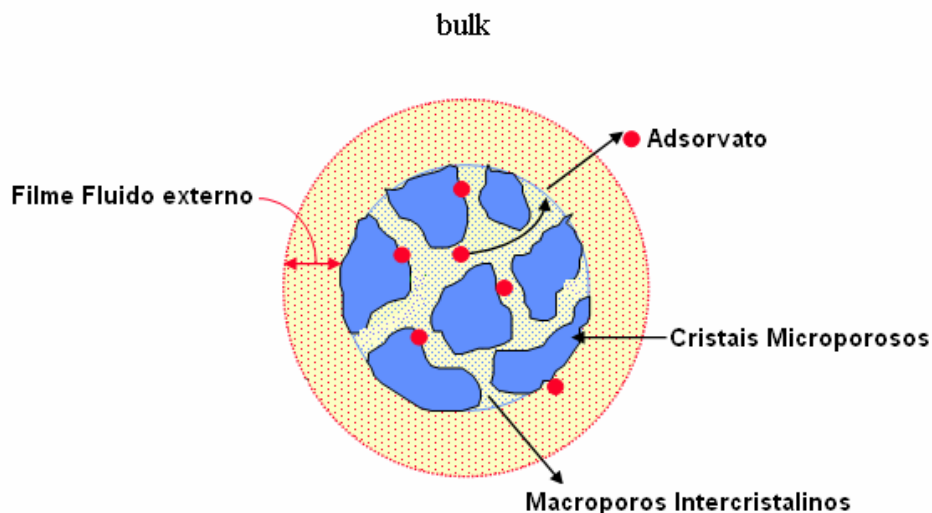


Figura 6 - Diagrama mostrando as três principais resistências à transferência de massa

Fonte: Pontes e outros (2005).

Dependendo do tipo de sistema, cada resistência atua com uma intensidade diferente, podendo ocorrer uma combinação entre as mesmas, bem como a atuação predominante de uma em relação às demais (SCHWANKE, 2003).

A resistência à transferência de massa através do filme fluido externo dependerá das condições hidrodinâmicas do sistema, afetando, desta maneira, a espessura da camada laminar que envolve a partícula do adsorvente (CAVALCANTE JR., 1999).

Na região do macroporo, o adsorvato pode difundir-se por vários mecanismos, entre os quais: difusão molecular, Knudsen, superfície e fluxo de Poiseuille, ilustrados nas Figuras 7a, 7b, 7c e 7d (CAVALCANTE JR., 2005).

A difusão molecular prevalece na presença de poros grandes. Isto se deve ao fato de o diâmetro do poro ser maior, comparado ao caminho livre médio das moléculas, exercendo, deste modo, uma resistência formada somente pela colisão entre as próprias moléculas difusionantes, Figura 7a.

Quando colisões com as paredes do adsorvente são mais freqüentes que as colisões com outras moléculas a resistência ao transporte ocorre devido às colisões com as paredes do poro, esta difusão é denominada de Knudsen (Figura 7b).

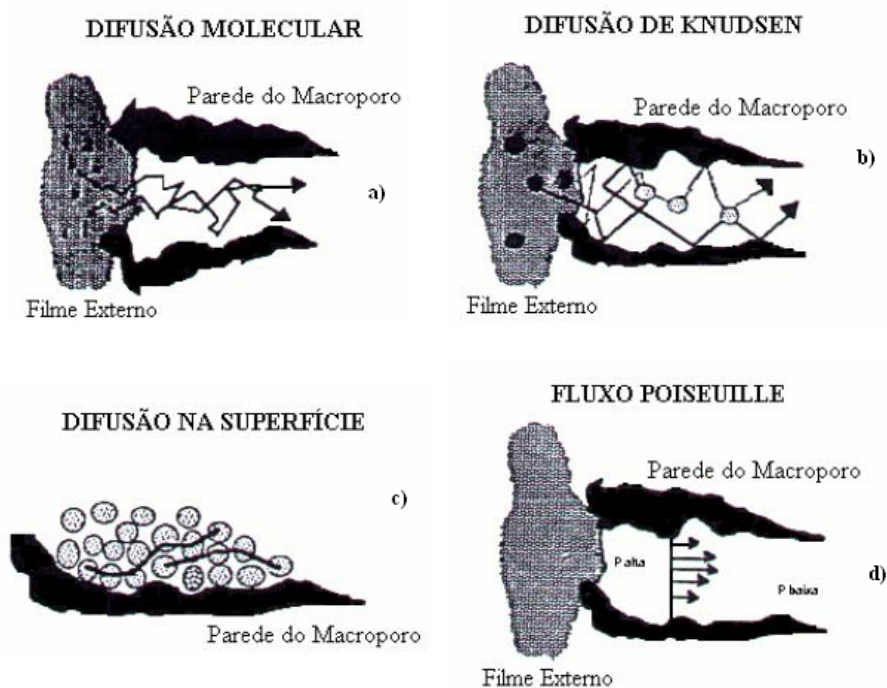


Figura 7 - Mecanismos de difusão no macroporo: a) Difusão molecular; b) Difusão de Knudsen; c) Difusão na Superfície; d) Fluxo de Poiseuille
Fonte: Ruthven (1996).

A Difusão de superfície ocorre com o transporte de moléculas através da camada adsorvida na superfície do macroporo. A Figura 7c, ilustra este fenômeno. Para sistemas gasosos é possível uma grande contribuição da difusão na superfície para o fluxo global, uma vez que, embora a mobilidade na fase adsorvida seja menor, a concentração é muito maior na fase adsorvida que no gás. Já a difusão de Poiseuille apresenta-se em poros de dimensões relativamente grandes, quando houver gradiente de pressão ao longo dos poros, podendo ocorrer um fluxo laminar significativo, contribuindo para o fluxo difusivo global, Figura 7d;

Normalmente, para sistemas em fase líquida, a difusão molecular domina o processo difusivo, enquanto, para sistemas em fase gasosa ou vapor, a difusão de Knudsen e a difusão na superfície, são geralmente mais importantes (CAVALCANTE JR., 1999).

Para adsorventes microporosos, a resistência à difusão, é na maioria dos casos, a mais importante e responsável pela seletividade de forma usualmente associada aos diversos adsorventes zeolíticos. Na região

intracristalina, as diferentes interações moleculares entre os vários adsorvatos e a estrutura do microporos, podem levar a grandes diferenças no comportamento cinético das espécies (CAVALCANTE JR., 2005).

Vavlitis (1981) em trabalho realizado para verificar a adsorção e difusão de n-pentano, n-octano e n-decano em cristais de zeólitas 5A, constatou que a difusão é controlada, principalmente, na região do microporosidade.

Silva e Rodrigues (1997) estudaram o equilíbrio e cinética, através do método gravimétrico e ZLC, a adsorção de n-hexano em *pellets* de zeólitas 5A. Verificou que o mecanismo que controla a transferência de massa é a difusão no macroporo no *pellet* e no cristal a resistência no microporo. Silva e Rodrigues (2000) estudaram o efeito do coque no equilíbrio e cinética de adsorção de n-pentano em zeólitas 5A, verificando que a difusão no *pellet* com coque nos cristais é controlada pelos microporos e no *pellet*, sem o coque, a difusividade é governada pela macroporosidade.

Diante destes trabalhos, pode-se analisar que o mecanismo de difusão de n-parafinas é governado por um conjunto de efeitos difusionantes associados à macro e microporosidade do material adsorvente.

3.2 ADSORVENTES

Adsorventes são substâncias naturais ou sintéticas que possuem estruturas microcristalinas, com superfície interna dos poros, acessível a uma combinação seletiva entre o sólido e o soluto (PERRY; CHILTON, 1982). Os adsorventes comerciais que apresentam uma porosidade alta são geralmente utilizados nos processos de separação de gases e vapores, incluindo carvão ativado, argilas, sílicas, aluminas ativadas, os aluminossilicatos, as zeólitas (BRECK, 1984).

Alguns adsorventes são utilizados em larga escala como dessecantes ou suportes catalíticos. Outros são usados em separação de gases, purificação de líquidos, controle de poluição ou proteção respiratória em máscaras.

Algumas características são necessárias, tanto para verificar o melhor adsorvente, como para averiguar sua eficiência. Os atributos mais importantes

para a escolha de um adsorvente são: capacidade, seletividade, regenerabilidade, compatibilidade e custo (GUO, 2000). Raramente um adsorvente atenderá a todos esses aspectos, simultaneamente. Para a adsorção de n-parafinas, a zeólita 5A é o material adsorvente mais utilizado.

3.2.1 Zeólitas

O termo zeólita tem origem na união das palavras gregas *zein* + *lithos*, significando “pedra que ferve”, denominado pelo mineralogista sueco Cronsted (CEJKA; BEKKUM, 2005). Ele reconheceu as zeólitas como uma nova classe de minerais que era constituída de aluminossilicato hidratados de metais alcalinos e alcalinos terrosos (SILVA, A.O.S, 1999). Em 1932, Macbain estabeleceu o termo peneira molecular para definir sólidos porosos que atuavam como peneiras em uma escala molecular (MACBAIN, 1932).

A peneira molecular não teve aplicação imediata, uma vez que não se conheciam grandes depósitos de zeólitas naturais, para serem exploradas comercialmente. Por esse motivo, em 1950, a *Division Linde* da *Union Carbide* iniciou seus estudos sobre a produção industrial de zeólitas, e, em 1956, patenteou a produção industrial da primeira zeólita sintética: a zeólita A, ou *Linde Type A* (LTA), (CARDOSO; GOMES, 2005).

A zeólita é um aluminossilicato cristalino com uma estrutura baseada em uma extensa rede tridimensional de íons de oxigênio. Situado dentro dos sítios tetraédricos formados pelo oxigênio pode estar um íon Si^{+4} ou um Al^{+3} (SILVA, A.O.S, 1999).

O arranjo estrutural formado possui canais ou espaços vazios, interconectados, que são ocupados por cátions, normalmente metais alcalinos, alcalinos terrosos, terras raras, metais de transição e prótons H^+ . Com isto, diferentes composições conferem a estes materiais diferentes propriedades e estruturas, tanto como adsorventes ou na catálise (RIBEIRO, 1995).

Dependendo do tamanho do poro, as zeólitas podem ser classificadas como sendo de poros pequenos, médios e grandes. A seguinte classificação de poros foi adotada pela IUPAC (WEITKAMP, 2000):

- Microporos < 20 Å;
- Mesoporos 20 – 500 Å;
- Macroporos > 500 Å;

3.2.1.1 Estrutura zeólítica

O grande atrativo das zeólitas consiste na variedade de estruturas cujo limite, ilustrado na Figura 8, ainda encontra-se distante de se conhecer (CARDOSO; GOMES, 2005).

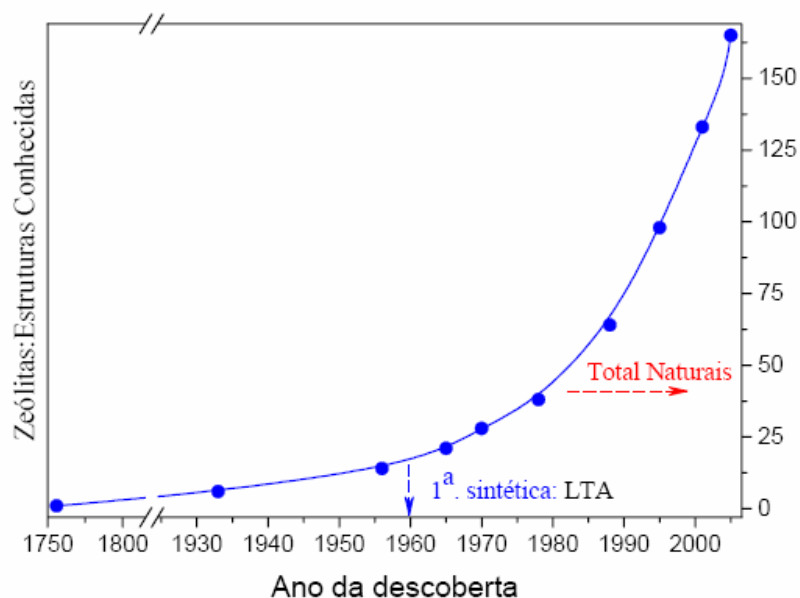


Figura 8 - A permanente descoberta de novas estruturas zeólíticas
Fonte: Meier (2001).

Algumas variáveis são importantes na diferenciação entre as diversas peneiras moleculares. Uma delas é o tamanho dos microporos existentes e sua relação com o número de átomos de oxigênio, presente na abertura da cavidade deste poro (GUINET; RIBEIRO, 2004). Outra variável que diferencia as peneiras moleculares está no formato do canal, que permite o acesso ao interior dos cristais da zeólita (CARDOSO; GOMES, 2005).

Finalmente, além dos diferentes diâmetros dos canais, outra característica física, que diferencia as zeólitas, é que algumas podem também

possuir cavidades com diferentes formatos, no interior dos seus cristais. A Figura 9 mostra o formato de algumas destas estruturas.

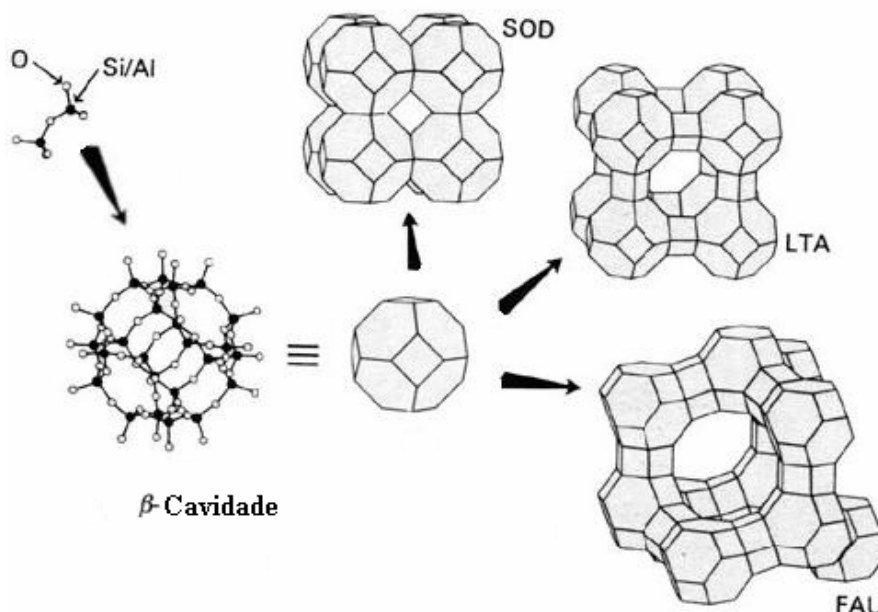


Figura 9 - As cavidades das zeólitas SOD, LTA e FAU

Fonte: Cardoso e Gomes (2005).

Desta forma, uma grande diversidade de estruturas é obtida como consequência de diferentes formas com que um dado agrupamento de átomos, denominado unidade secundária de construção (SBU), pode combinar-se entre si (GIANNETO, 1990).

3.2.1.2 Zeólita do tipo A

As zeólitas do tipo A (peneiras moleculares do tipo A), possuem fórmula estrutural definida e são caracterizadas pela presença de pequenos poros, no interior dos seus cristais. São classificadas de acordo com o diâmetro dos mesmos (Bezerra, 1992) e sua representação empírica é descrita na forma de óxido e representada por (SZOSTAK, 1998): $M_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot X SiO_2 \cdot Y H_2O$.

Onde **M** (representa) o cátion na estrutura, geralmente do grupo I e II da tabela periódica. Para um balanço estrutural da carga, **n** representa a valência

do cátion; X é igual ou maior do que dois porque Al^{3+} não ocupa sítios adjacentes do tetraedro e Y é a hidratação do composto.

A zeólita A também é denominada de 3A, 4A e 5A, dependendo do tipo de metal existente dentro da estrutura básica do aluminossilicato. Os números três, quatro e cinco representam aproximadamente a dimensão e a abertura dos poros em ângstrons.

A rede cristalina da zeólita A apresenta cargas negativas localizadas nos átomos de alumínio. Desta maneira, a estrutura deve ser compensada eletronicamente por íons positivos (Figura 10.a). A zeólita A na forma sódica (denominada de zeólita 4A) possui uma cavidade principal, contendo 12 cátions de Na^+ , atuando como compensadores de cargas. Esta cavidade é acessível por anéis de oito membros que estão parcialmente obstruídas pelos cátions Na^+ , sendo a sua abertura efetiva reduzida de cerca de 4,4 Å para 3,8 Å (RUTHVEN, 1984).

Se os cátions de Na^+ forem substituídos por Ca^{2+} o número de cátions por unidade de carga negativa presente na estrutura do cristal decresce (Figura 10.b), pois cada um destes íons bivalentes é capaz de compensar dois sítios de carga negativa (RUTHVEN, 1984).

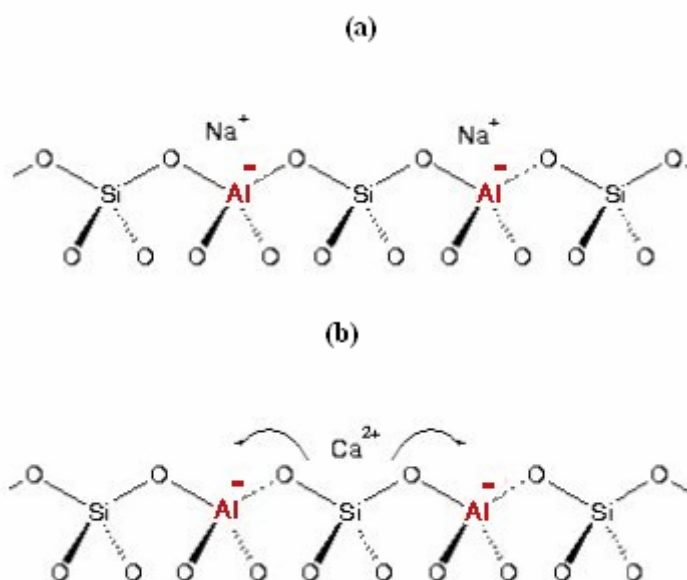


Figura 10 - a) Estrutura zeolítica com o cátion de compensação Na^+ ; b) Cátion de compensação Ca^{2+}

Fonte: Cardoso e Gomes (2005).

As zeólitas do tipo A são largamente utilizadas como adsorventes seletivos, na separação e purificação de correntes de hidrocarbonetos. A seletividade dos hidrocarbonetos, CO₂ e H₂O pela zeólita A ocorrem por diferença de tamanho molecular (diâmetro cinético), conduzindo, desta maneira, a um efeito de peneiramento molecular.

3.2.1.3 Aplicações industriais das zeólitas

As zeólitas são largamente empregadas na indústria química e petroquímica, principalmente na de adsorção e catálise heterogênea. Como exemplo tem-se:

- A conversão catalítica de inúmeros materiais de interesse industrial, tais como: tolueno, para obtenção de p-xileno a partir da zeólita HZSM-5 (HAW; MARCUS, 2003);
- Remoção de monóxido de nitrogênio por adsorção seletiva, utilizando a adsorção por variação de pressão ou o adsorção por variação de temperatura, em vários tipos de zeólitas, estudando a capacidade das mesmas (IWAMOTO; YAHIRO, 2003),
- Separação e purificação de misturas de gases por adsorção seletiva, com um ou mais componentes, tendo como principais áreas a química, petroquímica, meio ambiente e médica (hemodiálise para remoção de alguns compostos como amônia) (SIRCAR; MEYERS, 2003).
- Separação de n-parafinas de seus respectivos isômeros (HOLCOMBE, 1979; SYMONIAK, 1972);

Dentre as inúmeras aplicações em diversas áreas, as zeólitas utilizadas como materiais adsorventes assumiram um papel importante em diversos processos de adsorção. A literatura reporta artigos que demonstram os diversos comportamentos e os vários componentes que podem ser adsorvidos com os mais variados tipos de zeólitas.

As zeólitas possuem também um papel fundamental na questão ambiental. Gomes e Yee (2002) mostraram a importância da adsorção para separação e remoção do dióxido de carbono, utilizando zeólitas 13X, através do método PSA (*Pressure Swing Adsorption*) que consiste em sua forma básica, de dois leitos que são alternadamente pressurizados e despressurizados, de acordo uma seqüência pré-programada, sendo este modo de operação, restrito a sistemas gasosos.

3.3 PROCESSOS INDUSTRIAIS DE SEPARAÇÃO

O princípio de todos os processos de separação por adsorção consiste na retenção seletiva, em um adsorvente sólido, de um ou mais componentes de uma mistura fluida de alimentação. Como resultado forma-se uma fase adsorvida com uma composição diferente da composição da alimentação. Simultaneamente, o processo produz uma fase fluida, enriquecida nos componentes da alimentação menos adsorvidos.

Os componentes retidos no adsorvente são então dessorvidos de várias formas para produzir um fluido concentrado nesses componentes. O processo de dessorção também permite que o adsorvente possa ser novamente utilizado. Os processos de separação em escala comercial podem ser classificados em dois grupos: processos cíclicos em batelada e processos contínuos em contracorrente (CAVALCANTE JR., 2000).

O processo em batelada é o mais antigo e amplamente utilizado. Nesta técnica o adsorvente é saturado e regenerado em colunas de leito fixo, alternadamente, em um processo cíclico, de acordo com a Figura 11.

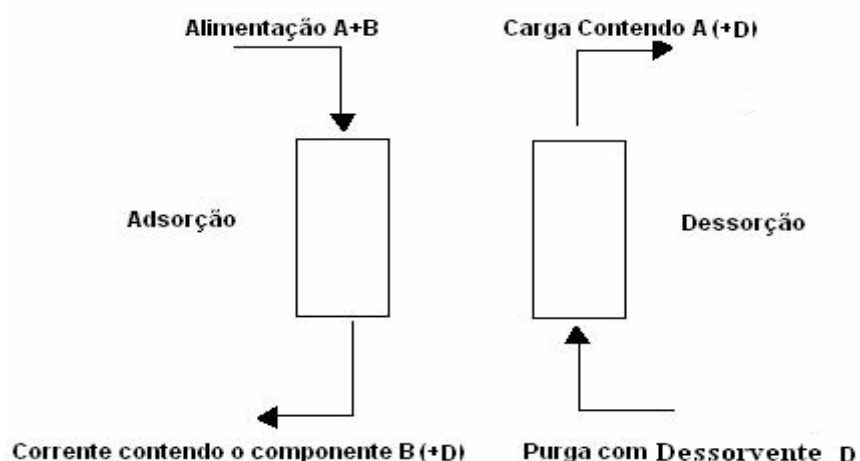


Figura 11 - Processo cíclico em batelada adaptado
Fonte: Cerutti (2003).

Os processos contínuos em contracorrente surgiram no sentido de maximizar as taxas de transferência de massa e evitar os tempos de parada do processo. O tipo de configuração deste processo apresenta maior eficiência, quando comparado em batelada, pois além de melhorar a transferência de massa, possibilita maiores capacidade de adsorção (RUTHVEN, 1984).

O processo apresenta uma complexidade alta, sendo sua aplicação justificada para sistemas com limitações nas transferências de massa e com baixos fatores de separação entre os componentes. Uma ilustração do sistema é apresentada na Figura 12.

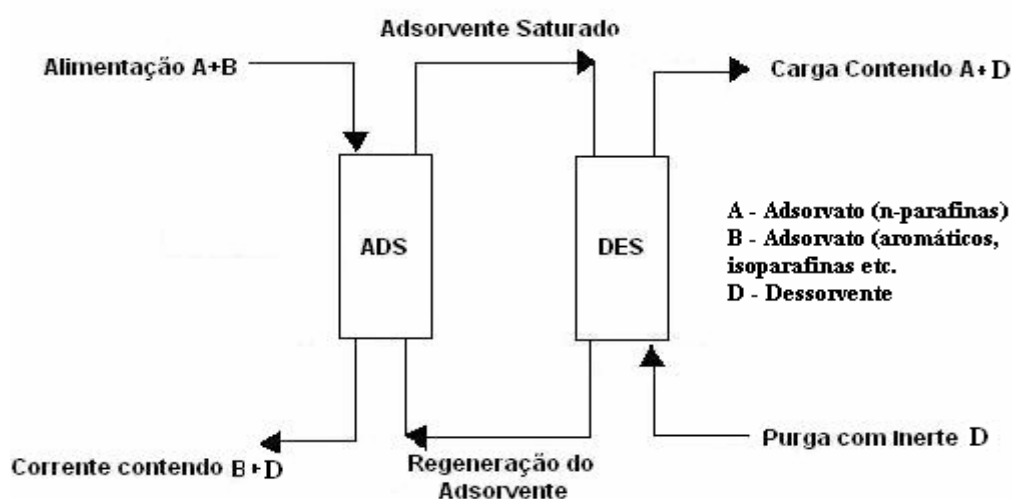


Figura 12 - Processo Contínuo em contracorrente

Nota: Adaptado de Cavalcante Jr (2000).

Um dos exemplos do processo contínuo em contracorrente é o “Hypersorption Process”, atuando na recuperação de etileno de uma corrente de gases leves como metano e hidrogênio, desenvolvido pela UOP (*Universal Oil Products*) em 1947 (RUTHVEN, 1984). Este processo tem como principal desvantagem a abrasão do adsorvente causado pela movimentação do sólido através das zonas de adsorção (CAVALCANTE JR., 2000).

O processo Sorbex, desenvolvido pela UOP, é outro exemplo de processo em contracorrente, sendo utilizado para uma variedade de separações comerciais em larga escala (RUTHVEN, 1984). Usa um de Leito Móvel Simulado, atuando com uma seqüência de colunas em leito fixo, empacotados com adsorvente. A localização dos pontos de injeção das correntes de entrada (alimentação e eluente) – e retirada das correntes de saída (extrato e refinado) são trocados em intervalos de tempo regulares, chamado tempo de permutação, avançando uma coluna na direção do escoamento da fase fluida.

Este movimento simultâneo, das correntes de entrada e saída, simula a operação contracorrente no equipamento, sem, no entanto, movimentar o adsorvente. O sistema de operação está ilustrado na Figura 13.

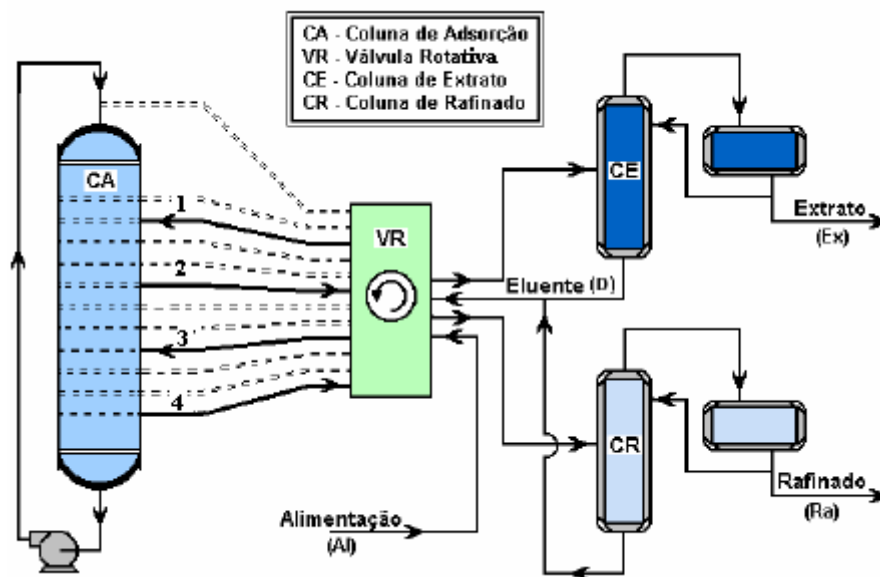


Figura 13 - Esquema de operação dos processos Sorbex
Fonte: Borges da Silva (2000).

Este Leito Móvel Simulado é dividido em quatro zonas:

- Zona 1 – Adsorção do componente seletivo ao adsorvente;
- Zona 2 – Dessorção dos componentes não seletivos;
- Zona 3 – Dessorção do componente seletivo;
- Zona 4 – Zona de Isolamento.

A Figura 13 ilustra o processo MOLEX (processo SORBEX de recuperação de n-parafinas). Nesta ilustração doze linhas de acesso conectam uma grande válvula rotativa e distribuidores no leito adsorvente. Assim, num determinado momento, somente quatro linhas (zonas) de escoamento da válvula rotativa ao leito adsorvente são ativadas, admitindo, como pode ser observada na Figura 13, a corrente de alimentação e conectando as correntes de dessorvente, extrato e refinado (BUARQUE, 1999).

3.3.1 Processo de separação de n-parafinas

A Union Carbide, desde meados de 1960 e, mais tarde, a UOP desenvolveu novas tecnologias para o processo de recuperação e separação de compostos e de correntes de refino. Entre os mais importantes na separação de n-parafinas estão os da família “Sorbex” e o processo “IsoSiv”.

A família “Sorbex” se divide em (JOHNSON, 2003):

- Parex: separação de *p*-xilenos de misturas de isômeros aromáticos C₈;
- MX Sorbex: separação de *m*-xilenos de misturas de isômeros C₈;
- Molex: Raghuram e Wilcher (1992) descrevem a aplicação do processo MOLEX na separação de n-parafinas dos hidrocarbonetos na faixa do querosene (C₁₀ – C₁₄) para aplicação como intermediários de detergentes, sendo que a primeira planta comercial deste processo começou a operar, em 1990, nos Países Baixos. Este processo utiliza n-pentano e iso-octano como dessorvente e geralmente é posto em operação, utilizando-se 24 colunas distribuídas em duas câmaras de adsorção como a esquematizada na Figura 13.
- Olex: separação de olefinas de parafinas;

O processo IsoSiv, separa parafinas normais de uma mistura de hidrocarbonetos, utilizando como fonte uma fração de querosene ou gasóleo, por adsorção seletiva, e como material adsorvente peneiras moleculares. A separação de hidrocarbonetos, neste tipo de adsorvente, baseada neste processo, foi estudada por diversos autores, relatando dados de equilíbrio, cinética e capacidade de adsorção (VAVLITIS 1981; SILVA; RODRIGUES, 1997; PAL, 1983; MIANO, 1996; AL-AMEERI; OWAYSI, 1984; MARKOVSKA, 1999; PALERMO, 1996; SHAMS; MIRMOHAMMADI, 2007).

No processo IsoSiv a zeólita empregada é a do tipo 5A, a qual possui aberturas de poros de aproximadamente 4,4 Å (RUTHVEN, 1984), permitindo, desta maneira, que moléculas de parafinas normais passem através dos poros,

onde as n-parafinas serão temporariamente adsorvidas e os hidrocarbonetos não lineares (isoparafinas, naftênicos, aromáticos) por possuírem diâmetro cinéticos maiores, são excluídos (CUSHER, 2003).

Todo processo é dividido em quatro etapas (SOHN, 2003):

Etapa de adsorção

- Através de um vaso adsorvedor é realizada a passagem de uma corrente de querosene em temperaturas elevadas (300-330°C) onde as normais parafinas são seletivamente adsorvidas.

Etapa de co-purga

- Após a etapa de adsorção as parafinas remanescentes encontram-se no “bulk” do leito, (principalmente aromáticos, parafinas ramificadas e cíclicas), que são purgadas com uma corrente de n-hexano vaporizado, para deslocar a carga não adsorvida dos espaços vazios e dos macroporos do material adsorvente.

Etapa de dessorção

- Logo após a etapa de co-purga, os leitos são purgados no sentido contrário a adsorção e co-purga, utilizando o mesmo dessorvente. A corrente de n-hexano dessorve as parafinas normais, varrendo o vapor dessorvido dos leitos. A remoção contínua do vapor adsorvido e a transferência simultânea da fase adsorvida para a purga de gás estabelecem uma condição de equilíbrio, direcionando a completa dessorção. Além do mais, o n-hexano adsorve no leito e ajuda a deslocar as parafinas normais mais pesadas. A completa remoção das parafinas pesadas adsorvidas não é alcançada em cada etapa de dessorção, logo, um balanço econômico entre o tamanho do leito,

determinada pela fração a fase adsorvida, determina o grau de remoção das parafinas obtidas.

Regeneração oxidativa

- Depósito de resíduo de compostos carbonáceos é formado gradualmente durante as etapas de adsorção e dessorção, tornando o material adsorvente menos seletivo. A velocidade na qual esse depósito é acumulado depende de vários fatores, tais como (UGUINA, 2002): temperatura, impureza das cargas, propriedades da carga, tempo de ciclo (SILVA, 2000) e cargas de parafinas residuais. Este tipo de desativação do adsorvente não é permanente e a capacidade original do leito pode ser restaurada por queima (dentro de um limite) desse depósito sob condições de controle de O₂ e da temperatura. Para uma carga de alimentação do tipo querosene, o leito pode ser reciclado de quinze a trinta dias antes de a regeneração oxidativa ser necessária. Quando o leito chega ao ponto em que a regeneração oxidativa é necessária, este é removido do processo de operação e outro vaso adsorvedor é posto em sistema de operação.

A seqüência de operação ocorre em batelada sendo integrada em processo contínuo, pelo uso cíclico de vários vasos adsorvedores. Válvulas automáticas são operadas por um sistema de controle de freqüência e o fluxo de produtos e carga é ininterrupto (SOHN, 2003).

3.4 ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

A adsorção em leito fixo é uma técnica utilizada nos processos de purificação e separação de misturas. Ela tem sido empregada em processos de separação em grande escala, como também, para estimar parâmetros em escala laboratorial (GUTSCHE; HARTMANN, 1996).

Um processo de adsorção em leito fixo pode ser visualizado como a propagação de ondas de concentração de uma espécie química em uma coluna empacotada com partículas de adsorvente (RODRIGUES; DIAS, 2004).

São exemplos deste processo: a eliminação de fenol de efluentes líquidos, ou de VOCs (compostos orgânicos voláteis) de efluentes gasosos (DABROWSKI, 2001), a recuperação de metais de água de extração de petróleo (SANTOS, 2005), a separação de oxigênio do ar (YANG, 1987) e a separação de parafinas lineares de uma fração de querosene (Processo IsoSiv).

Uma coluna de leito fixo consiste em um cilindro de altura e diâmetro definidos, empacotada com um determinado material adsorvente, na granulometria desejada. Quando um fluido rico em soluto entra em contato com o leito contendo o adsorvente, a fase fluida é adsorvida.

O material sólido adsorve imediatamente o adsorvato até que seja atingido o equilíbrio com a corrente de alimentação. A ação de adsorção continua até que a carga introduzida sature todo o leito (FOUST, 1982).

Durante o intervalo em que a frente de adsorção avança através do leito, o componente que não se adsorve passa pelo restante da coluna, sendo considerado como efluente.

O comportamento de adsorção em leito fixo baseia-se nas zonas de transferência de massa, ZTM, (CRITTEDEN; THOMAS, 1998). A ZTM é considerada como a parte do leito na qual, o componente adsorvível presente na fase fluida é transferido para a fase sólida. Como resultado, obtém-se um método, ao qual engloba equilíbrio e taxas, sendo aplicável ao sistema, quando ocorre uma rápida formação de uma zona estável de transferência, a qual progride através do leito, durante a etapa de adsorção e quando a taxa de adsorção da fase fluida é muito rápida.

Em decorrência destes fatos, tem-se que o processo de adsorção é restrito, preferivelmente a uma região limitada do leito, a qual, dentro de um curto período de tempo, após o início do processo, flui progressivamente a uma taxa constante. Este deslocamento é determinado pela vazão de operação,

concentração da fase fluida e capacidade de adsorção do material (GEANKOPLIS, 1993).

A Figura 14 ilustra o funcionamento de um leito fixo, em que a fase fluida com concentração C_0 , atravessa, de forma contínua, um leito adsorvente, inicialmente isento de adsorvato. Penetrando no leito, o fluido é adsorvido e, antes de sair, todo o soluto será removido para o adsorvente.

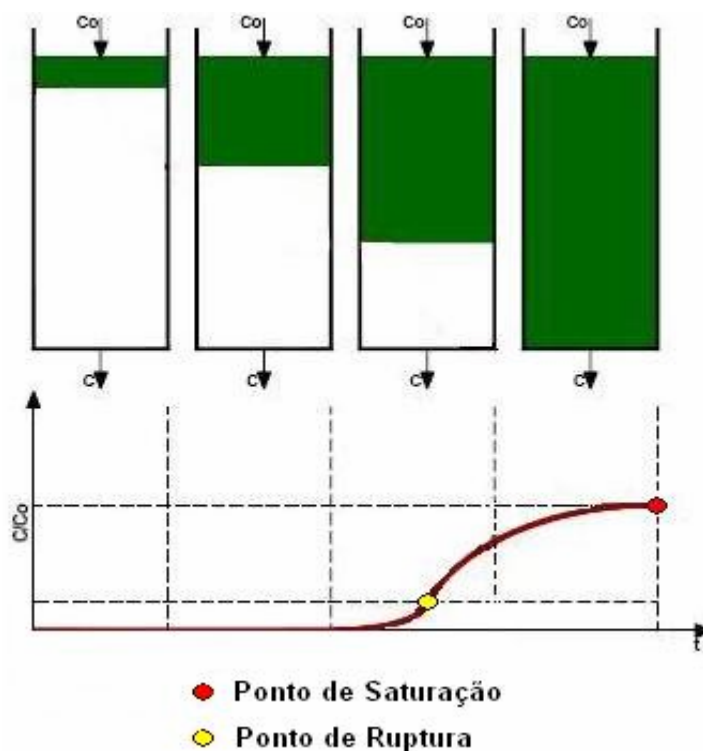


Figura 14 - Representação do comportamento de adsorção em uma coluna de leito fixo

Nota: Elaboração própria.

Na curva de ruptura, ilustrada na Figura 14, é apresentado o movimento progressivo da ZTM no leito, sendo definida como a porcentagem em massa ou fração de adsorvato, retida na coluna, até o seu ponto de saturação (CRITTEDEN; THOMAS, 1998). O comportamento curvilíneo da curva de ruptura delinea uma região do leito, na qual está ocorrendo a adsorção. Esta zona corresponde a ZTM, ou seja, é a extensão do leito no qual a concentração passa de ponto de ruptura ao ponto de saturação.

Na Figura 14, a ordenada corresponde à concentração de efluente (C) e a abscissa corresponde à duração de fluxo através da coluna (tempo). O ponto de ruptura (PR) de uma coluna é definido arbitrariamente. Geralmente se considera como 5% da concentração inicial (MACCABE, 2001). O ponto de saturação (PS) indica o completo esgotamento da coluna, ($C/C_0 = 1$).

$$\int_0^t v a \varepsilon C_0 dt - \int_0^{\infty} v a \varepsilon C dt = LA(1 - \varepsilon) q_0 t - LA \varepsilon q_0$$

3.4.1 Cálculo da capacidade adsorvida (sistema monocomponente)

Uma maneira útil para analisar as curvas de ruptura, como ilustrado na Figura 15, é através de um balanço material global, determinando, desta forma, a capacidade de adsorção (RUTHVEN, 1984).

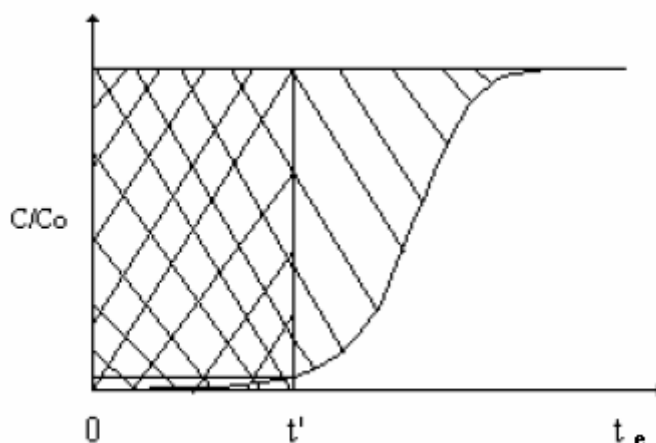


Figura 15 - Curva de Ruptura com o tempo estequiométrico (t_e) e o tempo de ruptura (t')

Nota: Adaptado de Ruthven (1984).

A equação de balanço de massa global, ENTRADA – SAÍDA = ACÚMULO, pode ser aplicada sobre a área da curva (Figura 16), na forma da Equação 6 (MALEK, 1995):

(6)

Sendo que a Equação 6 pode ser resolvida para obter:

$$\frac{v}{L} \int_0^{t_e} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt = 1 + \left(1 - \frac{\varepsilon}{\varepsilon'}\right) \frac{q_0}{C_0} \quad (7)$$

Onde o primeiro termo da integral da Equação 7, representa a área sobre a curva de ruptura da Figura 15 e o termo V/L , o inverso do tempo de residência. O segundo termo representa o tempo estequiométrico ou tempo de retenção (RUTHVEN, 1996). Rearranjando a Equação 7, em função de q_0 , pode-se obter dados de capacidade de adsorção.

Para efeitos práticos, O limite superior da integral t_e é assumido como corresponde ao tempo, para o qual o valor da razão C/C_0 alcança 1, ou seja, a saturação. Numa curva de ruptura ideal, todo soluto alimentado no tempo t' é adsorvido, e a concentração da fase adsorvida, aumenta de um valor inicial C_0 , até atingir o equilíbrio de saturação. Logo q_0 se refere à massa de adsorvato em equilíbrio na coluna, e t_e se refere ao tempo ideal, necessário para adsorver a mesma quantidade de adsorvato se a curva fosse um degrau. Portanto, t_e se refere à capacidade total ou estequiométrica da coluna.

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A descrição dos materiais, equipamentos e procedimentos experimentais empregados no estudo de adsorção de n-parafinas em leito fixo sobre a zeólita 5A e o procedimento de síntese do $ALPO_4-17$, são apresentados neste capítulo. Foram realizadas análises de propriedades físicas e químicas dos adsorventes e descritos os instrumentos de análise utilizados para montagem do sistema de adsorção. São apresentados os procedimentos e a metodologia adotada, para obtenção dos dados de adsorção, medidos através da análise das curvas de ruptura e posterior análise estatística dos resultados.

4.1 MATERIAL ADSORVENTE

Foi utilizada uma zeólita comercial do tipo 5A na forma de *pellets* cilíndrico de 1/16 polegadas (Alfa Aesar). Este adsorvente é citado na literatura para a separação por adsorção de parafinas lineares de isoparafinas e compostos aromáticos (THOMAZEAU, 1996; UGUINA, 2006; MIANO, 1996; PAL, 1983). Para comparação dos testes de adsorção, foi sintetizada uma peneira molecular do tipo aluminofosfato ($ALPO_4-17$).

4.1.1 Síntese do $ALPO_4-17$

4.1.1.1 Materiais precursores

Os materiais precursores utilizados na síntese do $ALPO_4-17$ foram: alumina (70% Al_2O_3 , Catapal B, Sasol); ácido ortofosfórico 85% (Alfa Aesar) e o direcionador estrutural orgânico (CHA $C_6H_{13}N$, ciclohexilamina, Alfa Aesar, 99%).

4.1.1.2 Procedimento de síntese

A amostra foi sintetizada através do método hidrotérmico a partir dos materiais precursores, descritos anteriormente. Os reagentes foram adicionados em proporções estequiométricas de modo a obter uma mistura reacional com uma composição de Al_2O_3 : P_2O_5 : CHA: H_2O , na proporção de 1:1:1:50 (ATTFIELD; SLEIGHT, 1998).

O procedimento de mistura dos materiais precursores para obtenção do gel de síntese utilizado foi realizado de acordo com Silva, A, O.S., (1999), conforme a Quadro 3.

Quadro 3 - Procedimento utilizado na síntese do ALPO_4 -17

- (i) Inicialmente, uma massa de 18,03g de alumina (Al_2O_3) foi misturada com 47,86 g de água sob forte agitação por duas horas;

- (ii) Cerca de 40,78g de H_3PO_4 foram diluídos com 47,78g de água e adicionados a suspensão obtida no item (i), a mistura resultante foi mantida sob intensa agitação por duas horas;

- (iii) Adição de 17,48g direcionador orgânico ciclohexilamina (CHA, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}$), mantendo-se o sistema sob agitação vigorosa por cerca de duas horas.

Logo após a obtenção do gel de síntese, este foi transferido para um vaso de teflon revestido com uma autoclave de aço inoxidável e transferido para uma estufa, a uma temperatura de 195°C , por 113 horas, em meio estático. Após o processo de cristalização, a autoclave foi retirada da estufa e resfriada a temperatura ambiente. O sólido resultante da cristalização hidrotérmica, foi separado do líquido sobrenadante por filtração a vácuo, lavado com água destilada e seco em estufa a 100°C , por 6 horas (SILVA, A.O.S, 1999).

4.1.1.3 Calcinação da amostra sintetizada

Os aluminofosfatos são sintetizados na presença de um direcionador orgânico, o qual fica retido dentro dos poros do material, durante a cristalização, e posteriormente deve ser removido para liberar os espaços intracristalinos. A remoção deste direcionador dos poros da amostra sintetizada foi realizada por calcinação, à temperatura de 550°C, por 20 horas, em atmosfera de nitrogênio e ar seco, seguindo metodologia adotada por Silva, A.O.S., (1999). A amostra foi levada a uma mufla e aquecida à 550°C, a uma taxa de aquecimento de 2 °C.min⁻¹ sob fluxo de N₂ 60mL.min⁻¹; em seguida o gás foi trocado por ar seco e mantidas a mesma vazão e temperatura, de acordo a Figura 16.

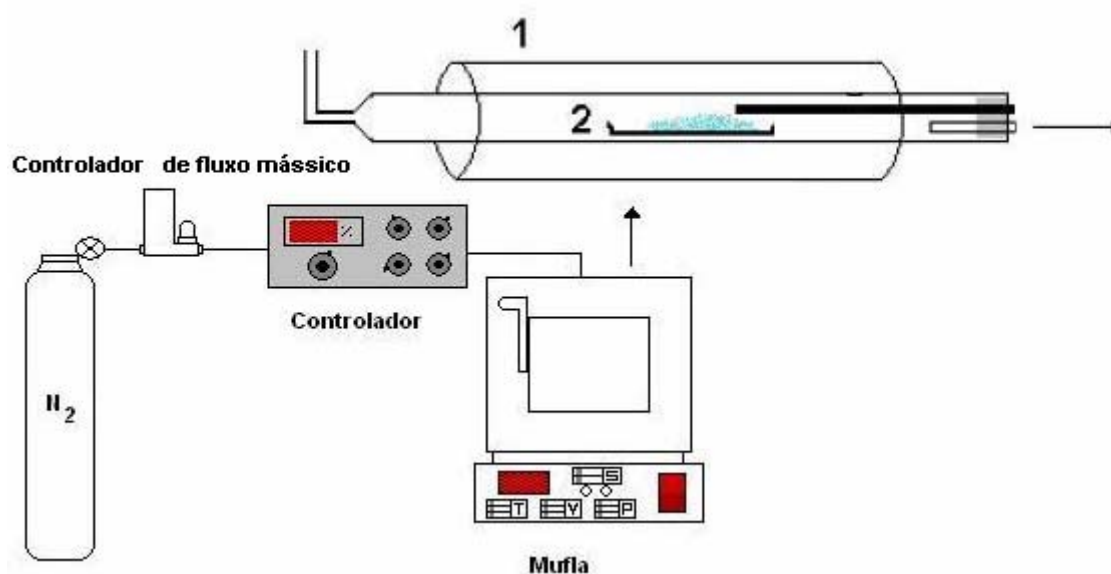


Figura 16– Sistema utilizado para calcinação do ALPO₄-17

Nota: Elaboração própria.

4.1.2 Caracterização física do adsorvente

Para a caracterização física dos materiais adsorventes, foram determinados os seguintes parâmetros: determinação da densidade real e aparente do sólido (através do método de picnometria), comprimento médio do *pellet*, porosidade, área superficial, diâmetro médio de poros, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X.

4.1.2.1 Densidade real

Antes do teste de picnometria a zeólita foi tratada termicamente. Para realização deste tratamento, uma amostra do adsorvente era colocada numa mufla, sem corrente de ar, a uma temperatura de 100°C, por 1 hora, e com aumento de 100°C, a cada hora, até atingir 400°C, permanecendo nesta temperatura por 4 horas (KURT, 2003). Logo após este tratamento as zeólitas foram transferidas para um dessecador até atingir a temperatura ambiente.

Com o material adsorvente previamente tratado, foi iniciada a medida de densidade real do adsorvente através do método da picnometria, utilizando água destilada.

O procedimento consistia no preenchimento de um picnômetro, devidamente calibrado, determinando-se por diferença de pesagem a massa inicial de líquido acrescentado M_1^0 . Em seguida, o picnômetro foi esvaziado e adicionado uma quantidade conhecida de adsorvente ativado M_s . Acrescentou-se água até preenchê-lo completamente, e após cerca de algumas horas, quando o nível de água no picnômetro não mais variou, completou-se com mais água, determinando, por pesagem, a massa final de líquido e garantindo o preenchimento completo dos poros zeolíticos. A densidade real foi calculada de acordo com a Equação 8 (MOREIRA, 2005):

$$\rho_r = \frac{\rho_a M_s}{M_1^0 - M_1^f} \quad (8)$$

4.1.2.2 Densidade aparente

Schwanke (2003) em seu trabalho determinou a densidade aparente através da relação da massa de sólido com o volume aparente do adsorvente. Entretanto, o autor observou que adotando água, o estudo apresentou uma densidade aparente maior que a densidade real.

Observando e considerando que para determinar a densidade aparente do sólido, deveria ser adotado como substância o ciclohexano, pois o mesmo não penetra nos microporos da zeólita 5A e nem do ALPO₄-17.

A relação da massa e volume aparente de sólidos resulta na densidade aparente do material adsorvente (Equação 9):

$$\rho_{ap} = \frac{M_z}{V_z} \quad (9)$$

4.1.2.3 Diamêtro médio do *pellet*

Para a determinação do comprimento médio do *pellet*, foram escolhidas de forma aleatória, 100 amostras do material adsorvente. As medidas foram realizadas com o auxílio de um paquímetro digital, com precisão de 0,01mm. O diâmetro médio foi calculado através de uma função matemática, baseada na distribuição gaussiana. Nesta distribuição, os eventos mais extremos (mais perto dos níveis máximos ou mínimos) são menos prováveis do que os eventos intermediários, mais próximos do ponto central da escala (SCHWANKE, 2003).

4.1.2.4 Determinação da porosidade do adsorvente

Com os valores de densidade real e aparente das partículas, realizou-se o cálculo da fração de vazios, definida como a razão entre o volume

específico de vazios da partícula e o volume específico total. Também denominado de porosidade, ϵ_p , sendo que a fração de vazios relaciona-se com a densidade real e aparente através da Equação 10 (MOREIRA, 2005).

$$\epsilon_p = \frac{\rho_r - \rho_{ap}}{\rho_r} \quad (10)$$

De acordo com os dados de porosidade do leito adsorvente é possível aplicar na Equação 7 e desta forma, determinar a capacidade de adsorção.

4.1.2.5 Medida da área superficial e diâmetro médio de poros

A metodologia para medida de área superficial para sólidos microporosos é baseada no fenômeno de adsorção de um gás, a uma dada pressão relativa P/P_0 , formando uma monocamada de cobertura na superfície do sólido. O método permite estabelecer uma relação entre a energia de adsorção da primeira camada adsorvida e a magnitude das interações adsorvente/adsorvato.

Desta maneira, quanto maior a quantidade de gás adsorvida, maior será a área superficial do material adsorvente. As medidas foram determinadas através de adsorção/dessorção de N_2 a -196°C e foram obtidas na faixa de P/P_0 0,05-0,995, através do método de B.E.T, utilizando um equipamento ASAP 2020, realizado no Laboratório de Catálise e Materiais da Universidade Federal da Bahia. Antes de cada análise, cerca de 200mg de amostra foi tratada a 350°C sob vácuo, durante 180 minutos.

O diâmetro médio de poros foi obtido pelo método t -plot, através da equação de Harkins e Jura (WEBB; ORR, 1997). Esses dados são fornecidos pelo equipamento acima citado, e fornecem uma região onde ocorre a faixa de diâmetro de poros.

Para interpretação dos dados fornecidos pelo equipamento, um procedimento é adotado para constatação do raio médio de poros. Desta forma uma série de linhas tangentes, é plotada, numa faixa contínua de valores da curva-t. A linha que tangencia o primeiro ponto desta curva é forçada a passar pela origem, a Figura 1 APÊNDICE B, exemplifica este procedimento (WEBB; ORR, 1997).

4.1.2.6 Difração de raio-x

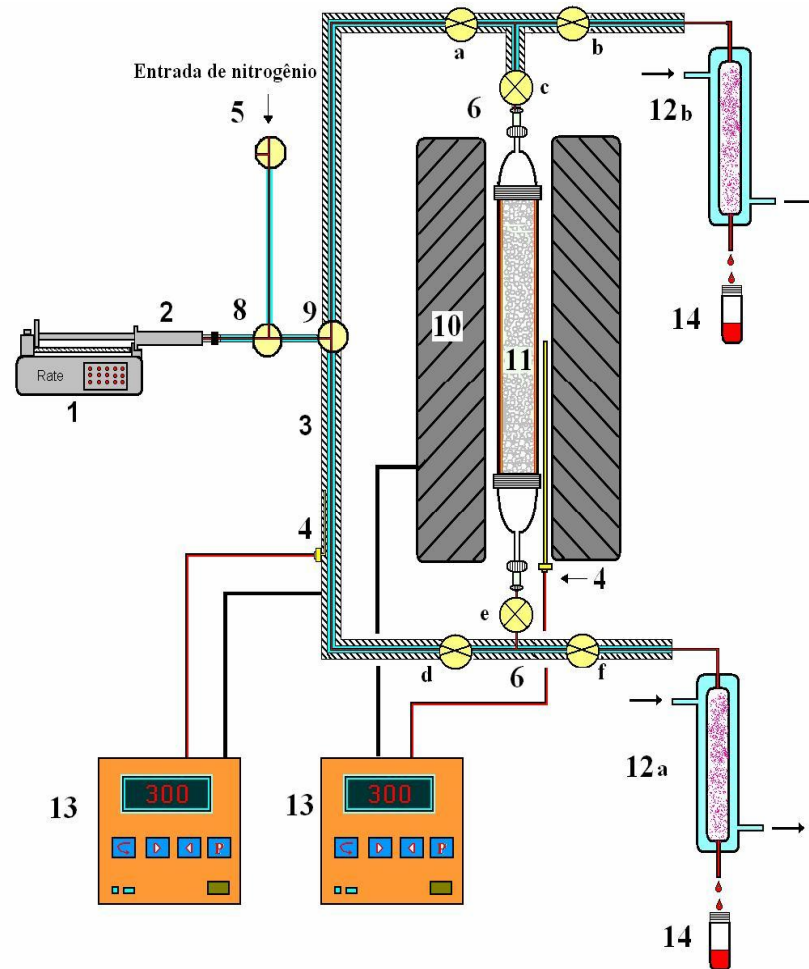
A Difração de Raios-X é uma técnica fundamental para o estudo de materiais cristalinos, sendo utilizados para verificar mudanças estruturais e identificar as fases cristalinas presentes. Neste trabalho, utilizam-se uma zeólita do tipo 5A comercial na forma de *pellets* e que possui em sua composição um ligante que pode alterar, de alguma maneira, algumas propriedades estruturais do adsorvente e também utilizou se um aluminofosfato microporoso (ALPO₄-17).

Desta forma, o difratograma foi obtido utilizando a técnica do pó, com um difratômetro automático da Philips monitorado por computador, utilizando radiação de CuK. Os dados foram obtidos num ângulo de 2θ de 5-50 graus e velocidade de varredura de 2°.min⁻¹. Os difratogramas foram obtidos e comparados com um padrão (*International Zeolite Association*) para identificação da cristalinidade do material e constatação da estrutura do adsorvente.

4.2 EQUIPAMENTOS PARA A ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

Foi construído um aparato experimental para a realização dos testes de adsorção na separação de n-dodecano/ciclohexano em leito fixo, através do método de análise das curvas de ruptura. Este sistema encontra-se ilustrado na Figura 17.

Figura 17 - Aparato experimental de adsorção em leito fixo
Nota: Elaboração própria.



As especificações de todos os componentes do sistema de adsorção encontram-se descritos no Quadro 4:

Itens	Descrição
1 e 2	Bomba dosadora digital, com capacidade para duas seringas acopladas, modelo Cole Parmer [®] , com vazão máxima de 100mL.min ⁻¹ para cada seringa;
3	Tubos em aço inoxidável 316;
4	Termopares do tipo K, para ajustes da temperatura de aquecimento do forno e da linha;
5	Entrada de gás nitrogênio, para ativação e retirada da umidade do adsorvente, com válvula de retenção, para que o fluido não retorne para linha de gás;
6a-6f; 7;8 e 9	Válvulas do tipo agulha de duas vias e válvulas de três vias todas da marca Swagelock [®] ;
11	Coluna de adsorção em leito fixo, confeccionada em tubo de aço inoxidável 316, com 18 cm de comprimento e 2 cm de diâmetro interno;
10	Forno para aquecimento da coluna, montado com resistências, com recheio interno de cerâmica com uma abertura no meio para encaixe da coluna de adsorção;
12a e 12 b	Condensadores confeccionados em aço inox, operando com água para resfriamento, do efluente proveniente do leito;
13	Controladores de temperatura;

Quadro 4 - Descrição dos componentes do sistema de adsorção

Nota: Elaboração própria.

Foi adicionado às válvulas do tipo agulha, um material denominado de grafóide, para garantir uma maior resistência a temperaturas elevadas.

Todas as conexões e linhas do sistema de adsorção são de aço inoxidável 316, da marca Swagelock[®], com 1/8" de diâmetro e aquecidas utilizando uma resistência de fio "kantál", revestidas por miçangas cerâmicas, envolvidas ao longo do tubo. Toda a linha de aço inoxidável foi isolada termicamente com lã de rocha, fita de teflon e papel aluminizado, para garantir o isolamento e evitar a perda de calor do sistema. A unidade possui dois

controladores de temperatura, com patamar e rampa para aquecimento (item 13 da Figura 17).

4.2.1 Matriz do planejamento experimental

O planejamento experimental é uma ferramenta de fundamental importância, pois fornece ao experimentador uma abrangência das variáveis de entrada. O objetivo é uma investigação das condições ótimas, mapeando as respostas de interesse dentro da região operacional e escolher as condições para atingir as especificações desejadas.

O planejamento utilizado neste trabalho foi o planejamento experimental fatorial em dois níveis, 2^3 mais configuração estrela. Foram realizados três repetições no ponto central para verificar a reprodutibilidade das corridas experimentais, permitindo estimar a variabilidade dos experimentos em função do erro experimental. Todo este planejamento conduz a um total de 17 corridas para o estudo da adsorção de n-dodecano em leito fixo, utilizando como adsorvente a zeólita 5A. Todos os aspectos teóricos para o tratamento dos dados referente às corridas experimentais encontra-se no ANEXO A.

Através do planejamento experimental é possível obter informações mais abrangentes à cerca das variáveis a serem estudadas de maneira organizada e com uma quantidade mínima de experimentos.

As variáveis selecionadas estão descritas a seguir, onde as faixas e valores assumidos por estas encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1 - Valores reais e os níveis estudados para o planejamento fatorial 2^3 e configuração estrela

Variáveis de entrada	Nível (-1,682)	Nível (-1)	Nível (0)	Nível (+1)	Nível (+1,682)
Concentração de n-dodecano (%)	3,18	10	20	30	37
Vazão (mL.min ⁻¹)	0,14	1	3	5	6,87
Temperatura de operação (°C)	233	250	275	300	317

Nota: Elaboração própria.

Selecionadas as variáveis e seus níveis, foi esboçada a matriz do planejamento experimental, apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 - Matriz do planejamento experimental

Experimento	Concentração n-C ₁₂ (%m/m)	Vazão (mL.min ⁻¹)	Temperatura (°C)
1	+	-	-
2	-	-	-
3	+	+	-
4	-	+	-
5	+	-	+
6	-	-	+
7	+	+	+
8	-	+	+
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0
12	-1,682	0	0
13	0	-1,682	0
14	0	0	-1,682
15	+1,682	0	0
16	0	+1,682	0
17	0	0	+1,682

Nota: Elaboração própria.

A faixa de operação escolhida para a temperatura foi fundamentada em dados de Pal, (1983), Miano (1996), Symoniak, (1972), os quais utilizaram temperaturas entre 250 – 360°C, observando alguns fatores inerentes à adsorção de n-dodecano (entre outras faixas de n-parafinas), aromáticos e isoparafinas. Miano (1996) constatou que em temperaturas abaixo de 250°C, ocorreu uma pequena adsorção de isoparafinas. Symoniak, (1972) e Misk, (1996) verificaram que acima de 350°C ocorre uma maior deposição de coque nos poros do adsorvente, ocasionado também pela leve acidez do adsorvente, diminuindo, desta maneira, sua capacidade de adsorção. Com base nestes

trabalhos, adotou-se esta faixa de temperatura. A faixa de concentração foi obtida de acordo com dados de correntes industriais de querosene, entre 10-40% em massa (AVERY, 1969; UOP, 2007).

A vazão foi sugerida com base nas condições experimentais do sistema de adsorção, levando-se em consideração, que toda a solução de n-dodecano/ciclohexano fosse vaporizada, tanto na linha de alimentação, como na própria coluna de adsorção, adequando assim o estudo na fase vapor como é proposto pelo processo IsoSiv.

4.2.2 Descrição do procedimento experimental utilizado para o estudo da adsorção através das curvas de ruptura

O estudo da adsorção, de n-dodecano, em uma coluna de leito fixo contendo zeólitas 5A, foi realizado no aparato experimental (apresentado na Figura 17), e a metodologia aplicada apresentada através do digrama mostrado na Figura 18.

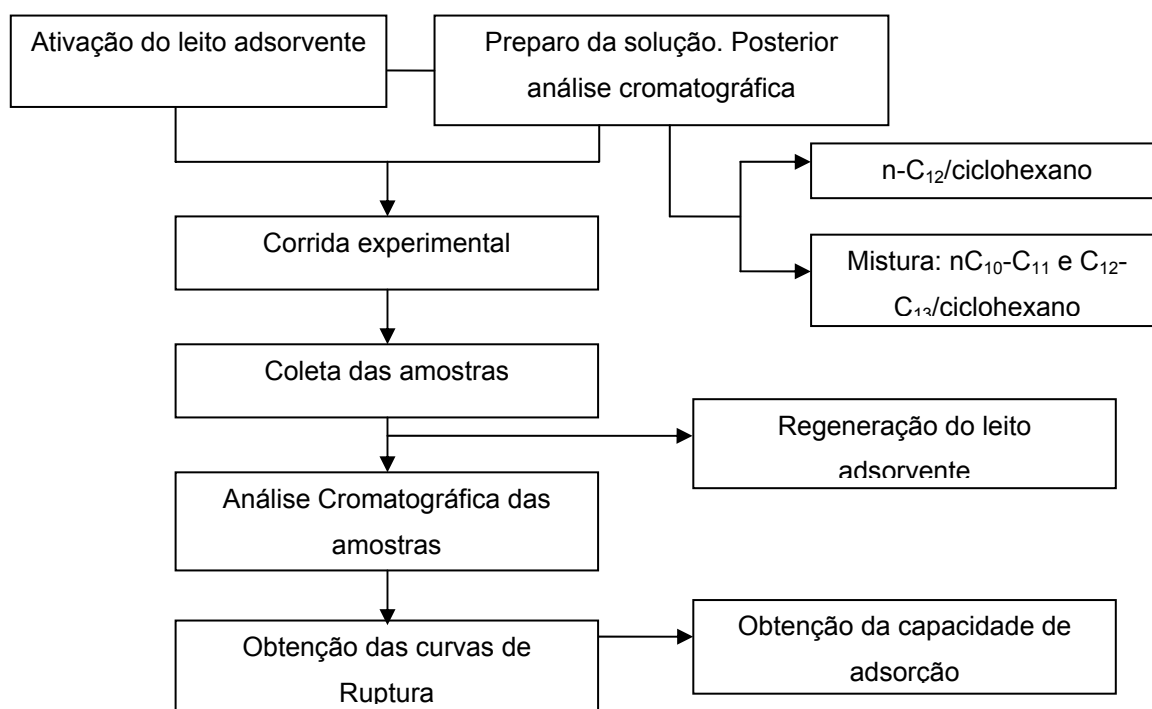


Figura 18 - Metodologia adotada para a adsorção e obtenção das curvas de ruptura

Nota: Elaboração própria.

4.2.2.1 Preenchimento da coluna de adsorção

O preenchimento da coluna é uma etapa de bastante relevância, pois desta depende toda a configuração do leito. O empacotamento foi realizado manualmente, adicionando cuidadosamente o adsorvente na coluna, com impactação suave, para assegurar uma uniformidade em toda extensão da coluna. A coluna foi preenchida três vezes, uma para todos os testes com a zeólita 5A; o segundo preenchimento para os testes bicomponentes e o último para o teste com o ALPO₄-17.

A cada operação de preenchimento realizada, tomou-se cuidado para que o mesmo procedimento fosse repetido, no intuito de possuir o mesmo empacotamento, garantindo a mesma configuração nas operações de preenchimento.

4.2.2.2 Ativação do leito adsorvente

Antes de cada corrida experimental realizada, foi necessária a operação de ativação do material adsorvente no leito, para remoção da umidade. Iniciou-se esta operação com o aquecimento da linha, a uma temperatura de 300°C e do forno a 360°C. A temperatura era programada com o controlador em rampa para atingir 360°C no tempo de 30 minutos.

A ativação e remoção da umidade do adsorvente foram realizadas, empregando um fluxo de gás de nitrogênio, numa vazão de 50mL.min⁻¹ e temperatura de 360°C, por um período de 24 horas, de acordo com a metodologia adotada por Silva e Rodrigues (1997). O fluxo de N₂ foi medido com o auxílio de um medidor de fluxo digital da Varian.

Este procedimento consistia em fechar à válvula de alimentação (item 8 da Figura 17), que dava acesso à bomba de seringa, abrindo para o sentido de entrada de nitrogênio. A passagem do gás era conduzida pelo topo da coluna, e seu fluxo foi medido no condensador (item 12a da Figura 17), utilizando um medidor de fluxo digital (Varian).

Após a operação de ativação do leito, todas as válvulas que dão acesso ao leito permaneceram fechadas, para evitar qualquer alteração na umidade do leito, até que se fosse realizada os testes de adsorção.

4.2.2.3 Procedimento experimental para testes de adsorção de n-dodecano

Após ativação do leito adsorvente, este foi submetido a uma passagem de n-hexano (Quimex, 99,5%) a 300°C, com vazão de 1mL.min⁻¹, durante trinta minutos. Este procedimento garantiu que durante todas as corridas o leito possuíse as mesmas condições operacionais iniciais.

A utilização do n-hexano como agente dessorvente, teve como objetivo reproduzir as condições empregadas nos processos industriais, para

deslocamento das n-parafinas adsorvidas nos poros da zeólita 5A (SONH, 2004).

Os reagentes utilizados na etapa de adsorção foram n-dodecano (Alfa Aesar, 99%) e o ciclohexano (Merck, 99,5%) como componente inerte.

As concentrações das soluções utilizadas foram na faixa de 10 % e 37%, de acordo com as concentrações de correntes presentes na faixa de querosene (AVERY, 1969; UOP, 2007). Todas as soluções foram preparadas com uma balança analítica da marca Quimis (capacidade de 210g) e posterior análise por cromatografia gasosa, para constatação da real concentração das amostras. Para cada corrida era preparada em torno de 100 mL de solução.

Com todos os parâmetros operacionais ajustados, dava-se início a corrida experimental, acionando a bomba dosadora, e no momento que surgisse a primeira gota do condensador (item 14 da Figura 17), este foi contabilizado como tempo zero para o início do teste de adsorção em leito fixo e a partir desta fase, eram coletados pequenas quantidades de amostras do efluente, em intervalos de tempos que variaram de 5 e 30 segundos. A amostra foi coletada com *vials* de vidro com tampas de borracha, com capacidade de 2mL.

4.2.2.4 Etapa de dessorção

Testes foram realizados com o intuito de verificar a temperatura ideal para realização da etapa de dessorção. Desta forma, adotaram-se como procedimento as seguintes condições operacionais: fluxo de $1\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ numa temperatura de 300°C , por um período de 30 minutos. Realizou-se posteriormente análise cromatográfica do efluente final, para constatação da porcentagem do n-dodecano removido.

Este procedimento garantiu a completa remoção de todo o n-dodecano adsorvido no material adsorvente.

4.2.2.5 Análise cromatográfica

Para a análise das amostras líquidas coletadas durante a etapa de adsorção e das soluções anteriormente preparadas, foi utilizado um Cromatógrafo Gasoso modelo CG CP-3800 da Varian. A coluna cromatográfica usada foi uma capilar metilsilicone CPSIL 5B, com comprimento de 30m e 0,32mm de diâmetro interno. As condições de análise no cromatógrafo são simplificadas abaixo:

- Volume de amostra injetado: 1 μL ;
- Temperatura do forno: rampa de aquecimento de início de 100°C , com aquecimento de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até 200°C ;
- Temperatura do Detector: 250°C

O detector utilizado foi o de ionização de chama (FID), apresentando as seguintes condições:

- Vazão de ar sintético: $300\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$;
- Vazão de Hidrogênio: $30\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$;
- Vazão de Nitrogênio: $30\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$;

Curvas de calibração do CG CP-3800 foram realizadas no modo de padrão externo e obtidas mediante curva de calibração, com padrões preparados na faixa de 10 a 40% em massa de n-dodecano em componente inerte, ciclohexano.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentadas características físico-químicas do adsorvente e aspectos das colunas de leito fixo. Os resultados experimentais obtidos através das curvas de ruptura e com posterior tratamento estatístico, observando as superfícies de resposta (planejamento experimental) foi realizado. Desta forma, foi verificada a influência das principais variáveis do sistema: temperatura de operação, vazão e concentração de entrada, com o intuito de verificar a capacidade de adsorção. De posse destes dados, obtida pela curvas de ruptura, verificaram-se quais as melhores condições em que ocorre uma adsorção ótima e, desta maneira, realizaram-se testes bicomponente de C₁₀-C₁₁ e C₁₂-C₁₃ e de comparação com ALPO₄-17 (medida de capacidade).

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

O adsorvente utilizado, inicialmente, neste trabalho foi a zeólita 5A na forma de *pellet*. Este material apresenta uma estrutura bidispersa, formada por cristais com microporos intracristalinos e macroporos intercristalinos.

De acordo com a Figura 19 e 20, apresentam-se, respectivamente, micrografias do adsorvente e dos cristais, obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

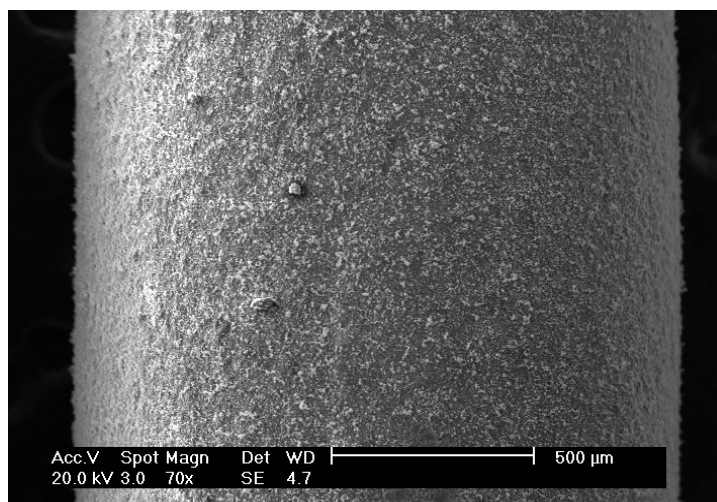


Figura 19 - Micrografia de Varredura para o adsorvente na forma de *pellet* com ampliação de 70 vezes

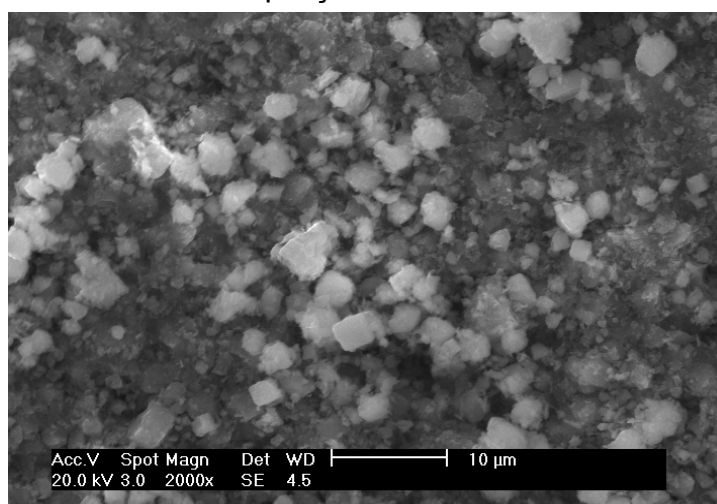


Figura 20 - Micrografia de Varredura para o adsorvente na forma de *pellet* com ampliação de 2000 vezes

Pela avaliação da topografia do material, ficou evidenciada a tendência de associação dos cristais, formando desta maneira aglomerados. Pode-se observar uma estrutura homogênea, apresentando cristais cúbicos e materiais amorfos misturados uniformemente, sendo este denominado de ligante, citado por Ruthven (1984) como uma substância capaz de unir os cristais e possui utilidade de aglomerar as partículas do adsorvente para a confecção do *pellet*.

5.1.1 Difração de raios-x

O difratograma da zeólita 5A é apresentada na Figura 21, confirmando a presença de picos característicos do material adsorvente em estudo. Comparando o difratograma da amostra com o difratograma padrão da estrutura da zeólita 5A padrão, obtido através da *International Association Zeolite* (2007), verifica-se que são característicos deste tipo de estrutura. Comparando os resultados observa-se que a amostra utilizada neste trabalho apresenta boa cristalinidade, uma vez que os valores dos picos localizados no ângulo de 2θ são bastante próximos dos valores do padrão.

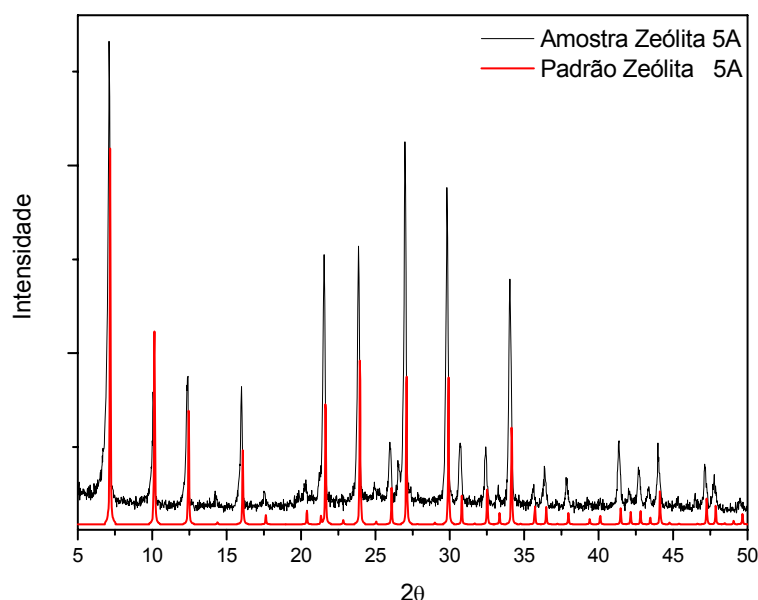


Figura 21 - Difratograma da zeólita 5A comercial e do padrão cristalográfico

5.1.2 Propriedades físicas do adsorvente

O material adsorvente na forma de *pellet* apresentou um comprimento médio de 2,4mm e diâmetro médio de 1,6mm. Nas Figuras 22 e 23 são apresentadas a distribuição granulométrica, obtida por meio de uma função matemática, baseada na distribuição gaussiana.

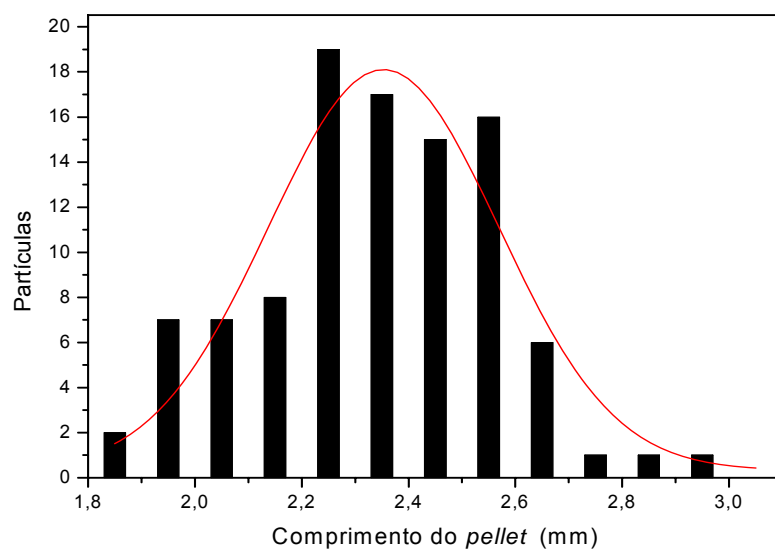


Figura 22 - Distribuição granulométrica do adsorvente (comprimento)

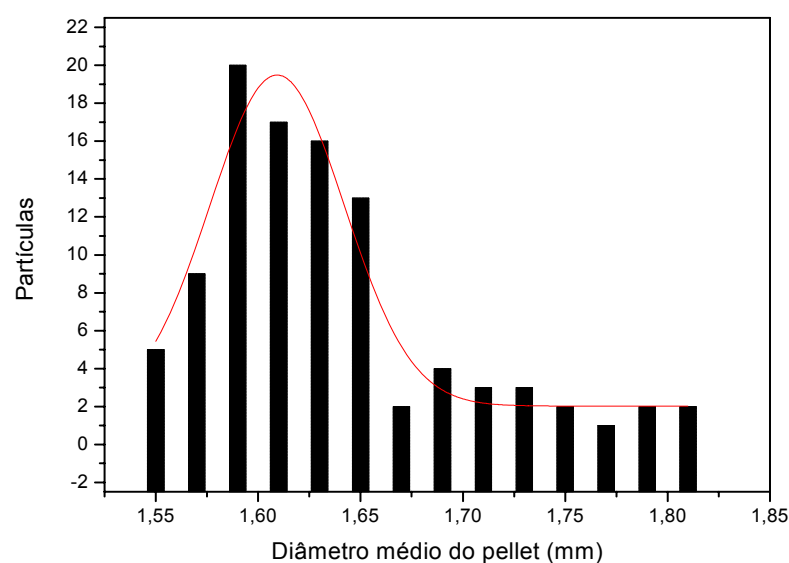


Figura 23 - Distribuição granulométrica do adsorvente (diâmetro)

Através do método de picnometria foram obtidas as densidades aparente e real e, a partir destes parâmetros, calculou-se a porosidade da partícula.

Para o cálculo da ρ_{ap} , foi utilizada como líquido o ciclohexano, devido o mesmo não ser adsorvido no adsorvente, por causa do seu diâmetro cinético

de 5,7 Å (CAVALCANTE JR; RUTHVEN, 1995). Na Tabela 3, são apresentados os valores das medidas realizadas com o picnômetro, sendo a ρ_{ap} obtida mediante a Equação 9.

Tabela 3 - Parâmetros para medida da densidade aparente

Parâmetros	Valores
M_{pv}	28,87g
M_{pz}	39,92g
$M_{z.at}$	10,04g
M_{pzag}	76,29g
M_{agad}	37,36g
V_{agad}	47,90cm ³
$V_{inter}=V_p - V_{agad}$	5,87cm ³
ρ_{ap}	1,71g/cm ³

Nota: Elaboração própria.

A densidade real do adsorvente foi obtida através do método de picnometria, utilizando como líquido água destilada. Na Tabela 4 são apresentados os valores das medidas obtidos para determinação da ρ_r (Equação 8).

Tabela 4 - Parâmetros para medida da densidade real

Parâmetros	Valores
M_{pv}	31,07g
M_{pz}	36,11g
$M_{z.at}$	5,03g
M_{pzag}	93,06g
M_{agad}	56,95g
V_{agad}	57,07cm ³
$V_{inter}=V_p - V_{agad}$	1,92cm ³
ρ_{apa}	2,61g/cm ³

Nota: Elaboração própria.

De posse dos dados das densidades, foi possível calcular a fração de vazios do adsorvente, ϵ_p de acordo a Equação 10.

Foram obtidos mediante análise de adsorção/dessorção de N_2 , valores referentes à área superficial (Método B.E.T) e diâmetro médio de poros (Método t-plot). Na Tabela 5 são apresentados os valores medidos experimentalmente de algumas características físicas do adsorvente.

Tabela 5 - Características físicas da zeólita 5A

Parâmetros Físicos Experimentais		Dados da Literatura
ρ_r	2,61g/cm ³	2,22 g/cm ³ *
ρ_{ap}	1,71 g/cm ³	1,45 g/cm ³ **
ϵ_p	0,35	0,35 ***
Área superficial	439 m ² /g	442 m ² /g ****
d_p	4 – 4,4Å	4,4Å *****

Fontes: *Silva (2000);

** Silva; Rodrigues (1997);

*** Silva, (2000); **** Schwartzman (1999);

***** Ruthven (1984).

No APÊNDICE B, são apresentadas as Figuras 1 e 2 para a adsorção/dessorção de N_2 e o do diâmetro médio de poros para a zeólita 5A.

5.1.3 Caracterização do ALPO₄-17

O ALPO₄-17 foi caracterizado por difração de raios-X e análise textural (área específica e diâmetro médio de poros). O difratograma do adsorvente e o padrão obtido para comparação encontram-se na Figura 24.

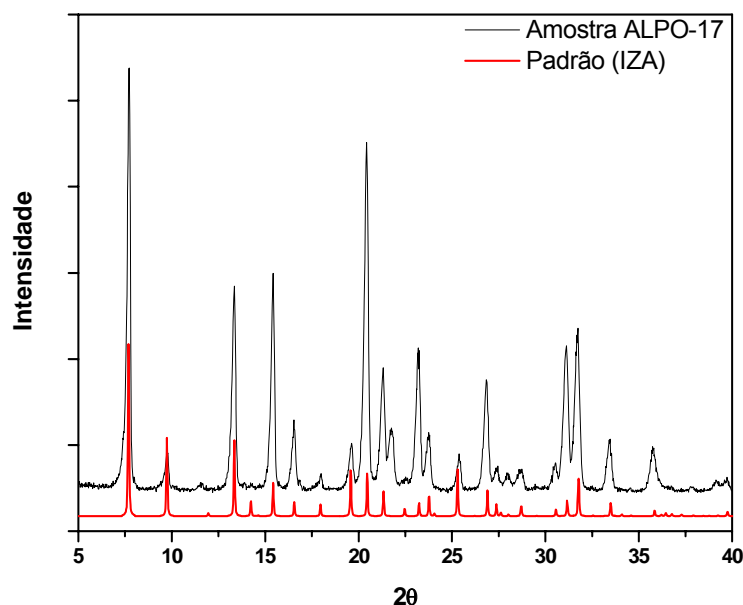


Figura 24 - Difratograma do ALPO₄-17, comparação dos resultados com o banco de dados do *International Zeolite Association* (2007)

Observa-se que o ALPO₄-17 sintetizado, apresenta cristalinidade e que os picos localizados no ângulo de 2θ são bem próximos dos valores do padrão.

Os dados de caracterização textural (área superficial específica, diâmetro médio e volume de poros), foram obtidos através da adsorção/dessorção de N₂ a -196°C. A figura 25 apresenta a isoterma de adsorção e dessorção para o aluminofosfato (ALPO₄-17).

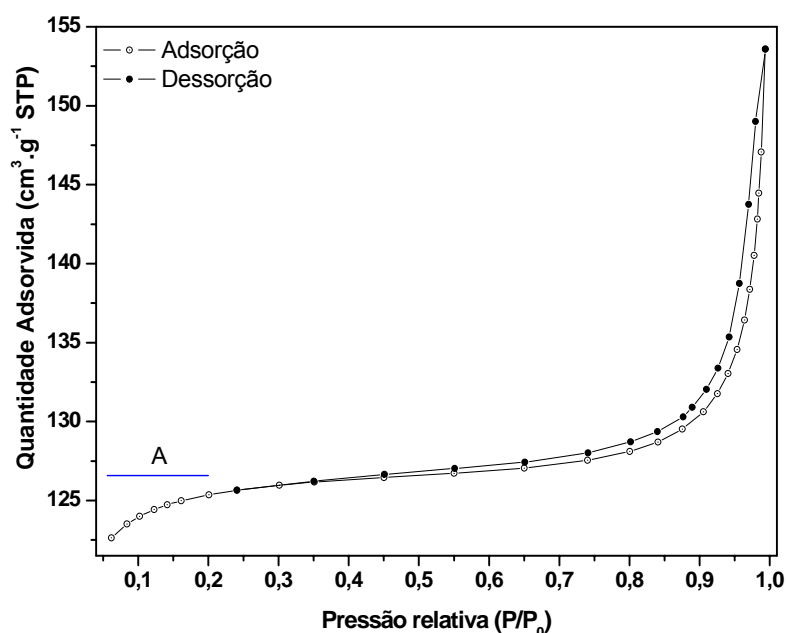


Figura 25 - Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 para o $ALPO_4-17$

A isoterma obtida é classificada como do tipo II, com a presença de *loop* de histerese do tipo H3. A presença de microporosidade pode ser observada em função da curvatura em baixas pressões relativas (P/P°), ou seja, a região A, apresentada na Figura 25, evidenciando, dessa forma, a presença do ponto B, típico de materiais microporosos. Contudo, pode-se verificar que o adsorvente possui elevada área superficial e grande volume de poros (Tabela 6).

Tabela 6 - Resultado das análises de adsorção de nitrogênio para o adsorvente $ALPO_4-17$

Adsorvente	Área superficial ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Volume de poros ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Raio médio poros (Å) ^a
ALPO-17	436,11	0,22	3,5 - 4,4

Nota: ^a Determinado através do método *t*-plot.

Estes resultados de caracterização obtidos estão concordantes com os dados encontrados na literatura (WILSON, 1982).

5.2 PROPRIEDADES E PARÂMETROS DO SISTEMA

5.2.1 Caracterização física do leito adsorvente

O leito utilizado teve sua caracterização física determinada através da medida da sua porosidade (fração de vazios existentes na coluna) e da determinação da sua densidade de empacotamento, consistindo na quantidade de adsorvente por unidade de volume o qual o leito suporta.

5.2.1.1 Porosidade do leito

Para o cálculo da porosidade do leito foi necessário, obter os seguintes dados: comprimento do leito preenchido com zeólita e o diâmetro interno. De posse destas informações foi necessário verificar o volume do leito (MOREIRA, 2005), o qual é obtido de acordo a Equação 11:

$$V_L = \frac{\pi \phi^2 H_L}{4} \quad (11)$$

A porosidade do leito ε_L pode ser definida como a proporção entre o volume interparticular (densidade aparente) e o volume do leito, de acordo a Equação 12 (MOREIRA, 2005):

$$\varepsilon_L = 1 - \frac{M_{ads}}{\rho_{ap} V_L} \quad (12)$$

5.2.1.1 Determinação da densidade de empacotamento

A partir da determinação da massa de adsorvente comportada pelo leito e do seu volume interno, o cálculo da densidade de empacotamento, ρ_{emp} , foi calculado através da Equação 13 (MOREIRA, 2005):

$$\rho_{emp} = \frac{M_{ads}}{V_L} \quad (13)$$

É importante que este parâmetro seja determinado, pois auxilia na constatação da uniformidade de empacotamento do leito, evitado desta forma erros de preenchimento da coluna de leito fixo.

Assim a coluna utilizada teve suas características obtidas através das medidas de diâmetro, comprimento, porosidade, volume e ρ_{em} . Na Tabela 7, são apresentadas a propriedades físicas da coluna de leito fixo.

Tabela 7 - Propriedades físicas da coluna de leito fixo para a zeólita 5A

ϕ	2 cm
H_L	18 cm
V_L	28,20 cm ³
ϵ_L	0,38
ρ_{emp}	1,05 g.cm ⁻³

Nota: Elaboração própria.

5.3 ADSORÇÃO DE N-DODECANO EM COLUNA DE LEITO FIXO – CURVAS DE RUPTURA

Nesta seção serão analisados e discutidos a reprodutibilidade do sistema experimental e os efeitos das seguintes condições operacionais: temperatura de operação, vazão de alimentação e concentração da fase fluida, sobre as curvas de ruptura. Verifica-se que as curvas apresentam comportamentos diferenciados, indicando a forte influência das condições operacionais adotadas neste trabalho.

5.3.1 Repetibilidade do sistema experimental

No intuito de verificar e constatar a reprodutibilidade dos dados experimentais, corridas foram realizadas no ponto central, sob as mesmas condições operacionais, seguindo um planejamento experimental. As condições adotadas foram: temperatura de 275°C, vazão de 3mL.min⁻¹ e concentração da fase fluida de 20% (m/m) e, desta forma, foram realizados três experimentos.

Os resultados obtidos para os experimentos realizados no ponto central estão ilustrados na Figura 26

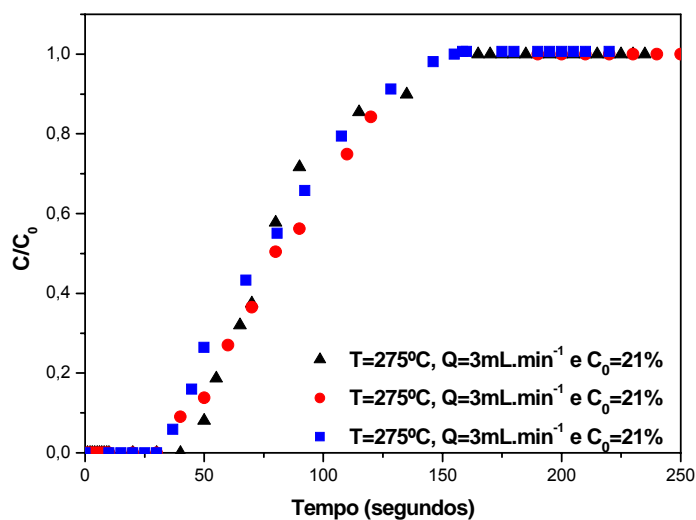


Figura 26 - Experimentos realizados sob as mesmas condições experimentais. Reprodutibilidade do sistema experimental

Pelas curvas obtidas verifica-se, nesta Figura 26 uma repetibilidade do sistema experimental de adsorção, garantindo desta forma, uma confiabilidade dos resultados obtidos. O valor dos desvios médios entre as curvas foi de $\pm 0,46\%$, para adsorção de n-dodecano/ciclohexano sobre zeólita 5A.

5.3.2 Influência da temperatura

As Figuras 27, 28 e 29 ilustram a influência da temperatura de operação sobre as curvas de ruptura. Estas foram obtidas mantendo os valores de vazão de operação e concentração da fase fluida constantes.

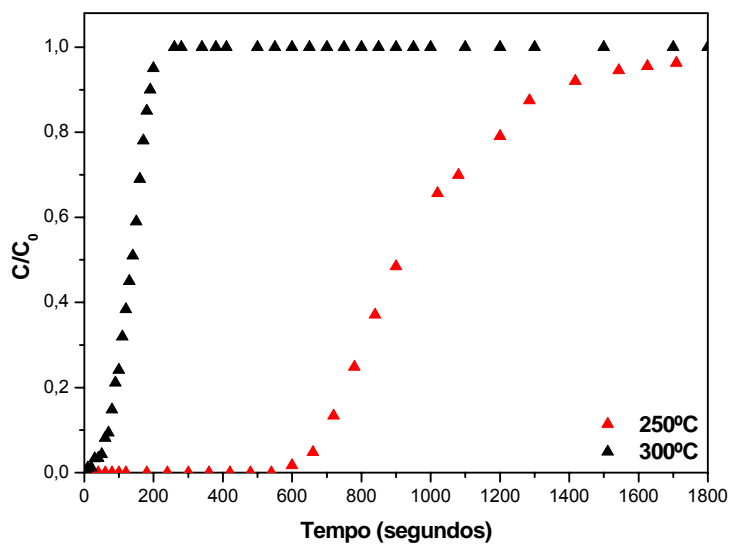


Figura 27 - Influência da temperatura na adsorção de n-dodecano/ciclohexano com vazão de $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e concentração de entrada de 30%

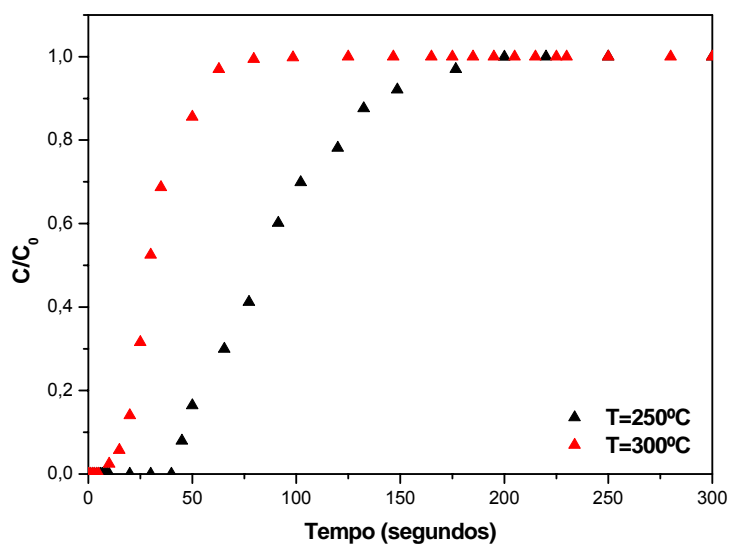


Figura 28 - Influência da temperatura na adsorção de n-dodecano/ciclohexano com vazão de $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e concentração de entrada de 30%

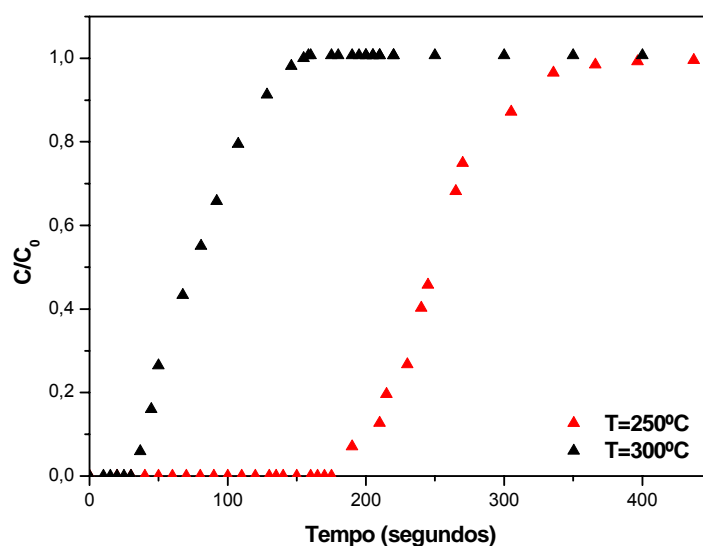


Figura 29 - Influência da temperatura na adsorção de n-dodecano/ciclohexano com vazão de $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e concentração de entrada de 10%

Analisando as Figuras 27, 28 e 29 verificam-se perfis diferenciados para cada curva. Observa-se que, em vazões e concentrações mais altas os tempos de rupturas são menores. Porém, o efeito é mais pronunciado na Figura 27, devido a menor vazão e concentração. O efeito térmico é observado em todas as corridas experimentais, pois em temperatura menor (250°C), têm-se tempos de rupturas mais longos, quando comparados com as corridas realizadas com temperaturas de 300°C . Este fato observado é devido ao processo de adsorção ser exotérmico e que um aumento da temperatura do sistema aumenta a concentração de equilíbrio na fase vapor, diminuindo o tempo de saturação do leito adsorvente.

5.3.3 Efeito da vazão

A influência da vazão de operação de n-dodecano/ciclohexano sobre as curvas de ruptura encontra-se ilustrado nas Figuras 30, 31 e 32, mantendo-se os valores de temperatura e concentração constantes.

Observa-se que em experimentos realizados com baixas vazões ($1\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$), apresentam um maior tempo na curva de ruptura. Isso pode ser evidenciado comparando as curvas com vazão mais elevada ($5\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

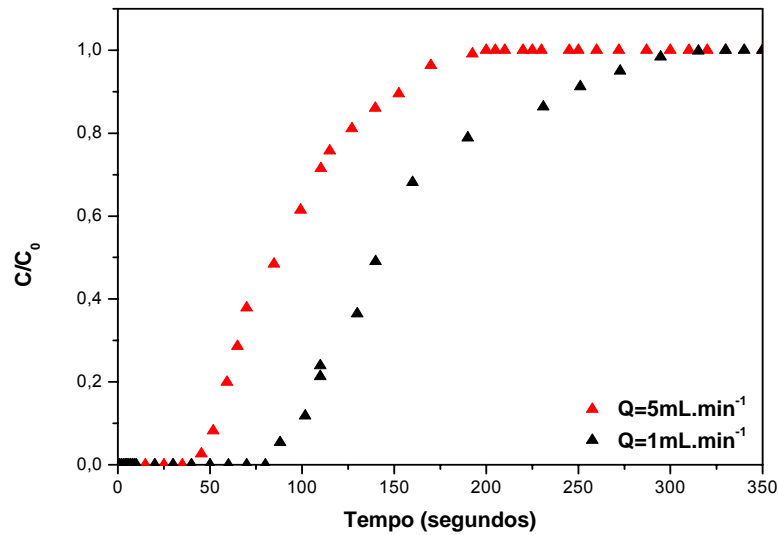


Figura 30 - Influência da vazão na adsorção de n-dodecano/ciclohexano com temperatura de 300°C e concentração de entrada de 30%

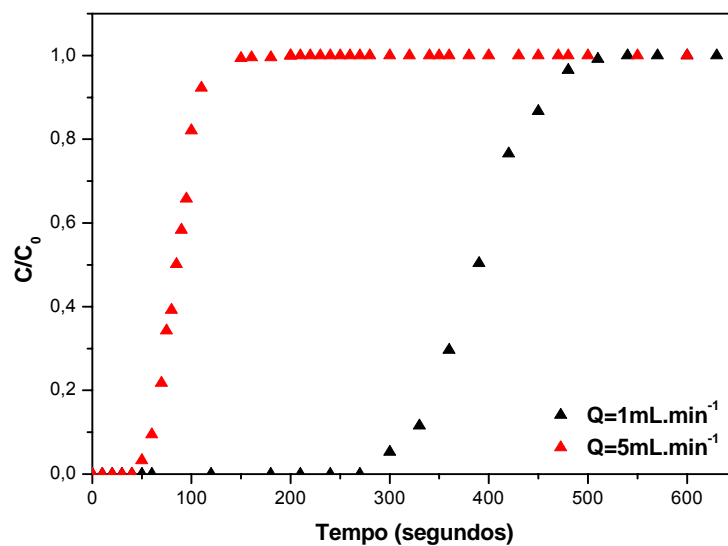


Figura 31 - Influência da vazão na adsorção de n-dodecano/ciclohexano com temperatura de 300°C e concentração de entrada de 10%

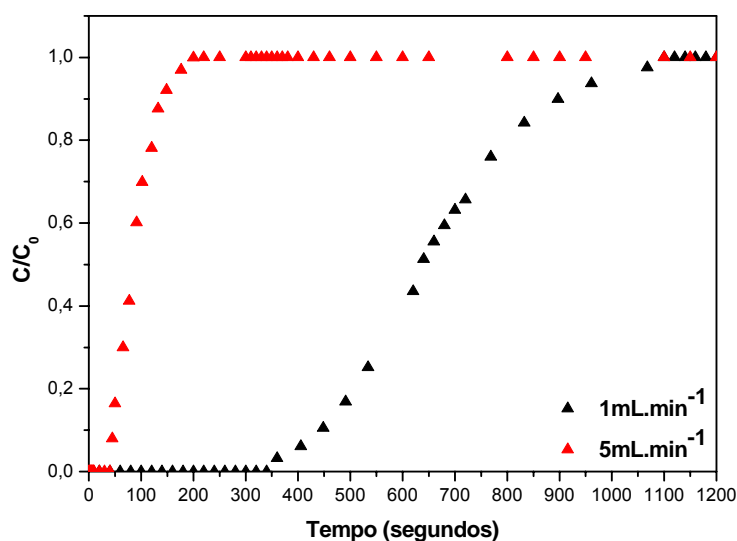


Figura 32 - Influência da vazão na adsorção de n-dodecano/ciclohexano com temperatura de 250°C e concentração de entrada de 10%

O efeito da vazão de operação pode ser verificado, indicando uma forte influência das resistências difusionais. Um aumento da vazão resultou numa diminuição do tempo de residência do fluido no leito, reduzindo a transferência de massa no filme, conseqüentemente, uma redução da zona de transferência de massa (VIJAYARAGHAVAN, 2005). O aumento da vazão é acompanhado pela diminuição da capacidade de retenção da coluna, devido ao fato do tempo de residência do fluido no leito ser menor. É esperado que o aumento da vazão diminua a resistência à difusão no filme externo, sem alterar a difusão do adsorvato no interior da partícula.

5.3.4 Efeito da concentração

Os efeitos da concentração sobre as curvas de ruptura estão ilustrados nas Figuras 33, 34 e 35. As condições operacionais de temperatura e vazão foram mantidas constantes variando somente a concentração da fase fluida.

Verifica-se que em concentrações elevadas, em torno de 30% (m/m), apresentam menores tempos de ruptura com variações de temperatura de 250-300°C e vazões de 1-3mL.min⁻¹.

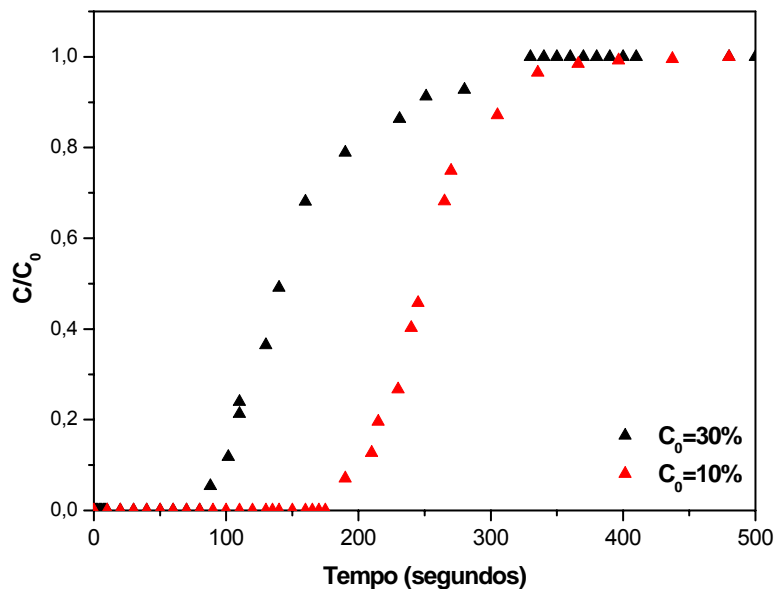


Figura 33 - Influência da concentração na adsorção de n-dodecano/ciclohexano com temperatura de 250°C e vazão de 1 mL.min⁻¹

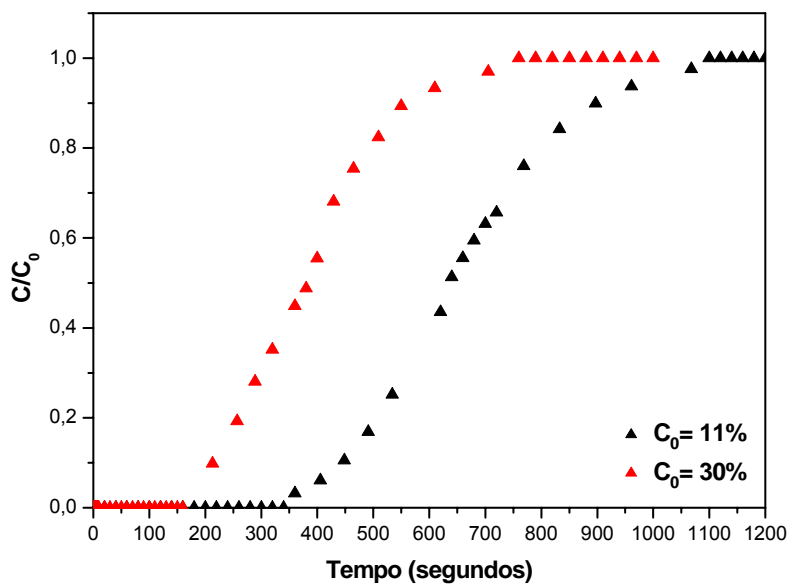


Figura 34 - Influência da concentração na adsorção de n-dodecano/ciclohexano com temperatura de 300°C e vazão de 1 mL.min⁻¹

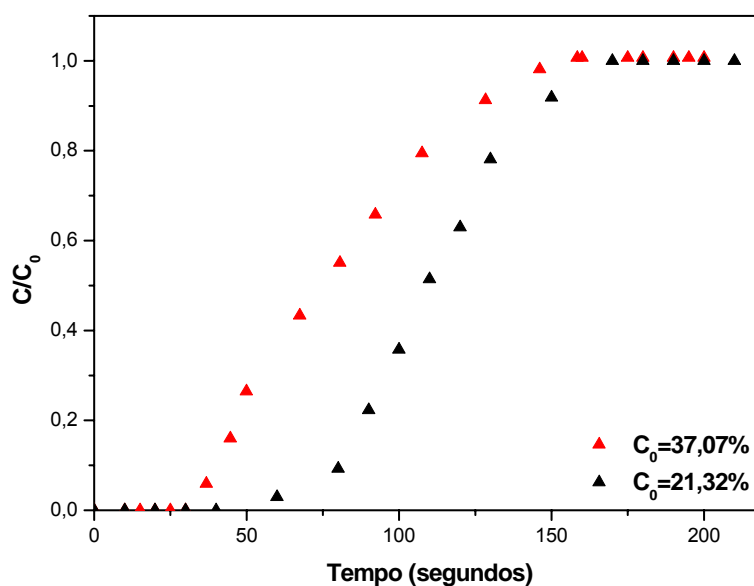


Figura 35 - Influência da concentração na adsorção de n-dodecano/ciclohexano com temperatura de 275°C e vazão de 3 mL.min⁻¹

O processo de adsorção em leito fixo pode ser idealizado como contendo duas regiões: a primeira é a zona de saturação, onde a fase fluida está em equilíbrio com a alimentação e ocorre o processo difusional do seio da fase fluida para a superfície do adsorvente; e a segunda é zona de transferência de massa onde ocorre a adsorção (MCCABE, 2001).

O efeito na concentração da forma da curva de ruptura é bastante pronunciado. Pode-se verificar, nestas Figuras, que um aumento da concentração de entrada na fase fluida, provocou uma diminuição no tempo na curva de ruptura.

Este fato é mais pronunciado, quando se têm maiores concentrações de n-dodecano na entrada da coluna. De acordo (KLEINUBING, 2006) a força motriz para adsorção é a diferença entre o adsorvato da fase fluida e o adsorvente e, desta forma, altas concentrações presentes na fase fluida, fornecem uma elevada força motriz para o processo de adsorção e isto explica menores tempos de saturação do material adsorvente.

5.4 CAPACIDADE DE ADSORÇÃO – ANÁLISE ESTATÍSTICA

Com o objetivo de verificar o efeito das variáveis de entrada: temperatura de operação, vazão de alimentação e concentração da fase fluida, um planejamento experimental foi realizado, visando, como principal resposta, a capacidade de adsorção de n-dodecano, e desta forma, tratar os dados experimentais de acordo um modelo empírico, o qual fornece informações à cerca dos principais mecanismos envolvidos e suas interações. As capacidades de adsorção foram calculadas de acordo a Equação 7.

Através do uso de um software estatístico, foi realizada uma análise da significância estatística dos dados, apresentados na Tabela 8, que foram utilizados para gerar um modelo empírico. O objetivo é verificar qual a condição ótima de operação, visando uma capacidade de adsorção, para realizar testes de misturas de parafinas lineares na faixa de C₁₀-C₁₃ e posterior testes com o ALPO₄-17.

Tabela 8 - Tabela ANOVA (Análise de Variância)

% Variância explicada	83,26
Coefficiente de correlação	0,91
Teste F calculado	16,16
Teste T tabelado (95%) de confiança	3,01
$F_{\text{calculado}}/F_{\text{tabelado}}$	5,37

Nota: Elaboração própria.

Observa-se que a % de variância é de 83,26%, ou seja, 83,26% da variação em torno da média é explicada pela regressão, sobrando somente 13,74% de resíduos. De acordo com (BARROS NETO, 2001) quanto maior for à fração descrita pela regressão, melhor será o ajuste do modelo, o qual pode ser observado, pelo coeficiente de determinação, 0,91.

Outra relação estabelecida é a do teste F realizado. Verificou-se que o valor obtido para o F calculado foi de 16,16, apresentando ser maior que o valor de F tabelado (com 95% no nível de confiança) de 3,01, mostrando que o modelo matemático obtido é estatisticamente preditivo e significativo (BARROS NETO, 2001; MASSART, 1978). Os valores de F calculado devem ser maior que o valor de F tabelado, para que o modelo seja significativo, válido do ponto de vista estatístico.

Através da regressão dos dados experimentais obtidos, foi possível obter um modelo matemático codificado de 2ª ordem em função das variáveis independentes, de acordo com a Equação (17) empírica.

$$Q_{\text{ads. n-dodecano}} = \mathbf{7,16} + 0,35C_0 - \mathbf{4,21(C_0)^2} - 0,41Q - 0,57(Q)^2 - 1,23T + 0,74 (T)^2 + 2,47 (C_0Q) + 7,16 (C_0T) + 0,35 (QT) \quad (17)$$

Os valores em negrito são os parâmetros estatisticamente significativos. Onde C_0 é a concentração de entrada do n-dodecano, T a temperatura do sistema e Q a vazão de operação. Assim, pode-se afirmar que o modelo empírico da Equação 17 mostrou-se significativo e ajusta bem os valores experimentais (Figura 67).

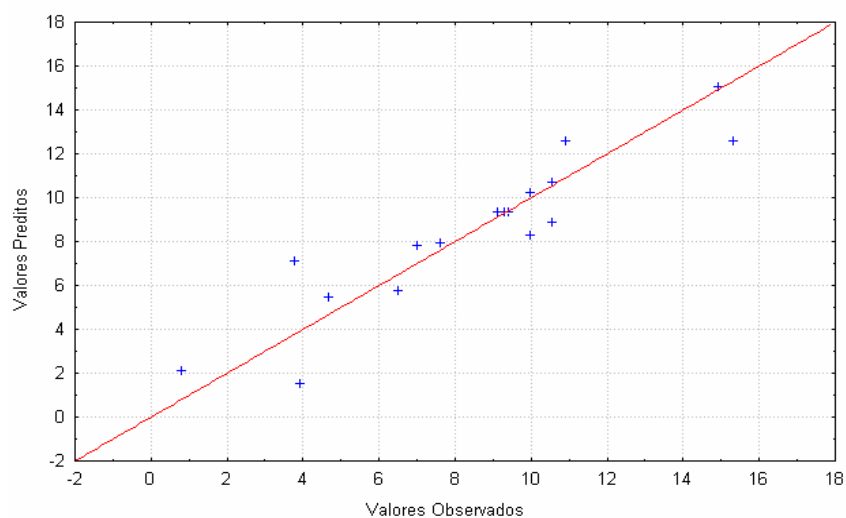


Figura 36 - Relação entre as respostas previstas pelo modelo e as observadas

Desta forma, verifica-se que de acordo com a Equação (17) e com a análise das superfícies de respostas, que apenas a concentração de entrada apresentou influência significativa sobre a capacidade de adsorção.

A partir do modelo quadrático, apresentado na Equação empírica (17), foi possível obter as superfícies de resposta, as quais ilustram a influência das variáveis de entrada: temperatura de operação do leito, vazão de alimentação e concentração de n-dodecano, analisando como resposta, a capacidade de adsorção. Estas se encontram nas Figuras 37, 38 e 39.

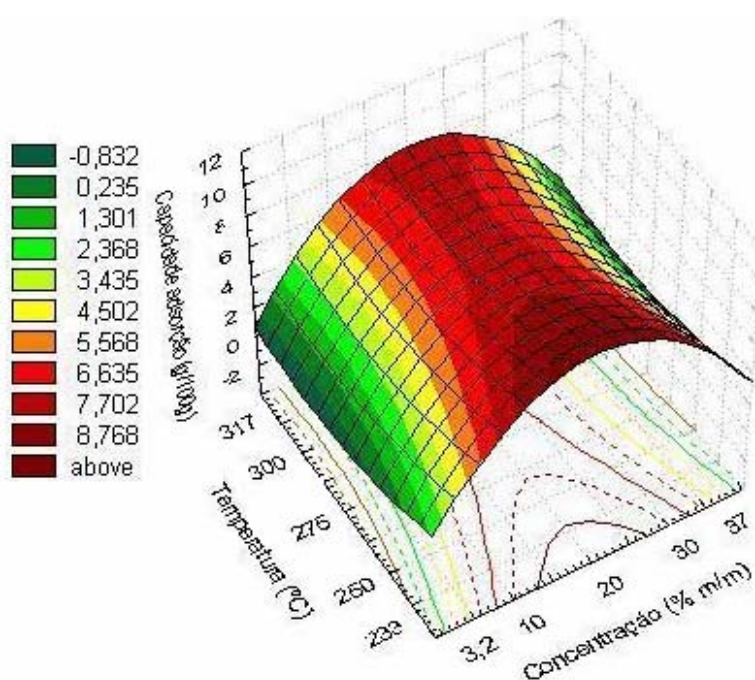


Figura 37 - Efeito da temperatura de operação e da concentração de entrada sobre capacidade de adsorção (g/100g)

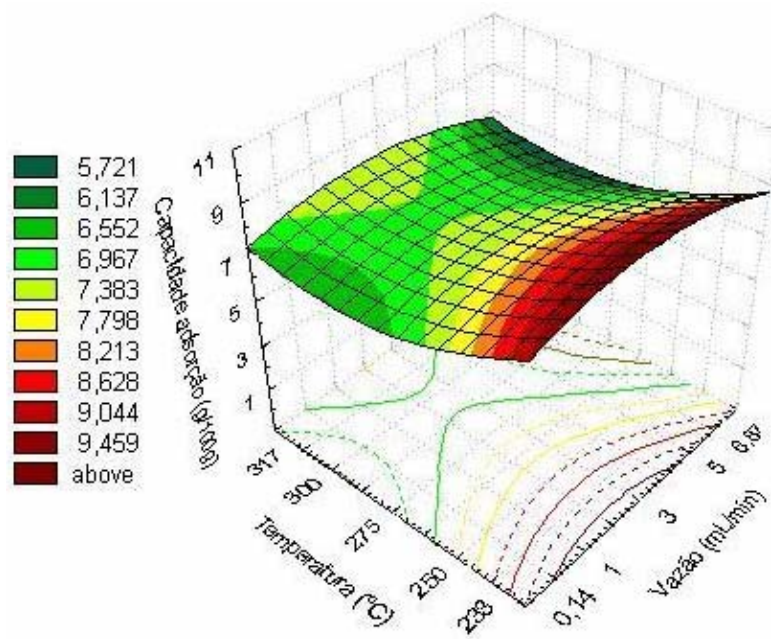


Figura 38 - Efeito da vazão de operação e da concentração de entrada sobre capacidade de adsorção (g/100g)

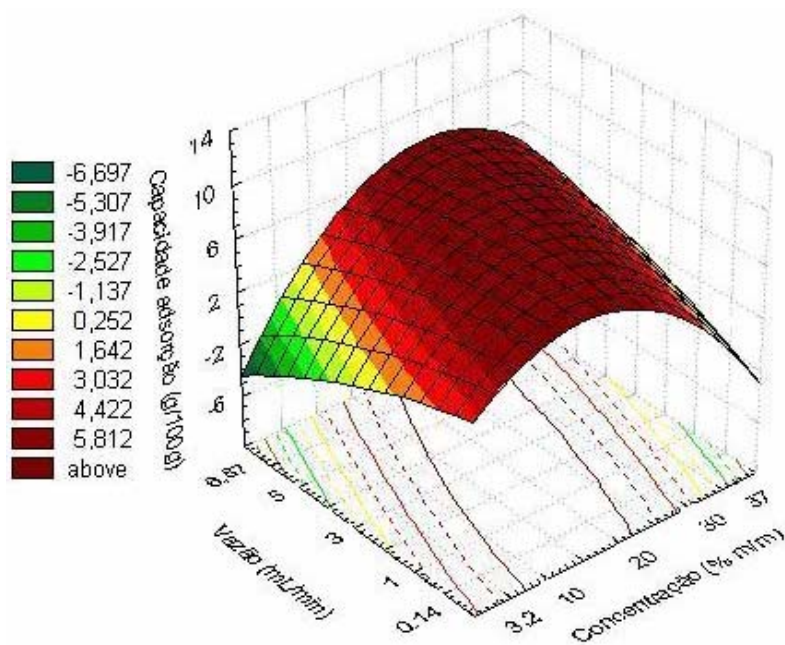


Figura 39 - Efeito da vazão de operação e da temperatura sobre capacidade de adsorção (g/100g)

Na Figura 37, observa-se o efeito da temperatura de operação e concentração de entrada sobre a capacidade de adsorção (g/100g), mantendo a vazão no ponto central. Verifica-se, através da superfície de resposta, a forte influência de altas concentrações de n-dodecano e uma pequena influência em temperaturas mais baixas (233-250°C).

Verifica-se na Figura 38, o efeito da concentração de entrada e da vazão de operação, mantendo-se constante a variável temperatura. Nesta figura é constatada, novamente, a influência significativa da concentração, em torno de 20%, e de vazões em torno de 0,14 a 3 mL.min⁻¹, sobre a variável resposta. O efeito de vazões mais baixas sobre a capacidade de adsorção ocorre devido um maior contato entre a fase fluida e o leito adsorvente. Verifica-se que independente da vazão e da concentração, o equilíbrio de adsorção é alcançado, porém estes são fatores que influenciam significativamente.

O efeito da temperatura e da vazão de alimentação é observado na Figura 39. Verifica-se que em vazões em torno de 0,14 a 5 mL.min, têm-se maiores capacidades de adsorção e que em temperaturas de operação na faixa de 233-250 °C ocorre o mesmo efeito sobre a variável resposta. De acordo os conceitos e do fenômeno de adsorção, o aumento da temperatura acarreta a diminuição da capacidade de adsorção.

Assim, pode-se observar que em temperatura mais baixas (250-300°C), apresentam boa condição experimental para testes de adsorção para separação de n-parafinas, pois, de acordo Miano (1996), elevadas temperaturas (acima de 320°C) favorecem a formação de coque, e em baixas, favorecem a adsorção de compostos aromáticos e isoparafinas na região de meso e macroporos (MIANO, 1996; UGUINA, 2002; BOUCHEFFA, 1997).

A capacidade de adsorção de todas as corridas experimentais encontra-se na Tabela 9 e foram calculadas de acordo a Equação 7.

Tabela 9 - Capacidade de adsorção das corridas experimentais

Experimento	Concentração (% m/m)	Vazão (mL/min)	Temperatura (°C)	Q ₀ (g/100g)
1	30	1	250	3,14

Continuação Tabela 9.

Experimento	Concentração (% m/m)	Vazão (mL/min)	Temperatura (°C)	Q ₀ (g/100g)
2	10	1	250	7,16
3	30	5	250	6,65
4	10	5	250	4,56
5	30	1	300	2,43
6	10	1	300	5,05
7	30	5	300	4,82
8	10	5	300	3,64
9	20	3	275	6,87
10	20	3	275	6,94
11	20	3	275	7,42
12	3,18	3	275	0,18
13	20	0,14	275	8,42
14	20	3	233	9,70
15	37	3	275	3,65
16	20	6,87	275	5,61
17	20	3	317	8,01

Nota: Elaboração própria.

Os valores máximos de capacidade de adsorção foram encontrados nos experimentos 13, 14 e 17. Verificando estes dados, vê-se que a principal influência é devido à temperatura de operação, no caso das corridas 14 e 17, e da vazão, no caso da corrida 13.

Embora não tenha sido encontrada nenhuma referencia na literatura, descrevendo um sistema de separação em leito fixo igual ao utilizado em nossos experimentos, pode-se afirmar que os resultados obtidos com o sistema experimental montado, estão compatíveis com os dados apresentados na literatura. Os valores de capacidade de adsorção obtidos, dentro das condições operacionais utilizadas, estão de acordo com os reportados na literatura,

segundo Pal, (1983), que realizou experimentos, através do método gravimétrico, na faixa de temperatura de 250-300°C e obteve valores de 4 - 8g/100g de n-dodecano.

5.5 TESTES DE ADSORÇÃO BICOMPONENTES DE n-PARAFINAS

Foram realizados testes de adsorção bicomponentes para as n-parafinas, C_{10} - C_{11} e C_{12} - C_{13} . A concentração inicial dos testes para cada componente foi de 15 % (m/m) e vazão de operação $1\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, variando somente a temperatura para cada mistura com 250 e 300°C. Os valores das variáveis C_0 e vazão de operação foram determinados mediante análise dos dados do planejamento experimental adotado e escolhendo as melhores condições de operação. O procedimento experimental foi o mesmo adotado para as corridas monocomponentes.

Nas Figuras 40, 41, 42 e 43, são apresentas as curvas de ruptura obtidas para a mistura bicomponente de C_{10} - C_{11} e C_{12} - C_{13} nas temperaturas de 250 e 300°C.

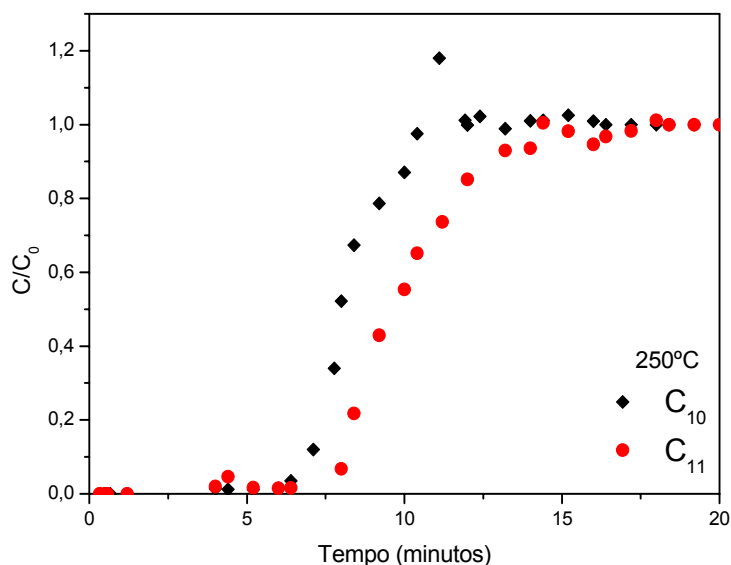


Figura 40 - Adsorção da mistura bicomponente C_{10} - C_{11} nas condições de temperatura de 250°C, vazão de $1\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e C_0 de 15% (m/m)

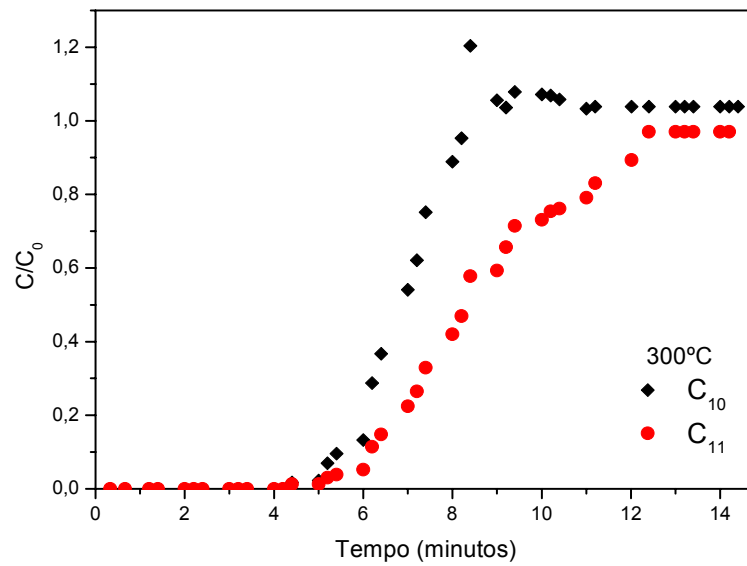


Figura 41 - Adsorção da mistura bicomponente C₁₀-C₁₁ nas condições de temperatura de 300°C, vazão de 1mL.min⁻¹ e C₀ de 15% (m/m)

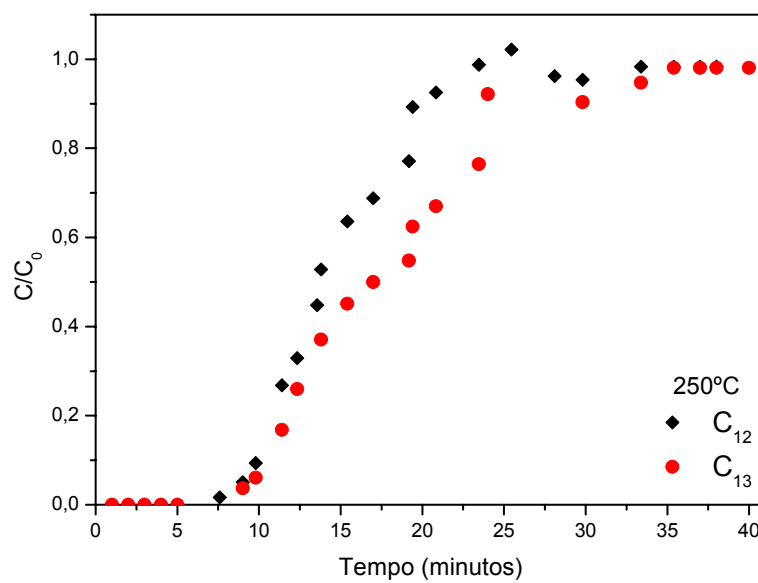


Figura 42 - Adsorção da mistura bicomponente C₁₂-C₁₃ nas condições de temperatura de 250°C, vazão de 1mL.min⁻¹ e C₀ de 15% (m/m)

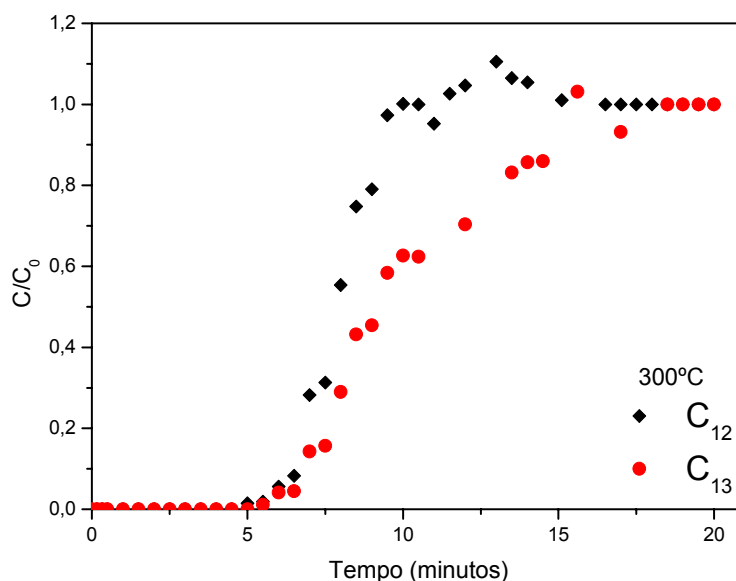


Figura 43 - Adsorção da mistura bicomponente C_{12} - C_{13} nas condições de temperatura de 300°C , vazão de $1\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e C_0 de 15% (m/m)

As curvas de ruptura para os ensaios bicomponentes apresentaram um formato distinto daquelas observadas pelos testes monocomponentes, fato atribuído à influência da interação dos adsorvatos que competem por um número limitado de sítios de adsorção (efeito da co-adsorção).

Este efeito reflete o fenômeno de troca seqüencial, na qual um adsorvato, mais seletivo, consegue remover do sítio, um outro adsorvato, anteriormente adsorvido, que é liberado a fase fluida, acarretando no aumento da concentração do mesmo no sistema, retornando a concentração real (BARROS, 2003; MOFARAHI, 2005). Este é um fenômeno típico dos processos de adsorção competitiva.

Uma provável explicação a respeito da troca de adsorvatos durante a adsorção, se deve ao fato dos diferentes valores de difusão. O diâmetro molecular do C_{10} é menor que o C_{11} que migra mais rapidamente para os sítios de adsorção. Contudo, após a difusão a afinidade do C_{11} pelo sólido desloca o C_{10} previamente adsorvido. Este fato é análogo na relação C_{12} e C_{13} .

Para os sistemas apresentados nas Figuras 41, 42, 43 e 44 com temperaturas de operação variadas, observou-se o efeito da exotermicidade,

na adsorção destes componentes. Observa-se nestas figuras que, quando ocorre um aumento da temperatura de operação, diminui-se o tempo de saturação na curva de ruptura. Isto é devido ao processo de adsorção ser exotérmico e um aumento da temperatura provocar o deslocamento do equilíbrio para fase vapor.

Verificou-se também, em todas as curvas de rupturas, uma afinidade maior com os compostos de maior cadeia carbônica (C_{11} e C_{13}) através de um tempo de saturação na curva de ruptura um pouco maior. Este fato pode ser atribuído a uma maior interação destes compostos com o material zeolítico, observado por seus calores de adsorção. Trabalhos como o de Miano (1996), Lercher e Seshan (1997), Bates e outros (1996), Pal e outros (1983), mostraram que com um aumento da cadeia carbônica, aumenta progressivamente a atração entre o adsorvato e o sólido.

5.6 ADSORÇÃO DE N-DODECANO/CICLOHEXANO EM $ALPO_4-17$

No intuito de comparar os testes de capacidade de adsorção de n-dodecano em zeólita 5A utilizando uma coluna de leito fixo, foi sintetizado um adsorvente, o $ALPO_4-17$, que possui diâmetro de poros em torno de 4,3Å, (WILSON, 1982), sendo estes poros, acessíveis a moléculas de parafinas lineares. O teste foi realizado nas mesmas condições operacionais: concentração de 15%, vazão de $1\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e temperatura de 300°C .

Para este teste, foi utilizado 1,78 g de material adsorvente, com granulometria de 12 a 14 mesh e empacotado numa coluna de 18cm com diâmetro interno de 0,62cm. A coluna utilizada foi diferente das demais corridas experimentais realizadas anteriormente, pois a quantidade de adsorvente sintetizado foi insuficiente para preencher uma coluna com capacidade de 23 gramas de adsorvente.

Algumas características do leito utilizado para os testes com o $ALPO_4-17$ encontram-se na Tabela 10.

Tabela 10 – Características físicas do leito fixo utilizado para os testes com o $ALPO_4-17$

ϕ	0,64 cm
H_L	18 cm
V_L	5,51 cm ³
ϵ_L	0,48
ρ_{emp}	0,33 g.cm ⁻³

Nota: Elaboração própria.

Após a caracterização do adsorvente e do leito, foram realizados testes de adsorção, a fim de verificar a capacidade de adsorção deste adsorvente e comparar com a zeólita 5A. A curva de ruptura obtida com a zeólita 5A encontra-se ilustrada na Figura 44.

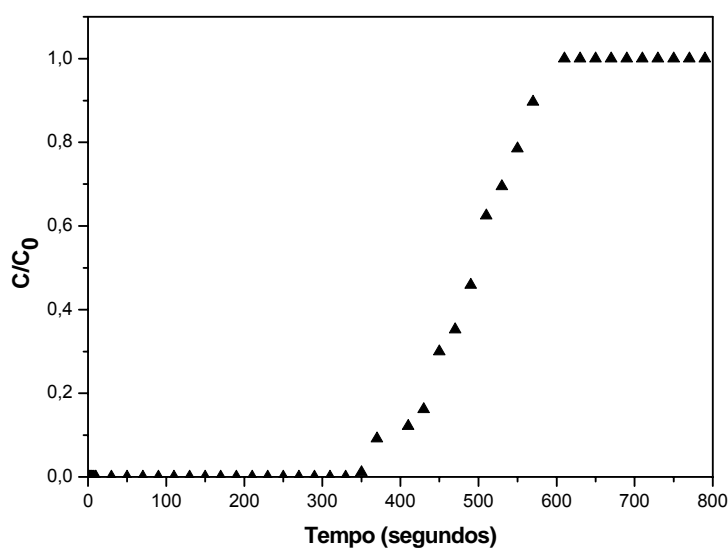


Figura 44 - Curva de ruptura para medida de adsorção de n-dodecano/ciclohexano em Zeólita 5A

A curva de ruptura obtida para a medida de capacidade de adsorção para o $ALPO_4-17$, encontra-se na Figura 45.

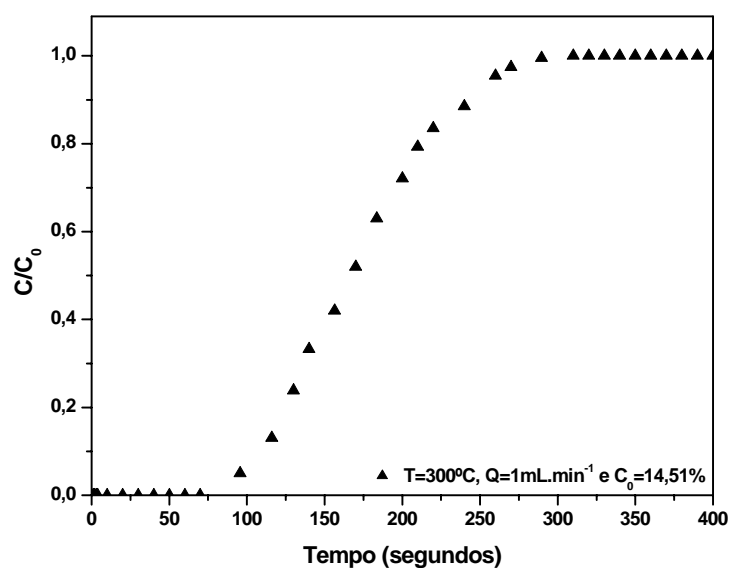


Figura 45 - Curva de ruptura para medida de adsorção de n-dodecano/ciclohexano em $ALPO_4-17$

Para o cálculo da capacidade máxima adsorvida, utilizou-se a Equação 7 e o valor obtido foi de 4,3 g/100g para ambos os adsorventes. As condições e valores de capacidade de adsorção encontram-se na Tabela 11.

Tabela 11 - Dados de capacidade de adsorção de n-dodecano experimentalmente com zeólita 5A e $ALPO_4-17$, correlacionados com a literatura

Corrida	Temperatura °C	C_0 (% m/m)	Vazão (mL.min ⁻¹)	q_0 (g/100g)
5A	300	15	1	4,3
$ALPO_4-17$	300	15	1	4,3
Pal et al., (1983) ^a	300	-	-	4

Nota: ^a - Dados obtidos pelo método gravimétrico e como adsorvente a zeólita 5A

Observa-se na Tabela 11, que os dados de capacidade de adsorção, apresentaram valores maiores que o correspondente a literatura para ambos os adsorventes testados, conforme demonstrado pelos ensaios experimentais. Mesmo não sendo encontrada nenhuma referência à adsorção de n-dodecano

em $\text{ALPO}_4\text{-17}$ utilizando uma coluna de leito fixo, os dados encontram-se coerentes, apresentando resultados semelhantes que a zeólita 5A.

Os dados apresentados para o $\text{ALPO}_4\text{-17}$ são de grande importância para o desenvolvimento e estudo mais aprofundado da adsorção de n-parafinas na faixa de $\text{C}_{10}\text{-C}_{13}$ em materiais microporosos, possibilitando assim, um processo de separação mais eficiente, diminuindo a tendência de formação de coque (depósito de compostos carbonáceos).

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi investigada a adsorção de n-parafinas em sobre zeólita 5A em *pellet* utilizando uma coluna de leito fixo. No intuito de se determinar uma condição ótima para os testes de adsorção, foi utilizado um planejamento fatorial 23 mais configuração estrela e três repetições no ponto central com as variáveis: concentração de entrada (para testes monocomponentes, n-dodecano), vazão de alimentação e temperatura de operação. Foi sintetizado um material adsorvente com o intuito de comparação da capacidade de adsorção com ALPO₄-17. A partir dos resultados obtidos neste trabalho pode-se concluir que:

- A zeólita 5A, utilizada nos testes de adsorção, apresenta uma elevada área superficial específica 439 m².g⁻¹ e diâmetro médio de poros em torno de 4,4Å e volume de poro 0,25 cm³.g⁻¹. Observaram-se, através da difração de raios-X, picos característicos desta estrutura; com a microscopia eletrônica de varredura, verificou-se a presença de cristais cúbicos e material amorfo, referente ao ligante usado para a formação do *pellet*;
- O ALPO₄-17, sintetizado apresentou em suas características texturais uma elevada área superficial específica (436,11m².g⁻¹), diâmetro médio de poros em torno de 4,4 Å e um volume de poro 0,22cm³.g⁻¹. A difração de raios-X, demonstrou que, o material sintetizado é cristalino e possui picos característicos deste adsorvente. Estes dados foram confrontados com a literatura, comprovando a estrutura do material;
- O sistema de adsorção apresenta uma boa repetibilidade (desvios médios entre as curvas foi de ± 0,46. Através das curvas de ruptura, foi verificado o efeito das condições de operação, onde foi possível observar que quando se tem maiores concentrações de entrada de n-parafina, maiores vazões de operação e maiores temperaturas, têm-se menores tempos de ruptura e uma saturação mais rápida;

-
- Os dados de capacidade de adsorção obtidos estão de acordo com os observados na literatura por outros métodos, na faixa de 4 - 8g/100g, e as diferenças podem ser atribuídas a variações experimentais, ocorridas durante o processo, como formação de caminhos preferenciais ao longo do leito, variações de empacotamento na coluna e a provável formação de coque durante o processo;
 - Mediante análise do planejamento fatorial experimental, foi possível verificar que, das variáveis de entrada estudadas: temperatura, concentração e vazão de operação, apenas a concentração de n-dodecano se mostrou estatisticamente significativa sobre a variável resposta, capacidade de adsorção;
 - Para os testes bicomponente, estudadas nas condições de concentração de entrada (15% m/m) e a vazão de operação ($1\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$), realizando os testes em duas temperaturas, 250 e 300°C. As misturas foram $C_{10}\text{-}C_{11}$ e $C_{12}\text{-}C_{13}$. Observou-se que ocorre competição pelo sítio ativo, causado pelo efeito de co-adsorção. Os adsorvatos com menor cadeia carbônica são adsorvidos primeiro, porém deslocado, posteriormente, pelos de maior cadeia, que é preferencialmente adsorvido;
 - A capacidade de adsorção de n-dodecano em $\text{ALPO}_4\text{-}17$ e zeólita 5A, observado através das curvas de ruptura foi de 4,3g/100g, demonstrando que o material adsorvente apresenta uma boa seletividade e capacidade de adsorver n-parafinas;
 - Com isso o $\text{ALPO}_4\text{-}17$ mostrou ser seletivo a parafinas C_{12} e desta forma, promissora para substituição para a zeólita 5A.

6.1 PERSPECTIVAS FUTURAS

A partir dos estudos desenvolvidos neste trabalho, foi possível verificar as seguintes sugestões para elaboração de novos trabalhos:

- Realizar testes de adsorção sobre diferentes condições operacionais de temperatura e vazão, utilizando um efluente real da refinaria (fração de querosene) em zeólitas e ALPO₄-17;
- Modelagem e simulação das corridas experimentais realizadas com a zeólita 5A e ALPO₄-17 em leito fixo, para otimização do sistema de adsorção montado;
- Testar e avaliar modelos matemáticos para sistemas mono e multicomponentes;
- Avaliar as propriedades ácidas da zeólita 5A em diferentes condições operacionais, utilizando uma carga real, verificando a influência dos sítios ácidos na formação de coque no adsorvente;
- Testes de adsorção com o ALPO₄-17, na forma de *pellet*, sintetizando o mesmo com diferentes tipos de ligantes e caracterizando-o, realizando posteriormente, testes de adsorção em leito fixo, avaliando a formação de coque. Realizar testes de dessorção (utilizando n-hexano como dessorvente). Do mesmo modo, sintetizar e testar outros adsorventes tais como SAPO-18 e ALPO-18, também na forma de *pellets*.

REFERENCIAS

AL-AMEERII, R.S.; OWAYSI, F. A. Separation of n-paraffins from petroleum fractions by adsorption on 5A molecular sieves. **Industrial & Engineering**, p. 634-637. 1984.

ATTFIELD, M.P.; SLEIGHT, A. W. Exceptional negative thermal expansion in ALPO4-17. **Chemistry of materials**, p. 634-637. 1984.

AVERY, W. F. “**Isobaric process for molecular sieves separation of normal paraffins from hydrocarbon mixtures**”. **U.S Patent**, nº 3,422,005, Jan. 14, 1969.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, J. S.; BRUNS, R. **Planejamento e otimização de experimentos**. Campinas: Edit. da Unicamp, 2001.

BARROS, M. A. S. D. et al. Binary íon exchange of metal inos in Y zeolite and X zeolite. **Brazilian journal of chemical engineering**, p. 413-421. 2003.

BATES, S. P. et al. Energetics of n-alkanes in zeolita: A configurational-Bias Monte Carlo investigation into pore size dependence. **Journal of the American chemical society**, p. 6753-6759. 1996.

BEZERRA, H. F. **Coeficiente de difusão na adsorção de metanol em zeólitas**. 1992. Dissertação (Mestrado)- Programa de Pós-graduação em Engenharia Química – UFPB, Campina Grande, 1992.

BILGIC, C; ASKIN, A. Thermodynamic of adsorptions of hydrocarbons on molecular sieves NaY and CaY by inverse gas chromatography. **Chemical engineering journal**, p. 159-165. 2005.

BORGES DA SILVA, E. A. **Modelagem e simulação numérica de uma unidade leito móvel simulado**. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSC – Florianópolis, 2000.

BOUCHEFFA, Y. et al. Formation of carbonaceous compounds from propene and isobutene over a 5A zeolite. Influence of temperature on their compositions and localizations. **Industrial & engineering chemistry research development**, p. 3198-3204. 1997.

BRANDANI, F. Development and application of the length column (ZLC) technique for measuring adsorption equilibria. **Doctor thesis of chemical engineering**, 2002.

BRECK, D. W. Zeolite molecular sieve - Structure chemistry and use. **John Wiley & Sons**, New York, 1984.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER E. Adsorptions of gases in multimolecular layers. **Contribution from the bureau of chemistry and soils and George Washington University**, p. 300-319. 1938.

BUARQUE, H.L.B. **Adsorção multicomponente de xilenos em zeólita Y no equilíbrio**. 1999. Dissertação (Mestrado) - UFRN, Natal, 1999.

CARDOSO, D. **Introdução à catálise heterogênea**. São Paulo: Universidade Federal de São Carlos, UFSCAR, 1987.

CARDOSO, D.; GOMES, E.J. Zeólitas micro e mesoporosas: propriedades e aplicações. In: ADSORVENTES PARA PROTEÇÃO AMBIENTALES, 7., 2005, Fortaleza. **Anais...Rede Temática do VII Curso Taller, CYTED**. 2005.

CAVALCANTE Jr, C. L. Fundamentos da adsorção em meios porosos. In: ADSORVENTES PARA PROTEÇÃO AMBIENTALES, 7., 2005, Fortaleza. **Anais...Rede Temática VII Curso Taller, CYTED. 2005.**

_____. **Separação de misturas por adsorção:** dos fundamentos ao processamento em escala comercial. 1998. Tese submetida ao concurso público para Professor Titular do Departamento de Engenharia Química da UFC – Fortaleza, 1998.

_____. Industrial Adsorption Separation Process: Fundamentals, modeling and applications. **Latin American applied research**, p. 357-364. 2000.

_____. Difusão em catalisadores porosos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 10., 1999, Salvador. **Anais...** Salvador: IBP. 1999.

CAVALCANTE Jr, C. L.; RUTHVEN, D. M. Adsorption of branched and cyclic paraffins in silicalite. 1. Equilibrium. **Industrial & Engineering chemistry research development**, p. 177 – 184. 1995.

CEJKA, J.; BEKKUM van, H. **Zeolite and ordered mesoporous materials - Studies in surface science and catalysis.** Amsterdam: Elsevier, 2005.

CERUTTI, E. L. **Separação de compostos petroquímicos em unidades de leito móvel simulado.** 2003. Dissertação (Mestrado) – UFSC, Florianópolis, 2003.

COIMBRA, L. A. **Enciclopédia técnica universal.** Rio de Janeiro: Ed. Globo, 1960.

CRITTEDDEN, B.; THOMAS, W.J. **Adsorption technology & design.** Inglaterra: Butterworth-heinemann, 1998.

CUSHER, N. A.; MEYERS, R. A (ed). **Handbook of petroleum refining processes: UOP IsoSiv Processes** . New York: McGraww-Hill, 2003.

DABROWSKI, A. Adsorption - from theory to practice. **Advances in colloids and interface science**, p. 135-224. 2001.

DENAYER, J. F .et al. Chromatografy study of adsorption of n-alkanes on zeolites at high temperatures. **Journal of physical chemistry**, p. 3077-3081. 1998.

FERREIRA, S .L. C. et al. Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistry – review. **Talanta**, p. 1061 – 1067. 2004.

FOUST, A .S. et al. **Princípio das operações unitárias**. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois, 1982.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport process and unit operations**. USA: Prentice Hall, 1993.

GIANNETTO, G. **Zeolitas, características, propiedades y aplicaciones**. Caracas: Ediciones Innovación Tecnológica, 1990.

GOMES, V. G.; YEE, K. W. K. Pressure swing adsorption for carbon dioxide sequestration from exhaust gases. **Separation and purification technology**, p.161-171. 2002.

GUISNET, M.; RIBEIRO, F. R. **Zeólitos, um nanomundo ao serviço da catálise**. Lisboa: Fundação Calouste, 2004.

GUO, G. Q.; CHEN, H.; LONG, Y. C.; Separation of p-xylene from C₈ aromatics on binder-free hydrophobic adsorbent of MFI zeolite. **Studies on static equilibrium microporous and mesoporous materials**, p. 149-161. 2000.

GUTSCHE, R. ; HARTMANN, K. Generalized criteria for predicting the dynamics of continuous-flow chemical system. – I. **Application to adsorber system. chemical engineering science**, p. 3519 – 3536. 1996.

HAW, J. F. et al. (ed). **Handbook of zeolite science and technology: Examples of Organic Reactions on Zeolites: Methanol to hydrocarbon catalysis.** New York: Marcel Dekker, 2003.

HOLCOMBE, T. C. “**n-Paraffin – isoparaffin separation process,**” **U. S. Patent**, nº 4,176,053, Mar. 31, 1979.

HSU, C.S.; ROBSON, P.R (ed.). **Petroleum processing overview.** Practical Advances in Petroleum Processing. New York: Springer Science, 2006.

INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION (IZA). Database of zeolite structure: Framework type LTA. Disponível em: <<http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC>>. Acesso em: 27 set. 2007.

IWAMOTO, M. et al (ed). **Handbook of zeolite science and technology: Zeolites in the science and technology of nitrogen monoxide removal.** New York: Marcel Dekker, 2003.

JOHNSON, J. A.; MEYERS, R. A (ed). **Handbook of petroleum refining processes: UOP Sorbex family of technologies.** New York: McGraw-Hill, 2003.

KLEINUBING, S. J. **Remoção de cádmio, chumbo e cobre utilizando zeólita natural cliptilolita em coluna de leito fixo.** 2006. Dissertação (Mestrado) - UNICAMP, São Paulo, 2006.

KURT, M. A. de M. et al. Packing effects in the liquid-phase adsorption of C5-C22 n-alkanes on ZSM-5. **Journal of physical chemistry B**, p.10760-10766. 2003.

LECHER, J. A.; SESHAN, K. Sorption and activation of hydrocarbon by molecular sieves. **Solid state & materials science**, p. 57– 62. 1997.

LIMA, V. E. **Estudos do equilíbrio e cinética de adsorção de aromáticos em zeólitos, utilizando o método gravimétrico**. 1996. Dissertação (Mestrado) – UFPB, Campina Grande, 1996.

LUNDSTEDT, T. et al. Experimental design and optimization. **Chemometrics and intelligent laboratory systems**, p. 3 – 40. 1998.

MACBAIN, J. W. **The sorption of gases and vapors by solids**, London: Rutledges and Sons, 1932.

MACCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**. New York: MacGraw-Hill, 2001.

MALEK, A. et al. Effect of velocity variation due to adsorption-desorption on equilibrium data from breakthrough experiments. **Chemical engineering science**, p. 737 – 740. 1995.

MARIANO, J. B. **Impactos ambientais do refino de petróleo**. 2001. Dissertação (Mestrado) - UFRJ, Rio de Janeiro, 2001.

MARKOVSKA, L.; MESHKO, V. D.; KIPRIJANOVA, T. Modelling of microporous diffusion in zeólita 5A. **Korean journal chemical engineering**, p. 285-291. 1999.

MASSART, D.I.; A DIJKSTRA.; KAUFMAN, L. **Evaluation and optimization of laboratory methods and analytical procedures, a survey of statistical and mathematical techniques.** New York: Elsevier scientific publishing company, 1978.

MEIER, W.M.; OLSON, D.H.; BARLOCHER, C. **Atlas of zeolite structure types.** 5. ed. Amsterdam: Elsevier scientific publishing company, 2001.

MEYERS, R.A.; SOHN, S.W (ed.). **Handbook of petroleum refining processes:** kerosene IsoSiv processes for production normal paraffins. New York: McGraww - Hill, 2003.

MIANO, F. Adsorption of hydrocarbon vapour mixtures onto zeolite 5A. **Colloids and surfaces A:** physicochemical and engineering aspects, p. 95-104. 1996.

MISK, M et al. Coking, aging, and regeneration of zeolites: XVII. Composition and location of carbonaceous compounds resulting from isobutene and propene transformation on a 5A zeolite. **Zeolites**, p. 265-270. 1996.

MOFARAHI, M.; SADRAMELI, M.; TOWFIGH, J. Four-Bed vacuum pressure swing adsorption process for propylene/propane separation. **Industrial & engineering chemistry research development**, p. 1557-1564. 2005.

MOREIRA, M. A. **Separação adsortiva de misturas etanol-água por processo PSA.** 2005. Dissertação (Mestrado) - Ufscar, São Carlos, 2005.

NEVES, C de F.C. **Desenvolvimento de uma instalação de separação de gases por adsorção e modelagem do processo.** 2000. Tese (Doutorado) - Unicamp, Campinas, 2000.

NEVES, S.B. **Operações unitárias:** adsorção: curso modular técnico de processos industriais. Salvador: Senai/cetind – Copene, 2000. 4.

OM, N et al. Produção de Combustíveis de Aviação a partir de petróleos pesados. In: RIO OIL & GAS, EXPO AND CONFERENCE, 1., 2004, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: UFRJ. 2004.

PAL, K. T et al. Investigation of adsorption of n-heptane, n-dodecane and their mixtures on 5A molecular sieves. **German chemical engineering**, p. 371-381, 1983.

PALERMO, A et al. Kinetics analysis of n-tridecane desorption from type 5A zeolite. **Thermochimica acta**, p. 333 – 340. 1996.

PEREIRA, M.M.F. **Dinâmica de adsorção de metanol em leito fixo de zeólitas**. 1998. Dissertação (Mestrado) - UFPB, Campina Grande, 1998.

PERRY, R.H.; CHILTON, C.H. **Manual de engenharia química**. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982.

PONTES, L. A. M et al. **Separação de n-parafinas. Avaliação de modificações no carregamento e no distribuidor dos vasos de adsorção da unidade 30**. Salvador, 2005.

RAGURAM, S.; WILCHER, S. The separation of n-paraffins from paraffin mixtures. **Separation science and technology**, p. 1917-1954. 1992.

RIBEIRO, F. R. et al. Structure-activity relationship in zeolites. **Journal of molecular catalysis**, p. 245-270. 1995.

RLAM: 50 ANOS CADA VEZ MAIS REFINADOS. 2007: Valete, v. 222, 1 dez. 2007. Disponível em: <http://www.editoravalete.com.br/site_petroquimica/edicoes/ed_222/ed_222.html>. Acesso em: 1 dez. 2007.

ROBSON, P.R. Petroleum processing overview: H.S.U, C.S.; ROBSON, P.R (ed). **Practical advances in petroleum processing**. New York: Springer Science, 2006.

RODRIGUES, A. E.; DIAS, M. M. Adsorbentes em la solución de algunos problemas ambientales. In: REDE IBEROAMERICANA DE ADSORBENTS PARA LA PROTECCIÓN AMBIENTAL, 5., 2004. [S.I.]. **Anais...** REDE TEMÁTICA, CYTED. 2004.

ROMÁ, F.; RICARDO, J. ; PASTOR, A.J.R. Statistical thermodynamics models for polyatomic adsorbates: Application to adsorption of n-paraffins in 5A zeolite. **Langmuir**, p. 2454-2459. 2005.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by porous & porous solids. Principles, methodology and applications**. San Diego: Academic Press, 1999.

RUTHVEN, D. M. Adsorption: Theory and practice. In: ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, 1., 1996, Fortaleza. **Anais...**Fortaleza: UFC. 1996.

_____. **Principles of adsorption and adsorption process**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

RUTHVEN, D.M.; KAUL, B.K. Compensation theory of adsorption: Correlation and prediction of Henry constant for linear paraffins on zeolite adsorbents. **Adsorption**, p. 269-273. 1998.

_____, D.M.; KAUL, B.K. Characterization of zeolites by sorption capacity measurements. **Microporous Materials**, p. 495-666. 1998.

SANTOS, E. G dos. **Estudos da adsorção de contaminantes orgânicos provenientes da água de extração do petróleo, em coluna de leito fixo, utilizando biomassas como adsorvente.** 2005. Tese (Doutorado) - UFPB, Campina Grande, 2005.

_____. **Estudo da dinâmica de adsorção de etanol e a co-adsorção do metanol-etanol com zeólitas 4A em uma coluna de leito fixo.** 2000. Dissertação (Mestrado) - UFPB, Campina Grande, 2000.

SCHVARTZMAN, M.M.A.M. **Metodologia para seleção de adsorventes de zeólita para a separação de gases pelo processo PSA.** 1999. Tese (Doutorado) - UNICAMP, Campinas, 1999.

SCHWANKE, R.O. **Determinação da difusividade de hidrocarbonetos aromáticos em zeólitas Y por métodos cromatográficos.** 2003. Dissertação (Mestrado) - UFSC, Florianópolis, 2003.

SHAMS, K.; MIRMOHAMMADI, S. J. Preparation of 5A zeolite monolith granular extrudates using kaolin: Investigation of the effect of binder on sieving/adsorption properties using a mixture of linear and branched paraffin hydrocarbons. **Microporous and mesoporous materials**, Articles in Press. 2007.

SILVA, A.C.S.; SILVA, F.A.; RODRIGUES, A.E. Separation of n/iso paraffins by PSA. **Separation and purification technology**, p. 97-110. 2000.

SILVA, J.A.C.; RODRIGUES, A.E. Equilibrium and kinetics of n-hexane sorption in *pellets* of 5A zeolite. **AIChE journal**. p. 2524 – 2534. 1997.

_____, J.A.C.; RODRIGUES, A.E. Multisite Langmuir model applied to the interpretation of sorption of n-paraffins in 5A zeolite. **Industrial & engineering chemistry research development**, p. 2434-2438. 1999.

SILVA, A.O.S. **Síntese, caracterização e propriedades catalíticas de aluminofosfatos contendo nióbio.** 1999. Dissertação (Mestrado) - UFRN, Natal, 1999.

SILVA, J.A. **Estudo da influência das variáveis nitrogênio, fósforo e Brix no rendimento, produtividade e metabólitos secundários contaminantes da fermentação alcoólica em batelada.** 1999. Dissertação (Mestrado) - UFPB, Campina Grande, 1999.

SILVA, J.A.C et al. Effect of coke in the equilibrium and kinetics of sorption on 5A molecular sieves zeólitas. **Industrial & engineering chemistry research development**, p. 1030-1034. 01 jan. 2000.

SIRCAR, S.; MEYRS, A.L (Ed.). **Handbook of zeolite science and technology in: gas separation by zeolite.** New York: Marcel Dekker, 2003.

SOARES, J.L. **Remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas.** 1998. Dissertação (Mestrado) – UFSC, Florianópolis, 1998.

SOHN, S.W. **Handbook of petroleum refining process: kerosene IsoSiv process for production normal paraffins.** New York: MacGraww-Hill, 2003.

SYMONIAK, M.F et al. “ **Isoparaffin/n-paraffin separation process**”. US Patent, nº 3,700,589, Oct. 24, 1972.

SZOSTAK, R. **Molecular sieves: Principles so synthesis and indentification.** New York: van Nostrand Reinhold, 1999.

TESSERAUX, I. Risk factors of jet fuel combustion products. **Toxicology**, p. 295-300. jan. 2004.

THOMAZEAU, C. et al. Formation from propene of carbonaceous compounds responsables for the deactivation of a 5A adsorbent. Removal through pyrolysis and oxidative treatment. **Microporous materials**, p. 337-345. 1996.

TÜMSEK, F.; INEL, O. Evaluation of the thermodynamic parameters for the adsorption of some n-alkanes on A type zeolite crystals by inverse gas chromatography. **Chemical engineering journal**, p. 57-66. 2003.

UGUINA, M.A. et al. Effects of the operating conditions on coke deactivation of 5A sieves in n- decane adsorption/desorption. **Adsorption**, p. 133-140. 2002.

UGUINA, M.A. et al. Liquid adsorption of linear and branched paraffins onto microporous adsorbents. Influence of adsorbent structure and Si/Al molar ratio. **Separation and purification technology**, p. 72-79. 2006.

UOP. UOP MolexTM Complex for Upgrading Refinery Kerosene to normal paraffins. Disponível em: <[http:// www.uop.com/objects/Molex.pdf](http://www.uop.com/objects/Molex.pdf)>. Acesso em: 27 nov. 2007.

VAVLITIS, A.P.; RUTHVEN, D.M.; LOUGHLIN, K.P. Sorption of n-pentane, n-octane and n-decane in 5A zeolite crystals. **Journal of colloid and interface science**, p. 526-531. 1981.

VIJAYARAGHAVAN, K et al. Biosorption of copper, cobalt and nickel by marine alga ulva reticulata a packed column. **Chemosphere**, p. 419-426. 2005.

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

WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. **Solid State ionics**, p. 175 -188, 2000.

WILSON, S.T et al. Aluminophosphate molecular sieves: A new class of microporous crystalline inorganic solids. **Journal of the American chemical society**, p. 1146 – 1147. 1982.

YANG, R.T. **Separation by adsorption processes**. Boston: Butterworths, 1987.

ANEXO A - Planejamento e Otimização de Experimentos

1 Planejamento experimental

A essência de um bom planejamento consiste em projetá-lo, de forma que ele seja capaz de fornecer, exatamente, o tipo de informação a ser observado. Planejamento experimental e otimização de experimentos são ferramentas usadas, para examinar sistematicamente diferentes tipos de problemas que surgem na pesquisa e desenvolvimento (LUNDSTED, 1998). O objetivo de uma pesquisa experimental é a de investigar as condições ótimas, para o objeto em estudo, mapear as respostas de interesse, dentro da região operacional, e escolher as condições para atingir as especificações a serem alcançadas.

Um planejamento fatorial (como é denominado) estuda o efeito de “n” fatores impostos pelo experimentador sobre uma resposta, através de argumentos estatísticos. Desta forma o pesquisador obtém informações inerentes ao seu sistema e diminui substancialmente, a quantidade de experimentos a serem realizados.

O planejamento fatorial completo é mais comum, podendo ser aplicado para investigar as influências de todas as variáveis experimentais e os efeitos das interações entre elas, sobre uma determinada resposta. Preferencialmente os planejamentos são estudados em dois níveis, uma vez que, a depender da quantidade de fatores, o número de experimentos é grande, tornando-se ineficiente. O número de experimentos é calculado de acordo a Equação (14).

$$n^k \tag{14}$$

Onde n é o número de níveis a serem estudados e k o número de fatores.

Planejamento fatorial completo em dois níveis

Planejamentos fatoriais em dois níveis são os mais utilizados, tanto pela sua simplicidade, quanto por sua versatilidade, em fornecer em um número menor de experimentos, para uma determinada resposta. Este é utilizado para estimar os efeitos principais e as interações entre as variáveis em estudo sobre uma determinada resposta. Estes níveis são denotados em superior e inferior, reportados com os sinais (+) e (-) ou por (+1) e (-1).

Pontos centrais são utilizados e são assumidos como valores médios, de todas as variáveis, sendo empregado para que se evite o risco da perda da relação não linear, no meio do planejamento e para determinação do intervalo de confiança pelas repetições submetidas (LUNDSTED, 1998).

Este planejamento fatorial foi proposto em 1978 por G. E. Box (BARROS NETO, 2001), e é utilizado como etapa preliminar em otimização de processos experimentais para indicar se as variáveis envolvidas, bem como as interações entre elas, afetam ou não a resposta desejada. Sua avaliação é realizada através da observação de uma ferramenta estatística, denominada análise de variância (ANOVA).

Modelos Empíricos

Ajustes por mínimos quadrados.

A partir de planejamentos fatoriais de dois níveis, podem-se obter modelos lineares simplificados, válidos apenas para os dois extremos do intervalo (nível +1 e -1), mas que, em muitas situações, configura-se como uma boa aproximação do sistema real (NEVES, D de F.C, 2000). Em um planejamento qualquer de 2^n é estudado o efeito das variáveis sobre uma determinada resposta. Este tipo de análise fornece um gráfico, que relaciona os valores observados e os valores teóricos. Desta forma, obtêm-se uma relação linear, que representa o modelo adotado, o qual apresentará erros, denominados de resíduos.

A reta que se ajustar melhor será a que minimizar a soma dos quadrados dos resíduos, e esse método é por isso chamado de ajuste por mínimos quadrados ou análise de regressão (NEVES, D de F.C, 2000).

Análise de Variância

O exame dos resíduos é fundamental na avaliação da qualidade do ajuste de qualquer modelo (empírico). Para avaliar, numericamente, a qualidade do ajustes do modelo, o método mais utilizado é a análise de variância. Para realizar uma análise de variância, de um determinado modelo, devem-se observar os desvios das respostas observadas, em relação à resposta média global (BARROS NETO, 2001).

Para um modelo ser bem ajustado, a diferença entre os valores observados e previstos, deve ser pequeno. Essa comparação de desvios é realizada através da soma dos quadrados, denominada de Soma Quadrática, Equação 15 (BARROS NETO, 2001).

$$[\text{S.Q. em torno da média}] = [\text{S.Q. devida à regressão}] + [\text{S.Q. residual}] \quad (15)$$

A SQ_R indica a parte da variação total em torno da média, a qual é descrita pela equação de regressão e quanto maior for à parcela descrita por esta, melhor será o ajuste do modelo. Este é verificado mediante análise da razão $R^2 = SQ_R/SQ_T$ (BARROS NETO, 2001).

A soma quadrática residual (SQ_r), representa parte das respostas em torno da media, que não é explicado pela regressão. Dividindo-a pelo número de graus de liberdade, obtém-se a média quadrática residual, que é a medida aproximada do erro médio cometido, ao se usar a equação de regressão para prever a resposta do sistema, a uma dada medida experimental (NEVES, D de F.C, 2000).

Desta forma cada SQ tem associado certo número de graus de liberdade, o qual indica quantos valores independentes, envolvendo as n observações $y_1, y_2...y_n$, são necessários para determiná-la. Em linhas gerais,

o número de graus de liberdade da SQ residual é a diferença entre o número de observações e o número de parâmetros estimados, p , de acordo com a Equação 16 (BARROS NETO, 2001).

$$V_r = n - p \quad (16)$$

O número de graus de liberdade da SQ devida à regressão é o número de parâmetros menos um como descrito na Equação 17 (NEVES, D de F.C, 2000).

$$V_n = p - 1 \quad (17)$$

Mediante a análise dos valores de SQ_R e SQ_r e relacionando com os graus de liberdade, são obtidos as Médias Quadráticas (MQ). Estas MQ são obtidas para verificar se a equação de regressão é estatisticamente significativa (BARROS NETO, 2001).

Otimização de processos – análises de superfícies de resposta

A metodologia de superfície de resposta é uma técnica de otimização baseada no emprego de planejamentos fatoriais, introduzidas por G.E.P. Box no período da década de 50 e tem sido utilizada desde então para modelagem diversos processos industriais (BARROS NETO, 2001).

A técnica de análise das superfícies de respostas é constituída de duas etapas distintas: modelagem e deslocamento. A modelagem, normalmente é realizada, ajustando-se modelos simples, (em geral lineares e quadráticos) e respostas obtidas com planejamentos fatoriais. O deslocamento é analisado ao longo do caminho de máxima inclinação, de um determinado modelo, que é a trajetória na qual a resposta varia de forma mais pronunciada (BARROS NETO, 2001).

Quando um modelo linear não se ajusta ao sistema, deve-se tentar um modelo quadrático, em que ocorre a extensão do planejamento. Esta ampliação pode ser realizada de várias formas (SANTOS, 2000). Uma delas seria o planejamento em configuração estrela, podendo ser utilizada para uma otimização rápida de procedimentos com poucas variáveis. O ponto central é definido como um suposto local onde deve ser encontrada a região de ótimo.

O planejamento com configuração estrela é o resultado da combinação de um fatorial completo em dois níveis (2^N) e freqüentemente um modelo estrela ($2N+1$) resultando num desenho que tem como número de fatores $2^N + 2N + 1 + C_0$, onde C_0 é número de repetições no ponto central do desenho, geralmente três, (FERREIRA, 2004). Desta forma o planejamento passa a ter na sua configuração os níveis ($-\sigma, -1, +1, +\sigma$) (SILVA, J.A., 1999). O cálculo do valor de σ é feito através da Equação 18.

$$\sigma = (2^n)^{1/4} \quad (18)$$

Este desenho consiste das seguintes partes (LUNDSTED, 1998):

- a-** Um desenho fatorial completo;
- b-** Ponto central;
- c-** Experimentos onde x assume valores $\pm \sigma$ situados sobre o eixo do sistema de coordenadas e cuja distância da origem é $\pm \sigma$, chamados de pontos axiais e seu valor depende do número de variáveis.

APÊNDICE A - Dados Experimentais das Curvas de Ruptura

Tabela 1- Dados referentes à corrida experimental nº 1.

$C_0 = 33,13 \%$ (m/m).

Vazão de alimentação = $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

Temperatura = 250°C .

Massa de zeólita = 23 gramas.

Dados	Tempo	C_{medido}	C/C_0
1	0	0	0
2	10	0	0
3	30	0	0
4	50	0	0
5	70	0	0
6	90	0	0
7	110	0	0
8	170	0	0,01692
9	230	0	0,04801
10	290	0	0,13369
11	350	0	0,24842
12	410	0	0,37126
13	470	0	0,48476
14	530	0	0,6565
15	590	0,5607	0,69967
16	650	1,5905	0,79082
17	710	4,429	0,8749
18	770	8,23	0,92
19	830	12,3	0,9451
20	890	16,06	0,955
21	950	21,75	0,9629
22	1010	23,18	0,9701
23	1070	26,2	0,9928
24	1130	33,13	1
25	1190	33,13	1

Tabela 2 - Dados referentes à corrida experimental nº 2.

$C_0 = 10 \%$ (m/m).

Vazão de alimentação = $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

Temperatura = 250°C .

Massa de zeólita = 23 gramas.

Dados	Tempo	C_{medido}	C/C_0
1	0	0	0
2	1	0	0
3	3	0	0
4	4	0	0
5	5	0	0
6	10	0	0
7	30	0	0
8	50	0	0
9	70	0	0
10	90	0	0
11	110	0	0
12	130	0	0
13	150	0	0
14	170	0	0
15	190	0	0
16	210	0	0
17	230	0	0
18	250	0	0
19	270	0	0
20	290	0	0
21	310	0	0
22	330	0	0
23	350	0	0
24	370	0	0
25	390	0	0
26	410	0	0
27	430	0	0
28	450	0	0
29	470	0	0
30	490	0,9788	0,09788
31	510	1,923	0,1923
32	530	2,806	0,2806

Continuação Tabela 2.

Dados	Tempo	C_{medido}	C/C_0
33	550	3,5163	0,35163
34	570	4,483	0,4483
35	600	4,875	0,4875
36	640	5,5453	0,55453
37	680	6,809	0,6809
38	720	7,542	0,7542
39	760	8,24	0,824
40	800	8,9329	0,89329
41	860	9,333	0,9333
42	920	9,699	0,9699
43	980	10	1
44	1040	10	1

Tabela 3 - Dados referentes à corrida experimental nº 3.

$C_0 = 31 \%$ (m/m).

Vazão de alimentação = $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

Temperatura = 250°C .

Massa de zeólita = 23 gramas.

Dados	Tempo	C_{medido}	C/C_0
1	0	0	0
2	1	0	0
3	2	0	0
4	10	0	0
5	30	0	0
6	50	2,46	0,0796
7	70	5,0911	0,16423
8	80	9,3	0,3
9	90	12,71	0,4117
10	120	18,6	0,6015
11	140	21,67	0,6991
12	160	24,2081	0,78091
13	170	27,14	0,8758
14	210	28,54	0,9208
15	230	30,05	0,9696
16	250	31	0,999
17	270	31	1

Continuação Tabela 3.

Dados	Tempo	C _{medido}	C/C ₀
18	330	31	1
19	390	31	1
20	450	31	1
21	510	31	1

Tabela 4 - Dados referentes à corrida experimental nº 4.

C₀ = 10,97 % (m/m).

Vazão de alimentação = 5 mL.min⁻¹.

Temperatura = 250°C.

Massa de zeólita = 23 gramas.

Dados	Tempo	C _{medido}	C/C ₀
1	0	0	0
2	1	0	0
3	3	0	0
4	5	0	0
5	10	0	0
6	30	0,3619	0,033
7	50	1,0377	0,09463
8	70	2,383	0,21731
9	90	3,7573	0,34264
10	110	4,3006	0,39218
11	130	5,4994	0,5015
12	150	6,3973	0,58339
13	170	7,2162	0,65806
14	190	8,9997	0,82071
15	210	10,1227	0,92312
16	230	10,8931	0,99337
17	250	10,92	0,9956
18	270	10,92	0,9956
19	290	10,96	0,99921
20	310	10,9658	1
21	330	10,9658	1
22	350	10,9658	1
23	370	10,9658	1

Tabela 5 - Dados referentes à corrida experimental nº 5.

$C_0 = 33,92 \%$ (m/m).

Vazão de alimentação = $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

Temperatura = 300°C .

Massa de zeólita = 23 gramas.

Dados	Tempo	C_{medido}	C/C_0
1	1	0	0
2	2	0	0
3	3	0	0
4	4	0	0
5	5	0	0
6	6	0	0
7	7	0	0
8	8	0	0
9	9	0	0
10	9,5	0	0
11	9,8	0	0
12	9,9	0	0
13	10	0	0,01147
14	20	0	0,01171
15	30	0	0,03371
16	40	0,3893	0,03414
17	50	0,3974	0,0429
18	60	1,1438	0,08139
19	70	1,1585	0,09418
20	80	1,4555	0,14807
21	90	2,7614	0,21131
22	100	3,1954	0,24134
23	110	5,0238	0,3193
24	120	7,1695	0,3839
25	130	8,1885	0,45
26	140	17,30399	0,51
27	150	20,00885	0,58972
28	160	23,41129	0,69
29	170	26,46493	0,78
30	180	20,0088	0,85
31	190	30,53646	0,9

Continuação Tabela 5.

Dados	Tempo	C_{medido}	C/C_0
32	200	32,23293	0,95
33	210	32,97938	0,972
34	220	33,75975	0,995
35	230	33,9294	1
36	240	33,9294	1

Tabela 6 - Dados referentes à corrida experimental nº 6.

$C_0 = 10,2 \%$ (m/m).

Vazão de alimentação = $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

Temperatura = 300°C .

Massa de zeólita = 23 gramas.

Dados	Tempo	C_{medido}	C/C_0
1	0	0	0
2	10	0	0
3	30	0	0
4	50	0	0
5	70	0	0
6	90	0	0
7	110	0,72032	0,07062
8	130	1,29611	0,12707
9	150	1,99757	0,19584
10	170	2,72075	0,26674
11	190	4,10601	0,40255
12	210	4,66813	0,45766
13	230	6,95436	0,6818
14	240	7,64225	0,74924
15	250	8,89144	0,87171
16	260	9,843	0,965
17	270	10,04496	0,9848
18	280	10,11942	0,9921
19	290	10,15308	0,9954
20	300	10,2	1
21	310	10,2	1
22	320	10,2	1
23	330	10,2	1

Tabela 7 - Dados referentes à corrida experimental nº 7.

$C_0 = 32,78 \%$ (m/m).

Vazão de alimentação = $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

Temperatura = 300°C .

Massa de zeólita = 23 gramas.

Dados	Tempo	C_{medido}	C/C_0
1	1	0	0
2	10	0	0
3	20	0	0
4	30	0	0
5	40	0,79492	0,02425
6	50	1,86649	0,05694
7	60	4,60166	0,14038
8	70	10,35684	0,31595
9	80	17,20098	0,52474
10	90	22,50609	0,68658
11	100	28,05149	0,85575
12	110	31,79004	0,9698
13	120	32,58988	0,9942
14	130	32,72001	0,99817
15	140	32,76984	0,99969
16	150	32,78	1
17	160	32,78	1
18	170	32,78	1

Tabela 8 - Dados referentes à corrida experimental nº 8.

$C_0 = 10,2 \%$ (m/m).

Vazão de alimentação = $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

Temperatura = 300°C .

Massa de zeólita = 23 gramas.

Dados	Tempo	C_{medido}	C/C_0
1	1	0	0
2	2	0	0
3	3	0	0
4	5	0	0
5	15	0	0
6	20	0	0
7	25	0,29072	0

Continuação Tabela 8.

Dados	Tempo	C _{medido}	C/C ₀
8	34,01	0,7294	0,0279
9	43,88	1,74014	0,07
10	57,03	2,7092	0,167
11	66,89	3,4525	0,26
12	75	4,5848	0,32975
13	83,34	5,60596	0,44
14	93,2	6,252	0,538
15	99,78	7,0856	0,6
16	109,64	8,3166	0,68
17	120	9,2092	0,79432
18	127,35	9,9725	0,8838
19	135	10,2821	0,95247
20	150	10,4701	0,98204
21	160	10,4701	1
22	165	10,4701	1
23	170	10,4701	1

Tabela 9 - Dados referentes à corrida experimental nº 9 (ponto central).

C₀ = 20 % (m/m).

Vazão de alimentação = 3 mL.min⁻¹.

Temperatura = 275°C.

Massa de zeólita = 23 gramas.

Dados	Tempo	C _{medido}	C/C ₀
1	1	0	0
2	2	0	0
3	3	0	0
4	4	0	0
5	5	0	0
6	6	0	0
7	7	0	0
8	8	0	0
9	9	0	0
10	10	0	0
11	30	0	0
12	50	0	0
13	70	0	0

Continuação Tabela 9.

Dados	Tempo	C _{medido}	C/C ₀
14	90	1,61848	0,08092
15	110	3,73667	0,18683
16	130	6,4021	0,3201
17	150	7,4919	0,3746
18	170	11,55086	0,57754
19	190	14,34257	0,71713
20	210	17,10095	0,85505
21	230	17,9821	0,8991
22	270	20	1
23	290	20	1

Tabela 10 - Dados referentes à corrida experimental nº 10 (ponto central).

C₀ = 20 % (m/m).

Vazão de alimentação = 3 mL.min⁻¹.

Temperatura = 275°C.

Massa de zeólita = 23 gramas.

Dados	Tempo	C _{medido}	C/C ₀
1	1	0	0
2	2	0	0
3	3	0	0
4	4	0	0
5	5	0	0
6	6	0	0
7	7	0	0
8	8	0	0
9	9	0	0
10	10	0	0
11	15	0	0
12	20	0	0
13	25	0	0
14	30	0	0
15	35	0	0
16	55	3,69314	0,18466
17	60	5,70895	0,28545
18	65	8,11076	0,40554
19	80	11,82095	0,59105

Continuação Tabela 10.

Dados	Tempo	C _{medido}	C/C ₀
20	85	15,11219	0,75561
21	90	18,09524	0,90476
22	100	20	1
23	105	20	1

Tabela 11 - Dados referentes à corrida experimental nº 11 (ponto central).

C₀ = 21,14 % (m/m).

Vazão de alimentação = 3 mL.min⁻¹.

Temperatura = 275°C.

Massa de zeólita = 23 gramas.

Dados	Tempo	C _{medido}	C/C ₀
1	1	0	0
2	2	0	0
3	3	0	0
4	4	0	0
5	5	0	0
6	6	0	0
7	7	0	0
8	8	0	0
9	9	0	0
10	10	0	0
11	30	0	0
12	50	0	0
13	70	1,1752	0,05876
14	90	3,192	0,1596
15	100	5,294	0,2647
16	120	8,658	0,4329
17	140	11,018	0,5509
18	160	13,154	0,6577
19	180	15,892	0,7946
20	205	18,252	0,9126
21	235	19,624	0,9812
22	265	20,14	1,007
23	275	20,14	1,007

Tabela 12 - Dados referentes à corrida experimental nº 12.

$C_0 = 3,5 \%$ (m/m).

Vazão de alimentação = $3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

Temperatura = 275°C .

Massa de zeólita = 23 gramas.

Dados	Tempo	C_{medido}	C/C_0
1	0	0	0
2	2	0	0
3	5	0	0
4	8	0	0
5	10	0	0
6	30	0	0
7	50	0	0
8	70	0	0
9	90	0	0
10	110	0	0
11	130	0	0
12	150	0	0
13	170	0,21042	0,06012
14	205	0,385	0,11
15	239,27	0,9324	0,2664
16	250	1,0117	0,28906
17	270	1,26105	0,3603
18	290	1,5391	0,43974
19	310	1,84135	0,5261
20	330	2,12835	0,6081
21	350	2,3695	0,677
22	370	2,6698	0,7628
23	390	2,9424	0,84069
24	410	3,1535	0,901
25	430	3,3502	0,9572
26	450	3,5	1
27	490	3,5	1

Tabela 13- Dados referentes à corrida experimental nº 13.

 $C_0 = 20\%$ (m/m).Vazão de alimentação = $0,14\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.Temperatura = 275°C .

Massa de zeólita = 23 gramas.

Dados	Tempo	C_{medido}	C/C_0
1	10	0	0
2	20	0	0
3	30	0	0
4	40	0	0
5	50	0	0
6	60	0	0
7	70	0	0
8	80	0	0
9	90	0	0
10	100	0	0
11	110	0	0
12	120	0	0
13	130	0	0
14	140	0	0
15	150	0	0
16	160	0	0
17	170	0	0
18	180	0	0
19	190	0	0
20	200	0	0
21	210	0	0
22	220	0	0
23	280	0	0
24	340	0	0
25	400	0	0
26	460	0	0
27	520	0	0
28	580	0	0
29	640	0	0
30	700	0	0
31	760	0	0
32	820	0	0

Continuação Tabela 13.

Dados	Tempo	C_{medido}	C/C_0
33	880	0	0
34	940	0	0
35	1000	0	0
36	1060	0	0
37	1120	0	0
38	1180	0	0
39	1240	0	0
40	1300	0	0
41	1360	0	0
42	1420	0	0
43	1540	0,4613	0,02306
44	1660	0,9094	0,04547
45	1900	3,203	0,16015
46	1960	4,9111	0,24556
47	2110	8,6992	0,43496
48	2350	12,8039	0,6402
49	2710	15,8081	0,79041
50	3190	17,957	0,89785
51	3548	19,242	0,9621
52	3894	19,55	0,9775
53	4354	19,732	0,9866
54	4990	19,8569	0,99284
55	5000	20	1
56	5010	20	1

Tabela 14 - Dados referentes à corrida experimental nº 14.

$C_0 = 20 \%$ (m/m).

Vazão de alimentação = $3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

Temperatura = 233°C .

Massa de zeólita = 23 gramas.

Dados	Tempo	C_{medido}	C/C_0
1	2	0	0
2	4	0	0
3	6	0	0
4	8	0	0

Continuação Tabela 14.

Dados	Tempo	C _{medido}	C/C ₀
5	9	0	0
6	10	0	0
7	20	0	0
8	30	1,2473	0,06237
9	40	4,3523	0,21761
10	50	7,204	0,3602
11	60	9,3983	0,46992
12	80	13,522	0,6761
13	100	15,7996	0,78998
14	120	17,912	0,8956
15	140	18,732	0,9366
16	160	19,278	0,9639
17	180	19,4484	0,97242
18	200	19,758	0,9879
19	220	19,9931	0,99965
20	240	20	1
21	260	20	1
22	280	20	1
23	300	20	1

Tabela 15 - Dados referentes à corrida experimental nº 15.

C₀ = % (m/m).

Vazão de alimentação = mL.min⁻¹.

Temperatura = °C.

Massa de zeólita = 23 gramas.

Dados	Tempo	C _{medido}	C/C ₀
1	0	0	0
2	1	0	0
3	2	0	0
4	3	0	0
5	4	0	0
6	5	1,09	0
7	6	3,42	0
8	7	8,25	0
9	8	13,25	0
10	9	19,06	0

Continuação Tabela 15.

Dados	Tempo	C_{medido}	C/C_0
11	10	23,34	0
12	20	28,95	0
13	30	34,05	0
14	40	37,07	0
15	50	37,07	0
16	60	37,07	0
17	70	37,07	0
18	80	37,07	0
19	90	37,07	0,0294
20	110	37,07	0,09226
21	120	37,07	0,22255
22	140	37,07	0,35743
23	150	37,07	0,51416
24	160	37,07	0,62962
25	170	37,07	0,78095
26	180	37,07	0,91853
27	190	37,07	1
28	200	37,07	1
29	210	37,07	1

Tabela 16 - Dados referentes à corrida experimental nº 16.

$C_0 = 22,46 \%$ (m/m).

Vazão de alimentação = $6,87 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

Temperatura = 275°C .

Massa de zeólita = 23 gramas.

Dados	Tempo	C_{medido}	C/C_0
1	0	0	0
2	2	0	0
3	4	0	0
4	6	0	0
5	8	0	0
6	10	0	0
7	12	0	0
8	20	1,4668	0,06529

Continuação Tabela 16.

Dados	Tempo	C _{medido}	C/C ₀
9	40	4,2828	0,19064
10	60	7,2185	0,32132
11	80	11,0692	0,49274
12	100	13,3181	0,59284
13	110	15,865	0,70622
14	120	18,058	0,80384
15	130	19,7831	0,88063
16	140	21,0403	0,93659
17	160	21,1674	0,94225
18	250	21,77722	0,9696
19	320	22,11187	0,9845
20	403,4	22,27807	0,9919
21	466,42	22,4648	1
22	544,54	22,4648	1
23	600	22,4648	1

Tabela 17 - Dados referentes à corrida experimental nº 17.

C₀ = 20 % (m/m).

Vazão de alimentação = 3mL.min⁻¹.

Temperatura = 317°C.

Massa de zeólita = 23 gramas.

Dados	Tempo	C _{medido}	C/C ₀
1	1	0	0
2	8	0	0
3	10	0	0
4	20	0	0
5	30	0	0
6	40	0	0
7	50	0	0
8	60	0	0
9	70	0	0
10	80	0	0
11	90	1,212	0,0606
12	100	6,196	0,3098
13	110	8,842	0,4421
14	120	11,1016	0,55508

Continuação Tabela 17.

Dados	Tempo	C _{medido}	C/C ₀
15	130	13,428	0,6714
16	140	15,722	0,7861
17	150	17,174	0,8587
18	160	18,3696	0,91848
19	170	19,161	0,95805
20	180	19,462	0,9731
21	190	19,8622	0,99311
22	200	20	1
23	210	20	1

Tabela 18 - Dados referentes à corrida experimental C₁₀-C₁₁.

C₀ (C₁₀) = 13,61 % (m/m) e C₀ (C₁₁) = 13,61%

Vazão de alimentação = 1 mL.min⁻¹.

Temperatura = 250°C.

Massa de zeólita = 23 gramas.

Dados	Tempo (min)	C _{medido} (C ₁₀)	C/C ₀ (C ₁₀)	C _{medido} (C ₁₁)	C/C ₀ (C ₁₁)
1	0	0	0	0	0
2	0,16	0	0	0	0
3	0,33	0	0	0	0
4	0,5	0	0	0	0
5	0,58	0	0	0	0
6	0,66	0	0	0	0
7	1,2	0	0	0	0
8	4	0,185	0,01359	0,27	0,01984
9	4,4	0,16	0,01176	0,63	0,04629
10	5,2	0,15	0,01102	0,23	0,0169
11	6	0,1952	0,01434	0,21	0,01543
12	6,4	0,47	0,03453	0,2148	0,01578
13	7,11	7,1	0,12	0,92	0,0676
14	7,77	9,17	0,34	2,96	0,21749
15	8	10,7	0,52168	5,84	0,4291
16	8,4	11,85	0,67377	7,54	0,554
17	9,2	13,27	0,78619	8,87	0,65173
18	10	13,26	0,87068	10,02	0,73622
19	10,4	13,77	0,97502	11,59	0,85158

Continuação tabela 18.

Dados	Tempo (min)	$C_{\text{medido}} (C_{10})$	$C/C_0 (C_{10})$	$C_{\text{medido}} (C_{11})$	$C/C_0 (C_{11})$
20	11,11	13,91	1,18	12,66	0,9302
21	11,93	13,46	1,01176	12,74	0,93608
22	12	13,75	0,99927	13,68	1,00514
23	12,4	13,77	1,02204	13,37	0,98237
24	13,2	13,96	0,98898	12,88	0,94636
25	14	13,74	1,01029	13,168	0,96752
26	14,4	13,61	1,01176	13,38	0,9831
27	15,2	13,61	1,02572	13,77	1,01176
28	16	13,61	1,00955	13,61	1
29	16,4	13,61	1	13,61	1
30	17,2	13,61	1	13,61	1

Tabela 19 - Dados referentes à corrida experimental C₁₀-C₁₁C₀ (C₁₀) = 15,49 % (m/m) e C₀ (C₁₁) = 14,55%Vazão de alimentação = 1 mL.min⁻¹

Temperatura = 250°C

Massa de zeólita = 23 gramas

Dados	Tempo (min)	C _{medido} (C ₁₀)	C/C ₀ (C ₁₀)	C _{medido} (C ₁₁)	C/C ₀ (C ₁₁)
1	0,33	0	0	0	0
2	0,66	0	0	0	0
3	1	0	0	0	0
4	1,2	0	0	0	0
5	1,4	0	0	0	0
6	2	0	0	0	0
7	2,2	0	0	0	0
8	2,4	0	0	0	0
9	3	0	0	0	0
10	3,2	0	0	0	0
11	3,4	0	0	0	0
12	4	0	0	0	0
13	4,2	0,26	0,01733	0,196	0,01307
14	4,4	0,34	0,02267	0,19	0,01267
15	5	1,05	0,07	0,46	0,03067
16	5,2	1,43	0,09533	0,58	0,03867
17	5,4	1,99	0,13267	0,79	0,05267
18	6	4,31	0,28733	1,72	0,11467
19	6,2	5,51	0,36733	2,22	0,148
20	6,4	8,11	0,54067	3,37	0,22467
21	7	9,32	0,62133	3,97	0,26467
22	7,4	11,27	0,75133	4,94	0,32933
23	8	13,33	0,88867	6,3	0,42
24	8,2	14,29	0,95267	7,04	0,46933
25	8,4	18,06	1,204	9,75	0,578
26	9	15,84	1,056	8,67	0,59333
27	9,4	15,54	1,036	8,9	0,65667
28	10	16,18	1,07867	9,85	0,71467
29	10,2	16,07	1,07133	10,72	0,73133
30	10,4	16,03	1,06867	10,97	0,754
31	11	15,87	1,058	11,31	0,76133

Continuação Tabela 19.

Dados	Tempo (min)	$C_{\text{medido}} (C_{10})$	$C/C_0 (C_{10})$	$C_{\text{medido}} (C_{11})$	$C/C_0 (C_{11})$
32	11,2	15,49	1,03267	11,42	0,79133
33	11,4	15,57	1,038	11,87	0,83067
34	11,4	11,87	1,038	11,87	0,83067
35	12,2	12,46	1,038	12,46	1,031
36	12,4	13,4	1,038	13,4	0,89333
37	13,4	14,55	1,038	14,55	0,97
38	14	14,55	1,038	14,55	0,97

Tabela 20 - Dados referentes à corrida experimental C₁₂-C₁₃.C₀ = 14,6 % (m/m).Vazão de alimentação = 1 mL.min⁻¹.

Temperatura = 300°C.

Massa de zeólita = 23 gramas.

Dados	Tempo (min)	C _{medido} (C ₁₂)	C/C ₀ (C ₁₂)	C _{medido} (C ₁₃)	C/C ₀ (C ₁₃)
1	1	0	0	0	0
2	2	0	0	0	0
3	3	0	0	0	0
4	4	0	0	0	0
5	5	0	0	0	0
7	9	0,76	0,05101	0,55	0,03691
8	9,8	1,4	0,09396	0,91	0,06107
9	11,4	4	0,26846	2,51	0,16846
10	12,33	4,91	0,32953	3,87	0,25973
12	13,8	7,87	0,52819	5,53	0,37114
13	15,4	9,48	0,63624	6,72	0,45101
14	17	10,25	0,68792	7,45	0,5
15	19,18	11,49	0,77114	8,17	0,54832
16	19,4	13,3	0,89262	9,3	0,62416
17	20,83	13,79	0,9255	9,98	0,6698
18	23,47	14,72	0,98792	11,39	0,76443
19	25,45	15,22	1,02148	12,21	0,92129
20	28,1	14,33	0,96174	14,49	0,99179
21	29,8	14,21	0,95369	13,46	0,92
22	33,39	14,65	0,98322	14,11	0,90336
23	35,4	14,65	0,98322	14,61	0,94698
24	37	14,65	0,98322	14,61	0,98054
25	38	14,65	0,98322	14,61	0,98054
26	40	14,65	0,98322	14,61	0,98054

Tabela 21 - Dados referentes à corrida experimental C₁₂-C₁₃.C₀ (C₁₀) = 15,49 % (m/m) e C₀ (C₁₁) = 14,55%

Temperatura = 250°C

Vazão de alimentação = 1mL.min⁻¹.

Massa de zeólita: 23 gramas

Dados	Tempo (min)	C _{medido} (C ₁₂)	C/C ₀ (C ₁₂)
1	1	0	0
2	2	0	0
3	3	0	0
4	4	0	0
5	10	0	0
6	20	0	0
7	30	0	0
8	40	0	0
9	50	0	0
10	60	0	0
11	70	0	0
12	95,67	0,7255	0,05
13	115,96	1,8863	0,13
14	130	3,46	0,23846
15	140	4,83	0,33287
16	156,54	6,0942	0,42
17	170,06	7,5452	0,52
18	183,6	9,1413	0,63
19	200	10,46	0,72088
20	210	11,5	0,79256
21	220	12,12	0,83529
22	240	12,84	0,88491
23	260	13,85	0,95451
24	270	14,14	0,9745
25	289,7	14,43745	0,995
26	310	14,51	1
27	320	14,51	1
28	330	14,51	1
29	340	14,51	1

Tabela 22 - Dados referentes à corrida experimental n-C₁₂/ciclohexano.C₀ = 15 % (m/m).Vazão de alimentação = 1 mL.min⁻¹.

Temperatura = 300°C.

Massa de ALPO-17 = 1,78g gramas.

Dados	Tempo (min)	C _{medido} (C ₁₂)	C/C ₀ (C ₁₂)	C _{medido} (C ₁₃)	C/C ₀ (C ₁₃)
1	0	0	0	0	0
2	0,16667	0	0	0	0
3	0,33333	0	0	0	0
4	0,5	0	0	0	0
5	1	0	0	0	0
7	1,5	0	0	0	0
8	2	0	0	0	0
9	2,5	0	0	0	0
10	3	0	0	0	0
12	3,5	0	0	0	0
13	4	0	0	0	0
14	4,5	0	0	0	0
15	5	0,21	0,0148	0	0
16	5,5	0,27	0,01903	0,16	0,01128
17	6	0,79	0,05567	0,59	0,04158
18	6,5	1,17	0,08245	0,64	0,0451
19	7	4	0,28189	2,03	0,14306
20	7,5	4,44	0,3129	2,23	0,15715
21	8			4,11	0,28964
22	8,5	7,86	0,74771	6,13	0,43199
23	9	10,61	0,7907	6,45	0,45455
24	9,5	11,22	0,97322	8,29	0,58421
25	10	13,81	1,00141	8,89	0,6265
26	10,5			8,85	0,62368
27	11	14,21	0,95208	8,4	0,70331
28	11,5	14,19	1,02607	8,64	0,83157
29	12	13,51	1,04651	9,98	0,85694
30	13	17,11	1,10571	12,47	0,85976
31	13,5	14,85	1,06483	11,8	1,031
32	14	15,69	1,05426	12,16	0,93164

Tabela 23 - Dados referentes à corrida experimental n-C₁₂/ciclohexano.C₀ = 15 % (m/m) Vazão de alimentação = 1 mL.min⁻¹.

Temperatura = 300°C.

Massa de zeólita: 23 gramas

Dados	Tempo (min)	C _{medido} (C ₁₂)	C/C ₀ (C ₁₂)	Dados
1	0	0	0	1
2	1	0	0	2
3	2	0	0	3
4	3	0	0	4
5	4	0	0	5
6	5	0	0	6
7	7	0	0	7
8	9	0	0	8
9	10	0	0	9
10	30	0	0	10
11	50	0	0	11
12	70	0,7255	0	12
13	90	1,8863	0	13
14	110	3,46	0	14
15	130	4,83	0	15
16	150	6,0942	0	16
17	170	7,5452	0	17
18	190	9,1413	0	18
19	210	10,46	0	19
20	230	11,5	0	20
21	250	12,12	0	21
22	270	12,84	0	22
23	290	13,85	0	23
24	310	14,14	0	24
25	330	14,43745	0	25
26	350	14,51	0,01083	26
27	370	14,51	0,09172	27
28	410	14,51	0,12102	28
29	430	14,51	0,16178	29
30	430	2,54	0,3	30
31	450	4,71	0,35223	31
32	470	5,53	0,4586	32

Continuação tabela 23.

Dados	Tempo (min)	$C_{\text{medido}} (C_{12})$	$C/C_0 (C_{12})$	Dados
33	490	7,2	0,6242	33
34	510	9,8	0,69427	34
35	530	10,9	0,78471	35
36	550	12,32	0,89682	36
37	570	14,08	1	37
38	610	15,7	1	38
39	630	15,7	1	39

APÊNDICE B - Diâmetro médio de poros e isoterma de adsorção e dessorção de N₂

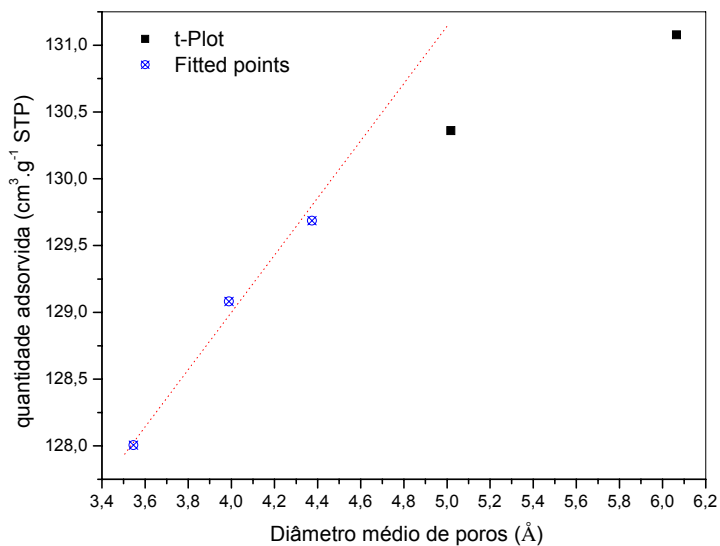


Figura 1- Diâmetro médio de poros pelo método t-plot

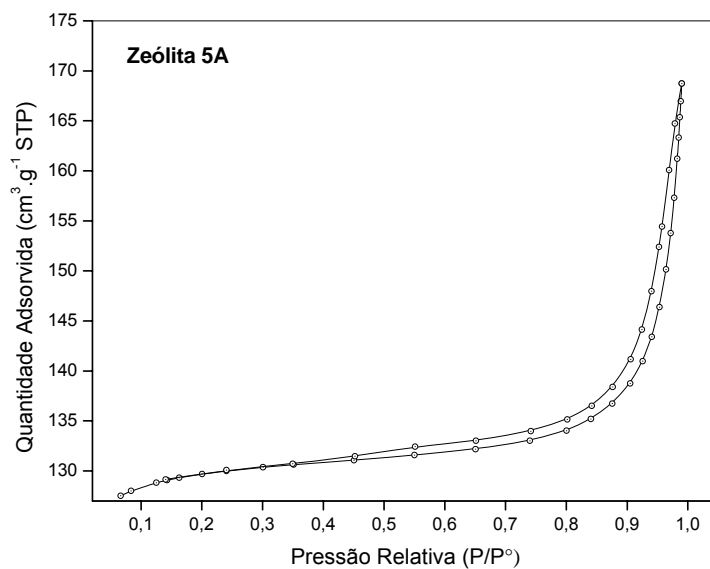


Figura 2 - Isotherma de adsorção de N₂ para determinação da área superficial do adsorvente

APÊNDICE C - Distribuição GranulométricaTabela 1 - Medidas do comprimento e diâmetro dos *pellets*

Quantidade	Comprimento (mm)	Diâmetro (mm)
1	3,8	1,72
2	2,5	1,61
3	6,1	1,63
4	4,45	1,6
5	4	1,72
6	3	1,62
7	3,1	1,55
8	2,35	1,65
9	2,3	1,6
10	4,35	1,81
11	4,3	1,58
12	3	1,55
13	2,7	1,62
14	3,75	1,56
15	3,2	1,64
16	3,65	1,58
17	2,9	1,59
18	4,3	1,62
19	2,7	1,58
20	2,45	1,56
21	2,3	1,65
22	2,1	1,59
23	2,6	1,59
24	4,65	1,65
25	2,85	1,57
26	3,9	1,62
27	4,55	1,57
28	2,7	1,56
29	5,45	1,6

Continuação Tabela 1.

Quantidade	Comprimento (mm)	Diâmetro (mm)
30	3,4	1,59
31	1,5	1,62
32	3,6	1,62
33	4	1,57
34	2,7	1,59
35	2,15	1,64
36	4	1,55
37	2,45	1,81
38	2,8	1,57
39	2,1	1,58
40	3	1,78
41	3,5	1,68
42	3,2	1,68
43	4,3	1,59
44	2,95	1,59
45	3,2	1,6
46	2,9	1,6
47	1,75	1,65
48	4	1,58
49	2,15	1,59
50	1,85	1,62
51	4,8	1,59
52	3,4	1,62
53	1,95	1,72
54	2,75	1,64
55	3,55	1,64
56	1,95	1,59
57	1,9	1,67
58	3,3	1,61
59	2,1	1,65
60	2,45	1,63
61	5,5	1,57

Continuação Tabela 1.

Quantidade	Comprimento (mm)	Diâmetro (mm)
62	3,6	1,55
63	3,7	1,68
64	3,15	1,59
65	3,3	1,78
66	4,3	1,67
67	2,85	1,76
68	4,45	1,61
69	3,2	1,61
70	1,9	1,64
71	1,9	1,71
72	1,5	1,75
73	3,5	1,82
74	3,55	1,57
75	3,1	1,62
76	3,25	1,62
77	4,15	1,61
78	4,3	1,58
79	4,35	1,6
80	3,4	1,6
81	4,2	1,6
82	3,45	1,61
83	2,85	1,74
84	4,4	1,58
85	4,35	1,58
86	4,1	1,61
87	2,5	1,64
88	2,95	1,61
89	3	1,6
90	3,15	1,64
91	3,55	1,64
92	3,7	1,63
93	3,3	1,62

Continuação Tabela 1.

Quantidade	Comprimento (mm)	Diâmetro (mm)
94	2,8	1,63
95	2,5	1,7
96	3,6	1,7
97	3,6	1,62
98	3,1	1,68
99	3,1	1,55
