



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

JOSÉ WILSON VIEIRA LIMA JÚNIOR

**ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE XILENOS EM ZEÓLITA BETA: AVALIAÇÃO
DE SELETIVIDADE E DIFUSIVIDADE**

FORTALEZA

2018

JOSÉ WILSON VIEIRA LIMA JÚNIOR

ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE XILENOS EM ZEÓLITA BETA: AVALIAÇÃO DE
SELETIVIDADE E DIFUSIVIDADE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química.

Orientador: Prof. Dr. Célio Loureiro Cavalcante Júnior.

Co-orientador: Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna.

FORTALEZA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- L698e Lima Júnior, José Wilson Vieira.
Estudos de adsorção de xilenos em zeólita beta : avaliação de seletividade e difusividade / José Wilson Vieira Lima Júnior. – 2018.
138 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2018.
Orientação: Prof. Dr. Célio Loureiro Cavalcante Júnior.
Coorientação: Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna.
1. Adsorção. 2. Xilenos. 3. Zeólita Beta. 4. Seletividade. 5. Difusão. I. Título.

CDD 540

JOSÉ WILSON VIEIRA LIMA JÚNIOR

ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE XILENOS EM ZEÓLITA BETA: AVALIAÇÃO DE
SELETIVIDADE E DIFUSIVIDADE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química.

Aprovada em: ____/____/____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Célio Loureiro Cavalcante Júnior (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Antoninho Valentini
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof^a. Dra. Artemis Pessoa Guimarães
Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira (UNILAB)

À Deus e,
À minha família.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Deus, por me dar saúde, paz e força em todos os momentos da minha vida.

Aos meus orientadores Célio L. Cavalcante Jr. e Francisco Murilo T. de Luna, pelos valiosos ensinamentos, compartilhamento de experiências e por todo o apoio que me deram no desenvolvimento deste trabalho e durante a minha vida acadêmica.

Ao professor Moisés B. Neto, pelo suporte e ensinamentos durante a minha passagem no LPACO2 e pelos conselhos dados para esta dissertação.

Aos professores Antoninho Valentini e Hugo L. de Brito Buarque e à professora Artemis P. Guimarães, pelas discussões e sugestões para o aperfeiçoamento deste trabalho.

Aos funcionários, amigos e professores do Programa de Pós-Graduação em Química, pelo apoio e colaboração.

Ao CNPq, pelo suporte financeiro dado a este projeto.

Aos colegas pesquisadores e funcionários que convivi no LPACO2, em especial, Karine, Débora, Enrique, Pedro, Felipe, Breno e Bianca pela troca de conhecimentos e amizade nessa jornada.

Aos funcionários e amigos pesquisadores do NPL, em especial, Amanda, Carol, Andréa, Ricardo, Aurélia, Rosi, Fernando, Érika, Anaftália, Sílvia, Gustavo, Igor, David, Évila, Lucas Timbó, Rosana e Vanessa Oliveira, pelo valioso companheirismo e contribuição ao longo desta caminhada.

À minha família, pelo apoio e compreensão dados durante a elaboração desta dissertação e, que fez e faz parte da formação do meu caráter e da minha vida, minha eterna gratidão.

“Toda caminhada começa com um passo”

(Provérbio Chinês)

RESUMO

Os xilenos (C₈ aromáticos) são componentes isoméricos obtidos a partir do fracionamento do petróleo. A separação dos C₈ aromáticos é uma questão importante na indústria petroquímica. O processo de adsorção se apresenta como a melhor alternativa na separação desses isômeros. Neste estudo, a adsorção seletiva dos xilenos em zeólita Beta foi, inicialmente, investigada através da técnica de cromatografia em *headspace*. A técnica de *headspace* foi utilizada para estudar o equilíbrio termodinâmico em processos de adsorção. A seletividade foi avaliada em sistemas binários e multicomponente de xilenos (*orto*-, *meta*- e *para*-xileno e etilbenzeno) em diferentes razões molares e temperaturas (40, 60 e 80 °C). Nos sistemas binários (*orto*- e *para*-xileno), um caráter de *para*-seletividade ($\alpha_{px/ox} > 3$) foi observado em todas as razões molares avaliadas. Nos sistemas multicomponente, a seletividade foi maior para o etilbenzeno e *para*-xileno com relação aos outros isômeros. Na segunda parte deste estudo, os parâmetros cinéticos dos C₈ aromáticos e do n-octano foram obtidos a partir do método cromatográfico da coluna de comprimento zero (ZLC). Este método permite avaliar a difusão intracristalina de hidrocarbonetos em materiais porosos, possuindo como vantagem a minimização de resistências externas à transferência de calor e massa e à dispersão axial. Os valores das difusividades, para os componentes em estudo, ficaram na ordem de 10⁻¹⁵ m² s⁻¹ nas temperaturas avaliadas (80, 100 e 120 °C). Os resultados apresentados neste estudo mostraram que a zeólita Beta possui potencial aplicação para a separação dos xilenos em misturas com *para*-xileno ou etilbenzeno.

Palavras-Chave: Xilenos. Zeólita Beta. Adsorção. Seletividade. Difusão. ZLC.

ABSTRACT

The xylenes (C₈ aromatics) are isomers compounds obtained from the petroleum fractions. Separation of C₈ aromatics mixtures is an important issue in the petrochemical industry. The adsorption process presents as the best alternative in the separation of these isomers. In this study, the adsorption selectivity of xylenes on Beta zeolite was investigated, initially, through the headspace chromatography technique. The headspace technique was used to study the thermodynamic equilibrium in adsorption processes. The selectivity was investigated in binary and multicomponent systems of xylenes (*ortho*-, *meta*- and *para*-xylene and ethylbenzene) in different molar ratios and temperatures (40, 60 and 80 °C). In binary systems (*ortho*- and *para*-xylene), a *para*-selectivity character ($\alpha_{px/ox} > 3$) was observed in all molar ratios evaluated. In the multicomponent mixture, the selectivity was higher for the ethylbenzene and *para*-xylene in relation to the other isomers. In the second part of this study, the kinetic parameters of the C₈ aromatics and *n*-octane were obtained by Zero Length Column method (ZLC). This technique allows evaluating the intracrystalline diffusion of hydrocarbons in porous materials, having the advantage of eliminating heat and mass transfer external resistance and the axial dispersion. The diffusivity values for the components under study were in the order of 10⁻¹⁵ m² s⁻¹ in the temperatures evaluated (80, 100 and 120 °C). The results showed that Beta zeolite has a potential application for the separation of xylenes in mixtures with *para*-xylene or ethylbenzene.

Keywords: Xylenes. Beta zeolite. Adsorption. Selectivity. Diffusion. ZLC.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFN	Aluminophosphate-forteen
BEA	Zeolite Beta polymorph A
DRX	Difração de raios-X
EB	Etilbenzeno
FID	Flame Ionization Detector
FRX	Fluorescência de raios-X
FTIR	Fourier Transform Infrared
IZA	International Zeolite Association
LT	Long Time
LTL	Linde Type L
MCM	Mobil Composition of Matter
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MFI	ZSM-5 (Five)
MOF	Metal Organic Framework
MX	Meta-xileno
NMR	Nuclear Magnetic Ressonance
NSE	Neutron Spin Echo
OX	<i>Orto</i> -xileno
PET	Polietileno tereftalato
PX	Para-xileno
SAPO	Silicoaluminofosfato
SBR	Styrene-butadiene rubber
SMB	Simulated Moving Bed
ST	Short Time
ZB	Zeólita Beta
ZLC	Zero Length Column
ZSM	Zeolite Socony Mobil

LISTA DE SÍMBOLOS

a_{BET}	Área superficial específica BET, $m^2 g^{-1}$
b	Parâmetro da equação de Langmuir, $L mol^{-1}$
c_i	Concentração molar da espécie i , $mol cm^{-3}$
C_{eq_i}	Concentração da espécie i na fase líquida, $mol L^{-1}$
D_i	Difusividade da espécie i , $cm^2 s^{-1}$
D_k	Difusividade de Knudsen, $cm^2 s^{-1}$
D_m	Difusividade molecular, $cm^2 s^{-1}$
D_p	Difusividade efetiva, $cm^2 s^{-1}$
D^*	Fator pré-exponencial da equação de Eyring, $cm^2 s^{-1}$
E	Energia de ativação difusional, $kJ mol^{-1}$
f	Coefficiente de fricção
F	Vazão volumétrica, $cm^3 min^{-1}$
J_i	Fluxo difusivo da espécie i na 1ª Lei de Fick, $mol s^{-1} cm^{-2}$
k	Constante de Boltzmann, $cm^2 g s^{-2} K^{-1}$
K	Constante de Henry
l	Metade da espessura do cristal do modelo unidimensional, cm
L	Parâmetro difusional definido pela Equação 2.27
M_i	Massa molar da espécie i , $g mol^{-1}$
n_m	Número de mols adsorvidos na monocamada, mol
q_i	Concentração da espécie i na fase adsorvida, $mmol L^{-1}$
q_m	Parâmetro da equação de Langmuir, $mg g^{-1}$ ou $mmol g^{-1}$
p	Pressão, bar
P_i	Pressão parcial da espécie i , atm
P_i^o	Pressão de vapor da espécie i , atm
P_T	Pressão total, atm
r	Coordenada radial, cm
R	Constante dos gases ideias, $J mol^{-1} K^{-1}$
R_p	Raio da partícula, m
t	Tempo, s

T	Temperatura, K
V	Volume adsorvido, $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
V_f	Volume da fase fluida, cm^3
V_s	Volume do adsorvente, cm^3
V_p	Volume total de poros específico, $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
V_o	Volume de microporos, $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
W	Massa adsorvida, g
x_i	Fração molar da espécie i na fase líquida
y_i	Fração molar da espécie i na fase vapor
z_i	Fração molar da espécie i na fase adsorvida
z	Coordenada espacial
ΔG	Variação da energia livre de Gibbs, kJ mol^{-1}
$\Delta_{\text{ads}}H$	Entalpia isostérica de adsorção, kJ mol^{-1}
ΔS	Variação de entropia, $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
α_{AB}	Seletividade do componente A em relação a B
τ	Fator de tortuosidade
ρ_i	Massa específica do componente i, g cm^{-3}
σ_{12}	Diâmetro de colisão do potencial de Lennard-Jones, Å
Ω	Função da constante de força de Lennard-Jones
ε	Constante de força de Lennard-Jones
λ	Parâmetro de não linearidade
γ_i	Coefficiente de atividade da espécie i

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Visão geral do estado da arte	14
1.2	Objetivos específicos	16
1.2.1	<i>Caracterização do adsorvente</i>	17
1.2.2	<i>Equilíbrio de adsorção</i>	17
1.2.3	<i>Cinética difusional</i>	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	Xilenos	19
2.2	Fundamentação da adsorção	20
2.2.1	<i>Conceitos do processo</i>	20
2.2.2	<i>Materiais porosos</i>	22
2.2.2.1	Peneiras moleculares.....	23
2.2.2.2	Zeólitas.....	24
2.2.2.2.1	<i>Zeólita Beta</i>	26
2.2.3	<i>Isotermas de adsorção</i>	29
2.2.3.1	Classificação dos adsorventes.....	29
2.2.3.2	Modelos de correlação.....	31
2.3	Seletividade de adsorção	34
2.4	Seleção de adsorventes	35
2.4.1	<i>Capacidade de adsorção</i>	36
2.4.2	<i>Regenerabilidade</i>	36
2.4.3	<i>Transferência de massa</i>	36
2.4.4	<i>Compatibilidade e custos</i>	37
2.5	Revisão dos estudos de adsorção dos C₈ aromáticos	37
2.6	Fundamentos sobre o processo de difusão	40
2.6.1	<i>Princípios elementares da transferência de massa</i>	40
2.7	Difusão em meios porosos	43
2.7.1	<i>Cinética de adsorção</i>	44
2.7.2	<i>Mecanismos de difusão</i>	46
2.7.2.1	Difusão Molecular.....	47

2.7.2.2	Difusão de Knudsen.....	48
2.7.2.3	Difusão configuracional.....	49
2.7.3	<i>Fatores que influenciam a difusão em zeólitas</i>	50
2.7.3.1	Concentração do adsorbato.....	50
2.7.3.2	Temperatura.....	51
2.7.3.3	Sistema dos canais de poros e geometria das moléculas.....	52
2.8	Métodos experimentais para avaliação da difusão	52
2.9	Método cromatográfico do ZLC	53
2.9.1	<i>Fundamentação da técnica</i>	53
2.9.2	<i>Modelagem para a determinação dos parâmetros difusionais</i>	55
2.9.2.1	Análise de tempos longos.....	58
2.9.2.2	Análise de tempos curtos.....	60
2.9.3	<i>Validação dos dados de ZLC</i>	62
2.10	Revisão sobre a difusão de xilenos em materiais porosos	62
3	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	65
3.1	Caracterização do adsorvente	65
3.1.1	<i>Isotermas de N₂ a 77 K</i>	65
3.1.1.1	Volume total de poros.....	65
3.1.1.2	Área superficial específica.....	66
3.1.1.3	Volume de microporos.....	67
3.1.2	<i>Análises de Raios-X</i>	68
3.1.3	<i>Análise do tamanho de partícula</i>	68
3.2	Estudos da seletividade dos C₈ aromáticos	69
3.2.1	<i>Materiais utilizados</i>	69
3.2.2	<i>Aparato experimental da cromatografia em headspace</i>	69
3.2.3	<i>Metodologia dos experimentos de seletividade</i>	72
3.3	Estudos de difusão dos C₈ aromáticos e n-octano	74
3.3.1	<i>Materiais utilizados</i>	74
3.3.2	<i>Aparato experimental na implementação do método do ZLC</i>	75
3.3.3	<i>Aquisição dos dados</i>	77
3.3.4	<i>Modelos utilizados</i>	79
3.3.4.1	Tempos longos.....	79

3.3.4.2	Tempos curtos.....	79
3.3.5	<i>Solução numérica para o modelo do ZLC utilizando o gPROMS®</i>	79
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	81
4.1	Caracterização da zeólita Beta	81
4.1.1	<i>Difração de Raios-X (DRX)</i>	81
4.1.2	<i>Fluorescência de Raios-X (FRX)</i>	82
4.1.3	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	82
4.1.4	<i>Propriedades da zeólita</i>	84
4.2	Análise da seletividade de adsorção	85
4.2.1	<i>Avaliação do processo de adsorção</i>	85
4.2.2	<i>Tempo do equilíbrio de adsorção</i>	87
4.2.3	<i>Determinação das seletividades de adsorção</i>	87
4.2.3.1	Sistemas binários PX/OX.....	87
4.2.3.2	Sistemas multicomponente dos C ₈ aromáticos.....	90
4.3	Análise da difusão intracristalina	95
4.3.1	<i>Validação dos dados do ZLC</i>	95
4.3.1.1	Verificação do processo de adsorção e influência do volume morto.....	95
4.3.1.2	Tempo de adsorção.....	96
4.3.1.3	Influência do gás de arraste.....	97
4.3.1.4	Influência da vazão do gás de arraste.....	101
4.3.2	<i>Determinação dos parâmetros cinéticos</i>	102
4.3.2.1	Método dos tempos curtos (ST).....	102
4.3.2.2	Método dos tempos longos (LT).....	103
4.3.3	<i>Estimativa dos parâmetros de difusão por simulação usando o gPROMS®</i>	105
4.3.4	<i>Determinação da energia de ativação difusional</i>	109
4.3.5	<i>Avaliação das difusividades dos xilenos na zeólita Beta</i>	110
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	112
5.1	Conclusões	112
5.2	Sugestões de pesquisas	114
	REFERÊNCIAS	115
	APÊNDICE A - CURVAS DE DESSORÇÃO	123
	APÊNDICE B - CÓDIGO-FONTE DA SINTAXE DO gPROMS®	131

1 INTRODUÇÃO

1.1 Visão geral do estado da arte

Ao lado do crescimento da demanda de seus produtos, a indústria petroquímica tem sido confrontada com novos desafios para adequar seus processos a padrões atuais nos campos da energia e ambiental. Porém, isto vai além do cumprimento de determinadas legislações mostrando ser uma questão de sobrevivência no mercado. A redução de custos, a diversificação de matérias-primas, adequação a novas demandas e otimização dos processos fazem parte desses desafios (Li, 2016).

Neste contexto, está inserido o mercado de xilenos (C_8 aromáticos). Estes, são isômeros obtidos, principalmente, a partir do fracionamento, por destilação, do petróleo: etilbenzeno (EB), *orto*-xileno (OX), *meta*-xileno (MX) e *para*-xileno (PX). Suas aplicações são diversas, sendo como solventes de uma maneira geral e precursores de determinados produtos. O estireno, tendo 99% de sua demanda empregada na produção do poliestireno (Merchant Research & Consulting LTD, 2017a), é obtido a partir da desidrogenação do etilbenzeno. O *orto*-xileno é um dos isômeros de maior consumo, sendo 90% deste alocado para a produção de anidrido ftálico, um precursor de diversas resinas de poliéster (Merchant Research & Consulting LTD, 2017b). O aumento da demanda de *meta*-xileno é intrínseco à demanda de *para*-xileno, uma vez que o MX pode ser convertido a PX e é utilizado para produção de ácido isoftálico, um co-monômero na produção do polietileno tereftalato (PET) (Rasouli *et al.*, 2012). O isômero que possui maior mercado é o *para*-xileno e sua principal aplicação está na fabricação do ácido tereftálico, monômero da reação de formação do PET. Sua demanda praticamente dobrou nos últimos 10 anos e sua previsão é de 6% de taxa composta anual de crescimento (CAGR, do inglês *Compound Annual Growth Rate*) nos próximos 10 anos (Couth e Bertelli, 2015).

Em vista das aplicações dos xilenos, a sua produção é uma das importantes vertentes da indústria petroquímica. A proximidade do ponto de ebulição desses isômeros faz com que a separação por destilação, processo clássico na indústria petroquímica, se torne complexa e onerosa (Trens *et al.*, 2014). Entre os processos mais utilizados para a separação do *p*-xileno dos seus isômeros estão a cristalização, a destilação extrativa e a

adsorção seletiva. Esta última é conhecida por ser a mais econômica e empregada em processos industriais (Dehkordi e Khademi, 2013; Rodrigues e Gonçalves, 2016).

A tecnologia mais utilizada na indústria para a separação do *p*-xileno é conhecida como Leito Móvel Simulado (SMB, do inglês *Simulated Moving Bed*), patenteada pela *Universal Oil Product* (UOP), em 1961, e inicialmente comercializada com a unidade PAREX na década de 70 (Broughton e Gerhold, 1961; Shen *et al.*, 2018). Este processo envolve a adsorção seletiva, onde a alimentação e a saída alternam de posição na unidade de separação, simulando um movimento do leito (adsorvente) na coluna. Novos materiais têm sido estudados para a separação dos xilenos, na procura de um aumento da eficiência e redução dos custos do processo (Luna *et al.*, 2010; Yeong *et al.*, 2011; Peralta *et al.*, 2013; Khabzina *et al.*, 2017).

Devido à sua estabilidade térmica e química, a zeólita Beta tem sido avaliada para processos de catálise e refinamento na indústria petroquímica (Ping *et al.*, 2011). A forma como ela é utilizada muitas vezes passa por um tratamento para incorporação de íons metálicos, modificando a sua estrutura e a característica dos sítios ativos. Esse tipo de tratamento confere uma melhora na performance do material em processos específicos de adsorção e reação. Apesar de sua grande importância industrial, poucos estudos de adsorção dos xilenos, na fase líquida, em zeólita Beta estão disponíveis na literatura, principalmente, em sistemas multicomponente, condição real da separação na indústria. Para se conhecer mais profundamente o equilíbrio de adsorção dos xilenos na zeólita, é necessário a construção de um embasamento experimental maior obtido a partir da avaliação por diferentes técnicas e estudos.

Para avaliar a eficiência de um adsorvente no processo de separação é fundamental conhecer o equilíbrio e a cinética envolvidos durante a adsorção. Fatores como a seletividade e a difusividade das moléculas podem ser decisivos para a performance do sólido na separação. O equilíbrio de adsorção em materiais zeolíticos pode ser estudado por técnicas tradicionais como o banho finito, *breakthrough*, pulso cromatográfico e termogravimetria. Uma das técnicas que tem sido aplicada recentemente para avaliar o equilíbrio de adsorção, em fase líquida, é a cromatografia em *headspace* (Torres *et al.*, 2001; Buarque *et al.*, 2005; Luna *et al.*, 2010, Shirani e Eic, 2017b). Esta técnica consiste em uma combinação de amostragem (*headspace*) com separação (cromatografia gasosa), permitindo a análise da composição de uma fase vapor em

equilíbrio com uma fase líquida de um ou mais componentes em um frasco selado contendo o adsorvente. Ela pode ser aplicada para estudos de equilíbrio termodinâmico, permitindo a investigação da seletividade de adsorção. Uma de suas vantagens é poder utilizar pequena quantidade de líquido e uma alta razão de massa do adsorvente/massa do adsorbato.

A separação de componentes, em diferentes materiais, pode ser resultado de diferenças na difusividade das moléculas, em função de impedimento estérico, sendo indispensável o estudo difusional em sólido porosos (Roque-Malherbe e Ivanov, 2001; Gu *et al.*, 2006). A difusividade dos C₈ aromáticos tem sido investigada em zeólitas a partir de métodos experimentais como: *Neutron Spin Echo*, gravimétrico, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) e ZLC (*Zero Length Column*). Este último tem ganhado atenção na aplicação para estudos de hidrocarbonetos em peneiras moleculares (Ruthven e Stapleton, 1993; Brandani *et al.*, 2000; Cavalcante Jr. *et al.*, 2000; Gunadi e Brandani, 2006; Laredo *et al.*, 2013). Determinadas condições são utilizadas neste método para que a dispersão axial e as resistências externas à transferência de calor e massa sejam negligenciadas. Isso confere a condição para que o processo de dessorção seja controlado pela difusão interna nos cristais dos adsorventes, permitindo a determinação da difusividade.

Em face do exposto, este trabalho tem como objetivo principal estudar a zeólita Beta comercial na separação dos isômeros de xileno, avaliando o equilíbrio e a cinética envolvida no processo de adsorção. Para isso, foram utilizadas as técnicas de cromatografia em *headspace* (equilíbrio) e o ZLC (cinética), de forma a investigar a influência de determinados fatores no processo.

1.2 Objetivos específicos

A fim de organizar e facilitar o entendimento do trabalho, os objetivos específicos foram divididos em três seções, descritas nos tópicos seguintes.

1.2.1 Caracterização do adsorvente

- a) Identificar a estrutura cristalina da amostra da zeólita Beta por difração de raios-X (DRX) e a composição por fluorescência de raios-X (FRX);
- b) Avaliar a morfologia das partículas da zeólita através da microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- c) Determinar as propriedades texturais da zeólita como a área superficial específica, o volume total de poros e microporos poros utilizando fisissorção de N₂;
- d) Obter o tamanho médio das partículas a partir da difração de laser.

1.2.2 Equilíbrio de adsorção

- a) Estudar a influência da temperatura na seletividade em sistemas binários de OX/PX;
- b) Avaliar o comportamento da seletividade em diferentes razões molares para sistemas binários OX/PX;
- c) Investigar a influência da temperatura na seletividade para os isômeros em sistemas multicomponente;
- d) Estudar a influência da razão molar na seletividade de adsorção em sistemas multicomponente.

1.2.3 Cinética difusional

- a) Determinar os parâmetros difusionais dos xilenos em diferentes temperaturas utilizando métodos de tempos longos e curtos do ZLC;
- b) Investigar a resistência externa na zeólita utilizando diferentes gases na dessorção;
- c) Avaliar a consistência dos dados obtidos pelas curvas de dessorção em diferentes vazões;

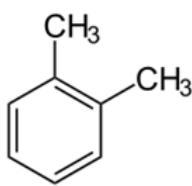
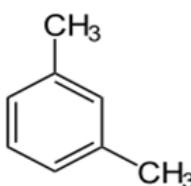
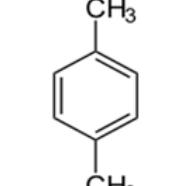
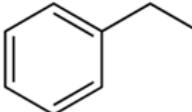
- d) Definir o efeito dominante na difusividade e definir o mecanismo de difusão dos xilenos na zeólita Beta;
- e) Estimar os parâmetros cinéticos a partir de simulação computacional;
- f) Calcular a energia de ativação (E) para os componentes;
- g) Comparar os dados de difusividade dos xilenos e discuti-los com relação aos dados obtidos de seletividade.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Xilenos

Os C_8 aromáticos, usualmente denominados de xilenos, são isômeros com fórmula molecular C_8H_{10} , possuindo um anel benzênico na sua estrutura (**Tabela 2.1**). A faixa de destilação desses compostos é 136-144 °C, sendo o etilbenzeno e o *orto*-xileno os isômeros com menor e maior ponto de ebulição, respectivamente. Na **Tabela 2.2** estão mostradas as propriedades dos xilenos como as temperaturas de ebulição e fusão e, o diâmetro crítico, que tem por definição o menor cilindro que circunscreve a molécula e, desta forma, fornece uma ideia do seu tamanho.

Tabela 2.1 - Estruturas e nomenclaturas dos xilenos

Isômero	<i>Orto</i> -Xileno	<i>Meta</i> -Xileno	<i>Para</i> -Xileno	Etilbenzeno
Estrutura				
Nomenclatura IUPAC	1,2 - Dimetil benzeno	1,3 - Dimetil benzeno	1,4 - Dimetil benzeno	Etilbenzeno

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Os xilenos são empregados, em forma de mistura, na gasolina e combustíveis de aviação, além de solventes (Minceva e Rodrigues, 2004). Porém, cada um tem sua principal aplicação. O etilbenzeno tem maior destino para a produção do estireno, monômero de polímeros como o poliestireno e a borracha de butadieno-estireno (SBR). Os isômeros OX, MX e PX são utilizados na fabricação dos ácidos ftálico, isoftálico e tereftálico, respectivamente. Todos eles são precursores de diversos produtos, porém o de maior importância é o tereftálico, sendo este utilizado para a fabricação do polietileno tereftalato (PET), polímero amplamente empregado em embalagens de bebidas e fibras de poliéster (Deckman *et al.*, 2007; Li *et al.*, 2013).

Tabela 2.2 - Propriedades dos xilenos

Isômero	Temperatura de Ebulição (°C)	Temperatura de Fusão (°C)	Diâmetro Crítico (Å)
<i>Orto</i> -Xileno	144,4	-25	6,8
<i>Meta</i> -Xileno	139,1	-48	6,8
<i>Para</i> -Xileno	138,4	13	5,8
Etilbenzeno	136,2	-95	6,0

Fonte (Diâmetros crítico): Gu *et al.*, 2006.

Esses isômeros, em conjunto, são obtidos a partir da separação do BTX (benzeno, tolueno e xilenos), que é uma fração do petróleo produzida por destilação fracionada. Outras rotas utilizadas na sua obtenção são a reforma catalítica, pirólise da gasolina e desproporcionamento do tolueno (Sutanto *et al.*, 2012). A separação do *o*-xileno dos outros componentes é viável através da destilação, devido a existir uma relativa diferença no seu ponto de ebulição (Tabela 2.2). O *p*-xileno pode ser obtido pela reação de isomerização dos outros isômeros e, normalmente, essa etapa precede uma unidade de separação, conhecida como leito móvel simulado, onde é utilizado o processo de adsorção seletiva (Ruthven e Ching, 1989).

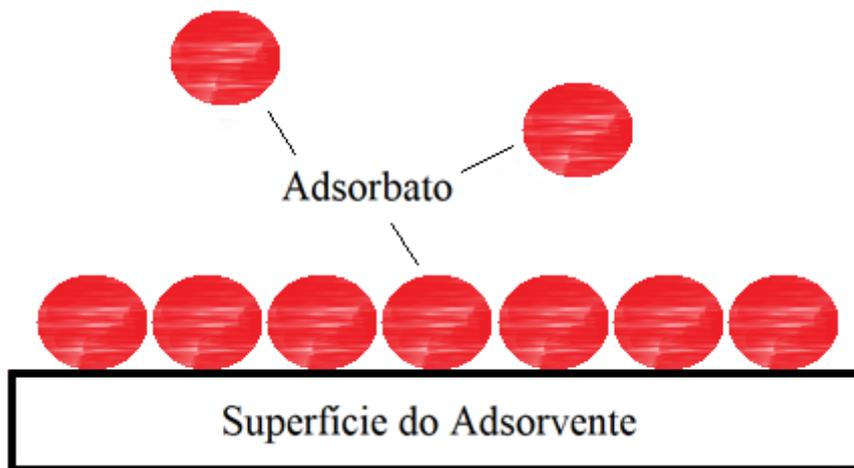
2.2 Fundamentação da adsorção

2.2.1 Conceitos do processo

A adsorção é um fenômeno de interação entre uma espécie química, seja ela molécula, átomo ou íon, e a superfície de um material sólido (Figura 2.1). O sistema deste processo é composto pelas espécies que estão na fase fluida e podem ser adsorvidas (adsorbatos) na superfície do sólido (adsorvente). Este processo pode acontecer em fase gasosa ou fase líquida, a depender da fase do adsorbato. A criação da fase adsorvida é a base prática da separação e purificação pelo processo de adsorção. A informação do equilíbrio de adsorção é fundamental para o desenvolvimento de sistemas que tenham como princípio este processo. A identificação dessa informação para componentes puros, independentemente da quantidade existente no sistema, é fundamental para estudos

subsequentes, permitindo a análise de equilíbrio e da cinética em sistemas monocomponente e multicomponente (Do, 1998).

Figura 2.1 - Componentes do processo de adsorção



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Este fenômeno pode ser caracterizado em dois tipos: adsorção física, ou fisissorção e adsorção química, ou quimissorção. A principal diferença entre eles está na intensidade da força de interação envolvida entre as espécies e a superfície do adsorvente. Na fisissorção, as forças predominantes advêm das interações de van der Waals, que são relativamente fracas, enquanto que na quimissorção há a formação de ligação química. Em processos industriais, a fisissorção é mais comum em vista a possibilidade de recuperação do adsorvente, uma vez que a interação é mais fraca e a liberação das espécies da superfície acontece pelo processo inverso da adsorção, a dessorção. A reutilização do adsorvente na quimissorção é dificultada pela intensidade da força (ligação química) produzir uma irreversibilidade no processo de adsorção.

No âmbito da termodinâmica, a adsorção é um processo que ocorre com a diminuição da energia livre de Gibbs (ΔG) e, portanto, espontâneo. A termodinâmica da adsorção é regida pelo entalpia e entropia do sistema, sendo sua relação matemática descrita na **Equação 2.1**.

$$\Delta G = \Delta_{\text{ads}}H - T.\Delta S \quad (2.1)$$

A interação das espécies com a superfície do adsorvente leva a uma diminuição da movimentação (aleatoriedade) dessas espécies e, conseqüentemente, a uma redução da entropia do sistema de forma que a variação de entropia (ΔS) é negativa. Sendo assim, a equação 2.1 se torna:

$$\Delta G = \Delta_{\text{ads}}H + T.\Delta S \quad (2.2)$$

Como ΔG é menor do que zero (espontaneidade), $\Delta_{\text{ads}}H$ deve ser negativo e $|\Delta_{\text{ads}}H| > |T.\Delta S|$. Desta forma, o sistema libera energia para a vizinhança, caracterizando um processo tipicamente exotérmico. A entalpia isostérica de adsorção é utilizada para avaliar o equilíbrio, e a sua magnitude, a força da interação, caracterizando o fenômeno (fisissorção ou quimissorção).

2.2.2 *Materiais porosos*

Sólidos que possuem em parte da sua estrutura interna espaços vazios são considerados materiais porosos. Essa é uma característica essencial para um adsorvente, uma vez que ela possibilita um mecanismo de separação e seletividade por efeito estérico (peneiras moleculares) assim como um aumento da área superficial do sólido. No contexto da fisissorção, os poros são classificados de acordo com o seu tamanho ([Sing et al., 1985](#)):

- a) poros com largura acima de 50 nm são chamados de macroporos;
- b) poros com largura entre 2 nm e 50 nm são chamados de mesoporos;
- c) poros com largura menor do que 2 nm são chamados de microporos.

A denominação de material nanoporoso engloba todas as três categorias com um limite máximo de aproximadamente 100 nm. A determinação dessa característica pode ser feita a partir da fisissorção de determinados gases.

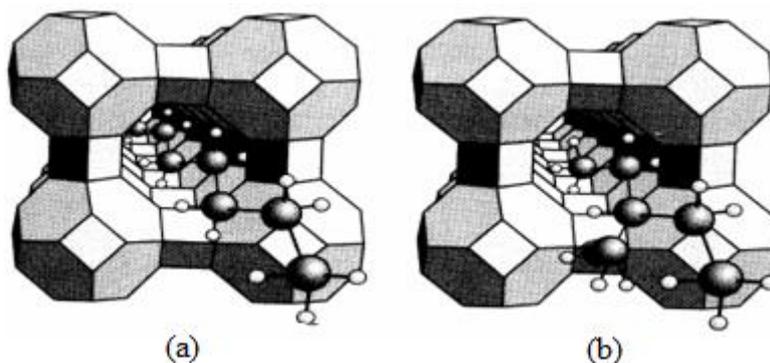
Os materiais porosos podem ter uma predominância de determinado tipo de poro ou uma combinação deles. Esses materiais podem ser de natureza orgânica (carbono ativado e polímeros), inorgânica (zeólitas, aluminas, sílicas) ou uma

combinação de ambos (organometálicos). Os materiais inorgânicos são minerais naturais ou sintéticos, com estruturas cristalina e amorfa. A utilização deles é definida pela conectividade, forma e tamanho de seus poros (Silva, E. F. B., 2008).

2.2.2.1 Peneiras moleculares

O termo “peneiras moleculares” se refere aos materiais porosos que tem a capacidade de separar seletivamente espécies em uma mistura pelo geometria molecular, sendo que o efeito do peneiramento acontece pelo mecanismo estérico (**Figura 2.2**). Moléculas com tamanhos da ordem de grandeza dos poros conseguem penetrar na estrutura desses materiais, enquanto as maiores ficam retidas. Desta forma, a capacidade do adsorvente selecionar (peneirar) as moléculas está ligada a estrutura cristalina bem definida, conferindo uma uniformidade nas dimensões dos poros.

Figura 2.2 - Efeito do peneiramento molecular. (a) Moléculas lineares migram para o interior dos poros, (b) Moléculas ramificadas são retidas pelos poros



Fonte: Silva, E. F. B., 2008.

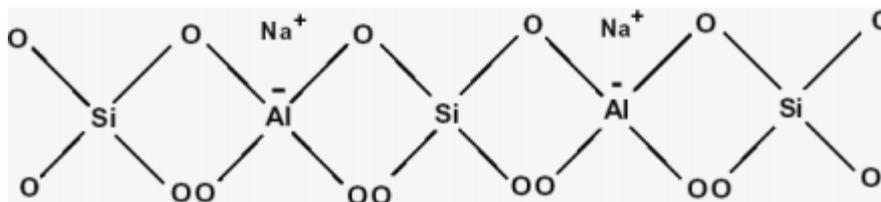
As peneiras moleculares têm origem de diferentes naturezas de materiais como orgânica com alguns tipos de carbono e polímeros, organometálica a exemplo dos MOF's e em grande parte inorgânica, como as peneiras moleculares mesoporosas MCM, os aluminofosfatos, os silicoaluminofosfatos e as zeólitas (Bekkum *et al.*, 2001).

2.2.2.2 Zeólitas

As zeólitas são, em grande parte, minerais naturais e sintéticos que possuem características em comum. A maioria são a base de alumínio e silício (aluminosilicatos) com a incorporação de metais alcalinos e alcalino-terrosos (principalmente sódio, cálcio, magnésio e potássio). Suas estruturas são baseadas em uma rede cristalina bem definida formando os microporos com dimensões uniformes, o que proporciona a esses materiais serem por excelência peneiras moleculares.

A estrutura cristalina das zeólitas é formada por uma combinação tridimensional de tetraedros de AlO_4 e SiO_4 ligados entre si pelos átomos de oxigênio (**Figura 2.3**). O centro da estrutura é ocupado pelos íons de Al e Si e o vértice pelos átomos de oxigênio. Em função das diferentes proporções de Si (valência +4) e Al (valência +3), há um desbalanceamento da carga, que é neutralizada por um cátion do grupo dos metais alcalinos ou metais alcalinos-terrosos. Porém, esse desbalanceamento possibilita características desses sólidos como a acidez e a estabilidade térmica e hidrotérmica (para zeólitas, quanto maior a razão Si/Al, maior a estabilidade), características que são desejadas para a realização de determinadas reações (Busca, 2017).

Figura 2.3 - Estrutura de rede das zeólitas



Fonte: Silva, E. F. B., 2008.

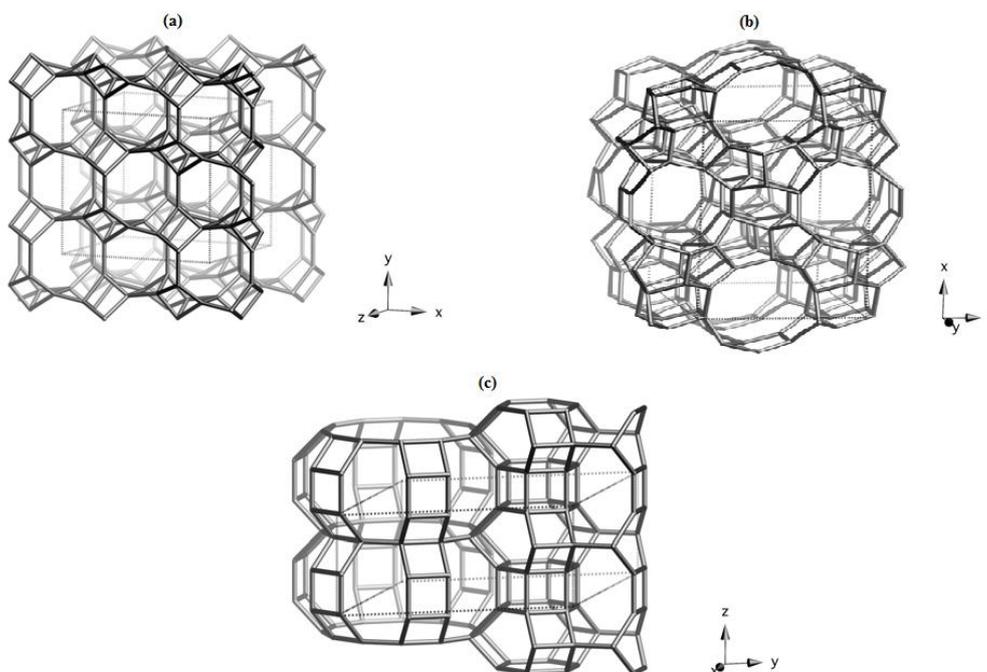
O número de átomos interconectados na abertura do poro determina o tamanho do poro (abertura bidimensional) e permite classificar as zeólitas em três categorias:

- a) Zeólitas com anéis de 8 membros (átomos) - microporos pequenos, com diâmetros livres de 0,30 a 0,45 nm;
- b) Zeólitas com anéis de 10 membros (átomos) - microporos intermediários, com diâmetros livres de 0,45 a 0,60 nm;

c) Zeólitas com anéis de 12 membros (átomos) - microporos largos, com diâmetros livres de 0,60 a 0,80 nm.

Os diferentes arranjos com que os átomos se interconectam no interior desses materiais originam as suas diversas estruturas, que são designadas por códigos específicos de 3 (três) letras maiúsculas. Esses códigos foram definidos pela IZA (*International Zeolite Association*), possuindo origem, normalmente, a partir do nome da zeólita ou do tipo de material. As estruturas e suas informações são disponibilizadas no portal da IZA-SC e algumas delas estão apresentadas na **Figura 2.4**.

Figura 2.4 - Representação das estruturas zeolíticas. (a) AFN em [010], (b) MFI em [010], (c) LTL em [001]



Fonte: IZA-SC, 2017.

Os códigos descritos entre colchetes na **Figura 2.4** são referentes à visão em perspectiva das direções cristalográficas. Cada posição está relacionada a um eixo [xyz], onde os índices representam a projeção do vetor ao longo do respectivo eixo. As direções cristalográficas tem como base a célula unitária, que é unidade estrutural básica, e podem ser representadas por uma linha entre dois pontos ou um vetor (Guimarães, 2011).

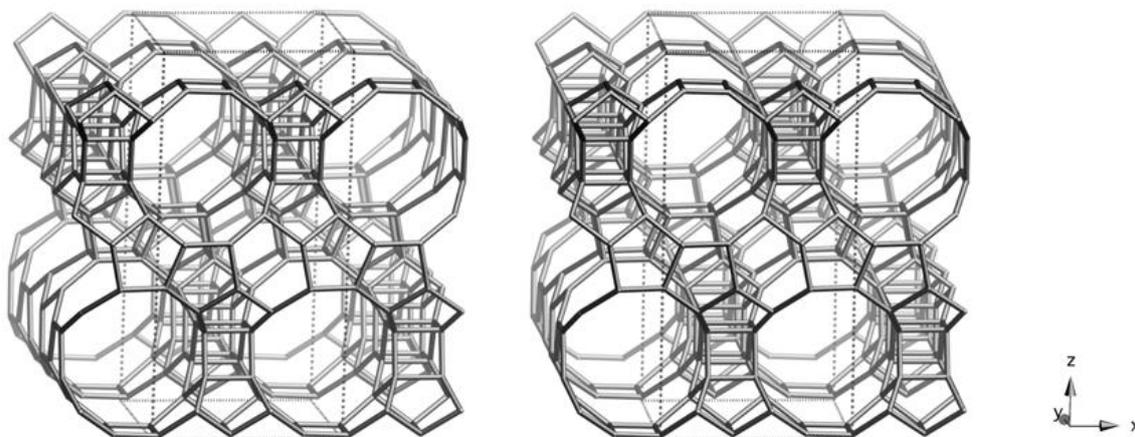
Ainda sobre a classificação das zeólitas, tem-se aquelas que são alocadas em categorias pelos diferentes sistemas de canais. Existem as do tipo unidimensional, ou seja, apenas canais que não se conectam como exemplo a Mordenita e a ZSM-48. Aquelas que possuem canais de poros que se interconectam podem ser bidimensionais como a MCM-22 e tridimensionais a exemplo da zeólita Beta e a ZSM-5.

As zeólitas produzidas comercialmente possuem partículas de dimensões muito pequenas, o que resulta em perda de pressão do fluido através do leito. Para serem utilizadas industrialmente, as partículas são unidas através de ligantes e formam estruturas de aglomerados macroporosos (*pellets*), proporcionando a fluidodinâmica e resistência mecânica adequadas. As zeólitas são aplicadas em refinamentos nas indústrias petroquímica e de química fina, principalmente em processos de separação e catálise (Guisnet e Ribeiro, 2004).

2.2.2.2.1 Zeólita Beta

Formada a partir do intercrescimento desordenado de duas estruturas distintas (polimorfos A e B), a zeólita Beta (ZB) é um sólido microporoso tridimensional com anéis de 12 membros na abertura dos canais dos microporos (**Figura 2.5**), de grande importância para catálise em processos industriais (Higgins *et al.*, 1988; Martínez-Iñesta *et al.*, 2005).

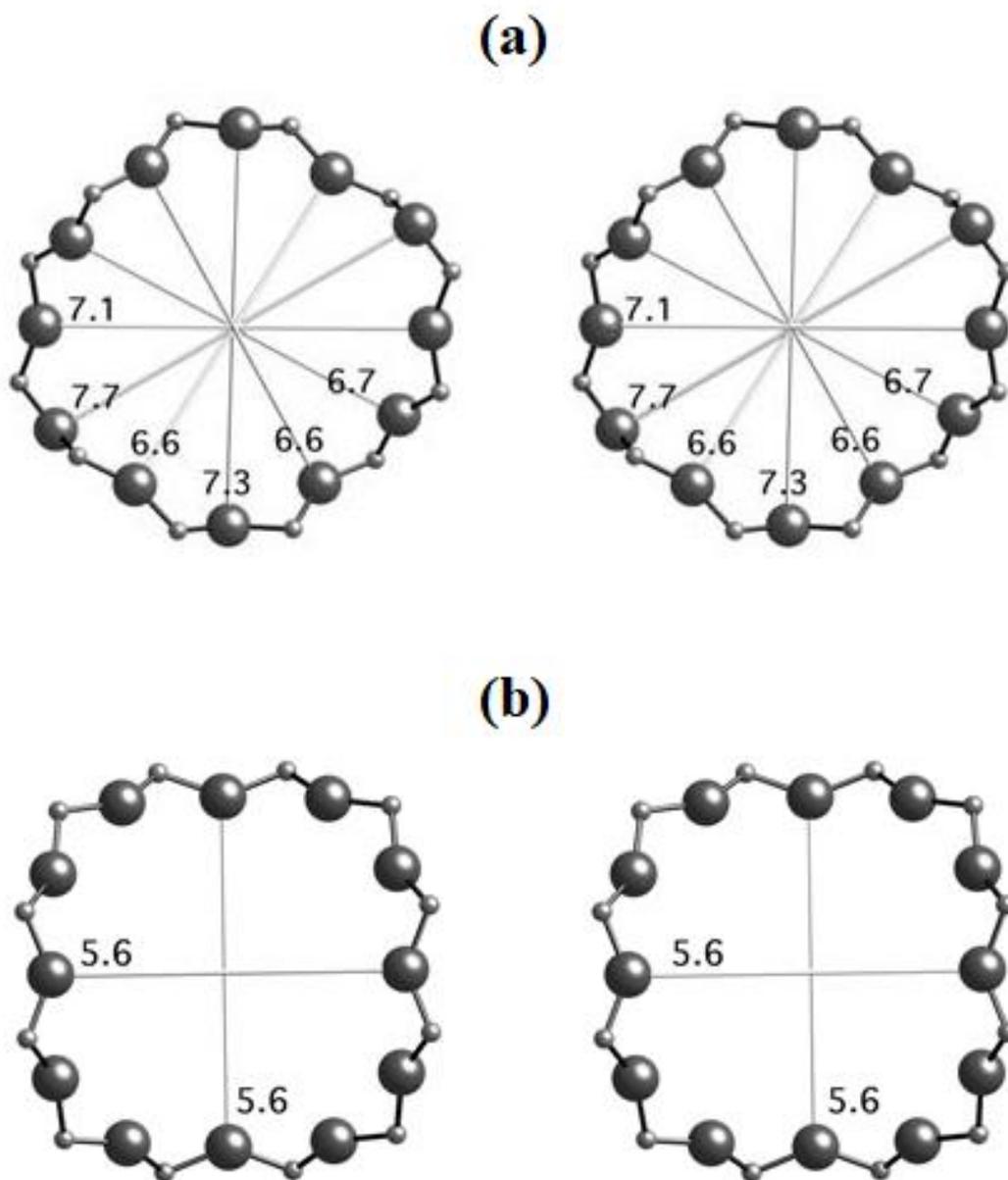
Figura 2.5 - Representação da estrutura da zeólita Beta vista ao longo do eixo [010]



Fonte: IZA-SC, 2017.

A **Figura 2.6** apresenta a estrutura dos dois tipos de canais existentes, os retos com dimensões $7,7 \times 6,7 \text{ \AA}$ e os tortuosos de $5,6 \times 5,6 \text{ \AA}$.

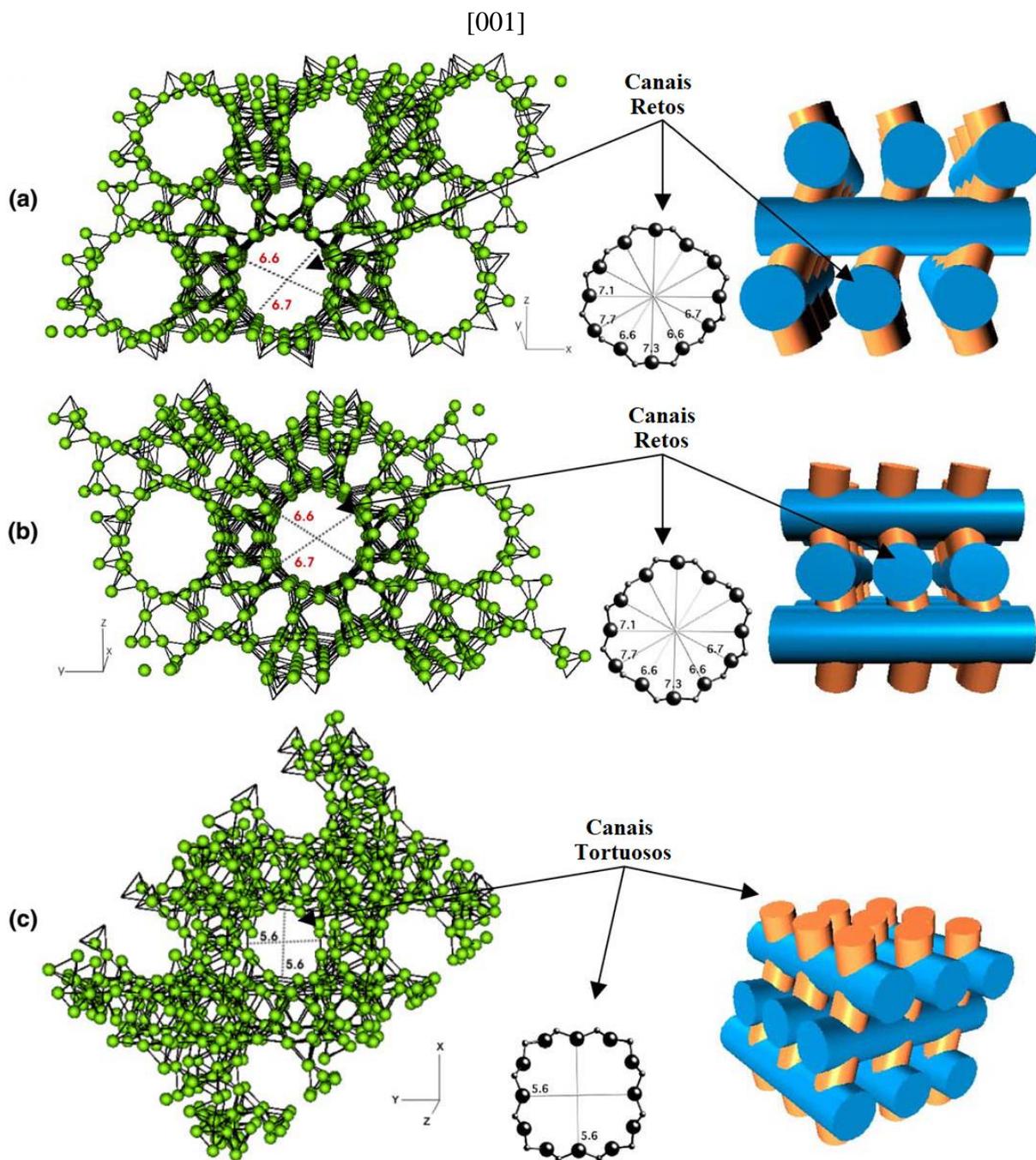
Figura 2.6 - Representação dos canais de microporos da zeólita Beta. (a) Retos, em visão do eixo $[100]$, (b) Tortuosos, em visão do eixo $[001]$



Fonte: IZA-SC, 2017.

A representação da estrutura da zeólita Beta na visão pelos três diferentes eixos é apresentada na **Figura 2.7**.

Figura 2.7 - Vista dos canais da estrutura da zeólita Beta nos planos. (a) Canais retos no eixo [010], (b) Canais retos no eixo [100], (c) Canais tortuosos no eixo



Fonte: Bácia *et al.*, 2005.

A zeólita Beta apresenta uma alta proporção de sílica, possuindo a razão Si/Al entre 10 e 300. Devido às suas características, como altas estabilidades térmica e hidrotérmica e a acidez ajustável, ela é um material bastante empregado em reações nas indústrias petroquímica e de química fina (De Baerdemaeker *et al.*, 2013). Embora esta zeólita exiba um ótimo desempenho em várias aplicações, seu alto custo de síntese ainda se apresenta como uma desvantagem e limitação (Shen *et al.*, 2008). A síntese de zeólita Beta a partir de fontes minerais naturais de alumina e silício e por diferentes vias tem sido estudada a fim de reduzir os custos na sua produção (Xie *et al.*, 2008; Yue *et al.*, 2016).

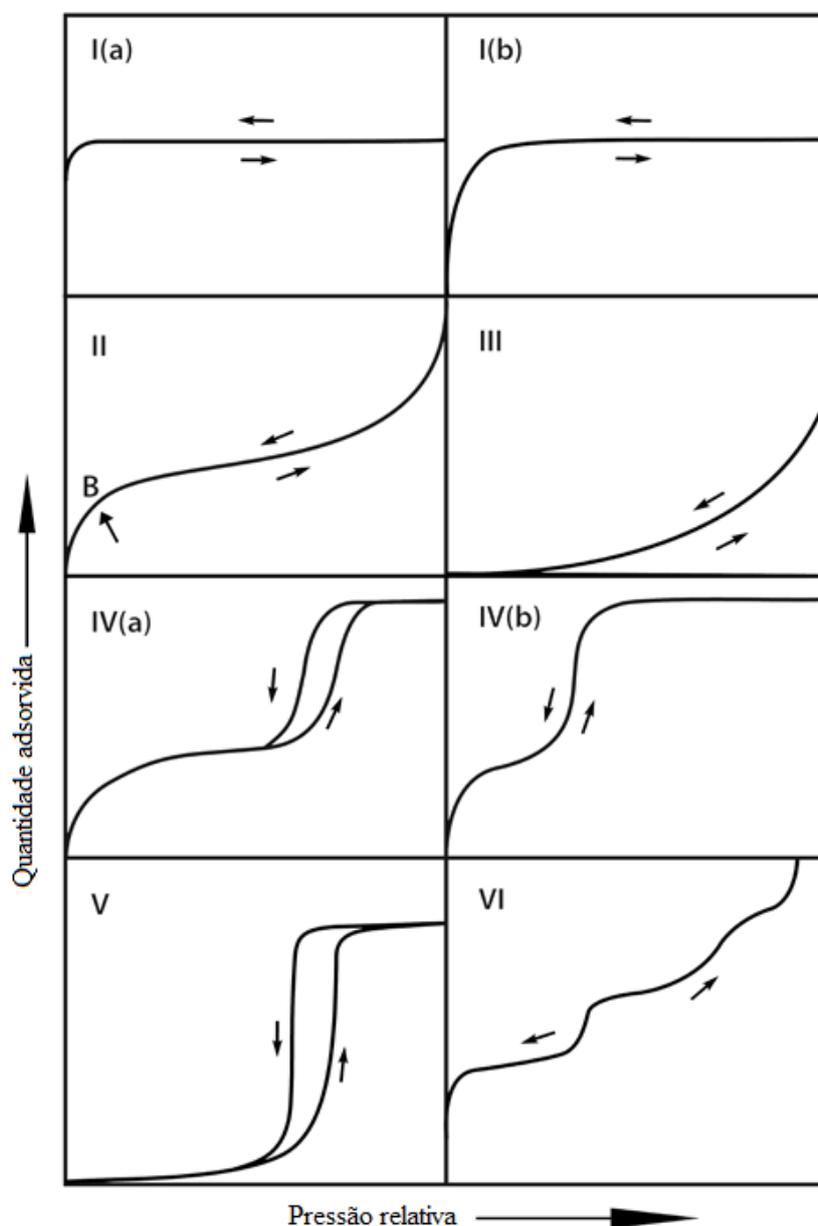
2.2.3 Isotermas de adsorção

2.2.3.1 Classificação dos adsorventes

As isotermas de adsorção são conjuntos de dados que relacionam a quantidade adsorvida de uma espécie em determinado material em função da concentração dessa espécie na fase fluida, que pode ser expressa em diferentes unidades, a uma temperatura constante. É recomendado que a quantidade adsorvida seja expressa em mols por grama do adsorvente. Para facilitar o entendimento dos dados de adsorção, eles são mostrados em gráficos com a quantidade adsorvida (mol g^{-1}) em função da pressão relativa de equilíbrio (P/P^0) ou P , para fase gasosa, quando o adsorbato está acima de sua temperatura crítica. Se as medidas de adsorção são feitas sob condições onde a fase gasosa se comporta de maneira não ideal (em altas pressões), é desejável que as isotermas sejam apresentadas em termos da fugacidade do gás ao invés da pressão (Thommes *et al.*, 2015).

As isotermas de adsorção têm como função avaliar o equilíbrio de adsorção entre o adsorbato e o adsorvente e, possibilitam a caracterização textural (seção 3.1.1) e a classificação dos sólidos. Atualmente, existem 6 (seis) tipos de isotermas, que são apresentadas na **Figura 2.8**. As setas exibidas na **Figura 2.8** demonstram a presença do fenômeno de fisissorção, uma vez que há reversibilidade no processo.

Figura 2.8 - Classificação das isotermas de adsorção



Fonte: Thommes *et al.*, 2015.

As isotermas do tipo I são típicas de sólidos microporosos com pequena área superficial externa. A concavidade voltada para baixo demonstra que é um processo favorável em função da grande quantidade na fase adsorvida com uma pequena concentração na fase fluida. O limite observado da quantidade adsorvida tem maior contribuição do preenchimento dos microporos ao invés da área superficial interna. As isotermas do tipo I(a) são características de materiais com microporos estreitos ($< \sim 1$ nm) enquanto as do tipo I(b) de materiais com microporos mais largos e mesoporos estreitos ($< \sim 2,5$ nm).

Sólidos macroporosos ou não porosos apresentam a isoterma do tipo II. O ponto B é chamado de ponto de inflexão, que identifica o momento em que ocorre o preenchimento da primeira camada de moléculas (monocamada). Neste tipo de material é possível ocorrer a formação de multicamadas, porém não há condensação nos poros.

A isoterma do tipo III é observada para sólidos com macroporos ou sem poros, entretanto não há um ponto para identificação do preenchimento completo da monocamada. A concavidade da curva para cima indica interações relativamente fracas entre adsorvente-adsorbato e demonstra um processo desfavorável.

Adsorventes mesoporosos exibem isotermas típicas do tipo IV. Ela se assemelha a isoterma do tipo II, porém o processo direto (adsorção) é diferente do inverso (dessorção) e esse fenômeno é denominado de histerese. Nesse caso, o início da adsorção em multicamadas é seguido por condensação nos poros. A isoterma do tipo IV(a) é observada em função de uma condensação capilar e isso ocorre quando a largura do poro excede um determinado diâmetro crítico do adsorbato. Em mesoporos com menor largura, isotermas do tipo IV(b) completamente reversíveis são observadas.

Similar à do tipo III, a isoterma do tipo V identifica uma fraca interação entre adsorbato-adsorvente. Em altos valores de pressão relativa, ocorre um agrupamento de moléculas seguido pelo preenchimento dos poros. Esse tipo de isoterma é típica da adsorção de água em materiais micro e mesoporosos hidrofóbicos (Thommes *et al.*, 2015).

Na isoterma do tipo VI, os vários pontos de inflexão exibem o processo de adsorção em multicamadas, típicas em superfícies uniformes de materiais não porosos. A altura do ponto de inflexão identifica a capacidade de adsorção de cada camada. Esse tipo de isoterma é observado em carbonos preto grafitizados utilizando argônio ou kriptônio como adsorbato (Thommes *et al.*, 2015).

2.2.3.2 Modelos de correlação

Os dados obtidos da adsorção podem ser correlacionados por diversos modelos. A diferença entre eles está nas hipóteses assumidas para o sistema e isso reflete nas suas diferentes equações e quantidade de parâmetros. O maior número de parâmetros torna um modelo mais complexo, porém nem sempre é necessário utilizar estes modelos,

uma vez que outros mais simples conseguem boa correlação para os dados do equilíbrio de um determinado sistema. Portanto, é fundamental encontrar aquele que adeque satisfatoriamente os dados experimentais e, assim, permita uma precisa avaliação do equilíbrio de adsorção.

O modelo de Langmuir é um dos clássicos para o tratamento dos dados de equilíbrio em sistema monocomponente. Seu desenvolvimento foi feito para processos de adsorção química, com a formação de monocamada, presumindo uma igualdade potencial dos sítios de adsorção de gases e vapores em sólidos. As hipóteses assumidas por esse modelo são:

- a) adsorção apenas em sítios vazios e, portanto, em monocamada;
- b) homogeneidade dos sítios vazios, ou seja, mesma energia ou afinidade de adsorção para todos eles;
- c) espécies adsorvidas não exercem influência em sítios adjacentes.

A equação da isoterma de Langmuir para adsorção em fase líquida é dada pela **Equação 2.3**:

$$\frac{q_i}{q_m} = \frac{b \cdot C_{eq_i}}{1 + b \cdot C_{eq_i}} \quad (2.3)$$

em que: q_i é a quantidade adsorvida da espécie i no equilíbrio, q_m a capacidade máxima de adsorção, C_{eq_i} a concentração na fase líquida (fluida) da espécie i e b o parâmetro intrínseco a afinidade do adsorvente com o adsorbato.

Os parâmetros b e q_m são constantes que possuem significados físicos. O parâmetro q_m está relacionado a quantidade de sítios disponíveis para a adsorção, enquanto b representa a razão das taxas de adsorção e dessorção. Valores mais altos de b indicam uma maior afinidade do adsorbato com a superfície do adsorvente. Ambos representam a natureza do material e podem ser utilizados para comparação de desempenho de adsorventes.

O modelo de Langmuir é largamente utilizado devido a sua simplicidade e conveniência para correlação dos dados de adsorção física em sólidos microporosos. Porém, este modelo tende a apresentar discrepância entre os resultados teóricos e experimentais quando se estuda materiais com heterogeneidade da superfície. Na literatura, existem diversos modelos mais complexos, que podem ser de natureza semi-empírica, oriundos de equações de estado ou termodinâmica estatística, que devem ser utilizados nesses casos. De fato, a escolha do modelo precisa ser bem avaliada para poder adequar corretamente os dados do sistema em equilíbrio estudado.

Para sistemas onde há adsorção física em uma superfície homogênea e o adsorbato está presente em baixas concentrações, o comportamento do equilíbrio entre a fase adsorvida e a fase fluida, no caso de vapor, é correlacionado por uma isoterma linear, descrita pela **Equação 2.4**.

$$q_{eq} = K \cdot p \quad (2.4)$$

em que: q_{eq} é a concentração na fase adsorvida, K a constante de Henry e p a pressão na fase fluida.

A relação da **Equação 2.4** é conhecida como a Lei de Henry e fornece uma descrição do equilíbrio para sistemas diluídos. Nessa condição, todas as moléculas estão suficientemente afastadas uma das outras, resultando em ausências de interação entre elas e competição pelos sítios da superfície do adsorvente (Ruthven, 1984).

A constante de Henry (K) pode ser calculada pela inclinação da reta obtida a partir dos dados de equilíbrio entre as fases adsorvida e fluida. O valor de K expressa a força de interação entre o adsorbato e o adsorvente, sendo maior a interação para maiores valores de K . A constante de Henry é função apenas da temperatura e essa relação é apresentada na equação de van't Hoff (**Equação 2.5**):

$$K = K_o \cdot e^{\frac{-\Delta_{ads}H}{R} \cdot (\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o})} \quad (2.5)$$

Dados de K em diferentes temperaturas permitem estimar a entalpia isostérica de adsorção ($\Delta_{ads}H$) e este dado, pela sua magnitude, possibilita avaliar o tipo de adsorção envolvida no processo.

2.3 Seletividade de adsorção

A seletividade é definida como a razão de determinado componente tendo como referência outro, em um processo de separação ou reação. Na adsorção seletiva, ela é dada pelo quociente das razões entre as concentrações nas duas fases, adsorvida e fluida, de dois componentes (**Equação 2.6**).

$$\alpha_{AB} = \frac{q_A/c_A}{q_B/c_B} \quad (2.6)$$

em que: q_A e q_B são as concentrações dos componentes na fase adsorvida e, c_A e c_B as concentrações dos componentes fase fluida.

Se o processo que governa a adsorção é o equilíbrio termodinâmico (etapas de adsorção e difusão rápidas), a relação das concentrações será a mesma da isoterma de equilíbrio. Porém, se a cinética controla o processo, a transferência de massa, geralmente a difusão em microporos, se torna um efeito relevante, sendo necessário avaliar a difusividade interna nos canais porosos (Yang, 2003).

Estudos para a medição do equilíbrio de adsorção de xilenos em materiais zeolíticos podem ser realizados a partir de diversas técnicas tradicionais como o banho finito, termogravimetria, pulso cromatográfico e *breakthrough* (Cavalcante Jr. *et al.*, 2000; Minceva e Rodrigues, 2004; Luna *et al.*, 2010; Rasouli *et al.*, 2012). Um dos métodos que tem ganhado destaque para este estudo é cromatografia em *headspace* (Buarque *et al.*, 2005; Luna *et al.*, 2010; Shirani e Eic, 2017a). Esta técnica é uma combinação de amostragem (*headspace*) com técnica de separação (cromatografia gasosa). Ela consiste em analisar uma fase vapor em um frasco vedado, a qual pode estar presente junto a uma fase condensada e adsorvida, permitindo assim, o estudo de sistemas em equilíbrio termodinâmico.

A técnica do banho finito depende fortemente da qualidade do método analítico empregado para a medição das concentrações. Esta técnica fica limitada a condições de baixas concentrações na fase líquida devido a menores diferenças entre a concentração inicial e final da solução observadas em elevadas concentrações, resultando em uma menor precisão na medição do equilíbrio (Luna, 2012). A cromatografia em

headspace permitiu superar esta limitação para aplicações de medidas de equilíbrio em condições próximas a saturação do adsorvente, a qual reflete a condição da realidade industrial (Torres *et al.*, 2001). O detalhamento da metodologia desta técnica para a aplicação em sistemas de equilíbrio será visto mais adiante (seção 3.2.3).

2.4 Seleção de adsorventes

A disponibilidade de adsorventes naturais e sintéticos é diversa. Suas aplicações englobam processos de separação, purificação e reações catalíticas. Devido ao fato de inúmeros sistemas utilizarem a adsorção e em face dos diferentes fatores envolvidos no processo, a seleção do adsorvente é uma etapa fundamental no planejamento prático. O mecanismo de separação por adsorção é baseado em três princípios: estérico, equilíbrio e cinética (Do, 1998). O primeiro está relacionado à um mecanismo de seletividade por exclusão de tamanho das moléculas e dos poros do sólido. O mecanismo de equilíbrio é fundamentado na diferente capacidade de acomodação de determinada espécie, em detrimento a outra, pela força de interação com a superfície do adsorvente. A cinética é baseada nas diferentes taxas de difusão das espécies no interior dos poros, que permitem a remoção das espécies em função dessa característica. Em nível molecular, nem o diâmetro crítico das moléculas, nem a abertura dos poros podem ser considerados valores absolutos em função das estruturas moleculares e porosas não serem completamente rígidas. Além disso, quando moléculas são transportadas nos poros, elas são afetadas por diferentes campos de energia resultantes de potenciais distintos, que podem determinar o comportamento de equilíbrio e difusão. Em determinados casos, a separação ocorre por diferença cinética, em outros por afinidade no equilíbrio. Materiais porosos que consigam combinar os dois efeitos podem elevar significativamente a performance de separação. Um bom adsorvente deve possuir uma boa capacidade e seletividade de adsorção com uma rápida cinética. Além da necessidade de conhecer essas informações, existem características essenciais para avaliar a viabilidade da utilização de um adsorvente, algumas das quais são prioridades em determinadas situações (Knaebel, 1999).

2.4.1 Capacidade de adsorção

A capacidade é uma das características mais importantes do adsorvente, uma vez que ela fornece a quantidade de adsorbato que pode ser retida por unidade de massa ou volume do adsorvente, informação fundamental para o dimensionamento de equipamentos em projetos que envolvam adsorção. A quantidade adsorvida pode variar em função da temperatura, da concentração da fase fluida e outras condições. O empacotamento é um fator que afeta a capacidade de adsorção de um sistema, de forma que os tamanhos das partículas devem ser adequados para haver, também, um empacotamento ideal, evitando espaços vazios e excesso de perda de carga (Rios *et al.*, 2011). A capacidade pode ser avaliada a partir de correlações ou modelos matemáticos adequados aos dados experimentais de equilíbrio termodinâmico (Yang, 2003).

2.4.2 Regenerabilidade

Todo ciclo de adsorção depende da regenerabilidade do adsorvente. Esta é relacionada ao retorno da capacidade original do adsorvente ou próxima a ela após ocorrido o processo, permitindo que o adsorvente possa operar em sequência de ciclos. A regeneração do adsorvente pode ser feita por variação de pressão, temperatura, química ou uma combinação destas. A perda da capacidade original é algo gradual, que pode acontecer por envelhecimento (sinterização), envenenamento e deposição de coque (Fogler, 2009).

2.4.3 Transferência de massa

A limitação do processo determinada pela transferência de massa interna (resistência externa desprezível), ou seja, pela difusão interna nos microporos ser lenta, precisa ser avaliada, pois ela controla o tempo do ciclo de um processo de adsorção. A diminuição do tamanho das partículas aumenta a difusão interna, porém leitos com partículas muito pequenas podem ter efeitos significativos na queda de pressão. A resistência à transferência de massa é um fator importante na definição do adsorvente e precisa ser avaliada, principalmente, em processos onde há fluxo.

2.4.4 Compatibilidade e custos

As condições do processo e as características dos fluidos são importantes pontos a serem analisados. Ataques físicos e químicos podem reduzir a capacidade e a vida útil do adsorvente. O adsorvente não deve reagir irreversivelmente com produtos ou contaminantes (Kulprathipanja, 2010). Condições processuais como a velocidade, a temperatura, a vibração e pressão não devem ser severas para causar desgaste indevido das partículas do adsorvente.

O custo do material é parte fundamental, pois ele também irá definir a viabilidade do projeto. Os custos são inerentes às características relacionadas ao processo, que impactam na escolha do tipo de adsorvente a ser utilizado.

2.5 Revisão dos estudos de adsorção dos C₈ aromáticos

O estudo do equilíbrio de adsorção de xilenos tem sido de grande importância para o sucesso da separação desses componentes. O avanço na tecnologia tem suportado o processo de adsorção/dessorção para desenvolvimento de adsorventes com melhores características e maior eficiência.

O material mais estudado para a separação dos isômeros de xileno é a zeólita faujasita, que em determinadas formas apresenta íons incorporados na sua estrutura. A zeólita Y com o metal K (potássio) se mostrou bastante seletiva ao *p*-xileno e ao etilbenzeno em um sistema multicomponente, sendo este comportamento atribuído aos diferentes arranjos das moléculas nas cavidades intracristalinas (Santacesaria *et al.*, 1982). Dados reportados por Goddard e Ruthven (1986a) mostraram que as seletividades das zeólitas Na-Y e K-Y aumentaram com a elevação das razões de adsorbato/adsorvente, sendo observado um caráter paraseletivo em altas razões.

O estudo da adsorção em fase líquida de PX, OX e EB foi realizado em zeólita faujasita com íons de Ba através da técnica do banho finito (Minceva e Rodrigues, 2004). A capacidade de saturação se mostrou similar para todos os isômeros. O xileno mais fortemente adsorvido foi o *para*-xileno e a entalpia isostérica de adsorção seguiu a ordem PX > EB > OX.

A zeólita ZSM-5 tem grande aplicação industrial devido a sua seletividade para diversas reações catalíticas e as suas estabilidades ácida e térmica (Chen *et al.*, 1989). A adsorção em fase líquida dos isômeros de xileno sobre zeólitas ZSM-5 modificadas com os íons Na^+ e H^+ (NaZSM-5 e HZSM-5) apresentou *para*-seletividade (Namba *et al.*, 1997). Esta seletividade foi elevada com a adição dos cátions, porém reduziu com o aumento da temperatura.

Barthomeuf e Mallmann (1990) estudaram a adsorção dos xilenos sobre a zeólita NaY e em aluminofosfato do tipo 5 ($\text{AlPO}_4\text{-5}$). A zeólita NaY apresentou preferência pelo *m*-xileno, devido a interação do isômero com os íons ácidos Na^+ . Nas peneiras moleculares do tipo $\text{AlPO}_4\text{-5}$ foi observado *orto*-seletividade. Este efeito foi atribuído pelos autores a mais alta energia de coesão do OX no arranjo dos canais de poros regulares da estrutura do $\text{AlPO}_4\text{-5}$, onde não há interação entre o adsorvente e o adsorbato.

A utilização de membranas para a separação de PX da mistura dos isômeros de xileno tem sido investigada, uma vez que é possível obter os compostos com alta pureza. O processo de separação ocorre em função do efeito estérico, a partir do peneiramento molecular. A seletividade do PX em relação aos seus isômeros foi observada para misturas binárias, ternárias e multicomponente e a permeação nos poros controlada pelo mecanismo de difusão (Lai e Tsapatsis, 2004; Gu *et al.*, 2006; Yeong *et al.*, 2011).

Chiang *et al.* (1991) e Cavalcante Jr. *et al.* (2000) estudaram as peneiras moleculares $\text{AlPO}_4\text{-5}$ e $\text{AlPO}_4\text{-11}$, respectivamente, e os resultados mostraram, na saturação, *orto*-seletividade para os isômeros de xileno. Segundo os autores, esses resultados se devem, provavelmente, a orientação das moléculas no interior dos microporos dos cristais. Estudos mais recentes, através da simulação molecular (Lucena *et al.*, 2008), relataram a seletividade, no equilíbrio de adsorção, para o *o*-xileno nas peneiras moleculares $\text{AlPO}_4\text{-5}$ e $\text{AlPO}_4\text{-11}$. Na primeira, a *orto*-seletividade foi observada, provavelmente, em função do posicionamento face-a-face das moléculas de *o*-xileno, enquanto nos cristais $\text{AlPO}_4\text{-11}$ a seletividade ocorreu devido ao menor comprimento das moléculas de OX em relação as de PX.

As zeólitas Y e Mordenita foram avaliadas para a separação dos isômeros de xileno no equilíbrio de adsorção em fase líquida (Luna *et al.*, 2010). A preferência da

seletividade de *para*-xileno em relação aos outros isômeros, em sistema multicomponente, ficou evidenciada para a zeólita BaY. A seletividade para o *orto*-xileno, em um sistema binário de PX/OX, foi observada para a zeólita Mordenita, que possui o sistema de canais de poros semelhante as peneiras moleculares de aluminofosfato do tipo 5 e 11, previamente relatadas como *orto*-seletivas.

Poucos estudos estão disponíveis sobre a utilização das peneiras moleculares de silicoaluminofosfato (SAPO-n) na separação dos isômeros de xileno. A avaliação da adsorção, em leito fixo, das peneiras moleculares SAPO-5, que tem estrutura similar a $\text{AlPO}_4\text{-5}$, indicou forte seletividade para o *orto*-xileno (Hu *et al.*, 2014). Apesar de se difundir mais lentamente, o OX foi capaz de deslocar PX e MX da rede de poros pela maior força de adsorção no equilíbrio.

Vermoortele *et al.* (2011) investigaram as estruturas de três organometálicos isoestruturais (dois tipos MIL-125 e um CAU-1) para a adsorção seletiva de C_8 aromáticos em fase líquida. Estes materiais possuem estruturas semelhantes, com armações octaédricas e tetraédricas, e as interações com as paredes dos poros junto a diferença do empacotamento e o peneiramento molecular foram determinantes para maior seletividade ao *p*-xileno. Dados reportados de estudos na separação dos xilenos, em fase vapor, sobre estruturas organometálicas (MOFs), com zinco incorporado (Zn^{2+}), apontam preferência pelo *PX* sobre os outros três isômeros (Mukherjee *et al.*, 2014). A diferença no tamanho molecular foi apontada como a razão para esta seletividade (peneiramento molecular).

Recente estudo em zeólita comercial 13X relatou diferentes seletividades em uma faixa de concentração para sistemas binários e ternários de *o*-xileno, etilbenzeno e tolueno (Shirani e Eic, 2017a). A seletividade sofreu influência da temperatura e concentração, que em alguns casos de baixas concentrações apresentou determinado comportamento e em concentrações mais altas uma seletividade oposta. Dentre os componentes estudados, o tolueno apresentou a maior capacidade e seletividade, enquanto o *orto*-xileno o menor desempenho na maior parte da faixa de concentração avaliada.

2.6 Fundamentos sobre o processo de difusão

Conforme mencionado anteriormente, a cinética é um dos fatores que pode determinar a separação por adsorção. Diferentes taxas de difusão entre moléculas permitem uma migração e, por consequência, separação daquelas mais rápidas para o interior dos materiais porosos. Vários processos recebem influência da difusividade nas etapas que o compõem, como a adsorção e a catálise. Tal fato justifica a importância da avaliação da difusão para uma melhor compreensão de determinados comportamentos nesses processos.

A avaliação da difusão presente na literatura é, normalmente, relacionada a difusão em gases, líquidos e sólidos, envolvendo os mecanismos e os modelos que descrevem o fenômeno. No contexto desses estudos, encontram-se, também, casos de difusão em regime permanente sem reação química, difusão em regime transiente e difusão com reação química. Abordagens sobre os fundamentos da transferência de massa fazem parte deste escopo do conhecimento (Guimarães, 2011).

O assunto do fenômeno de transporte é um ramo da física bem desenvolvido e de grande importância para as áreas de agronomia, engenharia, química, biologia, entre outras (Cremasco, 2002). Os três tópicos intimamente relacionados e bem descritos na literatura dos fenômenos de transporte são: dinâmica dos fluidos, transferência de calor e transferência de massa. Em função do foco do presente trabalho estar voltado para a difusão, serão discutidos com mais detalhes os aspectos relevantes relacionados a transferência de massa (TM).

2.6.1 Princípios elementares da transferência de massa

A transferência de massa (TM) está intimamente relacionada ao deslocamento de espécies químicas, sendo a difusividade a propriedade que caracteriza este movimento molecular. A difusão é o termo representativo da TM e é definida como a tendência da matéria migrar, espontaneamente, de maneira a eliminar variações espaciais de composição, alcançando um estado de equilíbrio (Kärger e Ruthven, 1992).

Os primeiros estudos desenvolvidos para a representação quantitativa do fenômeno da transferência de massa, a partir de propriedades macroscópicas, foram introduzidos por Thomas Graham e Adolf Fick. A Lei de Graham relaciona a efusão de

um gás com a sua massa molar, sendo a taxa de efusão de um gás inversamente proporcional a raiz quadrada da sua densidade, ou seja, moléculas mais leves possuem uma difusão mais rápida em relação as mais pesadas, considerando todas nas mesmas condições.

A **Equação 2.7** é conhecida como a 1ª (primeira) Lei de Fick e estabelece uma relação de proporcionalidade entre o fluxo difusivo e o gradiente de concentração.

$$J_i = -D_i \cdot \frac{\partial c_i}{\partial z} \quad (2.7)$$

em que: J é o fluxo difusivo, D a difusividade e c a concentração da espécie i e z a coordenada espacial.

O sinal negativo indica que o sentido do deslocamento das moléculas ocorre das altas para as baixas concentrações. A difusividade (D) é a propriedade que representa a intensidade das movimentações das moléculas no determinado sistema.

A 2ª (segunda) Lei de Fick relaciona matematicamente a variação da concentração nos poros como função do tempo (**Equação 2.8**), permitindo obter os perfis de concentração em regime transiente.

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \cdot \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} \quad (2.8)$$

Em meados do século XIX, Robert Brown percebeu um fenômeno associado a difusão. Este fenômeno envolvia o movimento aleatório das moléculas de um fluido, resultado da interação entre elas, e ficou conhecido como movimento “browniano”. Posteriormente, a relação matemática entre a difusão e o movimento aleatório molecular foi desenvolvida por Einstein (**Equação 2.9**).

$$\langle r^2(t) \rangle = 6 \cdot D \cdot t \quad (2.9)$$

O termo $\langle r^2(t) \rangle$ na **Equação 2.9** denota a distância média quadrática alcançada das partículas em movimento durante o tempo de observação t (Kärger, 2003).

Todos os fenômenos possuem uma característica em comum, a presença de uma força motriz para o origem dos mesmos. Na TM, essa força é originada pelo potencial químico (μ). Este é definido como uma propriedade parcial que contabiliza a energia livre de Gibbs e os efeitos dos componentes presentes, uma vez que cada espécie contribui de forma distinta para a energia interna do sistema. Portanto, o potencial químico influi na tendência de uma substância migrar de uma fase para outra e origina uma relação com o fluxo difusivo, exposta na **Equação 2.10**:

$$J_i = \left(\frac{1}{f}\right) \cdot \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial z}\right) \cdot q_i \quad (2.10)$$

em que: f é o coeficiente de fricção contrário ao fluxo do componente i e μ_i o potencial químico da espécie i .

Para gases em um sistema termodinamicamente ideal, a relação do potencial químico com a pressão parcial das espécies é obtida pela expressão da **Equação 2.11**:

$$\mu_i = \mu_o + R \cdot T \cdot \ln(P_i) \quad (2.11)$$

A combinação das equações **2.10** e **2.11** resulta em uma relação matemática (**Equação 2.12**) que define a difusividade efetiva (transporte) e a relaciona com os efeitos cinético e termodinâmico.

$$D_i = - \left(\frac{R \cdot T}{f}\right) \cdot \left(\frac{d \ln P_i}{d \ln q_i}\right) \quad (2.12)$$

O primeiro termo $\left(-\frac{R \cdot T}{f}\right)$, denominado de difusividade corrigida, D_o (**Equação 2.13**), engloba os efeitos cinéticos, representando a difusividade intrínseca, a qual é afetada pela temperatura e pelo coeficiente de fricção contrário ao fluxo.

$$D_i = D_o \cdot \left(\frac{d \ln P_i}{d \ln q_i}\right) \quad (2.13)$$

O segundo termo da **Equação 2.12** $\left(\frac{d \ln P_i}{d \ln q_i}\right)$ está relacionado ao efeito termodinâmico e, em sistemas diluídos, ele se aproxima da unidade, resultando em $D_i \rightarrow D_0$. Para elevadas concentrações, ou seja, na região onde o equilíbrio não é linear, a difusividade, normalmente, é dependente da concentração na fase fluida.

A **Equação 2.13** é conhecida como a relação de Darken e associa as difusividades de transporte e intrínseca. A primeira está associada a um gradiente de potencial químico, que origina um fluxo difusivo de forma a atingir o equilíbrio dos potenciais. Este processo difusivo está relacionado ao transporte macroscópico da matéria. A transferência de massa por movimentação aleatória das moléculas (movimento “browniano”) é responsável pela difusividade intrínseca e como visto anteriormente é determinada pelo deslocamento quadrático médio de um grupo de moléculas (Relação de Einstein - **Equação 2.9**), que pode ser avaliada pelo acompanhamento da trajetória de espécies marcadas.

2.7 Difusão em meios porosos

Em muitos processos industriais sólidos porosos são empregados para separação por adsorção ou reações catalíticas. Para determinadas condições operacionais como a vazão e o tamanho das partículas, a transferência de massa externa a partícula é rápida e a difusão intraparticular se comporta como a etapa controladora da cinética. Nestes casos, é fundamental avaliar o tipo de mecanismo envolvido no processo difusional.

As estruturas porosas de alguns materiais proporcionam vantagens como um aumento da área superficial e a seletividade no processo de separação. Porém, uma complexidade aparece no estudo da difusividade em função da matriz estrutural desses materiais. Uma variedade de mecanismos difusionais surge em função dos diferentes sistemas de canais porosos existentes nesses sólidos. Na avaliação da difusividade, o mecanismo precisa ser adequado de forma a determinar corretamente os parâmetros difusionais.

Em função da relação dos tamanhos dos poros e das moléculas envolvidas no processo, diferentes forças podem contribuir para o comportamento da adsorção, resultando em distintos mecanismos difusivos no transporte de massa na região.

2.7.1 Cinética de adsorção

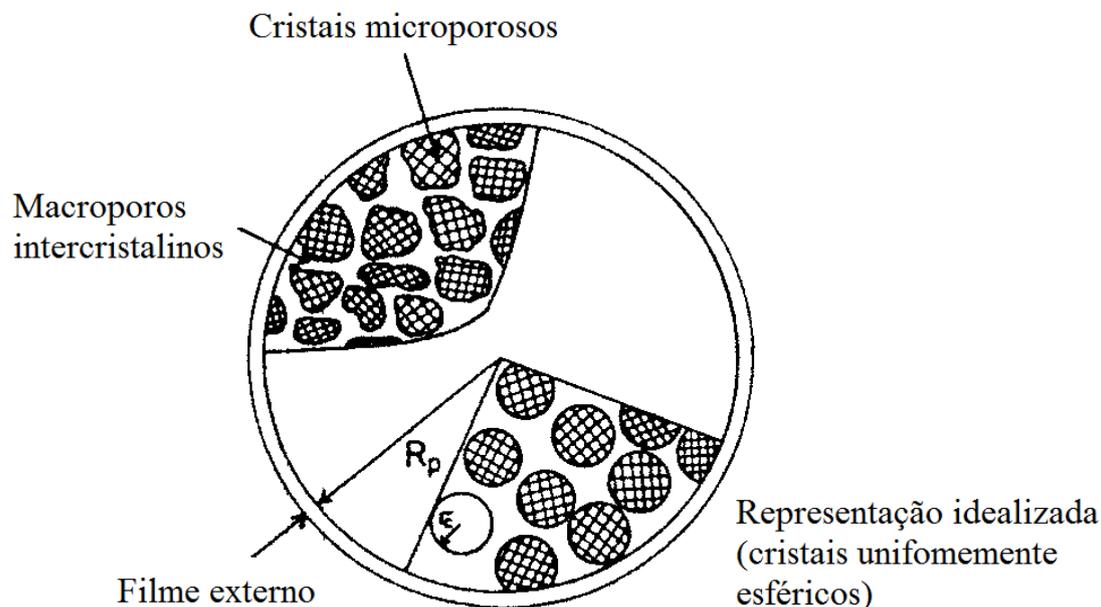
O estudo de separação por adsorção e catálise envolve a investigação das etapas do processo para encontrar aquela que é a controladora e permitir uma otimização de operação (Fogler, 2009). Para processos em que ocorre apenas a sorção, 4 (quatro) etapas estão envolvidas na direção direta (adsorção):

- a) Difusão das espécies do seio do fluido para o filme externo a partícula;
- b) Difusão das espécies no filme externo (camada limite) até a superfície do sólido;
- c) Difusão interna das espécies nos poros do sólido;
- d) Adsorção das espécies nos sítios ativos do sólido.

O processo na direção inversa (dessorção) segue as mesmas etapas da adsorção, porém em ordem contrária. Para a catálise, existe uma etapa adicional, a da reação. Em cada uma dessas etapas há a necessidade de um modelo adequado para descrever o mecanismo. Em síntese, a descrição do modelo para a etapa limitante é a mais importante, uma vez que ela irá controlar o processo.

A taxa de fisissorção em catalisadores ou adsorventes porosos é, geralmente, rápida, de forma que a taxa global da adsorção é controlada pela transferência de massa e calor (Ruthven, 1984). Em função dos sistemas de canais, surgem diferentes resistências à transferência de massa nos materiais porosos. Como explanado anteriormente, na indústria, as partículas dos adsorventes microporosos são aglomeradas para a formação dos *pellets*, originando uma região de macroporos. Na **Figura 2.9** estão esquematizadas as resistências associadas à difusão no interior desses materiais.

Figura 2.9 - Desenho esquemático de um *pellet* idealizado com as principais resistências à transferência de massa em um sólido poroso



Fonte: Ruthven, 1984.

Como mostrado na **Figura 2.9**, existem três resistências em regiões distintas no processo de adsorção:

- a) Resistência no filme externo ao sólido;
- b) Resistência intercristalina (macroporo);
- c) Resistência intracristalina (microporo).

Normalmente, a resistência à difusão nos microporos (intracristalina) é a mais importante e a responsável pela seletividade na forma usualmente associada aos materiais zeolíticos (Guimarães, 2011). Na região intracristalina, as diferentes interações moleculares entre os adsorbatos e a estruturas da zeólitas podem levar a grandes diferenças no comportamento cinético das espécies químicas (Cavalcante, 1998).

As resistências, sejam no filme, macroporo ou microporo, podem atuar em diferentes intensidades, levando a predominância de alguma ou uma combinação entre elas. A transferência de massa intraparticular nos poros de adsorventes sofre, normalmente, uma resistência em processos de separação e purificação com base na

operação unitária de adsorção (Ding *et al.*, 2002). Portanto, é essencial entender e avaliar os mecanismos presentes na difusão em meios porosos para o desenvolvimento de projetos envolvendo esses processos.

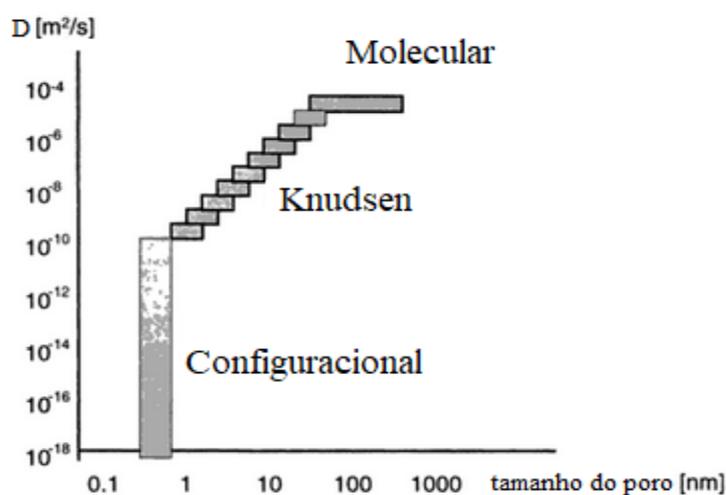
2.7.2 Mecanismos de difusão

A difusão de moléculas no interior de materiais porosos pode acontecer em diferentes configurações, a depender do tamanho dos poros e das moléculas. A origem dos diversos mecanismos existentes parte dos distintos sistemas da relação do tamanho adsorbato/adsorvente.

Em macroporos, os principais mecanismos de transporte são do tipo difusão superficial, fluxo de Poiseuille (escoamento viscoso), difusão molecular e difusão de Knudsen, sendo estes dois últimos os mais representativos da classe (Ruthven, 1997). Em relação aos microporos, o regime de transporte de massa é denominado de difusão configuracional, também conhecido como difusão intracristalina e difusão nos microporos.

Os principais mecanismos de difusão no interior dos materiais porosos estão apresentados na **Figura 2.10**, mostrando a relação entre os valores típicos de difusividade e o tamanho dos poros.

Figura 2.10 - Mecanismos difusivos classificados segundo a relação entre a difusividade e o tamanho de poro

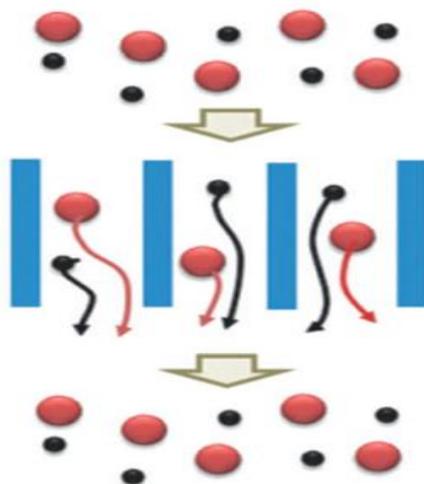


Fonte: Adaptado de Cybulski *et al.*, 2001.

2.7.2.1 Difusão Molecular

Este tipo de mecanismo é típico de difusão em macroporos, onde o diâmetro de poro é muito superior ao caminho livre médio das moléculas e a colisão entre elas é predominante, de forma que as elas percorrerão uma trajetória similar a difusão em fluido livre, sendo este deslocamento função, basicamente, da diferença de pressão. A representação esquemática deste mecanismo é mostrada na **Figura 2.11**.

Figura 2.11 - Representação da difusão molecular em um macroporo



Fonte: Hartmann *et al.*, 2016.

Se o transporte nos macroporos ocorre apenas por difusão molecular, a difusividade nos poros é estabelecida pela **Equação 2.14** (Ruthven, 1984).

$$D_p = \frac{D_m}{\tau} \quad (2.14)$$

em que: D_p é a difusividade efetiva, D_m a difusividade molecular e τ o fator de tortuosidade.

O fator de tortuosidade corresponde a uma razão entre a distância real e a menor distância (linha reta) percorrida no poro. Para gases, a difusividade molecular pode ser estimada pela equação de Chapman-Enskog. Em um sistema binário ela é dada por:

$$D_m = \frac{0.00158 \cdot T^{3/2} \cdot \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}\right)^{1/2}}{P \cdot \sigma_{12}^2 \cdot \Omega \cdot \left(\frac{\varepsilon}{k \cdot T}\right)} \quad (2.15)$$

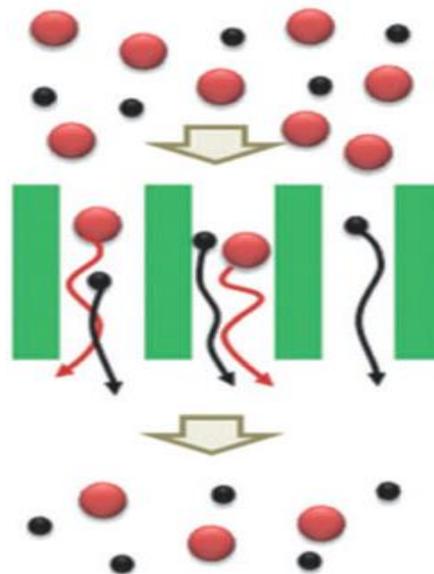
em que: T é a temperatura absoluta, M_i a massa molar da espécie i , P a pressão total, σ_{12} o diâmetro de colisão do potencial de Lennard-Jones, Ω uma função da força de Lennard-Jones (ε) e k a constante de Boltzmann.

A partir da **Equação 2.15** é possível concluir que a difusividade molecular é independente da concentração, inversamente proporcional a pressão total e pouco dependente da temperatura para a maioria dos sistemas gasosos.

2.7.2.2 Difusão de Knudsen

Em sistemas onde o caminho livre médio das moléculas é maior do que o diâmetro do poro, a frequência de colisões das moléculas com as paredes dos poros é superior a colisão entre elas (**Figura 2.12**). Nessas condições, a colisão entre a molécula e a parede do poro irá criar a principal resistência difusional, condição que caracteriza o regime de Knudsen ([Ruthven, 1984](#)).

Figura 2.12 - Representação esquemática da difusão de Knudsen



Fonte: Hartmann *et al.*, 2016.

Este tipo de difusão é independente da pressão e tem pouca influência da temperatura. A equação desenvolvida para a estimação da difusividade de Knudsen está descrita na **Equação 2.16**.

$$D_k = 9700 \cdot r_p \cdot \left(\frac{T}{M}\right)^{1/2} \quad (2.16)$$

em que: r_p é o raio médio do poro, T a temperatura absoluta e M a massa molar.

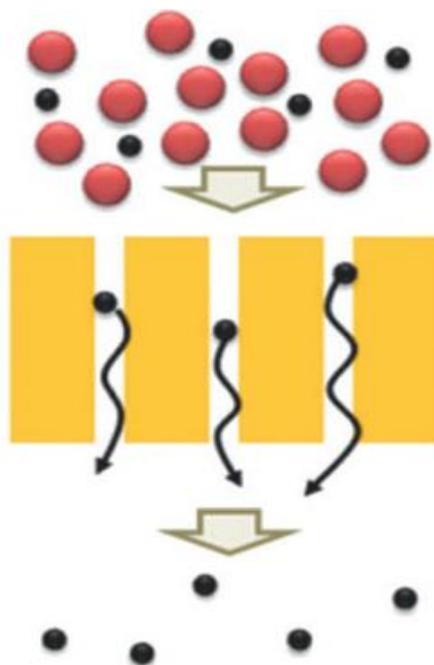
A força motriz nesse regime de difusão é a colisão da molécula com a parede do poro. Portanto, a massa molecular tem forte influência na difusividade, fazendo com que moléculas mais leves sejam transportadas mais rapidamente do que as mais pesadas, possibilitando a separação de espécies em uma mistura (Do, 1998).

2.7.2.3 Difusão configuracional

A difusão em microporos, onde o diâmetro do poro é ligeiramente superior ao diâmetro das moléculas, é conhecida como difusão intracristalina ou ainda difusão configuracional. Este tipo de regime difusional é encontrado, normalmente, em materiais que possuem em grande parte da sua estrutura poros menores do que 2 nm (microporos) a exemplo das zeólitas.

Na difusão em microporos, o processo difusivo é dominado pelas interações entre as moléculas e as paredes dos poros, fazendo com que os efeitos estéricos tenham grande relevância para uma característica importante dos materiais microporosos que é a seletividade (**Figura 2.13**). Além disso, há uma dominância das forças de superfície, fazendo com que as moléculas não escapem do campo potencial exercido pelas paredes dos poros.

Figura 2.13 - Ilustração da difusão em microporos



Fonte: Hartmann *et al.*, 2016.

A difusão intracristalina é um processo ativado, ou seja, a migração das moléculas ocorre a partir de “saltos” entre os sítios ativos, de forma que a difusividade é dependente da temperatura. Em função dos canais microporosos possuírem dimensões moleculares, o tamanho e a forma das partículas do sólido, também, exercem significativa influência no transporte molecular. A dependência desses fatores será vista no tópico seguinte.

2.7.3 Fatores que influenciam a difusão em zeólitas

2.7.3.1 Concentração do adsorbato

Devido à proximidade das moléculas no interior do sólido, as interações entre elas são dependentes da quantidade e, portanto, da concentração, resultando em uma forte influência na movimentação das moléculas.

A difusividade, geralmente, apresenta uma significativa diminuição com o aumento da concentração, principalmente devido à termodinâmica envolvida no processo (Ruthven, 1984). Exceto para sistemas diluídos, onde a concentração do adsorbato é pequena, a difusividade de transporte é dependente da concentração. Esta ligação é

apresentada na relação de Darken (**Equação 2.13**) e o parâmetro $\frac{d \ln P_i}{d \ln q_i}$ evidencia o desvio do sistema da condição termodinâmica ideal.

Outra forma de demonstrar a dependência da difusividade com a concentração está na 2ª (segunda) Lei de Fick (**Equação 2.8**), que pode ser reescrita como:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[D(c) \cdot \frac{\partial c}{\partial z} \right] \quad (2.17)$$

2.7.3.2 Temperatura

A temperatura é uma medição que está associada a energia cinética das moléculas e, portanto, vinculada a movimentação das mesmas. A dependência da difusividade com a temperatura pode ser correlacionada pela **Equação 2.18**, conhecida como equação de Eyring ([Goddard e Ruthven, 1986b](#)):

$$D_i = D_* \cdot e^{-\frac{E}{R.T}} \quad (2.18)$$

em que: D_* é o fator pré-exponencial, E a energia de ativação difusional e R a constante dos gases ideais.

A difusão ocorre através de “saltos” energéticos das moléculas do adsorbato entre os sítios adjacentes, o que caracteriza o processo como ativado e dependente da temperatura. O aumento dela, de forma geral, leva a um aumento da difusividade nos microporos.

A energia de ativação depende do quão maior for a relação entre o diâmetro da molécula e tamanho de abertura do poro. Moléculas maiores e poros mais estreitos tendem a apresentar maiores valores para a energia de ativação ([Ruthven, 1984](#)). Esta pode ser determinada através das difusividades obtidas em diferentes temperaturas.

2.7.3.3 Sistema dos canais de poros e geometria das moléculas

Conforme descrito anteriormente, as zeólitas possuem diferentes tipos de canais do tipo unidimensional ou bidimensional e tridimensional, com as cavidades dos poros interconectadas. Essa diferença na estrutura define a abertura de poro que pode ser significativa para a mobilidade das moléculas (Roque-Malherbe e Ivanov, 2001).

As geometrias dos adsorbatos exercem influência na difusão em meios porosos. O diâmetro crítico das moléculas, que foi definido anteriormente, pode ser considerado um fator determinante no comportamento difusional em materiais adsorventes. A exemplo, tem-se o estudo feito por Guimarães (2011) da difusividade de parafinas lineares e ramificadas em zeólita Beta, sendo observado a influência do diâmetro crítico das moléculas na acessibilidade aos canais de poros.

Normalmente, a difusividade é menor para moléculas maiores se difundindo em poros mais estreitos. A relação entre a geometria dos poros e das moléculas tem grande relevância na forma como as espécies podem se difundir no interior de materiais porosos.

2.8 Métodos experimentais para avaliação da difusão

Diversos métodos são apresentados na literatura para a medição da difusividade em sólidos porosos. Estes métodos podem ser classificados em duas categorias: métodos microscópicos, utilizado para medição da difusividade em condições de equilíbrio e métodos macroscópicos, para condições de não-equilíbrio. A relação entre as difusividades obtidas por essas duas metodologias em materiais microporosos (particularmente zeólitas) ainda está em fase de pesquisa. Existem muitos resultados contraditórios obtidos pelas duas abordagens. Uma das razões para isso é a falta de laboratórios especializados na avaliação nas duas condições, de equilíbrio e não-equilíbrio. Por isso, poucos sistemas têm sido igualmente investigados por ambas as metodologias (Banas *et al.*, 2005).

Os métodos microscópicos são específicos para determinação da difusividade em condições de equilíbrio, que corresponde a difusividade intrínseca. Eles são capazes de monitorar o deslocamento molecular ou os perfis de concentração a nível molecular, em escalas menores do que o diâmetro dos cristais e sob pequenos intervalos

de tempo e distância. As principais técnicas desta classe são: espalhamento de nêutrons (QENS, do inglês *Quasi Elastic Neutron Scattering*), gradiente de campo pulsado (PFG, do inglês *Pulse Field Gradient*) e ressonância magnética nuclear (NMR, do inglês *Nuclear Magnetic Resonance*).

Os métodos macroscópicos, por sua vez, são relacionados a medição da difusividade em condições de não-equilíbrio, ou seja, a difusividade de transporte intracristalina. Esses métodos dependem do fluxo interno ou ao redor do cristal, sob condições determinadas e bem estabelecidas (Oliveira, 2014). As medidas podem ser feitas em regime transiente ou quase estacionário a partir de diversas técnicas, em que se destacam: método gravimétrico, o cromatográfico, o de permeação em membrana e o método do ZLC.

Em síntese, a difusividade pode ser obtida a partir de métodos diretos ou indiretos. Neste último caso, é feito um acompanhamento da variação da concentração, em fase gasosa ou líquida, com o tempo. Os dados experimentais são correlacionados a partir de modelos que descrevem o processo e permitem determinar os valores de difusividade.

Em função deste trabalho utilizar a técnica de ZLC para a medição da difusividade intracristalina, será feita uma descrição deste método em maiores detalhes na seção seguinte, evidenciando as características, as aplicações e os modelos que estão relacionados a esta metodologia.

2.9 Método cromatográfico do ZLC

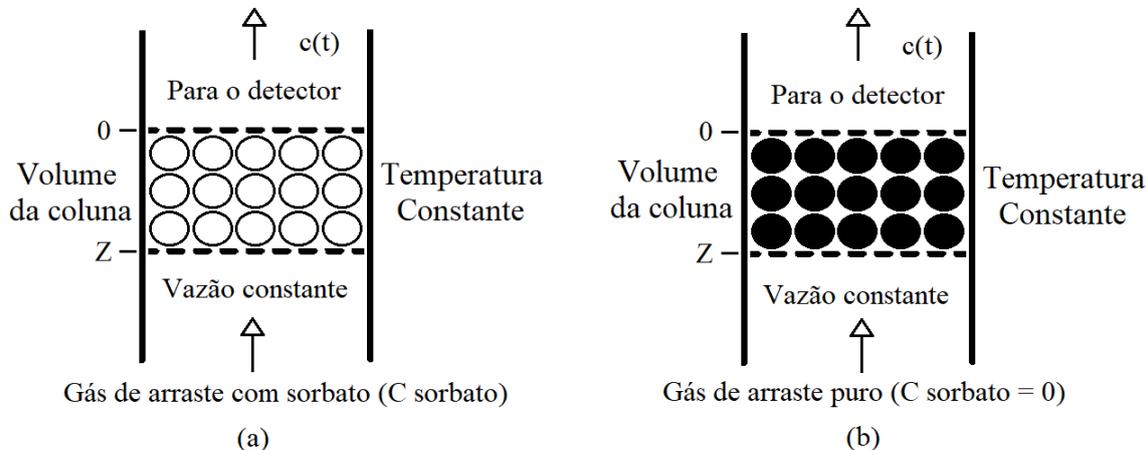
2.9.1 Fundamentação da técnica

Definir um método confiável para determinar a difusividade intracristalina de hidrocarbonetos em materiais porosos é uma tarefa complicada devido as distintas condições presentes no processo e as hipóteses assumidas em cada metodologia. Algumas das dificuldades estão nas resistências à transferência de calor e massa existentes no processo difusional. A busca por técnicas para o caso de espécies fortemente adsorvidas tem sido o viés de muitas pesquisas ao longo dos anos, procurando estabelecer condições apropriadas para a medição da difusividade intracristalina.

O método cromatográfico possui como vantagem a utilização de altas vazões do gás de arraste, o que reduz os efeitos da resistência externa à transferência de calor e massa. Porém, a medição da difusividade por esta técnica exige a consideração da dispersão axial, o que eleva o grau de complexidade do modelo. No final da década de 80, foi introduzida a técnica de cromatografia em coluna de comprimento zero (ZLC, do inglês *Zero Length Column*) pelos cientistas Eic e Ruthven (1988) para a medição da difusividade intracristalina. Ela teve como proposta inicial manter as vantagens do método cromatográfico, distinguindo-se deste pela redução dos efeitos da dispersão axial ao utilizar pequenas quantidades do adsorvente, normalmente de 1 a 2 mg.

Experimentalmente, a técnica do ZLC se baseia na medição da concentração do adsorbato com o tempo durante a etapa de dessorção do sólido previamente saturado. Inicialmente, o adsorvente é equilibrado a partir de uma corrente do gás de arraste com o sorbato. Posteriormente, a corrente é substituída por outra apenas com o gás de arraste (inerte), iniciando o processo de dessorção (Figura 2.14).

Figura 2.14 - Esquema do processo de equilíbrio do ZLC. (a) adsorção, (b) dessorção



Fonte: Adaptado de Micke *et al.*, 1994.

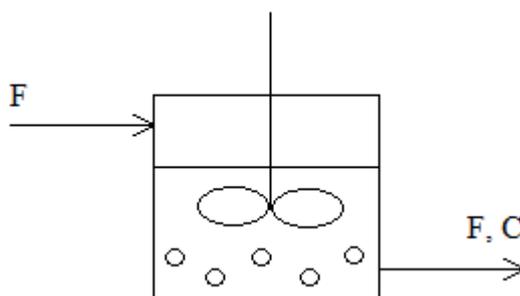
A combinação da alta vazão do gás inerte na dessorção e a pequena quantidade do sólido permite a redução dos efeitos da resistência externa à transferência de calor e massa e dos efeitos da dispersão axial. Em função da difusão possuir relação com a variação da concentração na dessorção, a determinação dos parâmetros difusionais pode ser obtida por esta metodologia. Esta técnica pode ser utilizada para uma larga variedade de hidrocarbonetos devido à alta sensibilidade dos detectores de ionização de

chama (FID, do inglês *Flame Ionization Detector*), porém foi provada ser especialmente útil para espécies fortemente adsorvidas como aromáticos e poliaromáticos (Eic e Ruthven, 1988).

2.9.2 Modelagem para a determinação dos parâmetros difusionais

O modelo para o método do ZLC é relativamente simples e foi desenvolvido a partir de um balanço material para a fase fluida (**Equação 2.19**) juntamente com a equação difusional (**Equação 2.20**), baseada nas leis de Fick. Essa modelagem parte de hipóteses das partículas do adsorvente serem cristais uniformemente esféricos e a concentração do adsorbato estar na região de equilíbrio linear (Henry). Ainda por não haver consideração da dispersão axial, a partícula é modelada como uma célula perfeitamente misturada (**Figura 2.15**).

Figura 2.15 - Representação de uma célula perfeitamente misturada (partícula do adsorvente)



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Balanço de massa na fase fluida:

$$V_s \cdot \frac{d\bar{q}}{dt} + V_f \cdot \frac{dC(t)}{dt} + F \cdot C(t) = 0 \quad (2.19)$$

Equação da difusão de Fick:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D \cdot \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (2.20)$$

em que: V_s é o volume do adsorvente, V_f o volume da fase fluida, F a vazão volumétrica do fluido, D a difusividade intracristalina e r a coordenada radial.

As condições inicial e de contorno são apresentadas nas **Equações 2.21 e 2.22**.

Condição inicial:

$$t = 0 \rightarrow q = q_o = K \cdot C_o \quad (2.21)$$

Condição de contorno:

$$t > 0, r = 0 \rightarrow \frac{\partial q}{\partial r} = 0 \quad (2.22)$$

Na situação de equilíbrio na superfície do cristal ($r = R \rightarrow q = K \cdot C$), a **Equação 2.20** pode ser considerada uma condição de contorno da **Equação 2.19**, resultando na **Equação 2.23**:

$$D \cdot \frac{\partial q}{\partial r}(R, t) + \frac{V_f \cdot R}{3 \cdot K \cdot V_s} \cdot \frac{\partial q}{\partial t}(R, t) + \frac{1}{3} \cdot \frac{F}{V_s} \cdot \frac{R}{K} \cdot q(R, t) = 0 \quad (2.23)$$

$$\gamma = \frac{1}{3} \frac{V_f}{K \cdot V_s} \quad (2.24)$$

O parâmetro γ (**Equação 2.24**) é uma relação do acúmulo da fase externa e interna. Em sistemas gasosos, $\gamma \rightarrow 0$ e o termo referente ao acúmulo na fase fluida pode ser negligenciado nas **Equações 2.19 e 2.23**, visto que é pequeno comparado ao termo de acúmulo na fase adsorvida ([Brandani e Ruthven, 1996](#)), resultando nas equações:

$$V_s \cdot \frac{d\bar{q}}{dt} + F \cdot C(t) = 0 \quad (2.25)$$

$$D \cdot \frac{\partial q}{\partial r}(R, t) + \frac{1}{3} \cdot \frac{F}{V_s} \cdot \frac{R}{K} \cdot q(R, t) = 0 \quad (2.26)$$

A solução da **Equação 2.26** pode ser obtida indiretamente pela separação de variáveis ou diretamente a partir de uma solução conhecida (Crank, 1957). A expressão para a solução analítica, que descreve a curva de dessorção, é apresentada na **Equação 2.27** (Eic e Ruthven, 1989).

$$\frac{c}{c_o} = 2 \cdot L \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp\left(\frac{-\beta_n^2 \cdot D}{R_p^2} \cdot t\right)}{\beta_n^2 + L \cdot (L-1)} \quad (2.27)$$

em que: c é a concentração do adsorbato em função do tempo, c_o é a concentração inicial do adsorbato e R_p o raio da partícula. β_n é obtido a partir das raízes da **Equação 2.28**.

$$\beta_n \cdot \cot \beta_n + L - 1 = 0 \quad (2.28)$$

O parâmetro L é definido de acordo com a **Equação 2.29**.

$$L = \frac{1}{3} \cdot \frac{F \cdot R_p^2}{K \cdot V_s \cdot D} \quad (2.29)$$

O parâmetro L é um indicativo do controle do processo de transferência de massa, se é governado pelo equilíbrio ou pela cinética. Ele também pode ser definido como a relação entre o tempo difusional (R_p^2/D) e o tempo de adsorção/convecção (KV_s/F). Em termos práticos, para altos valores de L (acima de 10), o processo é controlado pela cinética intracristalina enquanto que para baixos valores de L (menores do que 1), a taxa de dessorção é controlada pela convecção, em condições de equilíbrio (Hufon e Ruthven, 1993). A faixa entre 1 e 10 é definida como a região de transição sendo 5 o ponto de transição (do equilíbrio para cinética). Conforme observado na **Equação 2.29**, o valor de L é diretamente proporcional a vazão de purga (dessorção). Essa proporcionalidade pode ser utilizada para avaliar a consistência dos dados a partir de experimentos em diferentes vazões.

Quando a vazão de purga é alta, a concentração ao redor da partícula é mantida próxima de zero (rápida transferência de massa externa), $L \rightarrow \infty$, $\beta_n \rightarrow n\pi$ e a **Equação 2.27** se torna:

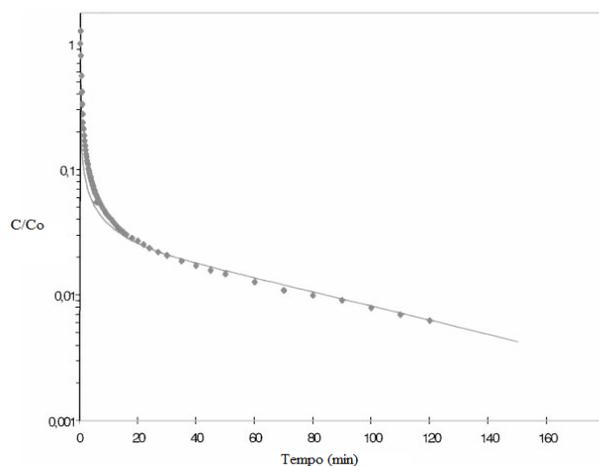
$$\frac{c}{c_0} = \frac{2}{L} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(\frac{-n^2 \cdot \pi^2 \cdot D}{R_p^2} \cdot t\right) \quad (2.30)$$

A modelagem apresentada até aqui para a metodologia do ZLC foi condicionada a sistemas gasosos monocomponente em baixas concentrações do adsorbato (região de Henry, linear). Porém, na literatura, estão presentes abordagens para diversos sistemas: acompanhamento de espécies individuais em misturas a partir do método de ZLC com traçador (Brandani *et al.*, 1995); sistemas com adsorbato líquido (Brandani e Ruthven, 1995); adsorvente em “pellets” com poros bidispersos (Silva e Rodrigues, 1996); condições de não linearidade (Brandani *et al.*, 2000b); sistemas mono e multicomponente (Brandani e Ruthven, 2003); sistemas controlados pela resistência na superfície (Ruthven e Brandani, 2005).

2.9.2.1 Análise de tempos longos

A solução da **Equação 2.30** apresenta uma curva típica com formato mostrado na **Figura 2.16**. Para esta metodologia, a análise é realizada a partir da linearização da região de tempos longos, ou seja, a região da cauda, de acordo com a modelagem adequada.

Figura 2.16 - Curva de dessorção do ZLC para *p*-xileno em AlPO₄-11. (♦) Dados experimentais. Linha cheia representa a solução teórica



Fonte: Cavalcante Jr. *et al.*, 2000.

A curva da **Figura 2.16** representa um processo de dessorção controlado pela difusão intracristalina. Este tipo de curva exhibe, inicialmente, uma rápida diminuição da concentração correspondente à purga do volume livre do sistema, seguido por um lento

decaimento exponencial da concentração com o tempo. Isso demonstra que a taxa de remoção do adsorbato para o interior da fase gás é lenta, indicando que a difusão microporosa pode ser considerada a etapa controladora do processo (Hufton e Ruthven, 1993).

Para tempos longos, apenas o primeiro termo da **Equação 2.30** é significativo de forma que ela se torna:

$$\frac{c}{c_o} = \frac{2}{L} \cdot \exp\left(\frac{-\pi^2 \cdot D}{R_p^2} \cdot t\right) \quad (2.31)$$

Utilizando a propriedade de logaritmo natural na **Equação 2.31** obtém-se a **Equação 2.32**.

$$\ln\left(\frac{c}{c_o}\right) = \ln\left(\frac{2}{L}\right) - \frac{\pi^2 \cdot D}{R_p^2} \cdot t \quad (2.32)$$

Os parâmetros difusionais L e R_p^2/D podem ser determinados diretamente pela intersecção e inclinação, respectivamente, a partir do gráfico semi-logarítmico de C/C_o vs. tempo.

Para a condição extrema de $L \rightarrow 0$ (Controle pelo equilíbrio), $\beta_1^2 \rightarrow 3L$ e todos os termos de ordens mais altas da **Equação 2.30** se aproximam de zero, sendo a solução dada por:

$$\frac{c}{c_o} = \exp\left(\frac{-F}{V_S \cdot K} \cdot t\right) \quad (2.33)$$

Observa-se pela **Equação 2.33** que a solução é independente de R_p^2/D e dependente apenas da vazão de purga e da constante de Henry. Neste caso, este limite representa a condição na qual a difusão intracristalina é suficientemente rápida de forma que concentração é mantida uniforme por todo o cristal (Eic e Ruthven, 1988).

2.9.2.2 Análise de tempos curtos

Outra forma de determinação da difusividade pela técnica de ZLC pode ser feita pela parte inicial da curva de dessorção, a região de tempos curtos. Esta região é menos sensível a erros originados pela escolha da linha de base e pode ser utilizada para a obtenção dos parâmetros cinéticos. Esta metodologia pode ser útil para analisar a validade dos dados obtidos pelo método dos tempos longos (Brandani e Ruthven, 1996). A expressão geral definida para a análise de tempos curtos tem como solução:

$$\frac{c}{c_o} = 1 - 2 \cdot L \sqrt{\frac{D \cdot t}{\pi \cdot R_p^2}} \quad (2.34)$$

A **Equação 2.34** representa uma boa aproximação da resposta da curva para a região inicial e mostra que o parâmetro do tempo difusional (R_p^2/D) pode ser obtido pelo gráfico de $1-C/C_o$ vs. \sqrt{t} . Uma abordagem mais fácil e intuitiva é construir um gráfico de $(1-C/C_o)/\sqrt{t}$ vs. \sqrt{t} , que praticamente apresenta um comportamento linear e permite encontrar diretamente a constante de tempo difusional (R_p^2/D) e o tempo de intersecção zero ($2L\sqrt{D}/\pi R_p^2$) por extrapolação (Ruthven e Brandani, 2000). Na região intermediária, dois modelos podem ser utilizados para correlacionar as curvas.

Modelo de partícula esférica:

$$\frac{c}{c_o} = \frac{1}{L} \cdot \left[\sqrt{\frac{R_p^2}{\pi \cdot D \cdot t}} - 1 \right] \quad (2.35)$$

Modelo para partícula unidimensional:

$$\frac{c}{c_o} = \frac{1}{L} \cdot \left[\sqrt{\frac{l^2}{\pi \cdot D \cdot t}} \right] \quad (2.36)$$

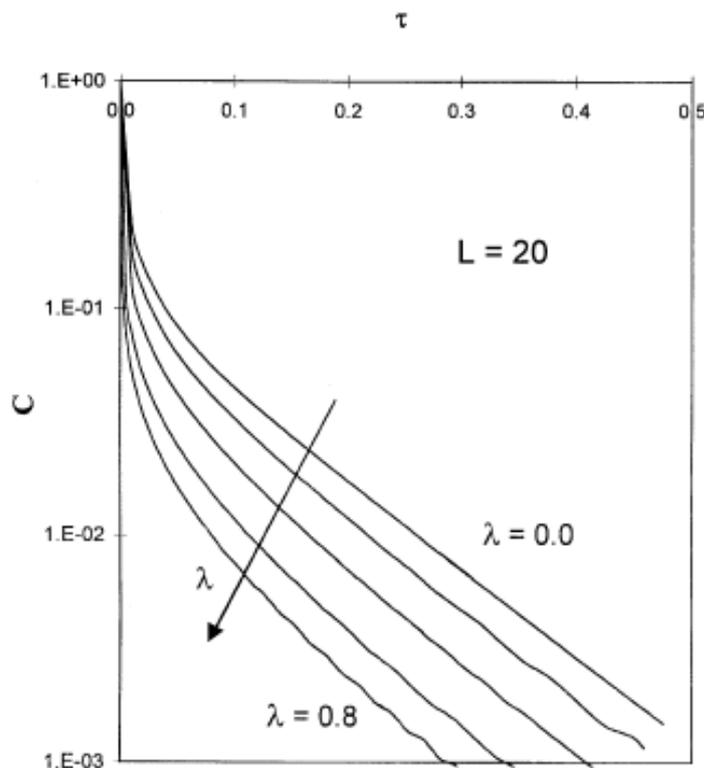
Usando esses modelos, que são aproximações válidas para $C/C_o < 0,2$, haverá uma pequena diferença quando o valor de L for moderado. Para valores mais altos de L , em ambos os modelos, a intersecção será insignificante e nos dois casos o gráfico

de (C/C_0) vs. $1/\sqrt{t}$ permitirá o cálculo da constante de tempo difusional pela inclinação partindo-se do valor de L já conhecido (Cavalcante Jr. *et al.*, 1997).

Esta abordagem de tempos curtos fornece uma alternativa para a análise de tempos longos, quando há uma limitação do equipamento, resultando em uma assíntota imprecisa nos tempos longos. Porém, para sistemas onde a condição de equilíbrio linear (região de Henry) não é obedecida, a metodologia de tempos curtos terá uma grande influência da purga, principalmente na região inicial do processo de dessorção.

Para sistemas que não obedecem a condição de linearidade, um parâmetro λ é adicionado a modelagem (Brandani, 1998). O valor de λ é determinado pela relação entre q_0 , que é a concentração inicial do adsorbato na fase sólida e q_s , sendo esta a concentração do adsorbato na saturação. O aumento de λ diminui o intercepto da curva, porém a inclinação não apresenta variação significativa (Figura 2.17).

Figura 2.17 - Solução numérica do modelo não linear para $L = 20$ e $\lambda = 0,00; 0,25; 0,50; 0,70; 0,80$



Fonte: Brandani, 1998.

Mesmo em sistemas que estão na condição de equilíbrio não linear, a determinação da constante de tempo difusional pode ser obtida corretamente na mesma

ordem. Entretanto, a medição de dados de equilíbrio nessas condições, com as curvas apresentando um alto valor de L , podem ser imprecisas, levando a valores não confiáveis.

2.9.3 Validação dos dados de ZLC

A determinação de valores confiáveis de difusividade intracristalina em materiais porosos, principalmente zeólitas, tem sido um dos grandes desafios para os pesquisadores neste tema ao longo dos anos (Guimarães, 2011). Estudos indicam que a medição da difusividade pode ser influenciada por efeitos externos à transferência de calor e massa e diferenças na preparação dos cristais zeolíticos. Além da validação dos dados, alguns testes podem ser utilizados para definição do tipo de regime no qual o processo está ocorrendo e caracterizar as condições inerentes a ele.

Para a metodologia do ZLC alguns experimentos são fundamentais para a validação dos dados e a caracterização do sistema:

- (a) Ensaios em branco (ausência do adsorvente);
- (b) Experimentos com diferentes gases inertes (purga);
- (c) Testes com mais de duas vazões do gás inerte;
- (d) Experimentos com tempos de adsorção distintos;
- (e) Verificação do volume morto;
- (f) Experimentos com cristais de tamanhos diferentes.

2.10 Revisão sobre a difusão de xilenos em materiais porosos

A avaliação da difusão de hidrocarbonetos em materiais porosos tem sido o tema em diversas pesquisas ao longo dos anos. Essa escolha ocorre em função desses sólidos, especialmente os microporosos, agirem como peneiras moleculares, sendo assim fundamentais para a separação de moléculas por efeito estérico. Os adsorventes microporosos representam grande parte desses materiais investigados que, em função da resistência à transferência de massa criada nos canais de poros, são determinantes para a difusão das moléculas, possibilitando a separação, também, pela cinética envolvida.

Estudos de difusividade pelo método gravimétrico dos C₈ aromáticos em zeólitas do tipo faujasita natural e NaX indicaram similaridade nas difusividades para os isômeros de xileno (Goddard e Ruthven, 1986b). A avaliação de diferentes tamanhos dos cristais dessas zeólitas confirmou a difusão intracristalina como a etapa controladora do processo. A difusividade avaliada, a partir de modelagem e simulação, na zeólita do tipo faujasita com presença do cátion Ba, indicou que a etapa controladora para o processo é a difusão nos macroporos em temperaturas entre 80 e 180 °C para o *p*-xileno e entre 50 e 180 °C para o *o*-xileno (Minceva e Rodrigues, 2004). A difusividade para ambos os isômeros se mostrou similar.

Ruthven *et al.* (1991) determinaram a difusividade de xilenos e benzeno em silicalita, zeólita rica em sílica com estrutura análoga a ZSM-5, utilizando o método do ZLC. Os resultados foram comparados com outros obtidos pelo método gravimétrico e os valores de difusividade para ambas as técnicas foram consistentes. Foi observado a diferença de uma ordem de grandeza para a difusividade entre o PX (mais rápido) e o OX (mais lento). Sob condições comparáveis, o benzeno apresentou difusividade similar ao *para*-xileno, que foi o dobro em relação ao etilbenzeno. As energias de ativação para os três C₈ aromáticos foram próximas, em torno de 7 Kcal/mol e a diferença observada entre elas ocorreu em função da energia de repulsão criada no sistema de poros estreitos da silicalita.

Estudos sobre a difusão de hidrocarbonetos aromáticos (benzeno, tolueno, etilbenzeno, *m*-xileno e *o*-xileno) em zeólitas H-ZSM-5, H-Beta e H-MCM-22, a partir da técnica de FTIR, indicaram uma dependência da difusividade com a estrutura zeolítica (Roque-Malherbe *et al.*, 1995). As moléculas de benzeno, tolueno e etilbenzeno se moveram livremente no interior da ZSM-5, enquanto que as moléculas de *m*-xileno e *o*-xileno tiveram seus movimentos limitados. Na estrutura da zeólita Beta, todas as moléculas se movimentaram livremente, uma vez que o diâmetro crítico do poro é maior do que os das moléculas. A difusão de *o*-xileno apresentou um comportamento duplo (rápido e lento) na MCM-22 em função da estrutura bidimensional com a presença de cavidades neste material.

Cavalcante Jr. *et al.* (2000) estudaram a difusão intracristalina de *para*- e *orto*-xileno em aluminofosfato do tipo 11 (AlPO₄-11) a partir dos métodos gravimétrico e ZLC. Os resultados apresentaram uma boa concordância e os valores de difusividade

foram aproximadamente de 2 a 3 vezes maiores para o *p*-xileno em relação ao *o*-xileno. A energia de ativação para ambos os isômeros se mostrou na faixa de 7 Kcal/mol.

A investigação da difusividade de *para*- e *orto*-xileno nas zeólitas H-SSZ-24 e H-ZSM-11 pela técnica de FTIR indicou significativa diferença de difusividade entre os isômeros na H-ZSM-11 (Roque-Malherbe e Ivanov, 2001). Na H-SSZ-24, que apresenta uma estrutura com anéis de 12 membros, os valores de difusividade de ambos os xilenos foram próximos, sendo maior para o OX. Entretanto, na H-ZSM-11, que detém uma estrutura com anéis de 10 membros e possui um diâmetro crítico do poro próximo do diâmetro crítico da molécula de *p*-xileno e menor do que o do *o*-xileno, a difusividade do PX foi aproximadamente 27 vezes maior do que a do OX. O fator estérico foi determinante para a grande diferença de difusividade registrada entre os isômeros.

Dados de difusividades, determinados pela técnica espectroscópica NSE (*Neutron Spin Echo*), de *para*- e *meta*-xileno em zeólita BaX foram reportados por Jobic *et al.* (2002), apresentando valores três vezes superiores para o PX. A ordem dos valores de difusividade pode ter indicado a difusão nos microporos como a etapa controladora do processo e a diferença nos valores uma possível aplicação para separação em processos industriais.

Song *et al.* (2015) avaliaram o processo de difusão dos isômeros de xilenos OX, MX e PX, através da metodologia do ZLC, em zeólita Beta com adição de mesoporos (hierárquica). A constante de tempo difusional aumentou com a incorporação do volume de mesoporos, ao passo que a energia de ativação reduziu. Essa mudança nos volumes dos tipos de poros permitiu uma melhora na transferência de massa, reduzindo a resistência a difusão interna em relação à zeólita microporosa. A difusividade seguiu a ordem $PX > MX > OX$, que foi atribuída ao diâmetro cinético molecular e as interações mais fracas do adsorbato-adsorvente do *p*-xileno em relação ao *m*- e *o*-xileno.

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 Caracterização do adsorvente

O adsorvente utilizado foi a zeólita Beta (ZB) comercial, adquirida da *Zeolyst Company* (USA). A sua classificação e a caracterização das propriedades texturais como a área superficial, o volume total de poros e microporos foram feitas a partir da fisissorção de nitrogênio (N_2) a 77 K utilizando o *AutoSorb* (Quantachrome, USA). A determinação da área superficial foi feita utilizando o método do BET (Brunauer, Emmett e Teller) e o volume de microporos a partir da equação de Dubinin-Radushkevich (DR).

A caracterização estrutural foi realizada a partir das análises de difração de raios-x (DRX) e a composição elementar de silício e alumínio através da fluorescência de raios-x (FRX). A microscopia eletrônica de varredura (MEV) e o analisador de tamanho de partículas foram utilizados para a determinação do diâmetro médio das partículas do adsorvente.

3.1.1 Isotermas de N_2 a 77 K

3.1.1.1 Volume total de poros

O princípio do funcionamento do *AutoSorb* é baseado no método volumétrico, onde o volume de um determinado gás adsorvido é medido indiretamente pela diferença de pressão do início e nos diversos estágios do equilíbrio de adsorção. O contato de um gás com um adsorvente, em um sistema fechado (célula do *Autosorb*), proporciona uma queda de pressão parcial progressiva em função da adsorção. Simultaneamente, há um aumento da massa do adsorvente. A pressão do gás foi variada progressivamente até se atingir a saturação do adsorvente. Os dados do volume adsorvido (V) de N_2 , a 77 K, foram colocados num gráfico em função do quociente da razão da pressão medida (P) e da pressão de saturação (P_0). Esses dados foram coletados nos processos de adsorção, onde o término deste foi definido quando $P/P_0 \approx 1$ (Saturação), e dessorção.

O volume total de poros é a quantidade de vazios no interior da estrutura do sólido e a sua relação com a quantidade do material poroso avaliada é chamada de

volume total de poros específico. Esta propriedade foi calculada a partir da quantidade de mols adsorvida (n), no ponto $P/P_o \approx 1$, pela aplicação da **Equação 3.1**:

$$V_p = n \cdot \frac{M_{N_2}}{\rho_{N_2}} \quad (3.1)$$

em que: M_{N_2} é a massa molar do N_2 (28,034 g mol⁻¹) e ρ_{N_2} a massa específica do nitrogênio líquido (0,808 g cm⁻³).

3.1.1.2 Área superficial específica

A área correspondente a toda a superfície do adsorvente relacionada a quantidade do adsorvente é denominada de área superficial específica. O número de mols adsorvido na monocamada (n_m) é determinado pela equação do BET na sua forma linear (**Equação 3.2**).

$$\frac{\left(\frac{P}{P_o}\right)}{n\left(1-\left(\frac{P}{P_o}\right)\right)} = \frac{1}{n_m B} + \left(\frac{B-1}{n_m B}\right) \left(\frac{P}{P_o}\right) \quad (3.2)$$

em que: P é a pressão do adsorbato, P_o é a pressão de saturação na temperatura do experimento, n o número de mols adsorvido e B uma constante empírica da equação.

Uma vez estimado o valor de n_m , a área superficial específica (a_{BET}) é calculada aplicando-se a **Equação 3.3**:

$$a_{BET} = n_m N_A \sigma \quad (3.3)$$

em que: N_A é o número de Avogadro (6,02x10²³ mol⁻¹) e σ é a área seccional de cada molécula de nitrogênio no estado líquido a 77 K, com valor assumido de 0,162 nm².

O método do BET pode ser aplicado para diversas isotermas do tipo II e IV, porém a utilização desta metodologia na determinação da área superficial em sólidos que apresentam microporos precisa obedecer determinados critérios ([Thommes et al., 2015](#)), sendo eles:

- a) O valor de B deve ser positivo;
- b) A aplicação da equação do BET deve ser restrita a faixa onde $n(1-P/P_o)$ aumenta continuamente com P/P_o ;
- c) O valor de P/P_o correspondente a n_m deve estar dentro da faixa do BET.

3.1.1.3 Volume de microporos

Baseada na teoria do potencial de Polanyi, Dubinin e Radushkevich desenvolveram uma equação para representar uma curva característica (isoterma de adsorção) em termos do preenchimento fracional, V/V_o , e do volume de microporo, V_o (Rouquerol *et al.*, 1999). Esta relação é apresentada na **Equação 3.4**:

$$\frac{V}{V_o} = \exp[-(A/E)^2] \quad (3.4)$$

em que: A é uma afinidade de adsorção conhecida como potencial de adsorção de Polanyi, de acordo com a **Equação 3.5** e, E é uma energia característica do sistema.

$$A = -RT \ln(P/P_o) \quad (3.5)$$

A combinação das equações **3.4** e **3.5** resultam na **Equação 3.6**, conhecida como equação de Dubinin-Radushkevich (DR), que representa a isoterma.

$$\log_{10} \frac{V}{V_o} = -Q \left[\log_{10} \left(\frac{P_o}{P} \right) \right]^2 \quad (3.6)$$

em que: Q é uma constante inerente ao sistema.

A **Equação 3.6** pode ser reescrita em termos de massa adsorvida:

$$\log_{10} W = \log_{10} V_o \rho - Q \left[\log_{10} \left(\frac{P_o}{P} \right) \right]^2 \quad (3.7)$$

em que: W é a quantidade de massa adsorvida, V_o é o volume de microporos e ρ a massa específica do N_2 líquido.

De acordo com a **Equação 3.7**, um gráfico de $\log_{10} W$ em função de $\log_{10}^2 \left(\frac{P_o}{P} \right)$ deve ser linear com inclinação D e intersecção $\log_{10} V_o \rho$.

3.1.2 Análises de Raios-X

As análises de DRX foram feitas pelo método de pó em um equipamento Rigaku modelo DMAXB. Radiações de $Co-K\alpha$ foram utilizadas durante os ensaios. A faixa de 2θ dos dados coletados foi de 3 a 100 graus com variação $\Delta\theta$ igual a 0,02 graus. Os difratogramas foram utilizados para identificação da estrutura cristalina da zeólita Beta.

A técnica de FRX foi aplicada de forma semi-quantitativa em um equipamento Rigaku ZSX mini II, com o adsorvente na forma de pó. Esta análise foi realizada para a determinação da razão dos elementos de silício e alumínio presente na estrutura da zeólita.

3.1.3 Análise do tamanho de partícula

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada em um equipamento da marca FEI modelo Inspect 50. Antes do ensaio de obtenção das imagens, a amostra da zeólita foi aderida a um suporte com fita de carbono e, posteriormente, metalizada com a deposição de uma fina camada de ouro, com o objetivo de tornar a amostra boa condutora de elétrons, melhorando a qualidade e resolução das imagens.

O diâmetro médio das partículas foi determinado através de experimentos com difração de raio laser em um equipamento *Mastersizer* da Malvern Instruments modelo 2000 auxiliado pela unidade de dispersão *Hydro 2000MU* da mesma marca, utilizando como agente dispersante a água. O unidade de dispersão auxiliou o equipamento de medição (unidade óptica) de forma a garantir que a amostra estivesse em concentração e dispersão adequadas e uniformes.

3.2 Estudos da seletividade dos C₈ aromáticos

3.2.1 Materiais utilizados

Os componentes utilizados foram os isômeros *orto*-, *meta*-, *para*-xileno, etilbenzeno e o n-octano. A pureza dos componentes foi verificada através de análise por cromatografia gasosa e os valores estão reportados, assim como os fabricantes, na **Tabela 3.1**.

Tabela 3.1 - Pureza das amostras dos componentes

Componente	Pureza (%)	Fabricante
n-octano	99,0	Vetec
<i>Orto</i> -Xileno (OX)	97,2	Sigma-Aldrich
<i>Meta</i> -Xileno (MX)	97,5	Sigma-Aldrich
<i>Para</i> -Xileno (PX)	98,2	Sigma-Aldrich
Etilbenzeno (EB)	98,3	Sigma-Aldrich

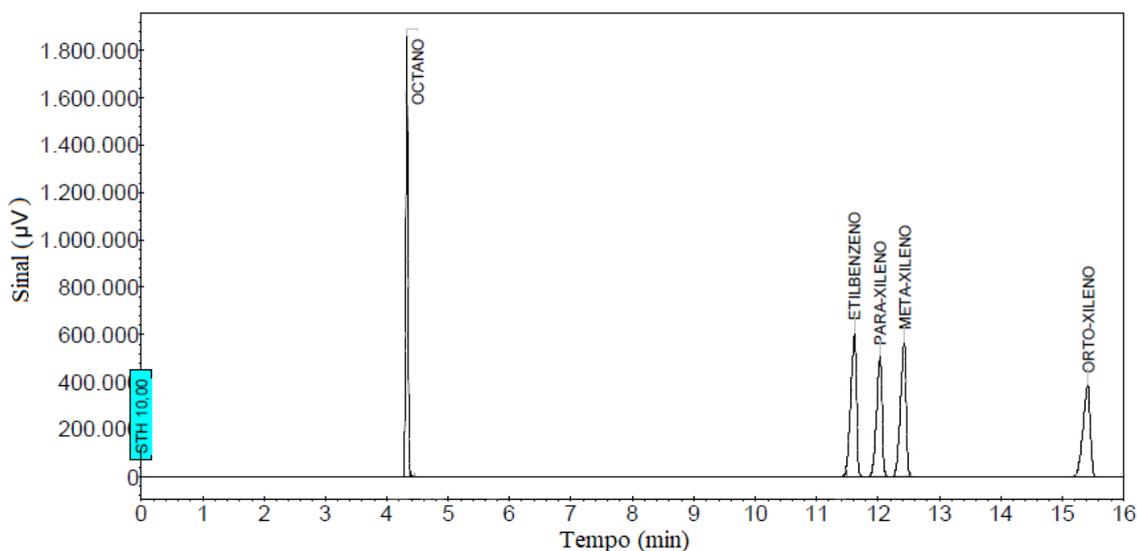
3.2.2 Aparato experimental da cromatografia em headspace

O cromatógrafo utilizado, modelo GC-450, da marca *Varian (Bruker)*, apresentado na **Figura 3.2**, possuía uma coluna cromatográfica capilar DB-WAX com 60 metros de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura do filme. O detector foi do tipo FID, que possui capacidade para determinação de composição infinitesimal de compostos orgânicos. O gás de arraste e de make-up foi o nitrogênio, e os gases de combustão, hidrogênio e ar sintético. Os parâmetros de programação do método desenvolvido para as análises no cromatógrafo são apresentados na **Tabela 3.2**. A **Figura 3.1** mostra o cromatograma obtido da análise dos xilenos (OX/MX/PX/EB) junto ao n-octano.

Tabela 3.2 - Parâmetros do cromatógrafo (GC-450 *Varian / Bruker*)

Parâmetros	
Coluna Cromatográfica	DB-WAX - 60 m - 0,32 mm - 0,25 μm
Vazão na Coluna	2 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$
Razão de Split	10
Temperatura do Injetor	160 $^{\circ}\text{C}$
Temperatura do Forno	60 $^{\circ}\text{C}$
Temperatura no Detector	250 $^{\circ}\text{C}$
Tempo de Análise	16 min
Vazões dos Gases no Detector	Nitrogênio (30 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$) Hidrogênio (30 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$) Ar Sintético (300 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$)

Figura 3.1 - Cromatograma dos xilenos (OX/MX/PX/EB) com o n-octano



Os sistemas de cromatografia e do *headspace* estão mostrados na **Figura 3.2**, com o amostrador automático *CTC CombiPal*, da marca *Varian (Bruker)*, acoplado ao cromatógrafo. A particularidade do amostrador foi o incubador/agitador (*headspace*), que permitiu os estudos de equilíbrio a partir da amostragem de vapor. Ainda sobre este sistema, havia uma seringa própria do *headspace* com dispositivo de aquecimento para evitar a condensação do vapor amostrado. A limpeza da seringa, após a injeção, foi feita

a partir do fluxo de gás nitrogênio. Na **Tabela 3.3** estão apresentados os parâmetros de programação utilizados no amostrador automático.

Figura 3.2 - Sistema de *headspace* (CTC CombiPAL) acoplado ao cromatógrafo 450-
GC Varian / Bruker



Tabela 3.3 - Parâmetros do amostrador automático *CTC CombiPal*

Parâmetros	
Temperaturas do Incubador	40, 60, 80 °C
Temperaturas da Seringa	50, 70, 90 °C
Agitação do Incubador	5s (a cada 1 min)
Velocidade de Agitação	250 rpm
Tempo de Equilíbrio no Incubador	1 h
Tempo de Amostragem	4s
Volume de Injeção	200 µL
Tempo de Injeção	0,4s

3.2.3 Metodologia dos experimentos de seletividade

A técnica de cromatografia em *headspace* foi utilizada na avaliação da seletividade de adsorção dos xilenos sobre a zeólita Beta.

No estado de equilíbrio líquido-vapor, os dados podem ser correlacionados pela seguinte relação de equilíbrio:

$$y_i \cdot P_T = P_i^o \cdot x_i \quad (3.8)$$

em que: y_i é a fração molar do componente i na fase vapor, P_T a pressão total do sistema, P_i^o a pressão de vapor do componente i e, x_i a fração molar do componente i na fase líquida.

A **Equação 3.8** é conhecida como a Lei de Raoult. O coeficiente de atividade (γ_i) é um fator necessário para a correção desta relação de equilíbrio, em sistemas onde a fase líquida não é ideal, representando o desvio da idealidade. Em soluções ideais, o valor de γ_i para todos os componentes se torna igual a 1. Desta forma, no caso dos xilenos, que são aromáticos com forças e tamanhos semelhantes, em baixas concentrações, pode-se considerar a solução como ideal.

Para a análise da seletividade, os adsorbatos, na forma líquida, são colocados em contato com o adsorvente no interior dos frascos (células de equilíbrio). Até o momento de atingir a saturação do adsorvente, a quantidade na fase adsorvida (q_i) será, praticamente, igual à quantidade da mistura líquida adicionada (Torres *et al.*, 2001). Quando a quantidade adicionada for suficiente para atingir a saturação, a seletividade será avaliada. Nela, a fase vapor (y_i) estará em equilíbrio com a fase líquida, presente em pequena quantidade, que também estará equilibrada com a fase adsorvida (q_i). A obtenção da razão entre as frações molares na fase líquida entre dois componentes (x_i/x_j) será calculada a partir da razão das frações molares da fase vapor, obtidas experimentalmente, pela **Equação 3.9**, que é um rearranjo da **Equação 3.8**.

$$\frac{x_A}{x_B} = \frac{y_A}{y_B} \cdot \frac{P_B^o}{P_A^o} \quad (3.9)$$

em que: P_A^o e P_B^o são as pressões de vapor dos componentes A e B, respectivamente, na temperatura do experimento, calculadas pela **Equação 3.10**, conhecida como equação de Antoine.

$$P_i^o = A + \frac{B}{T+C} \quad (3.10)$$

em que: A, B e C são parâmetros da equação (Smith *et al.*, 2005).

As frações molares da fase adsorvida (z_A e z_B) podem ser calculadas, pois a quantidade adicionada inicialmente tem composição conhecida. A seletividade (α) é então calculada pela relação entre as frações da fase adsorvida e líquida (**Equação 3.11**).

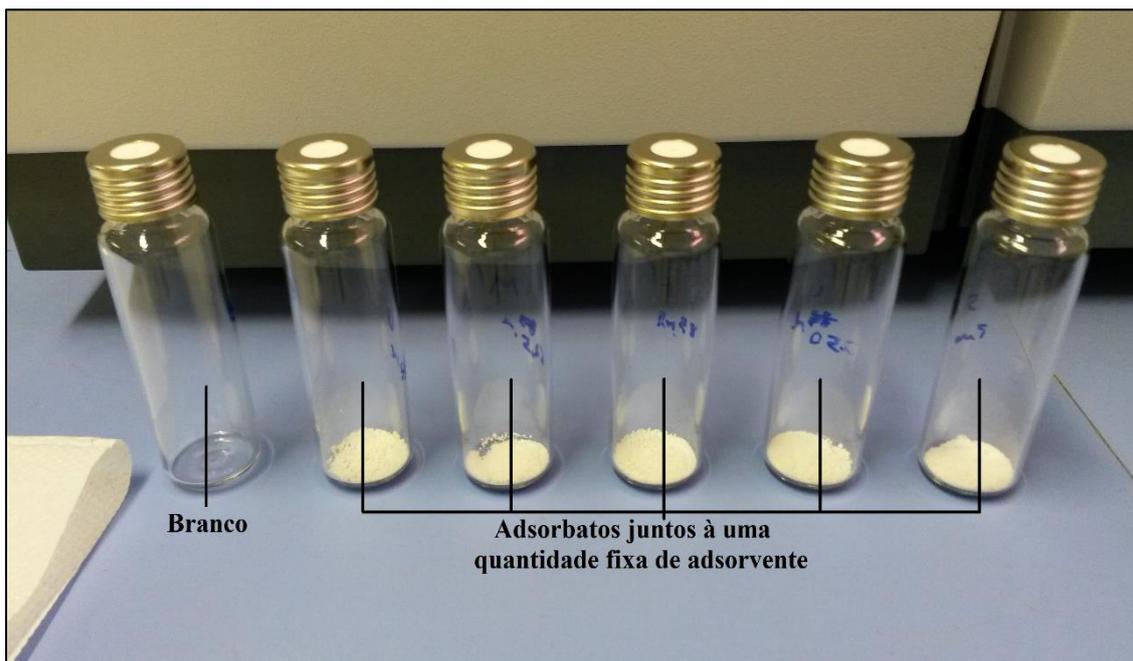
$$\alpha_{AB} = \frac{z_A/z_B}{x_A/x_B} \quad (3.11)$$

A **Equação 3.11** pode ser escrita em função das frações molares da fase vapor:

$$\alpha_{AB} = \frac{z_A}{z_B} \cdot \frac{y_B}{y_A} \cdot \frac{P_A^o}{P_B^o} \quad (3.12)$$

Nos experimentos de seletividade, misturas binárias e multicomponente, em distintas razões molares, foram adicionadas as células de equilíbrio contendo o adsorvente. A quantidade dos adsorbatos (xilenos) adicionada por massa de adsorvente foi aumentada gradualmente nas células de equilíbrio, que consistiam em frascos de 20 mL, próprias para uso no *headspace* (**Figura 3.3**). A massa da zeólita adicionada em cada frasco foi de 0,05g. As razões mássicas do adsorbato/adsorvente utilizadas foram entre 0,025 e 0,15 g/g. Em cada teste foram usadas 6 células e os experimentos foram feitos nas temperaturas de 40, 60 e 80 °C. Em cada temperatura, células contendo apenas os adsorbatos (branco) foram utilizadas para avaliar o processo de adsorção dos componentes, comparando com aquelas na presença do adsorvente.

Figura 3.3 - Células de equilíbrio com adsorvente e adsorbatos



A secagem do adsorvente foi feita em forno mufla na temperatura de 90 °C durante 30 minutos. Após este tempo, a amostra do adsorvente ficou em um dessecador sob vácuo à temperatura ambiente. Em seguida, as amostras foram pesadas, dentro das células, em uma balança analítica e rapidamente vedadas com cuidado para minimizar o ganho de umidade. Posteriormente, os adsorbatos foram adicionados com auxílio de uma microseringa.

As células de equilíbrio foram colocadas no incubador do sistema *CombiPAL (headspace)* para atingir o equilíbrio termodinâmico nas temperaturas de cada análise. Foi colocada uma agitação no incubador para promover o alcance mais rápido do equilíbrio (**Tabela 3.3**). Após o tempo de equilíbrio, a amostra de vapor foi retirada do frasco pelo amostrador e injetada no cromatógrafo para a análise.

3.3 Estudos de difusão dos C₈ aromáticos e n-octano

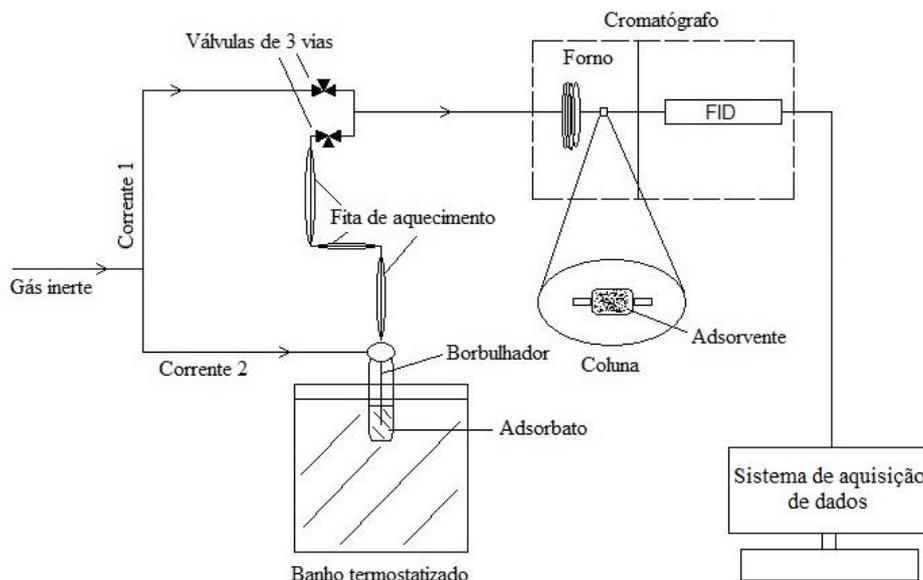
3.3.1 Materiais utilizados

O adsorvente utilizado foi o mesmo dos estudos de equilíbrio. As amostras dos xilenos também foram as mesmas, porém a amostra de n-octano foi adquirida da Sigma-Aldrich com pureza de 98,8%, certificada por análise de cromatografia gasosa.

3.3.2 Aparato experimental na implementação do método do ZLC

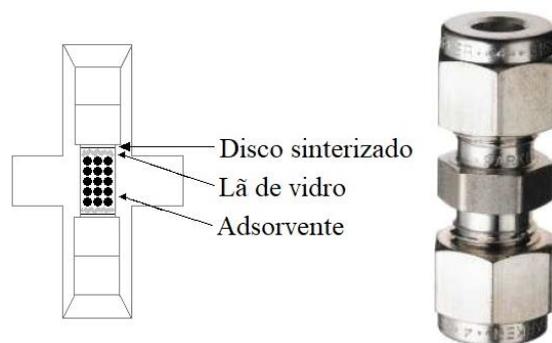
O aparato experimental foi composto por um cromatógrafo a gás (CP-3380 - *Varian / Bruker*), um banho termostático (Julabo F-32), sistemas de reguladores de fluxo e aquisição de dados, como apresentado no desenho esquemático da **Figura 3.4**. No forno do cromatógrafo, ao invés de uma tradicional coluna empacotada, havia uma união de tubulação de 1/8" (**Figura 3.5**), onde a amostra da zeólita foi colocada, entre dois discos sinterizados e lã de vidro. Uma extensão de tubulação no interior do cromatógrafo foi adicionada para garantir que a temperatura do adsorbato atingisse a mesma do interior do cromatógrafo antes de alcançar a coluna.

Figura 3.4 - Desenho esquemático do aparato experimental do ZLC



O adsorvente, no interior da coluna, foi saturado a partir da corrente 2 (**Figura 3.4**), que carregava o vapor de adsorbato com gás inerte. Depois de atingido o tempo de saturação do sólido, a corrente 2 foi trocada pela corrente 1, na qual estava presente apenas o gás inerte, dando início ao processo de dessorção. A variação de concentração foi monitorada por um detector de ionização de chamas (FID) e os dados coletados pelo computador. Uma vez que a quantidade de adsorbato estava em baixa concentração nas finas camadas de cristais da zeólita, após cada experimento, vários testes puderam ser realizados sem a necessidade de regeneração completa da amostra. Antes dos experimentos, a amostra foi regenerada a 150 °C com fluxo de gás inerte durante pelo menos 15 horas.

Figura 3.5 - Coluna do ZLC (União de 1/8")



A zeólita foi utilizada, no interior da coluna (**Figura 3.5**), em forma de pó (2,1 mg). O banho, que possuía um frasco com borbulhador imerso, onde o adsorbato líquido estava localizado, foi usado para controlar a temperatura e, conseqüentemente, a pressão de vapor do adsorbato. Uma fita de aquecimento foi utilizada para cobrir a linha de transmissão do banho até o cromatógrafo a fim de eliminar condensação do vapor na tubulação.

Os experimentos foram realizados com os cinco componentes: *o*-xileno, *m*-xileno, *p*-xileno, etilbenzeno e *n*-octano. As difusividades foram determinadas nas temperaturas de 80, 100 e 120 °C, uma vez que elas foram as mais próximas, possíveis, dos experimentos de seletividade.

Ensaio em branco (sem adsorvente) foram realizados para investigar o volume morto do sistema e constatar o processo de adsorção, este através da comparação das curvas de dessorção na ausência e presença do adsorvente. Em função da adsorção, as curvas dos experimentos com o adsorvente devem ficar acima daquelas do branco, uma vez que o decaimento desta é mais lento.

Como o processo envolve a difusão em microporos, que pode ser lento, testes com diferentes tempos de adsorção (30 - 120 minutos) foram realizados para se determinar o tempo de saturação. Este tempo foi determinado a partir da observação da sobreposição das curvas de dessorção.

Experimentos com diferentes gases de arraste foram conduzidos para a verificação de possíveis resistências externas no processo de difusão. Uma vez que a resistência externa não é significativa, testes, em condições idênticas, com gases de arraste distintos devem apresentar curvas sobrepostas, mostrando que a concentração do

adsorbato é baixa na superfície do cristal, condição essa postulada na metodologia do ZLC.

Se os dados experimentais seguirem a modelagem desenvolvida para a coluna do ZLC, as curvas em maiores vazões, num gráfico da concentração adimensional, C/C_0 , vs. Ft devem apresentar um decaimento inicial mais acentuado do que as de menores vazões e, um cruzamento posterior entre as curvas. Esta é uma forma de avaliar a consistência dos dados obtidos e definir o controle do processo pela cinética intracristalina (Brandani, 2016). Desta forma, ensaios com vazões entre 20 e 60 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ foram realizados.

Os parâmetros operacionais e as condições utilizadas nos experimentos estão descritas na **Tabela 3.4**. As temperaturas de cada componente utilizadas no banho, foram calculadas, a partir do valor da pressão de vapor para os componentes, definida em 6,9 mbar, usando a **Equação 3.10**, devido a menor temperatura possível para o PX (ponto de fusão = 13 °C).

Tabela 3.4 - Condições experimentais e operacionais do ZLC

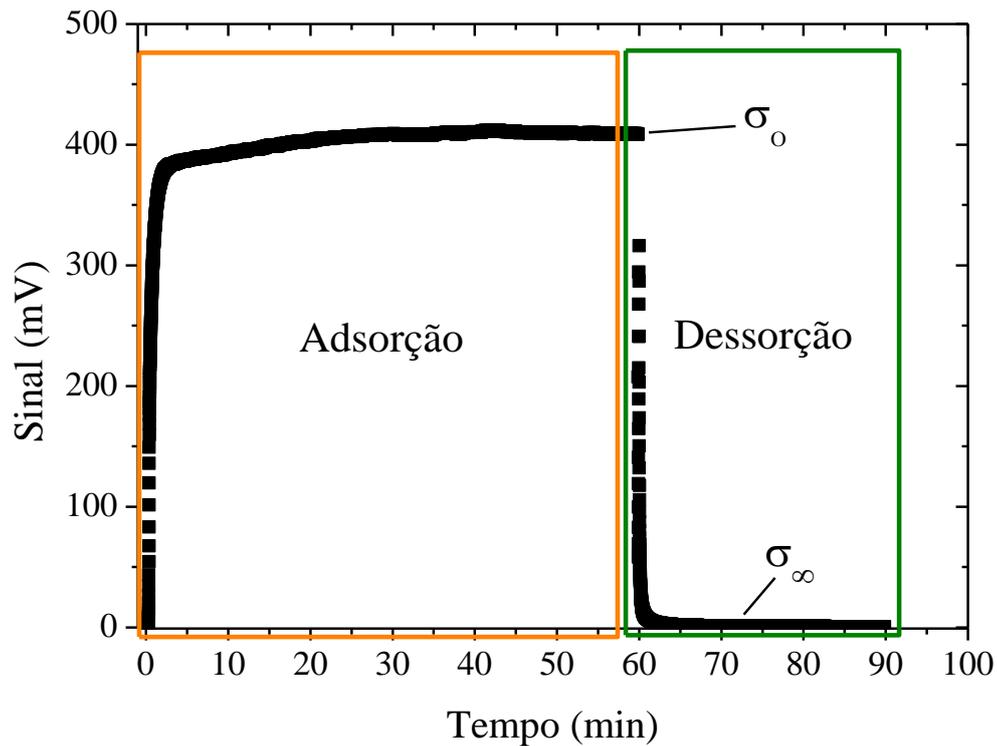
Condições operacionais	
Temperatura do banho	21 °C (OX) / 17 °C (MX) / 16 °C (PX) 15 °C (EB) / 10 °C (n-octano)
Vazão na adsorção e dessorção	20, 30, 40, 60 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$
Temperatura da fita	110 °C
Gás de arraste (Inerte)	N_2 , He
Detector (Tipo / Temperatura)	FID / 300 °C
Vazões dos Gases no Detector	Nitrogênio / Hélio (30 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$) Hidrogênio (30 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$) Ar Sintético (300 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$)

3.3.3 Aquisição dos dados

A resposta dos experimentos do ZLC são sinais elétricos, resultados da combustão dos componentes no detector FID que representam uma determinada concentração. Esses valores, normalmente, na escala de milivolts, são coletados e

armazenados pelo computador. Para a análise desses dados faz-se necessário a normalização em relação a concentração inicial, obtendo-se a concentração adimensional do adsorbato. A **Figura 3.6** ilustra um gráfico típico da adsorção e dessorção para o ZLC.

Figura 3.6 - Curva experimental dos dados coletados dos valores do sinal vs. tempo



A determinação da linha de base do início e final do processo de dessorção é necessária para a normalização da curva e ela é feita a partir da **Equação 3.13**:

$$\frac{c(t)}{c_0} = \frac{\sigma(t) - \sigma_\infty}{\sigma_0 - \sigma_\infty} \quad (3.13)$$

Em que σ_0 corresponde à linha de base quando o processo de dessorção inicia e σ_∞ a linha de base quando a dessorção é finalizada.

3.3.4 Modelos utilizados

3.3.4.1 Tempos longos

Pela metodologia dos tempos longos, os parâmetros difusionais foram extraídos pela linearização da região da cauda na curva de dessorção, após 300 segundos, no gráfico semi-logarítmico de C/C_0 vs. tempo, para todos os experimentos. A **Equação 2.30**, apresentada na seção 2.9.2.1, foi utilizada para a obtenção desses parâmetros.

$$\ln\left(\frac{c}{c_0}\right) = \ln\left(\frac{2}{L}\right) - \frac{\pi^2 \cdot D}{R_p^2} \cdot t \quad (2.30)$$

3.3.4.2 Tempos curtos

A zeólita Beta possui estrutura tridimensional, com dois tipos de canais interconectados. Desta forma, o modelo esférico foi escolhido para a obtenção dos parâmetros cinéticos na metodologia dos tempos curtos. Os parâmetros foram obtidos pela linearização da região inicial do gráfico C/C_0 vs. $1/t^{0.5}$. A equação utilizada foi apresentada na seção 2.9.2.2.

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{L} \cdot \left[\sqrt{\frac{R_p^2}{\pi \cdot D \cdot t}} - 1 \right] \quad (2.33)$$

3.3.5 Solução numérica para o modelo do ZLC utilizando o gPROMS®

A simulação computacional é uma importante ferramenta no auxílio da resolução de modelos matemáticos, a partir de métodos numéricos, que permite uma comparação com os resultados obtidos pela solução analítica e, desta forma, uma avaliação da consistência de dados experimentais.

O gPROMS® é um programa computacional utilizado para simulação de processos em geral, com capacidade para otimização e estimação de parâmetros de sistemas complexos. A partir da implementação do código, o programa resolve as equações diferenciais do modelo usando um método numérico selecionado pelo usuário.

Os parâmetros L e D/R_p^2 foram estimados a partir da simulação no gPROMS[®]. As equações diferenciais do modelo do ZLC (**Equação 2.19** para fase fluida e **Equação 2.20** para a fase sólida) juntamente com as condições inicial (**Equação 2.21**) e de contorno (**Equação 2.22**) foram implementadas conforme a sintaxe do gPROMS[®]. Os domínios foram discretizados utilizando-se o método de colocação ortogonal em elementos finitos (OCFEM), com 3 seções e 30 pontos de colocação por seção.

A análise da raiz do erro médio quadrático (RMSE, do inglês *Root Mean Square Error*) foi utilizada para avaliar a concordância dos valores de D/R_p^2 e L obtidos pela simulação e pelas metodologias de tempos curtos (ST) e tempos longos (LT). O cálculo do RMSE foi feito pela **Equação 2.34**.

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (I_{Est} - I_{Exp})^2} \quad (2.34)$$

em que: I_{Est} é o parâmetro estimado pela simulação, I_{Exp} o parâmetro obtido pelos métodos de ST e LT e, N o número de valores medidos. Quanto mais próximo de zero o valor de RMSE, melhor a estimativa dos parâmetros a partir dos dados experimentais.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização da zeólita Beta

4.1.1 Difração de Raios-X (DRX)

Para a verificação e constatação da fase cristalina do sólido utilizado, análise de difratometria de raios-x foi realizada. A **Figura 4.1** apresenta o difratograma do adsorvente estudado e a **Figura 4.2** o padrão da zeólita Beta.

Figura 4.1 - Difratograma da zeólita Beta. Faixa de 2θ : 3 - 40°

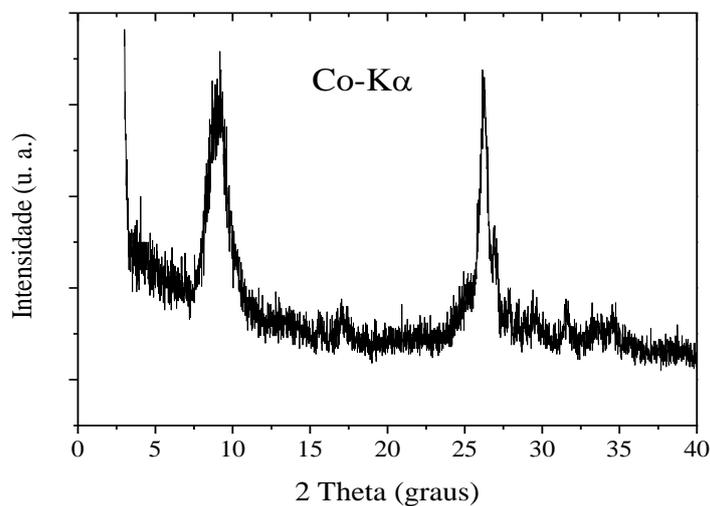
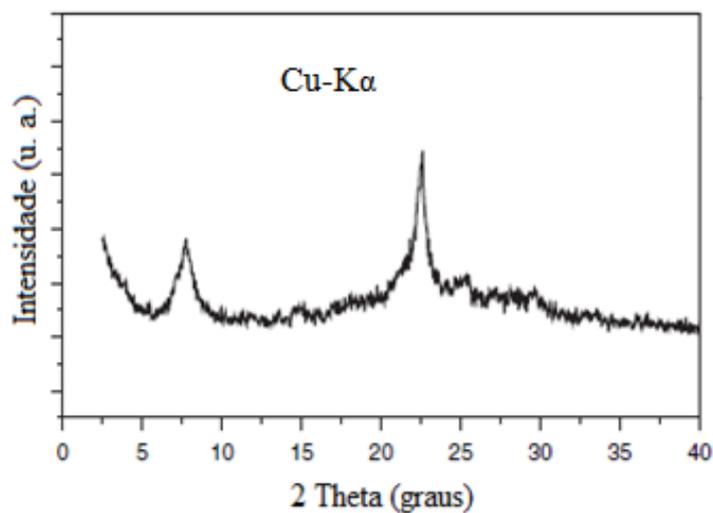


Figura 4.2 - Difratograma padrão da zeólita Beta. Faixa de 2θ : 3 - 40°



Fonte: Adaptado de Selvin *et al.*, 2013.

A partir do difratograma da **Figura 4.1** é possível observar que ele foi semelhante ao padrão típico para a zeólita Beta. Um dos picos de maiores intensidades ficou próximo do ângulo (2θ) de 8° porém, o segundo pico (26°) apresentou um deslocamento em relação ao padrão (23°). Essa diferença ocorreu em função da fonte de radiação, que na nossa análise foi cobalto enquanto que no padrão (**Figura 4.2**) a fonte foi cobre. Co- $K\alpha$

4.1.2 Fluorescência de Raios-X (FRX)

A composição elementar média do adsorvente, resultado da análise de fluorescência de raios-x, está apresentada na **Tabela 4.1**.

Tabela 4.1 – Composição elementar da zeólita Beta

Elemento	Massa (%)
Al	3,87
Si	95,68
Ca	0,45

A partir do resultado da **Tabela 4.1** é possível verificar que havia cálcio na estrutura, porém em quantidade pequena em relação aos outros componentes (Al e Si). O elemento de maior presença foi o silício e a razão Si/Al se mostrou, aproximadamente, 25, o que seria esperado para a amostra obtida.

4.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As **Figuras 4.3** e **4.4** mostram as micrografias da amostra da zeólita Beta, obtidas a partir do MEV, com ampliação de 3000 e 10000 vezes, respectivamente.

Figura 4.3 - Micrografia de varredura da zeólita Beta com ampliação de 3000 vezes

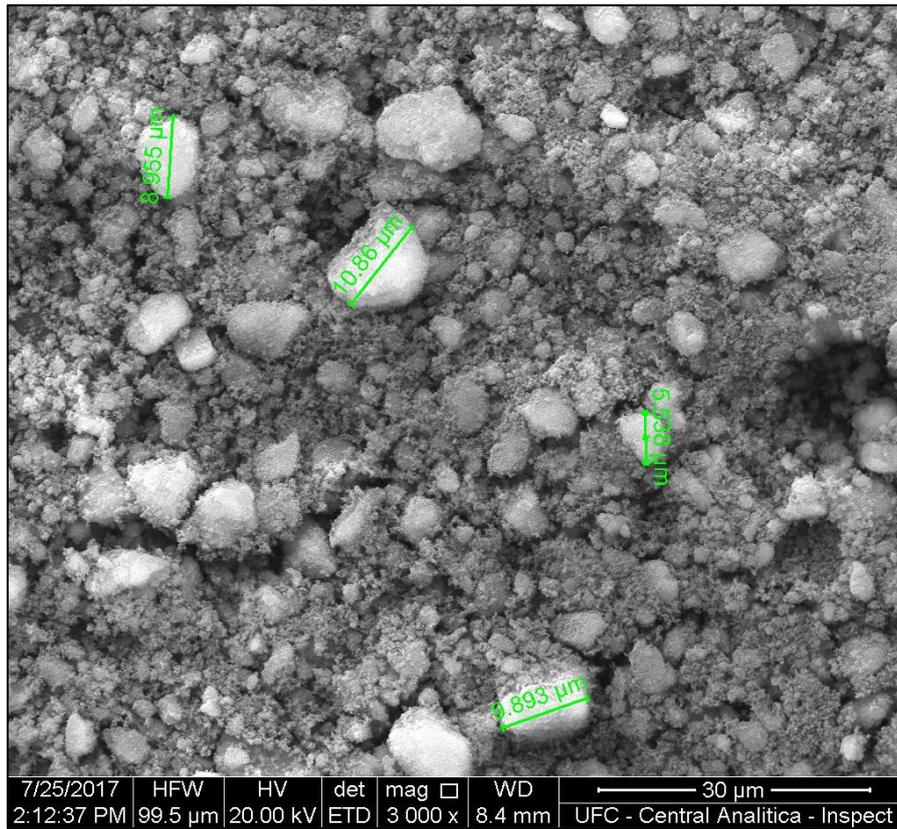
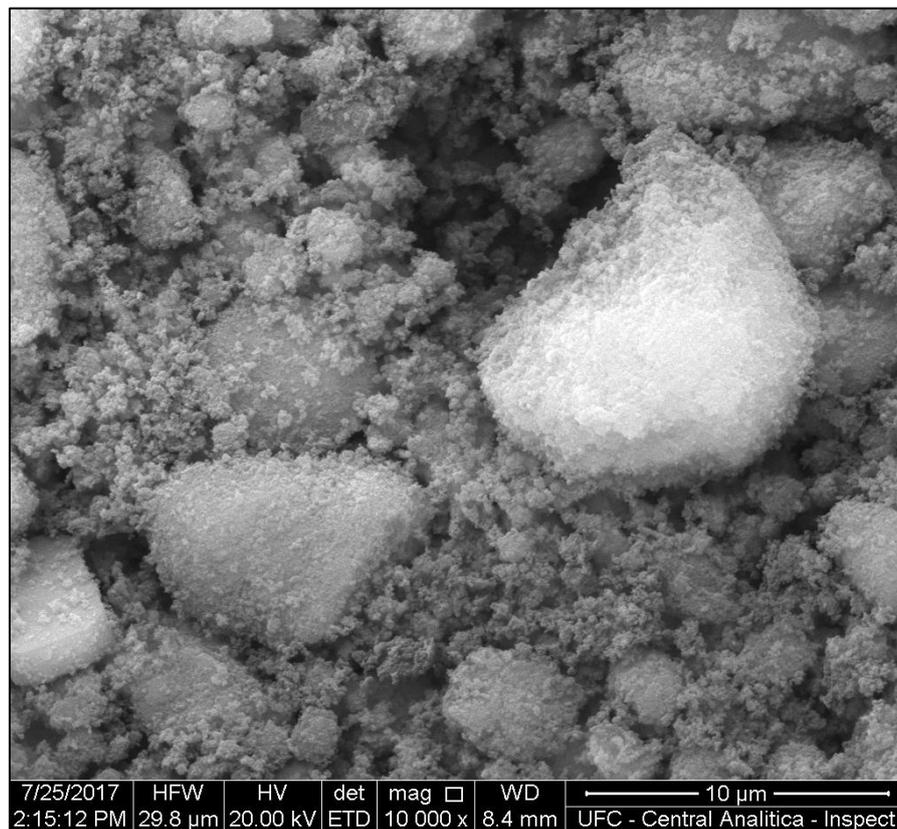


Figura 4.4 - Micrografia de varredura da zeólita Beta com ampliação de 10000 vezes



As imagens das **Figuras 4.3 e 4.4** mostram que a amostra da zeólita Beta é formada de aglomerados de cristais. Observou-se, pelas micrografias, que o tamanho médio dos aglomerados de cristais foi, aproximadamente, 8 μm .

4.1.4 Propriedades da zeólita

As propriedades texturais foram determinadas a partir da isoterma de N_2 a 77 K. O valor do diâmetro médio das partículas foi obtido a partir do gráfico de distribuição do tamanho das partículas (**Figura 4.5**). Os valores dessas propriedades estão apresentados na **Tabela 4.2**.

Figura 4.5 - Distribuição do tamanho de partículas

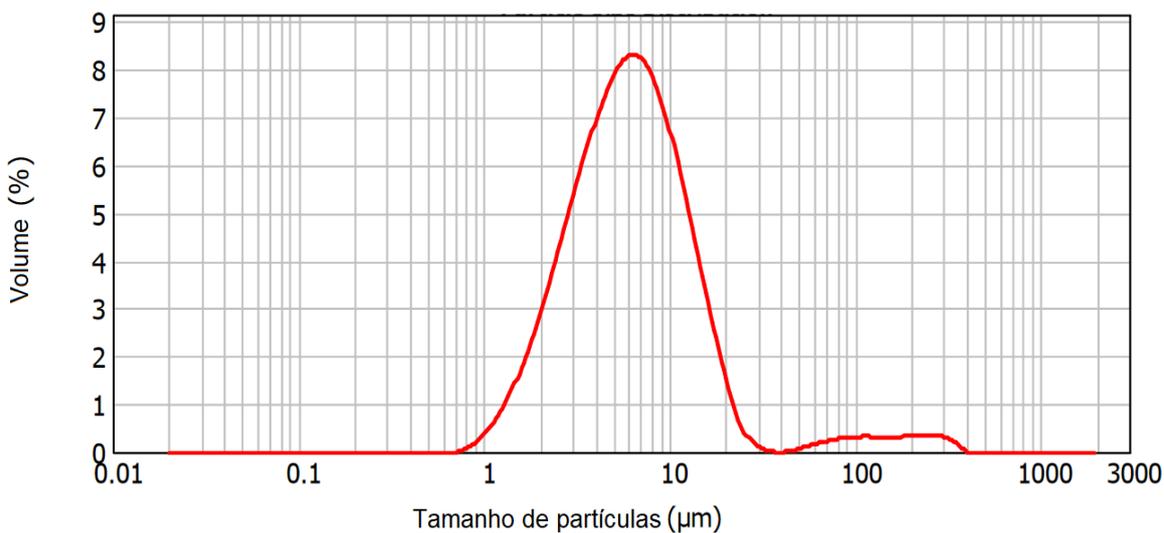


Tabela 4.2 - Propriedades da amostra de ZB ($P/P_0 = 0,95$)

Propriedade	Valor
Área superficial BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	440
Volume total de poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,206
Volume de microporos ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,170

O volume total de microporos representou mais de 80% do volume total de poros da zeólita, caracterizando-a como um material microporoso. O valor do diâmetro médio das partículas (6 μm) determinado pela análise da distribuição dos tamanhos de partículas ficou próximo do visualizado pelas micrografias (8 μm). Uma vez que a distribuição de partículas ficou dispersa nas micrografias (**Figuras 4.3 e 4.4**), a determinação do diâmetro médio das partículas pelo analisador de partículas foi considerada a mais precisa e adotada para o cálculo das difusividades.

4.2 Análise da seletividade de adsorção

4.2.1 Avaliação do processo de adsorção

Os ensaios em branco foram realizados para constatação do processo de adsorção dos xilenos sobre a zeólita Beta. Os cromatogramas dos experimentos com a mesma razão líquido/sólido (L/S), em mesmas condições, na ausência e na presença do adsorvente são apresentados nas **Figura 4.6 e 4.7**, respectivamente.

Figura 4.6 - Cromatograma do sistema multicomponente equimolar OX/MX/PX/EB na ausência do adsorvente (branco). T = 80 °C, Razão L/S = 0,05

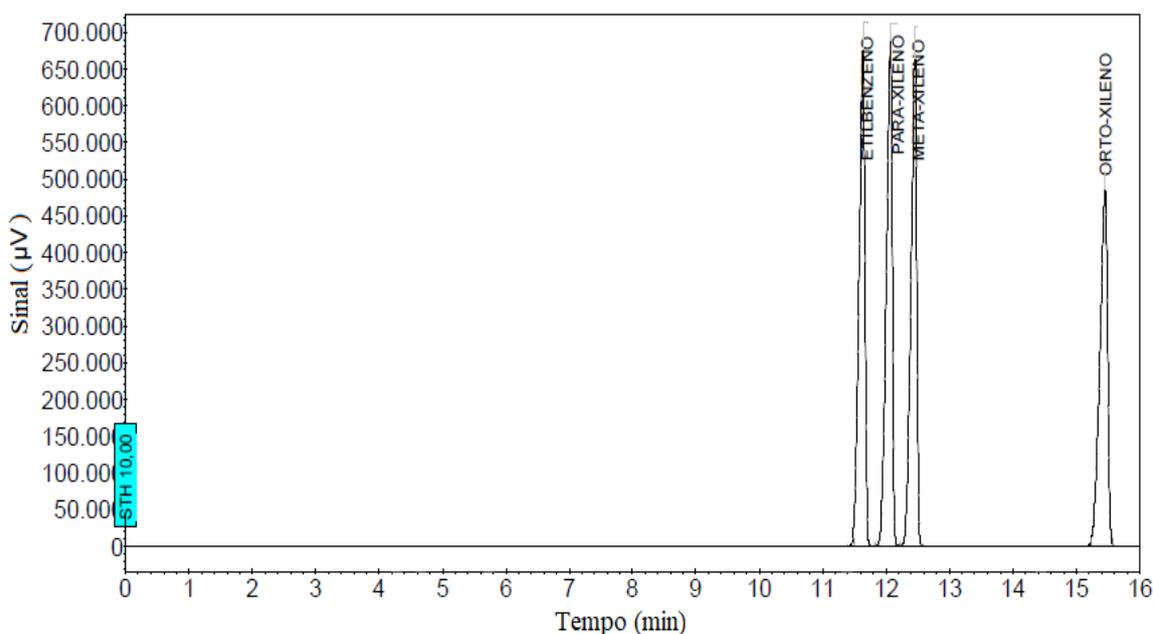
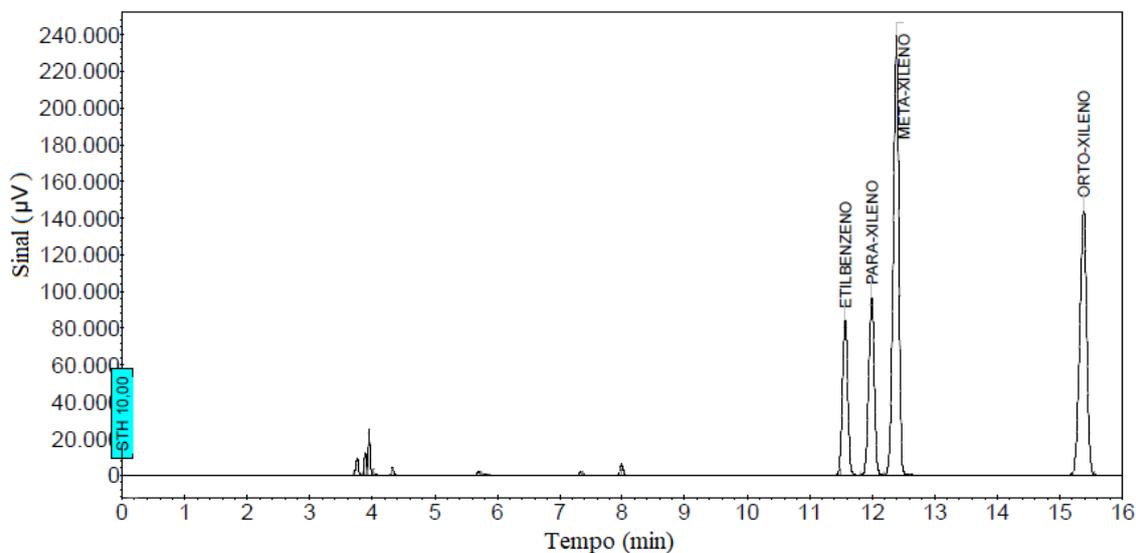


Figura 4.7 - Cromatograma do sistema multicomponente equimolar OX/MX/PX/EB na presença da zeólita Beta. T = 80 °C, Razão L/S = 0,05



É possível observar uma redução nos picos dos xilenos no cromatograma da **Figura 4.7** em relação aos picos da **Figura 4.6**. Isso, evidencia o processo de adsorção pela diminuição da concentração dos componentes na fase vapor. Observa-se ainda uma redução mais expressiva para os picos dos isômeros PX e EB, identificando uma preferência do adsorvente por esses componentes.

O contato das misturas dos xilenos com o adsorvente produziu outros picos (**Figura 4.7**), porém estes representaram menos de 4% da área total. Testes do adsorvente com os isômeros individuais foram realizados para identificação de alguma particularidade na produção desses picos. Todos geraram resultados com a presença dos picos em quantidades similares, com a área resultante de, aproximadamente, 800 $\mu\text{V min}$ (< 1% da área total). Os testes em diferentes temperaturas utilizando a mesma razão L/S mostraram uma maior produção nas temperaturas mais altas (60 e 80 °C). De maneira geral, nas condições utilizadas, todos os experimentos produziram pequenas quantidades desses componentes (< 4% da área total). É possível que tenha ocorrido um craqueamento, mais acentuado para o etilbenzeno, produzindo benzeno, tolueno e parafinas ([Batista et al., 2010](#)). Em vista da pequena área desses picos, a presença desses outros componentes foi considerada como não interferente na avaliação da seletividade de adsorção.

4.2.2 Tempo do equilíbrio de adsorção

Para alcançar um equilíbrio termodinâmico entre as fases existentes (adsorvida, líquida e vapor), o sistema precisou de um determinado tempo. Testes com diferentes tempos de equilíbrio foram feitos na menor temperatura dos experimentos (40 °C), condição em que se espera a maior duração para se atingir esse estado. Na **Tabela 4.3** estão apresentados os valores de seletividade do *p*-xileno em relação *o*-xileno calculados com os diferentes tempos.

Tabela 4.3 - Seletividade com tempos de equilíbrio distintos. Mistura equimolar OX/MX/PX/EB, T = 40 °C

Tempo de equilíbrio (min)	$\alpha_{px/ox}$
30	2,70
60	3,05
120	3,13

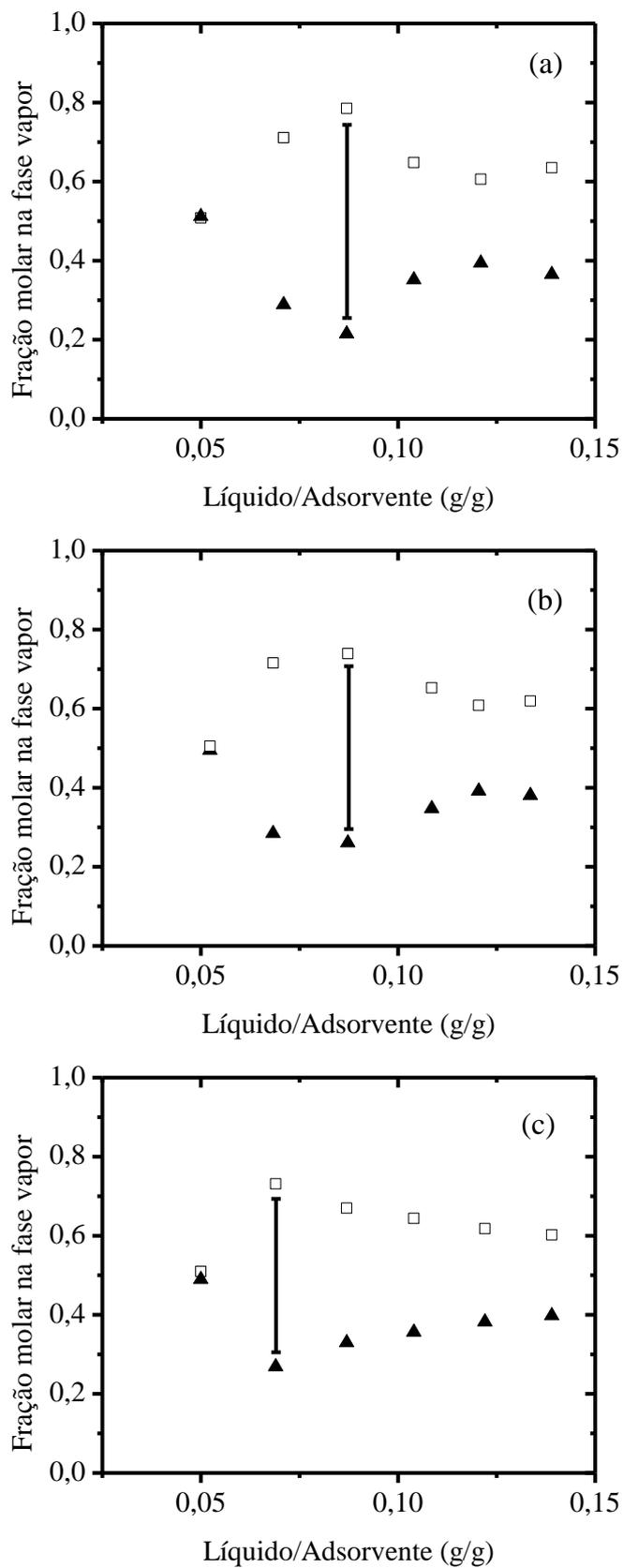
Pelos valores de seletividade dos tempos de 30 e 60 minutos foi possível observar que houve uma variação de aproximadamente 13% enquanto que de 60 para 120 minutos a variação foi de 2,6%. Desta forma, o tempo de equilíbrio definido para os experimentos foi de 60 minutos.

4.2.3 Determinação das seletividades de adsorção

4.2.3.1 Sistemas binários PX/OX

A separação de *orto*-xileno dos outros isômeros ocorre por destilação uma vez que ele apresenta uma temperatura de ebulição maior do que seus isômeros (**Tabela 2.2**). Para avaliar a separação por adsorção seletiva, experimentos com sistemas binários equimolares de PX/OX em zeólita Beta foram realizados. Os resultados das análises da composição molar da fase vapor, nas temperaturas de 40, 60 e 80 °C, são mostrados na **Figura 4.8**.

Figura 4.8 - Fração molar da fase vapor. Mistura equimolar de *p*-xileno (▲) e *o*-xileno (□) na ZB: (a) 40 °C, (b) 60 °C, (c) 80 °C



De acordo com [Torres et al. \(2001\)](#), o ponto de maior diferença (máximo e mínimo) entre as frações da fase vapor, na **Figura 4.8**, representa a condição em que os poros intracristalinos atingem a saturação e, portanto, pode ser relacionado a capacidade de adsorção do material. Neste ponto, calcula-se a seletividade de adsorção pela aplicação da **Equação 3.5**. Uma *para*-seletividade, ou seja, seletividade do *p*-xileno em relação ao *o*-xileno maior do que 1, foi observada para a ZB no sistema binário. Os valores calculados da seletividade e da capacidade de adsorção estão apresentados na **Tabela 4.4**.

Tabela 4.4 - Seletividade de adsorção em sistemas binários equimolares de PX/OX sobre a ZB

Temperatura (°C)	$\alpha_{px/ox}$	Razão líquido/adsorvente (mmol/g)
40	2,92	0,83
60	2,35	0,81
80	2,30	0,65

As razões mássicas líquido/sólido apresentadas na **Tabela 4.4** são os pontos experimentais em que foram registradas as máximas diferenças da composição da fase vapor entre os componentes. Pode ser observado que com o aumento da temperatura, no intervalo avaliado, a capacidade de adsorção da zeólita Beta se reduziu, o que seria esperado, uma vez que o processo de fisissorção é exotérmico, sendo desfavorecida a capacidade de adsorção com a elevação da temperatura. Dados reportados por [Luna et al. \(2010\)](#) mostraram que a zeólita BaY, com sua estrutura faujasita, que também possui 12 átomos na abertura do poro, foi paraseletiva em sistemas binários PX/OX ($\alpha_{px/ox} = 3,8$ a 80 °C).

Experimentos a uma mesma temperatura, porém com razões molares distintas foram feitos para o sistema binário PX/OX a fim de avaliar a seletividade nessas condições. Os resultados estão apresentados na **Tabela 4.5**.

Tabela 4.5 - Seletividade em diferentes razões molares de PX/OX sobre ZB a 60 °C

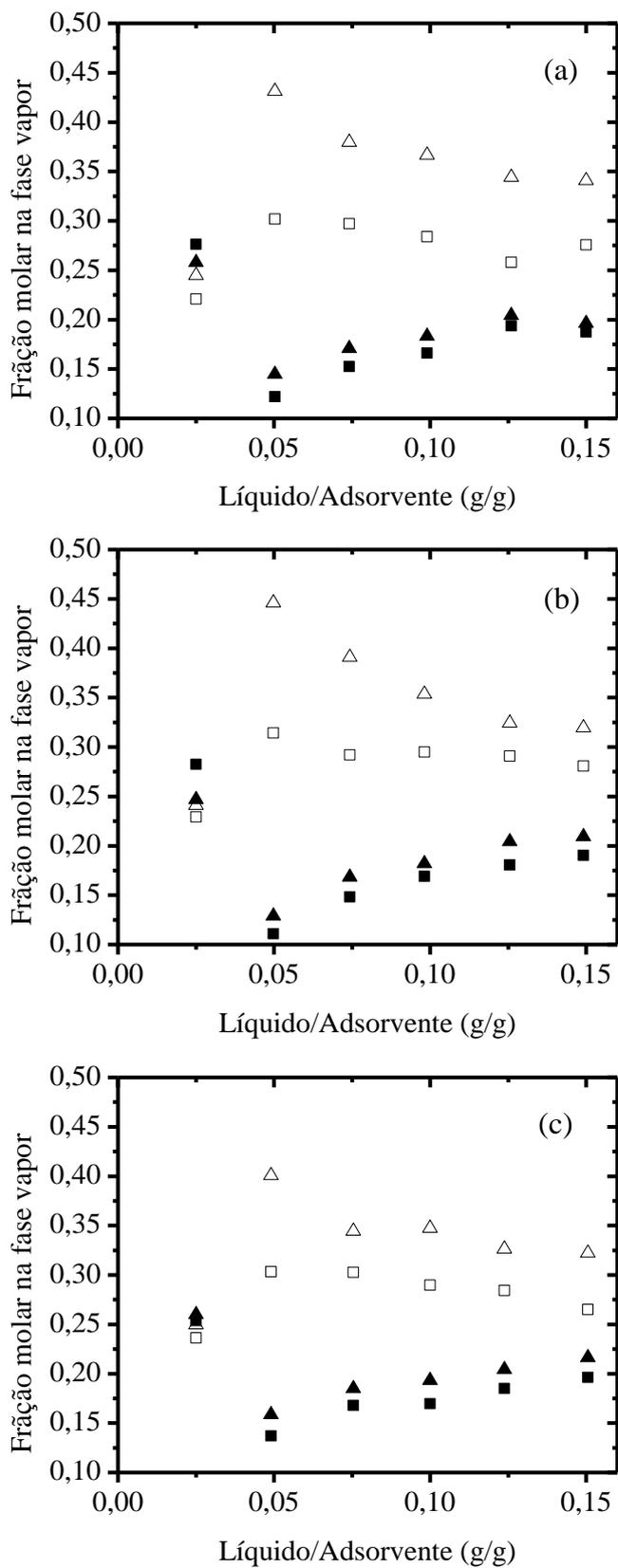
Razão molar PX/OX (mol/mol)	$\alpha_{px/ox}$
0,33	3,95
3	5,29

Os valores de seletividade para os sistemas com razão molar diferente de 1:1 confirmaram a *para*-seletividade da zeólita Beta. O principal motivo para este comportamento é que, em relação ao sistema equimolar, na razão 0,33, uma menor quantidade de PX estava presente na fase vapor, enquanto que na razão 3, havia uma maior quantidade de OX distribuída na fase vapor. Isso mostrou a maior preferência da zeólita Beta pelo *para*-xileno no equilíbrio de adsorção. A variação da seletividade sugeriu a existência da não idealidade na fase adsorvida, assim como relatado por [Buarque et al. \(2005\)](#) para a adsorção dos xilenos em zeólita BaY.

4.2.3.2 Sistemas multicomponente dos C₈ aromáticos

Em grande parte das plantas industriais de produção dos xilenos, a alimentação da coluna de separação é composta pela mistura de todos os componentes. A seletividade para sistemas multicomponente dos C₈ aromáticos na zeólita Beta foi determinada para as mesmas temperaturas dos sistemas binários (40, 60 e 80 °C) e razões mássicas líquido/adsorvente. A **Figura 4.9** mostra os resultados das frações molares de vapor dos sistemas multicomponente equimolares.

Figura 4.9 - Fração molar da fase vapor. Mistura equimolar de etilbenzeno (■), *o*-xileno (□), *m*-xileno (△) e *p*-xileno (▲) sobre a ZB em (a) 40 °C, (b) 60 °C, (c) 80 °C



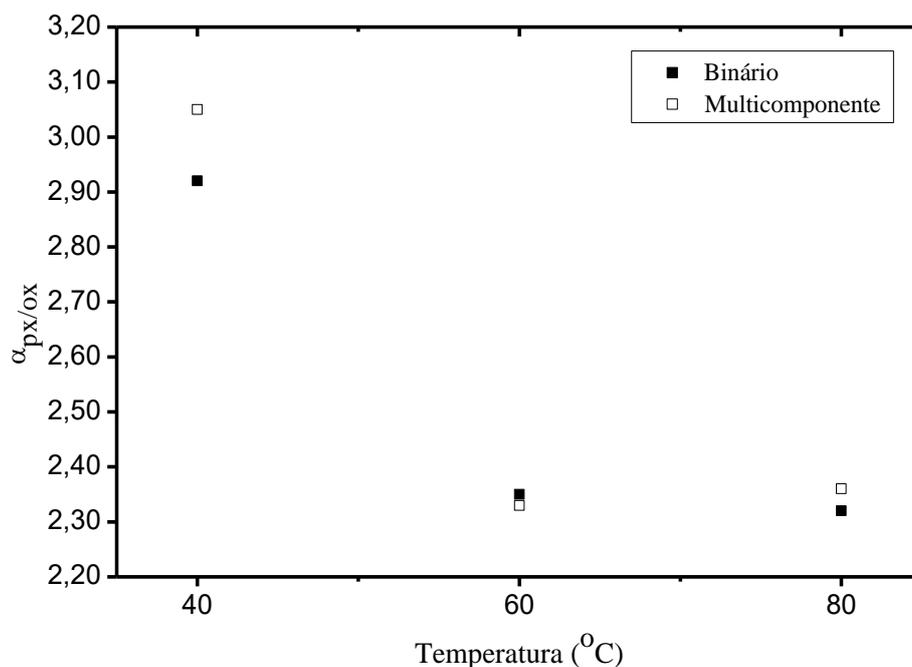
A seletividade do *p*-xileno em relação ao *o*-xileno continua sendo superior a unidade nos sistemas multicomponente equimolares. Os valores das seletividades estão apresentados na **Tabela 4.6**.

Tabela 4.6 - Seletividade de adsorção do PX em misturas multicomponente equimolares sobre a ZB

Misturas multicomponente		
Temperatura (°C)	$\alpha_{px/mx}$	$\alpha_{px/ox}$
40	3,45	3,05
60	3,20	2,33
80	2,61	2,36

A comparação das seletividades PX/OX em sistemas binário e multicomponente mostra que os valores não sofreram grandes mudanças (< 5%). O maior valor permaneceu, aproximadamente, o mesmo para as duas configurações, com $\alpha_{px/ox} \sim 3$ (**Figura 4.10**).

Figura 4.10 - Seletividades de PX/OX em sistemas binário e multicomponente equimolares



De acordo com os dados reportados por Luna *et al.* (2010), a paraseletividade permaneceu para a zeólita BaY ($\alpha_{px/ox} = 3,8$ a 80 °C) em sistemas com a presença dos quatro isômeros, sendo o menor valor em relação ao etilbenzeno ($\alpha_{px/eb} = 1,5$ a 80 °C). Na zeólita Beta avaliada nesse trabalho, apesar da *para*-seletividade em relação ao MX e OX, a maior seletividade foi observada do EB em relação ao MX, onde a maior diferença entre as frações molares entre esses componentes foi registrada (**Figura 4.9**). Os valores das seletividades do etilbenzeno em relação aos outros isômeros estão apresentados na **Tabela 4.7**.

Tabela 4.7 - Seletividade de adsorção do EB em misturas multicomponente equimolares sobre a ZB

Misturas multicomponente			
Temperatura (°C)	$\alpha_{eb/px}$	$\alpha_{eb/mx}$	$\alpha_{eb/ox}$
40	1,29	4,43	3,92
60	1,25	4,30	2,92
80	1,24	3,23	2,93

A partir das isotermas monocomponente dos quatro isômeros, Dehkordi e Khademi (2013) relataram uma seletividade ao *p*-xileno, em zeólita Beta com Na⁺ na sua estrutura (Na-Beta), apresentando um calor de adsorção que seguiu a ordem PX (12 kJ mol⁻¹) > EB (11,4 kJ mol⁻¹) > MX (9,6 kJ mol⁻¹) > OX (8,3 kJ mol⁻¹). Song *et al.* (2015) mostrou dados de adsorção monocomponente dos isômeros OX, MX e PX em zeólita Beta, que apresentaram a maior energia de adsorção para o *orto*-xileno. No nosso estudo, foi constatada a existência de cálcio na estrutura da zeólita Beta, de forma que a presença desse elemento pode ter influenciado nas diferentes interações dos isômeros com a superfície do adsorvente, resultando em uma maior adsorção e, conseqüentemente, maior seletividade para o EB.

A seletividade do EB em relação ao PX na zeólita Beta apresentou um valor próximo a 1, o que dificultaria a separação entre eles por adsorção seletiva, sendo necessária uma separação primária de um dos componentes em sistemas multicomponente. A coluna de separação por adsorção seletiva (no SMB) é alimentada, geralmente, por uma mistura multicomponente dos xilenos, como mencionado

anteriormente, em razões molares diferentes de 1:1. Na **Tabela 4.8** são apresentadas as seletividades em condições distintas das razões dos componentes para sistemas multicomponente. A escolha da composição molar foi feita com base na condição real de separação, em que se tem uma maior quantidade de *m*-xileno (Deckman *et al.*, 2007), e na condição de avaliar a alteração do equilíbrio com uma maior quantidade do *para*-xileno.

Tabela 4.8 - Seletividade em diferentes razões molares dos C₈ aromáticos sobre ZB a 40 °C

Misturas multicomponente			
Composição molar (OX/MX/PX/EB)	$\alpha_{eb/px}$	$\alpha_{eb/mx}$	$\alpha_{eb/ox}$
0,2/0,4/0,2/0,2	1,15	3,79	3,48
0,2/0,2/0,4/0,2	1,16	3,89	3,13

A maior seletividade para EB continuou prevalecendo nas condições de diferentes razões molares dos xilenos. Embora o *p*-xileno tivesse sido adicionado em maior quantidade, ele não foi capaz de deslocar o etilbenzeno adsorvido, indicando uma maior força de interação do EB com a zeólita Beta. Isso refletiu nas seletividades do EB em relação ao PX, que permaneceram próximas com alterações na razão molar. Apesar do valor ter variado em 10% (razão equimolar/não-equimolar), ele não se distanciou do valor de 1, o que demonstra a dificuldade na separação desses dois isômeros por adsorção seletiva.

Assim como nos sistemas binários, a seletividade foi alterada com a variação da composição molar da mistura, sugerindo que a fase adsorvida não se comportou de forma ideal. A capacidade de adsorção da zeólita sofreu uma redução nos sistemas multicomponente (0,47 mmol g⁻¹ de adsorvente) em relação aos sistemas binários (0,83 mmol g⁻¹ de adsorvente) em função do maior número de moléculas (adsorbatos) presentes na proximidade da superfície. Como consequência, diferentes interações daqueles de maiores dimensões junto aos sítios vizinhos podem ter surgido, reduzindo a quantidade adsorvida no equilíbrio.

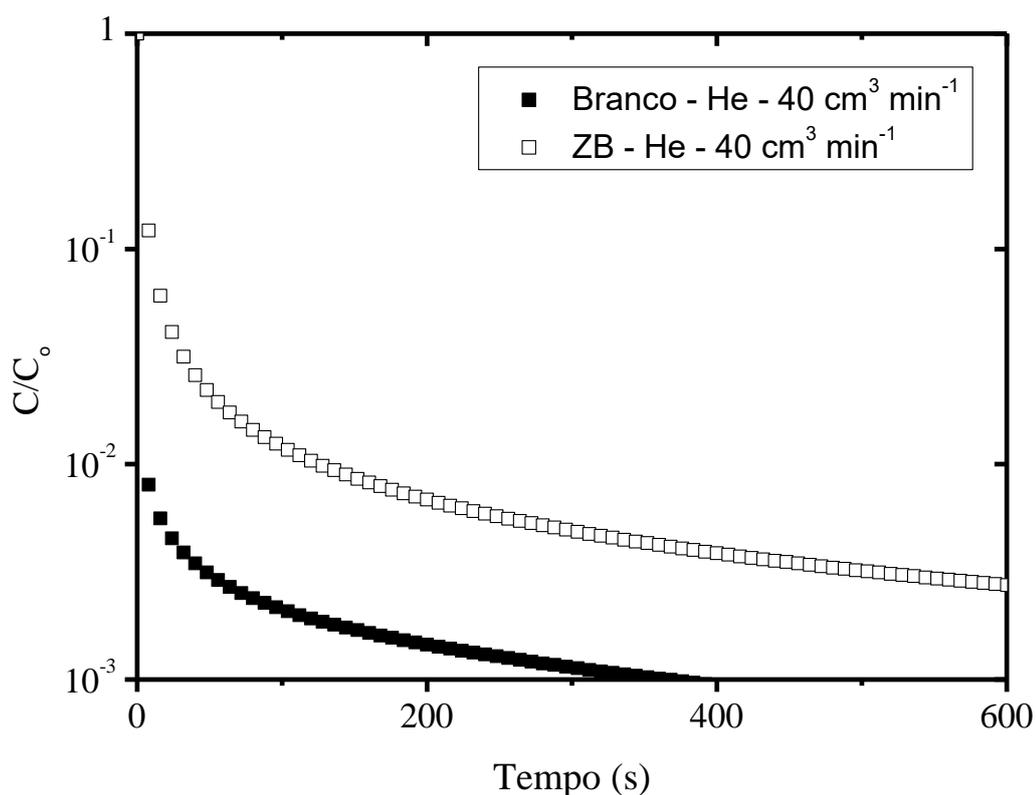
4.3 Análise da difusão intracristalina

4.3.1 Validação dos dados do ZLC

4.3.1.1 Verificação do processo de adsorção e influência do volume morto

Assim como nos experimentos de seletividade, ensaios em branco (coluna sem adsorvente) foram realizados para a verificação do processo de adsorção. Essa avaliação foi realizada a partir das curvas de dessorção para esses experimentos (**Figura 4.11**).

Figura 4.11 - Curvas de dessorção para o MX na ausência e presença do adsorvente. $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P^{\circ} = 6,9\text{ mbar}$



Como pode ser observado na **Figura 4.11**, há uma diferença entre as curvas para os experimentos na presença e ausência da zeólita Beta. Foram necessários 4,8 s para que o valor de C/C_0 se reduza a 0,01 no ensaio em branco, enquanto que no

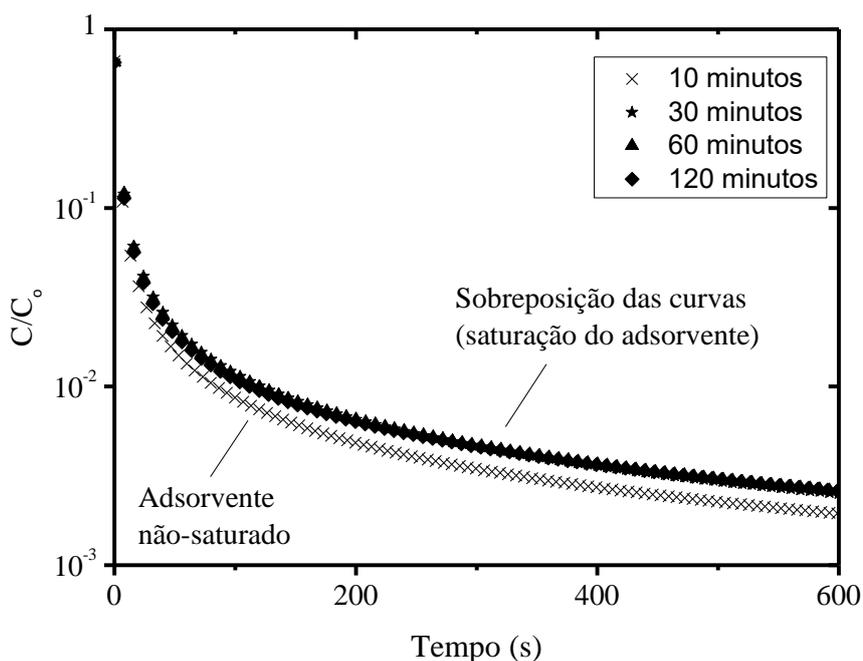
experimento com o adsorvente foram precisos 125 s para se atingir este mesmo valor de C/C_0 . Essa diferença indicou a presença do processo de adsorção. Porém, seria esperado que o decaimento do branco fosse mais acentuado, o que não ocorreu. Isso deu indícios de que uma resistência externa estava presente, provavelmente, em função da alta concentração do adsorbato. Uma explicação para o lento decaimento no experimento do branco foi o volume morto ($3,73 \text{ cm}^3$). Isto influenciou na purga do volume livre do sistema, que resultou no lento decaimento exponencial do ensaio na ausência do adsorvente. Este comportamento se repetiu para os testes com os outros xilenos e o n-octano e estão mostrados no **Apêndice A.1**.

4.3.1.2 Tempo de adsorção

Para determinar o tempo de saturação do adsorvente, experimentos com diferentes tempos de adsorção foram realizados, sob as mesmas condições. A temperatura escolhida para os testes foi a menor das utilizadas na análise da difusão, uma vez que um maior tempo para se atingir a saturação é requerido nessa condição. Os resultados para diferentes tempos de adsorção estão apresentados na **Figura 4.12**.

Figura 4.12 - Perfis das curvas de desorção do PX com diferentes tempos de adsorção.

$T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, Gás de arraste: He, $F = 40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $P^0 = 6,9 \text{ mbar}$



Uma vez que a adsorção não está completa, o perfil curva de dessorção estará abaixo daquela saturada. Na condição de não saturação, o maior erro acontece na medição do parâmetro L , devido ao menor valor da intersecção (Brandani e Ruthven, 1996). O efeito no valor da constante de tempo difusional, R_p^2/D , será pequeno, uma vez que, para altos valores de L , β_l será aproximadamente igual a π . Nesta condição, o erro pode ser pequeno para o cálculo de parâmetros cinéticos, porém alto para propriedades de equilíbrio.

É possível observar, pelos diferentes perfis das curvas na **Figura 4.12**, que um tempo de adsorção foi necessário para a sobreposição das curvas, indicando a saturação da zeólita. Nesses mesmos testes em que se determina o tempo de adsorção para a saturação, é possível avaliar a etapa controladora do processo. Se a difusão externa fosse esta etapa, ao invés da difusão intracristalina, os perfis das curvas permaneceriam os mesmos independente do adsorvente estar parcialmente adsorvido (Brandani e Ruthven, 1996).

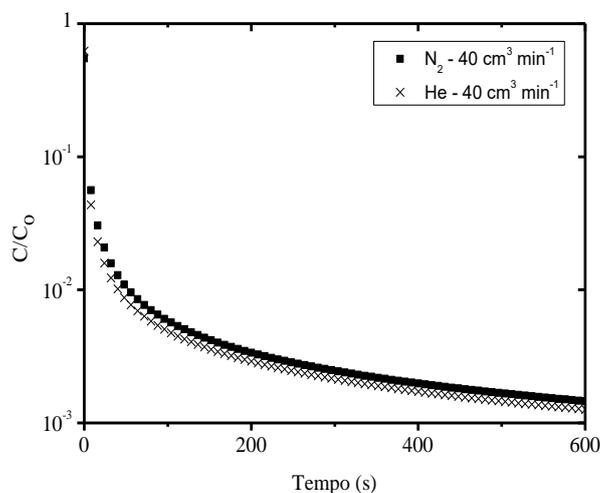
Os perfis de curvas para os outros componentes encontram-se no **Apêndice A.2**. Todos apresentaram os perfis de curva da **Figura 4.12**, indicando um controle do processo pela cinética e sendo definido o tempo de adsorção de 1 (uma) hora para os experimentos.

4.3.1.3 Influência do gás de arraste

Para a definição da difusão intracristalina como a etapa controladora do processo, alguns testes devem ser realizados. Um destes é verificar as curvas de dessorção com diferentes gases de purga (arraste). Uma vez que difusão intracristalina é a etapa controladora, as curvas de dessorção, obtidas com diferentes gases de arraste, sob as mesmas condições, devem se sobrepor. Isso é evidenciado pelo modelo do ZLC, que assume a transferência de massa rápida no filme externo à partícula, em função da baixa concentração do adsorbato na superfície do cristal do adsorvente. A **Figura 4.13** mostra as curvas de dessorção para o n-octano utilizando hélio (He) e nitrogênio (N₂).

Figura 4.13 - Curvas de dessorção para o n-octano utilizando diferentes gases de arraste.

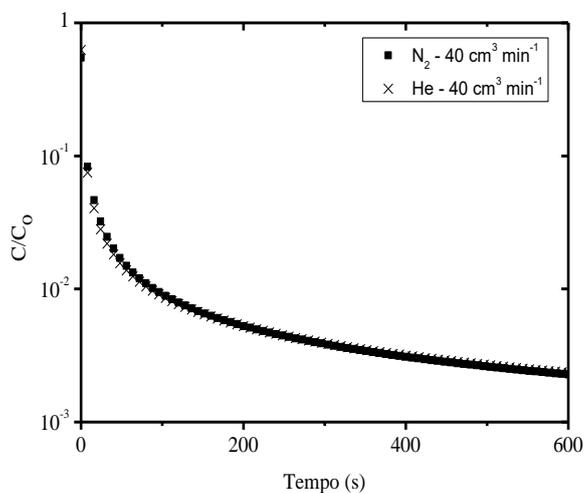
$$T = 80 \text{ }^\circ\text{C}, P^0 = 6,9 \text{ mbar}$$



As curvas de dessorção, obtidas com os diferentes gases de purga (He e N₂) não se sobrepuseram. Isto é uma indicação de que havia resistência externa, em função da alta concentração (6,9 mbar de pressão de vapor) do adsorbato (fora da região de Henry). Para verificar se realmente a concentração estava originando uma resistência externa, experimentos em uma menor concentração foram realizados para o n-octano, uma vez que ele apresentou o menor distanciamento das curvas na concentração utilizada e havia um limite experimental de redução na temperatura. Os resultados dessa análise estão mostrados na **Figura 4.14**.

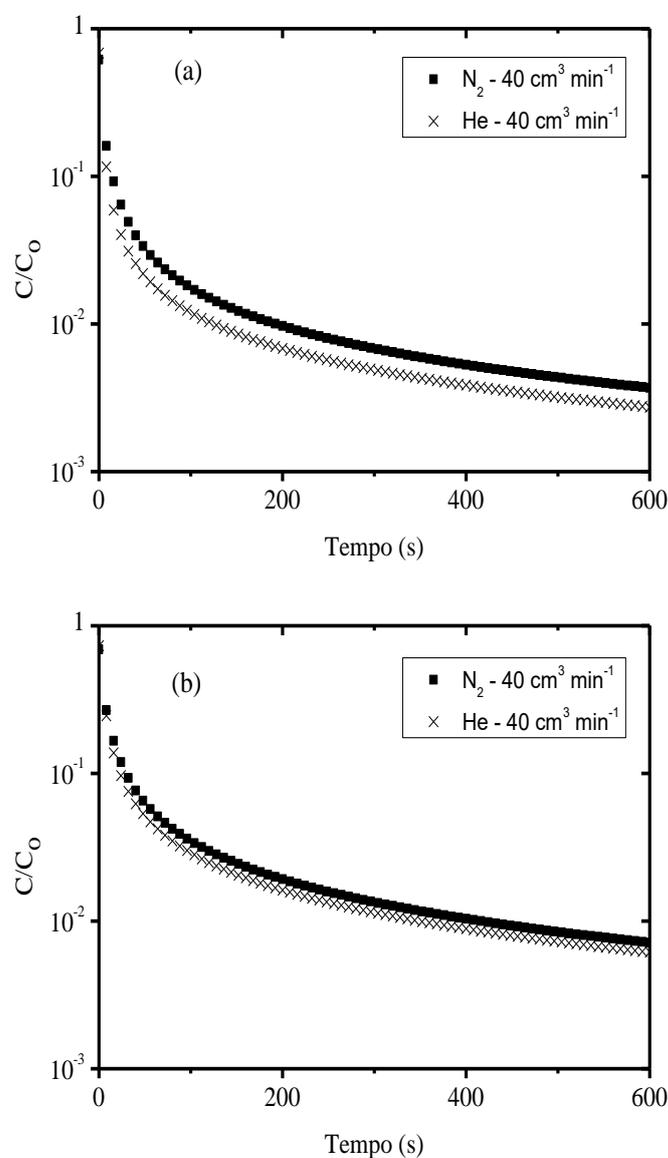
Figura 4.14 - Curvas de dessorção para o n-octano utilizando diferentes gases de arraste.

$$T = 80 \text{ }^\circ\text{C}, P^0 = 4,3 \text{ mbar}$$



Pelas curvas da **Figura 4.14** é possível observar que elas se sobrepuseram em uma concentração menor, o que deu indícios de que havia uma resistência externa na concentração mais alta. Uma vez que a temperatura de ebulição dos xilenos é próxima, a redução da temperatura do banho reduziria a pressão de vapor para um valor próximo para qualquer isômero. Desta forma, testes com diferentes concentrações foram realizados para o *m*-xileno. Na **Figura 4.15** estão mostrados os resultados desses experimentos.

Figura 4.15 - Curvas de dessorção para o MX com diferentes gases de arraste e concentração. T = 80 °C, P^o (a) 6,9 mbar, (b) 2,8 mbar



Como observado na **Figura 4.15**, a redução da concentração (temperatura do banho = 3 °C) aproximou as curvas de dessorção do MX com diferentes gases, dando mais indícios de que a concentração do adsorbato na superfície do cristal não era baixa o suficiente para garantir que a transferência de massa no filme externo fosse rápida. Isto posto, a concentração mínima utilizada (limitada pelo aparato experimental) não foi suficiente para a sobreposição das curvas e eliminação dessa resistência. O comportamento dos outros xilenos seguiu a mesma tendência e os resultados estão apresentados no **Apêndice A.3**.

Embora uma resistência externa esteja presente, a análise da difusividade permanece a mesma, pela metodologia dos tempos longos, exceto que o valor do parâmetro L é modificado (Eic e Ruthven, 1989). Portanto, mesmo com a existência de uma resistência externa, a difusividade intracristalina pode ser medida, provando que a difusão externa não é dominante. Nas regiões de tempos longos, a inclinação do gráfico semi-logarítmico de C/C_0 vs. tempo sempre se aproxima de $\beta l^2 D/R_p^2$. Os valores de L e das constantes de tempo difusional (R_p^2/D) para o n-octano, calculados a partir da metodologia de tempos longos, nessas diferentes condições estão apresentados na **Tabela 4.9**. Como esperado, para gases e concentrações distintas, a variação foi mais significativa para o L (~ 15%), enquanto que a constante de tempo difusional sofreu pequena alteração (< 3%).

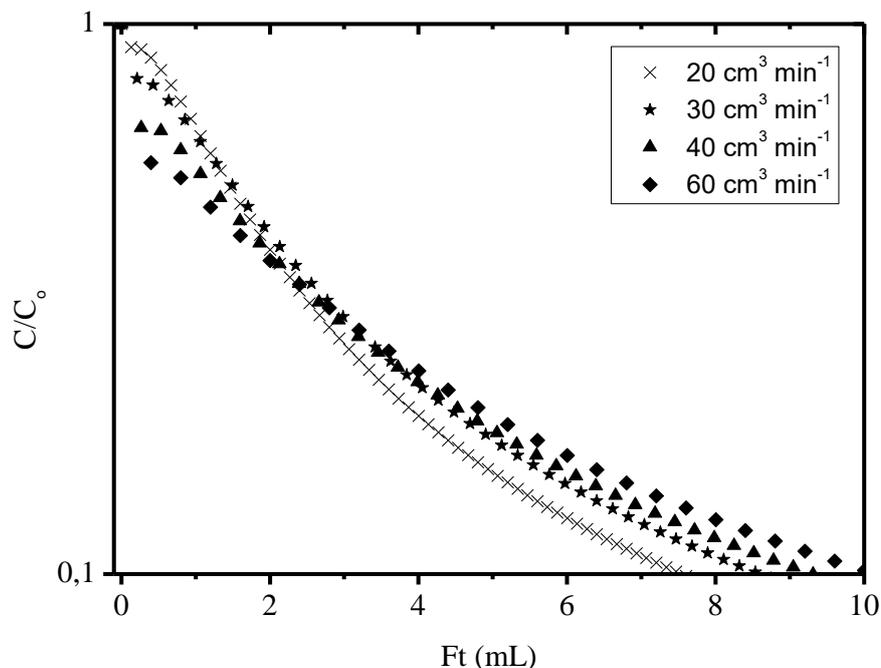
Tabela 4.9 - Parâmetros cinéticos do n-octano com diferentes gases de arraste e concentração. T = 80 °C, F = 40 cm³ min⁻¹

Pressão de vapor (mbar)	L		D/R_p^2 (s ⁻¹) x 10 ⁴	
	Gás de arraste		Gás de arraste	
	He	N ₂	He	N ₂
6,9	575	500	1,75	1,75
4,3	320	320	1,70	1,75

4.3.1.4 Influência da vazão do gás de arraste

Outros experimentos que devem ser realizados para avaliação da etapa controladora do processo são os testes com diferentes vazões. Os resultados são expressos em um gráfico de C/C_0 vs. Ft , sendo utilizado para verificar a consistência das curvas de desorção (Brandani, 2016). Nesse tipo de gráfico, as curvas com diferentes vazões devem apresentar perfis distintos, exceto quando o equilíbrio controla o processo. A **Figura 4.16** mostra as curvas para experimentos com variação da vazão do gás de arraste.

Figura 4.16 - Gráfico de C/C_0 vs. Ft para OX com vazões distintas. $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$, Gás de arraste: He, $P^0 = 6,9\text{ mbar}$



Na **Figura 4.16**, as curvas das maiores vazões, inicialmente, possuem um decaimento mais rápido, porém se tornam menos íngremes do que as de vazões inferiores e, em determinado ponto, há o cruzamento entre elas, comportamento este que indica o controle do sistema pela cinética (difusão configuracional) e valida a consistência das curvas. A justificativa desse comportamento é baseada no balanço de massa para a coluna do ZLC. As curvas de C/C_0 vs. Ft para os outros componentes estão apresentadas no **Apêndice A.4**. O mesmo perfil da **Figura 4.16** foi observado.

4.3.2 Determinação dos parâmetros cinéticos

4.3.2.1 Método dos tempos curtos (ST)

Na obtenção da constante de tempo difusional pelo método ST, o modelo esférico (Cavalcante Jr. *et al.*, 1997) foi utilizado em função da zeólita Beta possuir dois tipos de canais em uma estrutura tridimensional. Os resultados estão apresentados na **Tabela 4.10**.

Tabela 4.10 - Parâmetros cinéticos obtidos pela análise de ST ($P^o = 6,9$ mbar)

Componente	Temperatura (°C)	L	D/R_p^2 (s ⁻¹) x 10 ⁴
OX	80	193	1,89
	100	159	2,50
	120	169	3,01
MX	80	348	1,54
	100	211	2,51
	120	212	3,17
PX	80	333	1,58
	100	226	2,11
	120	201	2,79
EB	80	348	1,50
	100	203	2,10
	120	175	2,91
n-octano	80	952	1,12
	100	964	1,34
	120	546	1,71

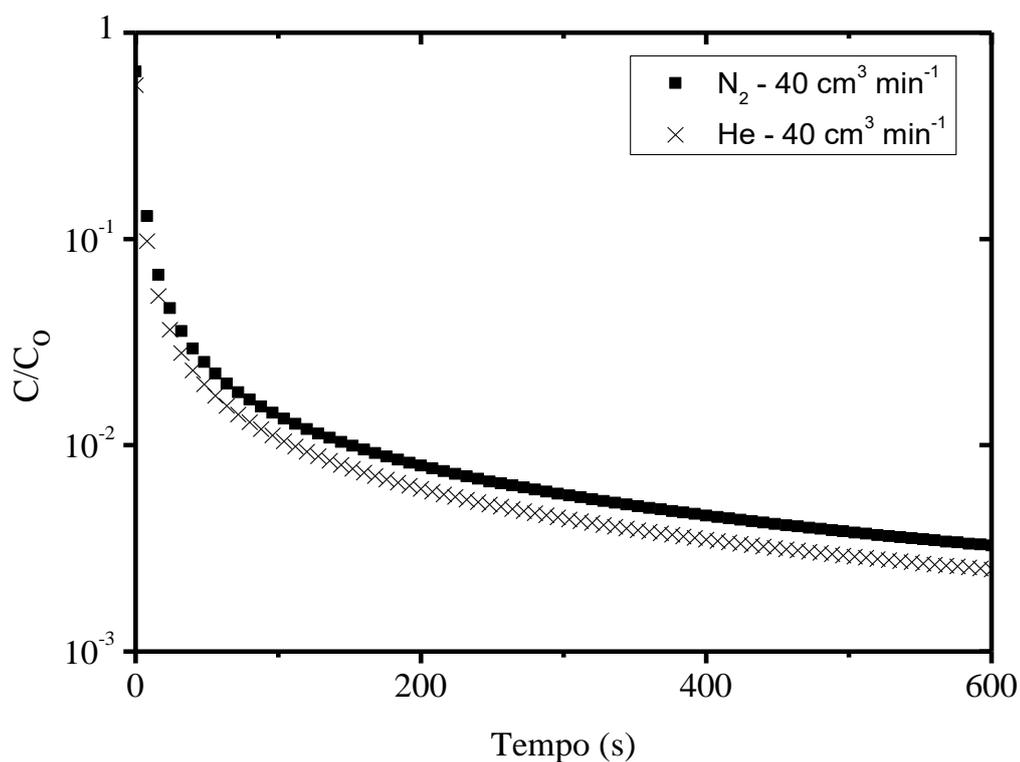
Os valores dos parâmetros difusionais, calculados pelo método de tempos curtos, apresentaram discrepância dos obtidos pela metodologia de tempos longos (seção 4.3.2.2). Isto pode ter ocorrido em função da alta concentração do adsorbato, que poderia estar fora da região linear (Henry). Essa condição é a responsável pela presença da resistência externa aos cristais, a qual afeta significativamente a análise da parte inicial da curva de dessorção. Mesmo que a resistência externa tenha sido eliminada pela redução

da concentração do sorbato para o n-octano, esta, talvez, não tenha sido suficientemente baixa para não afetar a região inicial da curva.

4.3.2.2 Método dos tempos longos (LT)

Como pode ser observado na **Figura 4.17**, a inclinação da curva de dessorção, em tempos longos, não sofreu mudanças significativas da inclinação, na região da cauda, com a variação da vazão do gás de arraste, o que seria esperado, uma vez que a vazão não deve interferir na medição da difusividade intracristalina pela análise de LT.

Figura 4.17 - Curvas de dessorção para EB. $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, Gás de arraste: He, $P^0 = 6,9$ mbar



Os valores de L e D/R_p^2 calculados para os componentes em estudo, a partir do LT, estão resumidos na **Tabela 4.11**. Para todos os compostos, em todas as temperaturas, o valor do parâmetro L foi superior a 10, indicando que o processo foi controlado pela cinética intracristalina.

Tabela 4.11 - Parâmetros cinéticos obtidos da análise de LT ($P^0 = 6,9$ mbar)

Componente	Temperatura (°C)	L	D/R_p^2 (s ⁻¹) x 10 ⁴
OX	80	162	2.09
	100	158	2.42
	120	196	2.63
MX	80	239	1.94
	100	210	2.43
	120	254	2.74
PX	80	248	1.97
	100	199	2.24
	120	215	2.56
EB	80	251	1.92
	100	179	2.23
	120	193	2.68
n-octano	80	575	1.75
	100	468	1.84
	120	426	2.03

Os valores de difusividade, que foram determinados diretamente da constante de tempo difusional, aumentaram com a elevação da temperatura, o que seria esperado, uma vez que em temperaturas superiores, as moléculas se difundem mais rapidamente, em regimes de difusão em microporos. Os valores foram diferentes, em alguns casos, por ordens de magnitude comparados aos obtidos em outras zeólitas por métodos distintos, mostrados na **Tabela 4.12**. Entretanto, as estruturas e os diâmetros dos poros dos sólidos são diferentes assim como os valores de temperatura investigados. Em função da concentração do sorbato ter sido alta e, conseqüentemente, afetado a metodologia ST, apenas os valores obtidos pela metodologia LT foram considerados para efeitos de comparação com outros estudos.

Tabela 4.12 - Difusividade dos xilenos em diferentes zeólitas

Zeólita	Isômero	Temperatura (°C)	Método	D (m ² s ⁻¹)	Referência
BaX	<i>p</i> -	197	NSE	2,50 x 10 ⁻¹³	Jobic <i>et al.</i> , 2002
	<i>m</i> -	197		1,02 x 10 ⁻¹³	
H-SSZ-24	<i>p</i> -	127	FTIR	1,00 x 10 ⁻¹³	Roque-Malherbe e Ivanov, 2001
	<i>o</i> -	127		2,40 x 10 ⁻¹³	
H-ZSM-11	<i>p</i> -	127	FTIR	1,10 x 10 ⁻¹³	Roque-Malherbe e Ivanov, 2001
	<i>o</i> -	127		0,04 x 10 ⁻¹³	
Faujasita Natural	<i>p</i> -	170	Gravimétrico	6,20 x 10 ⁻¹³	Goddard e Ruthven, 1986b
	<i>o</i> -	170		6,00 x 10 ⁻¹³	
	<i>m</i> -	170		6,24 x 10 ⁻¹³	
	<i>eb</i> -	170		6,00 x 10 ⁻¹³	
Na-X	<i>p</i> -	170	Gravimétrico	6,25 x 10 ⁻¹³	Goddard e Ruthven, 1986b
	<i>o</i> -	170		5,80 x 10 ⁻¹³	
	<i>m</i> -	170		6,25 x 10 ⁻¹³	
	<i>eb</i> -	170		5,80 x 10 ⁻¹³	
H-Beta	<i>o</i> -	127	FTIR	2,00 x 10 ⁻¹⁴	Roque-Malherbe <i>et al.</i> , 1995
	<i>m</i> -	127		8,00 x 10 ⁻¹⁴	
	<i>eb</i> -	127		2,50 x 10 ⁻¹⁴	
Beta *	<i>p</i> -	120	ZLC	2,31 x 10 ⁻¹⁵	Este trabalho
	<i>o</i> -	120		2,37 x 10 ⁻¹⁵	
	<i>m</i> -	120		2,46 x 10 ⁻¹⁵	
	<i>eb</i> -	120		2,41 x 10 ⁻¹⁵	

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

* Diâmetro da partícula = 6 µm

4.3.3 Estimativa dos parâmetros de difusão por simulação usando o gPROMS®

A estimativa dos parâmetros D/R_p^2 e L dos componentes em estudo foi realizada a partir da simulação computacional do modelo do ZLC. Na **Tabela 4.13** estão mostrados os valores dos parâmetros cinéticos estimados pelas diferentes metodologias.

Tabela 4.13 - Parâmetros cinéticos dos componentes obtidos por simulação, ST e LT

Componente	Temperatura (°C)	Tempos Curtos (ST)		Tempos Longos (LT)		Parâmetros estimados por simulação	
		L	D/R_p^2 (s ⁻¹) x 10 ⁴	L	D/R_p^2 (s ⁻¹) x 10 ⁴	L	D/R_p^2 (s ⁻¹) x 10 ⁴
PX	80	6	143.00	248	1.97	507	0.92
	100	11	78.10	199	2.24	366	1.21
	120	12	61.70	215	2.56	343	1.60
MX	80	6	134.00	239	1.94	465	0.94
	100	8	91.40	210	2.43	341	1.48
	120	11	60.30	254	2.74	470	1.52
OX	80	8	62.20	162	2.09	314	1.05
	100	10	53.00	158	2.42	275	1.39
	120	11	43.40	196	2.63	342	1.51
EB	80	7	134.00	251	1.92	494	0.92
	100	11	71.80	179	2.23	308	1.29
	120	11	61.20	193	2.68	337	1.58
Octano	80	16	151.00	575	1.75	1443	0.60
	100	22	10.20	468	1.84	975	0.83
	120	32	62.30	426	2.03	815	1.03

Os dados obtidos por tempos curtos apresentaram a maior diferença em relação aos estimados pela simulação. Isto corrobora com o fato de que a concentração do adsorbato criou uma resistência externa significativa, levando a uma imprecisão na obtenção dos parâmetros por ST. O uso do RMSE foi uma forma de visualizar a discrepância entre esses dados. Os valores dessa análise para os métodos de LT e ST estão mostrados na **Tabela 4.14**.

Tabela 4.14 - RMSE para os métodos de LT e ST

Componente	<i>RMSE (ST / Parâmetros estimados por simulação)</i>	<i>RMSE (LT / Parâmetros estimados por simulação)</i>
	D/R_p^2	D/R_p^2
OX	0.00522	0.00011
MX	0.00986	0.00011
PX	0.00995	0.00010
EB	0.00937	0.00010
Octano	0.01105	0.00011

Houve uma melhor concordância dos valores de LT em relação aos da simulação, uma vez que o RMSE foi menor para esta comparação. Isto seria o esperado em função da imprecisão, explicada anteriormente, dos dados calculados pelo método de ST.

Nas **Figuras 4.18 a 4.20** são apresentadas as curvas de dessorção, para o etilbenzeno, originadas dos dados experimentais e das obtidas pela solução numérica para o modelo do ZLC.

Figura 4.18 - Curvas de dessorção experimental e teórica para o EB. T = 80 °C, Gás de arraste: He, F = 40 cm³ min⁻¹, P^o = 6,9 mbar

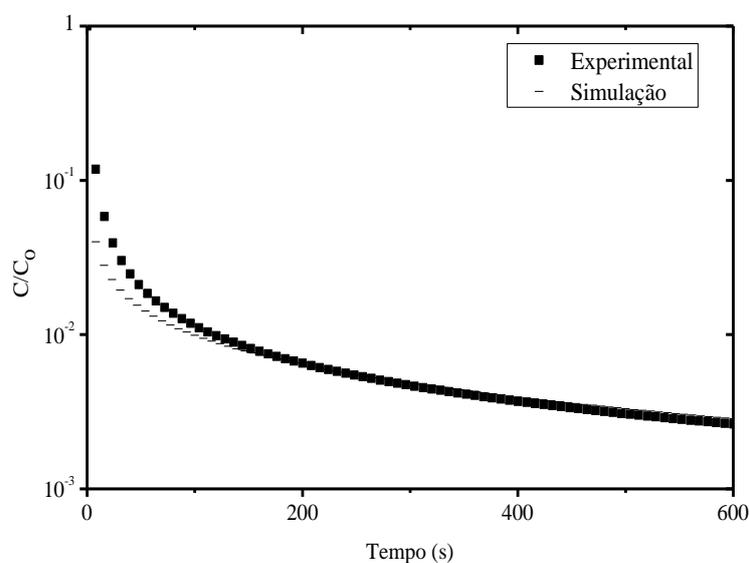


Figura 4.19 - Curvas de dessorção experimental e teórica para o EB. T = 100 °C, Gás de arraste: He, F = 40 cm³ min⁻¹, P^o = 6,9 mbar

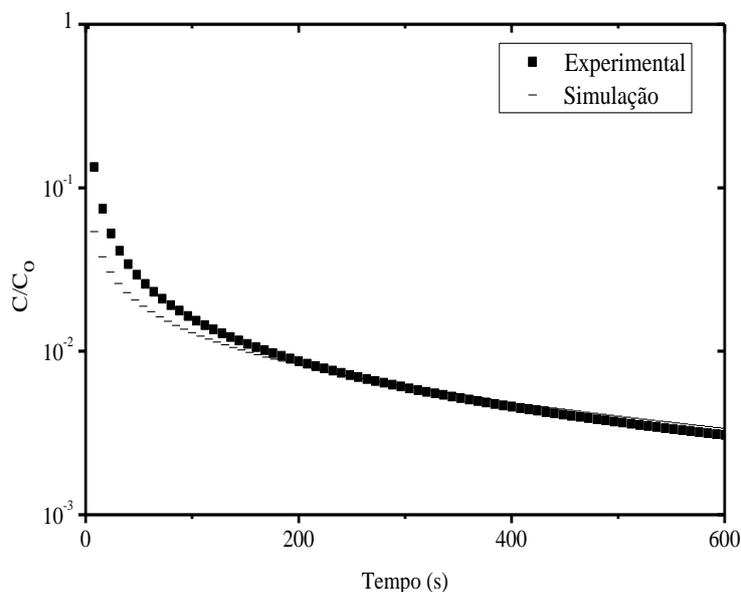
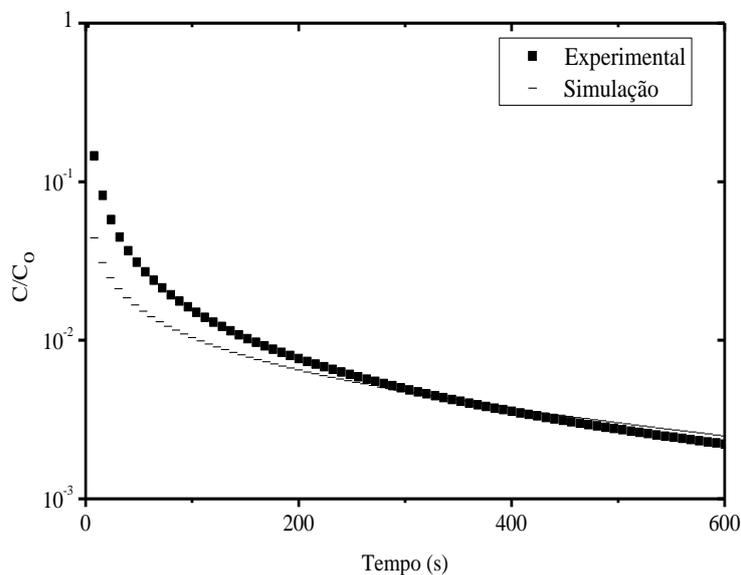


Figura 4.20 - Curvas de dessorção experimental e teórica para o EB. T = 120 °C, Gás de arraste: He, F = 40 cm³ min⁻¹, P^o = 6,9 mbar



De uma maneira geral, as curvas teóricas não apresentaram um bom ajuste com as curvas experimentais. Isso pode ter sido reflexo da concentração do adsorbato não estar na região de Henry, hipótese assumida pelo modelo, na obtenção dados experimentais. As curvas experimentais e teóricas para os outros componentes estão apresentadas no **Apêndice C**.

4.3.4 Determinação da energia de ativação difusional

A energia de ativação difusional foi determinada a partir da equação de Eyring (**Equação 4.1**), que descreve a relação entre a temperatura e a difusividade.

$$D_i = D_* \cdot e^{-\frac{E}{R.T}} \quad (4.1)$$

em que: D_* é o fator pré-exponencial.

A relação da difusividade com a temperatura é mostrada no gráfico de Arrhenius (**Figura 4.21**). As energias de ativação para os componentes avaliados foi calculada a partir do valores de difusividade, obtidas por LT, e são apresentadas na **Tabela 4.15**.

Figura 4.21 - Gráfico de Arrhenius para os xilenos e n-octano

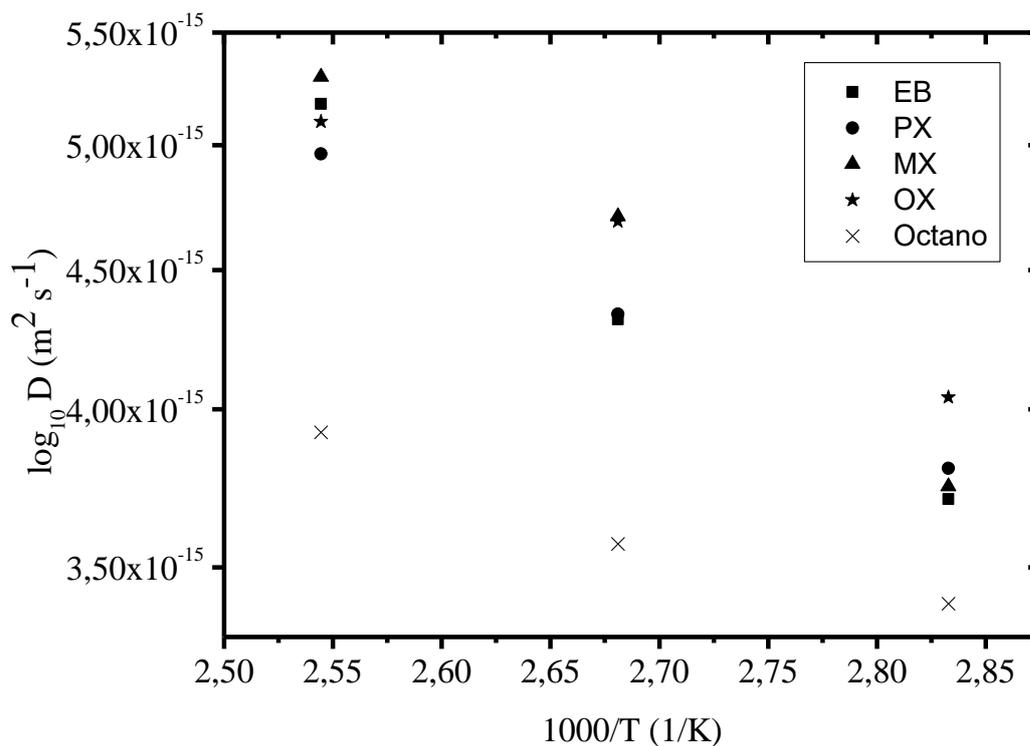


Tabela 4.15 - Energia de ativação dos componentes

Componente	E (kJ mol ⁻¹)	Diâmetro Crítico (Å)
EB	9,61	6,0
PX	7,65	5,8
MX	10,03	6,8
OX	6,74	6,8
Octano	4,16	4,9

Fonte (Diâmetros crítico): Yu e Gao, 2000; Gu *et al.*, 2006.

O octano apresentou o menor valor de energia de ativação, o que seria esperado uma vez que seu diâmetro crítico é o menor. O único que não seguiu a ordem dos diâmetros críticos foi *o*-xileno. Seria esperado para ele, que possui um dos maiores diâmetros, um valor superior, porém ele foi o segundo menor. A energia de ativação para os outros isômeros seguiu a ordem dos diâmetros MX > EB > PX > Octano.

4.3.5 Avaliação das difusividades dos xilenos na zeólita Beta

Dentre os componentes avaliados, o n-octano apresentou os menores valores de D/R_p^2 (**Tabela 4.11**) e, portanto, da difusividade em zeólita Beta na faixa de temperatura avaliada. Os valores das difusividades determinados para os xilenos foram na ordem de 10^{-15} m² s⁻¹. A abertura de poro da zeólita Beta, em função dos tipos de canais retos e tortuosos, possui tamanhos distintos (5,5 - 7,7 Å), o que pode indicar certa liberdade de movimentação das moléculas no interior da zeólita, principalmente nos canais retos. [Song *et al.* \(2015\)](#) determinaram as constantes de tempo difusional para os isômeros PX, MX e OX em zeólita Beta. Os valores encontrados são similares aos obtidos neste trabalho, na mesma ordem de magnitude, apesar da diferença entre as temperaturas avaliadas.

Em função do diâmetro crítico (**Tabela 4.15**), seria esperado que o PX se difundisse mais rapidamente e as moléculas com maiores diâmetros fossem mais lentas. Embora os valores de difusividade dos xilenos tenham sido próximos, a molécula de *p*-xileno apresentou o menor valor em toda a faixa de temperatura avaliada, enquanto que

os outros xilenos mostraram uma difusividade superior. Uma razão para isso pode ser atribuída ao efeito de distorção dimensional que a estrutura da zeólita, que são semelhante a rede cristalina das peneiras moleculares AlPO's, experimenta com o processo de adsorção (Lucena *et al.*, 2010). Este efeito ocorreu devido a interação do grupo metil dos C₈ aromáticos com o oxigênio da estrutura da AlPO₄-11. Em função da semelhança de estrutura das zeólitas, com tetraedros AlO₄ e SiO₄, é possível que ela tenha sofrido esta distorção, o que pode ter sido responsável por pressionar as moléculas com diâmetro crítico superior (OX, MX e EB), resultando em uma difusão mais rápida na dessorção, etapa na qual foi medida a difusividade.

O fator geométrico pode afetar diretamente a difusividade das moléculas em sólidos porosos. Ele pode ser uma justificativa para a diferença de difusão e, conseqüentemente, para a separação das moléculas no interior desse materiais (Roque-Malherbe e Ivanov, 2001). Entretanto, a diferença de difusão não foi a razão fundamental para a seletividade determinada dos xilenos em zeólita Beta, uma vez que as maiores seletividades foram observadas para o etilbenzeno e o *para*-xileno. Estes deveriam ter apresentado os maiores valores de difusividade, o que não aconteceu, mostrando que a diferença na difusão dos isômeros não foi o fator determinante da separação.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 Conclusões

As seletividades de adsorção dos isômeros de xileno foram determinadas para sistemas binários e multicomponente em zeólita Beta, através da técnica de cromatografia em *headspace*.

Os resultados dos sistemas binários de *orto*- e *para*-xileno apontaram uma *para*-seletividade em todas as configurações de razão molar estudadas. Neste sistema, o valor da seletividade aumentou para razões molares diferentes de 1:1 (equimolar), provavelmente, em função da maior quantidade adsorvida do *p*-xileno. O aumento da temperatura reduziu o valor da capacidade de adsorção assim como o valor de seletividade em função do processo de adsorção ser exotérmico.

Nos sistemas multicomponente, a seletividade da zeólita Beta foi superior para o etilbenzeno e o *para*-xileno em relação aos outros isômeros, sendo ligeiramente maior para o EB. A variação da composição molar não alterou o caráter da seletividade de adsorção e mostrou que a interação do EB com a zeólita Beta foi superior ao PX com a zeólita, uma vez que a maior quantidade de PX não modificou a seletividade. Assim como nas misturas binárias, a elevação da temperatura diminuiu os valores de seletividade. A capacidade de adsorção foi reduzida do sistema binário para o multicomponente. Esse resultado foi atribuído a maior presença de moléculas próximas a superfície da zeólita.

Em função das seletividades determinadas, a zeólita Beta apresenta potencial aplicação para separação dos isômeros de xileno em sistemas que não possuam uma mistura de etilbenzeno e *para*-xileno. A variação da seletividade em função da temperatura e concentração demonstrou que esses dois fatores devem ser considerados para aplicação desses materiais em processos de separação por adsorção em fase líquida.

A avaliação da difusividade intracristalina dos xilenos e n-octano na zeólita Beta foi realizada utilizando o método de cromatografia em coluna de comprimento zero (ZLC). Este método utiliza um aparato experimental simples que permite a determinação de difusividade, principalmente, de hidrocarbonetos em materiais porosos.

Os dados obtidos para a determinação dos parâmetros cinéticos de todos os componentes foram validados a partir dos experimentos com diferentes vazões, gás de purga e tempo de adsorção. Foi observado uma diferença nas curvas de dessorção para os xilenos utilizando diferentes gases de arraste (He e N₂). Isso permitiu concluir a existência de uma resistência externa aos cristais da zeólita. Porém, os testes de validação confirmaram, assim como o valor do parâmetro L (superior a 10), para todos os componentes, a etapa de difusão intracristalina como a controladora do processo (difusão configuracional).

Os valores das constantes de tempo difusional determinados pelas metodologias de tempos longos (LT) e tempos curtos (ST) apresentaram discrepâncias significativas (> 30%). O cálculo desses parâmetros a partir do método de tempos curtos é mais confiável do que o de LT, entretanto eles se tornam imprecisos uma vez que a concentração do adsorbato é alta. A presença da resistência externa, em função de uma alta concentração dos xilenos (fora da região de Henry), pode ter resultado na discrepância observada entre os valores.

A simulação computacional permitiu a estimativa dos parâmetros cinéticos L e D/R_p^2 pela implementação do modelo do ZLC. Os dados apresentaram maior concordância com os calculados pelo método de LT. Porém, as curvas teóricas não tiveram um bom ajuste com as experimentais, em função das concentrações dos adsorbatos, que estavam fora da região de Henry.

Os valores de difusividade do *n*-octano e *p*-xileno, que possuem os menores diâmetros moleculares, foram os menores na faixa de temperatura avaliada, o oposto do que seria esperado. Este comportamento foi atribuído à um possível efeito de distorção da estrutura da zeólita, resultado do processo de adsorção dos componentes.

As difusividades medidas dos xilenos não justificaram as seletividades encontradas para a zeólita Beta. As seletividades de adsorção indicaram uma preferência da zeólita Beta pelo etilbenzeno e o *para*-xileno, entretanto, as difusividades intracristalinas desses isômeros não foram as maiores nos poros da zeólita.

5.2 Sugestões de pesquisas

No desenvolvimento deste trabalho, foram identificados temas específicos que podem dar continuidade aos estudos aqui realizados. Dentre as sugestões de pesquisas, destacam-se:

- Determinar as seletividades de adsorção dos C₈ aromáticos em zeólita Beta através de outras técnicas como a termogravimetria e/ou *breakthrough*;
- Obter os parâmetros de equilíbrio, a exemplo da constante de Henry e a entalpia isostérica de adsorção dos xilenos em zeólita Beta a partir das isotermas;
- Investigar a influência dos parâmetros de operação e otimização para o SMB a partir dos dados de equilíbrio dos C₈ aromáticos em zeólita Beta;
- Estudar a seletividade de adsorção e a difusão dos xilenos em zeólita Beta na forma de *pellets* utilizando condições de alta pressão e temperatura;
- Determinar os parâmetros difusionais dos xilenos em zeólita Beta a partir do método gravimétrico;
- Investigar os parâmetros difusionais dos C₈ aromáticos em zeólita Beta com tamanhos de cristais diferentes;
- Avaliar a difusão dos C₈ aromáticos em zeólitas com tamanhos de poro menores (anéis de 8 ou 10 membros) e maiores (hierárquicas) do que a zeólita Beta.

REFERÊNCIAS

- Banas, K.; Brandani, F.; Ruthven, D. M.; Stallmach, F.; Karger, J.; “*Combining macroscopic and microscopic diffusion studies in zeolites using NMR techniques*”, Magnetic Resonance Imaging 23, 227-232 (2005).
- Bárcia, P. S.; Silva, J. A. S.; Rodrigues, A. E.; “*Adsorption equilibrium and kinetics of branched hexane isomers in pellets of BETA zeolite*”, Microporous and Mesoporous Materials 79, 145-163 (2005).
- Barthomeuf, D.; Mallmann, A.; “*Adsorption of Aromatics in NaY and AlPO₄-5. Correlation with the Sorbent Properties in Separations*”, Industrial & Engineering Chemistry Research 29, 1435-1438 (1990).
- Batista, A. H. M.; Sousa, F. F.; Honorato, S. B.; Ayala, A. P.; Filho, J. M.; Sousa, F. W.; Pinheiro A. N.; Araújo, J. C. S.; Nascimento, R. F.; Valentini, A.; Oliveira, A. C.; “*Ethylbenzene to chemicals: Catalytic conversion of ethylbenzene into styrene over metal-containing MCM-41*”, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 315, 86-98 (2010).
- Brandani, S.; Ruthven, D. M.; “*Analysis of ZLC Desorption Curves for Liquid Systems*”, Chemical Engineering Science 50, 2055-2059 (1995).
- Brandani, S.; Hufton, J.; Ruthven, D. M. “*Self-diffusion of propane and propylene in 5A and 13X zeolite crystals studied by the tracer ZLC method*”, Zeolites 15, 624-631 (1995).
- Brandani, S.; Ruthven, D. M.; “*Analysis of ZLC Desorption Curves for Gaseous Systems*”, Adsorption 2, 133-143 (1996).
- Brandani, S.; “*Effects of nonlinear equilibrium on zero length column experiments*”, Chemical Engineering Science 53, 2791-2798 (1998).
- Brandani, S.; Jama, M. A.; Ruthven, D. M.; “*Diffusion, self-diffusion and counter-diffusion of benzene and p-xylene in silicalite*”, Chemical Engineering Science 35-36, 283-300 (2000a).
- Brandani, S.; Jama, M. A.; Ruthven, D. M.; “*ZLC Measurements under non-linear conditions*”, Chemical Engineering Science 55, 1205-1212 (2000b).
- Brandani, F.; Ruthven, D. M.; “*Measurement of Adsorption Equilibria by the Zero Length Column (ZLC) Technique Part 2: Binary Systems*”, Industrial & Engineering Chemistry Research 42, 1462-1469 (2003).
- Brandani, S.; “*A Simple Graphical Check of Consistency for Zero Length Column Desorption Curves*”, Chemical Engineering Technology 39, 1194-1198 (2016).
- Bekkum, H. V.; Flanigen, E. M.; Jacobs, P. A.; Jansen, J. C.; “*Introduction to zeolite science and practice*”, 2nd. compl. rev. expanded, Amsterdam, Elsevier, 2001.

Broughton, D.B.; Gerhold, C.G.; “*Continuous sorption process employing fixed bed of sorbent and moving inlets and outlets*”, Universal Oil Products, US 2985589 A, (1961).

Buarque, H.L.; Chiavone-Filho, O.; Cavalcante Jr., C.L.; “*Adsorption Equilibria of C₈ Aromatic Liquid Mixtures on Y Zeolites Using Headspace Chromatography*”, Separation Science and Technology 40, 1817-1834 (2005).

Busca, G.; “*Acidity and basicity of zeolites: A fundamental approach*”, Microporous and Mesoporous Materials 254, 3-16 (2017).

Cavalcante Jr., C. L.; Brandani, S.; Ruthven, D. M.; “*Evaluation of the main diffusion path in zeolites from ZLC desorption curves*”, Zeolites 18, 282-285 (1997).

Cavalcante Jr., C. L.; “*Separação de misturas por adsorção: dos fundamentos ao processamento em escala comercial*”, Tese submetida a concurso público para professor titular do Departamento de Engenharia Química, Fortaleza, Universidade Federal do Ceará, 1998.

Cavalcante Jr., C.L.; Azevedo, D. C. S.; Souza, I. G.; Silva, A.C.M.; Alsina, O. L. S.; Lima, V. E.; Araújo, A. S.; “*Sorption and Diffusion of p-Xylene and o-Xylene in Aluminophosphate Molecular Sieve AlPO₄-11*”, Adsorption 6, 53-59 (2000).

Chen, N.; Garwood, W.; Dwyer, F.; “*Shape-Selective Catalysis in Industrial Applications*”, Marcel Dekker: New York, 1989.

Chiang, A. S. T.; Lee, C.; Chang, Z.; “*Adsorption and diffusion of aromatics in AlPO₄-5*”, Zeolites 11, 380-386 (1991).

Costa, D. G.; Capaz, R. B.; “*Structural analysis of zeolite Beta through periodic ab initio simulations of XRD and Si and O NMR spectra*”, Journal of Molecular Structure 1097, 112-116 (2015).

Couth, K. A.; Bertelli, C.; “*Seizing Opportunity*”, Hydrocarbon Engineering, (2015).

Crank, J.; “*The Mathematics of Diffusion*”, Oxford, Clarendon, 1957.

Cremaço, M. A.; “*Fundamentos de Transferência de Massa*”, 2ª Edição, Editora da Unicamp, Campinas, 2002.

Cybulski, A.; Moulijn, J. A.; Sharma, M. M.; Sheldon, R. A.; “*Fine Chemicals Manufacture: Technology and Engineering*”, 1ª Ed., Elsevier Science B. V., Amsterdam, 2001.

De Baerdemaeker, T.; Yilmaz, B.; Müller, U.; Feyen, M.; Xiao, F.; Zhang, W.; Tatsumi, T.; Gies, H.; Bao, X.; De Vos, D.; “*Catalytic applications of OSDA-free Beta zeolite*”, Journal of Catalysis 308, 73-81 (2013).

Deckman, H. W.; Chance, R. R.; McHenry, J. A.; Ou, J. D.; Reinoso, J. J.; “*Process for producing para-xylene*”, Exxonmobil Chemical Patents Inc., US 7270792 B2, (2007).

Dehkordi, A. M.; Khademi, M.; “*Adsorption of xylene isomers on Na-BETA zeolite: Equilibrium in batch adsorber*”, *Microporous and Mesoporous Materials* 172, 136 (2013).

Ding, L. P.; Bhatia, S. K.; Liu, F.; “*Kinetics of adsorption on activated carbon: application of heterogeneous vacancy solution theory*”, *Chemical Engineering Science* 57, 3909-3928 (2002).

Do, D.D.; “*Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*”, Series on Chemical Engineering, vol. 2, Imperial College Press, London, 1998.

Eic, M.; Ruthven, D. M.; “*A new experimental technique for measurement of intracrystalline diffusivity*”, *Zeolites* 8, 40-45 (1988).

Eic, M.; Ruthven, D. M.; “*Intracrystalline Diffusion of Linear Paraffins and Benzene in Silicalite Studied by ZLC Method*”, *Zeolites: Facts, Figures, Future*, 897 (1989).

Fogler, H. S.; “*Elementos de Engenharia das Reações Químicas*”, 4ª ed., LTC, Rio de Janeiro, 2009.

Goddard, M.; Ruthven, D. M.; “*Sorption and Diffusion of C8 aromatic hydrocarbons in faujasite type zeolites. I. Equilibrium isotherms and separation factors*”, *Zeolites* 6, 275-282 (1986a).

Goddard, M.; Ruthven, D. M.; “*Sorption and Diffusion of C8 aromatic hydrocarbons in faujasite type zeolites. II. Sorption kinetics and intracrystalline diffusivities*”, *Zeolites* 6, 283-289 (1986b).

Gu, X.; Dong, J.; Nenoff, T. M.; Ozokwelu, D. E.; “*Separation of p-xylene from multicomponent vapor mixtures using tubular MFI zeolite membranes*”, *Journal of Membrane Science* 280, 624-633 (2006).

Guimarães, A. P.; “*Estudos sobre a difusão de hidrocarbonetos em materiais microporosos*”, Tese (Doutorado), UFC, Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração: Tecnologia Química, Fortaleza/CE, Brasil (2011).

Guisnet, M.; Ribeiro, F.R.; “*Zeólitos: um nanomundo ao serviço da catálise*”, Ed. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2004.

Gunadi, A.; Brandani, S.; “*Diffusion of linear paraffins in NaCaA studied by the ZLC method*”, *Microporous and Mesoporous Materials* 90, 278-283 (2006).

Hartmann, M.; Machoke, A. G.; Schwieger, W.; “*Catalytic test reactions for the evaluation of hierarchical zeolites*”, *Chemical Society Reviews*, Issue 12, DOI: 10.1039/c5cs00935a (2016).

Higgins, J. B.; LaPierre, R. B.; Schlenker, J. L.; Rohrman, A. C.; Wood, J. D.; Kerr, G. T.; Rohrbach, W. J.; “*The framework topology of zeolite Beta*”, *Zeolites* 8, 446-452 (1988).

Hu, E.; Derebe, A. T.; Almansoori, A.; Wang, K.; “*Xylene Separation on Plate-Like SAPO-5 Zeolite Molecular Sieves*”, International Journal of Materials Science and Engineering 2, 10-14 (2014).

Huften, J. R.; Ruthven, D. M.; “*Diffusion of Light Alkanes in Silicalite Studied by the Zero Length Column Method*”, Industrial & Engineering Chemistry Research 32, 2379-2386 (1993).

IZA-SC, *Database of Zeolite Structures*, <http://www.iza-structure.org/database> (Acessado em 08/10/2017).

Jobic, H.; Méthivier, A.; Ehlers, G.; “*Different diffusivities of xylene isomers in BaX zeolite measured by the neutron spin echo technique*”, Microporous and Mesoporous Materials 56, 27-32 (2002).

Kärger, J.; “*Measurement of Diffusion in Zeolites - A Never Ending Challenge?*”, Adsorption 9, 29-35 (2003).

Kärger, J.; Ruthven, D. M.; “*Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids*”, Ed. John Wiley & Sons, New York, 1992.

Khabzina, Y.; Laroche, C.; Perez-Pellitero, J.; Farrusseng, D.; “*Xylene separation on a diverse library of exchanged faujasite zeolites*”, Microporous and Mesoporous Materials 247, 52-59 (2017).

Knaebel, K.S.; “*Adsorbent Selection*”, Adsorption Research Inc., Dublin, Ohio, 1999.

Kulprathipanja, S.; “*Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*”, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, doi:10.1002/9783527629565.fmatter 2010.

Lai, Z.; Tsapatsis, M.; “*Gas and Organic Vapor Permeation through b-Oriented MFI Membranes*”, Industrial & Engineering Chemistry Research 43, 3000-3007 (2004).

Laredo, G. C.; Castillo, J.; Marroquin, J. O.; “*Gas-phase diffusion of linear and multi-branched alkanes on a carbon molecular sieve by the ZLC method*”, Separation and Purification Technology 103, 36-42 (2013).

Li, M.; Niu, F.; Zuo, X.; Metelski, P. D.; Busch, D. H.; Subramaniam, B.; “*A spray reactor concept for catalytic oxidation of p-xylene to produce high-purity terephthalic acid*”, Chemical Engineering Science 104, 93-102 (2013).

Li, D.; “*Perspective for smart factory in petrochemical industry*”, Computers and Chemical Engineering 91, 136-148 (2016).

Lucena, S. M. P.; Snurr, R. Q.; Cavalcante Jr., C. L.; “*Studies on adsorption equilibrium of xylenes in AEL framework using biased GCMC and energy minimization*”, Microporous and Mesoporous Materials 111, 89-96 (2008).

Lucena, S.M.P.; Snurr, R.Q.; Cavalcante Jr., C.L.; “*Effect of framework distortion on xylene adsorption in AlPO₄-11 predicted from Monte Carlo simulations*”, *Microporous and Mesoporous Materials* 127, 157-160 (2010).

Luna, F.M.T.; Coelho, J.A.; Otoni, J.C.F.; Guimarães, A.P.; Azevedo, D.C.S.; Cavalcante Jr., C.L.; “*Studies of C₈ aromatics adsorption in BaY and mordenite molecular sieves using the headspace technique*”, *Adsorption* 16, 525-530 (2010).

Luna, F. M. T.; “*Estudos de Avaliação e Melhoramento de Produtos para Indústria de Petróleo e de Bioderivados*”, Tese (Doutorado), UFC, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração: Processos químicos e bioquímicos, Fortaleza/CE, Brasil (2012).

Martínez-Iñesta, M. M.; Peral, I.; Proffen, T.; Lobo, R. F.; “*A pair distribution function analysis of zeolite Beta*”, *Microporous and Mesoporous Materials* 77, 55-66 (2005).

Merchant Research & Consulting LTD, 2017; “*Ethylbenzene (EB): 2017 World Market Outlook and Forecast up to 2021*”, <https://mcgroup.co.uk/researches/ethylbenzene-eb> (Acessado em 30/08/2017a).

Merchant Research & Consulting LTD, 2017; “*O-xylene (OX): 2017 World Market Outlook and Forecast up to 2021*”, <https://mcgroup.co.uk/researches/orthoxylene-ox> (Acessado em 30/08/2017b).

Micke, A.; Kočičík, M.; Bülow, M.; “*Zero Length Column Chromatography to Characterise Microporous Sorbents by Means of Kinetic Data*”, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 98, 242-248 (1994).

Minceva, M.; Rodrigues, A. E.; “*Adsorption of Xylenes on Faujasite-Type Zeolite, Equilibrium and Kinetics in Batch Adsorber*”, *Chemical Engineering Research and Design* 82, 667-681 (2004).

Mukherjee, S.; Joarder, B.; Manna, B.; Desai, A. V.; Chaudhari, A. K.; Ghosh, S. K.; “*Framework-Flexibility Driven Selective Sorption of p-Xylene over Other Isomers by a Dynamic Metal-Organic Framework*”, *Scientific Reports* 4, DOI:10.1038/srep05761 (2014).

Namba, S.; Kim, J.; Komatsu, T.; Yashima, T.; “*Novel purification method of commercial o- and m-xylenes by shape selective adsorption on HZSM-5*”, *Microporous Materials*, 839-42 (1997).

Oliveira, A. H. S.; “*Estudo de Difusividade de Hidrocarbonetos em Catalisador Mesoporoso Aplicado à Síntese de Fischer-Tropsch e Avaliação de seu Desempenho*”, Tese (Doutorado), UFC, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração: Processos Químicos e Bioquímicos, Fortaleza/CE, Brasil (2014).

Peralta, D.; Chaplais, G.; Paillaud, J.; Simon-Masseron, A.; Barthelet, K.; Pirngruber, G. D.; “*The separation of xylene isomers by ZIF-8: A demonstration of the extraordinary flexibility of the ZIF-8 framework*”, *Microporous and Mesoporous Materials* 173, 1-5 (2013).

- Ping, L.; Yue, Y.; Xingguang, Z.; Jun, W.; “*Rare Earth Metals Ion-exchanged β -Zeolites as Supports of Platinum Catalysts for Hydroisomerization of n-Heptane*”, Chinese Journal of Chemical Engineering 19, 278-284 (2011).
- Rasouli, M.; Yaghobi, N.; Chitsazan, S.; Sayyar, M. H.; “*Adsorptive separation of meta-xylene from C8 aromatics*”, Chemical Engineering Research and Design 90, 1407-1415 (2012).
- Rios, R. B.; Bastos Neto, M.; Amora Jr., M. R.; Torres, A. E. B.; Azevedo, D. C. S.; Cavalcante Jr., C. L.; “*Experimental analysis of the efficiency on charge/discharge cycles in natural gas storage by adsorption*”, Fuel 90, 113-119 (2011).
- Rodrigues, A. E.; Gonçalves, J. C.; “*Simulated moving bed reactor for p-xylene production: Dual-bed column*”, Chemical Engineering and Processing 104, 75-83 (2016).
- Roque-Malherbe, R.; Wendelbo, R.; Mifsud, A.; Corma, A.; “*Diffusion of Aromatic Hydrocarbons in H-ZSM-5, H-Beta, and H-MCM-22 Zeolites*”, The Journal of Physical Chemistry 99, 14064-14071 (1995).
- Roque-Malherbe, R.; Ivanov, V.; “*Study of diffusion and counter-diffusion of para and ortho-xylene in H-SSZ-24 and H-ZSM-11 zeolites*”, Microporous and Mesoporous Materials 47, 25-38 (2001).
- Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.; “*Adsorption by Powders & Porous Solids: principles, methodology and applications*”, Academic Press: San Diego, California, 1999.
- Ruthven, D. M. “*Principles of adsorption and adsorption processes*”, Ed. John Wiley & Sons, New York, 1984.
- Ruthven, D. M.; Ching, C. B.; “*Counter-current and simulated counter-current adsorption separation processes*”, Chemical Engineering Science 44, 1011-1038, doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509\(89\)87002-2](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509(89)87002-2), (1989).
- Ruthven, D. M.; Eic, M.; Richard, E.; “*Diffusion of C8 aromatic hydrocarbons in silicalite*”, Zeolites 11, 647-653 (1991).
- Ruthven, D. M.; Stapleton, P.; “*Measurement of Liquid Phase Counter-diffusion in Zeolite Crystals by the ZLC Method*”, Chemical Engineering Science 48, 89-98 (1993).
- Ruthven, D. M.; Brandani, S.; “*Measurement of Diffusion in Porous Solids by Zero Length Column (ZLC) Methods*”, Membrane Science and Technology 6, 187-212 (2000).
- Ruthven, D. M.; Brandani, F.; “*ZLC Response for Systems with Surface Resistance Control*”, Adsorption 11, 31-34 (2005).

- Santacesaria, E.; Morbidelli, M.; Danise, P.; Mercenari, M.; Carra, S.; “*Separation of Xylenes on Y Zeolites I. Determination of Adsorption Equilibrium Parameters, Selectivities, and Mass Transfer Coefficients through Finite Bath Experiments*”, *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development* 21, 440-445 (1982).
- Selvin, R.; Roselin, R. S.; Khayyat, S. A.; Umar, A.; “*Hierarchical Zeolite Beta An Efficient and Eco-Friendly Nanocatalyst for the Friedel-Crafts Acylation of Toluene*”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 13, 4415-4420 (2013).
- Shen, B.; Wang, P.; Yi, Z.; Zhang, W.; Tong, X.; Liu, Y.; Guo, Q.; Gao, J.; Xu, C.; “*Synthesis of Zeolite β from Kaolin and Its Catalytic Performance For FCC Naphtha Aromatization*”, *Energy & Fuels* 23, 60-64 (2008).
- Shen, Y.; Fu, Q.; Zhang, D.; Na, P.; “*A Systematic Simulation and Optimization of an Industrial-Scale P-xylene Simulated Moving Bed Process*”, *Separation and Purification Technology* 191, 48-60, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2017.08.064>, (2018).
- Shirani, B.; Eic, M.; “*Investigation of multi-component liquid adsorption of alkylaromatics in NaX zeolite using novel gas chromatographic headspace techniques*”, *Microporous and Mesoporous Materials* 239, 342-353 (2017a).
- Shirani, B.; Eic, M.; “*Novel gas chromatographic headspace techniques for measuring Single-component liquid isotherms*”, *Separation and Purification Technology* 181, 85-94 (2017b).
- Silva, J. A. C.; Rodrigues, A. E.; “*Analysis of ZLC technique of diffusivity measurements in bidisperse porous adsorbent pellets*”, *Gas Separation & Purification* 10, 207-224 (1996).
- Silva, E. F. B.; “*Síntese, Caracterização e Avaliação Catalítica do Silicoaluminofosfato SAPO-11 Sulfatado*”, 2008. 135f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química; Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.
- Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pieroti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniowska, T.; “*REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity*”, *Pure & Applied Chemistry* 57, 603-619 (1985).
- Smith, J. M.; Van Ness, H. C.; Abbott, M. M.; “*Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*”, 7^a Ed., The McGraw-Hill Companies, Inc, 2005.
- Song, A.; Ma, J.; Xu, D.; Li, R.; “*Adsorption and Diffusion of Xylene Isomers on Mesoporous Beta Zeolite*”, *Catalysts* 5, 2098-2114 (2015).
- Sutanto, P. S.; Lim, Y.; Lee, J.; “*Bed-line flushing and optimization in simulated moving-bed recovery of para-xylene*”, *Separation and Purification Technology* 96, 168-181 (2012).

Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W.; “*Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*”, Pure and Applied Chemistry 87, 1051-1069 (2015).

Torres, A. E. B.; Neves, S. B.; Abreu, J. C. N.; Cavalcante Jr., C. L.; Ruthven, D. M.; “*Single- and Multicomponent Liquid Phase Adsorption Measurements by Headspace Chromatography*”, Brazilian Journal of Chemical Engineering 18, 121-126 (2001).

Treacy, M. M. J.; Higgins, J. B.; “*Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*”, 4ed. rev., Elsevier, 2001.

Trens, P.; Belarbi, H.; Shepherd, C.; Gonzalez, P.; Ramsahye, N. A.; Lee, U.; Seo, Y.; Chang, J.; “*Adsorption and separation of xylene isomers vapors onto the chromium terephthalate-based porous material MIL-101(Cr): An experimental and computational study*”, Microporous and Mesoporous Materials 183, 17-22 (2014).

Xie, B.; Song, J.; Ren, L.; Ji, Y.; Li, J.; Xiao, F.; “*Organotemplate-Free and Fast Route for Synthesizing Beta Zeolite*”, Chemistry of Materials 20, 4533-4535 (2008).

Vermoortele, F.; Maes, M.; Moghadam, P. Z.; Lennox, M. J.; Ragon, F.; Boulhout, M.; Biswas, S.; Laurier, K. G. M.; Beurroies, I.; Denoyel, R.; Roeffaers, M.; Stock, N.; Düren, T.; Serre, C.; Vos, D. E.; “*p-Xylene-Selective Metal–Organic Frameworks: A Case of Topology-Directed Selectivity*”, Journal of The American Chemical Society 133, 18526-18529 (2011).

Yang, R. T.; “*Adsorbents: Fundamentals and Applications*”, John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey, 2003.

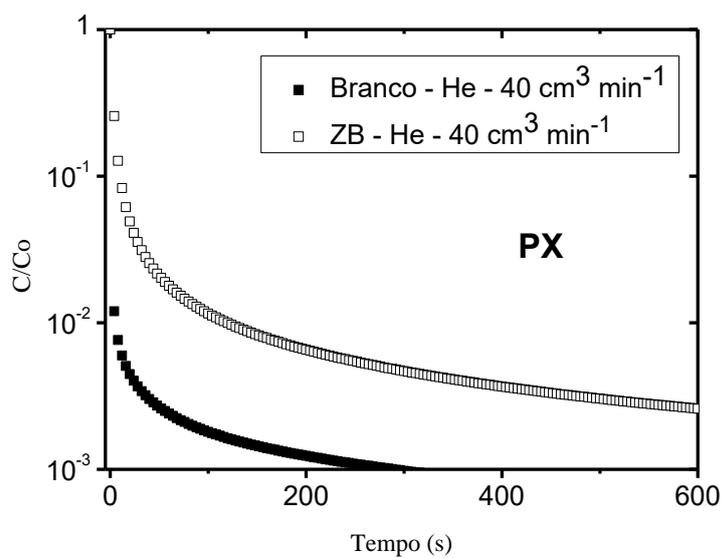
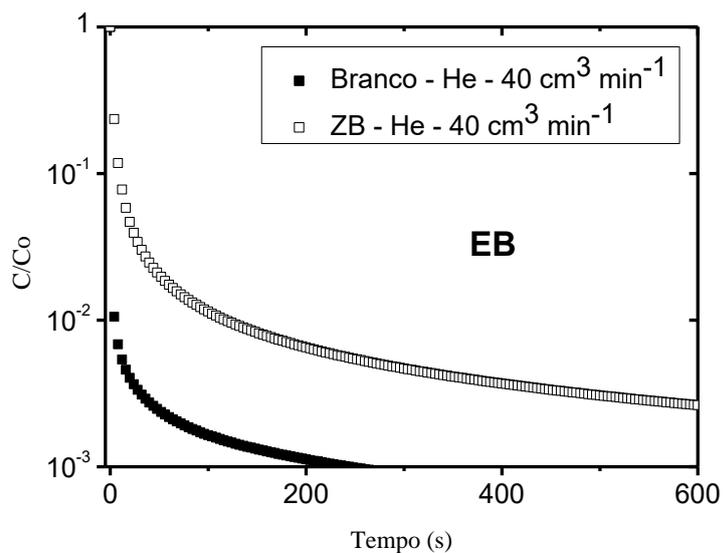
Yeong, Y. F.; Abdullah, A. Z.; Ahmad, A. L.; Bhatia, S.; “*Separation of p-xylene from binary xylene mixture over silicalite-1 membrane: Experimental and modeling studies*”, Chemical Engineering Journal 66, 897-906 (2011).

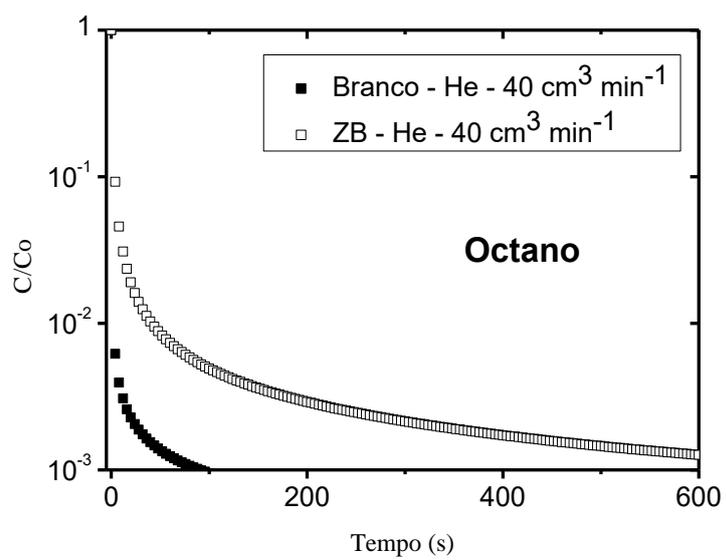
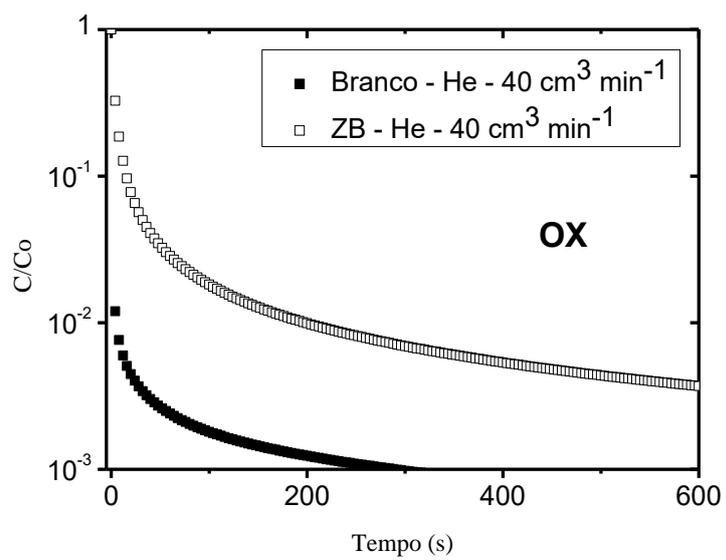
Yu, Y.-X.; Gao, G.-H.; “*Lennard-Jones Chain Model for Self-Diffusion of n-Alkanes*”, International Journal of Thermophysics 21, 57-70 (2000).

Yue, Y.; Liu, H.; Zhou, Y.; Bai, Z.; Bao, X.; “*Pure-phase zeolite Beta synthesized from natural aluminosilicate minerals and its catalytic application for esterification*”, Applied Clay Science 126, 1-6 (2016).

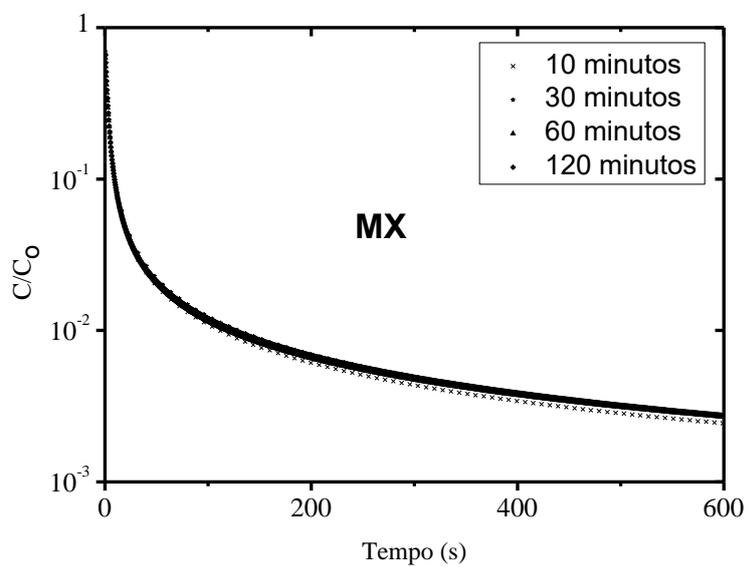
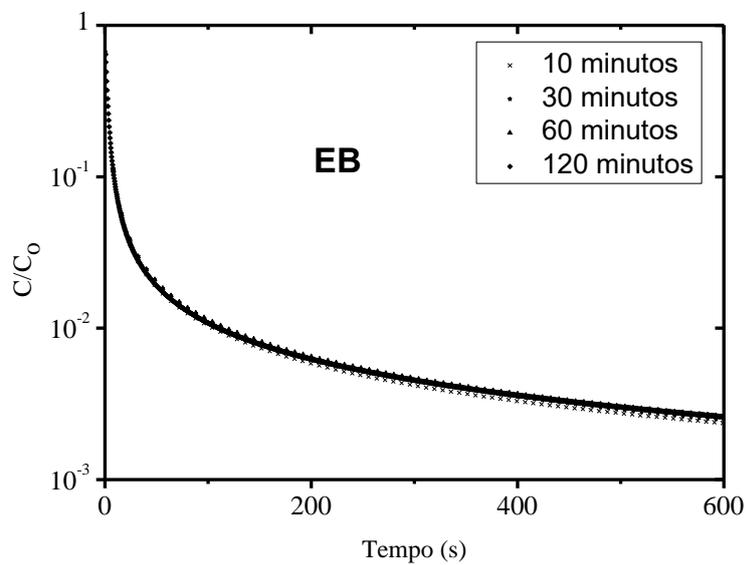
APÊNDICE A - CURVAS DE DESSORÇÃO

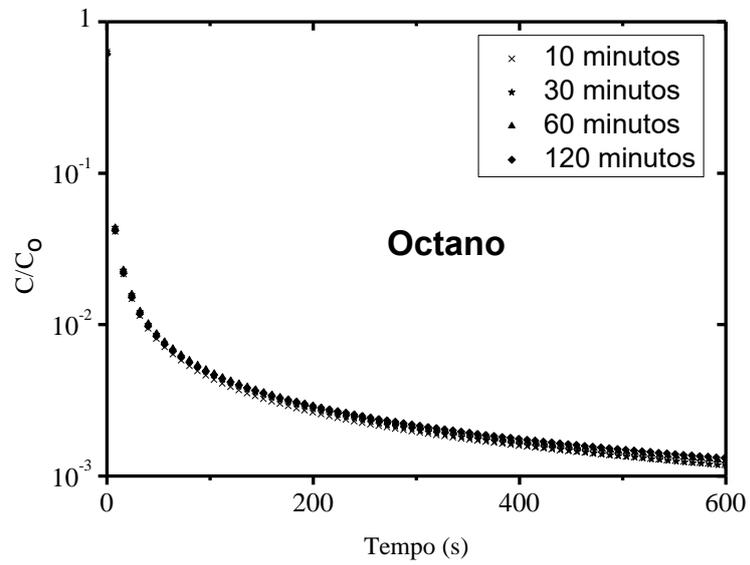
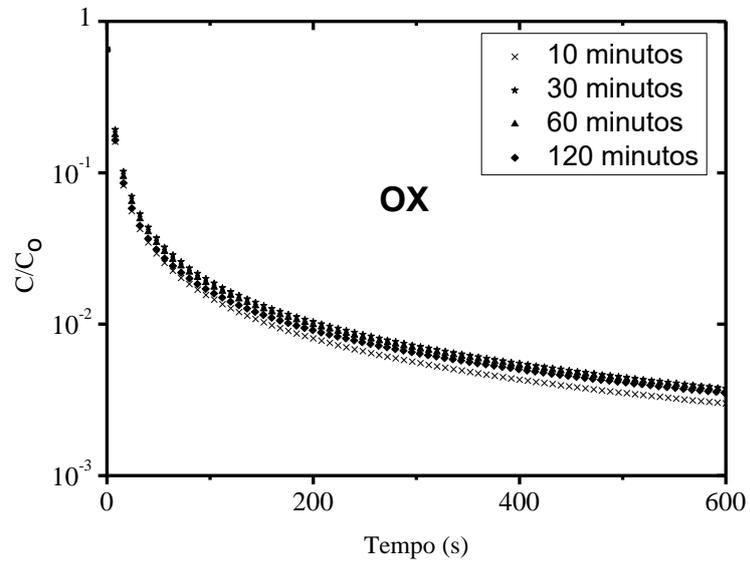
A.1 Curvas de dessorção dos xilenos e n-octano dos ensaios na ausência (branco) e na presença da zeólita Beta. $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P^{\circ} = 6,9\text{ mbar}$.



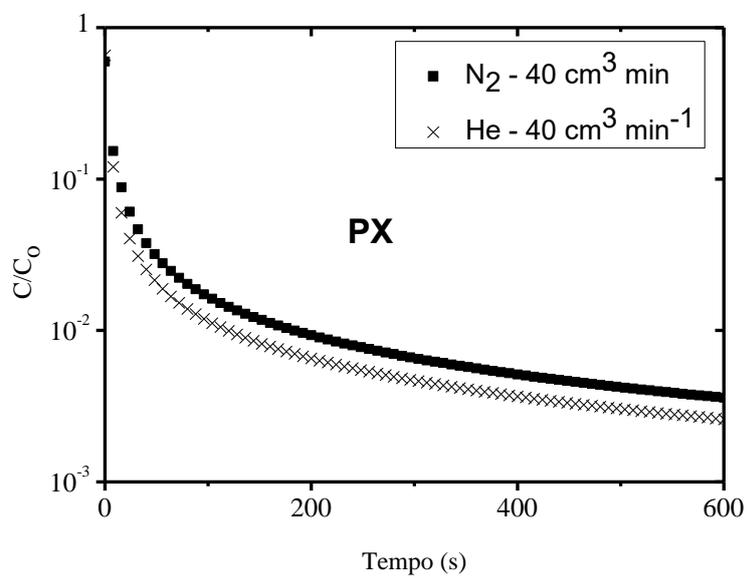
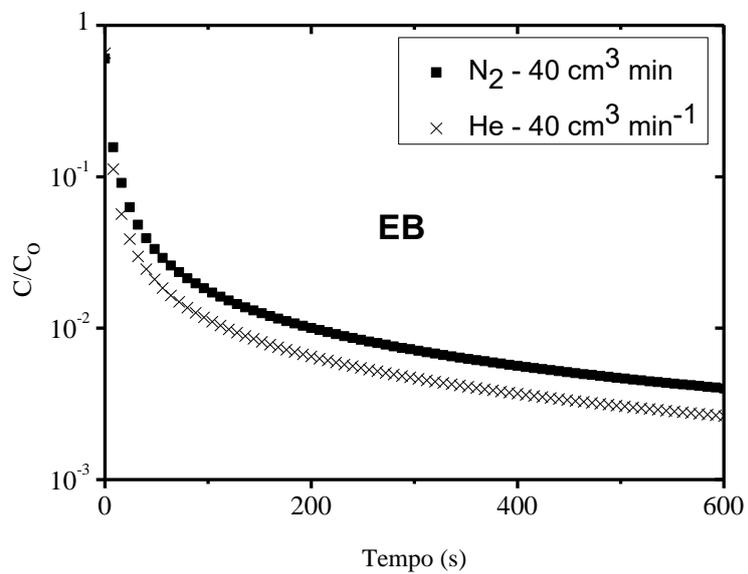


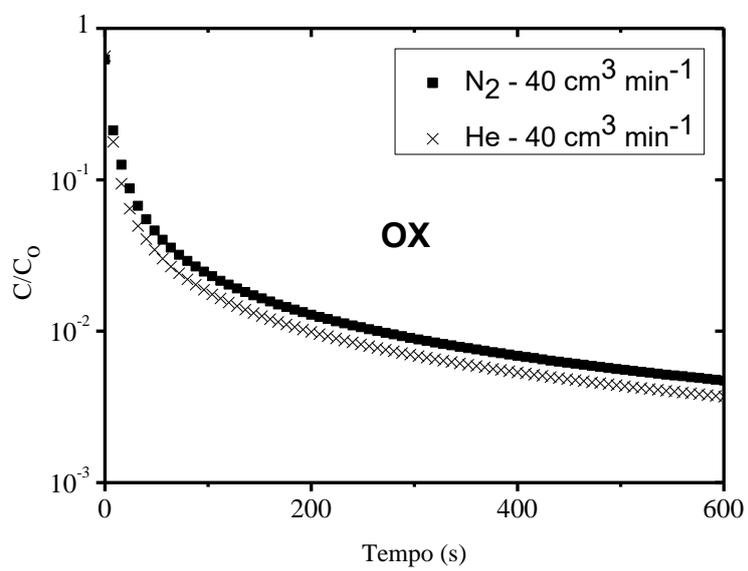
A.2 Perfis das curvas de dessorção dos xilenos e n-octano com diferentes tempos de adsorção. $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, Gás de arraste: He, $F = 40\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$, $P^0 = 6,9\text{ mbar}$.



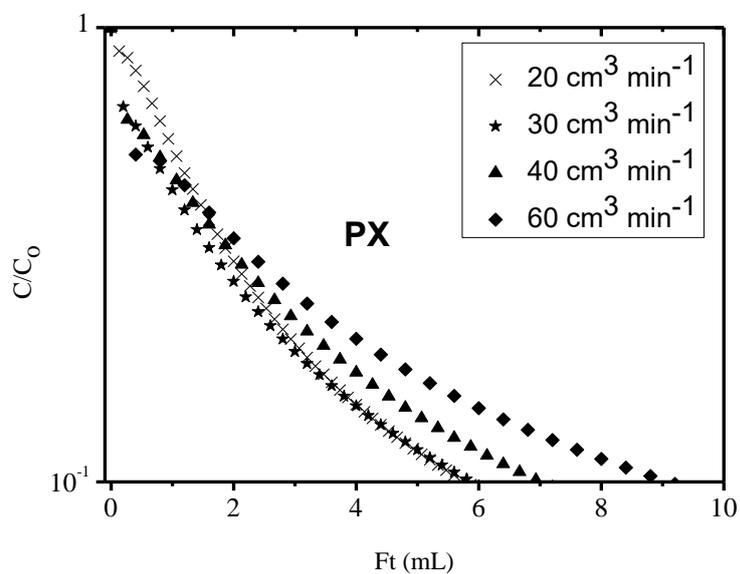
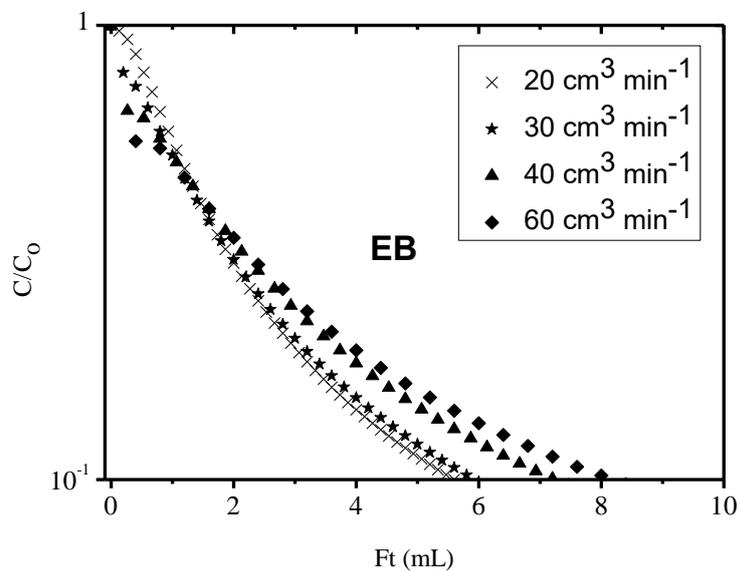


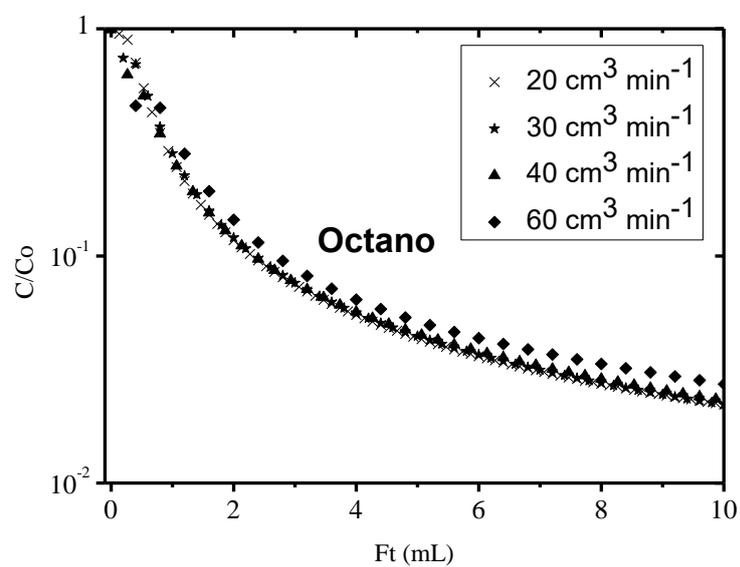
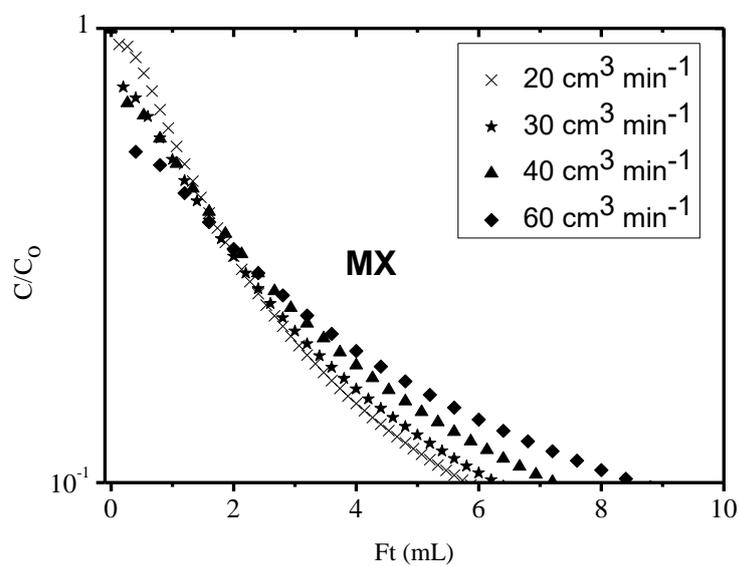
A.3 Curvas de dessorção para os xilenos utilizando diferentes gases inertes. $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$,
 $P^{\circ} = 6,9\text{ mbar}$.





A.4 Gráficos de C/C_0 vs. Ft para os xilenos e n-octano com vazões distintas. $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$,
Gás de arraste: He, $P^0 = 6,9\text{ mbar}$.





APÊNDICE B - CÓDIGO-FONTE DA SINTAXE DO gPROMS®

1. Definição dos parâmetros, domínio e variáveis do modelo do ZLC

PARAMETER

Estimação dos parâmetros

```
# Gamma      AS REAL # = 1/3*Vl(KVs)
# Elle       AS REAL # = 1/3(F R^2)/(D KVs)
# Dr         AS REAL # = D/ro^2
F            AS REAL
```

DISTRIBUTION_DOMAIN

```
Radial      AS (0:1)
```

VARIABLE

```
Q           AS DISTRIBUTION(Radial) OF Concentracao
Qm, C      AS Concentracao
```

Parâmetros a serem estimados

```
Gamma      AS NoType # = 1/3*Vl(KVs)
Elle       AS NoType # = 1/3(F R^2)/(D KVs)
Dr         AS NoType # = D/ro^2
KVS       AS NoType
```

2. Condições inicial e de contorno

BOUNDARY

```
PARTIAL(Q(0), Radial)=0;
Q(1)=C;
```

3. Equações do balanço material

EQUATION

```
Dr*PARTIAL(Q(1), Radial) + Gamma*$C + Dr*Elle*C=0;
FOR csi:= 0|+ TO 1|- DO
    $Q(csi)=Dr*(PARTIAL(Q(csi),Radial,Radial) + 2/csi*PARTIAL(Q(csi),Radial));
END

Qm=3*INTEGRAL(csi:=0:1,csi);

KVS=F/(3*Dr*Elle*60);
```

4. Definição dos métodos numéricos para resolução do sistema de equações

UNIT

Column AS ZLC

SET

WITHIN Column DO

Radial:= [OCFEM,3,30];

#Gamma:= 1;

#Elle:= 10;

#Dr:= 0.01;

F:=40;

END

ESTIMATE

Column.Elle

100 2 1500

ESTIMATE

Column.Gamma

2 0.000000001 5.0

ESTIMATE

Column.Dr

0.0003 0.000001 1

MEASURE

Column.C

HETEROSCEDASTIC MEASURED_VALUES (0.14 : 0.000001 : 3; 0.3 : 0 : 1)

#CONSTANT_VARIANCE (1E-10)

RUNS

ZB_XYL

APÊNDICE C – CURVAS DE DESSORÇÃO EXPERIMENTAIS E TEÓRICAS

C.1 Curvas de dessorção experimental e teórica. Gás de arraste: He, $F = 40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $P^0 = 6,9 \text{ mbar}$

