

FLÁVIO LUIZ HONORATO DA SILVA

ESTUDOS DE EQUILÍBRIO E DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE  
METANOL-TOLUENO EM ZEOLITAS 4A.

*Dissertação apresentada ao Curso de  
Mestrado em Engenharia Química da  
Universidade Federal da Paraíba, em  
cumprimento às exigências para obtenção do  
Grau de Mestre.*

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: OPERAÇÕES E PROCESSOS

ORIENTADOR: Profa. ODELSIA LEONOR SÁNCHEZ DE ALSINA

Campina Grande-Paraíba



S586e Silva, Flavio Luiz Honorato da  
Estudos de equilibrio e da cinetica de adsorcao de  
metanol-tolueno em zeolitas 4A / Flavio Luiz Honorato da  
Silva. - Campina Grande, 1993.  
74 p.

Dissertacao (Mestrado em Engenharia Quimica) -  
Universidade Federal da Paraiba.

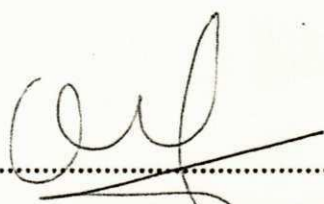
1. Cinetica de Adsorcao 2. Temperaturas 3. Modelagem de  
Processos 4. Dissertacao I. Alsina, Odelsia Leonor Sanchez  
de, Dr. II. Universidade Federal da Paraiba - Campina  
Grande (PB) III. Título

CDU 544.4(043)

ESTUDOS DE EQUILÍBRIO E DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE  
METANOL-TOLUENO EM ZEOLITAS 4A.

FLÁVIO LUIZ HONORATO DA SILVA

DISSERTAÇÃO APROVADA EM .....19..... / .....03..... / 1993



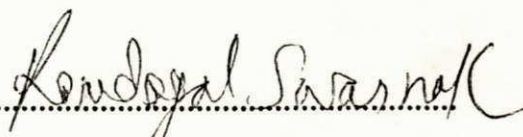
ODELSIA LEONOR SANCHEZ DE ALSINA

Orientadora



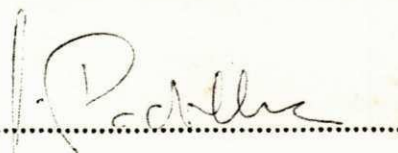
MICHEL FRANÇOIS FOSSY

Examinador



RANDAYAL SWARNAKAR

Examinador



JOSÉ FERNANDO PADILHA

Examinador

Campina Grande, Março de 1993

## AGRADECIMENTOS

Acima de tudo agradeço a meu Bom Deus que me deu força, coragem, inteligência para percorrer este caminho.

A toda minha família que me incentivou na decisão de cursar o mestrado em Engenharia Química, principalmente minha esposa, minha mãe e meus irmãos.

A professora Odelsia Leonor Sanchez de Alsina, pela orientação e disponibilidade em todo o transcorrer do trabalho.

Ao Professor Michel François Fossy, chefe do Departamento de Engenharia Química.

Ao Professor Kepler Borges França, coordenador de Pós-Graduação em Engenharia Química pelos valiosos conselhos ao longo do período do mestrado.

Ao Professor Ramdayal Swarnakar, pela ajuda nas discussões dos resultados das análises.

A todos colegas professores do Departamento de Engenharia Química.

A Hélio Bezerra pela valiosa contribuição nos trabalhos de computação.

A COPENE, na pessoa de José Fernando Padilha pela colaboração ao trabalho, enviando zeolitas 4A e sua caracterização.

Aos alunos e funcionários do curso de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Ao CNPq órgão financiador do Projeto de Adsorção.

## DEDICATÓRIA

A Gorette, minha esposa.

As minhas filhas: Flávia Gabriella e  
Daniella Jéssica.

A memória de João Honorato da Silva, meu  
pai.

## SIMBOLOGIA

$A_1, A_2, A_3$	Constantes da Equação (2.1)
A	Constante de Freundlich. Equação (2.5)
a	Raio da micropartícula ( $\mu\text{m}$ )
C	Concentração mássica de metanol na solução (g metanol/100g de solução)
$C_{fa}$	Concentração mássica de metanol final na solução (g metanol/100g de solução)
$C_{ia}$	Concentração mássica de metanol inicial na solução (g metanol/100g de solução)
D	Coefficiente de difusão ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
IR	Índice de refração. Equação (3.1)
K	Constante de equilíbrio de adsorção, ou constante de Langmuir (g solução/g metanol).
$M_{ad}$	Massa adsorvida de metanol (g).
$M_{fa}$	Massa final de metanol (g).
$M_{ia}$	Massa inicial de metanol (g).
$M_p$	Massa do adsorvente (g).
$m_t$	Massa de metanol na peneira molecular após o tempo t.
$m_\infty$	Massa de metanol na peneira molecular no equilíbrio de adsorção.
n	Constante de Freundlich. Equação (2.5).
q	Concentração mássica de metanol na peneira molecular (g metanol/100g de zeolita).
$q_e$	Concentração mássica de metanol na peneira molecular (valor de equilíbrio (g metanol/100g de zeolita).
$q_t$	Concentração mássica de metanol na peneira molecular no tempo t (g de metanol/100g de zeolita).

$q_s$	Concentração mássica de metanol na peneira molecular na saturação (g metanol/100g de zeolita).
$r$	Coordenada radial para micropartícula.
$r_{12}$	Distância entre os centros das interações moleculares. Equação (2.1).
$t$	Tempo
$V$	Volume da solução (ml)
$Z_1$	Coefficiente linear da curva de calibração, Equação (3.1).
$Z_2$	Coefficiente angular da curva de calibração, Equação (3.1).
$\alpha$	Razão entre os volumes da solução e esfera. Equação (2.10).
$\varepsilon$	Força constante atrativa. Equação (2.2).
$\theta$	Parâmetro de ajuste da Equação (4.1)
$\lambda_n$	Raízes diferentes de zero. Equação (2.2).
$\sigma$	Força constante repulsiva. Equação (2.2).
$\xi$	Fração mássica adsorvida ("uptake").
$\phi$	Função potencial de Lennard-Jones. Equação (2.2).
$\phi_D$	Potencial atrativo. Equação (2.1).
$\Delta G_{ads}$	Energia livre de Gibbs de adsorção
$\Delta H_{ads}$	Entalpia de adsorção
$\Delta S_{ads}$	Entropia de adsorção

## RESUMO

Nas últimas décadas o processo de adsorção tem sido uma alternativa a outros processos menos eficientes no tocante a demanda de energia. Para a compreensão do fenômeno da adsorção em fase líquida de metanol em zeolitas 4A, é preciso estudos básicos sobre o equilíbrio e a cinética de adsorção. Foi utilizado o método estático para a obtenção dos dados experimentais das isotermas de equilíbrio nas temperaturas de 15°C, 25°C e 30°C, variando-se a concentração entre 0 e 15,5% em peso de metanol. Para o estudo de cinética de adsorção foi empregado o método do banho finito, para as temperaturas de 15°C e 30°C, verificando-se a influência da velocidade de rotação e da concentração. A partir dos dados experimentais obteve-se informações para a modelagem do processo. Os parâmetros escolhidos foram as constantes do modelo de Langmuir para as isotermas de equilíbrio e o coeficiente de difusão no modelo da resistência controladora nos microporos. Observou-se que o modelo de Langmuir tem boa concordância com os dados experimentais, sendo o valor de saturação  $q_s$  praticamente o mesmo para as três temperaturas estudadas. O parâmetro K do modelo de Langmuir diminui com o aumento da temperatura, exceção feita a 30°C. Observou-se que há influência da concentração inicial, enquanto que não foi verificado efeito significativo da temperatura na cinética de adsorção. Os valores dos coeficientes de difusão nos microporos, obtidos mediante identificação paramétrica a partir das curvas de "uptake" foram de  $5,48 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$  para a temperatura de 15°C e  $5,99 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$  para 30°C. O modelo cinético proposto mostrou-se satisfatório nas condições utilizadas.



## ABSTRACT

In the last years the adsorption has been utilized as an alternative separation process more efficient from the energetic point of view. For a better comprehension of the adsorption phenomenon of methanol in zeolites 4A, basic studies on the equilibrium and kinetics are necessary. The experimental data of the equilibrium isotherms were obtained by the static method at 15°C, 25°C and 30°C, with concentration varying between 0% to 15,5% in weight of methanol. Batch experiments in finite bath were conducted for the kinetics studies at 15°C and 30°C, looking to the effects of rotation velocity and concentration. Informations for the modelling were obtained from the experiments data, choosing the parameters: Langmuir constants in the equilibrium isotherms and the coefficient of diffusion in the microporous for the kinetics of adsorption. The Langmuir model has a good agreement with the experimental data, the saturation constant  $q_s$  is independent of the temperature in the investigated range. The  $K$  parameter is lower for the higher temperatures, except for the 30°C data. The adsorption kinetics depends on the initial concentration of methanol, but no significant influence of temperature was detected. The diffusion coefficients in microporous, obtained by parametric identification from the "Uptake" curves were  $5,48 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$  and  $5,99 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$  for 15°C and 30°C respectively. The proposed kinetics model predicts with good agreement the behavior of methanol adsorption in zeolites 4A in the operational range used in this work.

## ÍNDICE

CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO .....	1
CAPÍTULO 2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	3
2.1- ADSORÇÃO .....	3
2.1.1- Origem e natureza da adsorção .....	3
2.2- ADSORVENTES .....	6
2.2.1- Zeolitas .....	6
2.2.2- Zeolitas A .....	9
2.2.3- Manufatura das Zeolitas .....	9
2.3- FORÇAS E ENERGIA S NA FISISSORÇÃO .....	10
2.4- ENTALPIA DE ADSORÇÃO .....	13
2.5- ESTUDOS EXPERIMENTAIS LÍQUIDO/SÓLIDO .....	14
2.6- MODELOS PARA ISOTERMAS DE ADSORÇÃO .....	16
2.6.1- Isoterma de Freundlich .....	16
2.6.2- Isoterma de Langmuir .....	17
2.6.3- Isoterma de B.E.T. ....	18
2.7- CINÉTICA DE ADSORÇÃO .....	19
2.7.1- Modelos para a cinética de adsorção .....	20
CAPÍTULO 3- MATERIAIS E MÉTODOS .....	22
3.1- PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES .....	22
3.2- PENEIRA MOLECULAR .....	22
3.3- ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO DO LÍQUIDO .....	23
3.4- EQUIPAMENTO UTILIZADOS .....	28
3.4.1- Estudos cinéticos .....	28
3.4.2- Estudos de equilíbrio .....	29
3.5- MÉTODO DE OBTENÇÃO DOS DADOS .....	29

3.6- VERIFICAÇÃO DA VELOCIDADE DE AGITAÇÃO .....	30
3.7- TRATAMENTO DOS DADOS .....	30
CAPÍTULO 4- RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	32
4.1- DADOS DE EQUILÍBRIO DA ADSORÇÃO .....	32
4.1.1- Aplicação do modelo de Langmuir .....	32
4.1.2- Comparação entre a isoterma do presente trabalho e o de BECILA et alii (1980) à 30°C .....	34
4.1.3- Cálculo do valor da entalpia de adsorção .....	35
4.1.4- Análise dos erros .....	35
4.2- DADOS DE CINÉTICA DA ADSORÇÃO .....	42
4.2.1- Ajuste dos dados cinéticos .....	42
4.2.2- Estudo do efeito da velocidade de rotação .....	43
4.2.3- Reprodutibilidade das corridas .....	44
4.2.4- Curvas de "uptake" .....	46
4.2.5- Efeito da temperatura .....	47
4.2.6- Efeito da concentração inicial .....	47
4.3- Modelagem dos resultados .....	47
CAPÍTULO 5- CONCLUSÕES .....	60
CAPÍTULO 6- SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS .....	62
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	63
APÊNDICE A .....	66
APÊNDICE B .....	70

## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

No final do ano de 1973, houve uma reunião que abalou a economia mundial. Foi o encontro dos países produtores de petróleo, árabes e persas, que deliberadamente duplicaram o preço do barril de petróleo.

Conjugando o aumento do preço do petróleo e a sua falta, prevista para a metade do próximo século, os países dependentes desta fonte de energia começaram a buscar alternativas para resolver este problema. O Brasil, país integrante do bloco das nações dependentes de petróleo, iniciou mudanças exigida pela nova ordem de encontrar caminhos para fontes alternativas de energia. O Pró-Álcool, programa de produção de álcool em larga escala, inicializado no final do ano de 1975, foi o primeiro passo para minimização da dependência do petróleo no nosso país.

Toda indústria começou a se preocupar com a questão do custo energético, pouco lembrado nos anos anteriores, procurando soluções que viabilizassem as plantas de seu parque fabril. No tocante aos processos de separação, a preocupação também foi a mesma, ou seja, alternativas mais viáveis para redução dos custos, procurando minimizar ao máximo despesas com propostas novas, tais como novos métodos ou processos de separação. A adsorção tem sido um processo bastante difundido como alternativa a outros processos menos eficientes no tocante a demanda de energia. Principalmente a separação de muitos produtos por destilação tem sido substituída pelo processo de adsorção, bem como outras, tal como cristalização.

O MTBE (MetilTercButilEter) é um importante aditivo para aumentar o número de octanas na gasolina e também uma alternativa na substituição dos alquilatos de chumbo (acetato de chumbo), fundamentalmente nestes tempos de valorização do meio ambiente. o acetato de chumbo tem o grande inconveniente de produzir gases tóxicos

contendo chumbo que é um inimigo mortal para os conversores catalíticos que estão sendo utilizados nos novos veículos automotores para a redução das emissões de poluentes no ar atmosférico.

Na produção do MTBE, há a necessidade da reciclagem do metanol não reagido, onde se faz necessário a sua recuperação. Procurando solucionar este problema por meio de um processo que apresente eficiência e boas condições operacionais, o método de adsorção vem sendo empregado para recuperar o metanol não reagido das frações C<sub>4,5</sub> (butanos e butenos) do processo.

### **Objetivo do Trabalho**

Para a compreensão do fenômeno da adsorção de metanol em peneiras moleculares são necessários estudos básicos sobre o equilíbrio e a cinética do processo. ALSINA & BEZERRA (1990), iniciaram os estudos experimentais no Laboratório de Calor e Massa em meios porosos e particulados, onde verificaram que o sistema mais adequado para o estudo de adsorção do metanol seria utilizar o tolueno como solvente e a zeolita 4A como adsorvente.

O presente trabalho teve como objetivo desenvolver um projeto simples para instalação de métodos experimentais que permitissem a obtenção dos dados das isotermas de equilíbrio e da cinética de adsorção do sistema metanol-tolueno em zeolitas 4A. Verificar o efeito da temperatura, concentração e velocidade de rotação. De posse desses dados experimentais é possível obter informações sobre os mecanismos dominantes de transferência. Outro objetivo proposto foi proceder à modelagem do processo, via identificação paramétrica dos resultados experimentais. Os parâmetros escolhidos foram o coeficiente de difusão no modelo do transporte em microporos e as constantes do modelo de Langmuir para as isotermas de adsorção.

## CAPÍTULO 2

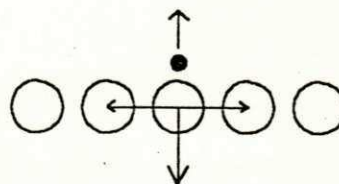
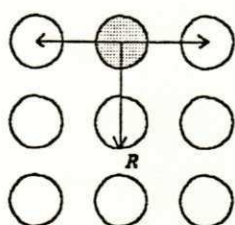
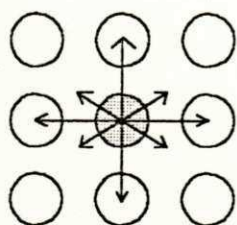
### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 Adsorção

Segundo GOMIDE(1980) a adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido-fluido na qual se usa a capacidade de muitos sólidos porosos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias que fazem parte das soluções líquidas ou gasosas, separando-as dos demais componentes que integram estas soluções.

##### 2.1.1 Origem e Natureza da Adsorção

Os sólidos e líquidos possuem volumes definidos e são pouco sensíveis à pressão, tem as moléculas da superfície externa em situação diferente das do interior, pois enquanto as partículas no interior estão subordinadas as forças em todas as direções, dando como resultante uma força nula, as moléculas da superfície externa possuem ligações químicas livres (Figura 2.1), tendo como consequência um excesso de energia, chamada de energia superficial, que produz o fenômeno da adsorção (Figura 2.2), CARDOSO (1987).



*Figura 2.1- Interação entre as moléculas de um sistema condensado*

*Figura 2.2- Interação entre as moléculas de um fluido com a superfície de um sólido.*

A adsorção de um fluido sobre a superfície de um sólido é um fenômeno físico espontâneo, ou seja, ocorre com a diminuição da energia livre de Gibbs do sistema  $\Delta G_{ads}$ . A entropia  $\Delta S_{ads}$  diminui quando o grau de desordem do sistema é menor, assim para a molécula adsorvida  $\Delta S_{ads}$  é negativa. Pela equação  $\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads}$  pode-se estimar que a entalpia ( $\Delta H_{ads}$ ) é negativa, então a adsorção deve ser um processo exotérmico.

A intensidade das forças de atração entre o fluido e o sólido dependem da natureza do sólido (adsorvente), principalmente as características da superfície, e varia com outros fatores tais como: temperatura, concentração da substância na solução que se queira concentrar (adsorbato), tipo das moléculas do adsorbato, pressão do sistema, processo empregado na fabricação do adsorvente.

Há dois tipos de interação na adsorção: a fisissorção e a quimissorção. Na fisissorção ou adsorção física a interação é fraca, ocorrendo devido às forças intermoleculares, principalmente Van Der Waals, entre o fluido e o sólido. A adsorção

química ou quimissorção é resultado de uma interação mais intensa e específica entre o fluido e o sólido, como forças de valência, ocorrendo praticamente uma reação química. Na Tabela 2.1 são mostrados as principais características que distinguem a fisissorção da quimissorção, de acordo com RUTHVEN (1984).

**Tabela 2.1- Distinção entre fisissorção e quimissorção**

Fisissorção	Quimissorção
Baixo calor de adsorção (menor 2 ou 3 vezes do que o calor latente de vaporização)	alto calor de adsorção (maior 2 ou 3 vezes do que o calor latente de vaporização)
Não específica	altamente específica
Monocamada ou multicamada	unicamente monocamada
Nenhuma dissociação de adsorvente específico	Pode envolver dissociação
Somente significativa em temperaturas relativamente baixas	Possível sobre uma grande faixa de temperatura
Rápida, não ativada, reversível	Ativada, pode ser lenta e irreversível
Nenhuma transferência de elétrons, embora possa ocorrer polarização	Transferência de elétrons, principal elo para formação de ligação química com a superfície



## 2.2- Adsorvente

No processo de adsorção é de fundamental importância a verificação das características favoráveis do adsorvente, como: seletividade, resistência mecânica, perda de carga, custo, eficiência, aglomeração, viabilidade, inércia química, área superficial, tamanho dos poros, distribuição do tamanho dos poros.

As propriedades mais importantes na escolha de um adsorvente adequado para os processos práticos de separação são a área superficial (área externa mais área dos poros) e o tamanho dos poros. A capacidade adsortiva de um adsorvente restringe a escolha para adsorventes microporosos que tenham diâmetros de poros variando de uns poucos Angstroms. Os adsorventes microporosos tradicionais mais utilizados na indústria de acordo com GOMIDE (1980) são: terra fuller, argila ativada, bauxita, sílica-gel, carvão ativado. O desenvolvimento dos adsorventes mais recentes são as zeolitas ou aluminossilicatos cristalinos.

### 2.2.1- Zeolitas

A palavra zeolita é a combinação de dois termos gregos significando "ferver" e "pedra", pois quando as pedras zeolíticas naturais são aquecidas eliminam água constituinte de sua fórmula molecular, BRECK (1974). Elas foram consideradas como um novo grupo de minerais, com o seu descobrimento em 1756.

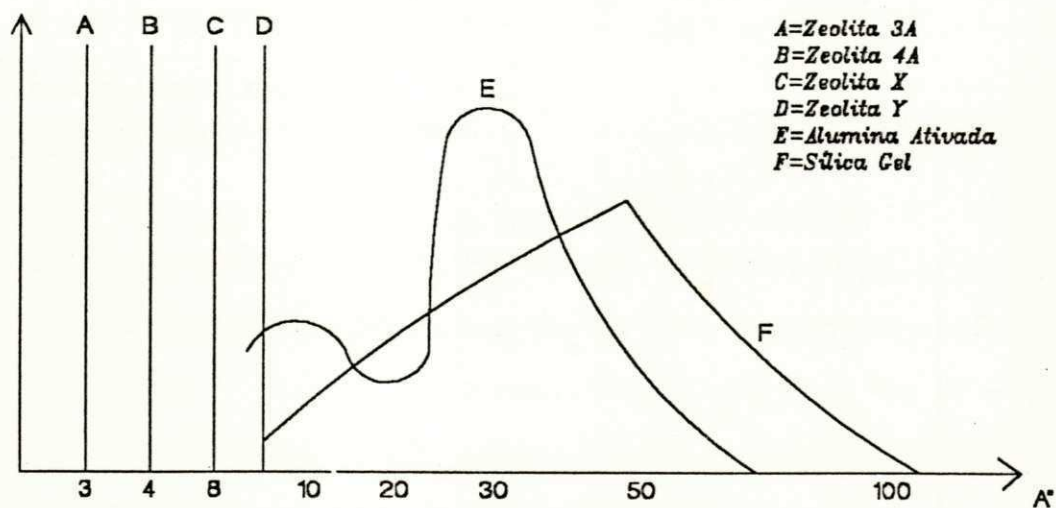
No ano de 1842, Way descobriu que solos que continham silicatos apresentavam propriedades que removiam amônia de soluções aquosas, na realidade, era uma troca com o cálcio de um tipo especial de silicato. Anos após foi publicado um trabalho que mostrava que uma solução de sal diluído tendo como adsorvente um silicato, ocorria a troca de ions catiónicos e o processo era reversível. Desde esta época o comportamento de zeolitas naturais, na qualidade de troca iônica foi vastamente estudada. No começo

deste século grandes esforços foram desenvolvidos para o melhoramento de materiais zeolíticos naturais para o uso de abrandamento de água. Atualmente se utilizam de resinas orgânicas trocadoras de ions que tem capacidade de troca por volume bem acima das zeolitas, SHREVE & BRINK Jr. (1977), e maior resistência mecânica para utilização em meio líquido.

O termo "peneira molecular" foi proposto por McBrain em 1932 para definir materiais sólidos porosos que apresentavam tamanhos de poros seletivos e uma alta capacidade de adsorção das moléculas do adsorbato. A primeira experiência usando zeolitas no processo de separação de mistura foi feita por Barrer em 1945. Ele classificou as zeolitas dentro de 3 grupos com base nas suas habilidades de adsorver ou excluir moléculas de diferentes tamanhos de poros. Esta classificação definiu a dimensão aproximada dos poros, agrupando as zeólitas em grupos de "pequenos poros", "médios poros" e "grandes poros".

No período da 2ª grande guerra pesquisadores da Companhia Union Carbide iniciaram um programa de estudo de zeolitas que teve como resultado a primeira síntese em 1948. A zeolita sintética começou a ser fabricada em escala comercial no início da década de 1950, RUTHVEN (1984).

Zeolitas são aluminossilicatos cristalinos. A armação da zeolita consiste de uma montagem de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  tetraedro, associado em vários arranjos regulares entre átomos de oxigênio, tendo cátions normalmente alcalinos ou alcalinos terrosos nas cavidades, para balancear as cargas do alumínio. Há uma fundamental diferença em relação aos adsorventes tradicionais. Os materiais tradicionais tem uma distribuição de tamanho de poros variável e indefinido enquanto que nas zeolitas (aluminossilicatos) o diâmetro dos microporos é controlado pela estrutura do cristal e conseqüentemente se obtém uma distribuição regular, conforme se mostra na Figura 2.3. O diâmetro efetivo dos poros é influenciado também pelo tamanho dos cátions das cavidades, pela sua valência (que determina sua proporção com relação ao alumínio) e pelo grau de troca iônica à que a zeolita foi submetida após a síntese.



**Figura 2.3- Distribuição do tamanho dos poros**

Fonte: Manual do fabricante-CECA ELF AQUITAINE GROUP

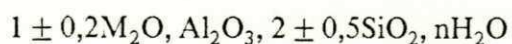
Na Tabela 2.2 mostram-se algumas aplicações de zeólitas como adsorventes.

**Tabela 2.2- Alguns usos de Zeólita no processo de separação**

Indústria	Uso	Tipo
gás natural	eliminação e purificação de H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> e mercaptans	4A, 5A, X
gás industrial	secagem e purificação de gás inerte	3A, 4A, 5A, X
	remoção de amônia de gás inerte	4A
Refinarias	secagem de gás	4A
Química e Petroquímica	separação de isômeros de xilenos	ZSM-5, Y
	purificação do etileno comercial antes da polimerização (remoção de traços de CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, metanol)	4A, 5A
	remoção de orgânicos da água	silicalita
	secagem de líquidos orgânicos (querosene, hexano, benzeno, etanol, metanol, isopropanol, etc)	3A, 4A

### 2.2.2- Zeolitas A

Conforme BECILA et alii (1980) as peneiras moleculares do tipo A são sintetizadas com base na fórmula geral:



baseado no tamanho dos poros, elas são chamadas de 3A, 4A ou 5A. M da fórmula geral é um metal alcalino que define o tamanho dos poros. Quando o metal é o potássio a zeolita é do tipo 3A. Sendo o sódio o metal alcalino a zeolita é do tipo 4A e no caso do metal ser o cálcio a zeolita é 5A. O diâmetro dos poros fica próximos de 2,9Å, 3,8Å e 4,4Å, para as zeolitas 3A, 4A e 5A, respectivamente.

### 2.2.3- Manufatura da zeolita

Na Figura 2.4 está esquematizada as etapas do processo de fabricação da peneira molecular peletizada. Uma variedade de diferentes materiais iniciantes podem ser usados. A formação da zeolita desejada depende da manutenção das corretas condições de pH, temperatura e concentração. Os reagentes são adicionados em forma solúvel como silicato de sódio e aluminato de sódio, ou na forma sólida, adicionado como uma argila mineral. Zeolitas do tipo A, X, Y e mordenita podem ser cristalizadas diretamente na forma sódica, enquanto na formação de algumas outras zeolitas, a adição de uma amina quaternária é requerida, como para a zeolita pentasil. Na primeira etapa, depois de um período de indução, ocorre cristalização, e o licor de síntese é filtrado para a separação dos cristais de zeolita. A forma iônica desejada é preparada pela troca iônica do cátion em solução aquosa após a síntese. Na etapa de formação da zeolita peletizada os cristais são aglomerados, formando um pélete macroporoso, com dimensão, porosidade e resistência mecânica convenientes.

Na peletização, os processos geralmente utilizados são: extrusão, para a formação de péletes cilíndricos e granulação para formação de péletes esféricos. Uma argila ligante

é adicionada tendo a finalidade de ajudar na junção dos cristais afim de obter uma boa resistência mecânica do produto final. O último passo é a etapa de desidratação ou calcinação, em temperaturas acima de 350°C, dependendo da estabilidade térmica e hidrotérmica da zeolita, que por sua vez dependem da estrutura e composição, principalmente relação  $Si/Al$  e forma catiônica, BRECK (1974).

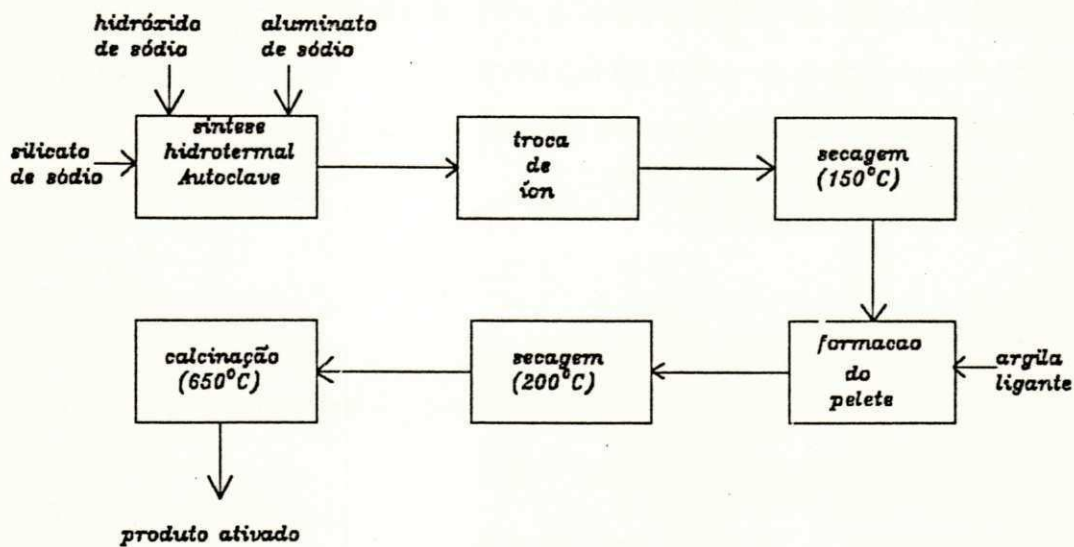


Figura 2.4- Fluxograma da fabricação de um adsorvente peletizado.

Fonte: RUTHVEN (1984)

### 2.3- Forças e Energias na Fisissorção

Para a aplicação da adsorção no processo de separação, somente a fisissorção é de interesse, pois como visto na Tabela 2.1 ela pode ser desfeita (reversível) para recuperar o adsorbato e regenerar o adsorvente. Neste trabalho há um processo de separação (metanol-tolueno) e como dito acima, pressupõe-se uma adsorção física.

Na fisissorção as forças envolvidas são as forças fracas de Van Der Waals (dispersão-repulsão), que estão sempre presente, e interações eletrostáticas incluindo polarização (dipolo e quadripolo), que é somente significativa no caso de adsorventes que tenham estrutura iônica como as zeolitas, RUTHVEN (1984).

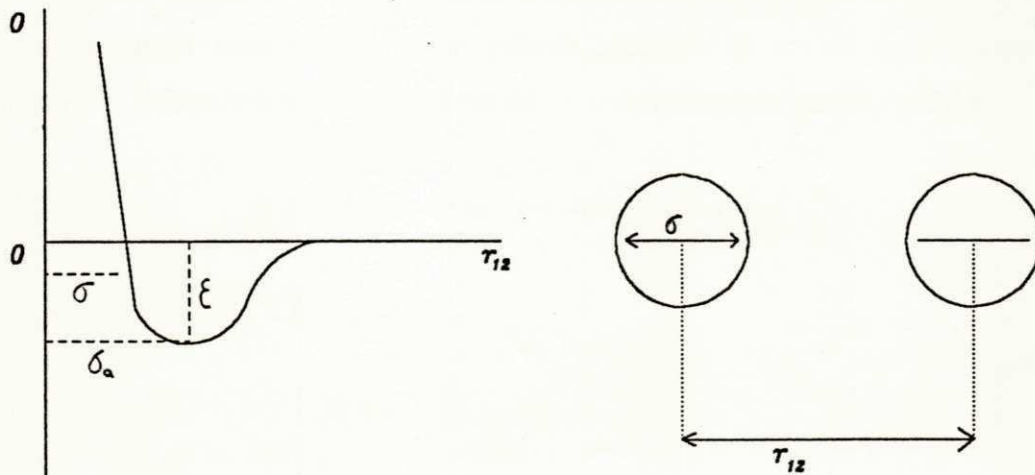
O potencial atrativo surgido de forças de dispersão entre duas moléculas isoladas pode ser escrita na forma:

$$\phi_D = -\frac{A_1}{r_{12}^6} - \frac{A_2}{r_{12}^8} - \frac{A_3}{r_{12}^{10}} \quad (2.1)$$

O primeiro termo, que é sempre dominante, surge da união instantânea indução dipolo. O segundo e terceiro termos são respectivamente indução dipolo - indução quadripolo e interação indução quadripolo - indução quadripolo. Abandonando a contribuição do alto termo da energia de dispersão e combinando o inverso da atração da sexta potência com o inverso da repulsão da decima segunda potência obtem-se a função potencial de Lennard-Jones:

$$\phi = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{12}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{12}} \right)^6 \right] \quad (2.2)$$

Ver esboço do potencial Lennard-Jones na Figura 2.5



*Figura 2.5- Potencial de Lennard-Jones*

Tendo como base o potencial de Lennard-Jones constante, alguns valores de diâmetro crítico são mostrados na Tabela 2.3.

Tabela 2.3- Valores do diâmetro crítico de moléculas

moléculas	Diâmetro crítico em Å
Hélio	2,0
Acetileno, Hidrogênio	2,4
Água, Oxigênio, CO, CO <sub>2</sub>	2,8
Nitrogênio	3,0
Metano	3,8
Etano, metanol, etanol	4,0
Tolueno, benzeno	7,0

A possibilidade da adsorção para adsorventes como zeolitas não dependem somente da dimensão e o tipo de moléculas (linear, ramificação, ciclica) onde há interferência nas forças fracas de Van Der Waals, mas como dito no início deste item, também as forças eletrostáticas como polarização, são de grande importância na adsorção. Ver Tabela 2.4 que mostra a escala de polaridade de algumas moléculas.

Tabela 2.4- Polaridade de algumas moléculas

H <sub>2</sub> O
NH <sub>3</sub>
CH <sub>3</sub> OH, Etanol, Aldeidos, Cetonas
SO <sub>2</sub>
H <sub>2</sub> S, Mercaptans
Alcinos
Alcenos
CO <sub>2</sub>
Alcanos
CH <sub>4</sub>
CO

Fonte Manual do fabricante-CECA ELF AQUITAINE GROUP

## 2.4- Entalpia de Adsorção

Na fisissorção não há associação nem dissociação de moléculas, seguindo-se que para adsorção numa superfície uniforme com concentrações relativamente baixas, onde todas as moléculas são isoladas de seus vizinhos mais próximos, a relação de equilíbrio entre fase fluida e as concentrações da fase adsorvida será linear. Esta interação linear é comumente referida com a lei de Henry por analogia com o comportamento limitante de soluções de gases e líquidos e a constante de proporcionalidade, que é simplesmente a constante de equilíbrio de adsorção e é análoga a constante de Henry. A constante de Henry é expressa em termos de concentração quando se trabalha com líquidos.

$$q = K C \quad (2.3)$$

Quando K for dependente da temperatura, segue-se a Equação de Vant Hoff.

$$K = K_0 \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right) \quad (2.4)$$

De acordo com a Equação (2.4), plotando  $\log K$  versus  $\frac{1}{T}$  deverá dar uma reta onde o coeficiente angular é igual a  $\frac{\Delta H}{R}$  e o coeficiente linear  $\log K_0$ , conforme Figura 2.6



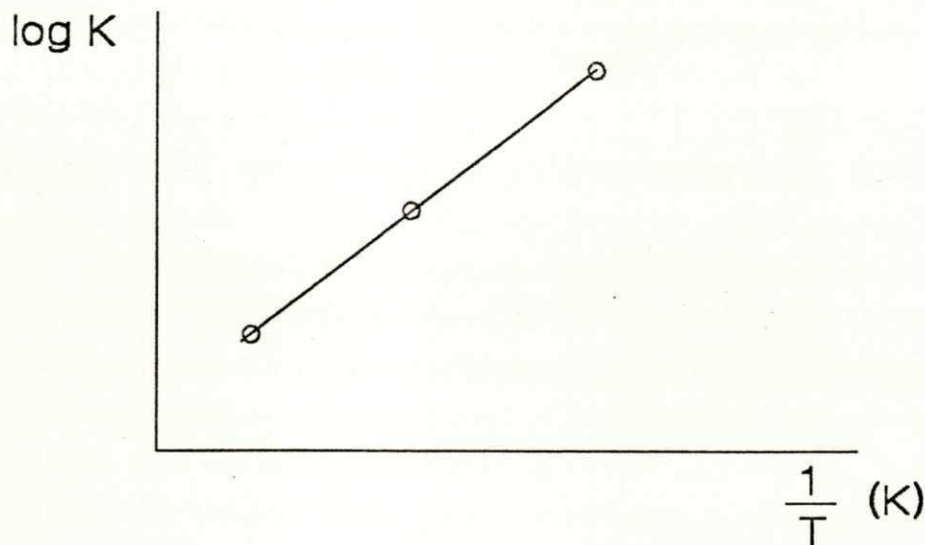


Figura 2.6- Equação de Vant Hoff Linearizada

Desde que a adsorção é um processo exotérmico, K deverá diminuir com o incremento da temperatura. Calculando o valor da entalpia de adsorção ( $\Delta H_{ads}$ ), através da Equação (2.4) e ocorrendo uma boa linearização do plote dos dados, pode-se concluir que K é muito influenciado pelos valores baixos de C.

## 2.5- Estudos Experimentais Líquido/Sólido

A maioria dos trabalhos publicados sobre adsorção se referem a fase gasosa, mesmo sendo a adsorção em fase líquida o processo mais usado na separação de produtos na indústria, FREIRE & GUBULIM (1990). Na última década e começo desta, verificou-se um incremento nos trabalhos publicados no Brasil acerca da adsorção em fase líquida, bem como em outras partes do mundo.

Os primeiros estudos em fase líquida foram apresentados a partir de 1950 quando o processo de separação usando materiais porosos começou a ter interesse industrial. Seguem-se alguns trabalhos publicados a partir da década de 80.

BECILA et alii (1980), apresentaram isotermas de equilíbrio do sistema metanol-benzeno, tendo como adsorventes a zeolita 4A, com 10, 25 e 45% de troca dos cátions Na por K, e na temperatura de 30°C. No sistema etanol-benzeno utilizando

como adsorventes as mesmas percentagens anteriores, levantaram também quatro isotermas na temperatura de 30°C. Verificaram que a concentração do adsorvido diminuía com o aumento da percentagem de troca, para ambos os sistemas. No estudo cinético para os dois sistemas à 30°C observaram que a velocidade de adsorção também diminuiu com o aumento da troca de ions.

GUPTA et alii (1980), obtiveram resultados experimentais de isotermas de adsorção para o sistema n-parafinas em zeolitas 5A na faixa de temperatura de 6 a 42°C. verificaram que a capacidade de adsorção era função inversa ao tamanho da molécula.

BECILA et alii (1981), continuando o estudo de adsorção do sistema metanol-benzeno com as mesmas percentagens do trabalho anterior, mostraram que a seletividade na coadsorção de metanol-etanol é acrescida com o aumento na troca dos cátions de Na pelos cátions K. Observaram que quando a percentagem é de 45% não ocorre coadsorção, mas apenas adsorção do metanol.

LARSON & TIEN (1934), apresentaram resultados experimentais para o equilíbrio e a cinética de adsorção tendo como equipamento experimental um sistema em batelada com volume finito, para o estudo do coeficiente de transferência de massa no filme externo, tendo uma solução multicomponente contendo fenol, orto-cresol e 2,4-diclorofenol em carvão ativado.

TEO & RUTHVEN (1985), publicaram levantamentos de dados de equilíbrio e cinética de adsorção do sistema etanol-água em zeolitas 3A, para desidratação de álcool combustível, usando um equipamento com circulação fechada a volume constante. O experimento era feito em batelada, forçando a circulação do líquido através da zeolita 3A por uma bomba, evitando desta forma a resistência à transferência de massa no filme líquido externo. Foram obtidas isotermas retangulares.

ARANDA et alii (1987), obtiveram dados cinéticos e de equilíbrio no sistema glicose-frutose em resina Lewatit SC-104 da Bayer, na forma ácida ( $H^+$ ), eliminando o efeito difusional externo através de agitação suficiente em banho finito de líquido. Verificaram que a cinética para a frutose é bastante rápida (cerca de 40 seg para se atingir a concentração de equilíbrio) na temperatura de 50°C e a isoterma de adsorção para a frutose é linear, na mesma temperatura.

CAVALCANTE Jr. & GUBULIN (1988), apresentaram resultados experimentais do equilíbrio e cinética de adsorção de xilenos sobre zeolitas Y, sendo a técnica adotada a imersão em volume finito de líquido. Os dados de equilíbrio foram levantados nas temperaturas de 40, 60 e 80°C, apresentando equilíbrio irreversível, ou seja, isotermas de formato retangular. Verificaram que houve seletividade no processo de adsorção (para-xileno em relação ao meta-xileno). A cinética da transferência de massa para o para-xileno, expressa em "Uptake" nas temperaturas de 40 e 60°C, não é função da

concentração da fase líquida, mas da temperatura. O modelo utilizado para o cálculo do coeficiente de difusão teve como etapa controladora a resistência à difusão no macroporo.

ALHABACH et alii (1989), estudando a adsorção metanol-tolueno em carvão ativado verificaram que a polaridade das moléculas de metanol atuava com efeito positivo nos grupos polares do adsorvente e com efeito negativo nos grupos não polares. Quando o sistema em estudo foi o metanol-tolueno em carvão marrom ocorreu perda de seletividade, pois a presença de grupos polares que são de origem ácida no carvão marrom é menor que no carvão ativado.

BEZERRA & ALSINA (1992), utilizaram os dados experimentais de BECILA et alii (1980) de cinética de adsorção do metanol-benzeno em zeolitas 4A, para obter o valor do coeficiente de difusão mediante um modelo macro-micro partícula.

## 2.6- Modelos para Isotermas de Adsorção

Os dados de equilíbrio de adsorção são comumente apresentados na forma de isotermas. No caso de sistemas líquido/sólido a isoterma representa a massa do adsorbato adsorvido por unidade de massa do adsorvente, em função da concentração, numa temperatura constante.

### 2.6.1- Isoterma de Freundlich

No início do século, o cientista FREUNDLICH (1907), propôs uma equação empírica, onde tentava representar as isotermas de adsorção. Freundlich verificou que os sistemas estudados seguiam a seguinte relação:

$$q = A C^{1/n} \quad (2.5)$$

Encontrando os valores de  $q$  em função de  $C$ , plota-se os dados e faz-se um gráfico de  $\log q$  em relação a  $\log C$ . Os valores das constantes  $A$  e  $n$ , são determinadas através do coeficiente linear e coeficiente angular da reta, respectivamente, como mostrado na Figura 2.7. Segundo a literatura a isoterma de Freundlich falha quando a concentração do adsorbato é muito alta.

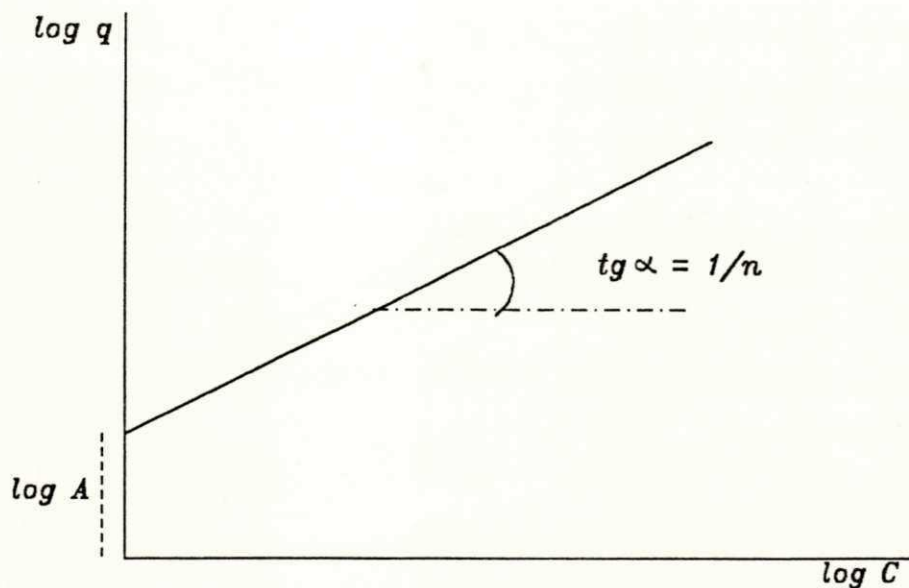


Figura 2.7- Equação de Freundlich linearizada

### 2.6.2- Isoterma de Langmuir

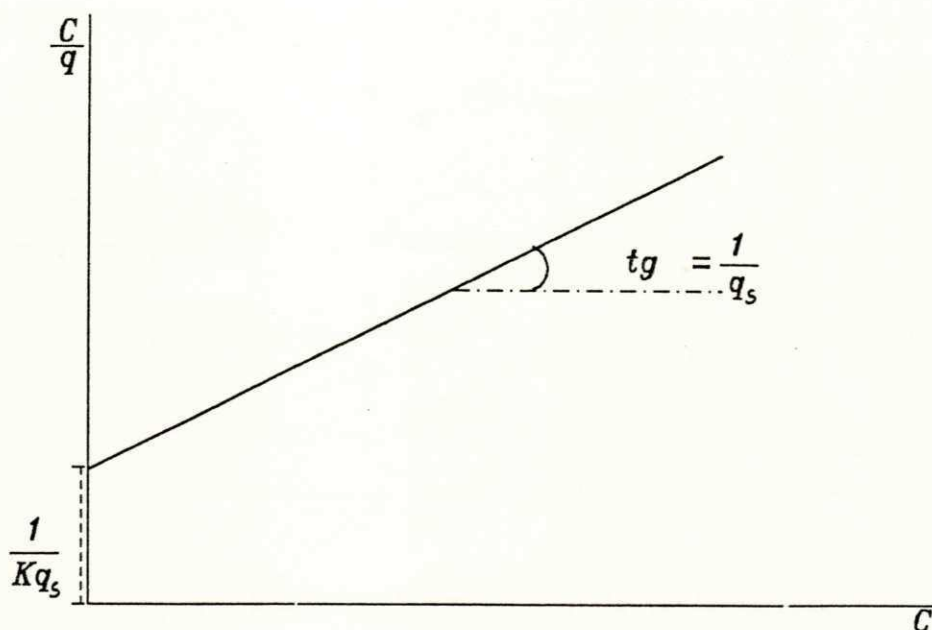
A primeira teoria quantitativa da adsorção foi apresentada por LANGMUIR (1915), com as seguintes considerações:

- 1) O sólido (adsorvente) apresenta um número definido de sítios;
- 2) Cada sítio do adsorvente só pode adsorver uma única molécula do fluido (única camada);
- 3) Todos os sítios possuem o mesmo valor de entalpia de adsorção  $\Delta H_{ads}$
- 4) Não ocorre interação entre moléculas adsorvidas entre sítios vizinhos;
- 5) Quando o sistema fluido/sólido está em equilíbrio, a velocidade de adsorção e dessorção são iguais.

Baseando-se nestas considerações, Langmuir deduziu a expressão:

$$\frac{q}{q_s} = \frac{KC}{1 + KC} \quad (2.6)$$

Linearizando-se a Equação 2.6 e encontrando os valores de  $q$  em função de  $C$ , constroi-se o gráfico  $\frac{C}{q}$  versus  $C$ . O valor da constante  $K$  é determinada através do coeficiente linear da reta, como mostrado na Figura 2.8



*Figura 2.8- Equação de Langmuir linearizada*

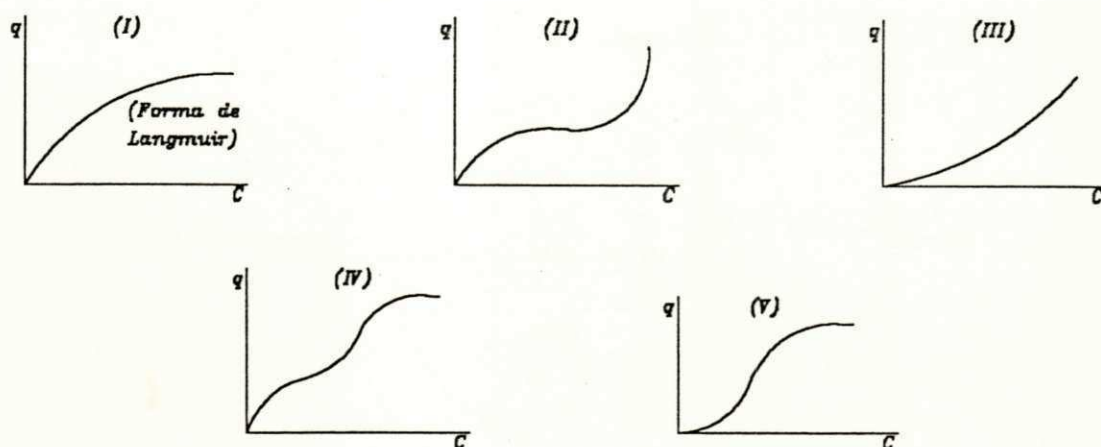
De acordo com a literatura as principais falhas apresentadas no modelo de Langmuir se devem às hipóteses 2, 3 e 4.

### 2.6.3- Isoterma B.E.T.

BRAUNAUER, EMMETT e TELLER (1938), Analisando isotermas de adsorção, verificaram que as isotermas se comportam de acordo com o modelo de Langmuir, com exceção feita a consideração de que cada sítio do adsorvente só pode adsorver uma única molécula do adsorbato. B.E.T. propôs as seguintes hipóteses:

- 1) Pode ocorrer formação de multicamada em função da pressão e temperatura do sistema;
- 2) A entalpia de adsorção na primeira camada é diferente das entalpias de adsorção da segunda e demais camadas. As entalpias de adsorção da segunda em diante são iguais a entalpia de condensação do fluido.

B.E.T. conseguiram agrupar as isotermas estudadas em 5 tipos segundo SMITH (1981), Figura 2.9

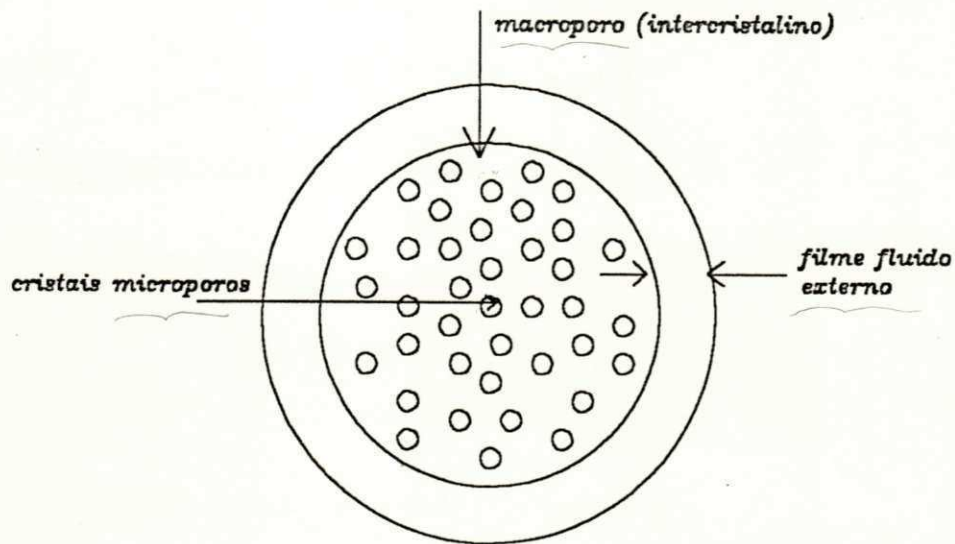


*Figura 2.9- Os cinco tipos de isotermas de adsorção de B.E.T.*

## 2.7- Cinética de Adsorção

O método usado na maioria dos trabalhos de cinética de adsorção em materiais porosos, consiste em impor uma mudança na concentração do fluido nas vizinhanças do sólido e medir a rapidez da adsorção em função do tempo, obtendo-se uma curva de "Uptake" experimental. Frequentemente é utilizado um banho finito com agitação suficiente para eliminação da resistência do filme líquido em diversas condições de temperatura.

A quantidade de adsorção física numa superfície porosa é controlada pela resistência à transferência de massa ou calor. A transferência de massa pode ser compreendida como a soma de três resistências: resistência do filme líquido externo, resistência difusional no macroporo do pélete e por fim a resistência no microporo dos cristais adsorventes ou micropartículas. As resistências estão esquematizadas na Figura 2.10, RUTHVEN (1984)



**Figura 2.10-** Diagrama esquemático do pelete adsorvente mostrando as três principais resistências para transferência de massa

### 2.7.1- Modelos para a Cinética de Adsorção

Há diversos mecanismos da cinética de adsorção sobre meios porosos. RUTHVEN (1984), apresenta vários modelos, principalmente para sistemas com zeolitas como adsorventes, para etapa controladora difusional no microporo, etapa controladora difusional no macroporo, em ambos: macroporo e microporo.

O modelo utilizado neste trabalho para o cálculo do valor do coeficiente de difusão postula como etapa controladora predominante a resistência à difusão nos microporos. As hipóteses são:

- As formas das partículas elementares da peneira molecular se assemelham à das esferas;
- Sistema isotérmico;
- A solução é bem agitada, eliminando a etapa de difusão no filme líquido externo;
- A concentração do adsorbato na solução é sempre uniforme e inicialmente  $C_{iA}$ ;
- A peneira molecular é inicialmente livre de adsorbato;
- O fenômeno é regido pela difusão em regime transiente;
- O coeficiente de difusão é independente da concentração.

Através da relação da 2ª lei de Fick em coordenadas esféricas:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D \frac{1}{r^2} \frac{\partial r^2}{\partial r} \frac{\partial q}{\partial r} \quad (2.7)$$

e tendo como condições iniciais,

$t=0$	$q=0$	$r \leq a$
$t > 0$	$q = q_s$	$r = a$
	$q = q_s (< q_s)$	$r \leq a$
$t \rightarrow \infty$	$q = q_s$	$r \leq a$

A relação da quantidade  $\frac{m_t}{m_\infty}$  é dado pela Equação:

$$\frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(\alpha+1)}{9+9\alpha+\lambda_n^2 a^2} \exp\left(\frac{-D\lambda_n^2 t}{a^2}\right) \quad (2.8)$$

os valores de  $\lambda_n$  são raízes diferentes de zero

$$\operatorname{tg} \lambda_n = \frac{3\lambda_n}{3+\alpha\lambda_n^2} \quad (2.9)$$

$\alpha$  é a razão entre os volumes da solução e esfera, podendo ser expresso pela Equação

$$\frac{m_\infty}{V C_{ia}} = \frac{1}{1+\alpha} \quad (2.10)$$

(sendo V o volume da solução.)

10 mL



## CAPÍTULO 3

### MATERIAIS E MÉTODOS.

#### 3.1- Preparação das soluções

No preparo das soluções para as corridas experimentais, foram utilizados os seguintes produtos químicos:

Metanol P.A com pureza 99,5% em peso, massa molecular = 32,04, densidade(20/4) = 0,792, ponto de ebulição = 64,7°C, marca Merck

Tolueno P.A com pureza 99,0% em peso, massa molecular = 93,13, densidade(20/4) = 0,866, ponto de ebulição = 110,8°C, marcas Merck e Reagen.

Os reagentes químicos foram pesados de acordo com a composição desejada, utilizando-se de uma balança digital, Mettler PC-440, com precisão de um centésimo de grama.

#### 3.2- Peneira Molecular

Neste trabalho fez-se uso de uma zeolita 4A. Esta peneira molecular foi fornecida pela COPENE, com as seguintes características:

---

Tamanho do poro = 4 Angstrom ( $4 \times 10^{-10}$  m)

Raio da micropartícula =  $6 \mu\text{m} \pm 4 \mu\text{m}$

Densidade do aglomerante = 400-450 g/dm<sup>3</sup>

Adsorção de água à 25 °C  $\approx$  25% em peso

---

Fonte : Manual do fabricante - CECA ELF AQUITAINE GROUP.

Com objetivo de remover a água de hidratação da zeolita, utilizou-se de um tratamento térmico, conforme VASCONCELOS (1990), o qual consiste num aquecimento da peneira molecular em uma mufla modelo Piramatic, numa faixa de temperatura de 100 a 400 °C, permanecendo por 1 hora em cada patamar de temperatura de 100 °C. Após o tratamento térmico, colocava-se a zeolita num dessecador contendo sílica-gel, para o seu resfriamento até atingir a temperatura ambiente.

### 3.3- Análise da concentração do líquido

Através de uma seringa de marca Unaplic com escala de 0 a 10 ml munida de uma agulha de 12 centímetro de comprimento foi utilizada para a coleta das amostras. As análises foram realizadas com refratômetro de marca Carl Zeiss Jena com precisão na quarta casa decimal. Soluções de 0 a 20% de metanol em peso, com intervalos de 2%, foram usadas para obtenção das curvas de calibração, nas diferentes temperaturas de trabalho. A partir dos dados experimentais, obteve-se uma equação do tipo linear:

$$\text{Concentração de metanol(\% em peso)} = Z1 - Z2 * IR \quad (3.1)$$

onde Z1 e Z2 são parâmetros que representam os coeficientes lineares e angulares, respectivamente, e IR representa o índice de refração. As curvas de calibração em função da temperatura são mostradas através das Figuras 3.1 a 3.6.

Observando-se as curvas de calibração, nota-se que para concentrações baixas (0 a 2%) o erro médio entre os pontos teóricos e a reta é de aproximadamente 40%, então para estudar com maior precisão concentrações abaixo de 2% em peso de metanol foi necessário, além destas curvas, determinar o índice de refração entre 0 e 2%, obtendo-se assim dados para as curvas de calibração nesta faixa, conforme mostram as Figuras 3.7 e 3.8, reduzindo desta maneira o erro médio para 6%.

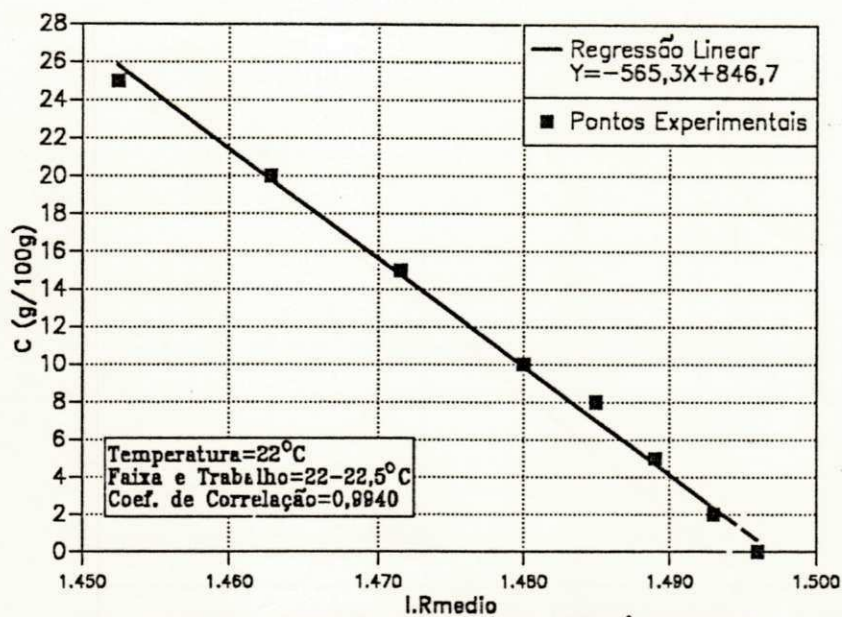


Figura 3.1- Curva de Calibração do Refratômetro para Soluções de Metanol em Tolueno

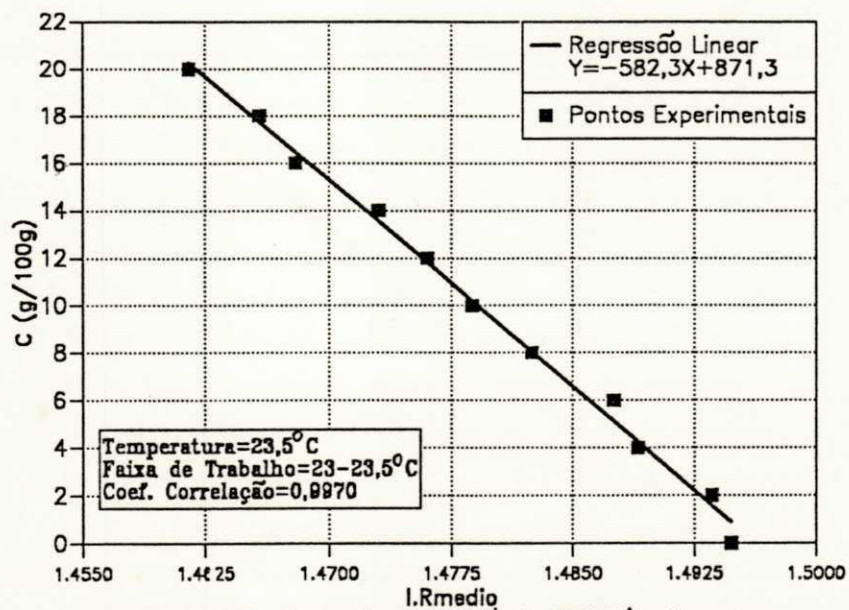


Figura 3.2- Curva de Calibração do Refratômetro para Soluções de Metanol em Tolueno

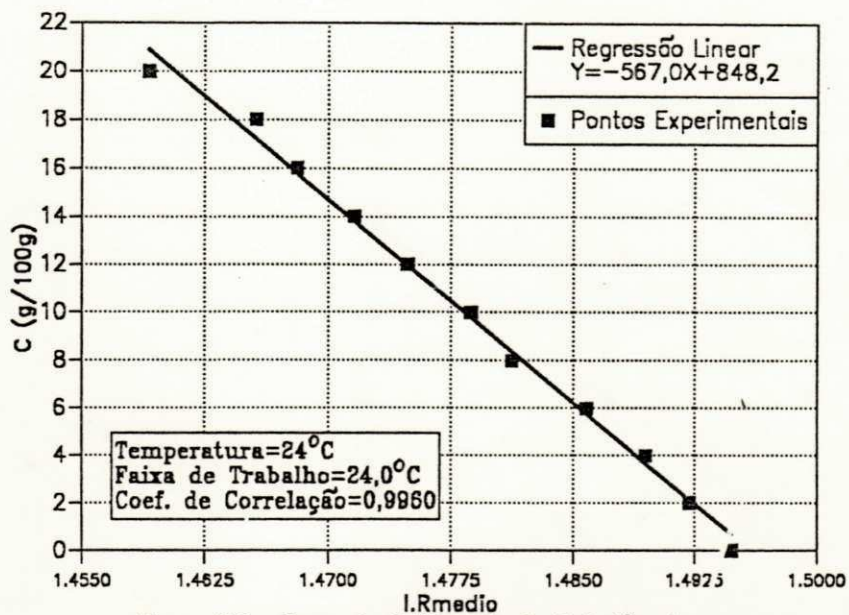


Figura 3.3- Curva de Calibração do Refratômetro para Soluções de Metanol em Tolueno

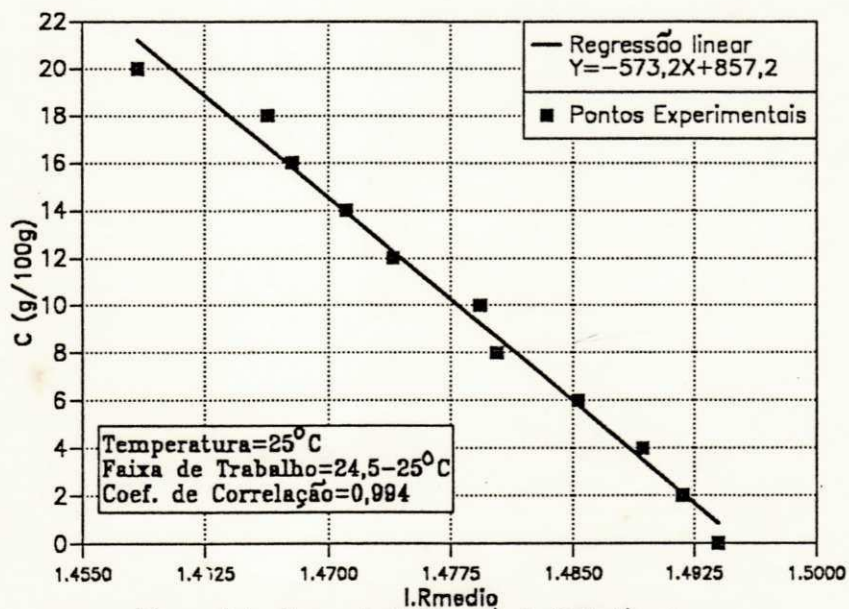


Figura 3.4- Curva de Calibração do Refratômetro para Soluções de Metanol em Tolueno

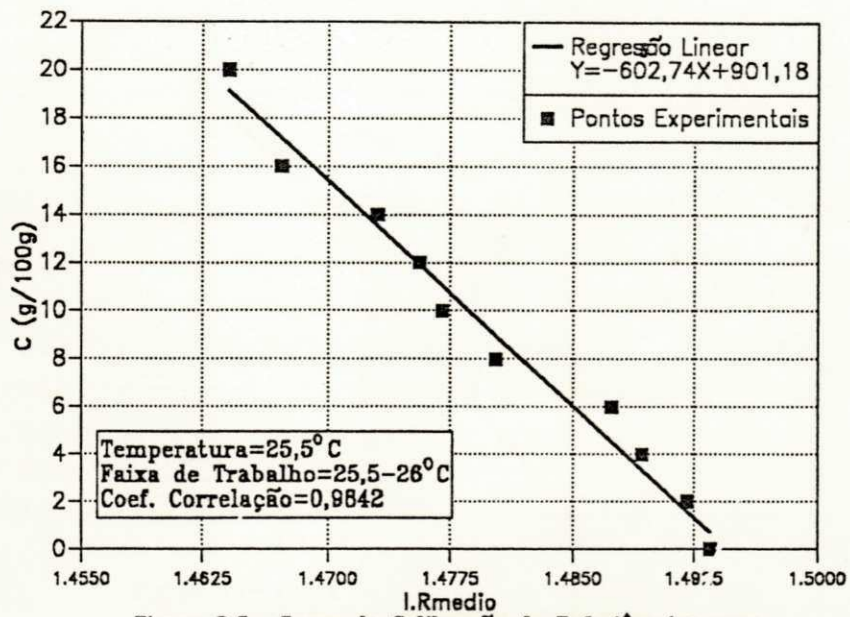


Figura 3.5- Curva de Calibração do Refratômetro para Soluções de Metanol em Tolueno

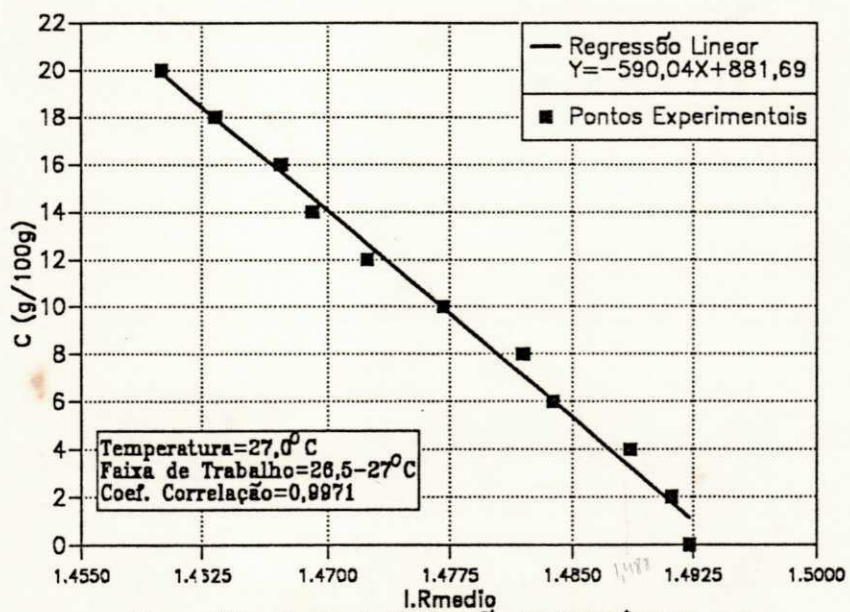


Figura 3.6- Curva de Calibração do Refratômetro para Soluções de Metanol em Tolueno.

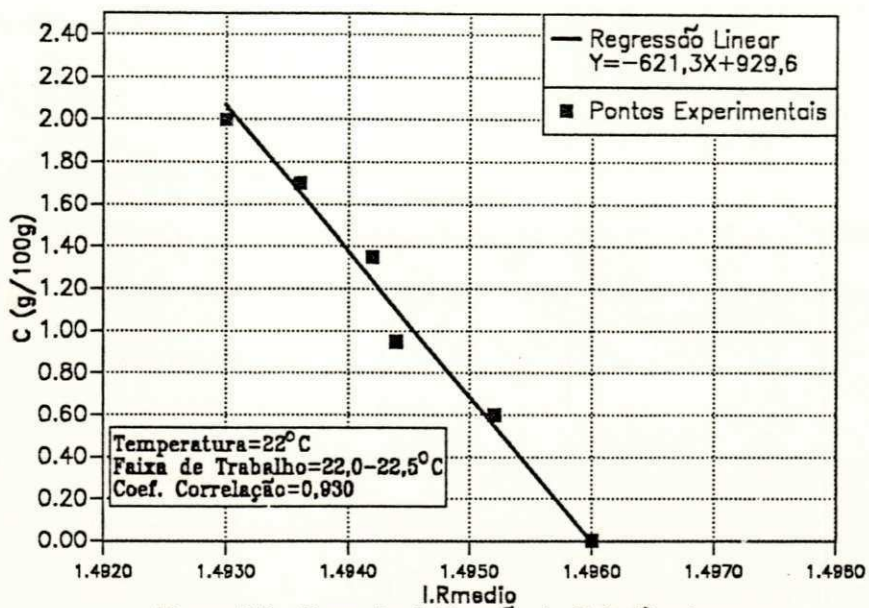


Figura 3.7- Curva de Calibração do Refratômetro para Soluções de Metanol em Tolueno

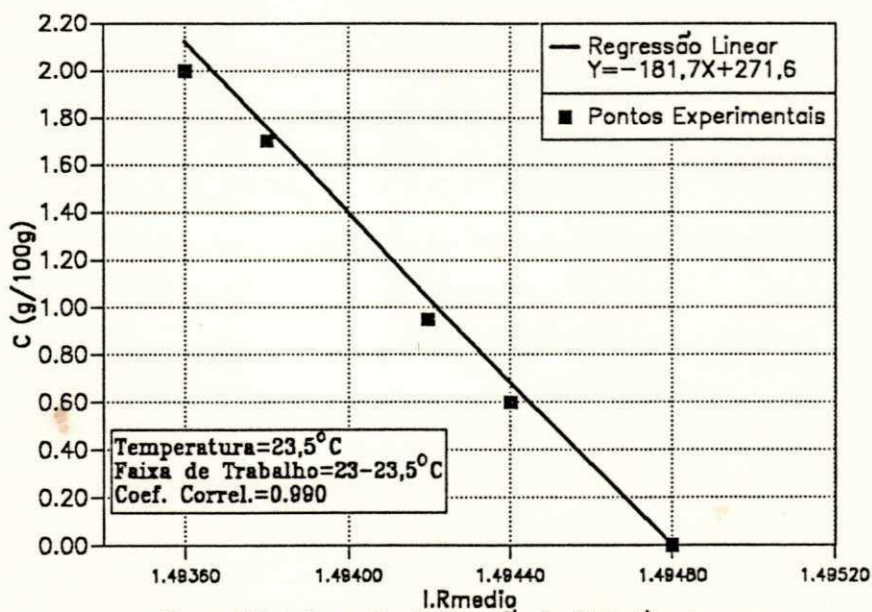


Figura 3.8- Curva de Calibração do Refratômetro para Soluções de Metanol em Tolueno

### 3.4- Equipamentos utilizados

#### 3.4.1- Estudos cinéticos

A técnica adotada foi o método de imersão em banho finito de líquido com velocidade de agitação suficiente para eliminação da etapa de difusão no filme líquido externo. O sistema utilizado na obtenção dos dados experimentais encontra-se representado pela Figura 3.9.

- A) Banho termostático, marca Ministal tipo 607 em aço inox com formato retangular de 27 cm de comprimento, 20 cm de largura e 24 cm de altura;
- B) Agitador mecânico, tipo 256-FANEM, controlador de agitação no interior da célula, suficiente para eliminação da etapa de difusão externa;
- C) Acionador contract modelo 1000 de 220 V-FANEM, acoplado ao agitador mecânico do item B), tendo a finalidade de acionar o agitador;
- D) Termômetro de medição da temperatura do banho, com escala de -10 a 110 °C, variação de 0.5 °C;
- E) Célula em vidro pirex de capacidade volumétrica de 250 ml, foi utilizada para estudar o processo de adsorção do sistema metanol-tolueno em zeolitas 4A. A mesma é constituída de duas partes, sendo a inferior o recipiente onde ocorre o processo, a qual através de bordas esmerilhadas é acoplada com a parte superior e em conjunto a esta o eixo de agitação. Na parte superior há um orifício com 1,5 cm de diâmetro, constituído de uma tampa de vedação, que foi utilizada para retirada das amostras.
- F) Através de uma braçadeira de metal e uma junta de borracha a parte superior e inferior foram conectadas. Para evitar evaporação também utilizou-se entre as bordas esmerilhadas um filme de teflon;
- G) Botão controlador de rotação (r.p.m);
- H) Resistência para aquecimento do banho;
- I) Botão controlador de temperatura do banho.

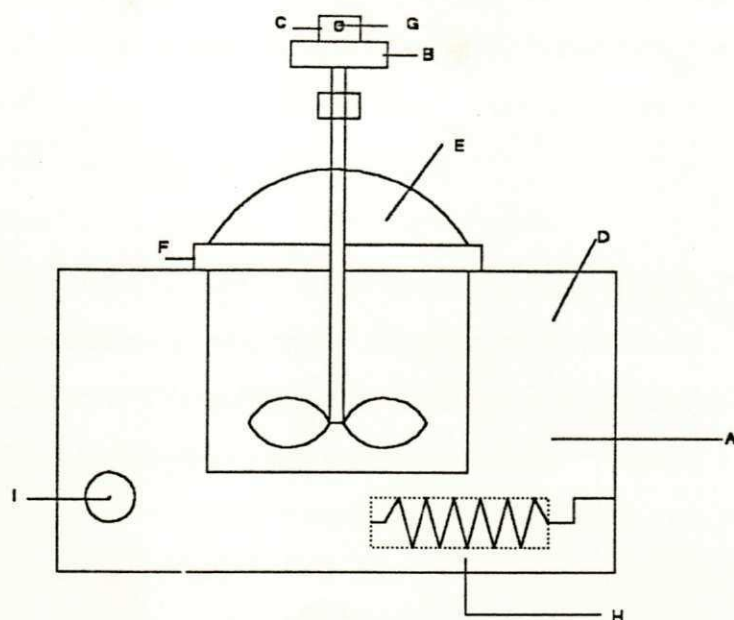


Figura 3.9- Esquema do Equipamento Para o Estudo de Cinética

### 3.4.2- Estudos de equilíbrio

Na obtenção dos dados de equilíbrio, utilizou-se de uma geladeira marca Gelomatic Friser 360, para os casos à temperatura de 15 °C. Já à 30 °C, uma câmara termostaticada contendo uma lâmpada de 60 W conectada a um auto-transformador variável tipo 216B, foram utilizados.

### 3.5- Método de obtenção dos dados.

Para os estudos cinéticos, tomou-se a zeolita, previamente tratada e pesada, a qual foi introduzida na célula em banho termostático. Uma vez que a zeolita apresenta alto grau de higroscopicidade, foi evitado o contato com o meio ambiente. Durante as corridas, à temperatura de 30 °C, utilizou-se de uma resistência elétrica no interior do banho. O controle para as corridas à 15 °C, foram obtidas com auxílio de gelo. Ao



adicionar a solução líquida na célula, iniciava-se a contagem do tempo através de um cronômetro. Neste mesmo instante, ligava-se o agitador mecânico sob uma velocidade de agitação suficiente para eliminação do efeito difusivo externo. As amostras foram tomadas em função do tempo e analisadas com auxílio de um refratômetro até o índice de refração da fase líquida apresentar valores de saturação.

O estudo de equilíbrio do sistema foi realizado por meio estático. Pesavam-se tanto a zeolita como a solução nas proporções desejadas, as quais foram colocadas em um balão volumétrico de 50 ml hermeticamente fechado, com tampa de vidro e teflon. Antes de ser colocado em uma câmara termostatzada o balão foi pesado e deixado por 24 horas, tempo suficiente para atingir o equilíbrio termodinâmico, e em seguida o mesmo foi novamente pesado com o objetivo de observar se ocorreu evaporação.

### 3.6- Verificação da velocidade de agitação

Este procedimento teve como finalidade verificar a rotação adequada para a eliminação do efeito difusivo externo, tendo o cuidado com a velocidade de agitação para não ocasionar a quebra das peneiras moleculares. A metodologia foi a mesma que realizada para a obtenção dos dados da cinética de adsorção, descrita no item 3.5 deste capítulo, diferenciando-se apenas na rotação do agitador que variou de 85 r.p.m a 1100 r.p.m.

### 3.7- Tratamento dos dados

Através de um balanço de massa, obtém-se os valores da concentração mássica do metanol na fase sólida (q) expresso em grama de metanol por grama de zeolita 4A.

$$M_{ad} = M_{ia} - M_{fa} \quad (3.2)$$

$$\rightarrow M_{ia} = C_{ia} \cdot M_{\text{solução}} \quad (3.3)$$

$$M_{fa} = C_{fa} \cdot M_{\text{solução}} \quad (3.4)$$

Substituindo a Equação (3.4) na Equação (3.2), tem-se

$$M_{ad} = M_{ia} - C_{fa} \cdot M_{fsolução} \quad (3.5)$$

Sabe-se que:

$$M_{fsolução} = M_{isolução} - M_{ad} \quad (3.6)$$

Substituindo a Equação (3.6) na Equação (3.5), obtem-se

$$M_{ad} = M_{ia} - C_{fa}(M_{isolução} - M_{ad}) \quad (3.7)$$

Assim,

$$q = \frac{M_{ad}}{M_p} \quad (3.8)$$

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 4.1- Dados de equilíbrio da adsorção

Levantaram-se dados de equilíbrio de adsorção do sistema metanol-tolueno em zeolitas 4A nas temperaturas de 15, 25 e 30°C. Nas Tabelas A1, A2 e A3 do Apêndice A são encontrados os dados obtidos para as três temperaturas respectivamente. A concentração de equilíbrio variou numa ampla faixa de 0 a 15,5% em peso de metanol. A proporção peso de zeolita utilizada em relação ao peso de metanol é também mostrado nas Tabelas A1, A2 e A3. Verifica-se que a proporção peso de zeolita utilizada em relação ao peso de metanol não interfere nos dados obtidos de equilíbrio, na faixa de trabalho que foi de 2,62 a 9,20 grama de zeolita/grama de metanol. Os valores de BECILA et alii (1980) são apresentados na Tabela A4 do apêndice A.

##### 4.1.1- Aplicação do modelo de Langmuir.

Os dados experimentais de equilíbrio da adsorção usando a média dos valores de C próximos, nas três temperaturas estudadas e o de BECILA et alii (1980) foram ajustados mediante o modelo de Langmuir:

$$\frac{C}{q} \text{ versus } C$$

A sugestão de RUTHVEN (1984) para a verificação dos dados experimentais em concordância com o modelo de Langmuir, usando a representação  $\frac{C}{q}$  contra C, deve-se ao fato de ser considerado melhor em vista de que o valor da concentração na fase líquida está nos dois lados da equação, minimizando a interferência dos desvios

experimentais dessa variável. Pelas Figuras 4.1, 4.2, 4.3 e 4.4 observa-se que o modelo proposto tem boa concordância com os dados experimentais. Na Tabela 4.1 são apresentados os resultados do ajuste e os desvios médios percentuais entre as isotermas teóricas e os dados experimentais. Conforme a Tabela 4.1, verifica-se que  $q_s$  é praticamente independente da temperatura, de acordo com o modelo de Langmuir. Observa-se também que o valor de K diminui com o aumento da temperatura, com exceção da obtida com nossos dados à 30°C que é intermediário entre 15°C e 25°C. É importante assinalar que os erros devidos à evaporação, apesar das precauções experimentais tomadas, são maiores à temperatura de 30°C. Por outro lado o parâmetro K é altamente sensível a pequenos desvios.

Nas Figuras 4.5, 4.6 e 4.7 apresentam-se os dados experimentais de equilíbrio e a curva teórica obtida pelo ajuste com o modelo de Langmuir nas temperaturas de 15, 25 e 30°C respectivamente. Observa-se que o valor de saturação  $q_s$  é atingido para concentrações na fase líquida superiores à aproximadamente 4% em peso de metanol e que o valor de  $q_s$  é praticamente o mesmo para as três temperaturas estudadas. Embora a aparência seja de isoterma retangular para concentrações elevadas na fase líquida (a partir de 4% em peso de metanol), fica claro que a baixas concentrações o comportamento aproxima-se de uma isoterma de Langmuir, conforme Equação 2.6.

**Tabela 4.1- Parâmetros do Modelo de Langmuir**

Temperatura (°C)	K (g/g)	$q_s$ (g/100g)	desvio médio (%)
15	570	16,00	10,0
25	265	16,40	9,0
30	420	15,93	7,5
30*	150	17,00	3,0

\* BECILA et alii (1980)- metanol-benzeno em zeolita 4A

Na Tabela 4.2 são mostrados os valores de  $q_s$  obtidos pelo ajuste com o modelo de Langmuir e o valor da média aritmética de  $q_s$  na região de saturação (a partir de 4% em peso de metanol), como também o desvio médio desta comparação nas três temperaturas estudadas e o obtido por BECILA et alii (1980).

Observa-se que os quatro valores de  $q_s$  obtidos pela média dos dados experimentais na região de saturação, são praticamente iguais entre si. O  $q_s$  calculado através do ajuste pelo modelo de Langmuir é ligeiramente maior nas três temperaturas estudadas no presente trabalho, porém com desvios inferiores a 4,2%. No caso dos dados de BECILA et alii (1980), os dois valores de  $q_s$  calculados por métodos diferentes apresentam um desvio um pouco maior, de 6,76%.

**Tabela 4.2- Comparação entre  $q_s$  calculado a partir do modelo de Langmuir e  $q_s$  derivado da média na região de saturação.**

Temperatura (°C)	$q_s$ (g/100g)		Desvio (%) entre (1) e (2)
	Valor pelo modelo de Langmuir (1)	Valor pela média aritmética na região de saturação (2)	
15	16,00	15,86	0,88
25	16,40	15,71	4,20
30	15,93	15,63	1,88
30*	17,00	15,85	6,76

\* BECILA et alii (1980)- metanol-benzeno em zeolita 4A

#### 4.1.2- Comparação entre a isoterma do presente trabalho e a de BECILA et alii (1980) à 30°C

É observado pela Figura 4.8 que os valores obtidos por BECILA et alii (1980) para o equilíbrio de adsorção da solução metanol-benzeno em zeolitas 4A a 30°C tem uma razoável concordância com os dados conseguidos neste trabalho, salvo para valores de

C entre 0,5% e 3%. É justamente nesta região que ocorre a maior influência no valor de K. Nesta região ocorre o preenchimento dos microporos e, já que a fração cristalina zeolítica só tem microporos, o grau de cristalinidade do adsorvente tem mais influência sobre a concentração do metanol adsorvido.

#### 4.1.3- Cálculo da entalpia de adsorção

Linearizando a Equação 2.4, ou seja representando o log K em função da inversa da temperatura absoluta, conforme Figura 4.9 calcula-se  $\Delta H_{ads}$  encontrando-se um valor de 6,54 kcal/mol, compatível com os dados encontrados na literatura para a fisissorção. O desvio do valor obtido a partir dos dados do presente trabalho à 30°C não permitiu o cálculo de  $\Delta H_{ads}$ , utilizando-se desta forma o K de BECILA et alii (1980), ocorrendo uma boa linearização com o coeficiente de correlação de 0,9980.

#### 4.1.4- Análise dos erros

Os desvios devem-se principalmente a análise no refratômetro e a conversão deste valor para concentração em peso, através das curvas de calibração. Observando-se a Tabela 4.3, nota-se que a dispersão média está em torno de 3,5% entre o analisado no refratômetro e convertido para concentração em peso em relação a solução com %peso previamente conhecido. Sendo o metanol uma substância muito volátil, os erros devidos à evaporação, como dito anteriormente, podem ser consideráveis, mesmo com todas as precauções experimentais tomadas. A Tabela 4.4, traz a média das quantidades evaporadas nas corridas para obtenção dos dados de equilíbrio, conforme metodologia descrita no item 3.5. Observa-se que a evaporação cresce com o aumento da temperatura, o que era presumível. No balanço de massa para o cálculo de q, subtraía-se da massa de metanol inicial o valor da massa evaporada, admitindo-se que somente o metanol evapora da solução.

**Tabela 4.3- Erro de medida de concentração realizada por refratometria**

Peso em metanol previamente conhecido (%)	Índice de refração convertido em peso de metanol pelas curvas de calibração (%)	Desvio (%)
0,6	0,64	6,7
0,95	1,00	5,3
1,70	1,63	4,1
2,50	2,82	4,8
5,00	4,90	2,0
10,0	9,60	4,0
15,0	14,3	2,7
20,0	19,90	0,5
30,0	30,50	1,7

**Tabela 4.4- Quantidade média de evaporação**

Temperatura (°C)	Massa evaporada (g)
15	0,007
25	0,04
30	0,058

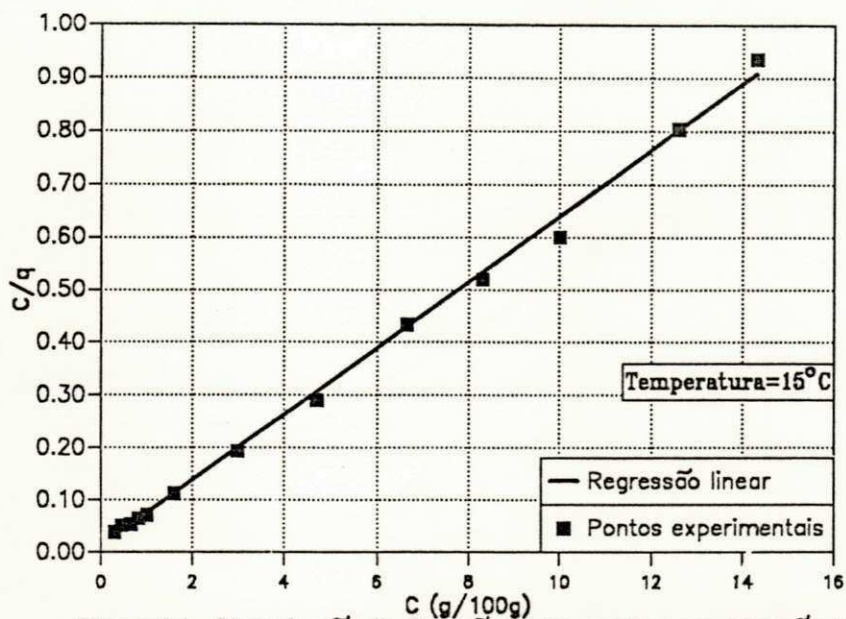


Figura 4.1- Linearização da Equação de Langmuir para Adsorção do Metanol no Sistema Metanol-Tolueno-Zeolita 4A

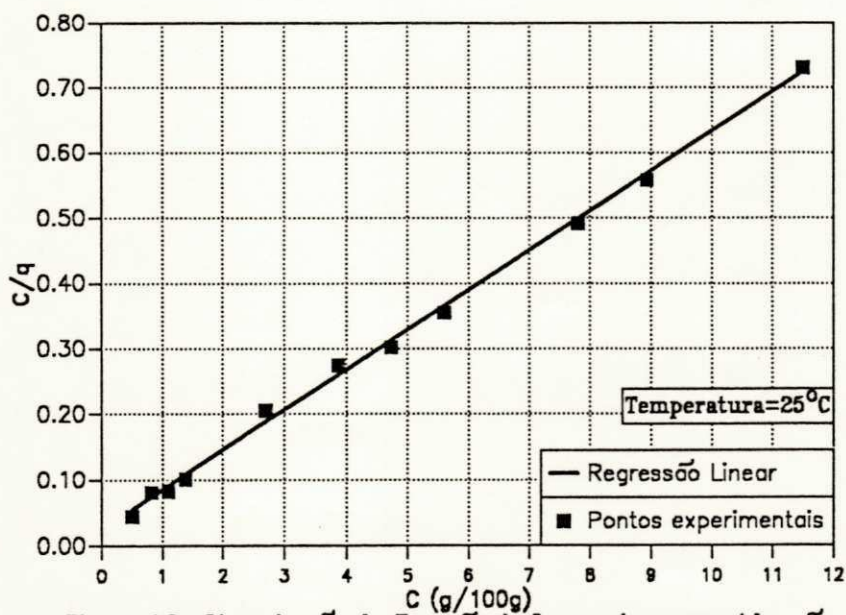


Figura 4.2- Linearização da Equação de Langmuir para a Adsorção do Metanol no Sistema Metanol-Tolueno-Zeolita 4A



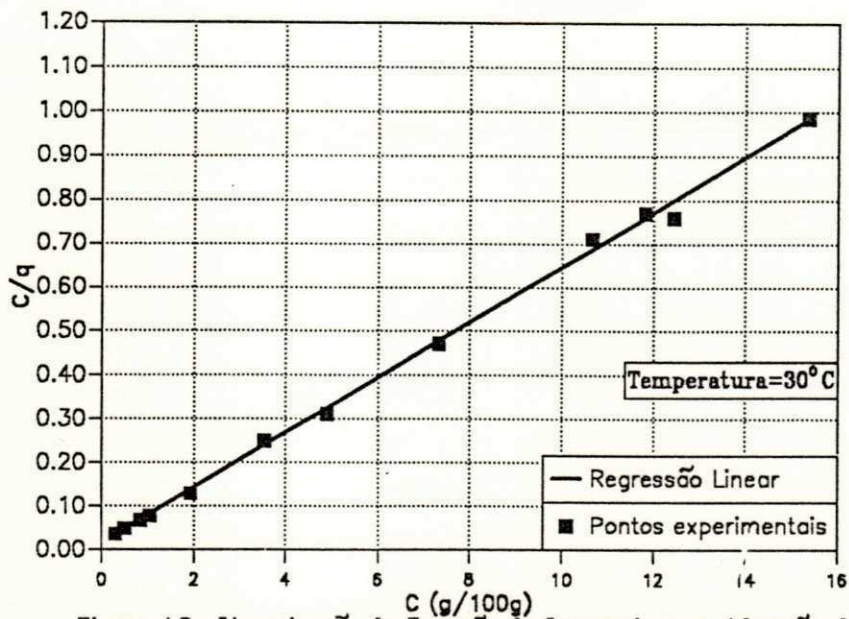


Figura 4.3- Linearização da Equação de Langmuir para Adsorção do Metanol no Sistema Metanol-Tolueno-Zeolita 4A

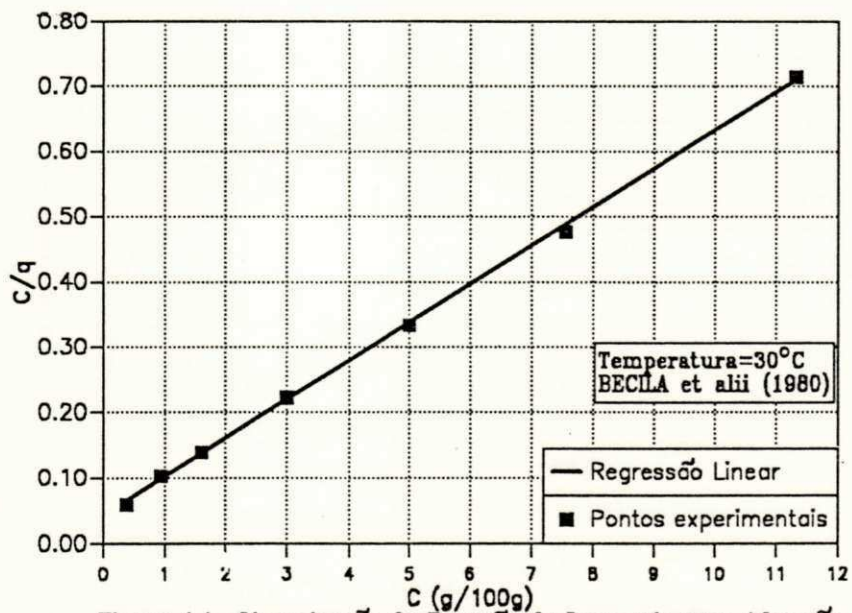


Figura 4.4- Linearização da Equação de Langmuir para Adsorção do Metanol no Sistema Metanol-Tolueno-Zeolita 4A

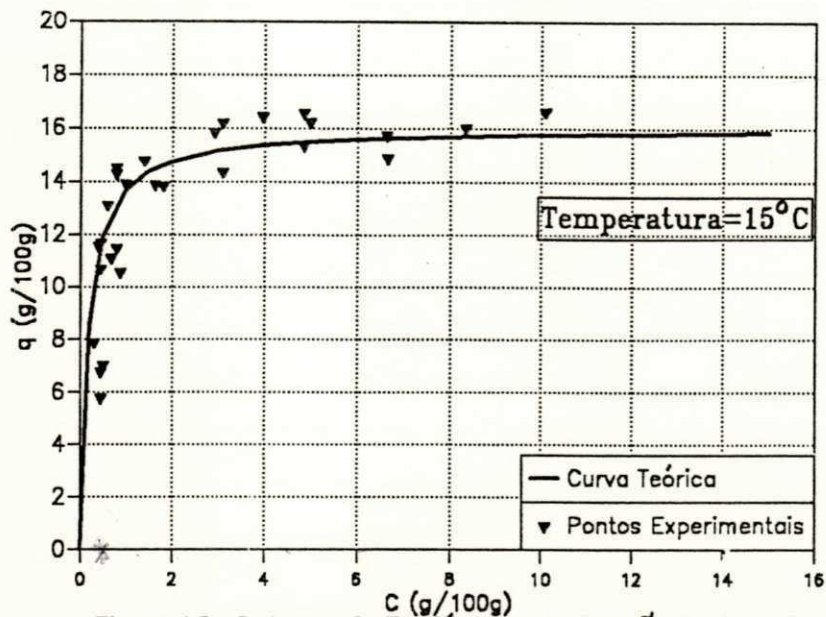


Figura 4.5- Isoterma de Equilíbrio para adsorção do Metanol no Sistema Metanol-Tolueno-Zeolita 4A

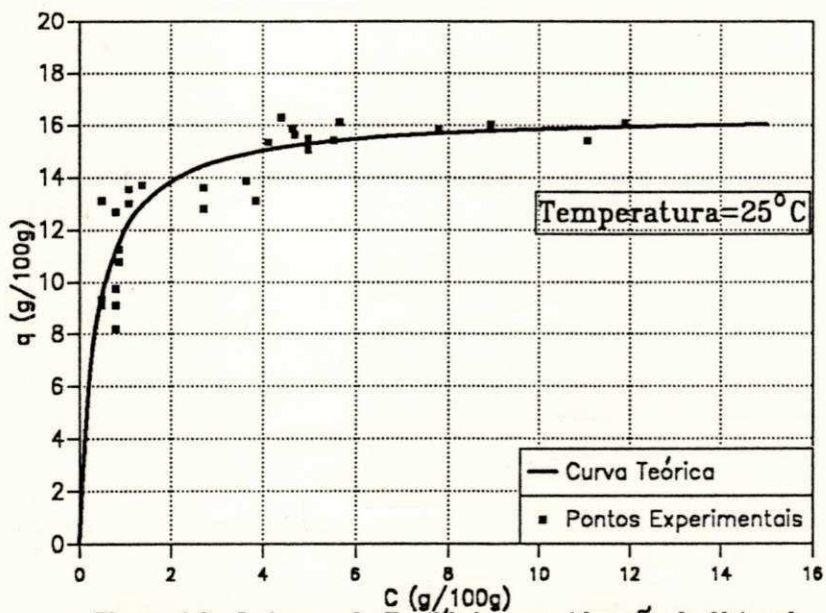


Figura 4.6- Isoterma de Equilíbrio para Adsorção do Metanol no Sistema Metanol-Tolueno-Zeolita 4A

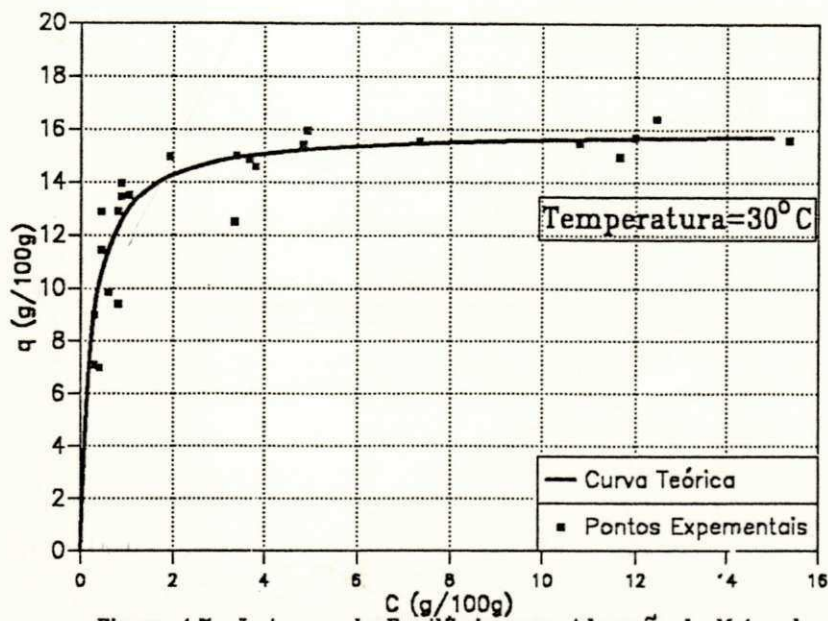


Figura 4.7- Isoterma de Equilíbrio para Adsorção do Metanol no Sistema Metanol-Tolueno-Zeolita 4A

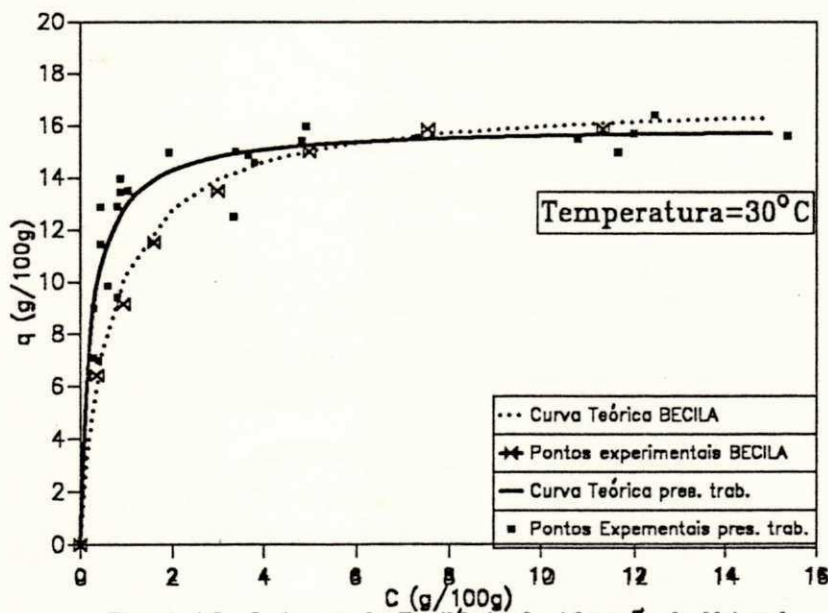


Figura 4.8- Isoterma de Equilíbrio de Adsorção de Metanol sobre Zeolita 4A (Comparação)

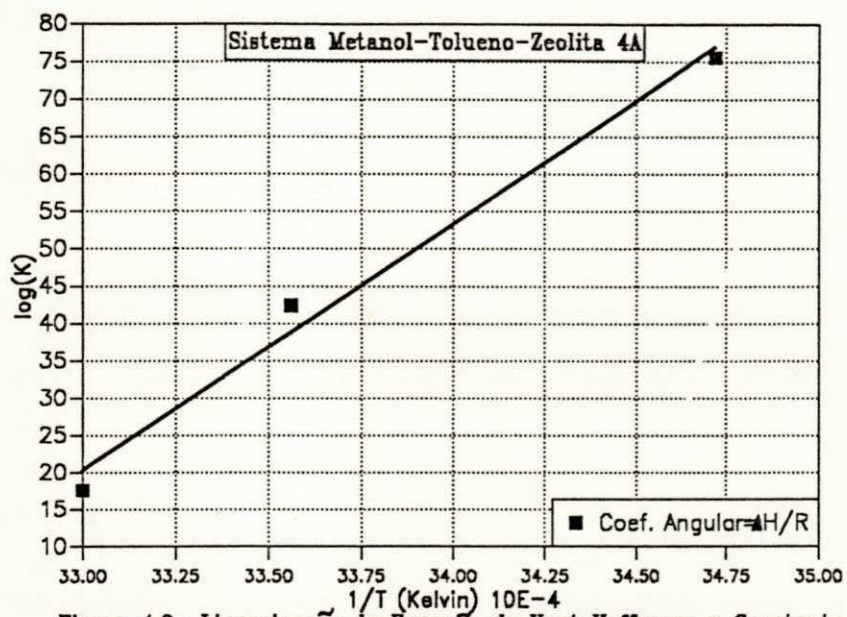


Figura 4.9- Linearização da Equação de Van Hoff para a Constante de Equilíbrio para Adsorção do Metanol

## 4.2- Dados de cinética da adsorção

Os parâmetros das corridas e os resultados da cinética de adsorção para o sistema metanol-tolueno em zeolitas 4A, encontram-se nas tabelas do apêndice B (B1 a B9). As corridas foram realizadas nas temperaturas de 15 e 30°C, com concentrações iniciais na fase líquida de 15, 10 e 5% em peso de metanol e partindo de zeolita isenta de metanol, conforme metodologia descrita no capítulo 3.

### 4.2.1- Ajuste dos dados cinéticos

Com o objetivo de facilitar a visualização das curvas cinéticas, foi proposta uma equação empírica, que ajusta os dados experimentais cinéticos, na forma

$$\frac{q}{q_e} = \frac{\theta t}{1 + \theta t} \quad (4.1)$$

Conforme Tabela 4.5, observa-se pelos desvios médios que os resultados são razoavelmente adequados para prever a curva cinética.

Tabela 4.5- Parâmetros do Ajuste pela Equação (4.1)

Corrida	T (°C)	$C_{ia}$ (g 100g)	$\theta$ (min <sup>-1</sup> )	Desvio médio (%)
85 r.p.m	30	10	0,10	5,87
155 r.p.m	30	10	0,25	9,20
680 r.p.m	30	10	0,25	5,16
1100 r.p.m	30	10	0,25	3,35
1	30	15	0,30	9,48
2	30	15	0,30	3,04
3	30	10	0,25	5,16
4	30	10	0,20	7,24
5	30	5	0,18	9,46
6	30	5	0,18	8,66
7	15	15	0,30	7,42
8	15	10	0,20	8,38
9	15	5	0,18	15,5

#### 4.2.2- Estudo do efeito da velocidade de rotação

É de vital importância a verificação da rotação apropriada no estudo da cinética da transferência de massa na adsorção para a escolha da modelagem adequada na obtenção do coeficiente de difusão do sistema. A rotação do agitador variou de 85 r.p.m até 1100 r.p.m. Conforme Figura 4.10, na rotação de 85 r.p.m, verifica-se o efeito do filme líquido externo às partículas. A partir de 155 r.p.m, observa-se que o aumento na velocidade de agitação não altera o comportamento cinético. Pode-se concluir que na faixa de 155 à 1100 r.p.m o efeito difusivo externo às partículas está eliminado. A partir dessas observações a velocidade de rotação para os estudos experimentais em banho finito foi fixada em torno de 680 r.p.m. O valor escolhido é suficiente para assegurar as condições difusionais adequadas sem danificar a zeolita, o que poderia ocorrer com níveis de rotação mais elevados.

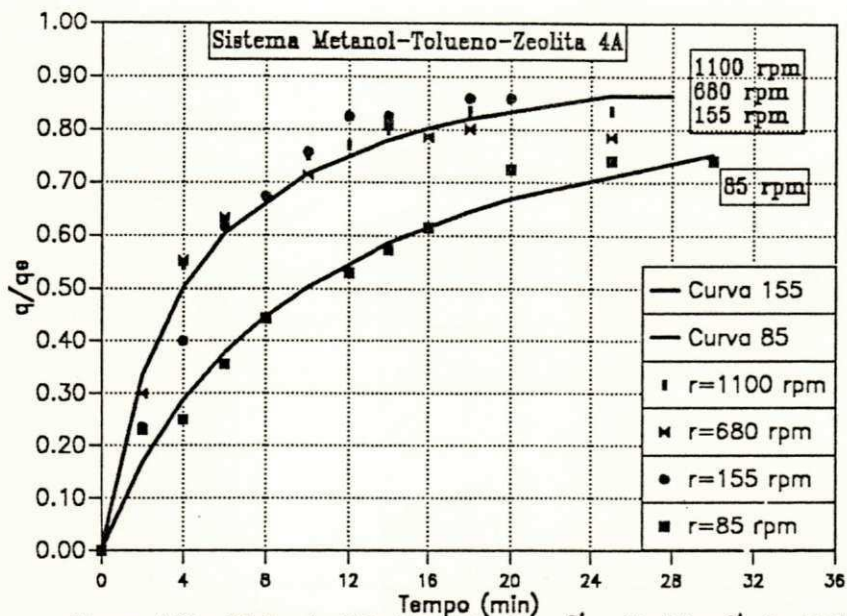


Figura 4.10- Efeito da Velocidade de Rotação - Verificação do Efeito do Filme Líquido Externo na Cinética de Adsorção do Metanol

#### 4.2.3- Reprodutibilidade das corridas

Para avaliação da reprodutibilidade das corridas, foram feitas repetições de experimentos, submetido às mesmas condições de trabalho, para cinética de adsorção à 30°C. As Figuras 4.11, 4.12 e 4.13 apresentam cada uma duas corridas realizadas em condições semelhantes. Observa-se que representando  $q$  em função do tempo, as curvas cinéticas tem boa reprodutibilidade, com desvios médios de 3,7, 7,0 e 7,7% entre os pontos das curvas para as concentrações de 15, 10 e 5% respectivamente. Através destes resultados pode-se afirmar que o método utilizado é confiável. Desta forma dispensou-se a repetição das corridas para o estudo cinético do sistema na temperatura de 15°C.

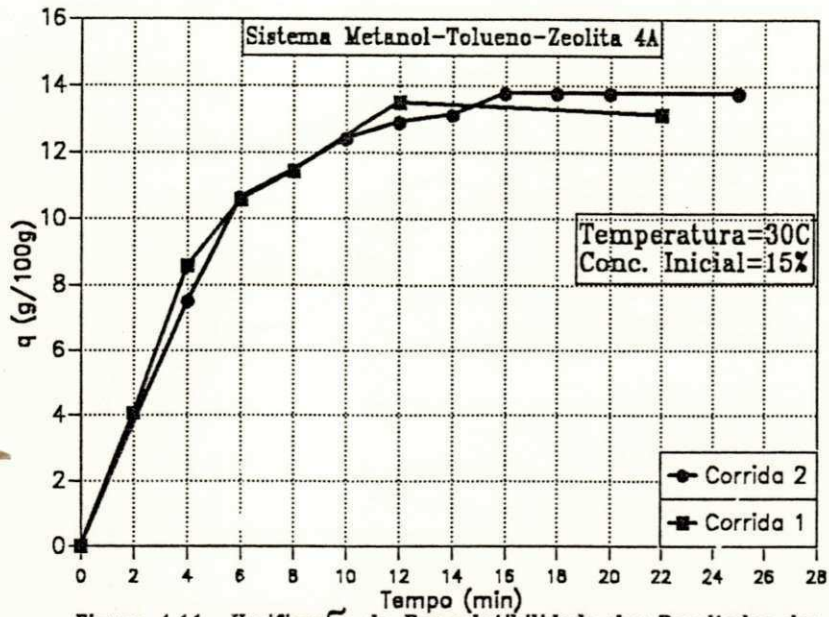


Figura 4.11- Verificação da Reprodutibilidade dos Resultados dos Experimentos de Cinética de Adsorção do Metanol

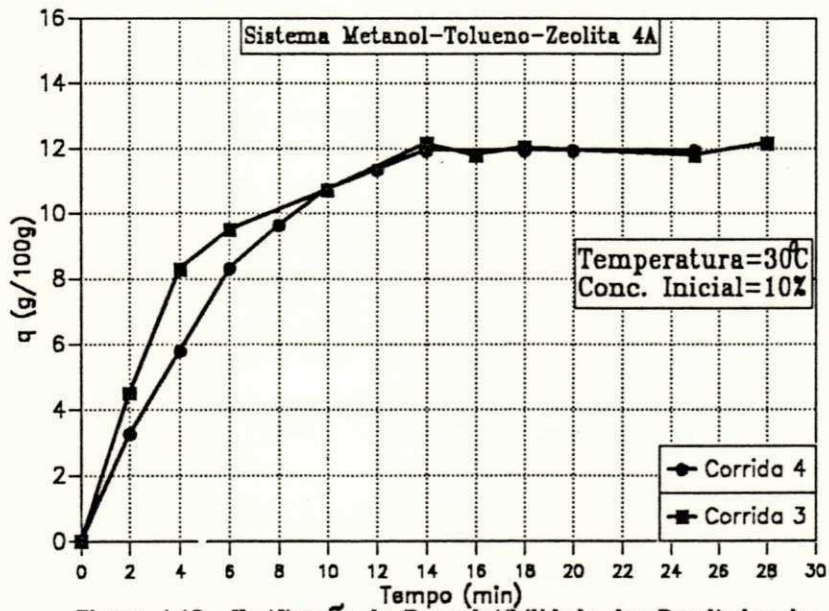


Figura 4.12- Verificação da Reprodutibilidade dos Resultados dos Experimentos de Cinética de Adsorção do Metanol



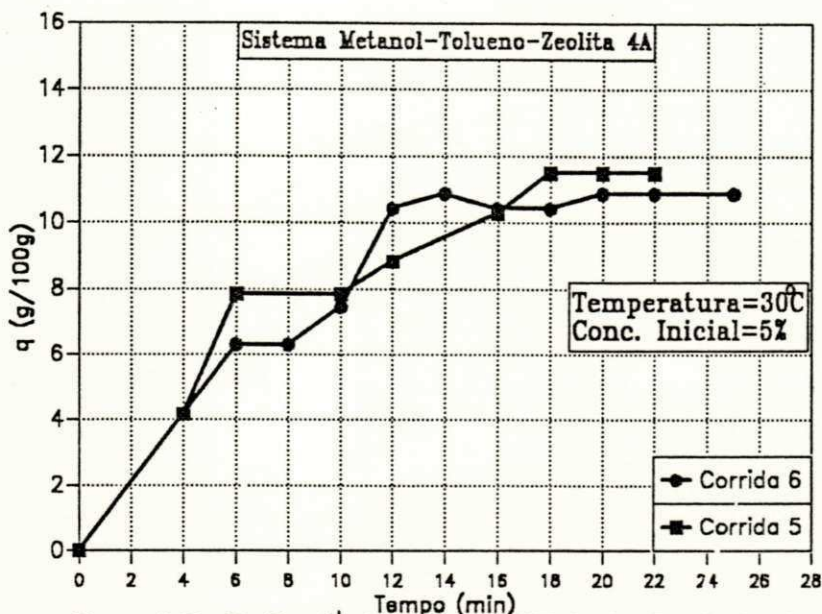


Figura 4.13- Verificação da Reprodutibilidade dos Resultados dos Experimentos de Cinética de Adsorção do Metanol

#### 4.2.4- Curvas de "Uptake"

Tendo as vantagens de mostrar a fração adsorvida em relação ao valor de equilíbrio e facilitar na aplicação do modelo para o cálculo do coeficiente de difusão, os dados experimentais cinéticos foram representados na forma de curva de "uptake" ( $\xi$  versus tempo), nas Figuras de 4.14 a 4.22. Observa-se que o processo é bastante rápido no início, atingindo uma adsorção de 60% de  $q_e$  nos 8 minutos de corrida. Após os 14 minutos a adsorção evolui vagarosamente. Com o tempo utilizado nas corridas, de até 30 minutos não foi alcançado o valor de equilíbrio ( $q_e$ ).

#### 4.2.5- Efeito da concentração inicial

Observando as corridas de 1 a 6 (temperatura de 30°C) e de 7 a 9 (temperatura de 15°C), verifica-se a influência da concentração inicial na cinética de adsorção. Através do parâmetro  $\theta$  e das Figuras 4.14 a 4.22, é observado que a adsorção é mais rápida quanto maior for a concentração inicial de metanol na solução.

#### 4.2.6- Efeito da temperatura

Nos parâmetros do ajuste pela Equação (4.1), verifica-se que para corridas com temperaturas diferentes e mesma concentração o valor de  $\theta$  é praticamente o mesmo, ou seja, as curvas cinéticas se superpõem (ver Figuras de 4.14 e 4.22). Observa-se que o efeito da temperatura sobre as taxas de transferência é pouco significativo nas condições estudadas.

#### 4.3- Modelagem para o cálculo do coeficiente de difusão

Segundo RUTHVEN (1984), quando o efeito das temperaturas sobre as taxas de transferência é desprezível, como verificado neste trabalho, a resistência difusional no microporo deve ser a etapa controladora na transferência de massa. Deste modo para o cálculo do coeficiente de difusão para as nove corridas de cinética foi proposto como modelo a resistência difusional no microporo, utilizando-se da Equação (2.8).

De acordo com a Equação (2.10), calcula-se o valor de  $\alpha$ , considerando o volume da solução (V) constante. O valor das raízes diferente de zero  $\lambda_n$  foi calculado a partir da Equação (2.9). Utilizou-se do método da secante para obter uma aproximação da raiz fornecendo um valor de  $\lambda_n$  inicial. Este método de cálculo de  $\lambda_n$  substitui eficientemente o método de Newton, pois a derivada da função não é facilmente obtida. Considerou-se

o valor do raio da micropartícula ( $a$ ) de  $6 \mu m$ , conforme especificação do manual do fabricante. Com os dados experimentais na forma de curva de "Uptake" juntamente com os parâmetros  $\alpha$ ,  $\lambda_n$  e  $a$ , calculou-se os coeficientes de difusão das corridas, através do método iterativo mediante ajuste não linear de mínimos quadrados pelo algoritmo LEVENBERG-MARQUART. Na Tabela 4.6 são mostrados os valores dos coeficientes de difusão calculados, em função da temperatura e concentração inicial. Observa-se que o valor de  $D$  é praticamente independente da concentração inicial. Na última coluna da tabela mostram-se os coeficientes de difusão médios entre as três concentrações estudadas. Há, entretanto, uma ligeira dependência de  $D$  com a temperatura. O erro médio entre os valores experimentais e o valor modelado, exceto na condição de temperatura de  $15^\circ C$  e concentração inicial de 5%, tem variação entre 12,72% e 2,42%.

Para melhor ilustrar o ajuste do modelo, nas Figuras de 4.25 a 4.31 são mostrados os dados experimentais e a curva modelada na forma de "Uptake". Pode-se observar que os pontos experimentais apresentam em geral uma boa concordância com a curva modelada, sendo que os desvios são um pouco maiores na região dos primeiros 6 minutos de corrida.

O valor do coeficiente de difusão ( $D$ ) de BECILA et alii (1980) à  $30^\circ C$  obtido aplicando o mesmo modelo é cerca de 100 vezes maior que o calculado neste trabalho. Cabe notar que ditos autores trabalharam com concentrações iniciais de metanol abaixo de 2%. Embora o modelo utilizado, com coeficiente de difusão independente da concentração foi confirmado na faixa aqui estudada, entre 5% e 15% de metanol inicial, poderia haver uma diferença de comportamento a baixas concentrações. Outra possível causa da divergência encontrada com ditos autores estaria vinculada à utilização de outro solvente bem com a diferenças nas características das zeolitas comerciais utilizadas.

Tabela 4.6- Coeficientes de Difusão

T (°C)	C (g/100g)	D (m <sup>2</sup> /s)	erro médio (%)	D <sub>médio</sub> (m <sup>2</sup> /s)
15	15.2	$5,66 \times 10^{-16}$	11,04	$5,48 \times 10^{-16} \pm 0,16 \times 10^{-16}$
	10.0	$5,44 \times 10^{-16}$	2,42	
	5.0	$5,35 \times 10^{-16}$	20,68	
30	15,0	$5,64 \times 10^{-16}$	4,56	$5,99 \times 10^{-16} \pm 0,42 \times 10^{-16}$
	15,0	$6,10 \times 10^{-16}$	5,03	
	10,0	$6,78 \times 10^{-16}$	2,84	
	10,0	$5,72 \times 10^{-16}$	7,48	
	5,0	$5,76 \times 10^{-16}$	12,72	
	5,2	$5,92 \times 10^{-16}$	10,16	

$\mu\text{m}^2/\text{s}$

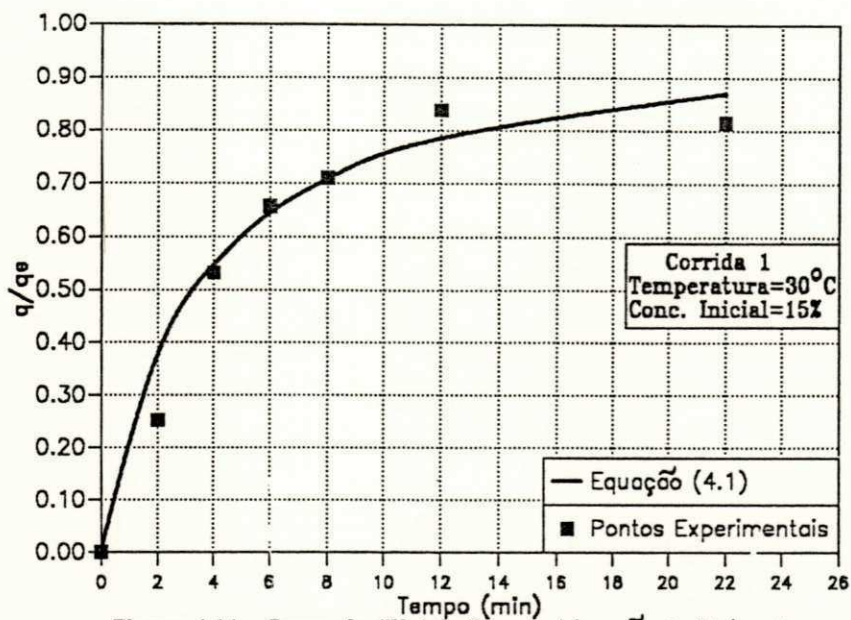


Figura 4.14- Curva de "Uptake" para Adsorção do Metanol no Sistema Metanol-Tolueno-Zeolita 4A

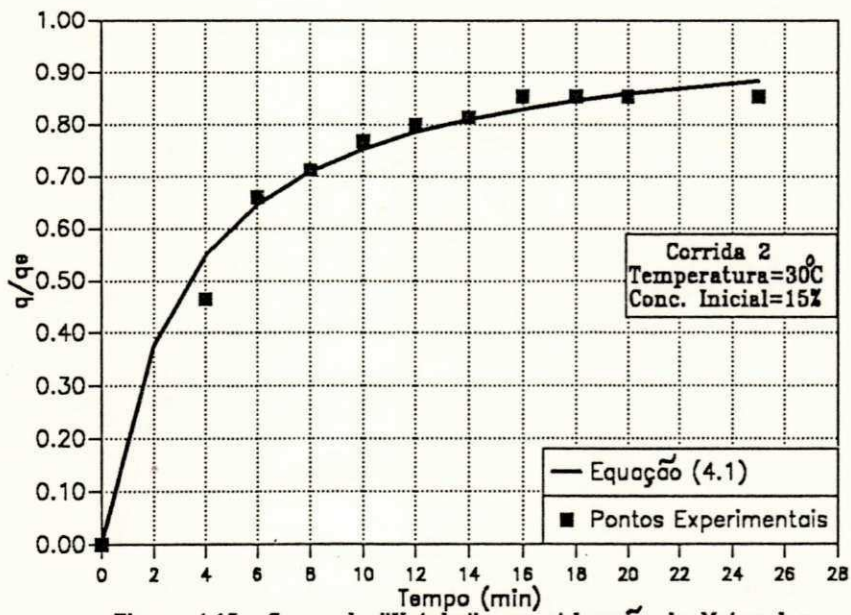


Figura 4.15- Curva de "Uptake" para Adsorção do Metanol no Sistema Metanol-Tolueno-Zeolita 4A

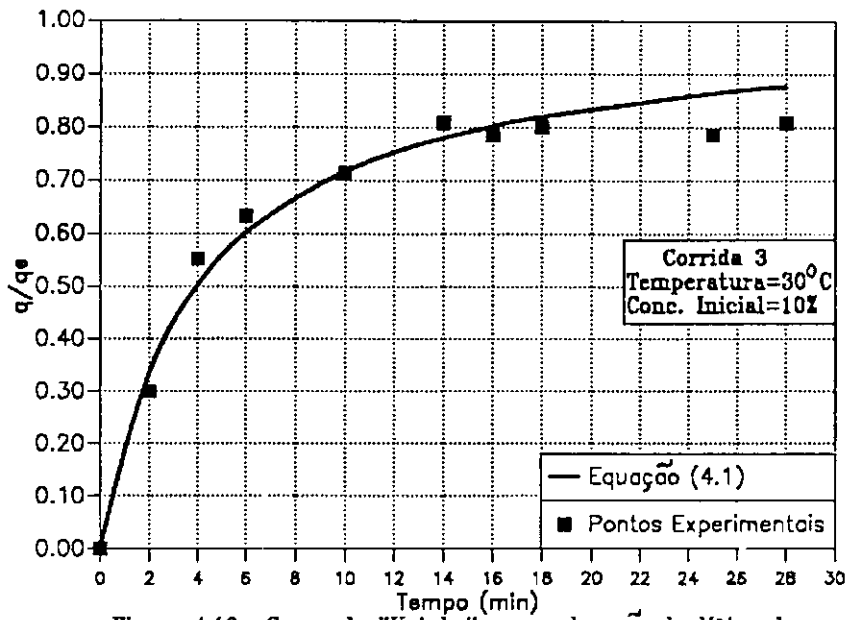


Figura 4.16- Curva de "Uptake" para adsorção do Metanol no Sistema Metanol-Tolueno-Zeolita 4A

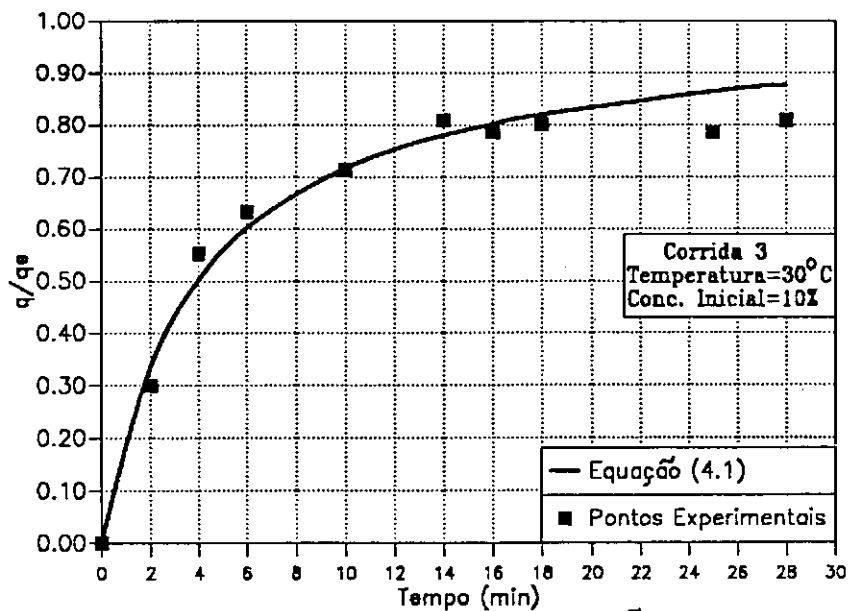


Figura 4.16- Curva de "Uptake" para adsorção do Metanol no Sistema Metanol-Tolueno-Zeolita 4A

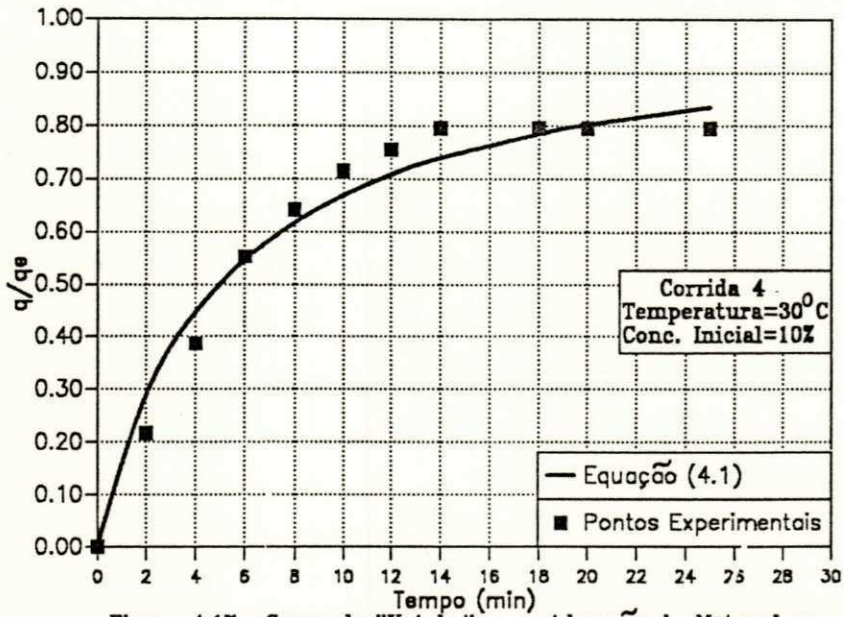


Figura 4.17- Curva de "Uptake" para Adsorção do Metanol no Sistema Metanol-Tolueno-Zeolita 4A

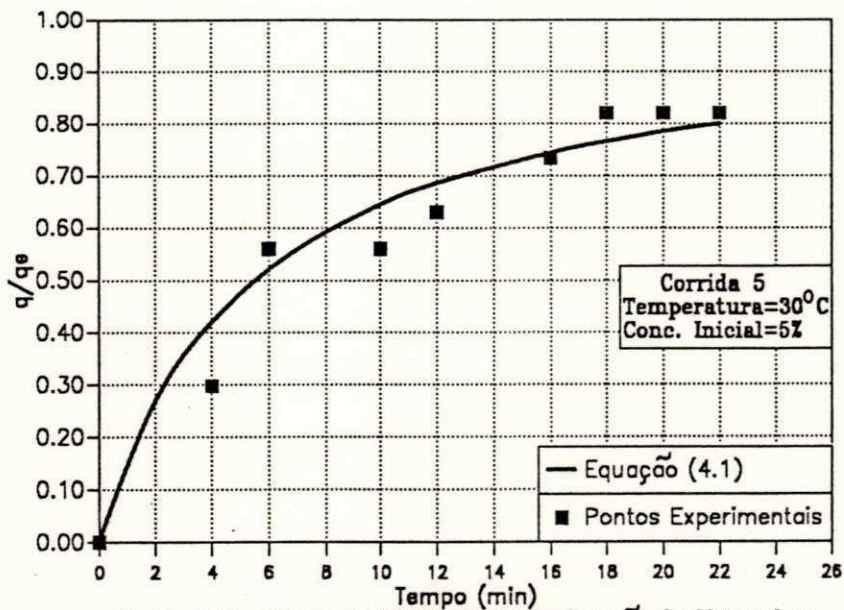


Figura 4.18- Curva de "Uptake" para Adsorção do Metanol no Sistema Metanol-Tolueno-Zeolita 4A

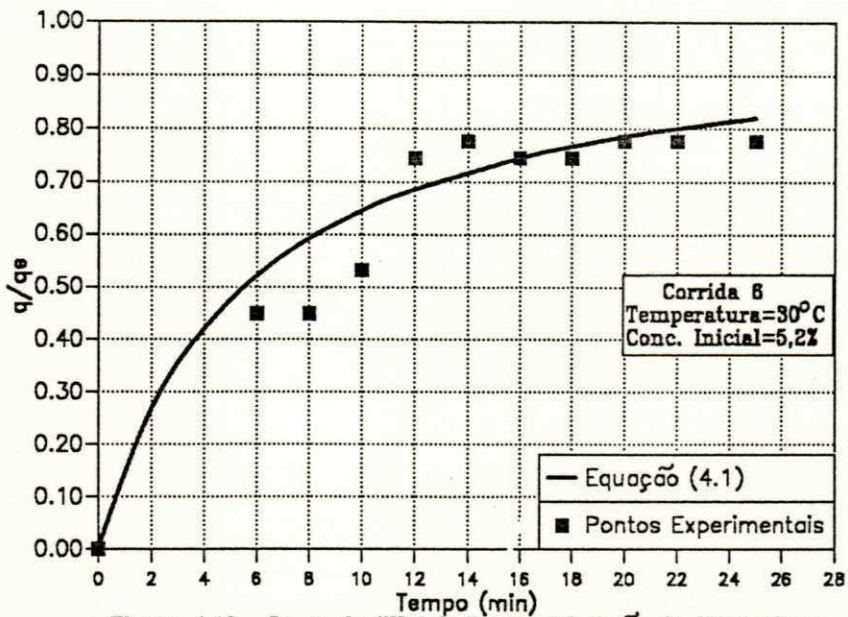


Figura 4.19- Curva de "Uptake" para Adsorção do Metanol no Sistema Metanol-Tolueno-Zeolita 4A

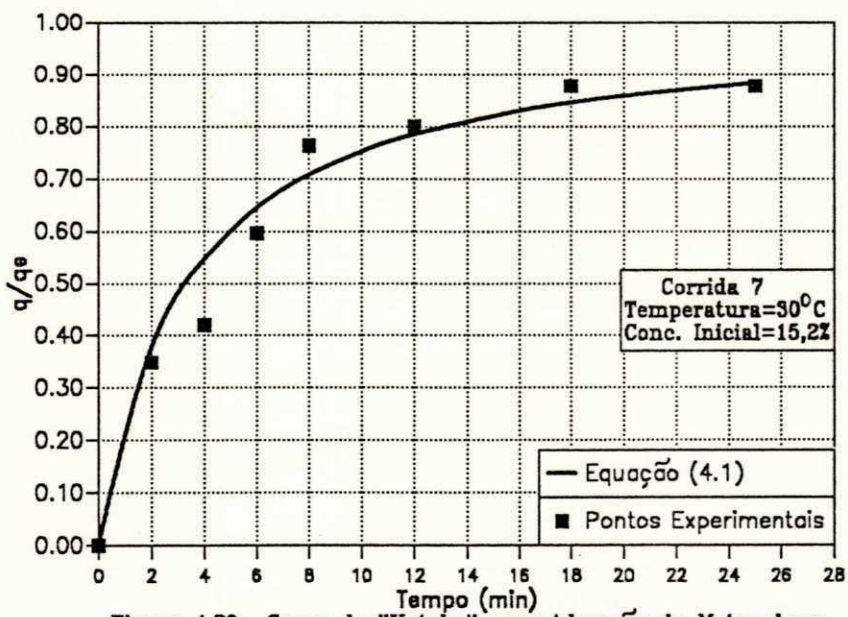


Figura 4.20- Curva de "Uptake" para Adsorção do Metanol no Sistema Metanol-Tolueno-Zeolita 4A



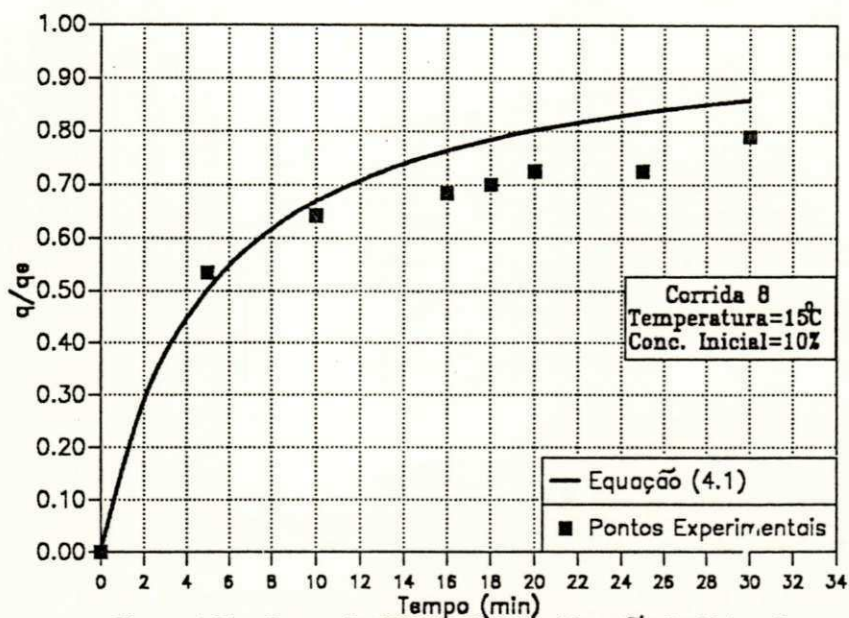


Figura 4.21- Curva de "Uptake" para Adsorção do Metanol no Sistema Metanol-Tolueno-Zeolita 4A

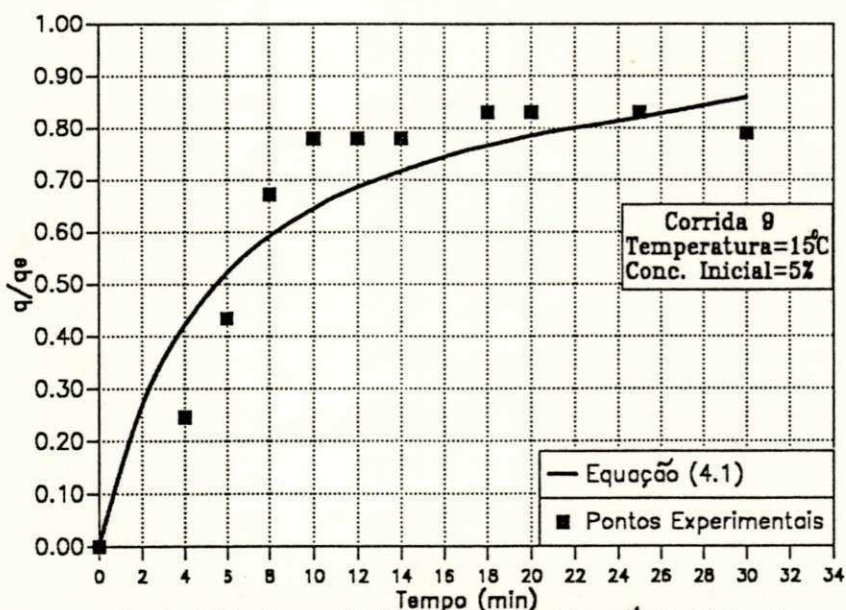


Figura 4.22- Curva de "Uptake" para Adsorção do Metanol no Sistema Metanol-Tolueno-Zeolita 4A

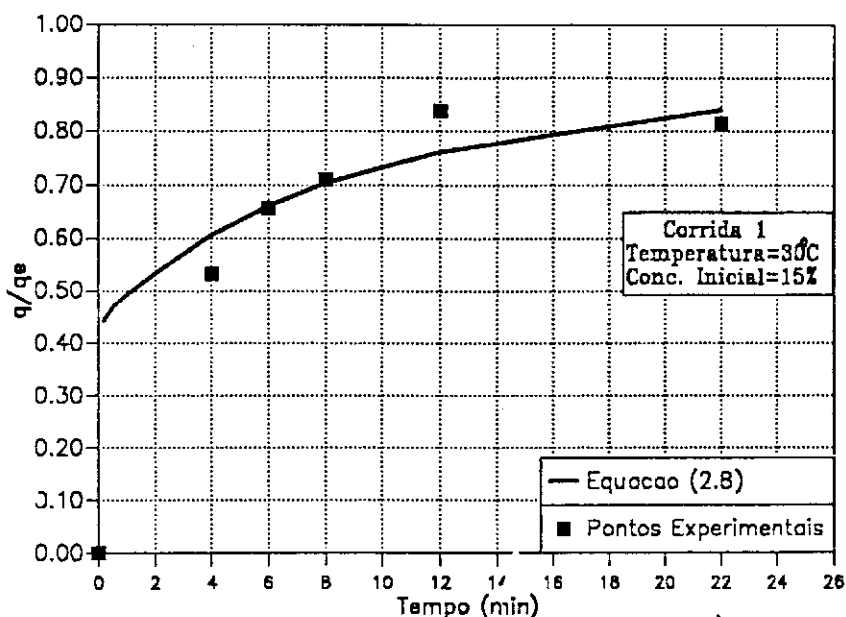


Figura 4.23- Modelagem dos Dados Cinéticos de Adsorção do Metanol no Sistema Metanol-Tolueno-Zeolita 4A

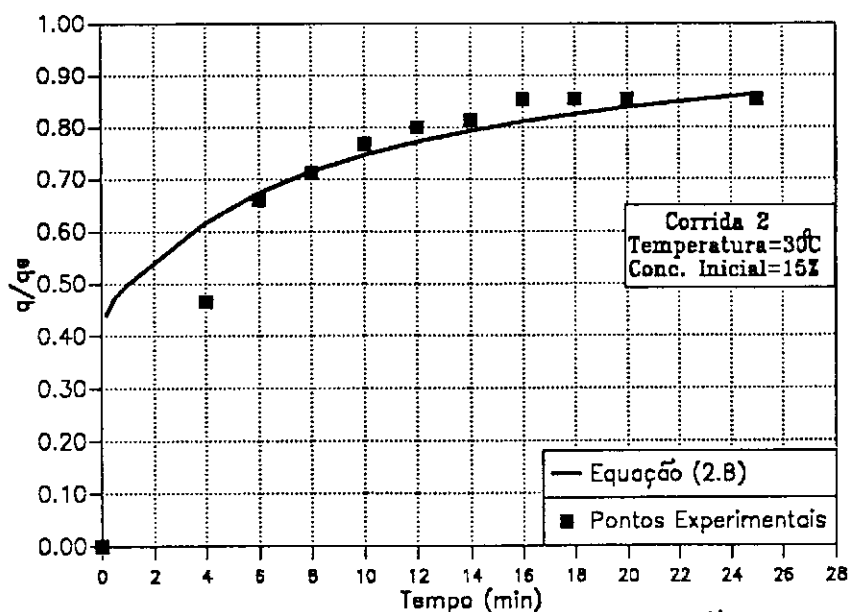


Figura 4.24- Modelagem dos Dados Cinéticos de Adsorção do Metanol no Sistema Metanol-Tolueno-Zeolita 4A

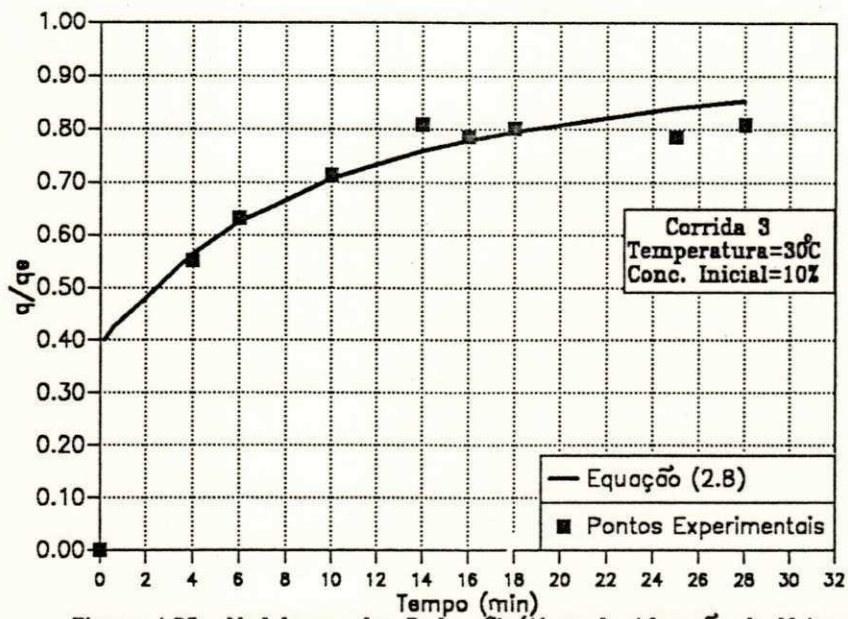


Figura 4.25- Modelagem dos Dados Cinéticos de Adsorção do Metanol no Sistema Metanol-Tolueno-Zeolita 4A

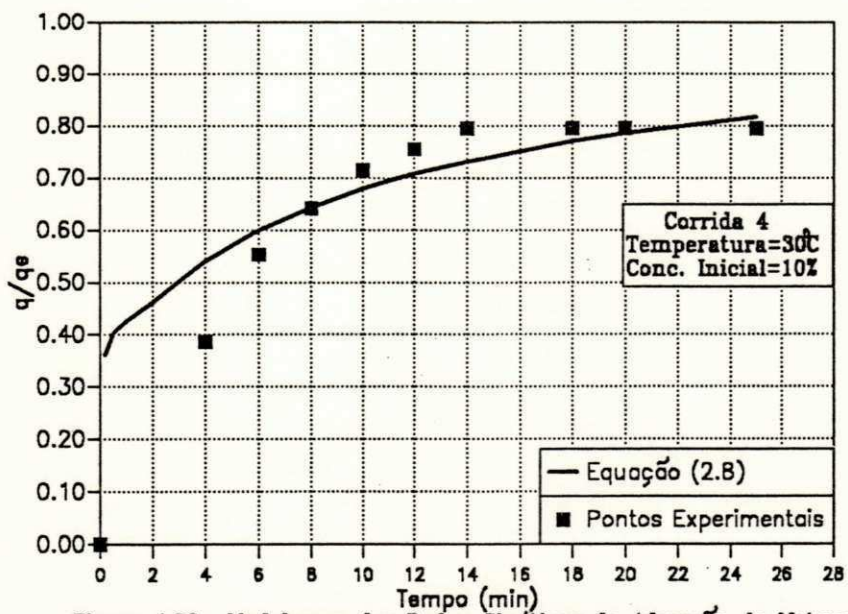


Figura 4.26- Modelagem dos Dados Cinéticos de Adsorção do Metanol no Sistema Metanol-Tolueno-Zeolita 4A

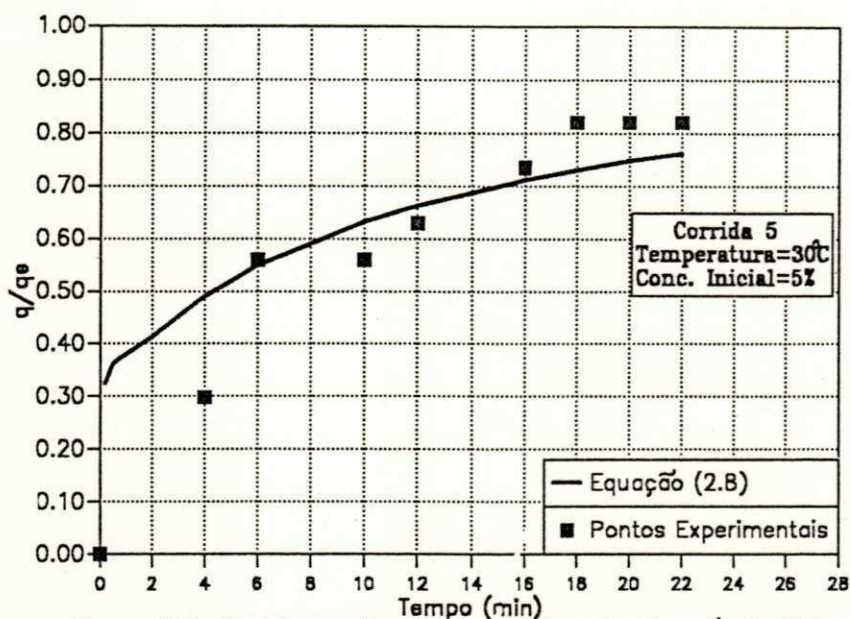


Figura 4.27- Modelagem dos Dados Cinéticos de Adsorção do Metanol no Sistema Metanol-Tolueno-Zeolita 4A

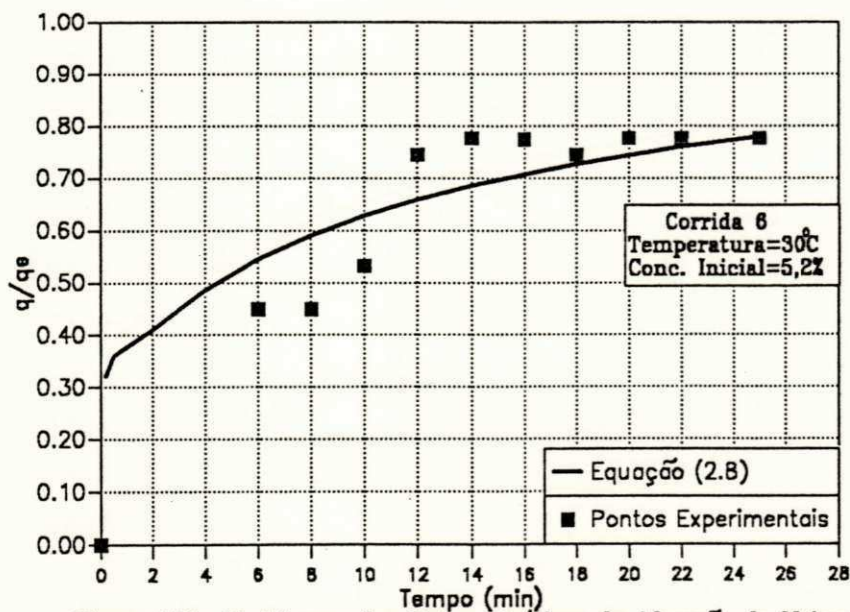


Figura 4.28- Modelagem dos Dados Cinéticos de Adsorção do Metanol no Sistema Metanol-Tolueno-Zeolita 4A

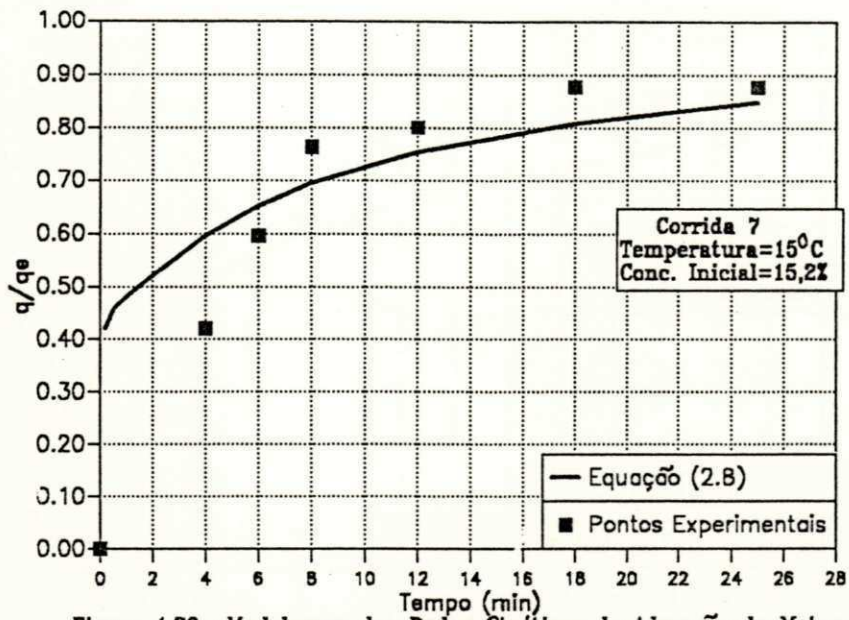


Figura 4.29- Modelagem dos Dados Cinéticos de Adsorção do Metanol no Sistema Metanol-Tolueno-Zeolita 4A

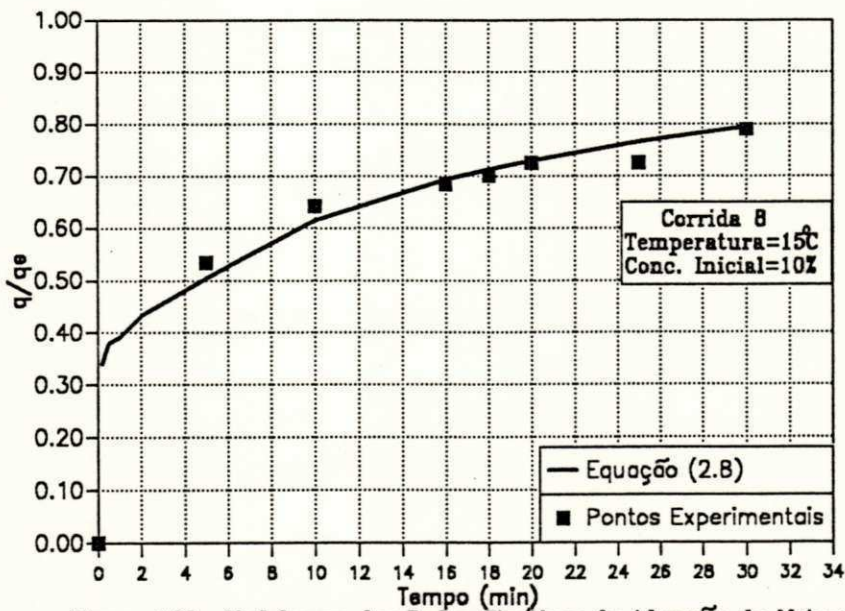


Figura 4.30- Modelagem dos Dados Cinéticos de Adsorção do Metanol no Sistema Metanol-Tolueno-Zeolita 4A

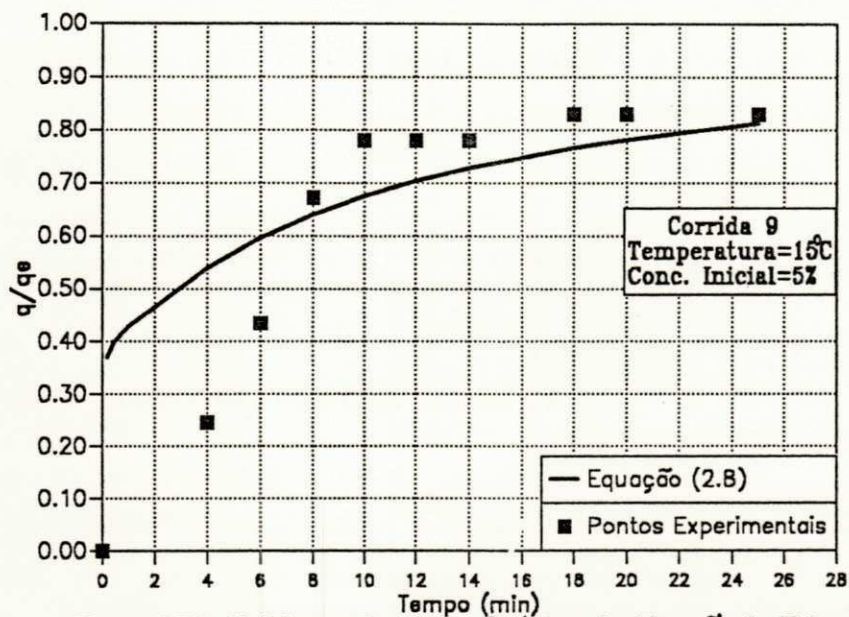


Figura 4.31- Modelagem dos Dados Cinéticos de Adsorção do Metanol no Sistema Metanol-Tolueno-Zeolita 4A

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÕES

Em relação aos estudos feitos, pode-se concluir:

#### **Quanto ao estudo de equilíbrio de adsorção:**

Nas concentrações acima de 4% em peso de metanol as isotermas tem forma retangular, mas para baixas concentrações o comportamento aproxima-se de uma isoterma de Langmuir mais típica.

A capacidade máxima de adsorção do adsorvente ( $q_s$ ) é praticamente a mesma para as três temperaturas estudadas, verificando-se uma aparente independência em relação à temperatura, pelo menos no intervalo entre 15 e 30 °C.

O valor de K é altamente sensível aos pequenos desvios, principalmente na região de concentrações baixas e K diminui com o aumento da temperatura, exceto à 30°C com dados deste trabalho.

Comparando os dados de BECILA et alii (1980) e deste trabalho à 30°C, há uma boa concordância exceto na região de C entre 0,5% e 3,0%, talvez devido a diferenças de cristalinidade do adsorvente utilizado.

O valor da entalpia de adsorção calculado é compatível com os dados encontrados na literatura, para a fisissorção.

#### **Quanto ao estudo da cinética de adsorção:**

Pode-se concluir que há uma boa reprodutibilidade dos dados obtidos.

A cinética da transferência de massa do sistema depende da concentração, pois com o incremento da concentração há aumento da velocidade de adsorção.

Não foi verificado efeito significativo das temperaturas estudadas na cinética de adsorção.

Na cinética de adsorção é observado que o processo é bastante rápido no início, atingindo uma adsorção de 60% de  $q_e$  nos 8 minutos de corrida, desacelerando com o decorrer do tempo. Com o tempo máximo utilizado nas corridas, não foi alcançado o equilíbrio

#### **Quanto à modelagem dos dados:**

Os dados experimentais das isotermas de equilíbrio foram ajustados mediante o modelo de Langmuir, determinando-se as constantes do modelo. Obteve-se resultados satisfatórios, com erro médio menor que 10%, entre os dados experimentais e a curva teórica para as três temperaturas estudadas.

Os dados experimentais da cinética de adsorção foram ajustados mediante o modelo que postula como resistência controladora difusional, o transporte no microporo. O erro médio entre os dados experimentais e a curva modelada através da Equação 2.8 para as duas temperaturas estudadas esteve em torno de 8,5%. Os coeficientes de difusão calculados foram de  $5,48 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$  e  $5,99 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$  para as temperaturas de 15°C e 30°C respectivamente.



## CAPÍTULO 6

### SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Com o objetivo de dar continuidade ao trabalho, sugerimos as seguintes etapas:

I – Estudos de equilíbrio e da cinética para o sistema, em outras faixas de temperatura e concentração inicial, com ênfase nas condições próximas às utilizadas na indústria na recuperação do metanol.

II – Otimização das medições efetuadas nas corridas e um melhor controle sobre as condições operacionais.

III – No estudo cinético trabalhar com tempos maiores de modo a atingir valores de adsorção próximos ao equilíbrio.

IV – Caracterização da Zeolita por difração de raios - X (XRD), para obtenção e especificação de características, principalmente do grau de cristalinidade que permitirão comparações em modelagens futuras.

V – Utilização de outros mecanismos e modelos.

VI – Montagem, instalação e testes de funcionamento de uma coluna de adsorção contínua em leito diferencial, para avaliação da influência dos parâmetros dinâmicos do escoamento.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALHABACH, A., HEUCHEL, M., MESSOW, U. Zur Adsorption Von Methanol / Toluol aus der Flüssigen Phase an der Aktivkohle R23 und an einer Braunkohle EGR, 1989
- ALSINA, O. L. S. & BEZERRA, H. F. Projeto de Adsorção Metanol-Tolueno. Relatório interno do LTCMTP, DEQ/UFPB, 1990
- ARANDA, D. A. G., SANTOS, E. C. P & ZOTIN, F. M. Z. Separação Glicose - Frutose: Determinação de Dados Cinéticos e de Isotermias de Adsorção. XV Encontro sobre Escoamento em Meios Porosos, Uberlândia, MG., Outubro, 1987
- BECILA, R., JOSE, J. et VERGNAUD, J. M. Variation des Proprietes Sorptives de Tamis Moleculaires de Type a Vis-a-Vis D'alcools en Phase Liquide en Fonction du % D'Echange Na-K. Journal de Chimie Physique, 77, N° 10, p.953-957,1980
- BECILA, R., JOSE, J. et VERGNAUD, J. M. Cinetique de la Coadsorption de Melanges Liquides de Methanol et ethanol par des Zeolithes de type a Partiellemente Echanges au K. Journal de Chimie Physique. 78, N° 6, p.531-535, 1981
- BRECK, D. W. Synthetic Zeolites: Properties and Applications, Industrial Minerals and Rocks, 4th ed., AIMME, New York, 1974
- BEZERRA, H. F. Coeficiente de Difusão na Adsorção de Metanol em Zeólitas. Dissertação de Mestrado, Programa Pós-Graduação em Engenharia Química da UFPB, 1992.

BRUNAUER, S., EMMETT, P. H. & TELLER, E. J. *Am. Chem. Soc.*, 60, p.309-318, 1938 apud CARDOSO, D. *Introdução à Catálise Heterogênea*. São Carlos gráfica UFSCar, São Paulo, 1987

CARDOSO, D. *Introdução à Catálise Heterogênea*. São Carlos gráfica UFSCar, São Paulo, 1987.

CAVALCANTE Jr., C. L. *Estudos Cinéticos da Adsorção Seletiva de Xilenos sobre Zeolitas Y*. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFSCar, 1988

CRANK, J. *The Mathematics of Diffusion*. Clarendon Press, Oxford, 1975

FREIRE, J. T. & GUBULIN, J. E. *Tópicos Especiais em Sistemas Particulados*. Editora São Carlos, UFSCar, 1990

FREUDLICH, H. & LOSEV, G. Z. *Physic. Chem.*, 59, 284-312, 1907 apud CARDOSO, D. *Introdução.....*, 1987

GOMIDE, R. *Operações Unitárias*. Edição do Autor, São Paulo, Volume 4, 1980

GUPTA, R. K., KUNZRU, D. & SARAF, D. N. *Liquid-Phase Adsorption of n-Paraffins on Molecular Sieve*. *Journal of Chem. and Eng. Data*. 25(1), 14-16, 1980, apud CAVALCANTE Jr., C. L. *Estudos.....*, 1988

LANGMUIR, I. *Journal Am. Chem. Soc.*, 38, 221, 1916, apud SMITH, J. M. *Chemical Engineering Kinetics*. McGraw-Hill Book Company, New York, 1981.

- LARSON, A. C. & TIEN, C. **Multicomponent Liquid Phase Adsorption in Batch.** Chem. Eng. Commun., 27, 359-379, 1984, apud CAVALCANTE Jr., C. L. Estudos....., 1988
- RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes.** John Wiley & Sons, New York, 1984
- SHREVE, R. N. & BRINK Jr., J. A. **Indústrias de Processos Químicos.** Guanabara dois S. A., Rio de Janeiro, 4ª edição, 1980.
- SANTOS, E. S. **Estudo do Equilíbrio da Adsorção Metanol-Tolueno em Zeolitas**  
4A. Relatório de Iniciação Científica, Processo CNPq nº 500392/91-9, 1992
- SMITH, J. M. **Chemical Engineering Kinetics.** McGraw-Hill Book Company, New York, 1981.
- TEO, W. K. & RUTHVEN, D. M. **Adsorption of Water from Aqueous Ethanol Using 3A Molecular Sieves.** Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 25, 17-21, 1985
- VASCONCELOS, L. G. **Projeto de Adsorção Metanol-Tolueno 3º Relatório interno do LTCMPP, DEQ/UFPB, Nº 03, 1990**

**APÊNDICE A**  
**(Dados de Equilíbrio)**

---

Tabela A1- Dados experimentais da isoterma de equilíbrio do sistema metanol-tolueno em zeolitas 4A à 15°C.

C (g/100g)	q (g/100g)	Zeolita/Metanol (g/g)
0,3,	7,9	9,2
0,4	11,57	6,00
0,45	5,8	4,30
0,45	6,8	6,20
0,45	10,70	6,10
0,45	11,10	9,60
0,50*	7,04	5,63
0,60	13,12	5,20
0,68*	11,10	4,95
0,80	11,48	3,93
0,80	14,30	5,75
0,80	14,50	5,10
0,88	10,56	5,30
1,00	13,93	5,17
1,40	14,79	5,30
1,63	13,89	4,93
1,81	13,85	4,69
2,92	15,85	4,60
3,09	16,21	4,40
3,10*	14,37	4,90
3,96	16,44	5,00
4,84	15,35	4,64
4,84	16,56	4,30
4,97*	16,23	4,42
6,64	15,75	4,54
6,66*	14,89	4,78
8,33	16,62	4,92
10,08	16,64	4,87
12,17*	16,34	5,00
13,01*	14,99	5,00
14,33/	15,30	3,98

\* SANTOS (1992)

Tabela A2- Dados experimentais da isoterma de equilíbrio do sistema metanol-tolueno em zeolitas 4A à 25°C.

C (g/100g)	q (g/100g)	Zeolita/Metanol (g/g)
0,5	9,10	5,0
0,5*	9,31	5,38
0,50	13,11	5,38
0,80	8,20	5,00
0,80	9,10	4,54
0,80*	9,11	5,19
0,80	9,74	5,23
0,80	12,69	4,93
0,88	10,78	4,73
0,88	11,27	3,54
1,10	13,00	5,60
1,10	13,55	4,46
1,38	13,70	4,86
2,71*	12,80	5,19
2,71	13,61	3,35
3,64	13,86	4,74
3,84*	13,11	4,81
4,12	15,34	4,13
4,40*	16,30	4,59
4,63	15,86	4,38
4,69	15,62	5,00
4,97	15,06	4,64
4,97*	15,49	5,07
5,53	15,42	5,60
5,65	16,11	4,87
7,79	15,85	4,18
8,93	16,01	4,61
11,06*	15,40	4,90
11,89*	16,08	4,81

\* SANTOS (1992)

Tabela A3- Dados experimentais da isoterma de equilíbrio do sistema metanol-tolueno em zeolitas 4A à 30°C.

C (g/100g)	q (g/100g)	Zeolita/Metanol (g/g)
0,3	7,10	6,86
0,3*	9,00	5,51
0,30	9,00	8,50
0,40	7,00	4,85
0,45*	11,45	5,17
0,45	12,88	4,95
0,60*	9,85	5,40
0,80*	9,42	4,92
0,80	12,89	3,53
0,88	13,96	5,79
0,88	13,45	5,00
1,05	13,50	5,26
1,93	14,96	5,02
3,35*	12,50	5,00
3,39	15,00	4,33
3,67	14,87	4,92
3,80*	14,58	4,95
4,84	15,41	4,76
4,92	15,95	5,00
7,34	15,55	3,51
10,78*	15,46	4,50
11,64	14,97	3,52
11,98	15,68	2,62
12,45*	16,40	4,25
15,37	15,60	3,32

\* SANTOS (1992)



Tabela A4- Dados experimentais da isoterma de equilíbrio do sistema metanol-benzeno em zeolitas 4A à 30°C\*.

C (g/100g)	q (g/100g)
0,0	0,0
0,38	6,42
0,94	9,15
1,60	11,51
3,00	13,49
5,00	15,00
7,55	15,85
11,32	15,85

\* BECILA et alii (1980)

**APÊNDICE B**  
(Dados de Cinética de Adsorção)

---

Tabela B1- Dados experimentais da cinética de adsorção do sistema metanol-tolueno em zeolitas 4A.

Corrida 1

Temperatura = 30°C

Concentração inicial = 15%

$M_{\text{isolução}} = 125,24 \text{ g}$

$C_{ia} = 15 \text{ g/100g}$

$M_p = 93,7 \text{ g}$

$K = 420 \text{ g/g}$

$C_{fa} = 4,1 \text{ g/100g}$

$q_e = 16,11 \text{ g/100g}$

$\alpha = 0,245$

Tempo (min)	C (g/100g)	q (g/100g)	q/q <sub>e</sub>
0	15,00	0,00	0,00
2	12,29	4,07	0,253
4	9,14	8,57	0,532
6	7,64	10,58	0,657
8	7,01	11,43	0,710
12	5,41	13,50	0,838
22	5,70	13,13	0,815

Tabela B2- Dados experimentais da cinética de adsorção do sistema metanol-tolueno em zeolitas 4A.

Corrida 2

Temperatura = 30°C

Concentração inicial = 15%

$M_{\text{isolução}} = 133,56 \text{ g}$

$C_{ia} = 15 \text{ g/100g}$

$M_p = 99,85 \text{ g}$

$K = 420 \text{ g/g}$

$C_{fa} = 4,1 \text{ g/100g}$

$q_e = 16,11 \text{ g/100g}$

$\alpha = 0,245$

Tempo (min)	C (g/100g)	q (g/100g)	q/q <sub>e</sub>
0	15,00	0,00	0,00
4	10,00	7,49	0,465
6	7,70	10,64	0,660
8	7,13	11,47	0,712
10	6,38	12,38	0,768
12	5,98	12,89	0,800
14	5,81	13,11	0,814
16	5,30	13,76	0,854
18	5,30	13,76	0,854
20	5,30	13,76	0,854
25	5,30	13,76	0,854

Tabela B3- Dados experimentais da cinética de adsorção do sistema metanol-tolueno em zeolitas 4A.

Corrida 3

Temperatura = 30°C

Concentração inicial = 10%

$M_{\text{solução}} = 150,27 \text{ g}$

$C_{i0} = 10 \text{ g}/100\text{g}$

$M_p = 75,21 \text{ g}$

$K = 420 \text{ g/g}$

$C_{fa} = 2,8 \text{ g}/100\text{g}$

$q_e = 15,00 \text{ g}/100\text{g}$

$\alpha = 0,332$

Tempo (min)	C (g 100g)	q (g 100g)	q/qe
0	10,00	0,00	0,00
2	7,92	4,51	0,30
4	6,11	8,28	0,552
6	5,51	9,49	0,633
10	4,90	10,71	0,714
14	4,18	12,14	0,809
16	4,36	11,78	0,785
18	4,24	12,02	0,801
25	4,36	11,78	0,785
28	4,18	12,14	0,809

Tabela B4- Dados experimentais da cinética de adsorção do sistema metanol-tolueno em zeolitas 4A.

Corrida 4

Temperatura = 30°C

Concentração inicial = 10%

$M_{\text{solução}} = 161,09 \text{ g}$

$C_{i0} = 10 \text{ g}/100\text{g}$

$M_p = 80,59 \text{ g}$

$K = 420 \text{ g/g}$

$C_{fa} = 2,8 \text{ g}/100\text{g}$

$q_e = 15,00 \text{ g}/100\text{g}$

$\alpha = 0,333$

Tempo (min)	C (g 100g)	q (g/100g)	q/qe
0	10,00	0,00	0,000
2	8,52	3,25	0,217
4	7,32	5,79	0,386
6	6,11	8,30	0,553
8	5,45	9,63	0,642
10	4,90	10,73	0,715
12	4,60	11,33	0,755
14	4,30	11,92	0,795
18	4,30	11,92	0,795
20	4,30	11,92	0,795
25	4,30	11,92	0,795

Tabela B5- Dados experimentais da cinética de adsorção do sistema metanol-tolueno em zeolitas 4A.

Corrida 5

Temperatura = 30°C

Concentração inicial = 5%

$M_{\text{solução}} = 190,13 \text{ g}$

$C_{ia} = 5 \text{ g/100g}$

$M_p = 47,62 \text{ g}$

$K = 420 \text{ g/g}$

$C_{fa} = 1,6 \text{ g/100g}$

$q_e = 14,00 \text{ g/100g}$

$\alpha = 0,426$

Tempo (min)	C (g/100g)	q (g/100g)	q/qe
0	5,00	0,00	0,000
4	4,00	4,17	0,298
6	3,10	7,84	0,560
10	3,10	7,84	0,560
12	2,80	8,82	0,630
16	2,49	10,28	0,734
18	2,19	11,48	0,820
20	2,19	11,48	0,820
22	2,19	11,48	0,820

Tabela B6- Dados experimentais da cinética de adsorção do sistema metanol-tolueno em zeolitas 4A.

Corrida 6

Temperatura = 30°C

Concentração inicial = 5,2%

$M_{\text{solução}} = 195,0 \text{ g}$

$C_{ia} = 5,2 \text{ g/100g}$

$M_p = 50,10 \text{ g}$

$K = 420 \text{ g/g}$

$C_{fa} = 1,64 \text{ g/100g}$

$q_e = 14,00 \text{ g/100g}$

$\alpha = 0,446$

Tempo (min)	C (g/100g)	q (g/100g)	q/qe
0	5,20	0,00	0,000
6	3,67	6,29	0,449
8	3,67	6,29	0,449
10	3,38	7,45	0,532
12	2,63	10,42	0,744
14	2,51	10,87	0,776
16	2,63	10,42	0,744
18	2,63	10,42	0,744
20	2,51	10,87	0,776
22	2,51	10,87	0,776
25	2,51	10,87	0,776

Tabela B7- Dados experimentais da cinética de adsorção do sistema metanol-tolueno em zeolitas 4A.

Corrida 7

Temperatura = 15°C

Concentração inicial = 15,2%

$M_{\text{solução}} = 120,391 \text{ g}$

$C_{ia} = 15,2 \text{ g/100g}$

$M_p = 90,40 \text{ g}$

$K = 570 \text{ g/g}$

$C_{fa} = 3,85 \text{ g/100g}$

$q_e = 16,11 \text{ g/100g}$

$\alpha = 0,257$

Tempo (min)	C (g/100g)	q (g/100g)	q/q <sub>e</sub>
0	15,20	0,00	0,000
2	11,48	5,60	0,348
4	10,66	6,77	0,420
6	8,62	9,60	0,596
8	6,58	12,29	0,763
12	6,12	12,88	0,800
18	5,13	14,14	0,878
25	5,13	14,14	0,878

Tabela B8- Dados experimentais da cinética de adsorção do sistema metanol-tolueno em zeolitas 4A.

Corrida 8

Temperatura = 15°C

Concentração inicial = 10%

$M_{\text{solução}} = 157,22 \text{ g}$

$C_{ia} = 10 \text{ g/100g}$

$M_p = 67,47 \text{ g}$

$K = 570 \text{ g/g}$

$C_{fa} = 3,7 \text{ g/100g}$

$q_e = 16,11 \text{ g/100g}$

$\alpha = 0,446$

Tempo (min)	C (g/100g)	q (g/100g)	q/q <sub>e</sub>
0	10,00	0,00	0,000
5	6,55	8,60	0,534
10	5,82	10,34	0,642
16	5,53	11,02	0,684
18	5,42	11,28	0,700
20	5,25	11,68	0,725
25	5,25	11,68	0,725
30	4,80	12,72	0,790

Tabela B9- Dados experimentais da cinética de adsorção do sistema metanol-tolueno em zeolitas 4A.

Corrida 9

Temperatura = 15°C

Concentração inicial = 5%

$M_{\text{solução}} = 179,95 \text{ g}$

$C_{ia} = 5 \text{ g/100g}$

$M_p = 46,32 \text{ g}$

$K = 570 \text{ g/g}$

$C_{fa} = 1,8 \text{ g/100g}$

$q_e = 14,7 \text{ g/100g}$

$\alpha = 0,321$

Tempo (min)	C (g 100g)	q (g 100g)	q/q <sub>e</sub>
0	5,00	0,00	0,000
4	4,41	3,62	0,246
6	3,41	6,40	0,435
8	2,52	9,88	0,672
10	2,11	11,47	0,780
12	2,11	11,47	0,780
14	2,11	11,47	0,780
18	1,92	12,29	0,830
20	1,92	12,29	0,830
25	1,92	12,29	0,830