

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
CURSO DE MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ADSORÇÃO DE METANOL EM ALUMINAS ATIVADAS

BARAQUIZIO BRAGA DO NASCIMENTO JUNIOR

CAMPINA GRANDE - PARAÍBA

MARÇO DE 1997

ADSORÇÃO DE METANOL EM ALUMINAS ATIVADAS

BARAQUIZIO BRAGA DO NASCIMENTO JUNIOR

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

ORIENTADORA: Prof^ª D. Sc. ODELSIA L. SÁNCHEZ DE ALSINA

CAMPINA GRANDE

1997



N244a Nascimento Junior, Baraquizio Braga do
Adsorcao de metanol em aluminas ativadas / Baraquizio
Braga do Nascimento Junior. - Campina Grande, 1997.
115 f. : il.

Dissertacao (Mestrado em Engenharia Química) -
Universidade Federal da Paraiba, Centro de Ciencias e
Tecnologia.

1. Adsorcao de Metanol 2. Aluminas Ativadas 3. Metanol
4. Dissertacao I. Alsina, Odelsia Leonor Sanchez de, Dra.
II. Universidade Federal da Paraiba - Campina Grande (PB)

CDU 661.721(043)

ADSORÇÃO DE METANOL EM ALUMINAS ATIVADAS

BARAQUIZIO BRAGA DO NASCIMENTO JUNIOR

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 14 / 03 / 97



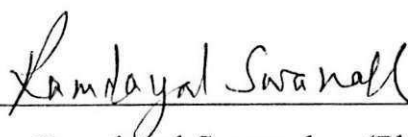
Odelsia Leonor Sánchez de Alsina (D. Sc.)

Orientadora



Célio Loureiro Cavalcante Júnior (Ph. D.)

Examinador



Ramdayal Swarnakar (Ph. D.)

Examinador

Campina Grande - PB

1997

DEDICATÓRIA

A todos da minha família

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus, força superior que nos dá coragem e perseverança para não desistirmos dos nossos objetivos.

Aos meus pais, que nunca mediram esforços para me ajudar durante minha caminhada.

Aos meus irmãos, que sempre me auxiliaram nos momentos cruciais da vida universitária.

À minha esposa e minha filha, que sempre estiveram do meu lado dando apoio e ânimo para caminhar.

À professora Odelsia Leonor S. de Alsina, pela orientação, disponibilidade, apoio e amizade na realização de todo o trabalho.

Aos professores Ramdayal Swarnakar e Meire Gláucia F. Rodrigues, pelas discussões dos resultados obtidos;

Ao professor da Universidade Federal do Ceará, Célio L. Cavalcante Júnior, pelas valiosas sugestões dadas a este trabalho experimental.

Ao professor Kepler B. França, pelo trabalho desenvolvido à frente da Coordenação, e às secretárias Maricé e Maria José.

Aos meus amigos e colegas Elcimar, Magnus e Richard, pela amizade e pelo companheirismo.

Aos funcionários do Laboratório de Engenharia Química, José Lopes e José Nogueira Barbosa, pela ajuda na montagem do equipamento de pesquisa.

À indústria La Roche INC, pelo fornecimento do adsorvente utilizado nos experimentos.

Ao CNPq, órgão financiador da pesquisa.

A Copene, pelo fornecimento da Alumina Alcoa Selexsorb COS esférica, utilizada neste trabalho.

RESUMO

O metanol é um produto de larga aplicação industrial que faz parte de alguns processos como síntese de formaldeído, anticongelante para motores resfriados com água, desnaturalizante do etanol para torná-lo impróprio ao consumo humano, dissolvente nas indústrias de sabão, pinturas, cosméticos, adesivos, lubrificantes, produção do Metil terc-butil éter (MTBE), entre outros. Em algumas das sínteses em que participa, como a do MTBE, o metanol não reagido sai na corrente de produtos e pode ser recuperado através da adsorção para retornar ao processo. O conhecimento detalhado do equilíbrio e da cinética de adsorção do processo é um requisito essencial para que se possa projetar e otimizar equipamentos. Com o objetivo de comparar a capacidade de adsorção de outros adsorventes que melhor se adequem ao tipo de separação desejada, apresentamos neste trabalho dados experimentais de equilíbrio e cinética de adsorção do metanol em aluminas ativadas e fazemos uma comparação de capacidade de adsorção com trabalhos anteriores de adsorção do metanol em zeolitas 4A. Dois tipos de aluminas ativadas foram usadas, La Roche 204-4 esférica e Alcoa Selextorb COS esférica com as seguintes características, área específica 326,53 m²/g, volume de poros 0,64 cm³/g e área específica de 284,61 m²/g, volume de poros 0,73 cm³/g respectivamente. As isotermas de equilíbrio de adsorção em fase líquida foram determinadas em meio estático, variando as temperaturas entre 18 a 35°C, com concentrações variando de 0 a 16% em peso de metanol. A capacidade de adsorção ficou em torno de aproximadamente 8g/100g para os dois tipos de aluminas estudadas. Estes valores representam aproximadamente a metade da capacidade de adsorção encontrada para a zeolita 4A. As isotermas de equilíbrio de adsorção foram ajustadas mediante o modelo de Langmuir, apresentando um pequeno decréscimo do parâmetro q_s com a temperatura. A dependência da constante de Henry, com a temperatura obtida pelo modelo de Langmuir é bem descrita pela equação de vant Hoff com coeficiente de correlação de 0,990. O ΔH_{ads} calculado foi na ordem de -10 kcal/mol. Para o estudo da cinética de adsorção foi empregado o método do banho finito, para a temperatura de 30°C, verificando uma pequena influência da

concentração na velocidade de adsorção como também uma influência do tamanho do pellet na cinética de adsorção, indicando que a difusão no macroporo era a etapa controladora da transferência de massa. A partir dos resultados experimentais aplicou-se o modelo "Shrinking Core" com coeficiente de difusão médio calculado em torno de $0.644E-05\text{cm}^2/\text{seg.}$, ajustando satisfatoriamente os dados experimentais.

ABSTRACT

Methanol is a product with a large variety of industrial uses, such as formaldehyde synthesis, antifreeze in motors, as solvent in a great number of industries and production of MTBE (methyl terc-buthyl-ether). In some synthesis, as in the MTBE production, the unreacted methanol may be recycled after separation of the effluent by adsorption. The knowledge of equilibrium and kinetics is essential to project and optimize adsorption equipment as well as the correct choice of adsorbent. In order to compare the adsorption capacity of aluminas and other adsorbents suited for the adsorption of methanol, such as zeolites, in this work two types of activated aluminas were used: La-Roche 204-4 spherical and Alcoa Selexsorb COS spherical. Their principal characteristics are: specific area of $326.53\text{m}^2/\text{g}$ and $284.61\text{m}^2/\text{g}$ with pore volume of $0.64\text{cm}^3/\text{g}$ and $0.73\text{cm}^3/\text{g}$ respectively. This work deals with studies of equilibrium and kinetics in liquid phase. The adsorption isotherms were obtained in static medium at temperatures from 18°C to 35°C and concentration of the liquid phase varying from 0 to 16% by weight of methanol in toluene. The adsorption capacity determined for both types of aluminas from the experimental data, was of about $8\text{g}/100\text{g}$ (adsorbed methanol /adsorbent). This value is approximately one half of the adsorption capacity found in previous works for zeolites 4A. The Langmuir model was proposed to the isotherms, obtaining a good fitting of the experimental data. The q_s (concentration of methanol in the adsorbent at saturation) parameter shows a slow decreasing with temperature. Nevertheless, the influence of temperature on the Henry constant, obtained from the Langmuir parameters, is well described by the Vant Hoff equation with correlation coefficient of 0.990. The calculated ΔH_{ads} is in the order of $\cong 10\text{ kcal/mol}$, greater than the 6.5 kcal/mol found for the zeolites 4A. The kinetics of adsorption was studied by mean of the finite bath method at the temperature of 30°C and initial concentration of methanol varying from 7.2% to 13.34% by weight. It was verified that the concentration as well as the pellet size influence the rate of adsorption. From this evidence it was assumed that the macropore diffusion is the

controlling step. The "Shrinking Core" model was applied to the uptake curves with satisfactory correlation. The macropore diffusion coefficient of methanol in activated aluminas was estimated from this model with average value of $0.644 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ at 30°C .

SIMBOLOGIA

A	Coeficiente angular da curva de calibração (Eq. 3.2)
B	Coeficiente linear da curva de calibração(Eq. 3.2)
C	Concentração mássica de metanol na solução (g/100g) (Eqs. 2.1;2.3;2.4;3.2;)
C_f	Concentração mássica de metanol final (g/100g) (Eqs. 3.5;3.6;3.8)
C_{fsol}	Concentração mássica de metanol final na solução (g/100g)
$C_o = C_i = C_{ia}$	Concentração mássica de metanol inicial na solução (g/100g) (Eq. 2.6; 3.4)
\bar{d}	Diâmetro médio do do pó (cm) (Eq. 3.1)
D_{AB}	Difusividade molecular do metanol(cm^2/seg) (Eq. 2.13)
D_p	Coeficiente de difusão ($cm^2/seg.$) (Eq. 2.5)
E	Erro da masa adsorvida
IR	Índice de refração(Eq. 3.2)
K	Constante de equilíbrio de adsorção ou constante de Langmuir ($g/100g$) ⁻¹ (Eq. 2.3)
K'	Constante de Henry $\left(\frac{g \text{ metanol no sólido} / 100g \text{ alumina}}{g \text{ metanol no líquido} / 100g \text{ solução}} \right)$ (Eq. 2.1)
M_{ad}	Massa adsorvida de metanol (g) (Eqs. 3.3;3.6;3.7;3.8;3.9)
M_B	Peso molecular do solvente (Eq. 2.13)
M_f	Massa final de metanol na solução(g) (Eqs. 3.3;3.5)
M_{fsol}	Massa final da solução (g) (Eqs. 3.5;3.6;3.7;)
M_i	Massa inicial de metanol na solução(g) (Eqs. 3.3;3.4;3.6)
M_{isol}	Massa inicial da solução (g) (Eqs. 3.4;3.7)
M_p	Massa da partícula adsorvente (g) (Eq. 3.9)
q	Concentração mássica de metanol na alumina(g/100g) (Eqs. 2.1;2.3;2.4;3.8)
q_e	Concentração mássica de metanol na alumina no equilíbrio(g/100g)
q_s	Concentração mássica de metanol na alumina na saturação(g/100g)

(Eq. 2.3)

q_e	Concentração mássica de metanol na alumina no tempo t (g/100g)
r	Coefficiente de correlação (Tab. 4.6)
R	Constantes dos gases (cal/mol K) (Eq. 2.2)
R_f	Raio do núcleo isento de adsorbato (cm)
R_p	Raio da partícula adsorvente (cm)
S	Área superficial (m ² /g)
T	Temperatura absoluta (K) (Eq. 2.2; 2.7)
t	Tempo (min)
V_A	volume molar em cm ³ /g-mol do adsorvente (Eq. 2.7)
ΔH_{ads}	Entalpia de adsorção (kcal/mol)
ΔG_{ads}	Energia livre de Gibbs de adsorção
ΔS_{ads}	Entropia de adsorção
ϵ_p	Porosidade da partícula
τ	Constante de tempo difusional (seg ⁻¹ .)
μ_B	Viscosidade do solvente em cp (Eq. 2.13)
$\rho_{aparente}$	Densidade aparente da partícula (g/cm ³)
Y_B	Parâmetro de associação do solvente (Eq. 2.13)
ξ	Tortuosidade (Tab. 4.6; 4.7)

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	Ampliação de uma partícula adsorvente (PERRY, 1993)	6
Figura 2.2	Distribuição do tamanho dos poros de alguns adsorventes (PERRY, 1993)	6
Figura 2.3	Isotermas de equilíbrio para a adsorção do vapor de água a 25°C em aluminas ativadas e sílica gel (RUTHVEN, 1984)	8
Figura 2.4	Micrografia eletrônica de uma alumina ativada comercial (CCDM, 1997)	9
Figura 2.5	Equação de vant Hoff linearizada	12
Figura 2.6	Linearização da equação de Langmuir	14
Figura 2.7	Os cinco tipos de isotermas de adsorção segundo B.E.T (RUTHVEN, 1984)	15
Figura 2.8	Linearização da equação de Freundlich	16
Figura 2.9	Principais resistências à transferência de massa em um adsorvente (RUTHVEN, 1984)	17
Figura 2.10	Diagrama esquemático, mostrando a forma dos perfis de concentração para a adsorção através de pellets sob condições de controle difusional no macroporo (RUTHVEN, 1984)	19
Figura 3.1	Sistema utilizado na obtenção dos dados cinéticos	21
Figura 3.2	Etapas para obtenção dos dados experimentais do equilíbrio	30
Figura 3.3	Etapas para obtenção dos dados experimentais da cinética	31
Figura 4.1	Linearização da equação de Langmuir para a adsorção do metanol no sistema metanol - tolueno em alumina La Roche 204-4 esférica na temperatura de 18°C	35
Figura 4.2	Linearização da equação de Langmuir para a adsorção do metanol no sistema metanol - tolueno em alumina La Roche 204-4 esférica na temperatura de 25°C	35
Figura 4.3	Linearização da equação de Langmuir para a adsorção do	

	metanol no sistema metanol - tolueno em alumina La Roche 204-4 esférica na temperatura de 30°C	36
Figura 4.4	Linearização da equação de Langmuir para a adsorção do metanol no sistema metanol - tolueno em alumina La Roche 204-4 esférica na temperatura de 35°C	36
Figura 4.5	Linearização da equação de Langmuir para a adsorção do metanol no sistema metanol - tolueno em alumina Alcoa Selexsorb COS esférica na temperatura de 25°C	37
Figura 4.6	Isoterma de equilíbrio para a adsorção do metanol no sistema metanol - tolueno em alumina La Roche 204-4 esférica na temperatura de 18°C	39
Figura 4.7	Isoterma de equilíbrio para a adsorção do metanol no sistema metanol - tolueno em alumina La Roche 204-4 esférica na temperatura de 25°C	39
Figura 4.8	Isoterma de equilíbrio para a adsorção do metanol no sistema metanol - tolueno em alumina La Roche 204-4 esférica na temperatura de 30°C	40
Figura 4.9	Isoterma de equilíbrio para a adsorção do metanol no sistema metanol - tolueno em alumina La Roche 204-4 esférica na temperatura de 35°C	40
Figura 4.10	Isoterma de equilíbrio para a adsorção do metanol no sistema metanol - tolueno em alumina Alcoa Selexsorb COS esférica na temperatura de 25°C	41
Figura 4.11	Isoterma de equilíbrio para a adsorção do metanol no sistema metanol - tolueno (comparação)	43
Figura 4.12	Linearização da equação de vant Hoff para a constante de equilíbrio da adsorção do metanol no sistema metanol - tolueno em alumina La Roche 204-4 esférica	44
Figura 4.13	Verificação do efeito da velocidade de rotação sobre o filme líquido externo na cinética de adsorção do metanol	47

Figura 4.14	Verificação da reprodutibilidade dos experimentos de cinética de adsorção do metanol	48
Figura 4.15	Verificação da reprodutibilidade dos experimentos de cinética de adsorção do metanol	48
Figura 4.16	Verificação da reprodutibilidade dos experimentos de cinética de adsorção do metanol	49
Figura 4.17	Verificação da reprodutibilidade dos experimentos de cinética de adsorção do metanol em Aluminas La Roche em pó	49
Figura 4.18	Verificação do efeito da concentração inicial na cinética de adsorção do metanol em aluminas La Roche 204-4 esféricas	50
Figura 4.19	Efeito do tamanho do adsorvente sobre a cinética de adsorção do metanol em aluminas La Roche 204-4 esféricas	51
Figura 4.20	Efeito do tamanho do adsorvente sobre a cinética de adsorção do metanol em aluminas La Roche 204-4 esféricas	51
Figura 4.21	Modelagem dos dados cinéticos da adsorção do metanol em aluminas La Roche 204-4 esféricas aplicando o modelo “Shrinking Core”	56
Figura 4.22	Modelagem dos dados cinéticos da adsorção do metanol em aluminas La Roche 204-4 esféricas aplicando o modelo “Shrinking Core”	56
Figura 4.23	Modelagem dos dados cinéticos da adsorção do metanol em aluminas La Roche 204-4 esféricas aplicando o modelo “Shrinking Core”	57
Figura 4.24	Modelagem dos dados cinéticos da adsorção do metanol em aluminas La Roche 204-4 esféricas aplicando o modelo “Shrinking Core”	57
Figura 4.25	Modelagem dos dados cinéticos da adsorção do metanol em aluminas La Roche 204-4 esféricas aplicando o modelo	

	“Shrinking Core”	58
Figura 4.26	Modelagem dos dados cinéticos da adsorção do metanol em aluminas La Roche 204-4 esféricas aplicando o modelo “Shrinking Core”	58
Figura 4.27	Modelagem dos dados cinéticos da adsorção do metanol em aluminas La Roche 204-4 esféricas aplicando o modelo “Shrinking Core”	59
Figura 4.28	Modelagem dos dados cinéticos da adsorção do metanol em aluminas La Roche 204-4 esféricas aplicando o modelo “Shrinking Core”	59
Figura 4.29	Modelagem dos dados cinéticos da adsorção do metanol em aluminas La Roche 204-4 esféricas aplicando o modelo “Shrinking Core”	60
Figura 4.30	Modelagem dos dados cinéticos da adsorção do metanol em aluminas La Roche 204-4 esféricas aplicando o modelo “Shrinking Core”	60
Figura 4.31	Modelagem dos dados cinéticos da adsorção do metanol em aluminas La Roche 204-4 esféricas aplicando o modelo “Shrinking Core”	61
Figura 4.32	Modelagem dos dados cinéticos da adsorção do metanol em aluminas La Roche 204-4 esféricas aplicando o modelo “Shrinking Core”	61
Figura A1	Curva de calibração do refratômetro para soluções de metanol - tolueno à 20°C	70
Figura A2	Curva de calibração do refratômetro para soluções de metanol - tolueno à 24°C	70
Figura A3	Curva de calibração do refratômetro para soluções de metanol - tolueno à 26°C	71
Figura A4	Curva de calibração do refratômetro para soluções de metanol - tolueno à 27°C	71
Figura A5	Curva de calibração do refratômetro para soluções de	

	metanol - tolueno à 28°C	72
Figura A6	Curva de calibração do refratômetro para soluções de metanol - tolueno à 29°C	72
Figura A7	Curva de calibração do refratômetro para soluções de metanol - tolueno à 30°C	73

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1	Distinção entre fisissorção e quimissorção	4
Tabela 2.2	Polaridade de algumas moléculas	11
Tabela 2.3	Valores do diâmetro crítico de algumas moléculas	11
Tabela 3.1	Parâmetros da equação que relaciona o índice de refração lido e a concentração para soluções metanol - tolueno a diversas temperaturas	29
Tabela 4.1	Parâmetros da equação de Langmuir	34
Tabela 4.2	Comparação entre o q_s calculado a partir da equação de Langmuir e o q_s derivado da média na região de saturação	38
Tabela 4.3	Comparação entre as capacidades de adsorção dos adsorventes	42
Tabela 4.4	Desvios nas concentrações realizadas por refratometria para as temperaturas de calibração	45
Tabela 4.5	Quantidade média de evaporação	45
Tabela 4.6	Coefficientes de difusão obtidos pelo modelo "Shrinking Core"	55
Tabela 4.6	Coefficientes de difusão obtidos pelo modelo "Shrinking Core", utilizando a variação entre C_i e C_f	55
Tabela B1	Dados experimentais da isoterma de equilíbrio do sistema metanol - tolueno em aluminas La Roche 204-4 esféricas à 18°C	75
Tabela B2	Dados experimentais da isoterma de equilíbrio do sistema metanol - tolueno em aluminas La Roche 204-4 esféricas à 25°C	76
Tabela B3	Dados experimentais da isoterma de equilíbrio do sistema metanol - tolueno em aluminas La Roche 204-4 esféricas à 30°C	77

	204-4 esférica na temperatura de 25°C	35
Figura 4.3	Linearização da equação de Langmuir para a adsorção do metanol no sistema metanol - tolueno em alumina La Roche	
	204-4 esférica na temperatura de 30°C	36
Figura 4.4	Linearização da equação de Langmuir para a adsorção do metanol no sistema metanol - tolueno em alumina La Roche	
	204-4 esférica na temperatura de 35°C	36
Figura 4.5	Linearização da equação de Langmuir para a adsorção do metanol no sistema metanol - tolueno em alumina Alcoa	
	Selexsorb COS esférica na temperatura de 25°C	37
Figura 4.6	Isoterma de equilíbrio para a adsorção do metanol no sistema metanol - tolueno em alumina La Roche 204-4	
	esférica na temperatura de 18°C	39
Figura 4.7	Isoterma de equilíbrio para a adsorção do metanol no sistema metanol - tolueno em alumina La Roche 204-4	
	esférica na temperatura de 25°C	39
Figura 4.8	Isoterma de equilíbrio para a adsorção do metanol no sistema metanol - tolueno em alumina La Roche 204-4	
	esférica na temperatura de 30°C	40
Figura 4.9	Isoterma de equilíbrio para a adsorção do metanol no sistema metanol - tolueno em alumina La Roche 204-4	
	esférica na temperatura de 35°C	40
Figura 4.10	Isoterma de equilíbrio para a adsorção do metanol no sistema metanol - tolueno em alumina Alcoa	
	Selexsorb COS esférica na temperatura de 25°C	41
Figura 4.11	Isoterma de equilíbrio para a adsorção do metanol no sistema metanol - tolueno (comparação)	43
Figura 4.12	Linearização da equação de vant Hoff para a constante de equilíbrio da adsorção do metanol no sistema metanol - tolueno em alumina La Roche 204-4 esférica	44

Tabela B4	Dados experimentais da isoterma de equilíbrio a altas concentrações do sistema metanol - tolueno em aluminas La Roche 204-4 esféricas à 30°C	77
Tabela B5	Dados experimentais da isoterma de equilíbrio do sistema metanol - tolueno em aluminas La Roche 204-4 esféricas à 35°C	78
Tabela B6	Dados experimentais da isoterma de equilíbrio do sistema metanol - tolueno em aluminas Alcoa Selexsorb COS esféricas à 25°C	79
Tabela B7	Dados experimentais da isoterma de equilíbrio do sistema metanol - tolueno em zeolitas 4A à 25°C	80
Tabela B8	Dados experimentais do sistema metanol - tolueno em aluminas ativada LaRoche 2044 esféricas para verificação da temperatura de regeneração. Equilíbrio realizado na temperatura de 30°C	81
Tabela C1	Dados experimentais da cinética de adsorção do metanol no sistema metanol - tolueno em alumina La Roche 204-4 esférica.	83
Tabela C2	Dados experimentais da cinética de adsorção do metanol no sistema metanol - tolueno em alumina La Roche 204-4 esférica.	84
Tabela C3	Dados experimentais da cinética de adsorção do metanol no sistema metanol - tolueno em alumina La Roche 204-4 esférica.	85
Tabela C4	Dados experimentais da cinética de adsorção do metanol no sistema metanol - tolueno em alumina La Roche 204-4 esférica.	86
Tabela C5	Dados experimentais da cinética de adsorção do metanol no sistema metanol - tolueno em alumina La Roche 204-4 esférica.	87
Tabela C6	Dados experimentais da cinética de adsorção do metanol	

	no sistema metanol - tolueno em alumina La Roche 204-4 esférica.	88
Tabela C7	Dados experimentais da cinética de adsorção do metanol no sistema metanol - tolueno em alumina La Roche 204-4 esférica.	89
Tabela C8	Dados experimentais da cinética de adsorção do metanol no sistema metanol - tolueno em alumina La Roche 204-4 esférica.	90
Tabela C9	Dados experimentais da cinética de adsorção do metanol no sistema metanol - tolueno em alumina La Roche 204-4 esférica.	91
Tabela C10	Dados experimentais da cinética de adsorção do metanol no sistema metanol - tolueno em alumina La Roche 204-4 esférica.	92
Tabela C11	Dados experimentais da cinética de adsorção do metanol no sistema metanol - tolueno em alumina La Roche 204-4 esférica.	93
Tabela C12	Dados experimentais da cinética de adsorção do metanol no sistema metanol - tolueno em alumina La Roche 204-4 esférica.	94
Tabela C13	Dados experimentais da cinética de adsorção do metanol no sistema metanol - tolueno em alumina La Roche 204-4 esférica em pó.	95
Tabela C14	Dados experimentais da cinética de adsorção do metanol no sistema metanol - tolueno em alumina La Roche 204-4 esférica em pó.	95
Tabela D1	Diâmetros da alumina LaRoche 204-4 esférica utilizada nos experimentos	97
Tabela D2	Análise granulométrica da alumina LaRoche 204-4 esférica em pó utilizada nos experimentos	98

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVO	1
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1 - Adsorção	2
2.2 - Aplicações industriais da adsorção	2
2.3 - Natureza do fenômeno da adsorção	3
2.4 - Adsorventes	5
2.4.1 - Seletividade	6
2.4.2 - Aluminas ativadas	7
2.4.3 - Tratamento térmico de um adsorvente	10
2.5 - Forças e energias na fisissorção	10
2.6 - Entalpia da adsorção	11
2.7- Modelos de equilíbrio para adsorção	13
2.7.1 - Isoterma de Langmuir	13
2.7.2 - Isoterma de BET	14
2.7.3 - Isoterma de Freundlich	16
2.8 - Cinética de adsorção	16
2.8.1 - Modelo de difusão no macroporo	18
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1 - Produtos químicos	23
3.2 - Materiais adsorventes	23
3.2.1 - Determinação do diâmetro médio do pellet e do pó	24
3.2.2 - Tratamento térmico do adsorvente	25
3.3 - Equipamento para estudos de equilíbrio	26
3.4 - Equipamentos para estudo da cinética	26
3.5 - Método de obtenção dos dados	28
3.5.1 - Análise da concentração do líquido	28
3.5.2 - Tratamento dos dados	29

3.5.3 - Estudos do equilíbrio	30
3.5.4 - Estudos de cinética	31
3.5.5 - Verificação da velocidade de agitação	32
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
4.1 - Equilíbrio de adsorção	33
4.1.1 - Ajuste ao modelo de Langmuir	34
4.1.2 - Comparação entre as capacidades de adsorção das aluminas La Roche, Alcoa e Zeolita 4A	42
4.1.3 - Cálculo da entalpia de adsorção	43
4.1.4 - Análise dos erros	44
4.2 - Cinética de adsorção	46
4.2.1 - Efeito da velocidade de rotação	46
4.2.2 - Reprodutibilidade dos dados cinéticos	47
4.2.3 - Efeito da concentração inicial	50
4.2.4 - Efeito do tamanho da partícula adsorvente	50
4.2.5 - Modelagem dos dados cinéticos	52
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES	62
CAPÍTULO 6 - SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS	64
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65
APÊNDICE A - Curvas de Calibração para o Refratômetro	69
APÊNDICE B - Dados Experimentais de Equilíbrio	74
APÊNDICE C - Dados Experimentais da Cinética de Adsorção	82
APÊNDICE D - Dados Físicos das Aluminas LaRoche e Alcoa	96
APÊNDICE E - Estimção do Erro da massa Adsorvida	114

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVO

Os processos de adsorção têm sido a alternativa mais utilizada na separação dos componentes químicos de uma mistura fluida, quando os métodos e técnicas mais usuais como a destilação mostram-se inadequados ou antieconômicos.

A adsorção é amplamente usada na química, bioquímica e indústrias de petróleo, tanto para purificação (remoção de impurezas) e para separações. Enquanto o sistema de purificação por adsorção tem sido utilizado por muitos anos para tratamento do ar, descoloração do açúcar, etc, o advento do processo de adsorção para separação em larga escala é o mais recente desenvolvimento que torna-se praticamente viável com a suficiente seletividade dos adsorventes sintéticos para diferentes espécies químicas (RUTHVEN, 1990).

Para se compreender, projetar, simular e otimizar uma unidade industrial de separação por adsorção é necessário, primeiramente, um estudo sistemático dos mecanismos de equilíbrio e cinético envolvidos. Por outro lado, antes mesmo destes estudos, uma etapa bem mais laboriosa deve ser empreendida, qual seja, a de selecionar entre os materiais existentes (ou mesmo iniciar a fabricação de um novo), aquele que se adequa ao tipo de separação desejada (FREIRE & GUBULIN, 1990).

Alguns trabalhos de adsorção do sistema metanol - tolueno em zeólitas 4A já foram desenvolvidos no laboratório de Meios Porosos e Particulados do Departamento de Engenharia Química da UFPB: estudos do equilíbrio e da cinética em célula agitada (SILVA, 1993) e estudos da cinética em célula diferencial (MENDES, 1996).

Dando continuidade a estes trabalhos, apresentamos dados experimentais de equilíbrio e cinética de adsorção do metanol em aluminas ativadas objetivando comparar a capacidade e cinética de adsorção com outros adsorventes.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Adsorção

A operação unitária denominada adsorção consiste em se proporcionar o contato entre uma fase fluida (gás ou líquido) com uma fase rígida e particulada, a qual possui a propriedade de reter e armazenar seletivamente uma ou mais substâncias originalmente contidas no fluido.

À substância retida pelo sólido dá-se o nome de fase adsorvida enquanto que o sólido recebe o nome de adsorvente.

Embora o alcance prático da adsorção tenha sido previsto de longa data, só recentemente ela veio tornar-se uma operação unitária importante. A adsorção tem características próprias, destacando-se o alto grau de recuperação que propicia a partir de soluções de extrema diluição (GOMIDE, 1980).

A adsorção mantém sua reputação como um “novo método de separação”, e a cada ano os estudos teóricos e experimentais conduzem a uma melhor compreensão dos fenômenos básicos, acarretando na vasta aplicação da adsorção nas indústrias químicas, bioquímicas e petrolíferas.

2.2 - Aplicações industriais da adsorção

As principais aplicações industriais da adsorção indicam a ampla aplicabilidade do método e também sugerem as áreas em que serão mais prováveis os desenvolvimentos. Os seguintes tipos de processos predominam no tratamento de fases líquidas (PERRY, 1993):

- Descoramento, secagem e desengraxamento de frações do petróleo (solventes, combustíveis, lubrificantes e ceras);

- Remoção de odor, gosto e cor de fornecimento de água potável;
- Descoramento de óleos vegetais e animais;
- Clarificação de bebidas e preparações farmacêuticas;
- Recuperação de vitaminas e outros produtos em misturas fermentadas;
- Remoção de sais e metais de correntes de processo.

Além da recuperação de componentes valiosos como no tratamento de soluções com adsorventes apropriados.

2.3 - Natureza do fenômeno de adsorção

A intensidade das forças de atração entre o fluido e o sólido depende da natureza do sólido (principalmente das características da superfície) e do tipo de moléculas adsorvidas, além de variar com alguns outros fatores como temperatura, pressão e o processo empregado na fabricação do adsorvente (GOMIDE, 1980)

A atração do sólido por certos tipos de moléculas é tão intensa que praticamente todas as moléculas incidentes ficam retidas até saturar os pontos ativos ou até que as condições da superfície, como a temperatura, sejam alteradas de modo a reduzir as forças de atração. Outras vezes o fenômeno é irreversível.

Os processos de adsorção são exotérmicos, um resultado que tem sido comprovado experimentalmente. Este resultado também pode ser previsto através da equação de energia livre de Gibbs, $\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads}$. Sendo a adsorção um fenômeno espontâneo, ocorre com diminuição da energia livre do sistema ($-\Delta G_{ads}$) e quando a molécula é adsorvida apresenta um grau de desordem menor, resultando a entropia ser negativa ($-\Delta S_{ads}$), assim a entalpia, ΔH_{ads} , será negativa.

A entalpia de adsorção é o parâmetro que indica a intensidade da interação entre o fluido e o sólido. Quanto mais exotérmica a adsorção, maior é a intensidade (CARDOSO, 1987). Assim, costuma-se distinguir dois tipos de adsorção de fluidos sobre sólidos: a fisissorção e a quimissorção.

A fisissorção caracteriza-se por um baixo grau de interação entre o fluido e o sólido. As forças envolvidas são da mesma ordem de grandeza que as de Van Der Waals, entre o fluido e o sólido. É essencialmente empregada nos processos de separação de compostos de misturas por ser rápida e facilmente invertida.

Já a quimissorção caracteriza-se por um forte grau de interação entre as moléculas do gás e a superfície do sólido, ocorrendo liberação de calor semelhante aos valores liberados em uma reação química. Na Tabela 2.1 são mostradas as principais características que distinguem a fisissorção da quimissorção, segundo RUTHVEN (1984).

Tabela 2.1 - Distinção entre fisissorção e quimissorção (RUTHVEN 1984).

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

2.4 - Adsorventes

Geralmente, o primeiro passo para o desenvolvimento de um processo de adsorção é a procura de um adsorvente adequado à separação desejada, o que inclui estudos de capacidade de adsorção, seletividade, estabilidade química e mecânica do material que se pretende utilizar.

Uma vez que o fenômeno da adsorção tem lugar na interface sólido - fluido é desejável que o material adsorvente apresente uma multiplicidade de poros em seu interior, totalmente interconectados para permitir o tráfego das espécies químicas. Estes poros devem ter diâmetros suficientemente grandes para que o constituinte químico de interesse possa trafegar por ele e suficientemente pequeno para que o aumento de área superficial seja favorecido, conferindo um aumento na capacidade de adsorção (RUTHVEN, 1990).

Os adsorventes são substâncias naturais ou sintéticas com estrutura microcristalina, cuja superfície interna dos poros é acessível a uma combinação seletiva entre o sólido e o soluto (PERRY, 1993). A sua ação seletiva é mais pronunciada na camada monomolecular próxima à superfície sólida. Tradicionalmente os adsorventes que se usam em escala industrial incluem o carvão ativado, a sílica gel, alumina ativada, as peneiras moleculares (zeólitas 3A, 4A, 5A,...etc) e diversas argilas. A Fig. 2.1 mostra a ampliação de uma partícula adsorvente com os seus modos de retenção e a Fig. 2.2 mostra a distribuição de tamanho de poros de alguns adsorventes.

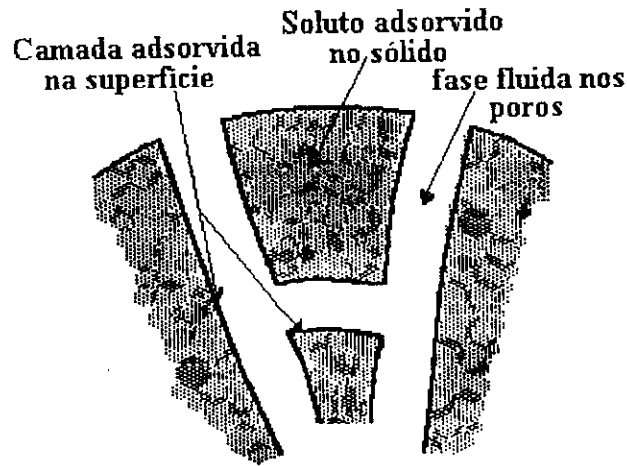


Figura 2.1 - Ampliação de uma partícula adsorvente.

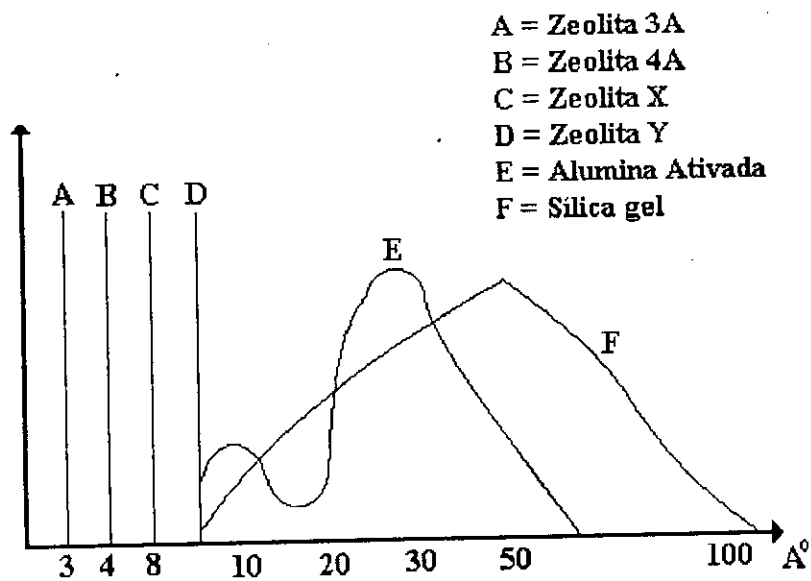


Figura 2.2 - Distribuição do tamanho dos poros de alguns adsorventes

Fonte: PERRY, 1993

2.4.1 - Seletividade

Seletividade é a propriedade pela qual o adsorvente manifesta elevada afinidade por um componente, entre outros de uma mistura, adsorvendo-o

preferencialmente. Na adsorção física, essa preferência é evidenciada por diferenças na velocidade de difusão (seletividade cinética) ou na capacidade de adsorção (seletividade de equilíbrio) das espécies.

O processo de separação por adsorção utilizando as aluminas ativadas, parece basear-se na seletividade de equilíbrio. Pois a seletividade cinética é geralmente significativa nos adsorventes tipo peneira molecular porque o diâmetro do poro se aproxima do diâmetro das moléculas em difusão. Logo, pequenas mudanças na geometria e na dimensão crítica das moléculas podem resultar em grandes variações na taxa de difusão (HILLEN et al, 1994).

2.4.2 - Aluminas ativadas

Um adsorvente com boa resistência mecânica e que, por isso, é muito usado em aplicações em leito móvel, é a alumina ativada. Esta é fabricada aquecendo a elevadas temperaturas, a uma velocidade cuidadosamente controlada, um ou outro dos hidratos de alumínio, normalmente um precipitado em mistura que contém tanto o mono como o trihidrato ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), (RUTHVEN, 1984).

A desidratação dos hidratos de alumina conduz à criação de uma superfície interna de cerca de $250 \text{ m}^2/\text{g}$. O mecanismo pelo qual isto se dá foi estudado por muito investigadores e parece provável que a superfície interior seja o resultado da rotura da estrutura do sólido, à medida que as moléculas de água nos hidratos são expelidas para a atmosfera circundante. A superfície é mais fortemente polar do que a da sílica gel e tem carácter ácido e básico, ambos refletindo na natureza do metal (SEO & MASSOTH, 1985).

Como pode ser visto na Fig. 2.3, na temperatura de 25°C a afinidade da alumina ativada para água é comparada com a da sílica gel mas, a capacidade de adsorção é menor (RUTHVEN, 1984). Em outros trabalhos, a elevadas temperaturas a capacidade da alumina ativada é maior que a da sílica gel. A

vania08.tif



Mag= 5.00 K X

1 μ m



Detector= SE1

WD= 16 mm

EHT=20.00 kV

Superfície da Esfera - Laroche

Photo No.=419 ■

Fig. 2.4 - Micrografia eletrônica de uma alumina ativada comercial

Fonte: CCDM, 1993

micrografia de uma alumina comercial reproduzida na Fig. 2.4 mostra uma estrutura porosa que inclui um padrão bem definidos de poros.

A ativação consiste em retirar a umidade por aquecimento, resultando um produto altamente poroso, granular ou em pó, e que encontra aplicações principalmente na secagem de gases e líquidos. Algumas aluminas são regeneradas por aquecimento a temperaturas inferiores a 200°C, outras em temperaturas que variam entre 200 a 300°C. Granulometria entre 2 a 20mm, porosidade de 25 a 30% e densidade de 0,8t/m³(GOMIDE, 1980).

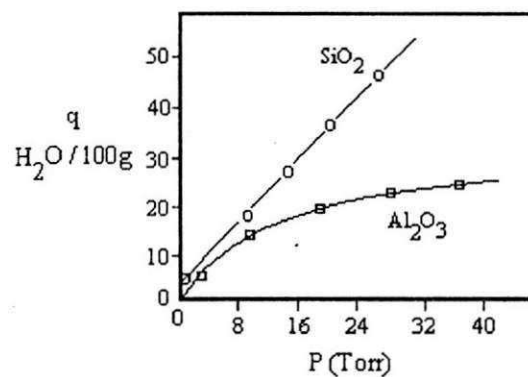


Figura 2.3 - Isotermas de equilíbrio para a adsorção do vapor de água a 25°C em aluminas ativadas e sílica gel.

Fonte: RUTHVEN, 1984

As aplicações industriais das aluminas ativadas são das mais variadas, destacando sua potencialidade como dessecante, adsorvente de líquidos e gases orgânicos, na remoção de impurezas da água, etc.

2.4.3 - Tratamento térmico de um adsorvente

Antes da sua utilização ou reutilização em qualquer trabalho experimental, o adsorvente deve ser tratado termicamente para a remoção de material adsorvido.

As condições de temperatura devem atender a dois requisitos: ser alta suficiente para remoção de todo o material fluido adsorvido e suficientemente baixa para não afetar a estrutura e características próprias do adsorvente (FREIRE & GUBULIN, 1990).

Estas operações podem ser realizadas efetivamente em equipamentos de fluxos contínuos com gás inerte ou em fornos. Se a programação de temperatura não for automática a mesma deverá ser conduzida manualmente para impedir choques térmicos que venham a danificar a estrutura do adsorvente.

Os níveis de temperatura e o tempo de exposição ao processo de regeneração dependem do tipo de adsorvente e dos fluidos adsorvidos. Terminada a etapa de tratamento térmico, o adsorvente é retirado do forno e colocado em dessecadores à vácuo, até o seu uso efetivo.

2.5 - 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 pressupõe-se uma adsorção física.

Na fisissorção as forças envolvidas são forças de van der Waals, que estão sempre presente, e interações eletrostáticas incluindo polarização dipolo - dipolo, que é significativa somente no caso de adsorventes fortemente polares como a alumina que, por afinidade e semelhança de propriedades de polarização, adsorve o metanol e não o tolueno. A Tabela 2.2 mostra a polaridade de algumas

moléculas e a Tabela 2.3 apresenta os valores dos diâmetros críticos de algumas moléculas.

Tabela 2.2 - Polaridade de algumas moléculas

H ₂ O
NH ₃
CH ₃ OH, Etanol, Aldeído, Cetonas
SO ₂
H ₂ S, Mercaptanas
Alcinos
Alcenos
CO ₂
Alcanos
CH ₄
CO
Tolueno

Fonte: SILVA, 1993

Tabela 2.3 - Valores do diâmetro crítico de algumas moléculas

Moléculas	Diâmetro crítico em A°
H ₂ O, O ₂ , CO, C O ₂	2.6
Metanol, Etanol	4.0
Tolueno, Benzeno	7.0

Fonte: SILVA, 1993

2.6 - Entalpia de adsorção

Na fisissorção não há associação nem dissociação de moléculas, segue-se que para adsorção numa superfície uniforme com concentrações relativamente baixas, onde todas as moléculas estão isoladas de seus vizinhos mais próximos, a relação de equilíbrio entre as concentrações da fase fluida e as concentrações da fase adsorvida será linear. Esta relação linear é comumente referida como lei de

Henry, por analogia com o comportamento limitante das soluções de gases e líquidos. Fisicamente, a lei de Henry corresponde à situação na qual a fase adsorvida está tão diluída que não há competição na superfície dos sítios nem interações significantes entre as moléculas adsorvidas. A constante de Henry pode ser expressa em termos de concentração quando se trabalha com líquidos pela fórmula (RUTHVEN, 1984):

$$K' = \frac{q}{C} \quad (2.1)$$

Onde K' é a constante de Henry análoga a constante de equilíbrio de Langmuir. A dependência de K' com a temperatura segue a equação de vant Hoff:

$$K' = K'_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_{ads}}{RT}\right) \quad (2.2)$$

De acordo com a Equação 2.2, um gráfico de $\ln K'$ versus $1/T$ deverá dar uma reta onde o coeficiente angular será igual a $-(\Delta H_{ads}/R)$ e o coeficiente linear $\log K'_0$ conforme Fig. 2.5.

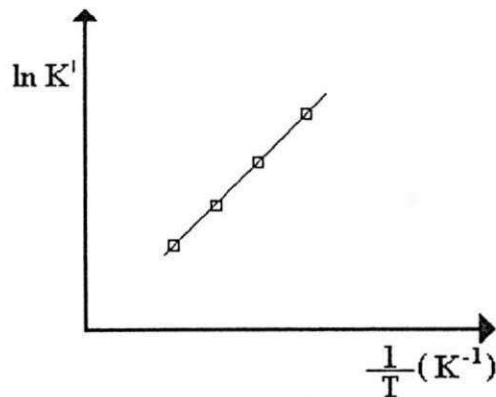


Figura 2.5 - Equação de vant Hoff linearizada

Sendo a adsorção um processo exotérmico, K' deverá diminuir com o incremento da temperatura. Calculando o valor da entalpia de adsorção (ΔH_{ads}), através da Equação 2.2 e ocorrendo uma boa linearização do plote dos dados experimentais, pode-se concluir que o cálculo de K' é fortemente influenciado pelos baixos valores de C .

2.7 - Modelos de equilíbrio para adsorção

Quando um fluido contendo um adsorbato está em contato com um sólido, transfere-se moléculas do fluido para a superfície do sólido até que o potencial químico exercida pela fase adsorvida seja igual à do constituinte no fluido. Estabelece-se um equilíbrio em que as velocidades de adsorção e dessorção são iguais. Há três grandezas implicadas, C a concentração no fluido, q a concentração sobre o sólido e T a temperatura.

O equilíbrio pode representar-se graficamente mantendo P constante (isóbaras de adsorção), mantendo q constante (isostéricas de adsorção) ou mantendo T constante (isotermas de adsorção).

2.7.1 - Isoterma de Langmuir

A primeira teoria quantitativa da adsorção foi apresentada por Langmuir em 1915 com as seguintes considerações:

- 1) o sólido (adsorvente) apresenta 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 ΔH_{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:

$$\frac{q}{q_s} = \frac{KC}{1+KC} \quad (2.3)$$

Linearizando-se a Equação 2.3 e encontrando os valores de q em função de C , constrói-se o gráfico C/q versus C . O valor da constante K é determinada através do coeficiente linear da reta, como mostrado na Fig. 2.6.

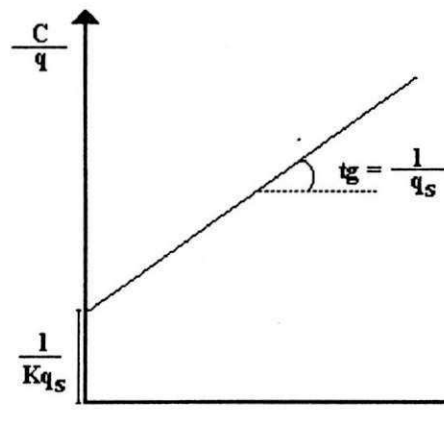


Figura 2.6 - Linearização da equação de Langmuir

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

2.7.2 - Isotermas de B.E.T

Em 1940, Brunauer, Emmet e Teller analisando isotermas de adsorção propuseram 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 entalpia de adsorção da segunda camada em diante são iguais a entalpia de condensação do fluido.

Brunauer et. al conseguiram agrupar as isotermas estudadas em cinco tipos segundo RUTHVEN(1984), Fig. 2.7.

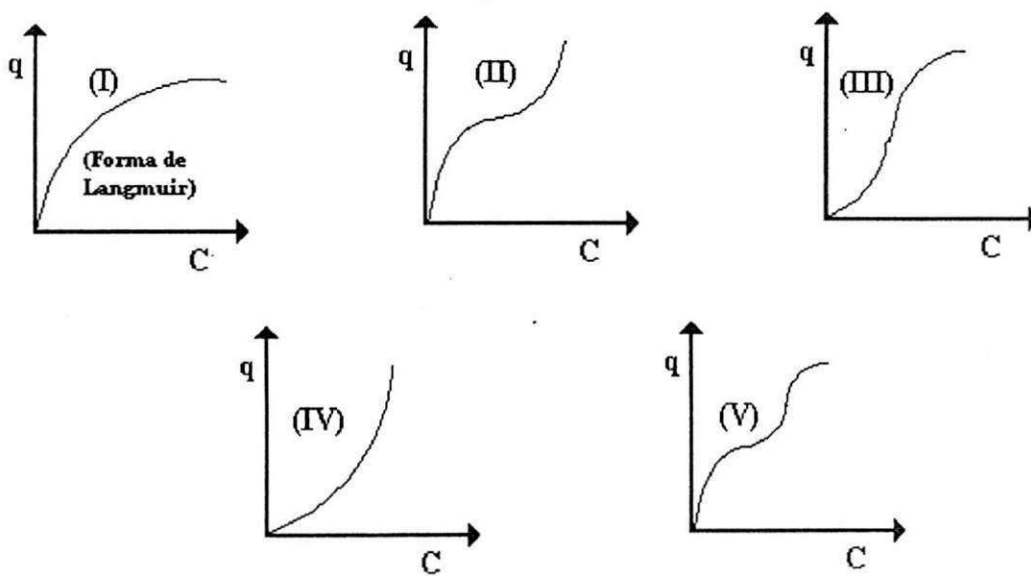


Figura 2.7 - Os cinco tipos de isotermas de adsorção segundo B.E.T (RUTHVEN, 1984)

Apenas os sistemas gás - sólido proporcionam exemplos de todas as formas e nem todas ocorrem frequentemente. Não é possível prever a forma de uma isotérmica para um dado sistema, mas verificou-se que algumas formas estão muitas vezes associadas com propriedades especiais do adsorvente ou do adsorbato (RICHARDSON e COULSON, 1982).

2.7.3 - Isotermas de Freundlich

No início do século, o cientista Freundlich propôs uma equação empírica, onde tentava representar as isotermas de adsorção. Freundlich verificou que os sistemas estudados poderiam ser descrita pela seguinte relação:

$$q = AC^{1/n} \quad (2.4)$$

Encontrando os valores de q em função de C , plota-se os dados e faz-se um gráfico de $\ln q$ em relação a $\ln C$. Os valores das constantes A e n , são determinados a partir do coeficiente linear e angular respectivamente, como mostrado na Fig. 2.8. Segundo a literatura a isoterma de Freundlich falha quando a concentração do adsorbato é muito alta ou muito baixa

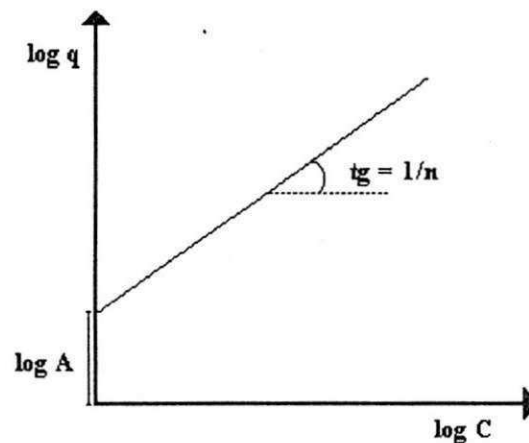


Figura 2.8 - Linearização da equação de Freundlich

2.8 - Cinética de adsorção

O fenômeno da adsorção física de um adsorbato sobre um sólido poroso pode ser compreendido como a soma de várias etapas à transferência de massa, já

que o componente químico para ser adsorvido percorrerá um caminho entre o seio do fluido e o interior do sólido cristalino.

A transferência de massa pode ser compreendida como a soma da resultante de três resistências:

- resistência do filme líquido externo que circunda a partícula;
- resistência difusional no meso ou macroporo do pellet;
- resistência no microporo dos cristais adsorventes ou micropartículas.

As resistências estão esquematizadas na Fig. 2.9 abaixo.

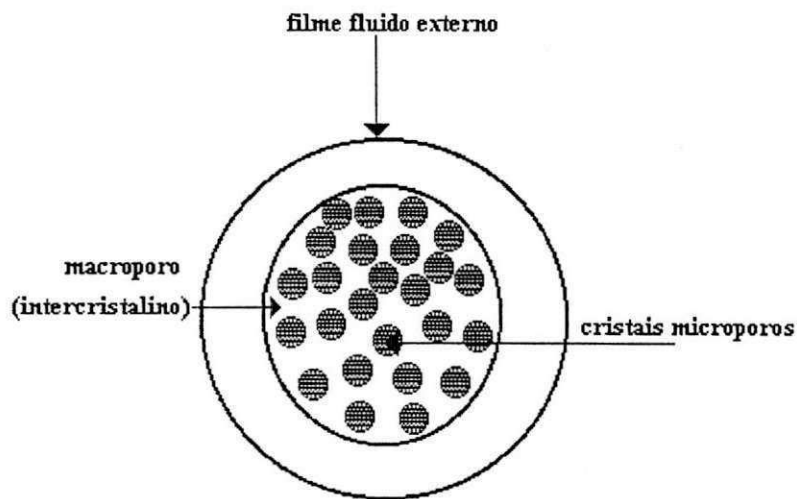


Figura 2.9 - Principais resistências à transferência de massa em um adsorvente.

Fonte: RUTHVEN, 1984

Dependendo das condições a que esteja submetido um determinado sistema, a difusão pode ser controlada pela combinação de todas as resistências acima ou apenas por uma resistência dominante.

Na interpretação dos dados da taxa de adsorção torna-se necessário conhecer o regime controlador que pode ser determinado através de mudanças

nas condições experimentais, como por exemplo, o tamanho da partícula (RUTHVEN, 1984).

Segundo RUTHVEN (1984), a importância relativa entre as resistências do macro e microporo depende da razão entre as constantes de tempo difusional (D_{micro} / r^2) / (D_{macro} / R^2) e portanto, a variação nos tamanhos da macro e micropartícula constituem-se em um teste experimental direto para distinguir as resistências controladoras.

Este método foi utilizado por MENDES (1996) ao estudar a adsorção do sistema metanol - tolueno em zeolita 4A comercial. A autora utilizou partículas de dois tamanhos diferentes denominadas de amostras A e B e obteve curvas cinéticas idênticas que se ajustaram satisfatoriamente ao modelo de difusão no microporo.

Vários trabalhos com secagem de hidrocarbonetos líquidos utilizando aluminas ativadas como PRASHER e MA (1977), JOSHI e FAIR (1991), também utilizaram o mesmo procedimento, realizando testes experimentais com variação de tamanhos dos pellet das aluminas, obtendo curvas cinéticas distintas e ajustando satisfatoriamente seus dados experimentais para o modelo de difusão no macroporo.

2.8.1 - Modelo de difusão no macroporo

Há diversos mecanismos da cinética de adsorção sobre meios porosos. RUTHVEN (1984), apresenta vários modelos, tendo etapa controladora no microporo, macroporo e em ambas.

O modelo "Shrinking Core" utilizado neste trabalho experimental para o cálculo do coeficiente de difusão postula como etapa controladora predominante à difusão no macroporo.

Nós consideraremos um composto de pellet macroporoso no qual a maior capacidade de adsorção está situada no microporo, ao mesmo tempo que a resistência de transferência de massa dominante é a difusão no macroporo, o

canal microporoso. A difusão intracristalina é assumida suficientemente rápida para manter a concentração do adsorbato essencialmente uniforme através dos cristais e em equilíbrio com a concentração do adsorbato no macroporo.

No modelo “Shrinking Core” imagina-se que a adsorção ocorre primeiro na superfície externa da partícula, movendo-se em seguida, na direção do centro do sólido, onde haverá uma região ainda isenta de adsorbato. Neste caso, existirá em qualquer instante um núcleo do material (raio R_f) livre do adsorbato, o qual diminui em tamanho durante a adsorção. O perfil de concentração na fase fluída e fase adsorvida (ambas ao longo do macroporo) são mostrados, na figura 2.10 abaixo.

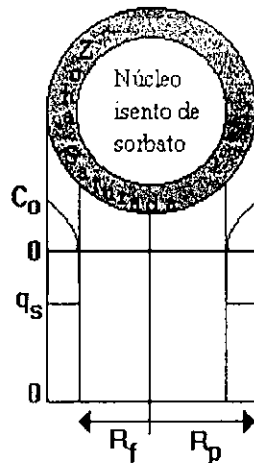


Figura 2.10 - Diagrama esquemático, mostrando a forma dos perfis de concentração para a adsorção através de pellets sob condições de controle difusional no macroporo (RUTHVEN, 1984)

Considerando que:

para uma alta concentração (zero para saturação) a isoterma favorável do tipo I (isoterma de Langmuir) aproxima-se de uma forma retangular ou irreversível, podendo utilizar a seguinte simplificação:

$$- C = 0, \quad q_c = 0,$$

$$- C > 0, \quad q_c = q_s$$

- a concentração através dos cristais é uniforme (difusão intracristalina rápida) e está em equilíbrio com a concentração do sorbato no macroporo;
- a adsorção ocorre inteiramente na frente de choque ($R = R_f$);
- em $R_p > R > R_f$ o fluxo nos poros é constante;
- a concentração na fase líquida em torno da partícula é constante e igual a C_o .

O fluxo total dentro da partícula é dado por $4\pi\varepsilon_p D_p R^2 \partial C / \partial R$ e é independente de R [= $k(t)$]. Integrando a um tempo constante, temos:

$$C = \frac{k(t)}{r} + \text{constante} \quad (2.5)$$

e usando as condições de contorno $R = R_f, q = 0$; $R = R_p, C = C_o$ (na superfície da partícula) nós obtemos:

$$R^2 \frac{\partial C}{\partial R} = \frac{C_o}{1/R_f - 1/R} \quad (2.6)$$

Aplicando um balanço de massa a $R = R_f$ dado para a taxa de fluxo através da superfície de controle

$$4\pi D_p \varepsilon_p \left(R^2 \frac{\partial C}{\partial R} \right) = \frac{4\pi \varepsilon_p D_p C_o}{1/R_f - 1/R} = -4\pi R_f^2 q_s \frac{dR_f}{dt} \quad (2.7)$$

Integrando de R até R_p , temos

$$\frac{\varepsilon_p D_p C_o t}{R^2 q_s} = -\frac{1}{2} \left(\frac{R_f}{R_p} \right)^2 + \frac{1}{3} \left(\frac{R_f}{R_p} \right)^3 + \frac{1}{6} \quad (2.8)$$

Visto que $1 - q_t/q_e = (R_f/R_p)^3$ a equação para a curva de uptake é dada por

$$\frac{t}{\tau} = 1 + 2 \left(1 - \frac{q_t}{q_e} \right) - 3 \left(1 - \frac{q_t}{q_e} \right)^{2/3} \quad (2.9)$$

Linarizando a equação 2.9 temos:

$$\frac{1}{6} \frac{t}{\tau} = \left(\frac{3}{6} - \frac{2}{6} \frac{q_t}{q_e} \right) - \frac{3}{6} \left(1 - \frac{q_t}{q_e} \right)^{2/3} \quad (2.10)$$

$$\frac{1}{6\tau} = \frac{1}{2} - \frac{1}{3} \frac{q_t}{q_e} - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right)^{2/3} \quad (2.11)$$

e a constante de tempo difusional (τ) a $q_t/q_e = 1$ é dado por

$$\tau = \frac{1}{6} \frac{R_p^2 q_s}{\epsilon_p D_p C_o} \quad (2.12)$$

Estas expressões fornecem um simples e conveniente modelo para a análise experimental das curvas de uptake quando a isoterma de equilíbrio é favorável e a difusão no microporo é rápida.

Com o objetivo de comparar o coeficiente de difusão efetivo, calculado através do modelo Shrinking Core, faz-se um cálculo do coeficiente de difusão molecular através da fórmula de WILKE & CHANG(1955):

$$\frac{D_{AB} \mu_B}{T} = 7.4E-08 \frac{(Y_B M_B)^{1/2}}{V_A^{0.6}} \quad (2.13)$$

onde:

D_{AB} = difusividade molecular em cm^2/seg ;

T = temperatura de trabalho em K;

μ_B = viscosidade do solvente em cp;

Y_B = parâmetro de associação do solvente ($Y_B \cong 1$ para o tolueno);

M_B = peso molecular do solvente

V_A = volume molar em $\text{cm}^3/\text{g-mol}$ do adsorbato.

Calcula-se também a tortuosidade para se ter uma noção da natureza tortuosa dos poros. Trata-se do quociente entre o comprimento do trajeto que tem de ser percorrido pelas moléculas ao difundirem entre dois pontos dentro dos poros e a distância em linha reta entre esses dois pontos. Podem-se obter valores experimentais a partir de medições de D_p , D_{AB} e ϵ_p e calcular a tortuosidade pela fórmula (COULSON & RICHARDSON, 1982):

$$\xi = \frac{D_{AB}}{D_p} \varepsilon_p \quad (2.14)$$

A porosidade (ε_p) pode ser determinada pela densidade aparente da partícula e pelo volume de poros, através da fórmula:

$$\varepsilon_p = V_p \times \rho_{\text{aparente}} \quad (2.15)$$

A tortuosidade tem mais significância quando se trabalha com gases e também quando o diâmetro molecular é muito menor em relação ao diâmetro dos poros do adsorvente.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - Produtos químicos

As soluções utilizadas para os experimentos de cinética e equilíbrio de adsorção foram preparadas com os seguintes produtos químicos:

- Metanol P.A (adsorbato) com pureza de 99.5% em peso, massa molecular de 32,04g, densidade relativa de 0,792 e ponto de ebulição de 64,7°C.
- Tolueno P.A (solvente) com pureza de 99.0% em peso, massa molecular de 93,13g, densidade relativa de 0,866 e ponto de ebulição de 110,8°C.

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

3.2 - Materiais adsorventes

Os adsorventes utilizados foram aluminas La Roche 204-4 esférica doada pela La Roche Industries INC. e aluminas Alcoa Selexsorb COS esférica doada pela COPENE. Abaixo temos os resultados da caracterização física (área superficial, tamanhos de poros, volume de poros) realizados no Centro de caracterização e Desenvolvimento de Materiais (CCDM) UFCar / UNESP, pela técnica de adsorção/dessorção de gases, mediante utilização de N₂.

Amostras de Aluminas	Área superficial - BET (m ² /g)	Diâmetro médio de poros-BJH Adsorção (Å)	Volume total de poros-BJH Adsorção (cm ³ /g)
esférica-Alcoa	284,6162	89,5439	0,728651
pó-Alcoa	283,6838	88,8934	0,715045
esférica-La Roche	326,5313	69,6753	0,641820
pó-La Roche	314,2891	71,7546	0,643665

No Apêndice D, temos também as figuras que comprovam os resultados obtidos nas caracterizações, como também as micrografias das aluminas. Observa-se nestas micrografias que a alumina Alcoa apresentou uma quantidade grande de micropartículas na faixa de 50 a 200 μm as quais também foram observadas na alumina LaRoche mas, em número bastante inferior. Nesta última prevaleceram as partículas na faixa de 1 a 30 μm aproximadamente.

Abaixo nós temos algumas informações físicas complementares fornecidas pelo fabricante da aluminas La Roche:

Alumina LaRoche	
Perda por abrasão	0,50%
Adsorção de água (em 60% de umidade relativa)	18%
Densidade aparente (lbs/ft ³)	50

Fonte: Manual do fabricante.

3.2.1 - Determinação do diâmetro médio do pellet e do pó

Para determinação do diâmetro médio do pellet esférico foi utilizado uma amostra de 20 pellets onde se mediu o diâmetro de cada pellet através de um paquímetro com precisão de 0,1mm e calculou-se um diâmetro médio que ficou em torno de 0.275cm, apresentando desvio relativo de $\pm 3.65\%$; os dados se encontram no Apêndice D. Já para determinação do diâmetro do pó, procedeu-se uma moagem manual dos pellets esféricos e através do método de peneiramento calculou-se o diâmetro através da formula de distribuição de uma normal, podendo assim obter o diâmetro médio do pó que ficou em torno de 0.04cm. Os

dados obtidos na granulometria encontram-se no Apêndice D. Na Equação 3.1 abaixo apresentamos a formula utilizada.

$$\bar{d} = \frac{\sum \text{diâmetro da malha} \times \text{fração ponderal}}{\sum \text{fração ponderal}} \quad (3.1)$$

3.2.2 - Tratamento térmico do adsorvente

Com o objetivo de remover toda a água existente nas aluminas antes dos testes de equilíbrio e cinética, realizou-se um estudo de tratamento térmico. O estudo consistia em aquecer a alumina em uma mufla modelo EDG 1800 1P a diversas temperaturas e depois realizar um estudo de capacidade de adsorção na temperatura de 30°C, a fim de descobrir uma faixa de trabalho. Iniciou-se o estudo tratando as aluminas na temperatura de 100°C, verificando uma capacidade de adsorção semelhante em relação ao tratamento efetuado depois na temperatura de 100 a 200°C; porém no tratamento de 100 a 400°C, houve um acréscimo considerável da capacidade de adsorção, mantendo-se quando efetuado na temperatura de 100 a 600°C. Após esses testes realizados, foi decidido adotar a faixa de 100 a 400°C, permanecendo por uma hora em cada patamar de temperatura de 100°C. Nesta faixa de trabalho além da água, também o metanol adsorvido era totalmente eliminado. Após o experimento era realizado um tratamento térmico antes da realização de um segundo. Em seguida ao tratamento, colocavam-se as aluminas num dessecador contendo sílica-gel, para o seu resfriamento até atingir a temperatura ambiente. Os dados do tratamento térmico encontram-se no Apêndice B.

3.3 - Equipamento para estudos de equilíbrio

Na obtenção dos dados de equilíbrio nas temperaturas de 25, 30 e 35°C, utilizou-se uma câmara termostaticada contendo uma lâmpada de 60W conectada a um auto-transformador variável tipo 216B, com o qual era controlada a temperatura. Já a 18°C os experimentos foram realizados em uma sala climatizada. Foi também utilizada uma balança digital da marca Mettler PC440 com precisão de $\pm 0.001\text{g}$ para pesagem das soluções e um refratômetro da marca Carl Zeiss Jena com precisão de 3.3% para análise das soluções.

3.4 - Equipamentos para estudo da cinética

Os equipamentos para estudo dos dados cinéticos podem ser visualizados na Figura 3.1.

- 1) Banho termostático em aço inox com formato cilíndrico, com altura de 16cm e diâmetro de 18cm, contendo uma resistência para aquecimento e um sistema de resfriamento do banho, com controle de temperatura na faixa de $\pm 0.5^\circ\text{C}$;
- 2) Célula em vidro pirex de capacidade volumétrica de 500ml, constituída de duas partes, sendo a inferior o recipiente onde ocorre o processo de adsorção, a qual através de bordas esmerilhadas é acoplada com a parte superior e em conjunto a esta o sistema de agitação;
- 3) Agitador mecânico, tipo 256-FANEM, projetado para otimizar a agitação no interior da célula, eliminando quebra de partículas e sendo suficiente para eliminação da etapa de resistência ao filme líquido externo;
- 4) Termopar de ferro-constantan com a finalidade de medir a temperatura no interior da célula de adsorção ao longo das corridas experimentais;
- 5) Milivoltímetro da marca ECB, modelo MD-045 com precisão de medida de $\pm 0.01\text{ mV}$, para acompanhar a evolução de temperatura no interior da célula, durante as corridas experimentais;

- 6) Motor de rotação modelo 1000 de 220 V-FANEM, para acionar o agitador;
- 7) Botão controlador de rotação (r.p.m);
- 8) Orifício constituído de uma tampa de vedação para retiradas das amostras;
- 9) Painel de controle do banho termostático, constituído de um botão e duas conexões para termostatização do refratômetro;
- 10) Botão acionador da circulação de água no refratômetro;
- 11) Canalização de PVC para retirada da água do interior;
- 12) Válvula para retirada da água do interior do banho;
- 13) Segundo painel de controle do banho, possuindo um visor para verificação da temperatura no interior do mesmo, dois botões, um para controle da temperatura e o outro para acioná-lo;
- 14) Mangueiras para circulação da água no interior do refratômetro;
- 15) Refratômetro da marca Carl Zeiss Jena termostatizado na temperatura de 30°C, com precisão na quarta casa decimal com qual fazíamos as análise das amostras.

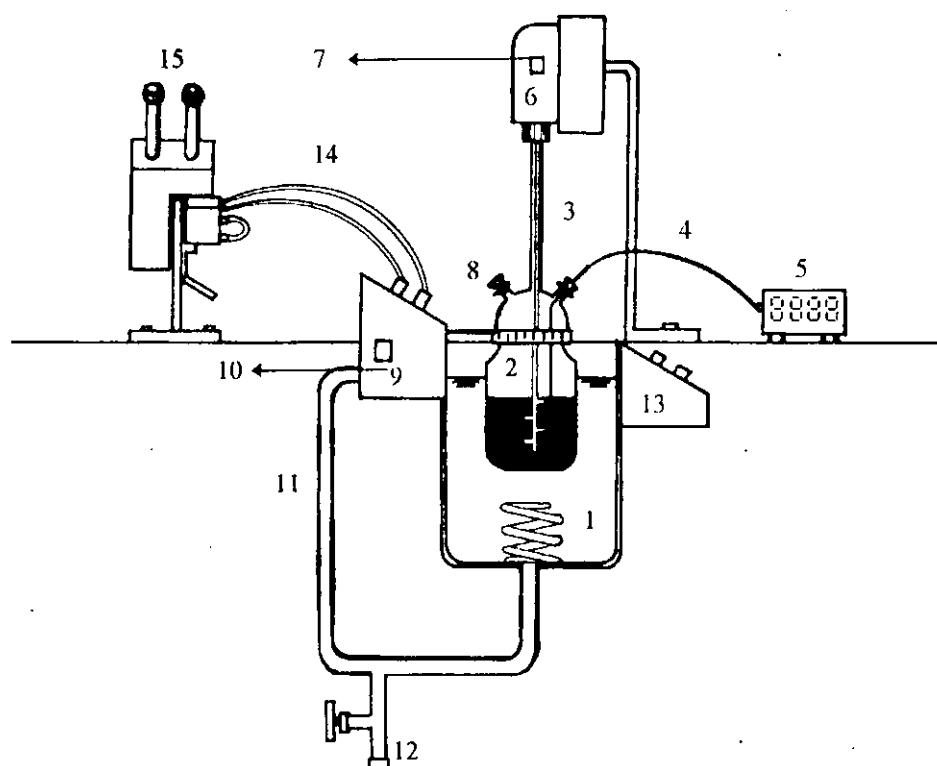


Figura 3.1 - Sistema utilizado na obtenção dos dados cinéticos

3.5 - Método de obtenção dos dados

3.5.1 - Análise da concentração do líquido

Seringas com escala de 0 a 5ml munidas de agulhas de 12cm foram utilizadas para as coletas de amostras. As análises foram realizadas com um refratômetro da marca Carl Zeiss Jena com precisão na quarta casa decimal. Soluções de 0 a 20% de metanol em peso, foram usadas para obtenção das curvas de calibração a diversas temperaturas devido a ausência de correção automática do aparelho.

As curvas de calibração para cada temperatura foram obtidas segundo o procedimento descrito abaixo:

1. preparava-se soluções de concentrações conhecidas (0 a 20% em peso de metanol);
2. lia-se o índice de refração das amostras de cada solução;
3. os valores médios dos IR eram utilizados na construção de uma curva de IR vs C e ajustados por regressão linear, fornecendo os parâmetros da Equação (3.2), que encontram-se relacionados na Tabela 3.1 abaixo.

A partir dos dados experimentais, obteve-se uma equação do tipo linear:

$$C (\% \text{ em peso}) = B - A \cdot IR \quad (3.2)$$

onde:

C - concentração da solução (g de metanol/100g de solução)

B e A são parâmetros que representam os coeficientes lineares e angulares respectivamente

IR - representa o índice de refração.

O erro do método foi obtido a partir de soluções conhecidas, obtendo-se um valor médio de $\pm 3.3\%$, conforme são mostradas através das figuras A.1 a A.7 do Apêndice A.

Tabela 3.1 - Parâmetros da equação que relaciona o índice de refração lido e a concentração para soluções metanol-tolueno a diversas temperaturas

Temperatura (°C)	B	A	r
20	842.914	564.263	0.999
24	864.930	578.680	0.999
26	846.527	566.751	0.999
27	834.105	558.604	0.998
28	885.137	529.949	0.998
29	823.067	551.589	0.999
30	831.813	556.787	0.997

3.5.2 - 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 alumina.

$$M_{ad} = M_i - M_f \quad (3.3)$$

$$M_i = C_i * M_{isol.} \quad (3.4)$$

$$M_f = C_f * M_{fsol.} \quad (3.5)$$

Substituindo a equação (3.5) na equação (3.3), tem-se:

$$M_{ad} = M_i - (C_f * M_{fsol.}) \quad (3.6)$$

Sabe-se que:

$$M_{fsol.} = M_{isol.} - M_{ad} \quad (3.7)$$

Substituindo a equação (3.7) na equação (3.6) e rearranjando a equação, obtém-se:

$$M_{ad} = \frac{M_i - (C_f * M_{isol.})}{1 - C_f} \quad (3.8)$$

Assim,

$$q = \frac{M_{ad}}{M_p} \quad (3.9)$$

3.5.3 - Estudos de equilíbrio

A metodologia para obtenção dos dados experimentais de equilíbrio da adsorção do metanol em aluminas ativadas pode ser acompanhada através do diagrama mostrado na Figura 3.2.

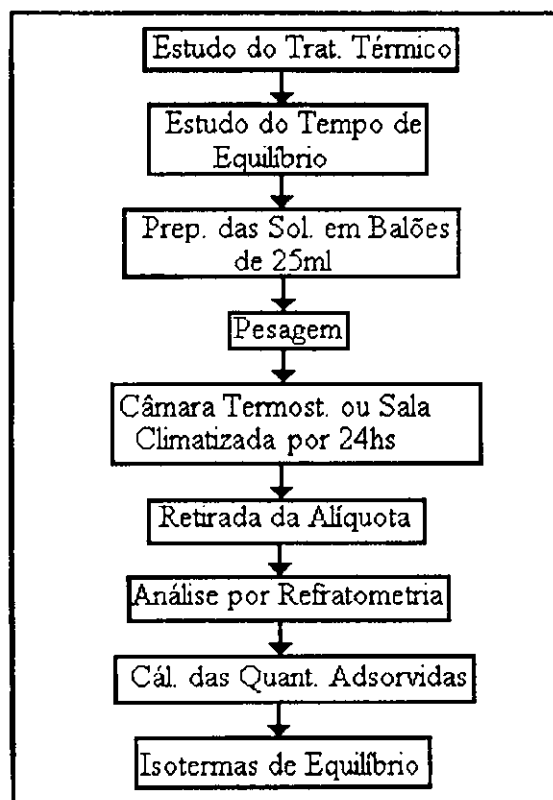


Figura 3.2 - Etapas para obtenção dos dados experimentais do equilíbrio

O estudo de equilíbrio do sistema foi realizado por meio estático. Pesava-se tanto as aluminas como as soluções nas proporções desejadas. Colocava-se em balões volumétricos de 25ml hermeticamente fechados. Antes de serem colocados na câmara termostatizada os balões eram pesados. Foi realizado um estudo do tempo necessário para alcançar o equilíbrio, deixando as soluções por 24, 48 e 72 horas em repouso, verificando que o tempo de 24 horas é suficiente para se atingir o equilíbrio termodinâmico. Uma vez atingido o equilíbrio, os balões eram novamente pesados com o objetivo de observar se ocorreu evaporação e mediante retirada da alíquota fazia-se a leitura no refratômetro para posteriores cálculos das quantidades adsorvidas.

3.5.4 - Estudos cinéticos

A cinética de adsorção do metanol em aluminas ativadas foi realizada no sistema mostrado na Figura 3.1 e a metodologia pode ser acompanhada através do diagrama mostrado na figura 3.3.

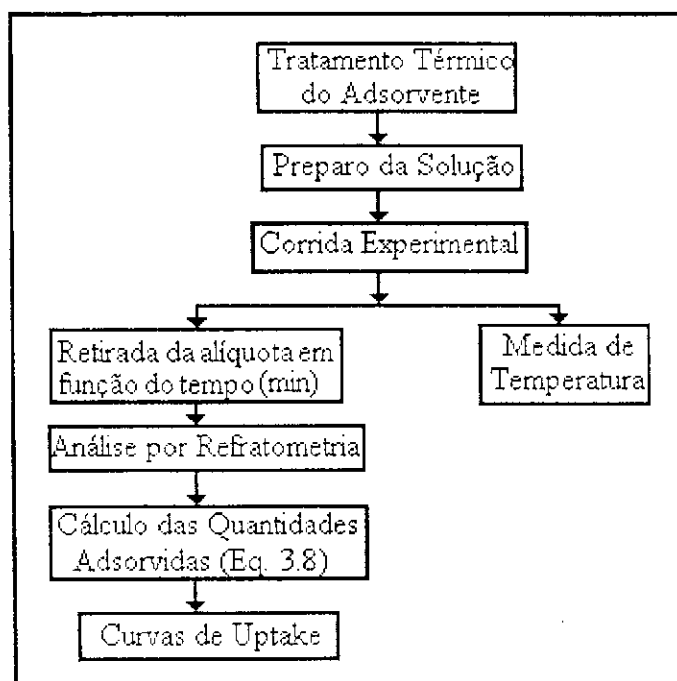


Figura 3.3 - Etapas para obtenção dos dados experimentais da cinética

A técnica adotada para os estudos cinéticos foi o método de imersão em banho finito de líquido com velocidade de agitação suficiente para eliminação da etapa de resistência à difusão no filme líquido externo.

Tomava-se aluminas previamente tratadas e pesadas, as quais eram introduzidas na célula em banho termostático. Uma vez que as aluminas apresentam um alto grau de higroscopicidade, foi evitado o contato com o meio ambiente. 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. Paralelamente media-se a temperatura no interior da célula ao longo das corridas experimentais através de termopares de ferro-constantan acoplados a um milivoltímetro. 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.

Aplicando-se o balanço de massa dado pela Equação (3.8), era obtida a concentração do adsorbato na fase sólida.

3.5.5 - Verificação da velocidade de agitação

Este procedimento teve como finalidade determinar a de velocidade de rotação na qual o filme líquido não oferecia resistência à transferência de massa. A metodologia foi a mesma realizada para obtenção dos dados de cinética de adsorção, descrita no item 3.5.4 deste capítulo, com velocidades de agitação variando de 100 a 1300 rpm.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, são apresentados e discutidos os resultados experimentais de equilíbrio para o sistema metanol - tolueno em aluminas La Roche 204-4 esférica e Alcoa Selexsorb COS esférica, bem como uma comparação de capacidade de adsorção das aluminas com a zeolita 4A. O equilíbrio foi realizado nas temperaturas de 18, 25, 30 e 35°C para a alumina La Roche e na temperatura de 25°C para a alumina Alcoa. Também são apresentados os resultados experimentais da cinética de adsorção na temperatura de 30°C para o mesmo sistema utilizando apenas a alumina La Roche 204-4 esférica.

4.1 - Equilíbrio de adsorção

Levantaram-se dados de equilíbrio de adsorção do sistema metanol - tolueno em aluminas La Roche 204-4 esféricas nas temperaturas de 18, 25, 30 e 35°C e para aluminas Alcoa Selexsorb COS na temperatura de 25°C. Nas Tabelas B1 a B6 do apêndice B são encontrados os dados obtidos para as temperaturas estudadas. A concentração de equilíbrio variou numa faixa de 0 a 10% em peso de metanol. Os valores da proporção peso de alumina utilizada em relação ao peso de metanol são também mostrados nas Tabelas B1 a B6. Verifica-se que a proporção peso de alumina utilizada em relação ao peso de metanol não interfere nos dados de equilíbrio, na faixa de trabalho que foi de 1,90 a 8,20 grama de alumina/grama de metanol. Os valores de SILVA (1993) para a zeolita 4A na temperatura de 25°C são apresentados na Tabela B7 do apêndice B.

4.1.1 - Ajuste ao modelo de Langmuir

Os dados experimentais de equilíbrio de adsorção nas quatro temperaturas estudadas foram ajustados mediante o modelo de Langmuir, pela linearização da Equação 2.3 do capítulo 2.

$$\frac{C}{q} \times C$$

A verificação dos dados experimentais usando a representação $\frac{C}{q} \times C$, deve-se ao fato de ser considerado melhor em vista do valor da concentração na fase líquida estar nos dois lados da equação, minimizando a interferência dos desvios experimentais dessa variável (RUTHVEN, 1984).

Pelas Fig. 4.1 a 4.5 observa-se que a equação proposta tem boa concordância com os dados experimentais, com fator de correlação na faixa de 0.99 para todos os experimentos e desvios médios inferiores a 10%. Conforme a Tabela 4.1, verifica-se um pequeno decréscimo do parâmetro q_s com a temperatura, comportamento esse inconsistente com o modelo de Langmuir na suposição de que cada sítio adsorve somente uma molécula do adsorbato e que todos os sítios são energeticamente iguais, tendo portanto a mesma entalpia de adsorção, este fato foi verificado também por outros autores (LIMA, 1996; SILVA, 1993). Observa-se também que o valor de K diminui com o aumento da temperatura, sendo evidente já que a adsorção é um processo exotérmico, obedecendo assim a equação de vant Hoff e mostrando uma relação consistente da constante de equilíbrio (K) com a temperatura.

Tabela 4.1 - Parâmetros da equação de Langmuir

Temperatura (°C)	K (Langmuir) (g/100g) ⁻¹	K' (Henry)	q _s (g/100g)	Desvio médio (%)
		$\frac{\text{g metanol no sólido}}{\text{g metanol no líquido}} \cdot \frac{100\text{g alumina}}{100\text{g solução}}$		
18	4,49	40,15	8,95	8,59
25	3,65	29,76	8,15	9,35
30	2,44	19,77	8,12	7,52
35	1,97	15,97	8,09	7,86
25*	3,83	31,37	8,19	5,88

* Alumina Alcoa

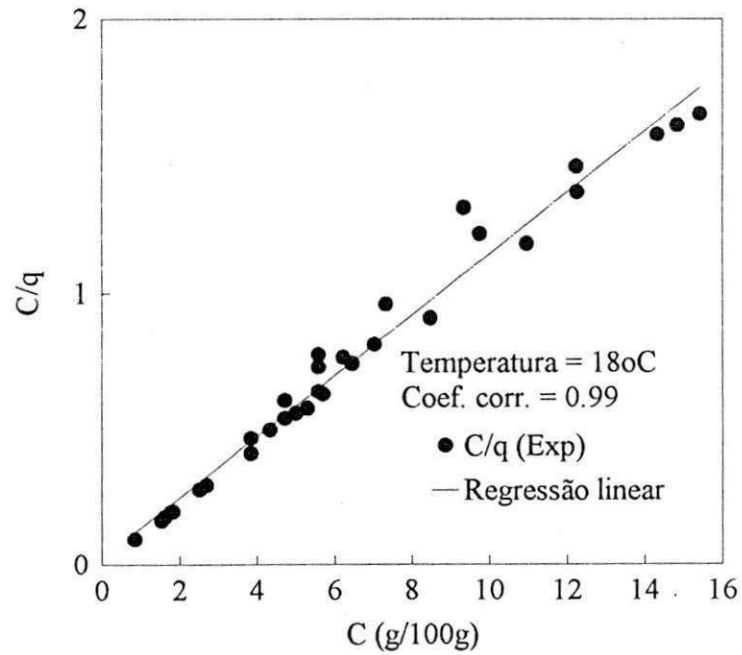


Figura 4.1 - Linearização da equação de Langmuir para a adsorção do metanol no sistema metanol - tolueno em alumina La Roche 204-4 esférica

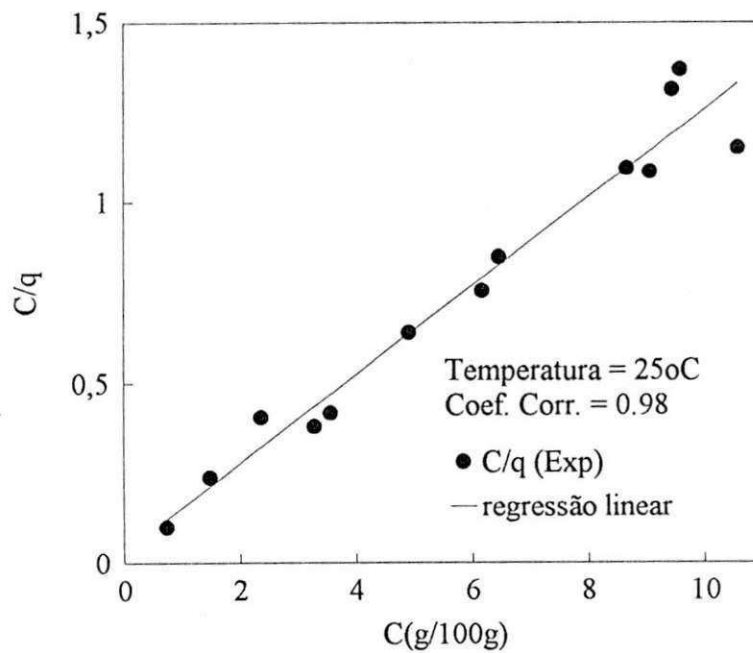


Figura 4.2 - Linearização da equação de Langmuir para a adsorção do metanol no sistema metanol - tolueno em alumina La Roche 204-4 esférica

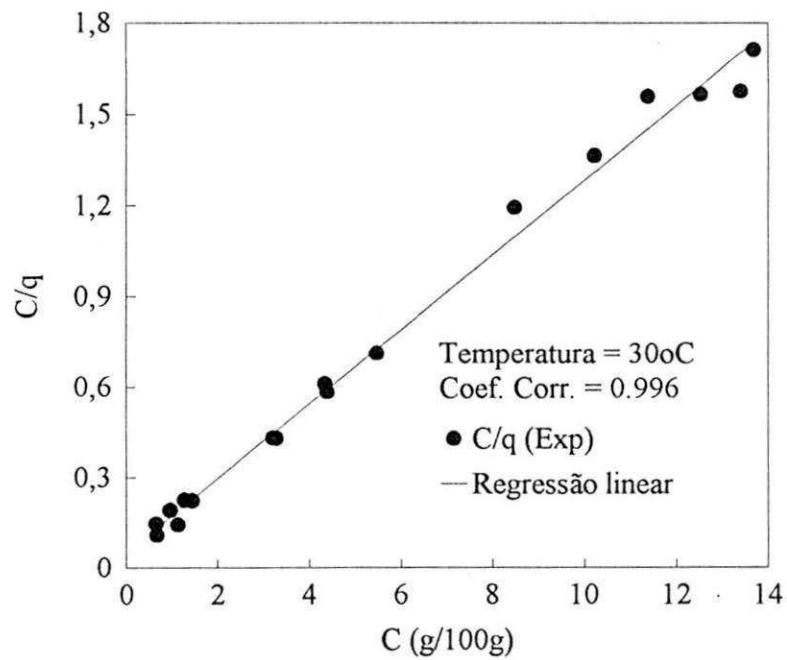


Figura 4.3 - Linearização da equação de Langmuir para a adsorção do metanol no sistema metanol - tolueno em alumina La Roche 204-4 esférica

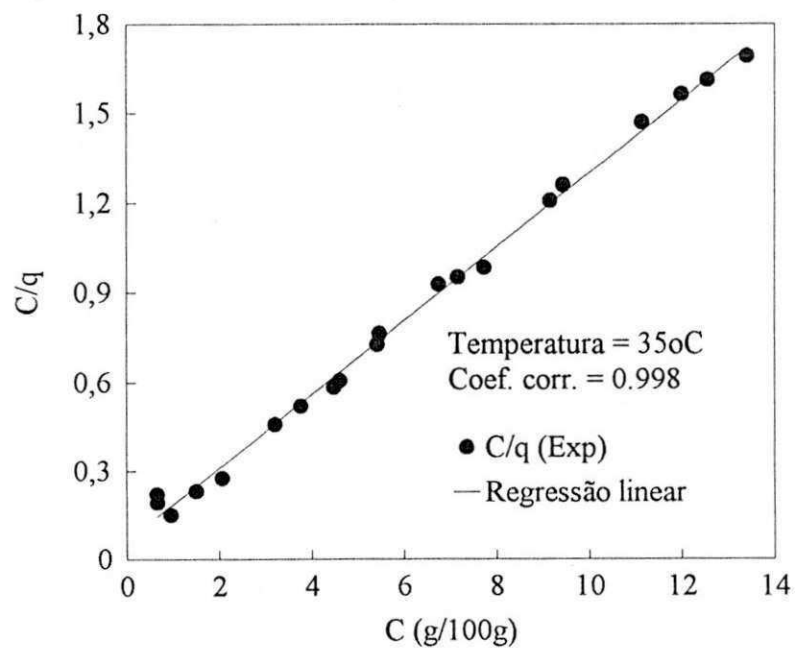


Figura 4.4 - Linearização da equação de Langmuir para a adsorção do metanol no sistema metanol - tolueno em alumina La Roche 204-4 esférica

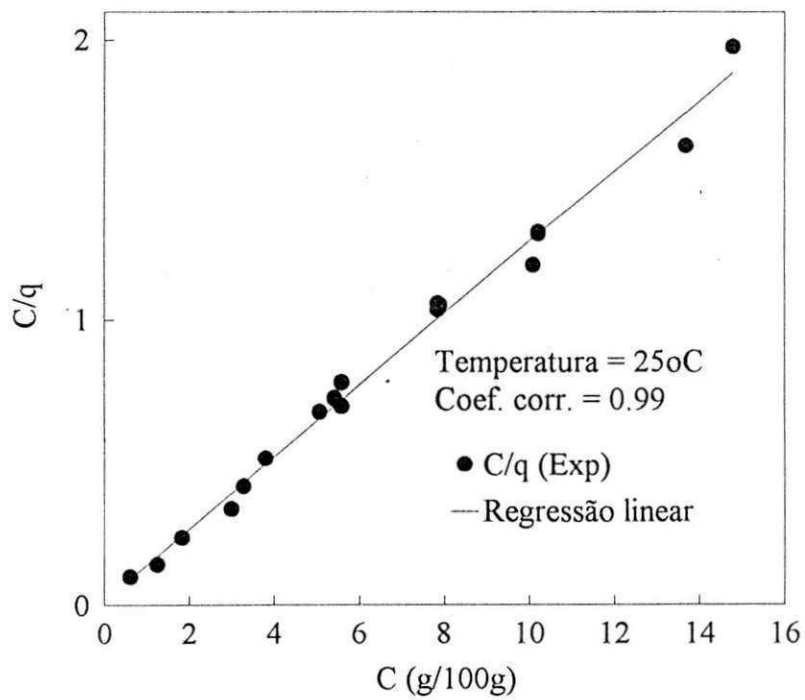


Figura 4.5 - Linearização da equação de Langmuir para a adsorção do metanol no sistema metanol - tolueno em alumina Alcoa Selexsorb COS esférica

Nas Figuras 4.6 a 4.10 apresentamos os dados experimentais de equilíbrio e a curva obtida mediante ajuste com a equação de Langmuir nas temperaturas de 18, 25, 30 e 35°C para aluminas La Roche e 25°C para alumina Alcoa. Observa-se que o valor de saturação q_s é atingido para concentrações na fase líquida superiores à aproximadamente 2% em peso de metanol e que o valor de q_s para todas as temperaturas ficou na faixa de 8 g/100g, com algumas variações.

Na Tabela 4.2 são mostrados os valores de q_s obtidos com a equação de Langmuir e o valor da média aritmética de q_s na região de saturação, como também o desvio médio relativo desta comparação nas temperaturas estudadas.

Observa-se que os cinco valores de q_s obtidos pela média dos dados experimentais na região de saturação, seguem o mesmo comportamento obtido pelos parâmetros de Langmuir ou seja um decréscimo de q_s com um aumento da temperatura, sendo os desvios inferiores a 2,10%.

Tabela 4.2 - Comparação entre q_s calculado a partir da equação de Langmuir e o 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 calculado pela média aritmética da região de saturação (2)	
18	8,95	9,00	0,56
25	8,15	8,22	0,86
30	8,12	8,08	0,49
35	8,09	7,92	2,10
25*	8,19	8,20	0,12

* Alumina Alcoa

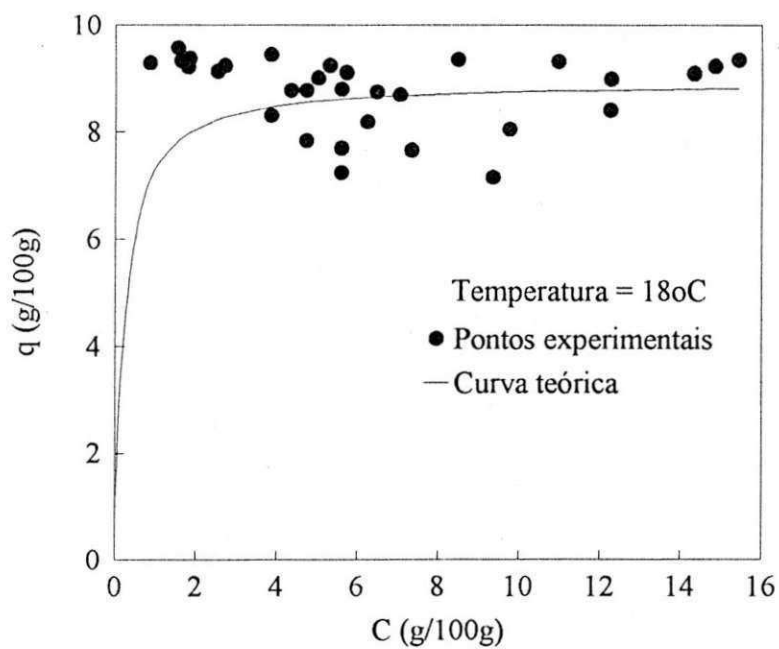


Figura 4.6 - Isotherma de equilíbrio para a adsorção do metanol no sistema metanol - tolueno em alumina LaRoche 204-4 esferica

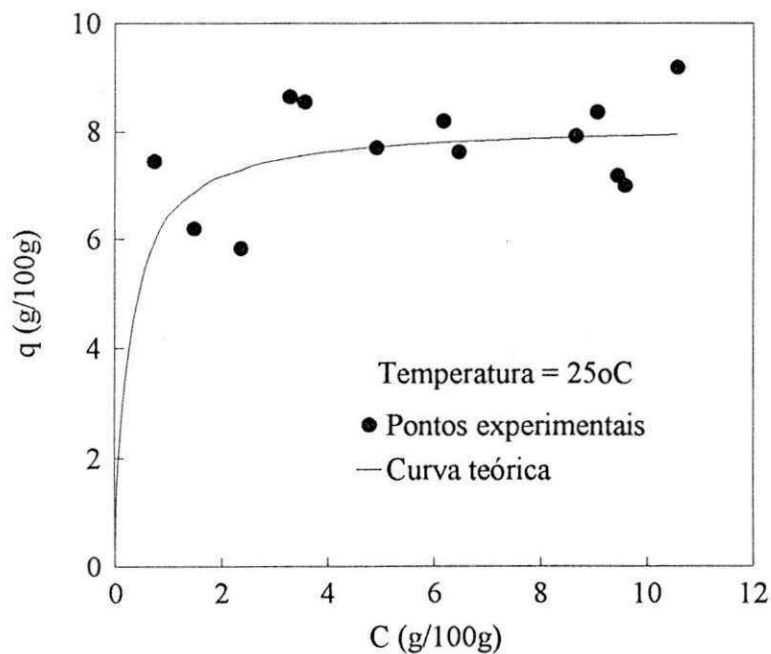


Figura 4.7 - Isotherma de equilíbrio para a adsorção do metanol no sistema metanol - tolueno em alumina LaRoche 204-4 esferica

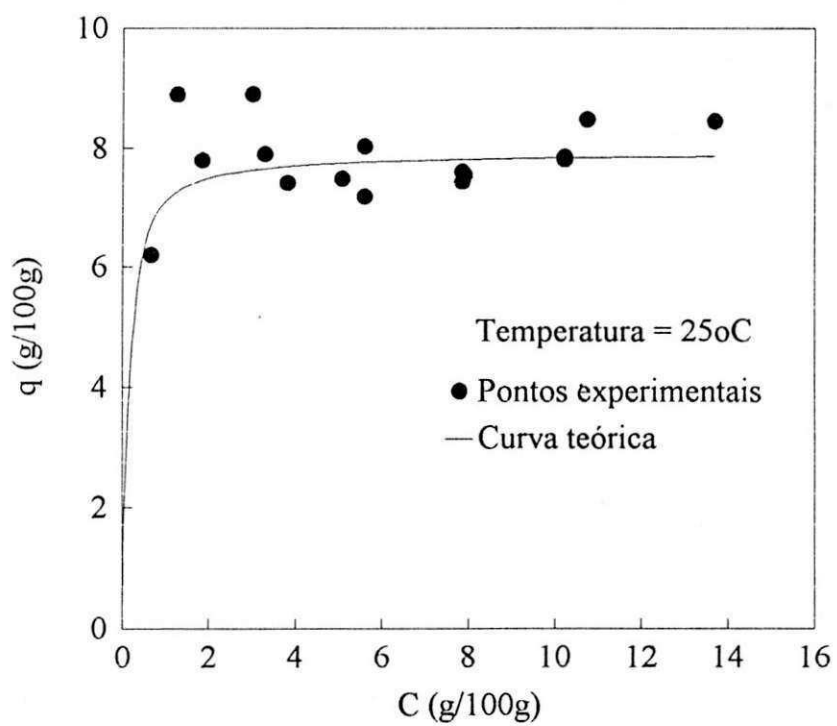


Figura 4.10 - Isoterma de equilíbrio para a adsorção do metanol no sistema metanol - tolueno em alumina Alcoa Selexsob COS esférica

4.1.2 - Comparação entre as capacidades de adsorção das aluminas La Roche, Alcoa e Zeolitas 4A à 25°C

Na Tabela 4.3 abaixo, temos os dados experimentais das capacidades de adsorção das aluminas La Roche e Alcoa como também os calculados por SILVA (1993) para zeolita na temperatura de 25°C. Observa-se na Fig. 4.11 que as capacidades de adsorção das aluminas ficaram praticamente iguais sendo um pouco maior para a Alcoa em relação aos parâmetros de Langmuir e invertendo-se os valores quando calculados na região de saturação (Tab. 4.2). Este fato é perfeitamente compreensível quando analisamos as semelhanças de suas propriedades físicas como volumes de poros e área superficial.

Com relação a zeolita 4A, vemos que sua capacidade de adsorção é praticamente o dobro da capacidade de adsorção das aluminas, provavelmente isto pode ser explicado pela maior área específica das zeolitas.

Tabela 4.3 - Comparação entre as capacidades de adsorção dos adsorventes a 25°C

Adsorventes	q_s (g/100g)	Desvio médio (%)	Área específica (m ² /g)
LaRoche	8,15	9,35	326
Alcoa	8,19	5,88	284
Zeolita 4A*	16,40	9,00	500

* (SILVA, 1993)

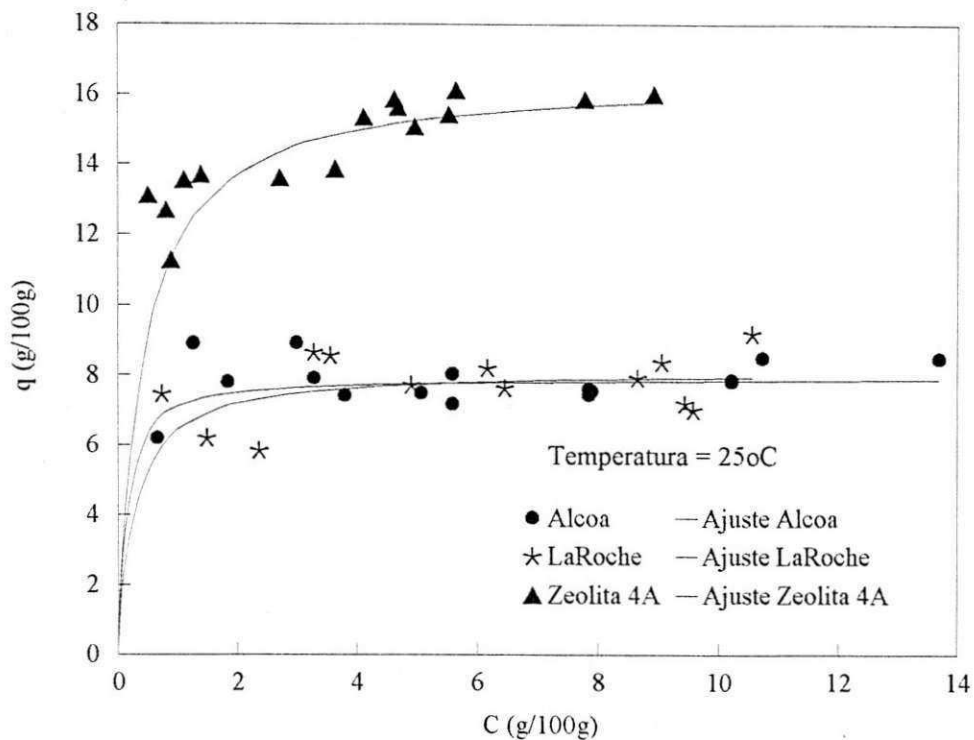


Figura 4.11 - Isoterma de equilíbrio para a adsorção do metanol no sistema metanol - tolueno (comparação)

4.1.3 - Cálculo da entalpia de adsorção

Linearizando-se a Equação 2.2 ou seja, representando o $\ln K$ em função do inverso da temperatura $1/T$, conforme Figura 4.12 calcula-se o ΔH_{ads} . No presente trabalho o valor encontrado foi de -10 kcal/mol com coeficiente de correlação de 0.99, valor coerente com os reportados para a fisissorção. SILVA, 1993 estudando a adsorção do metanol para o sistema metanol - tolueno em zeolitas 4A, encontrou um valor de -6.54 kcal/mol, fato esse que demonstra uma maior liberação de energia das aluminas na adsorção do metanol.

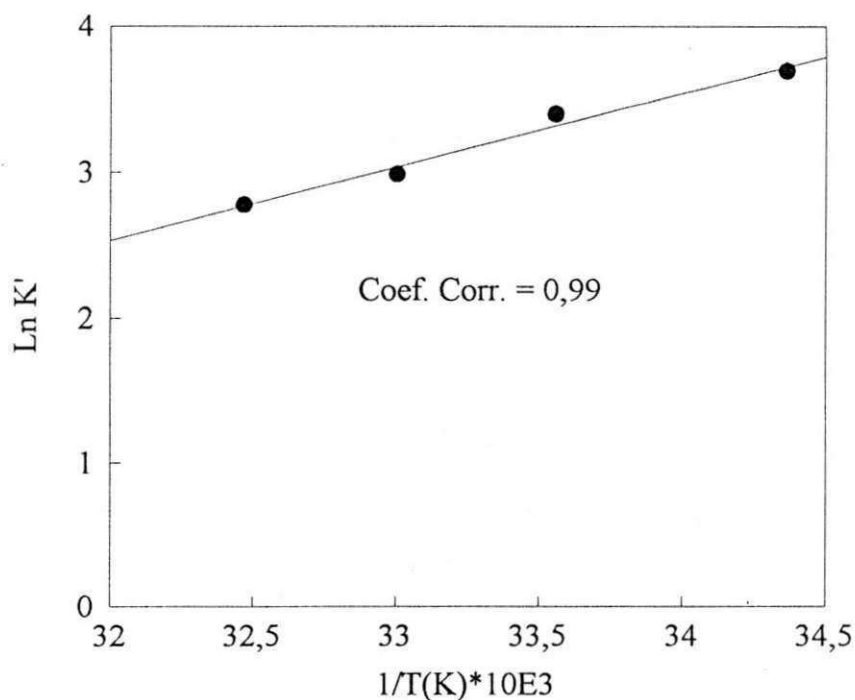


Figura 4.12 - Linearização da equação de vant Hoff para a constante de equilíbrio da adsorção do metanol no sistema metanol - tolueno em alumina La Roche 204-4 esférica

4.1.4 - Análise dos erros

Os desvios obtidos no presente trabalho estão na faixa permissível e devem-se principalmente à análise no refratômetro e a conversão destes valores para concentrações em peso, através das curvas de calibração. Observando-se a Tabela 4.4, nota-se que a dispersão média está em torno de 3.3% entre o analisado no refratômetro e o convertido para a concentração em peso em relação a solução com % peso previamente conhecido. Outro fator importante na análise dos erros é a quantidade de solução evaporada durante os experimentos; porém nas temperaturas trabalhadas a quantidade média de evaporação detectada não é tão significativa, crescendo com o aumento da temperatura, o que era de se esperar, é o que mostra a Tabela 4.5. Sendo o metanol uma substância muito mais

volátil que o tolueno, no balanço de massa para o cálculo de q , subtraía-se da massa de metanol inicial e da massa final de solução o valor da massa evaporada, admitindo-se que somente o metanol evapora da solução.

Tabela 4.4 - Desvios médios nas concentrações realizadas por refratometria para as temperaturas de calibração

Temperatura (°C)	Desvio padrão (g/100g)	Desvio médio absoluto (g/100g)	Desvio médio relativo (%)
20	0,094	0,245	2,74
24	0,087	0,198	2,12
26	0,090	0,167	3,69
27	0,132	0,345	3,98
28	0,043	0,039	4,81
29	0,060	0,054	2,04
30	0,154	0,348	3,40

Tabela 4.5 - Quantidade média de evaporação

Temperatura (°C)	Massa evaporada (g)
18	0,01
25	0,01
30	0,01
35	0,02

4.2 - Cinética de adsorção

Os dados experimentais da cinética de adsorção do sistema metanol - tolueno em aluminas ativadas, encontram-se nas tabelas do apêndice C. As corridas foram realizadas na temperatura de 30°C utilizando aluminas La Roche, com concentrações iniciais na fase líquida variando aproximadamente de 6 a 13% em peso de metanol, partindo das aluminas termicamente tratadas e submetendo-as a uma concentração do adsorbato no tempo zero, conforme metodologia descrita na seção 3.5.4 do capítulo 3.

4.2.1 - Efeito da velocidade de rotação

Para determinar a velocidade de rotação do agitador na qual o filme líquido não oferece resistência à transferência de massa, foram realizados experimentos variando a velocidade de agitação.

A rotação do agitador variou de 100 rpm a 1300 rpm. Conforme Figura 4.13. A partir de 200 rpm, observa-se que o aumento na velocidade de agitação não altera o comportamento cinético. Pode-se concluir que na faixa de 200 à 1300 rpm o efeito difusivo externo às partículas está eliminado. A partir destas observações a velocidade de rotação para os estudos experimentais da cinética de adsorção foi fixada em torno de 700 rpm. O valor escolhido é suficiente para assegurar as condições difusionais adequadas sem danificar as aluminas.

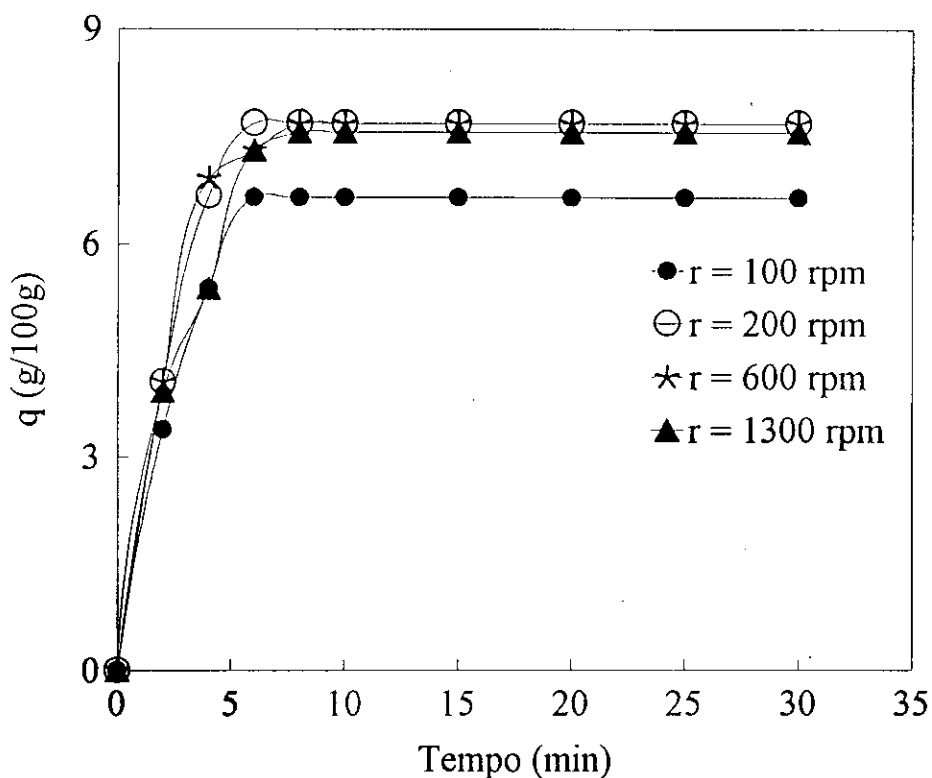


Figura 4.13 - Verificação do efeito da velocidade de rotação sobre o filme líquido externo na cinética de adsorção do metanol para os experimentos na concentração inicial de 12%

4.2.2 - Reprodutibilidade dos dados cinéticos

A confiabilidade do sistema experimental foi verificada através da reprodução de experimentos, submetidos às mesmas condições de trabalho, para cinética de adsorção à 30°C.

As figuras 4.14, 4.15, 4.16 e 4.17 apresentam cada uma duas corridas realizadas em condições semelhantes. Observa-se que representando $q(g/100g)$ em função do tempo(min), as curvas cinéticas tem boa reprodutibilidade, com desvios médios de 4.8, 3.9, 3.6 e 1.8% respectivamente. Através destes resultados pode-se afirmar que o sistema experimental fornece dados reprodutíveis dentro da faixa de erro aceitável.

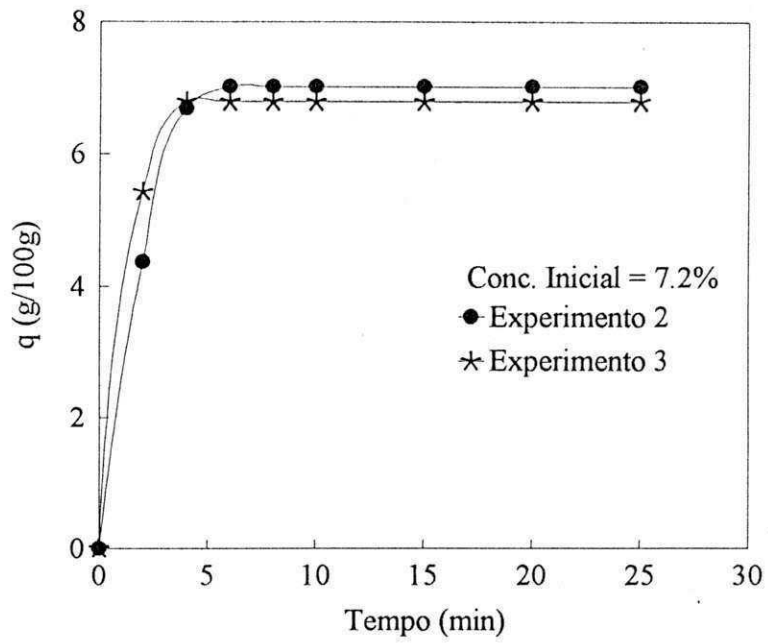


Figura 4.14 - Verificação da reprodutibilidade dos experimentos de cinética de adsorção do metanol

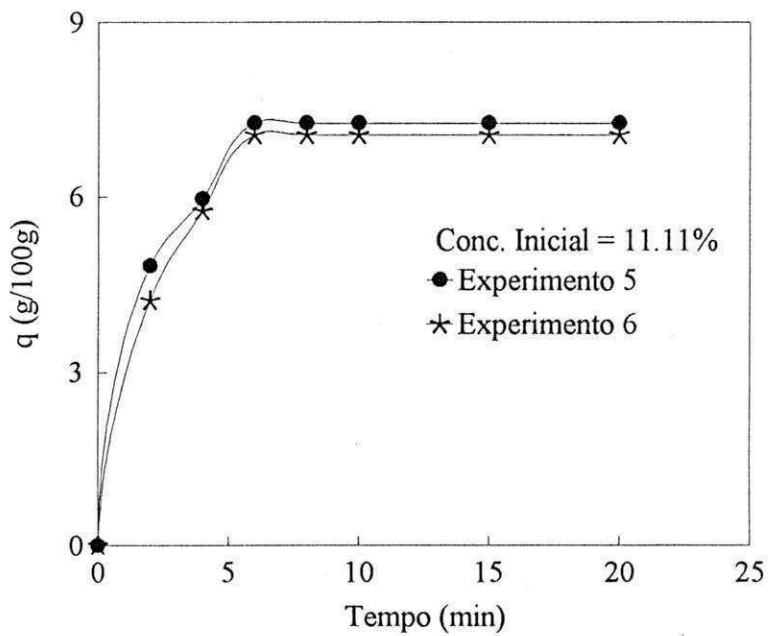


Figura 4.15 - Verificação da reprodutibilidade dos experimentos de cinética de adsorção do metanol

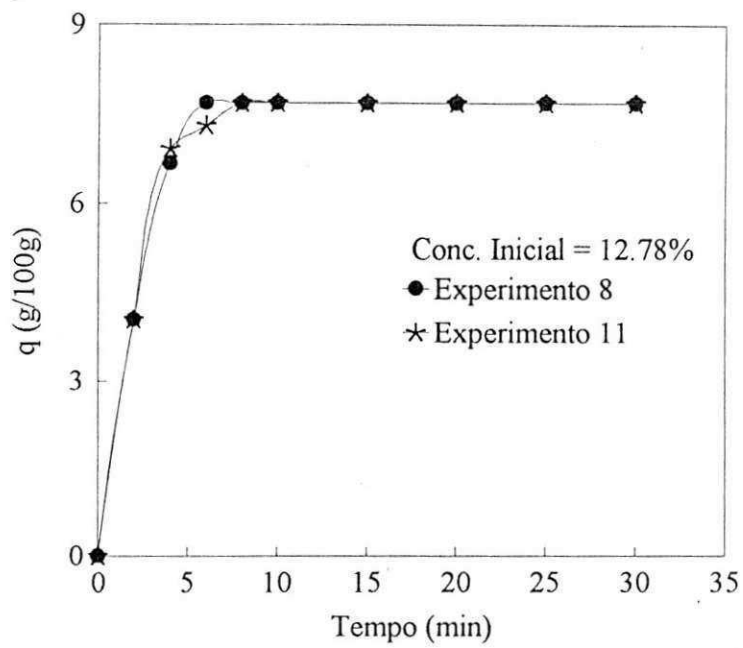


Figura 4.16 - Verificação da reprodutibilidade dos experimentos de cinética de adsorção do metanol

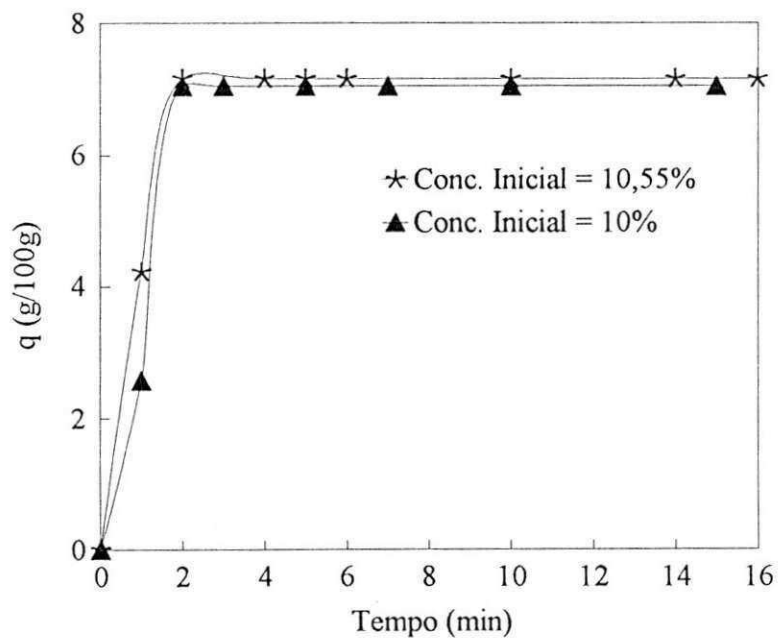


Figura 4.17 - Verificação da reprodutibilidade dos experimentos de cinética de adsorção do metanol em Aluminas La Roche em pó

4.2.3 - Efeito da concentração inicial

Observando a Figura 4.17, com as concentrações variando de 7.2% a 13.34% em peso de metanol, verifica-se uma pequena influência da concentração inicial na cinética de adsorção. Resultado também semelhante ao encontrado por SILVA (1993) ao estudar a adsorção de metanol em zeolita 4A.

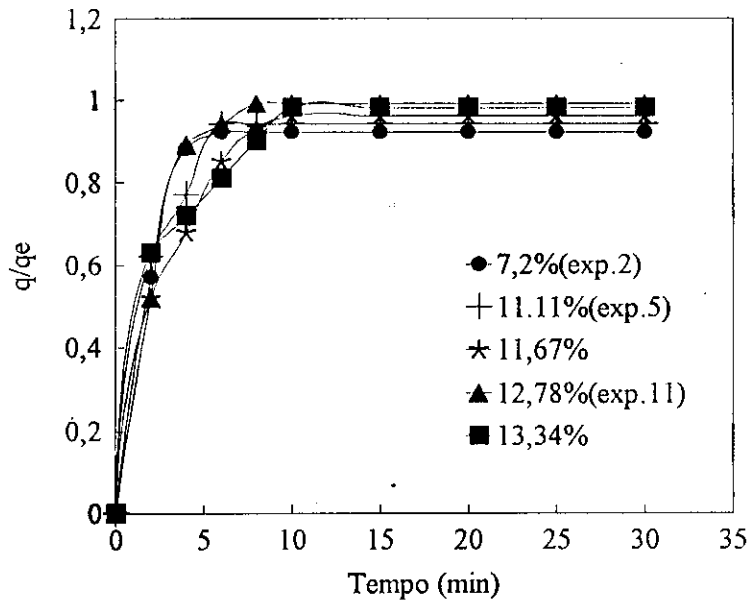


Figura 4.18 - Verificação do efeito da concentração inicial na cinética de adsorção do metanol em aluminas La Roche 204-4 esféricas

4.2.4 - Efeito do tamanho da partícula adsorvente

O efeito do tamanho da partícula adsorvente na cinética de adsorção foi também outra variável investigada neste trabalho. As corridas foram realizadas com pellets esféricos com diâmetro médio de 0.275cm e em pó com diâmetro médio de 0.04cm. Como pode ser observado na figura 4.19 e 4.20, a taxa de adsorção é dependente do tamanho da partícula nos tempos iniciais, mostrando a cinética do pó muito mais rápida que a da esfera.

Como foi visto na seção 2.8, a variação no tamanho da macropartícula constitui-se em um teste experimental direto que possibilita distinguir as

resistências controladoras, indicando que a transferência de massa é controlada pela difusão no macroporo, semelhantemente ao que foi encontrados por outros autores(PRASHER e MA).

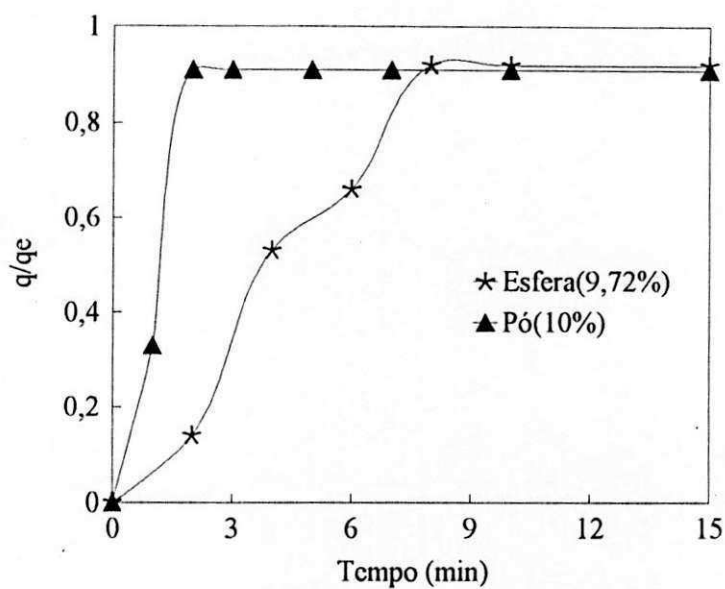


Figura 4.19 - Efeito do tamanho do adsorvente sobre a cinética de adsorção do metanol em aluminas La Roche 204-4 esféricas

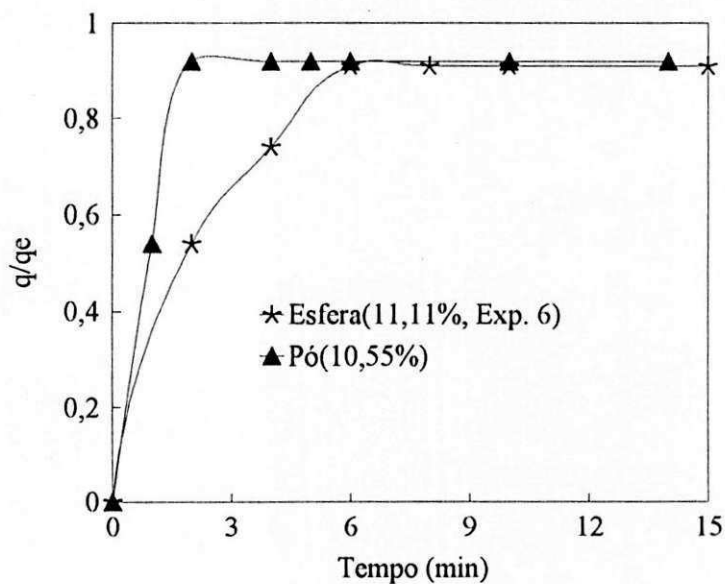


Figura 4.20 - Efeito do tamanho do adsorvente sobre a cinética de adsorção do metanol em aluminas La Roche 204-4 esféricas

4.2.5 - Modelagem dos dados cinéticos

Conforme os resultados experimentais encontrados que evidenciam o controle da difusão no macroporo, foi proposto o ajuste das curvas experimentais de cinética pelo modelo “Shrinking Core”, com coeficiente de difusão constante com o tempo.

No modelo “Shrinking Core” supõe-se que o sistema é isotérmico, durante a adsorção a concentração do adsorbato é constante na fase líquida que envolve a partícula e que o ajuste é todo ele feito na região retangular das curvas de cinéticas obtidas. Deve-se notar no presente trabalho que a condição de contorno referente à concentração constante na superfície do pellet, não é totalmente aplicável ao nossos dados pois, a uma certa variação da concentração ao longo das corridas experimentais, como também é provável um pequeno afastamento na idealidade do sistema isotérmico.

Os cálculos se basearam na linearização da equação 2.11 do capítulo 2:

$$\frac{1}{6} \frac{t}{\tau} = \frac{1}{2} - \frac{1}{3} \frac{q}{q_e} - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{q}{q_e} \right)^{2/3} \quad (2.11)$$

o parâmetro τ relaciona o coeficiente de difusão no macroporo com outras propriedades do sistema conforme definido anteriormente (equação 2.12):

$$\tau = \frac{1}{6} \frac{R_p^2 q_s}{\varepsilon_p D_p C_o} \quad (2.12)$$

onde C_o é a concentração no líquido em torno da partícula.

Havendo boa adaptação dos resultados experimentais ao modelo, o gráfico deverá dar uma reta, cuja inclinação fornece a constante de tempo difusional τ (seg^{-1}); e a partir da equação 2.12 calcula-se o coeficiente de difusão (D_p).

Para ilustrar melhor o ajuste do modelo, nas Figuras 4.21 a 4.32 pode-se visualizar os resultados experimentais e as retas obtidas com seus respectivos coeficientes de correlação. Pode-se observar que os pontos experimentais apresentam razoável concordância com a reta obtida.

Os valores da constante de tempo(τ), dos coeficientes de difusão, da tortuosidade(ξ) e do coeficiente de correlação para cada experimento são apresentados na tabela 4.6, os cálculos se basearam nas fórmulas apresentadas no capítulo 2. O valor da porosidade utilizada foi 0.51 e os cálculos para sua obtenção estão apresentados no Apêndice D.

Notamos que apesar do modelo “Shrinking Core” ser utilizado nas situações em que a concentração na fase líquida que rodeia a partícula é constante, o ajuste aos nossos dados experimentais foram aceitáveis com coeficiente de correlação médio em torno de 0.96, mostrando uma razoável adaptação dentro da faixa de erro experimental. Observa-se na tabela 4.6 que a média de variação da concentração na fase líquida entre o início e o fim do experimento foi de 2.22g/100g, com um valor máximo de $\Delta C = 3.23\text{g}/100\text{g}$. Para os cálculos foi utilizada a concentração inicial.

Para verificar a sensibilidade a esta variação, em alguns experimentos foi utilizado o valor médio entre a concentração inicial(C_i) e a concentração final(C_f). Os resultados se encontram na tabela 4.7. Dos valores obtidos para o coeficiente de difusão(D_p) da tabela 4.7, se comparados com os calculados com a concentração inicial(tabela 4.6), pode ser concluído que para uma variação da concentração de até 3.23g/100g entre o valor inicial e final, a variação no coeficiente de difusão calculado com a concentração inicial e com a média apresentou um desvio máximo de 13%. Portanto, nas condições aqui utilizadas a sensibilidade a essa variação não é significativa e a aproximação de $C_o \cong C_i \cong$ constante é satisfatória.

Observa-se ainda pela tabela 4.6, que o valor de D_p é praticamente independente da concentração, com coeficiente de difusão médio em torno de $0.644\text{E}-05 \text{ cm}^2/\text{seg}$.

O valor do coeficiente de difusão molecular calculado utilizando a equação de Wilke & Chang está no Apêndice D. O valor obtido foi na ordem de $3.08E-05 \text{ cm}^2/\text{seg}$, é cerca de 5 vezes maior que a difusividade efetiva no macroporo, evidenciando também a aceitabilidade do modelo.

Comparando com coeficientes de difusão calculados por outros autores que utilizaram aluminas ativadas é na mesma ordem obtido pelo modelo. Um exemplo é dado por PRASHER e MA (1977), que calcularam a difusão para diversas substâncias em aluminas, encontrando um valores que variaram entre $0.2E-05$ a $2.0E-05 \text{ cm}^2/\text{seg}$, compatíveis com os obtidos neste trabalho.

Analisando os resultados obtidos com a cinética do pó, percebemos o que o coeficiente de difusão efetivo resulta em torno de 14 vezes menor que o médio obtido. Isto pode ser explicado por diversos fatores como possíveis efeitos térmicos relacionados com a dissipação de calor ao longo das corridas experimentais, já que a cinética do pó é muito mais influenciada pela temperatura do que a cinética dos pellets, como também á possível existência de outro mecanismo envolvido no caso do pó(resistência a transferência de massa no microporo), que pode também estar influenciando nos resultados. Outro fator importante que pode explicar a discrepância nos resultados do pó, é o fato de se ter poucos pontos para se fazer a modelagem por causa da rápida cinética e com isso se obtém erros maiores, sendo confirmado pelo coeficiente de correlação que foi o mais baixo obtido.

Outra variável investigada foi o fator de tortuosidade, calculada mediante a equação 2.14, para se ter uma noção da tortuosidade dos poros. Como foi dito no capítulo 2 a tortuosidade é relevante quando a dimensão dos poros do adsorvente é bem maior em relação a molécula que vai se adsorver; o que é o caso das aluminas pois sua dimensão de poros é bem maior que a do metanol; os valores encontrados estão coerentes com os esperados já que a literatura cita valores de 1 a 5 como os mais frequentes(PRASHER e MA, 1977).

Tabela 4.6 - Coeficientes de difusão obtidos pelo modelo “Shrinking Core”.

Experimento	C_i (%)	C_f (%)	τ (seg ⁻¹)	D_p (cm ² /seg.)	ξ	r
1	6.38	5.15	9.09	0.713E-05	2.203	0.990
2	7.2	6.04	7.69	0.783E-05	2.006	0.941
4	9.72	7.77	8.33	0.543E-05	2.893	0.910
5	11.11	8.99	5.88	0.687E-05	2.286	0.990
6	11.11	9.05	6.25	0.629E-05	2.497	0.990
7	11.67	8.49	7.69	0.515E-05	3.050	0.995
8	12.78	9.55	5.00	0.744E-05	2.111	0.963
10	12.78	9.61	5.56	0.659E-05	2.384	0.972
11	12.78	9.55	5.26	0.706E-05	2.225	0.984
12	13.34	10.27	7.69	0.461E-05	3.407	0.980
*13	10	8.6	2.00	4.42E-07	34.00	0.897
*14	10.55	9.61	2.08	4.44E-07	33.00	0.952

* corridas realizadas utilizando a alumina em pó.

$D_{p\text{médio}} = 0.644\text{E-}05$ cm²/seg. (para os experimentos de 1 a 12)

Tabela 4.7 - Coeficientes de difusão obtidos pelo modelo “Shrinking Core”, utilizando a variação entre C_i e C_f

Experimento	C_i (%)	C_f (%)	τ (seg ⁻¹)	D_p (cm ² /seg.)	ξ	r
1	6.38	5.15	9.09	0.788E-05	2.00	0.990
6	11.11	9.05	7.69	0.693E-05	2.267	0.941
7	11.67	8.49	8.33	0.596E-05	2.636	0.910
12	13.34	10.27	7.69	0.521E-05	3.015	0.990

$D_{p\text{médio}} = 0.650\text{E-}05$ cm²/seg.

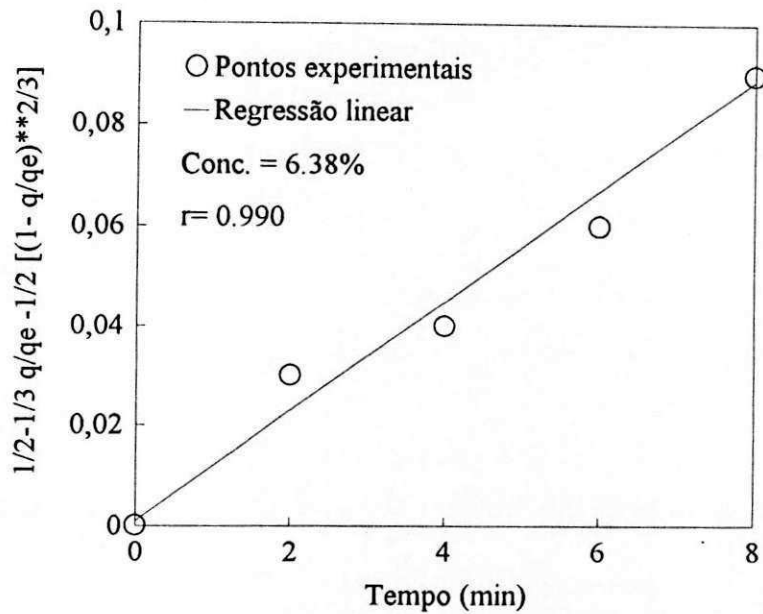


Figura 4.21 - Modelagem dos dados cineticos da adsorção do metanol em aluminas La Roche 204-4 esfericas aplicando o modelo "Shrinking Core "

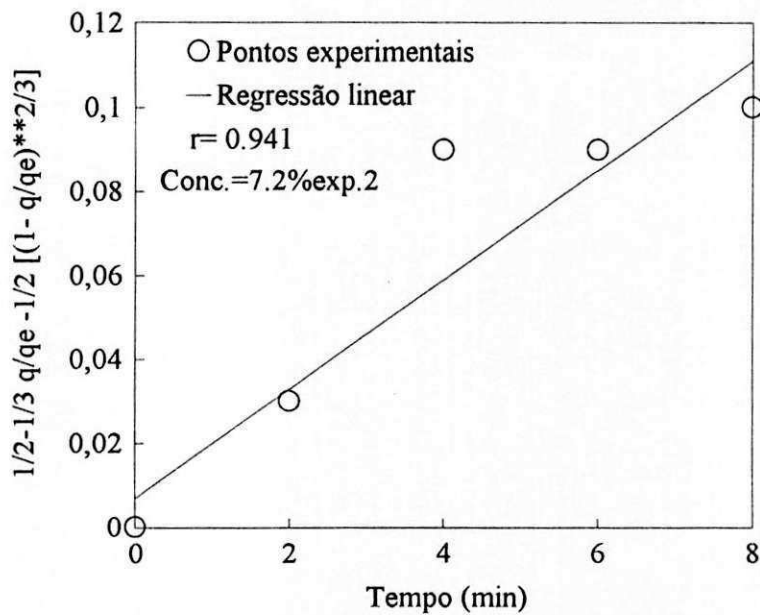


Figura 4.22 - Modelagem dos dados cineticos da adsorção do metanol em aluminas La Roche 204-4 esfericas aplicando o modelo "Shrinking Core "

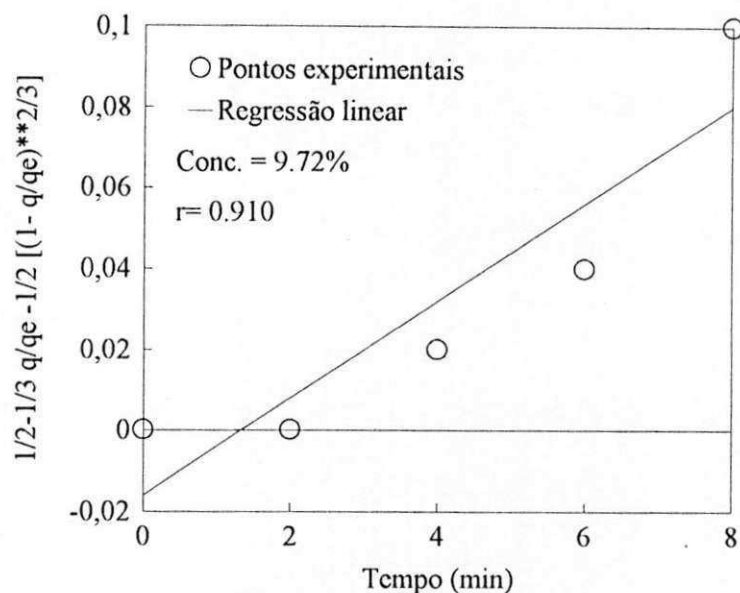


Figura 4.23 - Modelagem dos dados cineticos da adsorção do metanol em aluminas La Roche 204-4 esfericas aplicando o modelo "Shrinking Core "

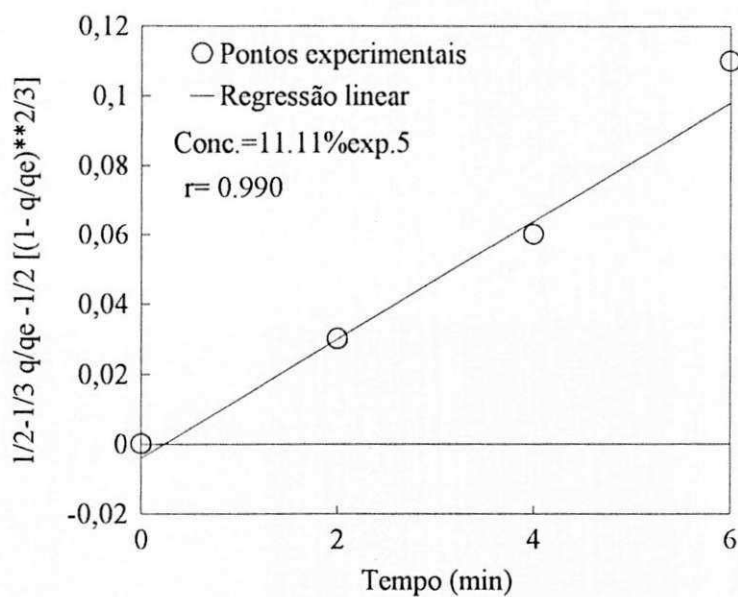


Figura 4.24 - Modelagem dos dados cineticos da adsorção do metanol em aluminas La Roche 204-4 esfericas aplicando o modelo "Shrinking Core "

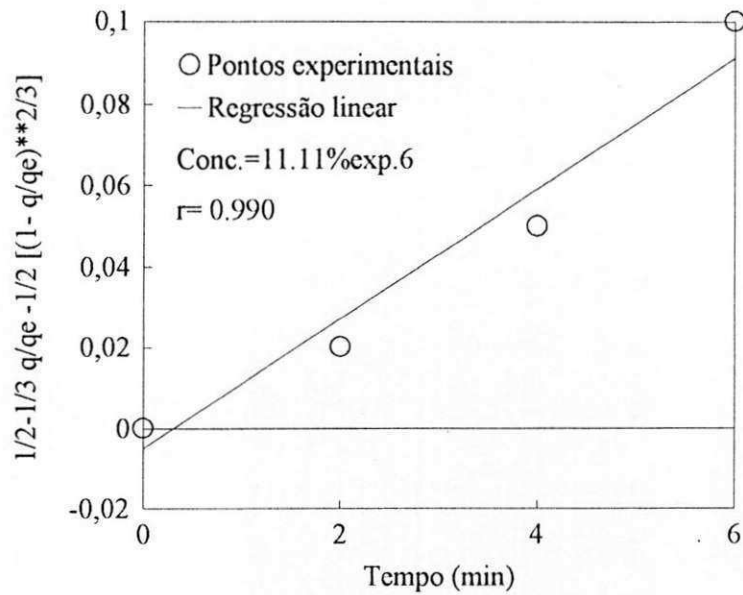


Figura 4.25 - Modelagem dos dados cineticos da adsorção do metanol em aluminas La Roche 204-4 esfericas aplicando o modelo "Shrinking Core "

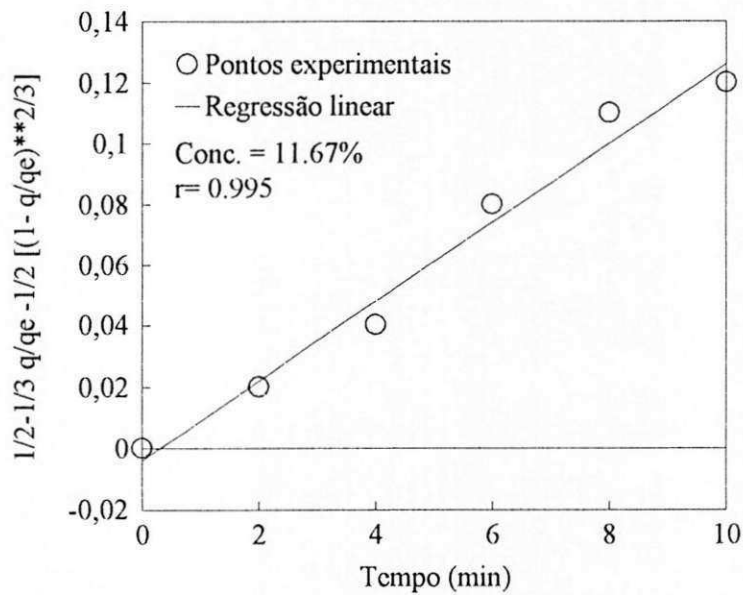


Figura 4.26 - Modelagem dos dados cineticos da adsorção do metanol em aluminas La Roche 204-4 esfericas aplicando o modelo "Shrinking Core "

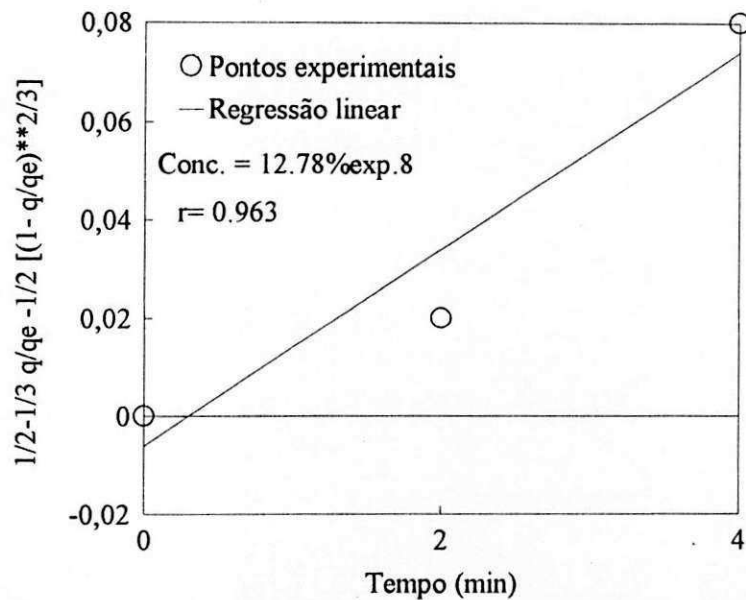


Figura 4.27 - Modelagem dos dados cineticos da adsorção do metanol em aluminas La Roche 204-4 esfericas aplicando o modelo "Shrinking Core "

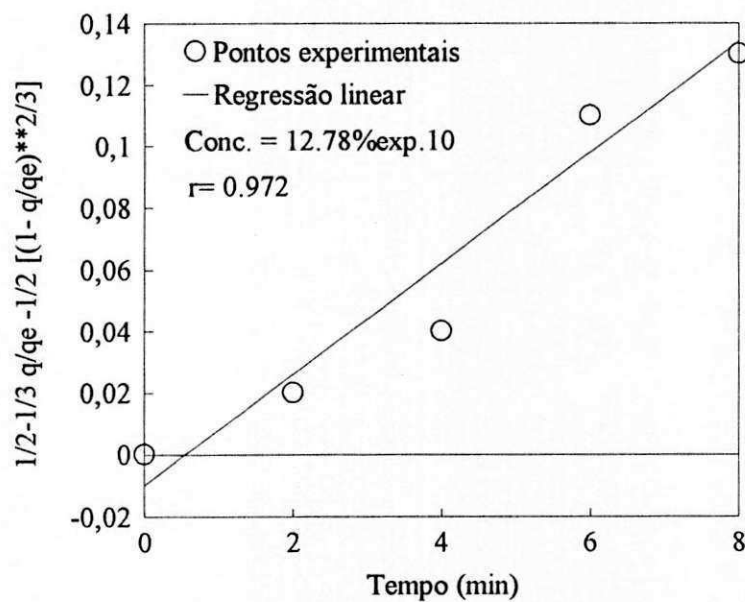


Figura 4.28 - Modelagem dos dados cineticos da adsorção do metanol em aluminas La Roche 204-4 esfericas aplicando o modelo "Shrinking Core "

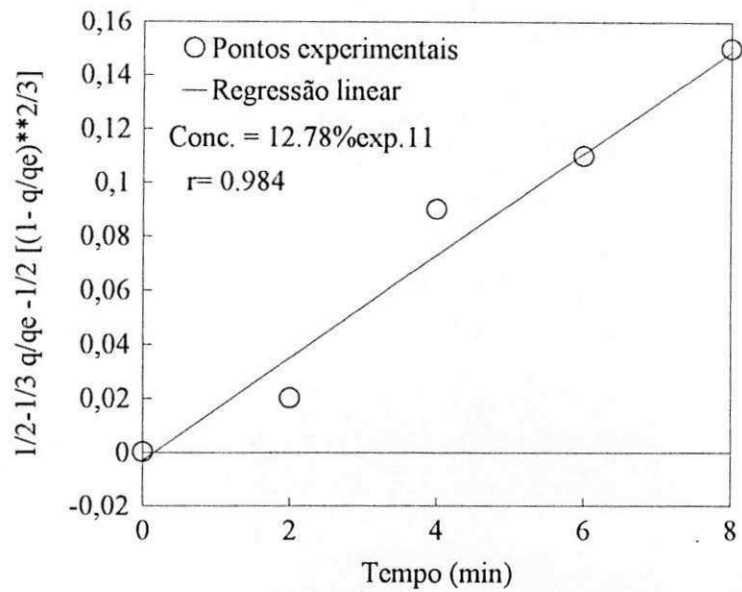


Figura 4.29 - Modelagem dos dados cineticos da adsorção do metanol em aluminas La Roche 204-4 esfericas aplicando o modelo "Shrinking Core "

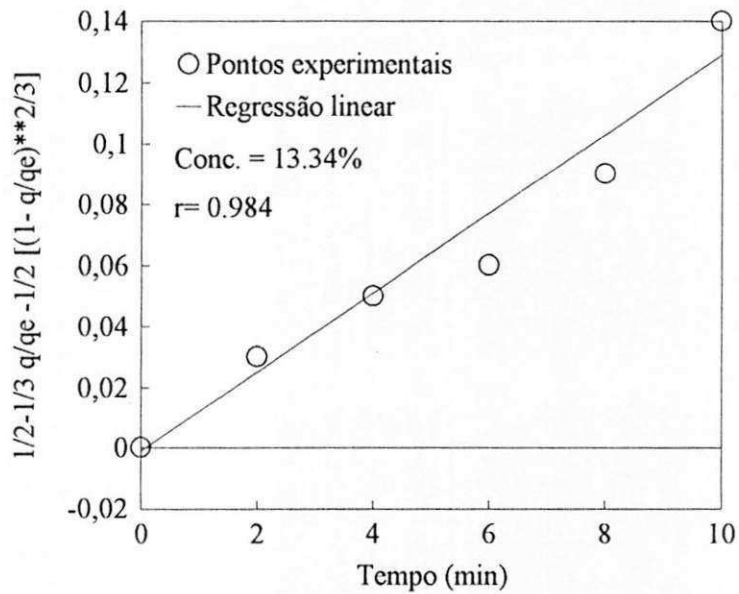


Figura 4.30 - Modelagem dos dados cineticos da adsorção do metanol em aluminas La Roche 204-4 csfericas aplicando o modelo "Shrinking Core "

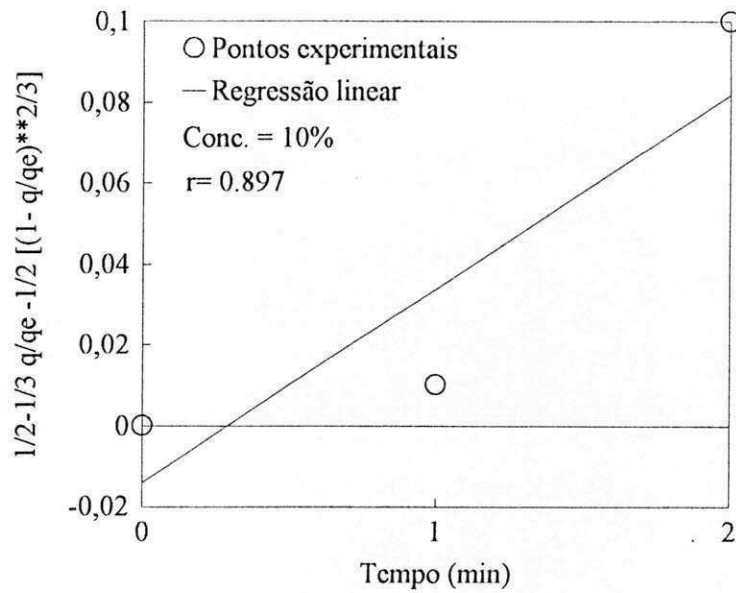


Figura 4.31 - Modelagem dos dados cineticos da adsorção do metanol em aluminas La Roche 204-4 esfericas em pó aplicando o modelo "Shrinking Core "

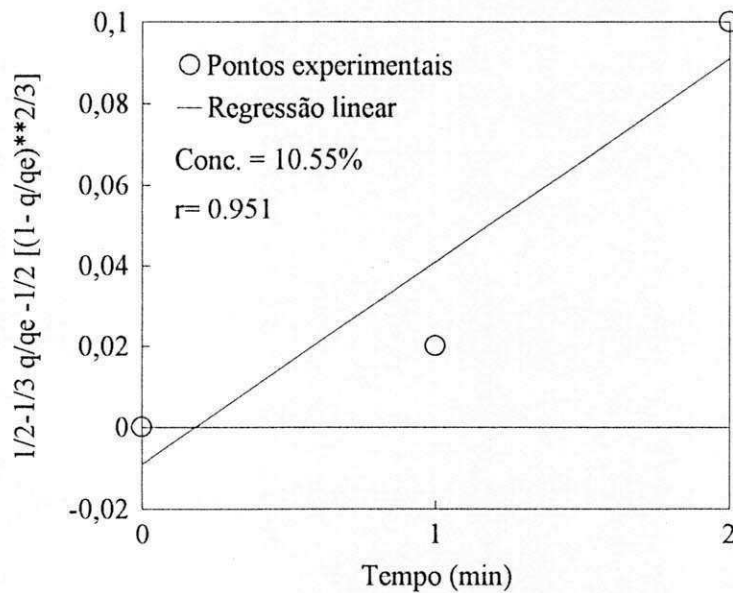


Figura 4.32 - Modelagem dos dados cineticos da adsorção do metanol em aluminas La Roche 204-4 esfericas em pó aplicando o modelo "Shrinking Core "

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Com relação aos resultados experimentais do equilíbrio pode-se concluir que:

- O modelo da isoterma de Langmuir ajusta-se bem aos resultados experimentais, com desvios médios inferiores a 10%.
- As capacidades máximas de adsorção das aluminas La Roche e Alcoa (q_s) são praticamente iguais, em torno de 8 g/100g, inferiores a capacidade máxima de adsorção da zeolita, em torno de 16 g/100g.
- Verificou-se um pequeno decréscimo do q_s em relação às temperaturas estudadas (18 a 35°C).
- Os valores de K diminuiram com o incremento das temperaturas, mostrando uma relação consistente da constante de equilíbrio (K) com a temperatura, obedecendo assim à equação de vant Hoff.
- O valor da entalpia de adsorção (ΔH_{ads}) calculado: -10 kcal/mol é compatível com os dados encontrados na literatura para fisissorção.

Com relação aos resultados experimentais da cinética de adsorção pode-se concluir que:

- Houve uma boa reprodutibilidade dos dados experimentais, com desvio médio em torno de 3.53%.
- A cinética de transferência de massa do sistema varia pouco com a concentração, tendo um pequeno incremento da velocidade de adsorção com o aumento da concentração.
- Na cinética de adsorção foi verificado que o processo é bastante rápido, atingido a saturação em torno de 6 minutos.

- O tamanho do pellet, para o sistema estudado, afeta a cinética de adsorção, evidenciando ser o mecanismo controlador a difusão no macroporo.

Com relação aos resultados experimentais da modelagem pode-se concluir que:

- O modelo “Shrinking Core” proposto para o cálculo dos coeficientes de difusão ajusta razoavelmente bem os dados experimentais.

- O coeficiente de difusão médio calculado para a temperatura de 30°C é em torno de $0.644E-05 \text{ cm}^2/\text{seg}$.

- O coeficiente de difusão calculado é na mesma ordem de grandeza que o calculado por outros autores, com modelos diferentes.

Com relação a comparação dos resultados experimentais da adsorção do metanol em aluminas com as zeolitas 4A pode-se concluir que:

- A capacidade de adsorção das aluminas é aproximadamente a metade da capacidade de adsorção das zeolitas 4A.

- A cinética de adsorção das alumina La Roche é mais rápida que a cinética de adsorção das zeolitas 4A, atingido a saturação em torno de 6 minutos enquanto que as zeolitas é em torno de 8 minutos.

- A entalpia de adsorção da alumina La Roche é de -10 kcal/mol enquanto que a da zeolita 4A é de -6.54 kcal/mol .

CAPÍTULO 6

SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS

Com o objetivo de dar continuidade aos trabalhos, sugerimos as seguintes etapas:

1 - Utilização de um refratômetro digital mais sensível, para a análise das soluções.

2 - Com relação aos estudos de equilíbrio, realizar experimentos a concentrações mais baixas em outras faixas de temperatura, principalmente em temperaturas mais baixas que a utilizada neste trabalho para confirmação dos resultados obtidos.

3 - Para o estudo da cinética, realizar experimentos a diversas temperaturas para verificar sua influência na velocidade de adsorção, utilizando tempos de coleta de amostra menores do que foi utilizado neste trabalho.

4 - Utilizar aluminas com diferentes diâmetros em outros solventes no estudo da cinética de adsorção para confirmar o mecanismo controlador da difusão.

5 - Estudar o efeito da temperatura no cálculo do coeficiente de difusão.

6 - Quanto à modelagem dos dados cinéticos, utilizar um modelo mais complexo, que envolva outros mecanismos de transferência de massa, levando em conta o efeito da concentração inicial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AEROV, M. E.; VOSTRIKOVA, V. N.; GUROVICH, R. E.; Retification
Drying of Hydrocarbons. *Khim. Prom.* 1996, 42(4), 198.
- BEZERRA, H. F.; Coeficiente de Difusão na Adsorção de Metanol em
Zeólitas. Dissertação de Mestrado, Coordenação de Pós- Graduação
em Engenharia Química - UFPB, Campina Grande - PB, 1992.
- CARDOSO, D.; Introdução à Catálise Heterogênea; São Carlos; Gráfica
UFSCar, São Paulo, 1987.
- Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais - CCDM,
UFSCar/ UNESP, São Carlos, 1997.
- CHANTONG, A. and MASSOTH, F.E.; Restrictive Diffusion in
Aluminas; Department of Fuels Engineering University of Utah;
AIChE Journal, Vol. 29, Nº 05, setembro 1983.
- CLAY, H. A.; Purification and Drying of Liquids. U. S. Patent 2994, 644,
Aug 1, 1961.
- COSTA, Carlos A.V.; A Adsorção na Indústria; Dept. Engenharia
Química; Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto -
Portugal, 1993.
- COULSON, J.M. & RICHARDSON, J.F.; Tecnologia Química, Vol. III,
2ª Edição - Fundação Calouste Gulbenkian - Lisboa - Portugal, 1982.
- DERR, R. B.; WILLMORE, C. B.; Dehydration of organic Liquids with
Activated Alumina. *Ind. Eng. Chem.* 1993, 31, 866.

FIGUEIREDO, J.L., Adsorção em Sólidos Porosos. CYTED, Laboratório de Catálise e Materiais, Faculdade de Engenharia, 4099 Porto Codex, Portugal, 1995.

FOUST, A.S., WENZEL, L.A., CLUMP, C.W., MAUS, L. & ANDERSEN, L.B., Princípios das Operações Unitárias. Editora Guanabara Dois S. A., 2ª edição, Rio de Janeiro - RJ, 1982.

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

GOMIDE, R., Operações Unitárias., Vol. IV, Edição do Autor, São Paulo, 1980.

HILLEN, P. (Valero Refining Co.), CLEMMONS, J. (Jacobs Eng.) & NAGJI, M. (Union Carbide Corp.); New Processes to Recover Methanol and Oxygenates from Valero MTBE Unit., AIChE Journal, 1987, Spring Natl. Meet. (Houston 3/29-4/2/87) Prep. 15p.

JOSHI, S. and FAIR, J.R., Adsorptive Drying of Hydrocarbon Liquids; Department of Chemical Engineering, the University of Texas at Austin; Ind. Eng. Chem. Res., 177-185; Austin, Texas, EUA, 1991.

JOSHI, S. and FAIR, J.R., Adsorptive Drying of Tolueno, Ind. Chem. Res., 1988, 27, 2078.

LEE, A.K.K. & ADANANAL Jarallah; MTBE - Production Technologies and Economics, Vol. 18, Nº 09, Chemical Economy and Engineering Review, september, 1986.

- LIER, V.W.C. and NORIT, N.V., The Use of Granular Activated Carbon for potable Water Treatment as an Example of Liquid Phase Applications of Activated Carbon. Research & Development, 1985.
- McKAY, G.; McKEE, S. and WALTERS, H. R. J.; Solid - Liquid Adsorption Based on External Mass Transfer, Macropore and Micropore Diffusion, Chemical Engineering Science, Vol. 42 nº 5, 1145-1151, 1986.
- LIMA, V.E.; Estudos de Equilíbrio e Cinética de Adsorção de Aromáticos em Zeolitos 4a, utilizando o Método Gravimétrico. Dissertação de Mestrado, Coordenação de Pós- Graduação em Engenharia Química - UFPB, Campina Grande - PB, 1996.
- MENDES, C. I.; Adsorção de Metanol em Zeolitas 4a em Célula Diferencial. Dissertação de Mestrado, Coordenação de Pós- Graduação em Engenharia Química - UFPB, Campina Grande - PB, 1996.
- PERRY, R. H. & CHILTON, C. H.; Manual de Engenharia Química, 6^a ed., Guanabara Dois S/A, Rio de Janeiro, 1993.
- PRASHER, B. D. and Y. H. Ma; Liquid Diffusion in Microporous Alumina Pellets, AIChE Journal, 23, 303-311, 1977.
- RAMOS, R. L. and GEANKOPLIS, C. J.; Model Simulation and Analysis of Surface Diffusion of Liquids in Porous Solids, Chemical Engineering Science 799-807, 1984.
- RUTHVEN, D.M., Principles of Adsorption and Adsorption Processes. John Wiley & Sons, New York, 1984.

- RUTHVEN, D.M., Zeolites as Selective Adsorbents, Univ. of New Brunswick, Fredericton, N.B., Canada; Chemical Engineering Progress, 1990.
- SEO, G. and F. E. MASSOTH; Effect of Pressure and Temperature on Restrictive Diffusion of Solutes in Aluminas, AIChE Journal, 31, 494-496, 1985.
- SHEREVE, R.N. & BRINK Jr., J.A., Indústrias de Processos Químicos. Editora Guanabara Dois S.A., 4ª edição, 1980.
- SILVA, F.L.H.; Estudos de Equilíbrio e da Cinética de Adsorção de Metanol - Tolueno em Zeolitas 4a. Dissertação de Mestrado, Coordenação de Pós- Graduação em Engenharia Química - UFPB, Campina Grande - PB, 1993.
- TERNAN, M.; The Diffusion of Liquids in Pores, The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 65, 244-249, 1987.
- UCC [(Union Carbide Corp.)], Licenses Methanol, Oxygenate Sieve Method; Eur. Chem. News 46 # 1218:22 (3/24/86).
- WILKE, C. R. and CHANG, P.; Correlations of Diffusion Coefficients in Dilute Solutions, AIChE Journal, Vol. 1, nº 2, 264-270, 1955.

APÊNDICE A

CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA O REFRAATÔMETRO

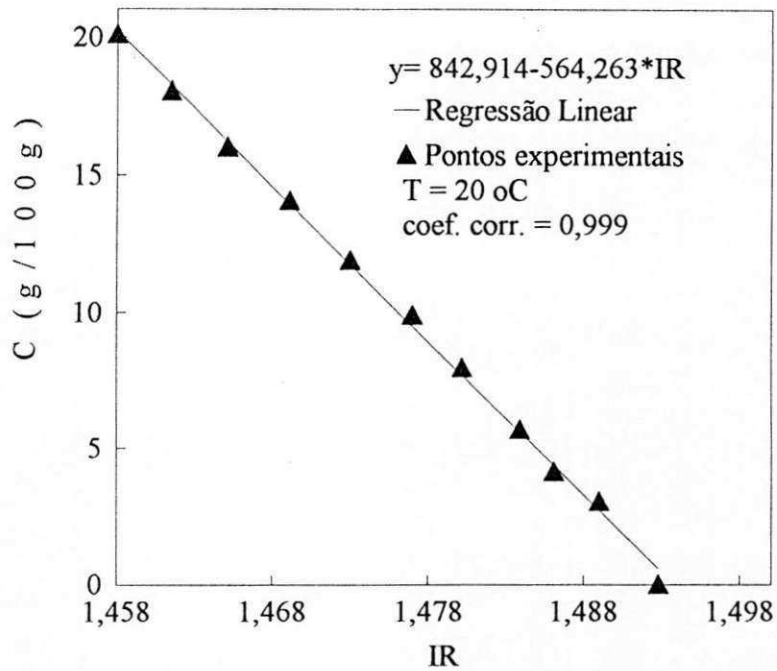


Figura A.1 - Curva de calibração do refratômetro para soluções de metanol em tolueno

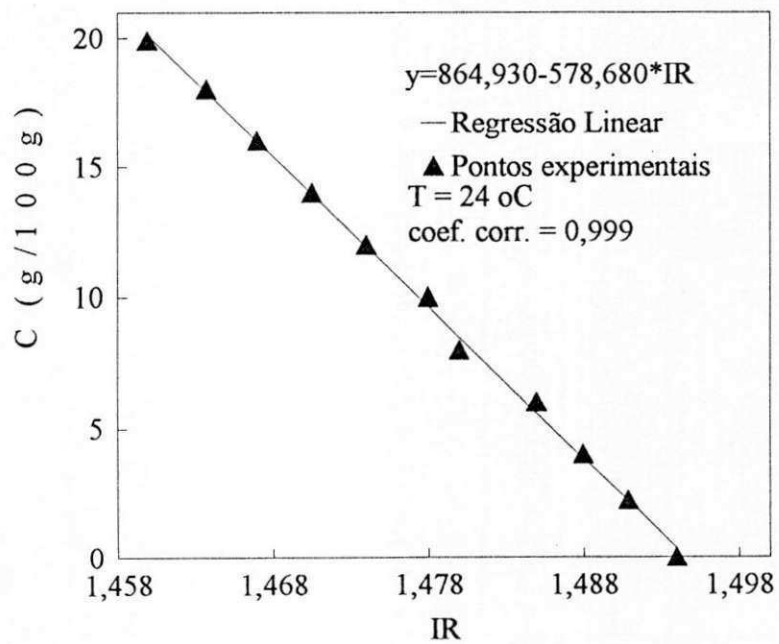


Figura A.2 - Curva de calibração do refratômetro para soluções de metanol em tolueno

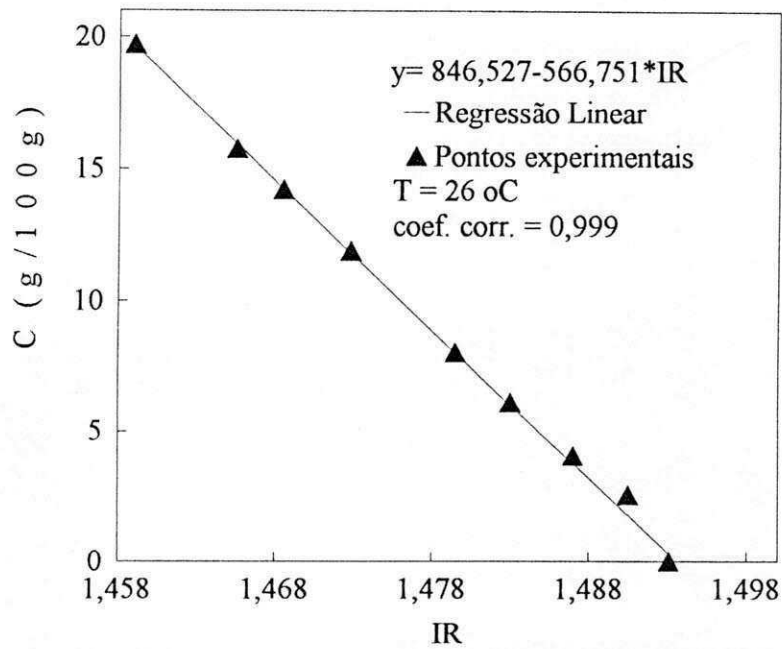


Figura A.3 - Curva de calibração do refratômetro para soluções de metanol em tolueno

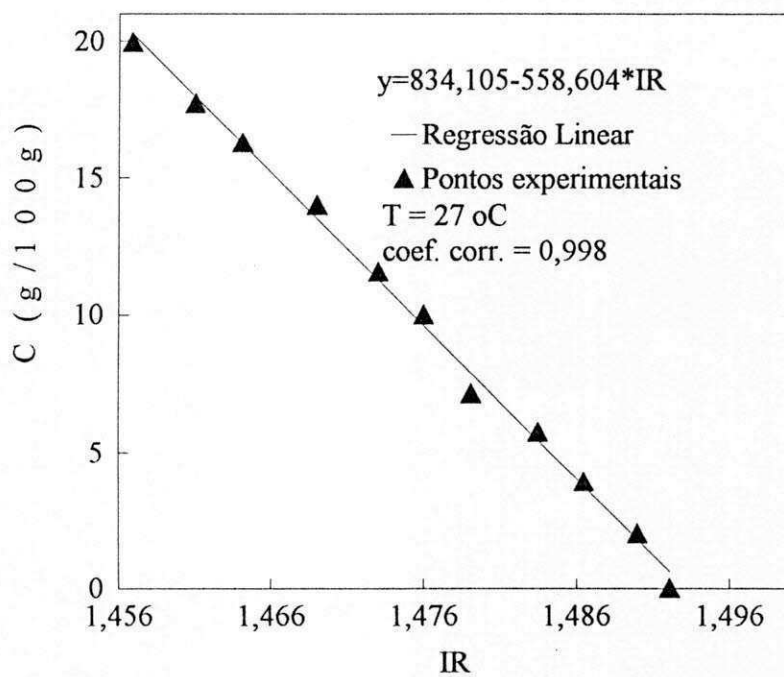


Figura A.4 - Curva de calibração do refratômetro para soluções de metanol em tolueno

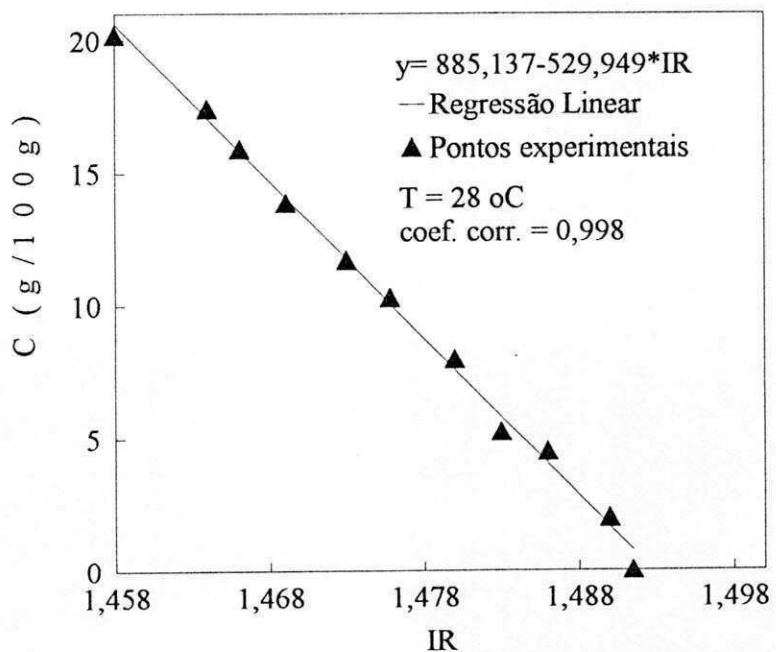


Figura A.5 - Curva de calibração do refratômetro para soluções de metanol em tolueno

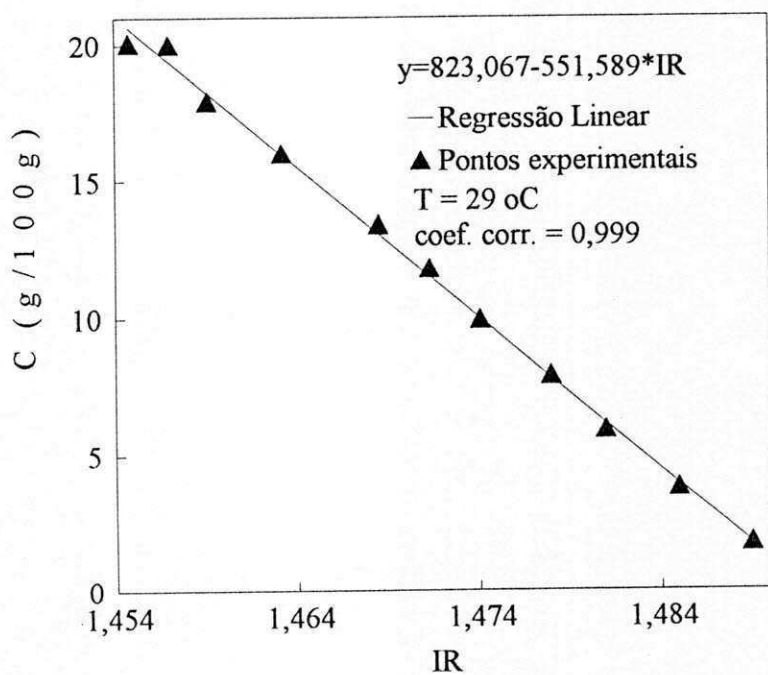


Figura A.6 - Curva de calibração do refratômetro para soluções de metanol em tolueno

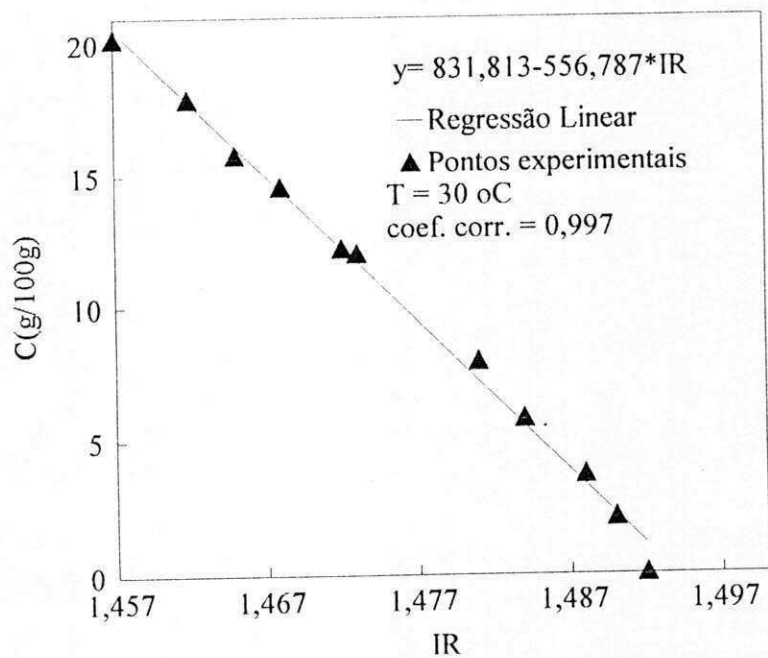


Figura A.7 - Curva de calibração do refratômetro para soluções de metanol em tolueno

APÊNDICE B

DADOS EXPERIMENTAIS DE EQUILÍBRIO

Tabela B1 - Dados experimentais da isoterma de equilíbrio do sistema metanol - tolueno em aluminas LaRoche 204-4 esféricas à 18°C

C (g/100g)	g (g/100g)	Alumina/Metanol (g/g)
0,85	9,28	5,2
1,54	9,56	2,4
1,62	9,32	6,1
1,79	9,21	8,2
1,83	9,36	4,0
2,52	9,13	2,0
2,70	9,23	3,0
3,85	8,30	4,0
3,85	9,44	3,2
4,34	8,77	4,0
4,72	7,83	3,0
4,72	8,77	4,0
5,01	9,00	4,0
5,30	9,23	4,0
5,59	7,24	5,0
5,59	7,69	2,9
5,59	8,80	4,0
5,71	9,11	5,0
6,23	8,18	3,0
6,46	8,74	5,1
7,04	8,69	5,1
7,33	7,66	2,7
8,48	9,35	2,4
9,35	7,15	2,4
9,76	8,05	3,2
10,97	9,31	3,2
12,25	8,41	2,4
12,27	8,99	2,6
14,33	9,10	2,2
14,85	9,23	2,0
15,43	9,35	1,9

Tabela B2 - Dados experimentais da isoterma de equilíbrio do sistema metanol - tolueno em aluminas LaRoche 204-4 esféricas à 25°C

C (g/100g)	g (g/100g)	Alumina/Metanol (g/g)
0,73	7,45	3,0
1,48	6,19	3,9
2,36	5,83	3,0
3,28	8,63	4,0
3,56	8,54	4,9
4,91	7,70	3,0
6,17	8,18	4,0
6,46	7,62	5,0
8,66	7,91	2,0
9,06	8,35	2,8
9,44	7,18	2,5
9,58	7,00	4,0

Tabela B3 - Dados experimentais da isoterma de equilíbrio do sistema metanol - tolueno em aluminas LaRoche 204-4 esféricas à 30°C

C (g/100g)	g (g/100g)	Alumina/Metanol (g/g)
0,65	4,51	5,1
0,67	6,26	5,0
0,96	5,05	5,0
1,13	8,01	5,0
1,27	5,70	5,1
1,44	6,52	7,0
3,20	7,49	4,0
3,28	7,70	5,0
4,34	7,13	3,0
4,39	7,56	6,1
5,47	7,70	5,1
8,48	7,12	3,0
10,22	7,50	3,1
11,38	7,30	2,8
12,53	8,00	2,7
13,40	8,50	2,0
13,69	8,00	2,1

Tabela B4 - Dados experimentais da isoterma de equilíbrio a altas concentrações do sistema metanol - tolueno em aluminas La Roche 204-4 esféricas à 30°C

C (g/100g)	g (g/100g)	Alumina/Metanol (g/g)
21,63	7,2	2,4
26,73	7,39	2
31,54	7,43	2
34,38	7,29	3
41,75	6,98	1,8

Tabela B5 - Dados experimentais da isoterma de equilíbrio do sistema metanol - tolueno em aluminas LaRoche 204-4 esféricas à 35°C

C (g/100g)	g (g/100g)	Alumina/Metanol (g/g)
0,66	3,00	4,3
0,67	3,51	4,7
0,96	6,49	5,2
1,51	6,57	3,0
2,07	7,56	3,5
3,21	7,06	3,1
3,77	7,29	3,0
4,49	7,73	3,0
4,62	7,65	4,0
5,42	7,49	4,7
5,47	7,20	3,0
6,75	7,29	2,0
7,17	7,55	4,9
7,74	7,88	2,0
9,16	7,60	4,8
9,44	7,50	3,0
11,14	7,58	3,0
11,99	7,68	3,0
12,56	7,80	3,0
13,41	7,94	3,0

Tabela B6 - Dados experimentais da isoterma de equilíbrio do sistema metanol - tolueno em aluminas Alcoa Selexsorb COS esféricas à 25°C

C (g/100g)	g (g/100g)	Alumina/Metanol (g/g)
0,65	6,19	3,0
1,25	8,89	4,0
1,83	7,79	4,9
2,99	8,90	2,9
3,28	7,90	3,9
3,80	7,41	5,0
5,07	7,48	4,0
5,59	7,17	3,0
5,59	8,02	5,0
7,85	7,43	5,0
7,85	7,60	5,0
7,90	7,54	4,0
10,22	7,85	3,0
10,22	7,81	3,8
10,74	8,48	4,3
13,69	8,45	2,0

Tabela B7 - Dados experimentais da isoterma de equilíbrio do sistema metanol - tolueno em zeolitas 4A à 25°C

C (g/100g)	g (g/100g)	Zeolita/Metanol (g/g)
0,50	13,11	5,00
0,80	12,69	4,93
0,88	11,27	3,54
1,10	13,55	4,46
1,38	13,70	4,86
2,71	13,61	3,35
3,64	13,86	4,74
4,12	15,34	4,13
4,63	15,86	4,38
4,69	15,62	5,00
4,97	15,06	4,64
5,53	15,42	5,60
5,65	16,11	4,87
7,79	15,85	4,18
8,93	16,01	4,61

Fonte: SILVA, 1993

Tabela B8 - Dados experimentais do sistema metanol - tolueno em aluminas ativada La Roche 204-4 esférica para verificação da temperatura de regeneração. Equilíbrio realizado na temperatura de 30°C

Temperatura de trabalho de 100 °C

C (g/100g)	g (g/100g)	Alumina/Metanol (g/g)
3,2	4,017	2,00
3,59	5,304	4,00
4,43	5,111	5,00
5,54	5,773	3,00
9,16	3,273	3,00
10,00	4,599	3,00
10,05	3,298	3,20
10,27	3,443	4,20

Temperatura de trabalho de 100 à 200 °C

C (g/100g)	g (g/100g)	Alumina/Metanol (g/g)
2,20	4,462	8,60
3,04	5,728	6,70
3,87	5,423	6,20
3,98	5,121	8,00
8,83	4,349	3,00
9,44	5,240	3,00
10,05	6,149	3,00

Temperatura de trabalho de 100 à 600 °C

C (g/100g)	g (g/100g)	Alumina/Metanol (g/g)
2,20	4,484	8,50
2,48	6,140	7,30
3,31	6,808	6,30
3,43	6,359	7,90
4,43	7,393	6,50
8,60	7,015	2,90
8,88	7,502	2,90
10,27	6,156	2,90

APÊNDICE C

DADOS EXPERIMENTAIS DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Tabela C1 - Dados experimentais da cinética de adsorção do metanol no sistema metanol - tolueno em alumina La Roche 204-4 esférica.

Experimento nº 1

$Temp_{Trab} = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$

$M_{iSOL} = 212,22\text{g}$

$M_{Al} = 41,13\text{g}$

$C_{ia} = 6,38\%$

$M_{iMET} = 13,54\text{g}$

$q_c = 7,52\text{ g/100g}$

Tempo (min)	%C _{fsol} (g/100g)	q _t (g/100g)	q _t /q _c
0	6,38	0,00	0,00
2	5,54	4,58	0,61
4	5,49	4,89	0,65
6	5,26	6,09	0,81
8	5,15	6,69	0,89
10	5,15	6,69	0,89
15	5,15	6,69	0,89
20	5,15	6,69	0,89
25	5,15	6,69	0,89
30	5,15	6,69	0,89

Tabela C2 - Dados experimentais da cinética de adsorção do metanol no sistema metanol - tolueno em alumina La Roche 204-4 esférica.

Experimento n° 2

Temp_{Trab} = 30 °C

M_{SOL} = 255g

M_{Al} = 45,15g

C_{in.} = 7,2 %

M_{MET} = 18,386g

q_e = 7,60 g/100g

Tempo (min)	%C _{sol} (g/100g)	q _t (g/100g)	q _t /q _e
0	7,21	0,00	0,00
2	6,49	4,37	0,57
4	6,10	6,69	0,88
6	6,04	7,02	0,92
8	6,04	7,02	0,92
10	6,04	7,02	0,92
15	6,04	7,02	0,92
20	6,04	7,02	0,92
25	6,04	7,02	0,92
30	6,04	7,02	0,92
35	6,04	7,02	0,92
40	6,04	7,02	0,92
45	6,04	7,02	0,92
50	6,04	7,02	0,92

Tabela C3 - Dados experimentais da cinética de adsorção do metanol no sistema metanol - tolueno em alumina La Roche 204-4 esférica.

Experimento nº 3

Temp_{Trab} = 30 °C

M_{ISOL} = 250g

M_{Al} = 54g

C_{in.} = 7,2 %

M_{IMET} = 18g

q_c = 7,58 g/100g

Tempo (min)	%C _{sol} (g/100g)	q _t (g/100g)	q _t /q _c
0	7,21	0,00	0,00
2	6,10	5,43	0,72
4	5,82	6,79	0,90
6	5,82	6,79	0,90
8	5,82	6,79	0,90
10	5,82	6,79	0,90
15	5,82	6,79	0,90
20	5,82	6,79	0,90
25	5,82	6,79	0,90

Tabela C4 - Dados experimentais da cinética de adsorção do metanol no sistema metanol - tolueno em alumina La Roche 204-4 esférica.

Experimento nº 4

Temp_{Trab} = 30 °C

M_{ISOL} = 360g

M_{Al} = 107,18g

C_{ia.} = 9,72 %

M_{IMET} = 35 g

q_e = 7,71 g/100g

Tempo (min)	%C _{sol} (g/100g)	q _t (g/100g)	q _t /q _e
0	9,72	0,00	0,00
2	9,44	1,05	0,14
4	8,60	4,11	0,53
6	8,32	5,12	0,66
8	7,77	7,12	0,92
10	7,77	7,12	0,92
15	7,77	7,12	0,92
20	7,77	7,12	0,92
25	7,77	7,12	0,92
30	7,77	7,12	0,92
35	7,77	7,12	0,92
40	7,77	7,12	0,92
45	7,77	7,12	0,92
50	7,77	7,12	0,92

Tabela C5 - Dados experimentais da cinética de adsorção do metanol no sistema metanol - tolueno em alumina La Roche 204-4 esférica.

Experimento nº 5

$Temp_{Trab} = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$

$M_{SOL} = 209,45\text{g}$

$M_{Al} = 61,50\text{g}$

$C_{ia.} = 11,11 \%$

$M_{MET} = 23,27 \text{ g}$

$q_e = 7,77\text{g}/100\text{g}$

Tempo (min)	% $C_{sol}(\text{g}/100\text{g})$	$q_t(\text{g}/100\text{g})$	q_t/q_e
0	11,11	0,00	0,00
2	9,72	4,82	0,62
4	9,38	5,96	0,77
6	8,99	7,27	0,94
8	8,99	7,27	0,94
10	8,99	7,27	0,94
15	8,99	7,27	0,94
20	8,99	7,27	0,94

Tabela C6 - Dados experimentais da cinética de adsorção do metanol no sistema metanol - tolueno em alumina La Roche 204-4 esférica.

Experimento nº 6

$T_{\text{TempTrab}} = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$

$M_{\text{Sol.}} = 209,9\text{g}$

$M_{\text{Al}} = 67,01\text{g}$

$C_{\text{ia.}} = 11,11 \%$

$M_{\text{MET}} = 23,30\text{g}$

$q_e = 7,77 \text{ g/100g}$

Tempo (min)	%C _{sol} (g/100g)	q _t (g/100g)	q _t /q _e
0	11,11	0,00	0,00
2	9,88	4,23	0,54
4	9,44	5,75	0,74
6	9,05	7,07	0,91
8	9,05	7,07	0,91
10	9,05	7,07	0,91
15	9,05	7,07	0,91
20	9,05	7,07	0,91

Tabela C7 - Dados experimentais da cinética de adsorção do metanol no sistema metanol - tolueno em alumina La Roche 204-4 esférica.

Experimento nº 7

Temp_{Trab} = 30 °C

M_{ISOL} = 250g

M_{Al} = 116,15g

C_{ia.} = 11,67 %

M_{IMET} = 29,175g

q_c = 7,75 g/100g

Tempo (min)	%C _{sol} (g/100g)	q _t (g/100g)	q _t /q _c
0	11,67	0,00	0,00
2	10,00	4,01	0,52
4	9,44	5,30	0,68
6	8,88	6,59	0,85
8	8,60	7,22	0,93
10	8,49	7,48	0,96
15	8,49	7,48	0,96
20	8,49	7,48	0,96
25	8,49	7,48	0,96
30	8,49	7,48	0,96
35	8,49	7,48	0,96
40	8,49	7,48	0,96
45	8,49	7,48	0,96
50	8,49	7,48	0,96

Tabela C8 - Dados experimentais da cinética de adsorção do metanol no sistema metanol - tolueno em alumina La Roche 204-4 esférica.

Experimento nº 8

Temp_{Trab} = 30 °C

M_{iSOL} = 250g

M_{Al} = 116,056g

C_{ia} = 12,78 %

M_{iMET} = 31,95g

q_e = 7,79g/100g

Tempo (min)	%C _{sol} (g/100g)	q _t (g/100g)	q _t /q _e
0	12,78	0,00	0,00
2	11,11	4,05	0,52
4	10,00	6,67	0,86
6	9,55	7,69	0,99
8	9,55	7,69	0,99
10	9,55	7,69	0,99
15	9,55	7,69	0,99
20	9,55	7,69	0,99
25	9,55	7,69	0,99
30	9,55	7,69	0,99

Tabela C9 - Dados experimentais da cinética de adsorção do metanol no sistema metanol - tolueno em alumina La Roche 204-4 esférica.

Experimento nº 9

$Temp_{Trab} = 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$

$M_{SOL} = 250\text{g}$

$M_{Al} = 116,05\text{g}$

$C_{ia.} = 12,78 \%$

$M_{MET} = 31,95\text{g}$

$q_e = 7,80 \text{ g}/100\text{g}$

Tempo (min)	%C _{sol} (g/100g)	q _t (g/100g)	q _t /q _e
0	12,78	0,00	0,00
2	11,39	3,38	0,43
4	10,55	5,37	0,69
6	10,00	6,65	0,85
8	10,00	6,65	0,85
10	10,00	6,65	0,85
15	10,00	6,65	0,85
20	10,00	6,65	0,85
25	10,00	6,65	0,85
30	10,00	6,65	0,85

Tabela C10 - Dados experimentais da cinética de adsorção do metanol no sistema metanol - tolueno em alumina La Roche 204-4 esférica.

Experimento nº 10

Temp_{Trab} = 30 °C

M_{SOL} = 250g

M_{Al} = 116,056g

C_{ia.} = 12,78 %

M_{MET} = 31,95g

q_e = 7,79g/100g

Tempo (min)	%C _{sol} (g/100g)	q _t (g/100g)	q _t /q _e
0	12,78	0,00	0,00
2	11,16	3,92	0,50
4	10,55	5,37	0,69
6	9,72	7,31	0,94
8	9,61	7,57	0,97
10	9,61	7,57	0,97
15	9,61	7,57	0,97
20	9,61	7,57	0,97
25	9,61	7,57	0,97
30	9,61	7,57	0,97

Tabela C11 - Dados experimentais da cinética de adsorção do metanol no sistema metanol - tolueno em alumina La Roche 204-4 esférica.

Experimento nº 11

Temp_{Trab} = 30 °C

M_{SOL} = 250g

M_{Al} = 116,056g

C_{ia} = 12,78 %

M_{MET} = 31,95g

q_e = 7,79 g/100g

Tempo (min)	%C _{sol} (g/100g)	q _t (g/100g)	q _t /q _e
0	12,78	0,00	0,00
2	11,11	4,05	0,52
4	9,88	6,92	0,89
6	9,72	7,31	0,94
8	9,55	7,69	0,99
10	9,55	7,69	0,99
15	9,55	7,69	0,99
20	9,55	7,69	0,99
25	9,55	7,69	0,99
30	9,55	7,69	0,99

Tabela C12 - Dados experimentais da cinética de adsorção do metanol no sistema metanol - tolueno em alumina La Roche 204-4 esférica.

Experimento nº 12

Temp_{Trab} = 30 °C

M_{iSOL} = 260g

M_{Al} = 115,846g

C_{ia} = 13,34 %

M_{iMET} = 34,671g

q_c = 7,80 g/100g

Tempo (min)	%C _{sol} (g/100g)	q _t (g/100g)	q _t /q _c
0	13,34	0,00	0,00
2	11,39	4,93	0,63
4	11,11	5,62	0,72
6	10,83	6,30	0,81
8	10,55	6,98	0,90
10	10,27	7,66	0,98
15	10,27	7,66	0,98
20	10,27	7,66	0,98
25	10,27	7,66	0,98
30	10,27	7,66	0,98
35	10,27	7,66	0,98
40	10,27	7,66	0,98

Tabela C13 - Dados experimentais da cinética de adsorção do metanol no sistema metanol - tolueno em alumina La Roche 204-4 esférica em pó.

Experimento nº 13

Temp_{Trab} = 30 °C
 Mi_{SOL} = 212,16g
 M_{Al} = 30,91g
 C_{ia} = 10,55 %
 Mi_{MET} = 22,38g
 q_c = 7,79 g/100g

Tempo (min)	%C _{fsol} (g/100g)	q _t (g/100g)	q _t /q _c
0	10,55	0,00	0,00
1	10,00	4,22	0,54
2	9,61	7,16	0,92
4	9,61	7,16	0,92
5	9,61	7,16	0,92
6	9,61	7,16	0,92
10	9,61	7,16	0,92
14	9,61	7,16	0,92
16	9,61	7,16	0,92

Tabela C14 - Dados experimentais da cinética de adsorção do metanol no sistema metanol - tolueno em alumina La Roche 204-4 esférica em pó.

Experimento nº 14

Temp_{Trab} = 30 °C
 Mi_{SOL} = 224,30g
 M_{Al} = 32,622g
 C_{ia} = 10 %
 Mi_{MET} = 22,43g
 q_c = 7,75 g/100g

Tempo (min)	%C _{fsol} (g/100g)	q _t (g/100g)	q _t /q _c
0	10,00	0,00	0,00
1	9,49	2,58	0,33
2	8,60	7,05	0,91
3	8,60	7,05	0,91
5	8,60	7,05	0,91
7	8,60	7,05	0,91
10	8,60	7,05	0,91
15	8,60	7,05	0,91

APÊNDICE D

DADOS FÍSICOS DAS ALUMINAS LA ROCHE E ALCOA

Tabela D1 - Diâmetros da alumina La Roche 204-4 esférica utilizada nos experimentos.

Amostras	Diâmetro (mm)	Desvio (%)
1	2,9	5,17
2	2,7	1,85
3	2,9	5,17
4	2,9	5,17
5	2,9	5,17
6	2,9	5,17
7	2,7	1,85
8	2,7	1,85
9	2,7	1,85
10	2,8	1,79
11	2,6	5,77
12	2,6	5,77
13	2,8	1,79
14	2,7	1,85
15	2,8	1,79
16	2,6	5,77
17	2,8	1,79
18	2,6	5,77
19	2,6	5,77
20	2,7	1,85

Diâmetro
médio **2,75mm**
Desvio médio
relativo **3,65%**

Tabela D2 - Análise granulométrica da alumina La Roche 204-4 esférica em pó utilizada nos experimentos.

<u>Porção ponderal</u>	<u>Diametro</u>
	<u>(in)</u>
0,208	0,0232
0,206	0,0138
0,159	0,0097
0,058	0,0082
0,269	0,0069
0,07	0,0058
0,03	0,0049

*** Cálculo da Porosidade da alumina La Roche**

$$\varepsilon_p = V_p \times \rho_{ap}$$

$$\varepsilon_p = 0.64 \text{ cm}^3/\text{g} \times 50 \text{ lbs}/\text{ft}^3 \left(801 \text{ kg}/\text{m}^3 \right)$$

$$\varepsilon_p = 0.64 \text{ cm}^3/\text{g} \times 0.801 \text{ g}/\text{cm}^3$$

$$\varepsilon_p = 0.51$$

*** Cálculo do coeficiente de difusão molecular do metanol na temperatura de 30°C utilizando a equação de Wilke & Chang**

$$\frac{D_{AB} \mu_B}{T} = 7.4E-08 \frac{(Y_B M_B)^{1/2}}{V_A^{0.6}}$$

onde:

D_{AB} = difusividade molecular em cm^2/seg ;

T = temperatura de trabalho em K;

μ_B = viscosidade do solvente em cp;

Y_B = parâmetro de associação do solvente ($Y_B \cong 1$ para o tolueno);

M_B = peso molecular do solvente

V_A = volume molar em $\text{cm}^3/\text{g-mol}$ do adsorbato.

Vamos estimar o volume molar utilizando dados existentes no PERRY(1993):

- Contribuições estruturais ao volume molar no ponto de ebulição normal

C: 14.8

H: 3.7

O: 7.4

Metanol $\Rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$

$$V_A = 14.8 + 4 \times 3.7 + 7.4 = 37 \text{ cm}^3/\text{g-mol}$$

$$\mu_B = 0.8\text{cp} \text{ (fonte PERRY, 1993)}$$

Toluceno $\Rightarrow \text{C}_7\text{H}_8$

$$M_B = 92$$

Portanto, substituindo na equação acima, temos que:

$$D_{AB} = \underline{\underline{3.08\text{E-}05 \text{ cm}^2/\text{seg}}}$$

vania01.tif



Mag= 50 X 100µm

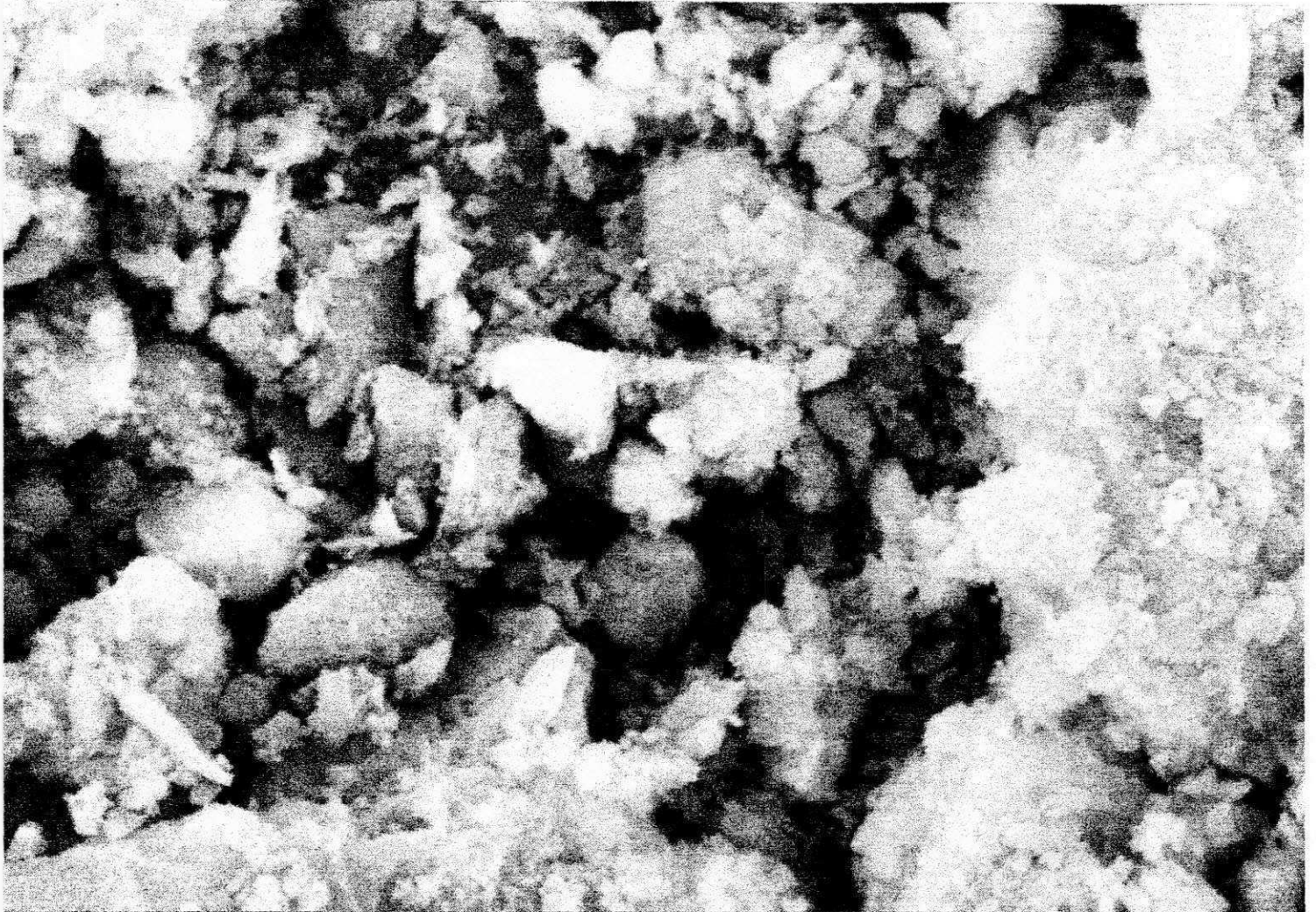
Detector= SE1 WD= 16 mm

EHT=20.00 kV

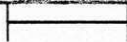
Amostra ALCOA

Photo No.=386 ■

vania02.tif



Mag= 3.00 K X 3µm



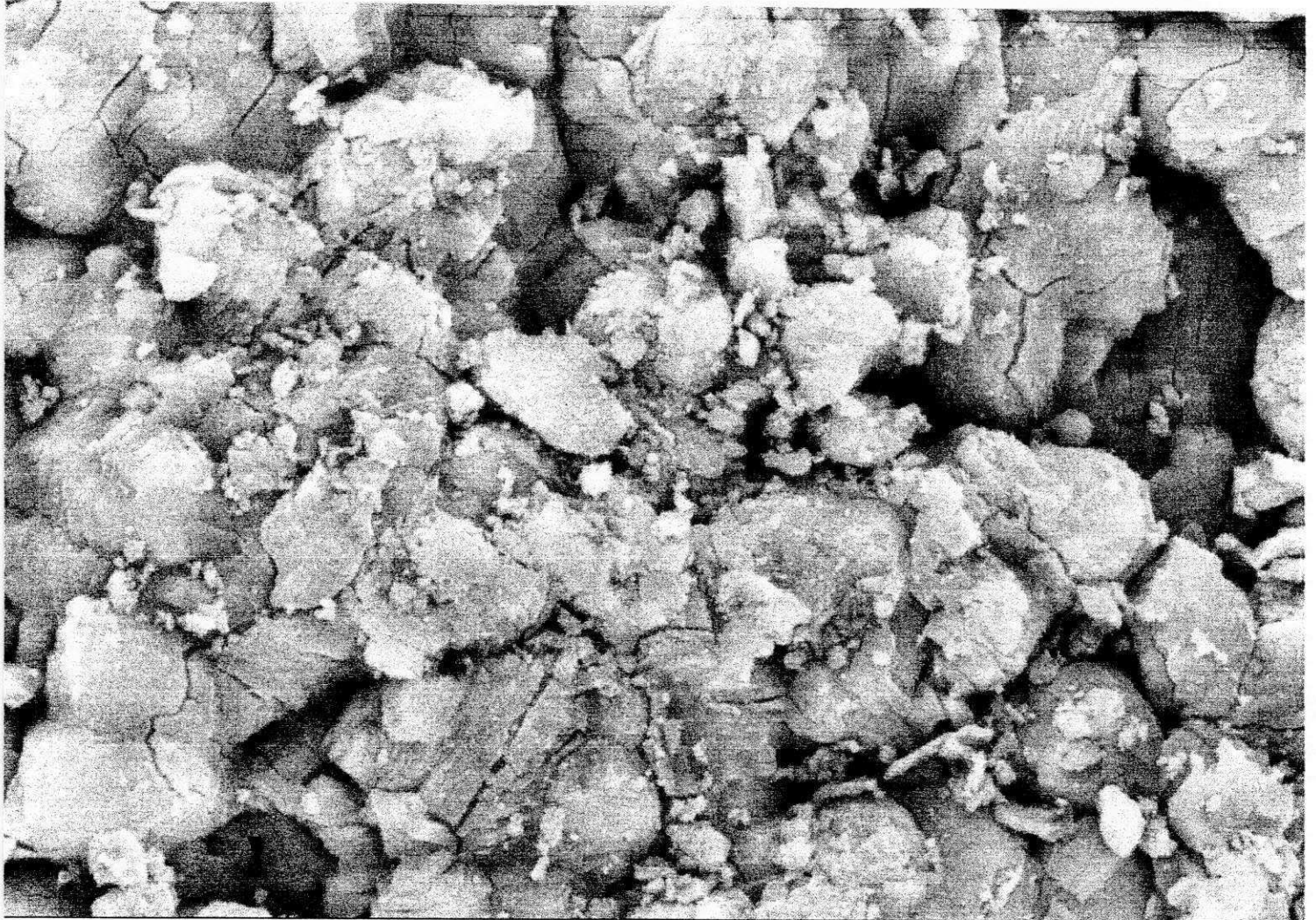
Detector= SE1 WD= 16 mm

EHT=20.00 kV

Amostra ALCOA

Photo No.=387 ■

vania03.tif



Mag= 5.00 K X

1 μ m



Detector= SE1

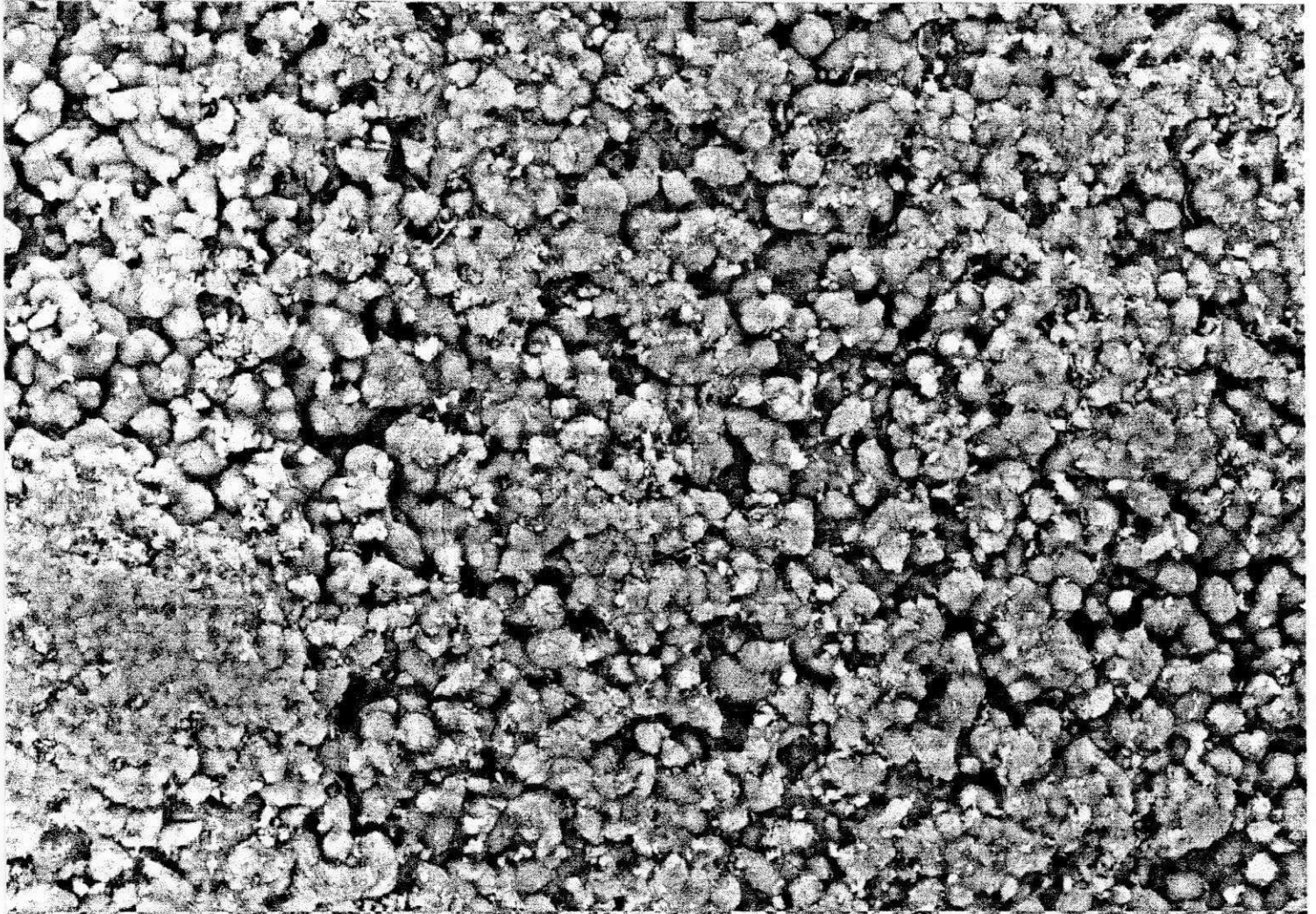
WD= 14 mm

EHT=20.00 kV

Superfície da esfera - ALCOA

Photo No.=414 ■

vania04.tif



Mag= 1.00 K X

10µm



Detector= SE1

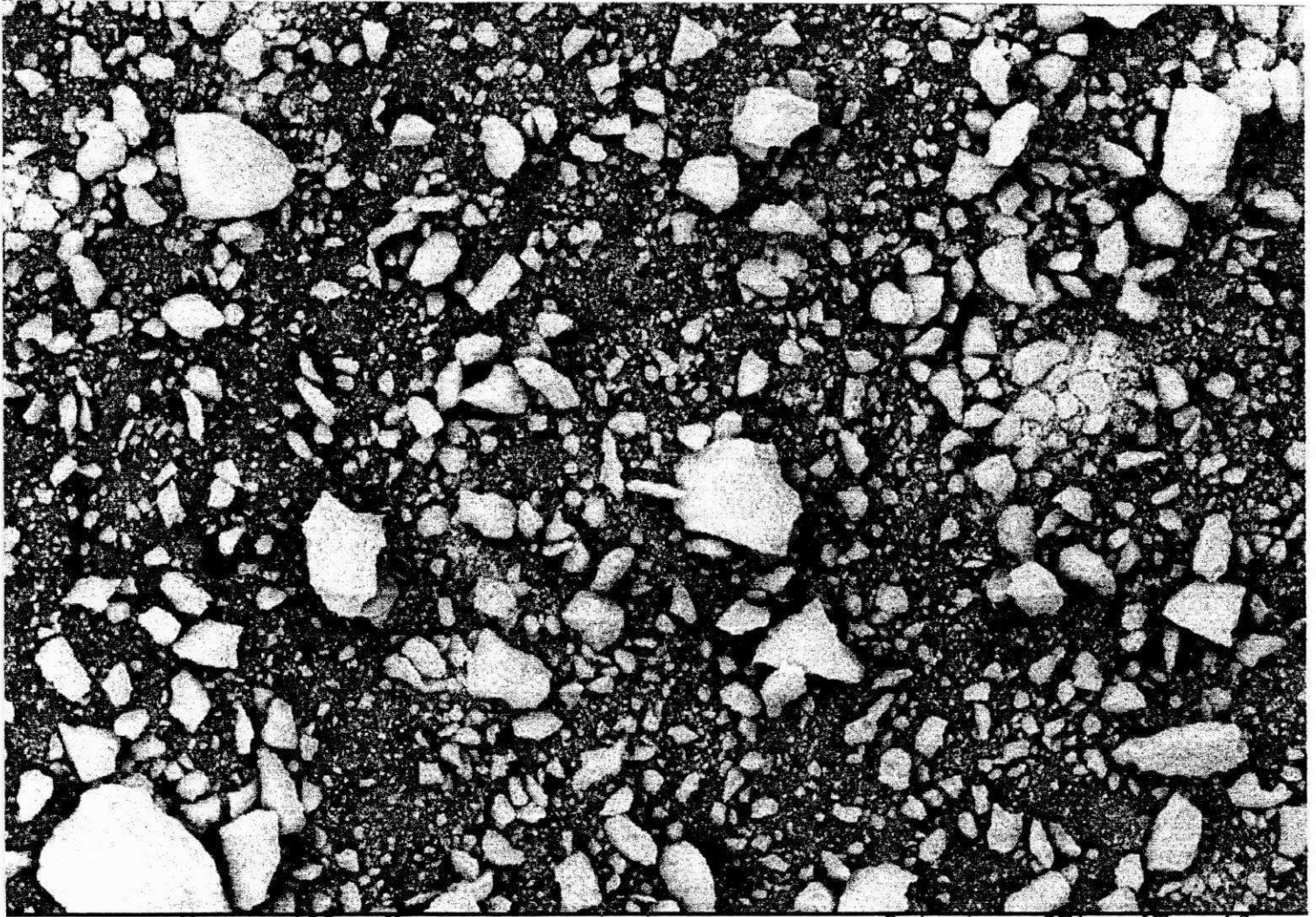
WD= 14 mm

EHT=20.00 kV

Superfície da esfera - ALCOA

Photo No.=415 ■

vania05.tif



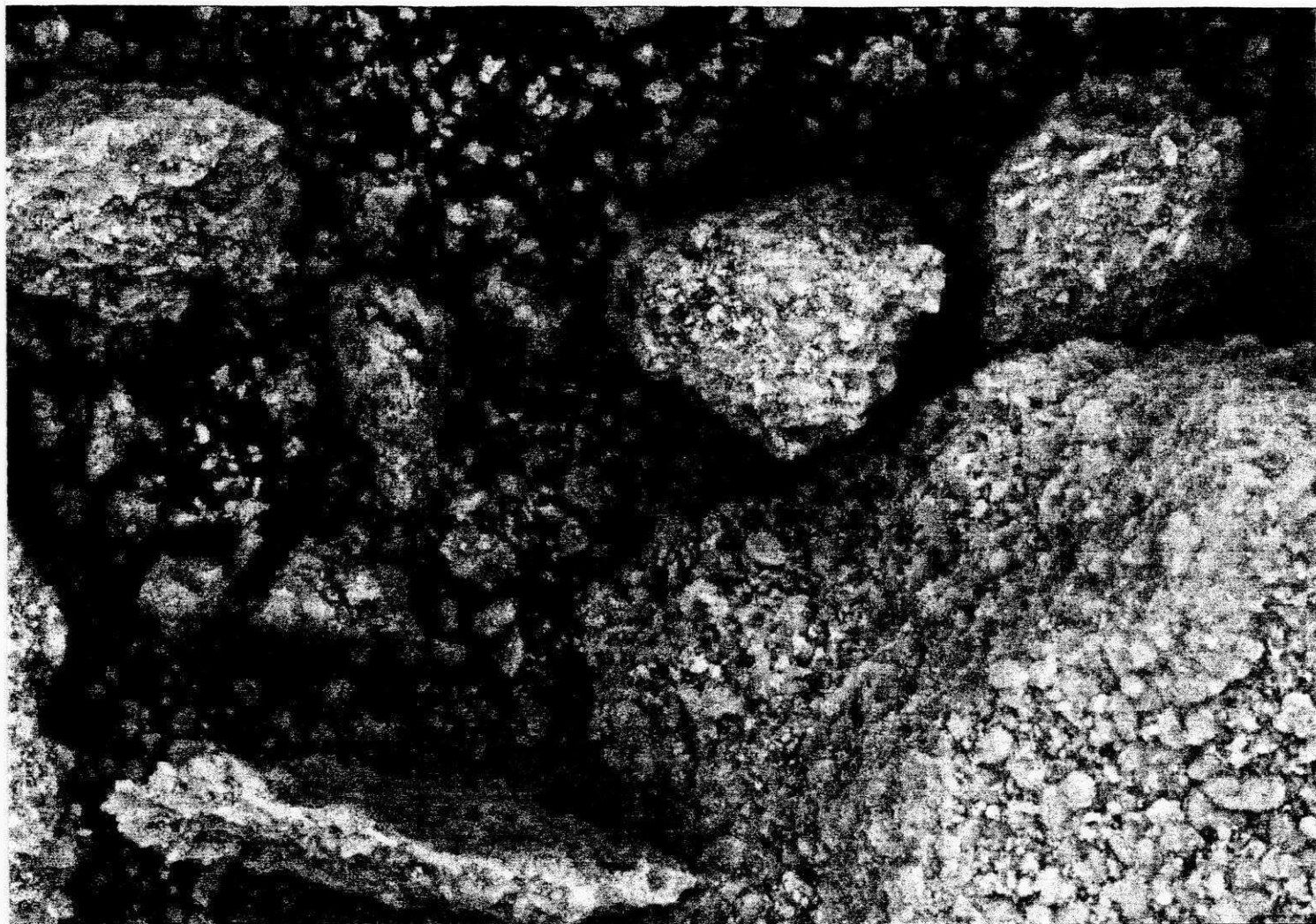
Mag= 100 X 100µm  Detector= SE1 WD= 16 mm

EHT=20.00 kV

Partículas - ALCOA

Photo No. =416 ■

vania06.tif



Mag= 1.00 K X

10 μ m



Detector= SE1

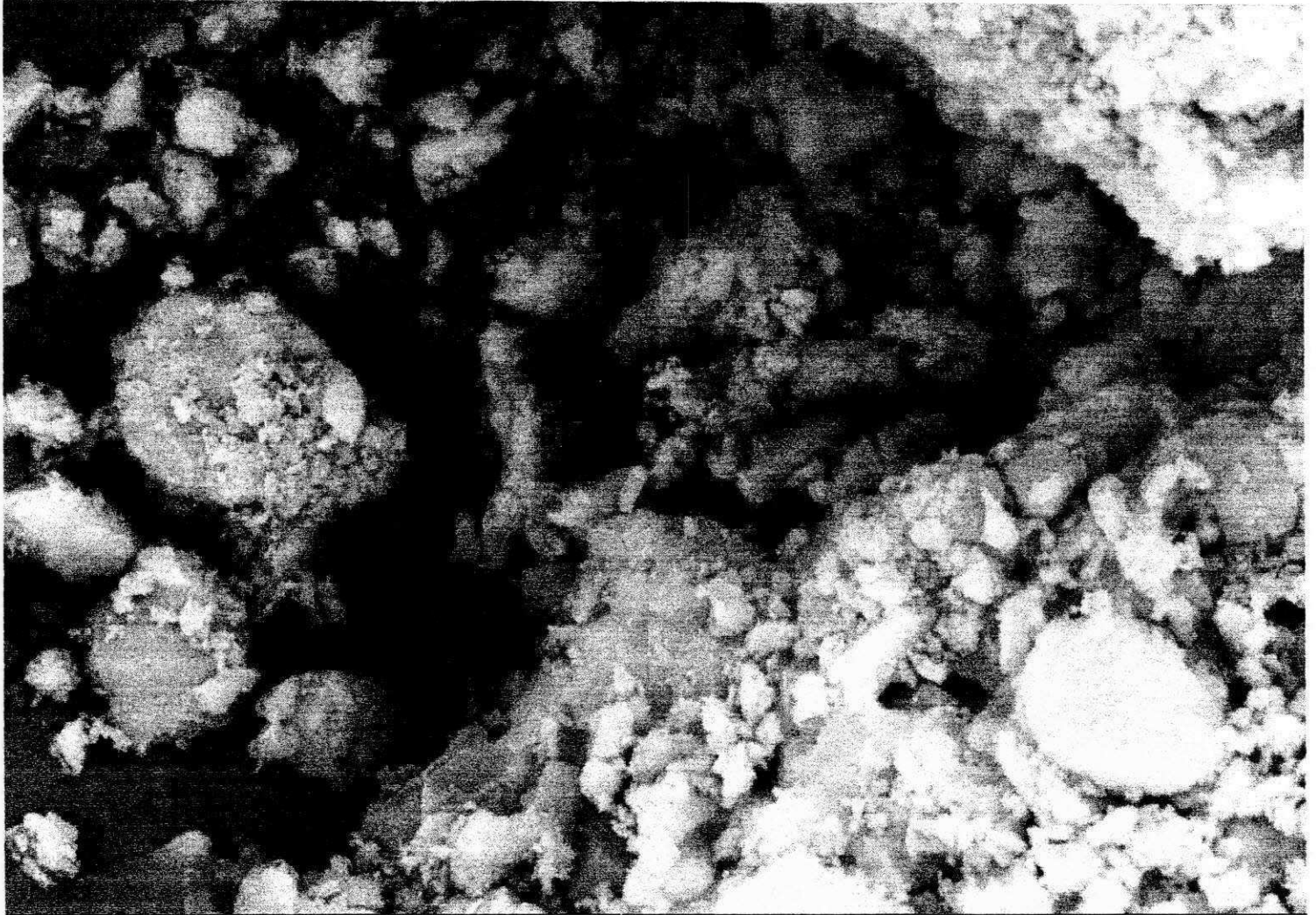
WD= 16 mm

EHT=20.00 kV

Partículas - ALCOA

Photo No. =417 ■

vania07.tif



Mag= 5.00 K X

1 μ m



Detector= SE1

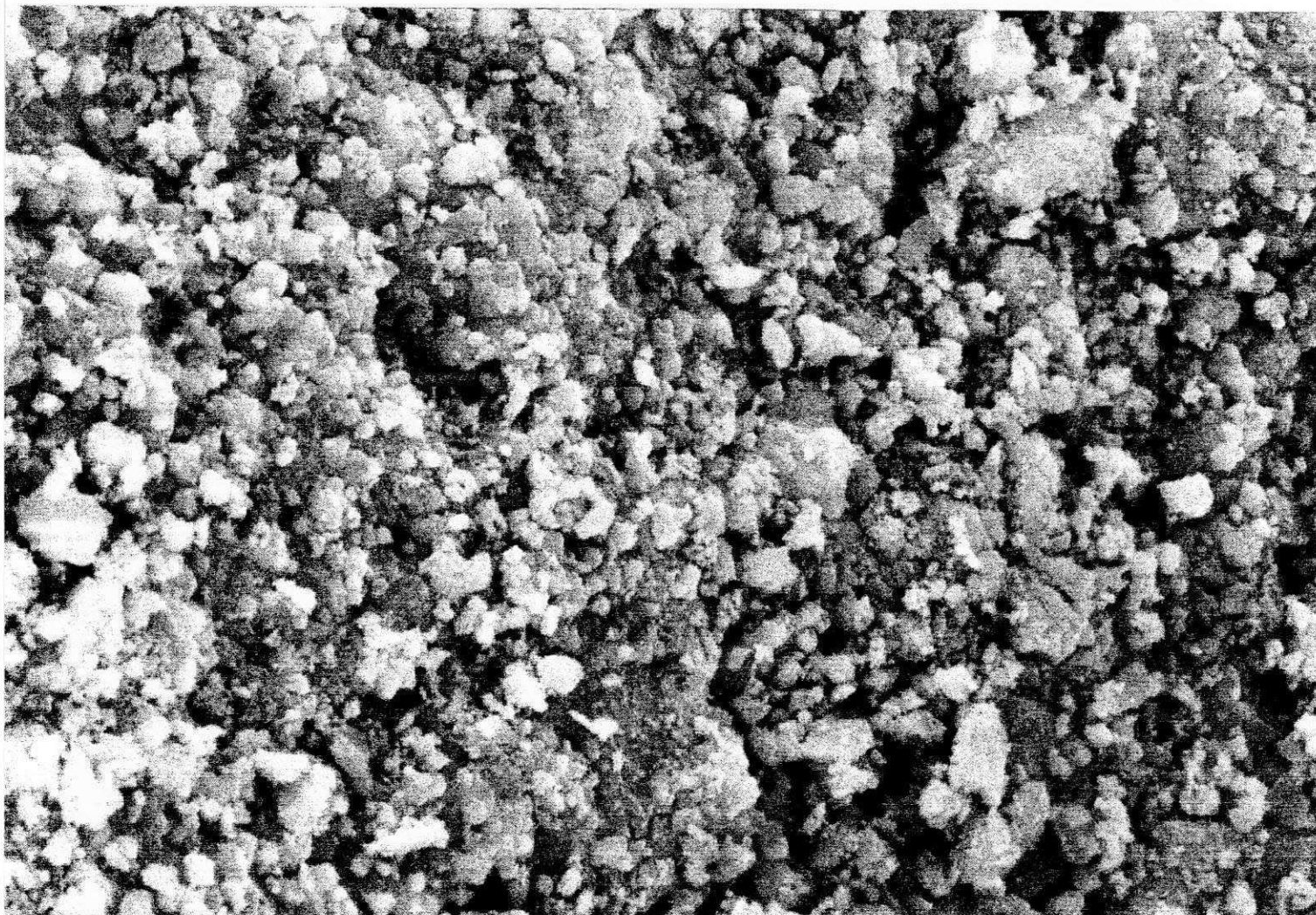
WD= 16 mm

EHT=20.00 kV

Partículas - ALCOA

Photo No.=418 ■

vania08.tif



Mag= 5.00 K X

1 μ m 

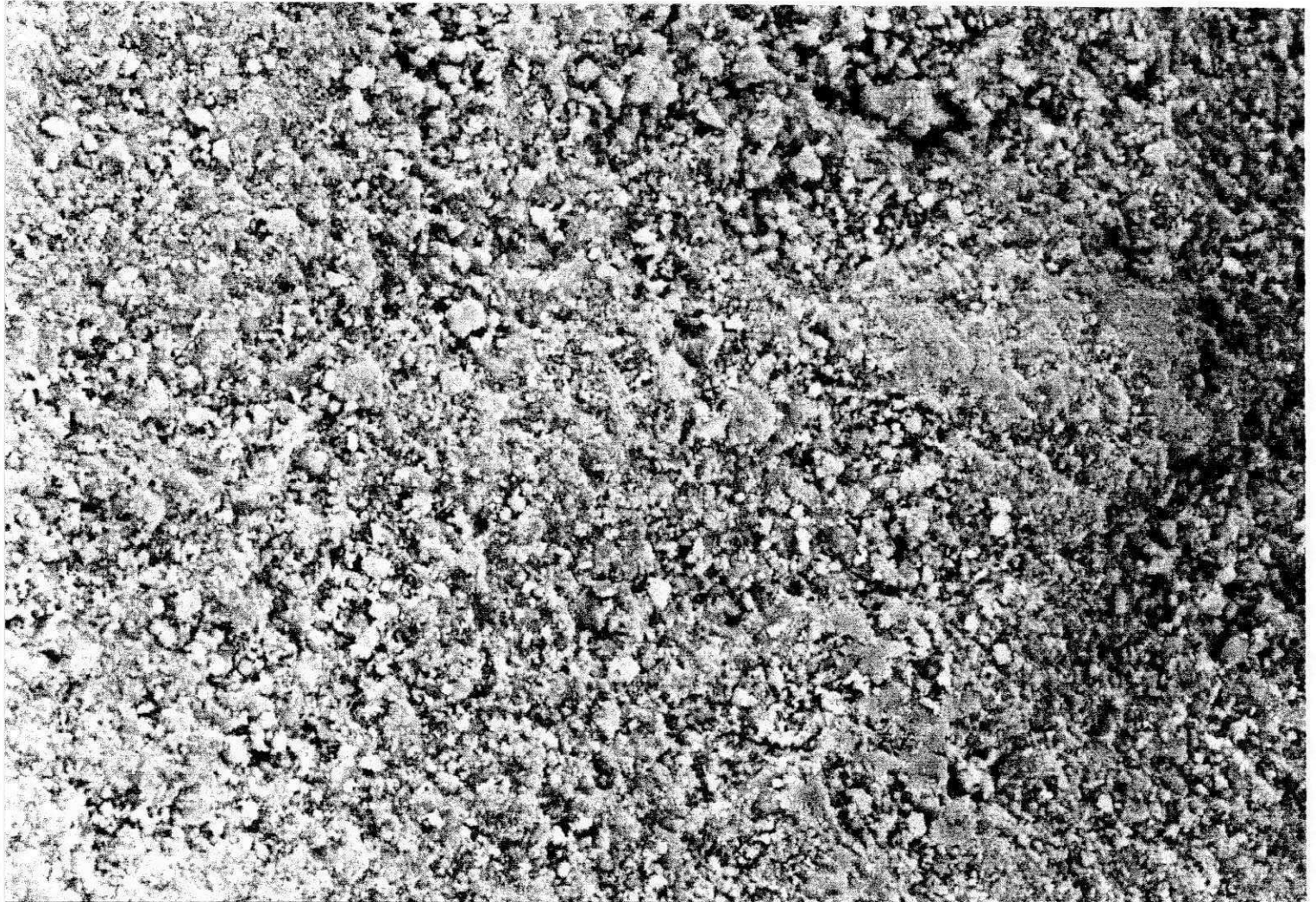
Detector= SE1 WD= 16 mm

EHT=20.00 kV

Superfície da Esfera - Laroche

Photo No.=419 ■

vania09.tif



Mag= 1.00 K X

10 μ m



Detector= SE1

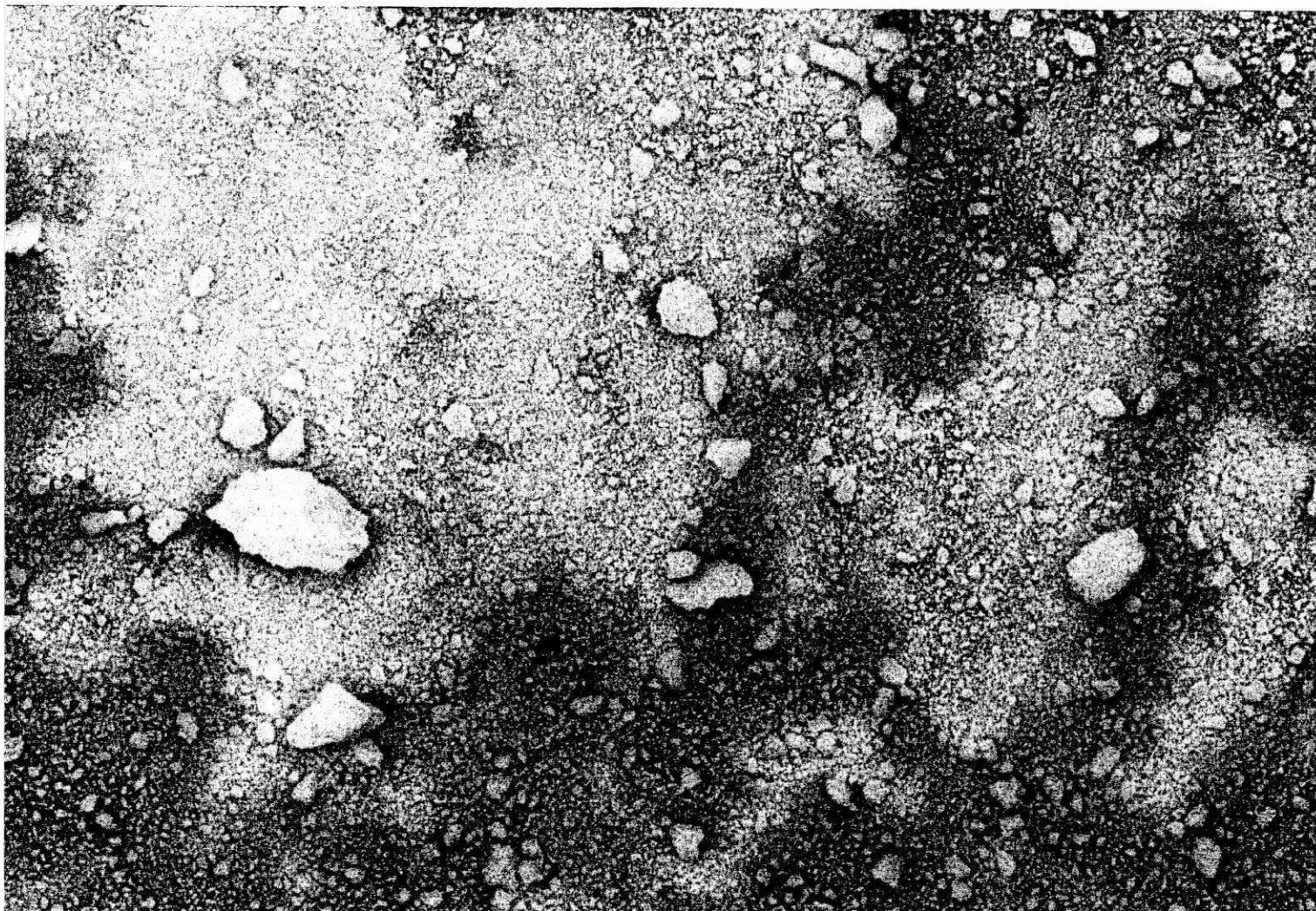
WD= 16 mm

EHT=20.00 kV


Superfície da Esfera - Laroche

Photo No. =420 ■

vanial0.tif



Mag= 100 X

100µm 

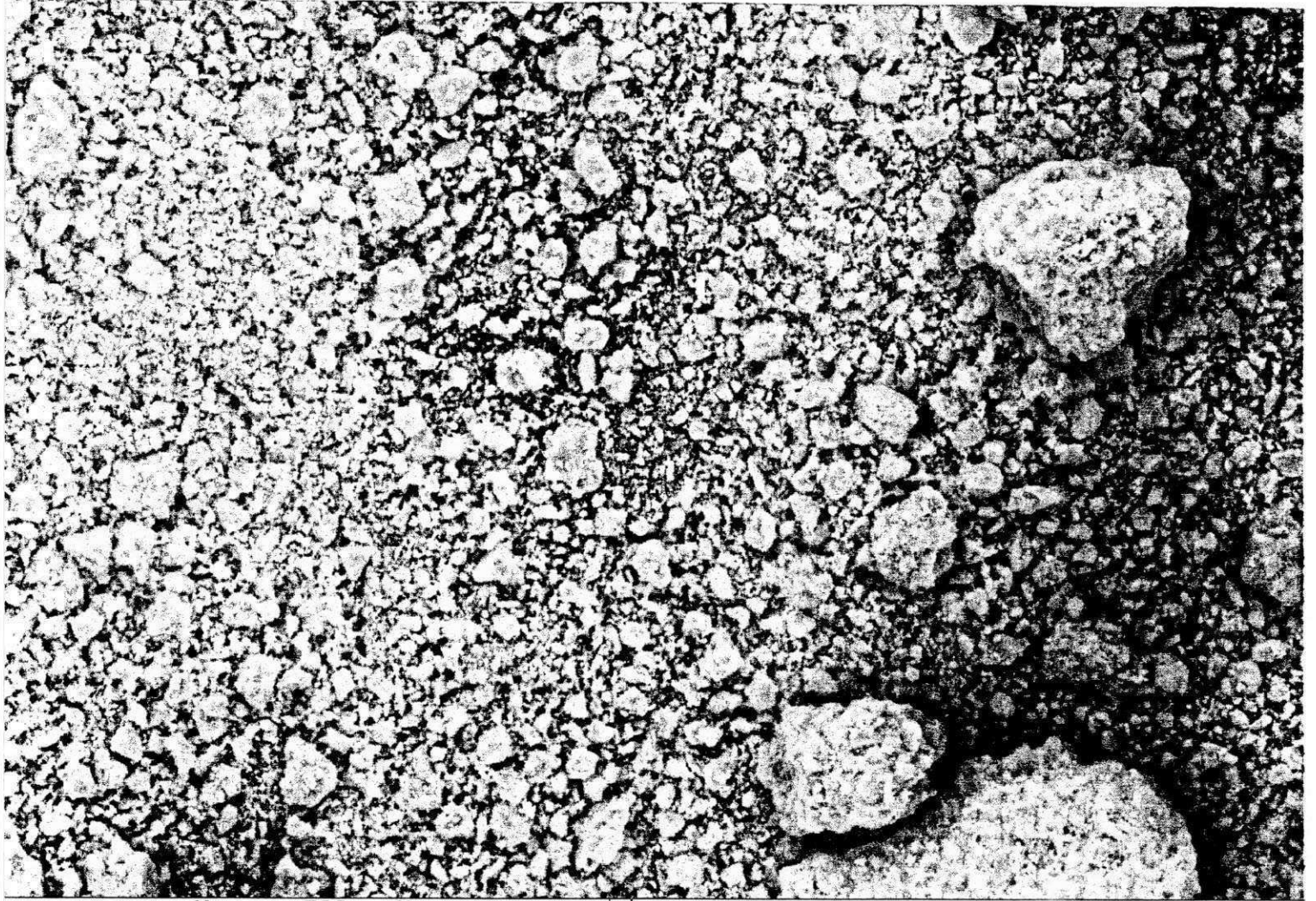
Detector= SE1 WD= 19 mm

EHT=20.00 kV


Partículas - Laroche

Photo No. =421 ■

vania11.tif



Mag= 500 X

10 μ m 

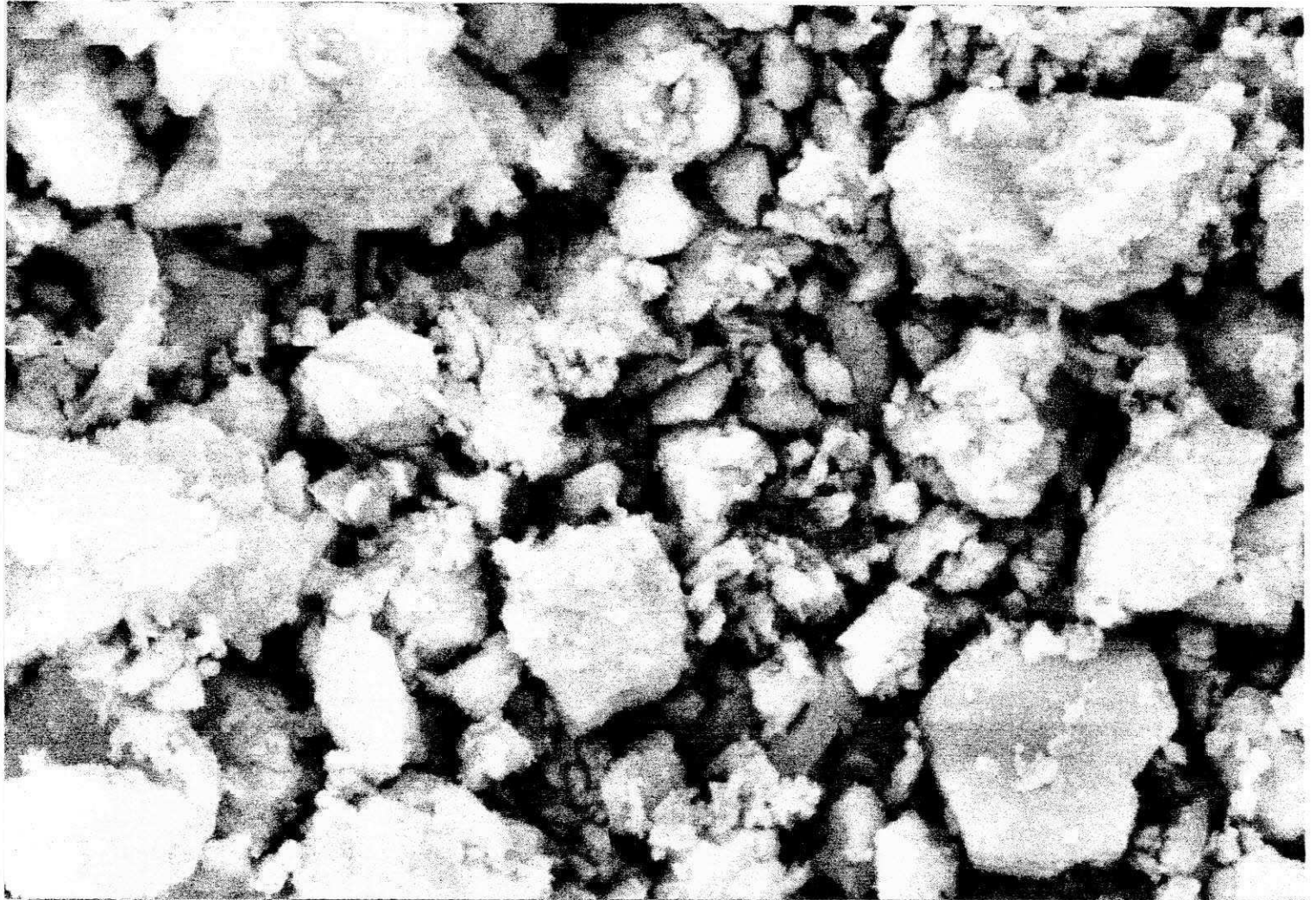
Detector= SE1 WD= 19 mm

EHT=20.00 kV

Partículas - Laroche

Photo No. =422 ■

vania12.tif



Mag= 5.00 K X

1 μ m



Detector= SE1

WD= 19 mm

EHT=20.00 kV

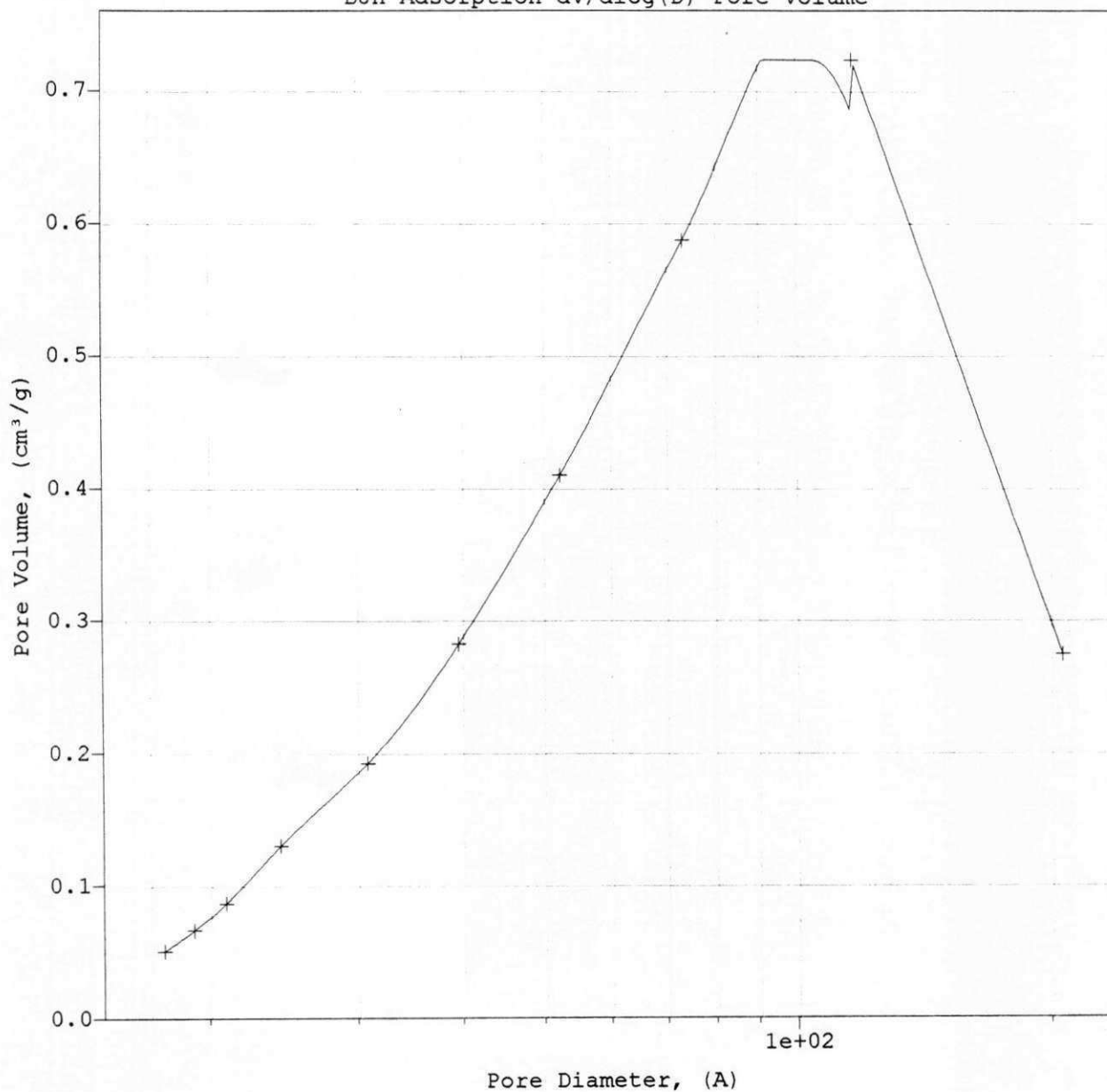
Partículas - Laroche

Photo No.=423 ■

Sample Id: 000-002 Alumina esférica - ALCOA
 Operator Id: Vânia R. Salvini
 Submitter Id: Profa Odelsia
 File Name: C:\ASAP2010\DATA\000-002.SMP

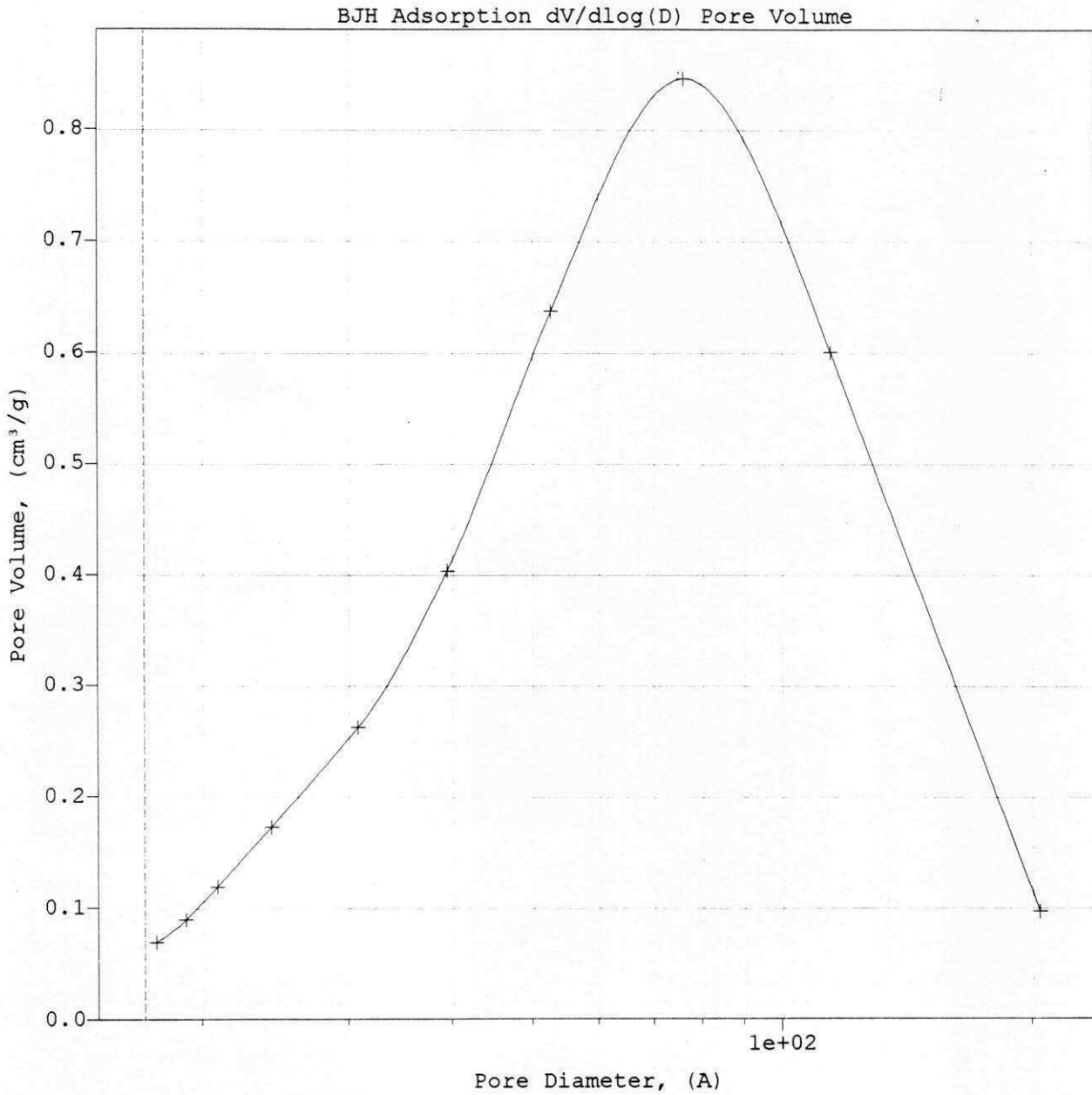
Started: 01/30/97 17:29:12 Analysis Adsorptive: N2
 Completed: 01/31/97 09:39:02 Analysis Bath: 77.30 K
 Report Time: 02/07/97 08:48:06 Thermal Correction: No
 Sample Weight: 0.2540 g Smoothed Pressures: Yes
 Warm Freespace: 29.3055 cm³ Cold Freespace: 92.9249 cm³
 Equil. Interval: 10 secs Low Pressure Dose: 3.00 cm³/g STP

BJH Adsorption dV/dlog(D) Pore Volume



Sample Id: 000-004 Alumina esferica - LAROCHE
Operator Id: Vania R. Salvini
Submitter Id: Profa. Odelsia
File Name: C:\ASAP2010\DATA\000-004.SMP

Started: 02/01/97 12:06:44 Analysis Adsorptive: N2
Completed: 02/02/97 05:28:20 Analysis Bath: 77.30 K
Report Time: 02/07/97 09:27:05 Thermal Correction: No
Sample Weight: 0.2560 g Smoothed Pressures: Yes
Warm Freespace: 29.7027 cm³ Cold Freespace: 93.6698 cm³
Equil. Interval: 10 secs Low Pressure Dose: 3.00 cm³/g STP



APÊNDICE E
ESTIMAÇÃO DO ERRO DA MASSA ADSORVIDA

De acordo com a equação 3.9, temos:

$$q = \frac{M_{ads}}{M_p}$$

$$E_q = E_{Mads} + E_{Mp}$$

$\Delta M_p = \pm 0,001\text{g}$ (precisão da balança utilizada).

O menor valor utilizado de M_p é de 41,13g, então:

$$E_{Mp} \leq 0,003\% \text{ e pode ser considerado desprezível.}$$

Pela equação 3.8 temos:

$$M_{ad} = \frac{M_i - (C_f * M_{isol})}{1 - C_f}$$

$\Delta M_p = \pm 0,001\text{g}$ (precisão da balança utilizada).

O menor valor de M_i foi de 13g, então

$$E_{Mp} \leq 0,008\% \text{ e pode também ser considerado desprezível.}$$

Analogamente para a massa de solução temos: o erro relativo médio de C_f , de acordo com a curva de calibração do refratômetro é de 3.2% (ver tabela 4.4 da página 45).

$$E_q \cong 3.2\%$$

$$E_{Mad} \cong 2E_{Cf}$$

$$E_{Mad} \cong 6.5\%$$

$$\text{e } E_{Mad} \cong 6.5\%.$$

Com desvio máximo estimado em torno de 10%. Onde E é o erro relativo e o subíndice indica a medida correspondente.