



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

JOÃO VICTOR DE SOUSA CARDOSO

**AVALIAÇÃO DA SELETIVIDADE DE ADSORÇÃO DE ISÔMEROS DE XILENO EM
HETEROESTRUTURAS DE ARGILA POROSA E RECUPERAÇÃO DE XILOL**

FORTALEZA
2018

JOÃO VICTOR DE SOUSA CARDOSO

**AVALIAÇÃO DA SELETIVIDADE DE ADSORÇÃO DE ISÔMEROS DE XILENO EM
HETEROESTRUTURAS DE ARGILA POROSA E RECUPERAÇÃO DE XILOL**

Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química com Habilitação Industrial.

Orientador Didático-Pedagógico: Prof.^a Dr.^a Ruth Maria Bonfim Vidal;

Orientador Profissional: Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna;

Examinador: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento.

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)

C263a Cardoso, João Victor de Sousa.

Avaliação da Seletividade de Adsorção de Isômeros de Xilenos em Heteroestruturas de Argila Porosa e Recuperação de Xilol / João Victor de Sousa Cardoso. – 2018.
65 f.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Química, Fortaleza, 2018.

Orientação: Profa. Dra. Ruth Maria Bonfim Vidal.

Coorientação: Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna.

1. Xilenos. 2. Xilol. 3. Seletividade. 4. Heteroestruturas de argila porosa. I. Título.

CDD 540

JOÃO VICTOR DE SOUSA CARDOSO

**AVALIAÇÃO DA SELETIVIDADE DE ADSORÇÃO DE ISÔMEROS DE XILENO EM
HETEROESTRUTURAS DE ARGILA POROSA E RECUPERAÇÃO DE XILOL**

Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química com Habilitação Industrial.

Aprovada em: ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Dr.^a Ruth Maria Bonfim Vidal (Orientadora Pedagógica)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna (Orientador Profissional)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento
Universidade Federal do Ceará (UFC)

AGRADECIMENTOS

Ao professor Francisco Murilo Tavares de Luna por ter me dado a oportunidade de desenvolver tal trabalho, fornecendo orientação e recursos para tal.

À minha orientadora e professora de graduação, Ruth Maria Bonfim Vidal, por ter me repassado conhecimentos imprescindíveis para minha formação como profissional e por ser um exemplo de humanidade a ser seguido.

Ao Núcleo de Pesquisa em Lubrificantes (NPL) e a todos os membros que o compõe por terem, seja direta ou indiretamente, me ajudado em todos os momentos no decorrer do desenvolvimento de tal trabalho, pela de troca de conhecimentos e também pela amizade.

Ao meu pai, Raimundo Nonato Cardoso Ferreira, e minha mãe, Raimunda Maria de Sousa Cardoso, por terem me fornecido apoio, compreensão, recursos e meios para a minha formação educacional e de caráter.

Aos meus professores de graduação por terem contribuído na minha formação acadêmica por meio da passagem do conhecimento científico, assim como também na minha formação como cidadão, profissional e ser humano.

Aos meus amigos e colegas de graduação, seja nos estudos ou em momentos de lazer e descontração, pois sei que não fiz tal caminhada sozinho.

“Tudo passa – sofrimento, dor, sangue, fome, peste. A espada também passará, mas as estrelas ainda permanecerão quando as sombras de nossa presença e nossos feitos se tiverem desvanecido da Terra. Não há homem que não saiba disso. Por que então não voltamos nossos olhos para as estrelas? Por quê?”

Mikhail Bulgákov

RESUMO

A primeira parte deste trabalho é o estudo sobre a seletividade de adsorção de isômeros de xilenos em heteroestruturas de argila porosa (em inglês, *PCH*) que atuam como peneiras moleculares. Os isômeros de xileno (para-, meta- e orto-xileno) e etil-benzeno são compostos orgânicos voláteis isômeros entre si que têm valor comercial agregado por serem matéria-prima de plásticos, corantes dentre outros produtos. A separação de tais compostos é dificultada por apresentarem pontos de ebulição muito próximos. Foram estudadas três argilas com pilares contendo Zr, Ti e Si (*PCH-Zr*, *PCH-Ti* e *PCH-Si*), buscando determinar à qual isômero de xileno e etil-benzeno cada argila é seletiva na sua adsorção, propiciando uma alternativa para a separação e purificação de tais isômeros. Executaram-se experimentos adicionando uma determinada quantidade de uma mistura equimolar dos quatro isômeros seguindo as razões mássicas adsorbato/adsorvente (g/g) de 0,05 a 0,20 em uma massa fixa de 0,05 g de adsorvente. Logo após o sistema foi incubado a 40°C por 30 min. Em seguida, as frações molares dos isômeros da fase vapor do sistema foram determinadas por meio de cromatografia gasosa com amostragem em *headspace* para se calcular a seletividade das *PCH*'s. Constatou-se que todas as *PCH*'s apresentaram seletividade ao meta-xileno. Os maiores valores de seletividade foram aqueles do meta-xileno com relação ao etil-benzeno para todas as argilas. Para *PCH-Zr* obteve-se seletividade meta-xileno/etil-benzeno de 1,64. Para *PCH-Si* obteve-se seletividade meta-xileno/etil-benzeno de 4,28. Para *PCH-Ti* seletividade meta-xileno/etil-benzeno de 1,78. Tais valores mostram que as *PCH*'s têm potencial para a separação de tais isômeros por adsorção. A segunda parte é baseada em métodos de purificação de xilol usado em análises patológicas por meio destilação e extração por solvente. As amostras de xilol usado passaram por destilação simples com o intuito de se separar o xilol e etanol da parafina e outras impurezas orgânicas e biológicas. Em seguida, o destilado foi submetido à extração por solvente, utilizando-se água deionizada. O produto purificado foi analisado em cromatografia gasosa, obtendo-se valores de pureza de 98,6%, sendo tal valor o mínimo exigido para se garantir a pureza.

Palavras-chave: xilenos, xilol, seletividade, heteroestruturas de argila porosa.

ABSTRACT

The first part of this work is the study on the selectivity of adsorption of xylene isomers in porous clay heterostructures (PCH) that act as molecular sieves. The isomers of xylene (para-, meta- and ortho-xylene) and ethyl-benzene are volatile organic compounds that are isomers of one another that have an aggregate commercial value, as they are the raw material for plastics, dyes and other products. The separation of such compounds is difficult because they have very close boiling points. Three clays with Zr, Ti and Si (PCH-Zr, PCH-Ti and PCH-Si) pillars were studied, in order to determine which xylene isomer each clay is selective in its adsorption providing an alternative for the separation and purification of such isomers. Experiments were performed by adding a certain amount of an equimolar mixture of the four isomers following the adsorbate/adsorbent (g/g) mass ratios of 0.05 to 0.20 in a fixed mass of 0.05 g of adsorbent. Then, the system was heated at 40 ° C for 30 min. Then the molar fractions of the vapor phase isomers of the system were determined by means of gas chromatography with headspace sampling to determine the selectivity of the PCHs. It was found that all PCHs showed selectivity to meta-xylene. The highest values of selectivity were those of meta-xylene with respect to ethyl-benzene for all clays. For PCH-Zr, meta-xylene/ethyl-benzene selectivity of 1.64 was obtained. For PCH-Si, meta-xylene/ethyl-benzene selectivity of 4.28 was obtained. For PCH-Ti meta-xylene/ethyl-benzene selectivity of 1.78. These values show that the PCH's have potential for the separation of such isomers by adsorption. The second part is based on methods of xylol purification used in pathological analyzes by means of distillation and solvent extraction. The samples of xylene used undergo simple distillation in order to separate xylol and ethanol from paraffin and other organic and biological impurities. The distillate was then subjected to solvent extraction using deionized water. The purified product was analyzed by gas chromatography, obtaining purity values of 98.6%, this being the minimum required to guarantee purity.

Keywords: xylenes, xylol, selectivity, porous clays heterostructures.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Reação de obtenção do anidrido ftálico a partir do orto-xileno.....	5
Figura 2	Reação de obtenção do ácido tereftálico a partir do para-xileno.....	6
Figura 3	Reação de obtenção do estireno a partir do etil-benzeno.....	6
Figura 4	Tipos de isotermas de adsorção.....	8
Figura 5	Ilustração do peneiramento molecular. (a) Moléculas cujo formato se adequam aos poros são adsorvidas e fluem para o interior do poro. (b) Moléculas cujo formato não se adequam são barradas, havendo impedimento estérico.....	11
Figura 6	Estrutura da zeolita Y.....	11
Figura 7	Estrutura do SAPO-11.....	12
Figura 8	Esquema de funcionamento de Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (CLAE). Em inglês, HPLC.....	15
Figura 9	Medições da fração vapor em headspace de mistura de para-xileno e orto-xileno em contato com zeolita BaY.....	17
Figura 10	Seringa <i>Hamilton</i> com capacidade de 10 μ L.....	19
Figura 11	Cromatógrafo gasoso com sistema de amostragem headspace.....	20
Figura 12	Cromatograma da mistura dos isômeros de xilenos e etil-benzeno evidenciando seus tempos de retenção na coluna.....	22
Figura 13	Frascos de análise headspace utilizados. Todos contendo mistura equimolar de OX, PX, MX e EB.....	23
Figura 14	Curva de calibração do orto-xileno.....	26
Figura 15	Curva de calibração do etil-benzeno.....	27

Figura 16	Curva de calibração do para-xileno.....	27
Figura 17	Curva de calibração do meta-xileno.....	28
Figura 18	Sistema de destilação simples.....	29
Figura 19	Fluxograma de purificação do xilol.....	32
Figura 20	Cromatograma do sistema PCH-Zr em mistura equimolar de OX, PX, MX e EB em T=40°C na razão mássica líquido/adsorvente 0,05.....	33
Figura 21	Cromatograma do sistema PCH-Si em mistura equimolar de OX, PX, MX e EB em T=40°C na razão mássica líquido/adsorvente 0,075.....	34
Figura 22	Cromatograma do sistema PCH-Ti em mistura equimolar de OX, PX, MX e EB em T=40°C na razão mássica líquido/adsorvente 0,075.....	34
Figura 23	Fração molar da fase vapor X Razão mássica (g/g). Mistura equimolar de OX, PX, MX e EB em PCH-Zr a 40°C.....	35
Figura 24	Fração molar da fase vapor X Razão mássica (g/g). Mistura equimolar de OX, PX, MX e EB em PCH-Ti a 40°C.....	36
Figura 25	Fração molar da fase vapor X Razão mássica (g/g). Mistura equimolar de OX, PX, MX e EB em PCH-Si a 40°C.....	36
Figura 26	Cromatograma do destilado.....	42
Figura 27	Cromatograma da fase inferior (etanol+água).....	43
Figura 28	Cromatograma da fase superior (xilol recuperado).....	43
Figura 29	Valores em porcentagem das áreas do cromatograma do xilol recuperado.....	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Estruturas dos isômeros de xilenos e etil-benzeno.....	5
Tabela 2	Pontos de fusão e ebulição dos isômeros de xileno e etil-benzeno...	10
Tabela 3	Pureza e densidade dos isômeros de xilenos e etil-benzeno.....	21
Tabela 4	Condições cromatográficas.....	21
Tabela 5	Parâmetros do Amostrador Automático.....	22
Tabela 6	Volumes de adsorbato (μL) x Razão mássica líquido/adsorvente (g/g).....	24
Tabela 7	Valores de concentração das soluções padrão em v/v.....	25
Tabela 8	Coefficientes de Antoine dos isômeros de xileno e etil-benzeno.....	39
Tabela 9	Pressões de vapor dos isômeros de xileno e etil-benzeno em $T=40^{\circ}\text{C}$	39
Tabela 10	Valores de seletividade MX/EB na temperatura de 40°C em sistema equimolar de PX, MX, EB e OX dos adsorventes PCH-Zr, PCH-Ti e PCH-Si.....	40
Tabela 11	Valores de seletividade MX/PX na temperatura de 40°C em sistema equimolar de PX, MX, EB e OX dos adsorventes PCH-Zr, PCH-Ti e PCH-Si.....	40
Tabela 12	Valores de seletividade MX/OX na temperatura de 40°C em sistema equimolar de PX, MX, EB e OX dos adsorventes PCH-Zr, PCH-Ti e PCH-Si.....	40

LISTA DE SÍMBOLOS

SÍMBOLO	DESCRIÇÃO
α_{AB}	Seletividade de adsorção da substância A em relação a B.
C_{ads}	Concentração de adsorbato, mg/L.
C_8	Cadeia carbônica com 8 átomos.
k_1	Constante de adsorção.
k_2	Constante de dessorção.
K_L	Constante de interação adsorbato/adsorvente, L/mg.
P_i	Pressão parcial do gás i, Pa.
P_i°	Pressão de vapor do gás i, Pa.
P_T	Pressão total, Pa.
q_{ads}	Quantidade de adsorbato adsorvido por unidade de massa de adsorvente, mg/g.
$q_{m\acute{a}x}$	Quantidade máxima de adsorbato adsorvido por unidade de massa de adsorvente, mg/g.
R^2	Coeficiente de correlação linear.
T	Temperatura, C°.
θ	Fração de poros ou sítios ativos ocupados.
V_{ads}	Volume de adsorbato injetado no adsorvente, μ L.
x_i	Fração molar da substância i na fase líquida.
y_i	Fração molar da substância i na fase vapor.
z_i	Fração molar da substância i na fase adsorvida.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

SIGLA	DESCRIÇÃO
BTEX	Benzeno, tolueno, etil-benzeno e xilenos
CNTP	Condições normais de temperatura e pressão
EB	Etil-benzeno
FID	Do inglês: <i>Flame Ionization Detector</i>
HPLC	Do inglês: <i>High Performance Liquid Chromatography</i>
MX	Meta-xileno
OX	Orto-xileno
PX	Para-xileno
PCH	Do inglês: <i>Porous Clay Heterostructures</i>
PET	Polietileno tereftalato

SUMÁRIO

1. Introdução	1
1.1. Estudo de adsorção de isômeros de xileno em peneiras moleculares.....	1
1.2. Estudo de recuperação de xilol usado em montagem de lâminas em estudos citológicos/histológicos de material biológico.....	2
2. Objetivos.....	4
2.1. Objetivos gerais.....	4
2.2. Objetivos específicos.....	4
3. Revisão Bibliográfica	5
3.1. Xilenos e etil-benzeno.....	5
3.2. Adsorção.....	7
3.2.1. Adsorção de Langmuir.....	9
3.3. Adsorção de compostos aromáticos voláteis em peneiras moleculares.....	10
3.3.1. Zeólitas.....	11
3.3.2. Silicoaluminofosfato (SAPO).....	12
3.3.3. Heteroestruturas de Argila Porosas (sigla em inglês, PCH).....	13
3.4. Cromatografia.....	14
3.4.1. Cromatografia em <i>Headspace</i>	15
3.4.2. Análise de seletividade de adsorção de peneiras moleculares utilizando a cromatografia com amostragem <i>headspace</i>	16
3.5. Xilol utilizado em técnicas de análises histológicas.....	18
4. Metodologia Experimental	19
4.1. Estudo de adsorção de isômeros de xileno em peneiras moleculares.....	19
4.1.1. Materiais e instrumentação.....	19

4.1.2.	Procedimento Experimental.....	21
4.2.	Estudo de recuperação de xilol usado em análises de anatomia patológica.....	29
4.2.1.	Materiais e instrumentação.....	29
4.2.2.	Procedimento Experimental.....	31
5.	Resultados e Discussões	33
5.1.	Estudo de adsorção de isômeros de xileno em peneiras moleculares.....	33
5.2.	Estudo de recuperação de xilol usado em análises de anatomia patológica.....	42
6.	Conclusões	45
	Referências	43

1. INTRODUÇÃO

1.1. Estudo de adsorção de isômeros de xileno em peneiras moleculares.

O refino do petróleo se utiliza de técnicas de separação, tendo em vista que o petróleo é uma mistura complexa de diversas substâncias e em sua grande maioria de natureza orgânica, levando em conta os pontos de ebulição de cada componente. Na indústria, tal separação se chama destilação fracionada e é processada em grandes colunas de destilação compostas por “pratos” que delimitam as faixas de temperatura, permitindo a separação dos componentes.

Para uma separação eficiente dos componentes do petróleo, é necessário que se tenha uma diferença consideravelmente grande no valor do ponto de ebulição de cada um dos compostos. Caso contrário, é necessário um aumento na eficiência de separação das colunas, o que demanda maior gasto energético e de engenharia.

Dentre os compostos orgânicos encontrados no petróleo há aqueles chamados de benzênicos BTEX, sendo eles o benzeno, tolueno, etil-benzeno e isômeros de xilenos, os quais possuem alto valor de mercado, sendo, portanto, de interesse sua separação e purificação para a indústria petroquímica e indústrias de segunda geração (tintas, solventes, plásticos, produtos de limpeza doméstica, explosivos etc.). (Shreve, 1997).

Dentre os BTEX podemos destacar o etil-benzeno (EB) e os isômeros de xilenos, orto-xileno (OX), para-xileno (PX) e meta-xileno (MX). Tais compostos apresentam o mesmo número de carbonos (C_8), são isômeros entre si e, o que motiva o estudo desse trabalho, possuem pontos de ebulição bastante próximos.

Sendo os pontos de ebulição desses quatro isômeros muito próximos, isso impossibilita sua separação por meio de destilação fracionada. Para tal, há estudos que visam desenvolver técnicas e/ou materiais que permitam separar tais isômeros. Uma alternativa é a separação por adsorção em fase líquida em materiais porosos.

Adsorção em fase líquida se limitava a carbono ativado, mas outros materiais como zeólitas, aluminossilicatos e fosfastos se mostraram como promissores adsorventes. As zeólitas são um grupo de aluminossilicatos com estrutura porosa. A zeólita β e Y apresentam seletividade ao PX (Luna, 2012). Há ainda os aluminofosfatos $AlPO_4-n$ que apresentam seletividade ao orto-xileno

(Chiange et al. 1991 e Cavalcante Jr. et al. 2000). Outro grupo de materiais porosos que se apresenta como promissor na separação em fase líquida são as heteroestruturas de argila porosa (em inglês, *PCH*). Estudos apontam que as *PCH's* apresentam capacidades de adsorção seletiva de misturas de compostos orgânicos voláteis (Pinto, 2012).

Esse trabalho tem como foco o estudo da seletividade de heteroestruturas de argila porosa (PCH) com matrizes de Si (PCH-Si), Zr (PCH-Zr) e Ti (PCH-Ti) em contato com misturas de isômeros de xilenos (etil-benzeno, para-xileno, meta-xileno e orto-xileno), variando a razão adsorbato/adsorvente (g/g) (massa de adsorvente constante) em sistemas em equilíbrio termodinâmico.

1.2. Estudo de recuperação de xilol usado em montagem de lâminas em estudos citológicos/histológicos de material biológico.

A mistura comercial dos isômeros meta-xileno, orto-xileno e para-xileno é chamada de xilol. Tal mistura tem uso experimental na citologia (estudo da morfologia celular) e da histologia (estudo de caráter biomédico de microestruturas de tecidos vivos) e até mesmo em anatomia (estudo da organização estrutural dos seres vivos) (Costa et al, 2007).

Seja para estudos acadêmicos, pedagógicos ou mesmo análises clínicas e patológicas, se faz necessária a confecção de lâminas que possibilitam a visualização de amostras de tecido vivo em escala microscópica (Costa et al, 2007).

As amostras devem passar por uma série de preparações que envolvem solventes químicos para que possam assumir condições físicas aceitáveis para a visualização nítida das estruturas do tecido, possibilitando identificação visual de estruturas celulares. O etanol, por exemplo, é usado como desidratante de tecidos biológicos, retirando a água existente nos mesmos, retardando a sua decomposição (Costa et al, 2007).

O xilol é utilizado no momento da montagem de tais lâminas. Ele tem como função clarear os tecidos biológicos, tornando-os translúcidos, o que possibilita sua visualização em aparelho microscópico. Tem como função também agir como um

solvente para a parafina, sendo esta última usada para aferir um caráter sólido aos tecidos e como meio de conservação da amostra (Costa et al, 2007).

Sendo o xilol um solvente orgânico, e sendo ele usado em contato direto com as amostras de tecido orgânico, o mesmo tem a capacidade de solubilizar vários fluidos e/ou substâncias orgânicas de caráter biológico provenientes da amostra. Ao final, o xilol utilizado é descartado, contendo várias impurezas solubilizadas, impossibilitando sua reutilização.

A recuperação do xilol usado na confecção de tais lâminas com o objetivo de reutiliza-lo é uma alternativa que busca diminuir os danos ao meio ambiente, evitando um possível descarte indevido de tal reagente. Técnicas como destilação e extração com solvente são alternativas para tal.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos gerais

- Analisar a adsorção de isômeros de xileno e etil-benzeno em peneiras moleculares.
- Recuperar xilol usado em análises histológicas/citológicas em anatomia patológica.

2.2. Objetivos específicos

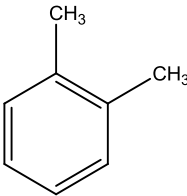
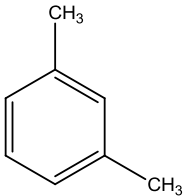
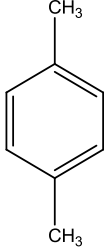
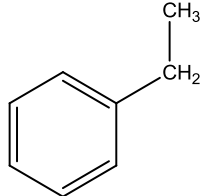
- Determinar a seletividade de adsorção de isômeros de xilenos (meta-xileno, para-xileno, orto-xileno) e etil-benzeno em heteroestruturas de argila porosa (PCH) contendo Ti, Si e Zr na temperatura de 40°C.
- Verificar a eficiência na recuperação de xilol usado em análises histológicas/citológicas em anatomia patológica utilizando destilação simples e extração por solvente.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Xilenos e etil-benzeno.

É um grupo de compostos orgânicos voláteis isômeros entre si. São eles o para-xileno, meta-xileno, orto-xileno e o etil-benzeno. A mistura comercial dos quatro compostos é chamada de xilol. Todos apresentam 8 carbonos em sua estrutura, assim como um anel benzênico. Eles são obtidos por meio do refino do petróleo, fazendo parte da fração chamada de BTEX (benzeno, tolueno, etil-benzeno e xilenos). Na **Tabela 1** são apresentadas suas estruturas químicas:

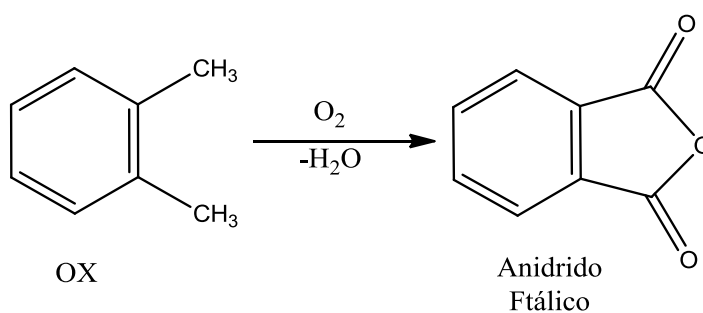
Tabela 1 – Estruturas dos isômeros de xilenos e etil-benzeno.

Compostos	Orto-xileno	Meta-xileno	Para-xileno	Etil-benzeno
Estrutura				

Fonte: Autor (Programa ChemDraw)

Tais compostos petroquímicos possuem alto valor de mercado. O orto-xileno (OX), por meio de reação de oxidação, produz o anidrido ftálico que é matéria prima para produção de corantes e fibras sintéticas (Shreve et al. 1997).

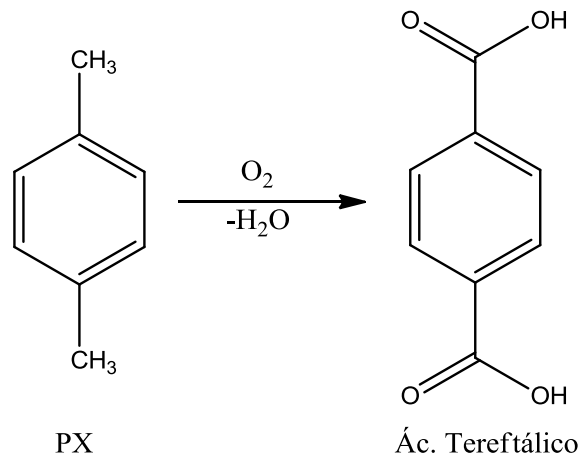
Figura 1 – Reação de obtenção do anidrido ftálico a partir do orto-xileno.



Fonte: Autor (Programa ChemDraw)

O para-xileno (PX), também por meio de reação de oxidação, produz o ácido tereftálico, monômero do polietileno tereftalato (PET), além de ser considerado também uma commodity química (Shreve et al. 1997).

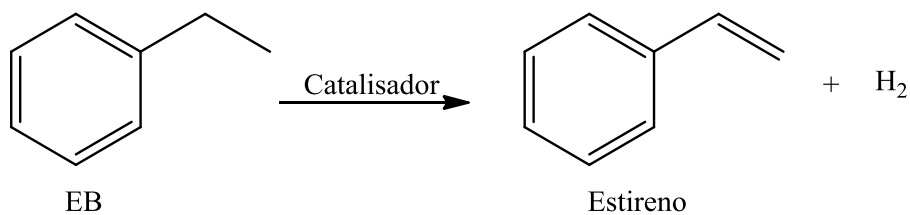
Figura 2 – Reação de obtenção do ácido tereftálico a partir do para-xileno.



Fonte: Autor (Programa ChemDraw)

O etil-benzeno (EB) é precursor do estireno, o monômero do poliestireno, produzido pela desidrogenação do etil-benzeno (Shreve et al. 1997).

Figura 3 – Reação de obtenção do estireno a partir do etil-benzeno.



Fonte: Autor (Programa ChemDraw)

Como técnicas de separação de misturas de xilenos podemos citar a separação por cristalização que se utiliza da diferença entre os pontos de fusão, e a separação por adsorção utilizando-se peneiras moleculares, sendo uma área de interesse em pesquisa e desenvolvimento de novos materiais (Cecilia et al. 2018).

3.2. Adsorção

Adsorção é um processo físico na qual há a adesão de moléculas de um líquido ou gás (adsorbato) na superfície de um sólido (adsorvente), enquanto que o processo inverso é chamado de dessorção, e o meio de adesão se faz pela atuação de forças de Van der Waals, não havendo qualquer alteração na constituição química de ambos os componentes. Há ainda a quimissorção, na qual a adesão do adsorbato se faz por meio de ligações químicas (ligações covalentes) com o adsorvente (Atkins et al. 2006).

Os sólidos adsorventes têm tal capacidade de adsorver moléculas em sua superfície por possuírem poros (ou sítios ativos) que “capturam” o adsorbato. Assim, alta área superficial e grande densidade de poros são características desejáveis em um material poroso, e quanto mais finamente dividido seja esse material maior será seu poder adsorvente (Nascimento et al. 2014).

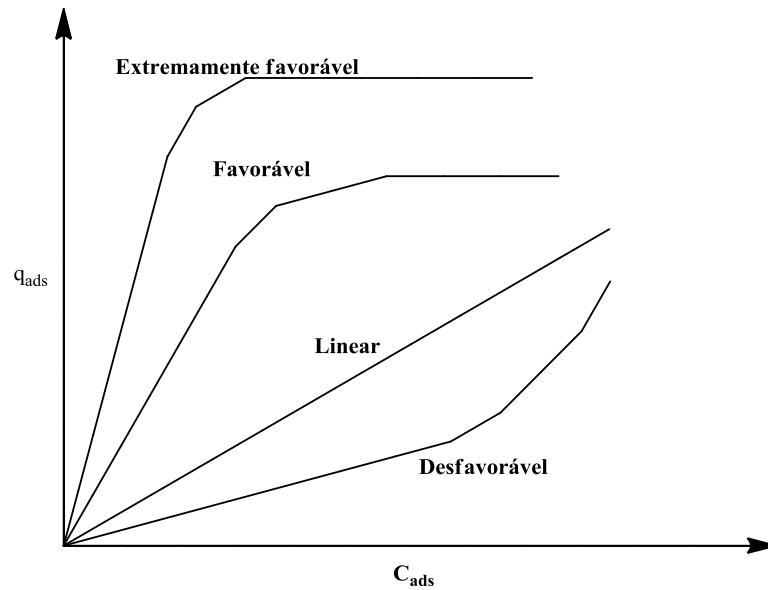
O fenômeno de adsorção está diretamente relacionado com a afinidade do adsorbato com o adsorvente, o número (ou densidade) de poros, a área superficial ativa do adsorvente, a concentração do adsorbato no meio, pressão, temperatura e natureza das espécies (Nascimento et al. 2014).

O momento em que a taxa de adsorção e a taxa de dessorção das moléculas se igualarem o equilíbrio de adsorção é atingido. Todo fenômeno de adsorção tende a atingir tal equilíbrio (Nascimento et al. 2014)

É possível analisar o fenômeno de adsorção por meio de gráficos obtidos em temperatura constante, os quais são chamados de isotermas de adsorção. Tais isotermas possibilitam verificar o comportamento de um determinado fenômeno de adsorção e sua dependência da temperatura e concentração de adsorbato.

Na **Figura 4** são apresentadas as isotermas de adsorção de diferentes mecanismos de seu comportamento:

Figura 4 – Tipos de isotermas de adsorção



Fonte: Autor (Programa ChemDraw) adaptado de Nascimento et al. (2014).

Iniciando com a isoterma extremamente favorável, é possível notar que o adsorvente adsorve grandemente o adsorbato mesmo quando este último se encontra em baixa concentração. Em outras palavras, a quantidade de adsorbato adsorvido por unidade de massa de adsorvente (q_{ads}) é alta mesmo em baixas concentrações de adsorbato (C_{ads}). Após esse pico acentuado, há uma estabilização da curva, referente a saturação dos poros/sítios ativos do adsorvente. A isoterma favorável apresenta o mesmo comportamento da primeira, porém, menos acentuado, ou seja, há menos adsorbato adsorvido por unidade massa de adsorvente em concentrações baixa de adsorbato. A isoterma linear mostra que a quantidade de adsorbato adsorvido por unidade de massa de adsorvente é diretamente proporcional a concentração de adsorbato (um comportamento linear). E por fim, a isoterma desfavorável nos mostra que a quantidade de adsorbato adsorvido por unidade de massa de adsorvente é baixa em concentrações baixas e altas de adsorbato. Há modelos que descrevem seu comportamento. Dentre tais modelos podemos citar o de Langmuir.

3.2.1. Adsorção de Langmuir

O modelo de adsorção de Langmuir é um dos mais utilizados pois com sua aplicação é possível determinar a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (Atkins et al. 2008). O modelo faz algumas considerações. São elas:

- Os poros ou sítios do adsorvente têm energias ou afinidades pelo adsorbato equivalentes;
- A adsorção se processa em monocamada, ou seja, somente há adesão de uma camada uniforme e homogênea de moléculas nos sítios vazios do adsorvente;
- Cada poro/sítio somente adsorve uma única molécula;
- Não há interação entre as moléculas adsorvidas;
- O adsorbato é um gás ideal;
- A adsorção é monocomponente, ou seja, somente um tipo de adsorbato é adsorvido e está presente no meio.

Abaixo temos a equação da Isoterma de Langmuir (Atkins et al. 2008):

$$q_{ads} = \frac{q_{m\acute{a}x} K_L C_{ads}}{1 + K_L C_{ads}} \quad (Eq. 1)$$

K_L é a constante de interação adsorbato/adsorvente e $q_{m\acute{a}x}$ é a quantidade máxima de adsorbato que um determinado adsorvente consegue comportar em todos os seus poros ou sítios ativos. Ambas constantes são chamadas de parâmetros de Langmuir. Tais parâmetros têm valores que dependem das condições de temperatura e pressão na qual o fenômeno ocorre e da natureza do adsorvente e do adsorbato. Em outras palavras, tais parâmetros são determinados experimentalmente. Como forma de facilitar a determinação dos mesmos, há modificações da **Eq. 1** a ponto de assumir um comportamento linear. Um exemplo de uma equação que descreve um comportamento linear se encontra abaixo, a **Eq. 2**:

$$\frac{1}{q_{ads}} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x}} + \frac{1}{q_{m\acute{a}x} K_L C_{ads}} \quad (Eq. 2)$$

Plotando-se um gráfico de $1/q_{ads} \times 1/C_{ads}$ é possível se determinar os parâmetros de Langmuir.

Contudo, se tratando de um modelo na qual há a consideração de que somente há somente um tipo de adsorbato no sistema (monocomponente), este não pode ser usado para sistemas onde se há dois (binário) ou mais (multicomponente) adsorbatos em contato com o adsorvente.

3.3. Adsorção de compostos aromáticos voláteis em peneiras moleculares.

A separação dos xilenos é de interesse, visto que tais compostos têm valor comercial agregado. A cristalização fracionada é uma alternativa para a separação de tais compostos, uma vez que seus pontos de fusão são muito distintos.

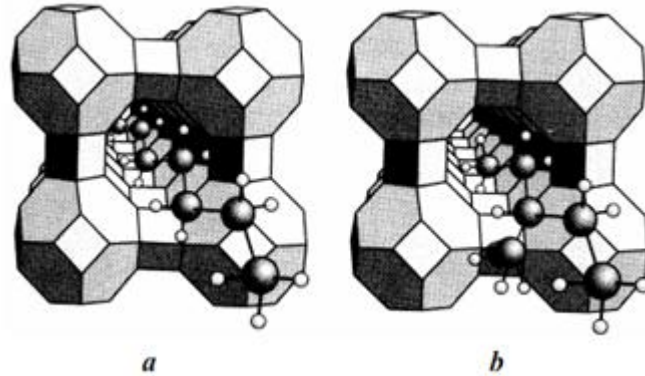
Na **Tabela 2** abaixo se encontram os valores dos pontos de fusão e ebulição dos isômeros de xilenos.

Tabela 2 – Pontos de fusão e ebulição dos isômeros de xileno e etil-benzeno.

Isômeros	Ponto de Fusão (°C)	Ponto de Ebulição (°C)
Etil-benzeno	-95	136
Para-xileno	13	144
Meta-xileno	-48	139
Orto-xileno	-24	138

A separação por adsorção em peneiras moleculares e materiais porosos é uma técnica que vem apresentando interesse na pesquisa e desenvolvimento de novos materiais porosos adsorventes e seletivos.

Figura 5 – Ilustração do peneiramento molecular. (a) Moléculas cujo formato se adequam aos poros são adsorvidas e fluem para o interior do poro. (b) Moléculas cujo formato não se adequam são barradas, havendo impedimento estérico.

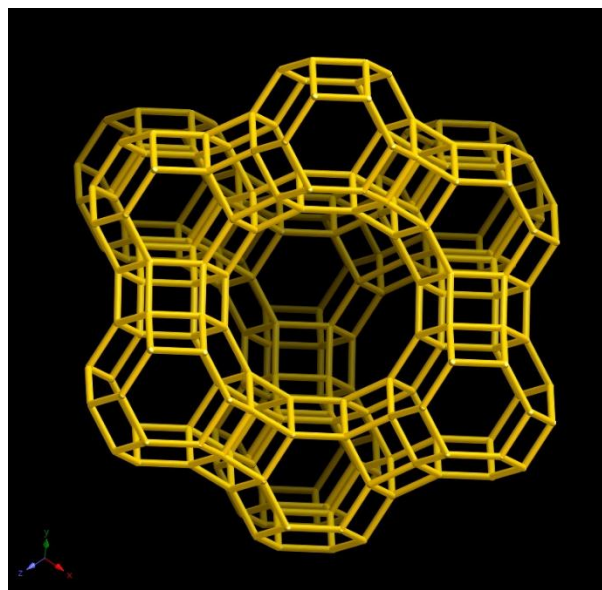


Fonte: SILVA, 2012

3.3.1 Zeólitas

Zeólitas são um grupo de minerais de alta densidade de microporos, vindos de origem natural ou sintética. São aluminossilicatos hidratados com larga aplicação em adsorção de compostos, em geral orgânicos insaturados, e cuja pesquisa é extensa. São os materiais mais utilizados em tal processo de separação por terem alto poder de adsorção seletiva, como por exemplo, a zeólita β seletiva ao para-xileno (Luna, 2012) e a zeólita Y também ao para-xileno (Broughton et al., 1970).

Figura 6 – Estrutura da zeólita Y.



Fonte: Database of Zeolite Structures – IZA-SC, 2018.

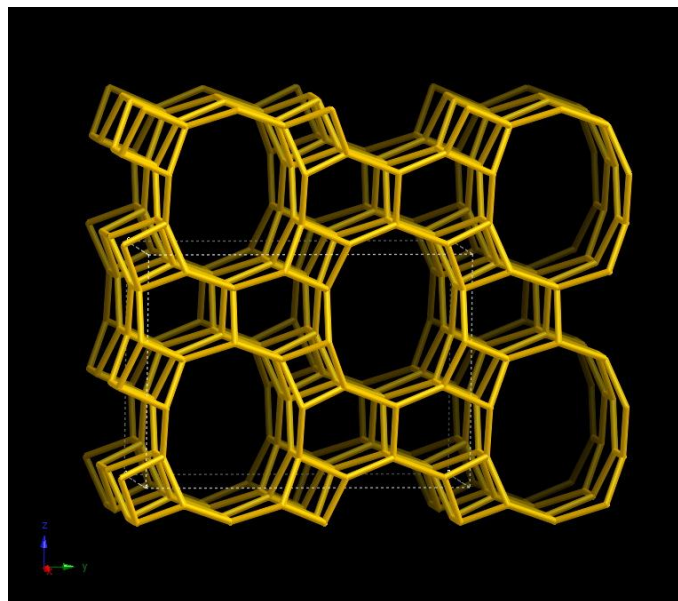
A seletividade das zeólitas por determinados compostos orgânicos voláteis, dentre outras moléculas, se deve principalmente a forma e tamanho de seus poros. Em outras palavras, moléculas cujo tamanho e formato são compatíveis com os poros são adsorvidas, enquanto que aquelas cujas tais características não são compatíveis não adsorvem, havendo, portanto, um peneiramento molecular.

3.3.2. Silicoaluminofosfato (SAPO)

Os SAPO's são um grupo de compostos originários da adição de Si em aluminofosfatos. Havendo 13 diferentes estruturas tridimensionais de SAPO's, usa-se a denominação SAPO- n , onde n se refere a identificação de cada estrutura. Os SAPO's contêm alguns tipos de zeólitas em seu grupo.

Lima Júnior (2015) investigou a seletividade do adsorvente SAPO-11 em misturas binárias equimolares de orto-xileno e para-xileno em diferentes temperaturas, obtendo-se como resultado uma seletividade do SAPO-11 ao orto-xileno e em sistemas de multicomponente (orto, meta e para) com seletividades do adsorvente ao orto-xileno.

Figura 7 – Estrutura do SAPO-11.



Fonte: *Database of Zeolite Structures* – IZA-SC, 2018.

3.3.3. Heteroestruturas de Argila Porosas (sigla em inglês, *PCH*)

A necessidade por materiais que atuem como peneiras moleculares que tenha seletividade para diferentes tipos de adsorbatos daqueles já adsorvidos por zeólitas, sílicas e silicoaluminofosfastos resultou na pesquisa e desenvolvimento de materiais baseados em argilas chamados de Heteroestruturas de Argilas Porosas, cuja sigla em inglês é *PCH*.

As *PCH's* são novos materiais com ótimas características como alta área de superfície ($400-900\text{m}^2/\text{g}$) e uma combinação de meso, micro e macroporos, alto poder de adsorção e alta razão de transferência de massa (adsorção/dessorção) (Pinnavaia et. al., 1998). Com isso, vem crescendo estudos sobre a sintetização de argilas sintéticas com a incorporação de diferentes cátions metálicos na utilização em processos de adsorção de compostos orgânicos voláteis e em catálise. Em geral, argilas com sílica (ou silicatos) são as mais comuns, porém, há a adição de cátions metálicos tais como Zr, Ti, Ca e W como forma de se aprimorar ou modificar suas características físicas como tamanho e formato de poros e até mesmo seletividade. Ou mesmo promover reações químicas de quimissorção como forma catalítica de reações de síntese de ésteres com a incorporação de Zr e W (Saboya et. al., 2016).

Estudos demonstram que *PCH's* apresentam capacidades de separação de misturas de hidrocarbonetos (Pinto et al., 2012, Pinto e Pires, 2012, Pires et al., 2008). Assim como na seletividade de compostos orgânicos voláteis (Qu et al., 2009). Como catalisadores em reações de redução de NO (Chmielarz et al., 2011) e oxidação de CO (Cecilia et al., 2015).

Quanto a origem de tais argilas, podem ser sintéticas ou naturais. Em geral, sua composição é uma mistura de outras argilas que recebe o nome de bentonita. A bentonita, por sua vez, tem como componente majoritário (cerca de 80%) um mineral chamado montmorillonita, sendo este um silicato de Al, Mg e Ca ou Na hidratado cuja fórmula empírica é $(\text{Na}, \text{Ca})_{0,3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$. Tal mineral passa a ser a matéria prima na síntese de *PCH's* que, por sua vez, podem sofrer modificações com a incorporação de outros cátions metálicos ou óxidos.

Incorporações de Zr adicionaram um caráter ácido as *PCH's*, um poder catalítico em reações e alta resistência térmica (Cecilia et al., 2013). O mesmo ocorreu com a incorporação de Ti (Chmielarz et al., 2009) e Al (Zhou et al., 2004).

Quanto a sua capacidade de separação de compostos orgânicos voláteis por adsorção, estudos apontam que argilas formadas por montmorillonita com incorporação de Zr na forma de óxidos de zircônio resultaram em materiais com ótimos valores de seletividade, além de incrementar um maior caráter ácido que acarreta interações diferentes com moléculas aromáticas com relativa basicidade, conferindo, por sua vez, uma melhor interação com determinadas moléculas, propiciando uma maior seletividade. (Pinto e Pires, 2012).

Pinto e Pires (2012) investigaram a seletividade de *PCH's* com Zr com relação a compostos aromáticos voláteis na forma de misturas binárias em temperaturas de 100°C a 180°C, e os resultados indicaram altos valores de seletividade tolueno/benzeno, para-xileno/benzeno e benzeno/n-hexano que se mostraram mais favoráveis do que outros adsorventes inorgânicos tais como as zeólitas.

3.4. Cromatografia

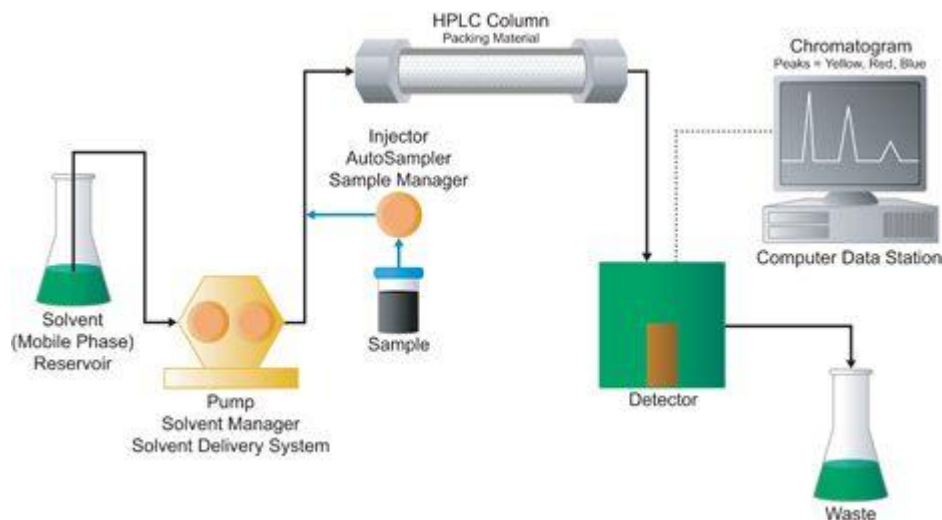
A cromatografia é uma técnica de separação, identificação e quantificação de compostos presentes em uma mistura (Skoog et al. 2006). Tal separação se baseia na afinidade química que os componentes da mistura têm com a fase estacionária da coluna cromatográfica. Aqueles compostos cujas interações químicas com a fase estacionária (resina ou sólida) são mais fortes que os demais ficam retidos na coluna (tempo de retenção) por mais tempo, enquanto que aqueles cujas interações são mais fracas têm um menor tempo de retenção. Todos os componentes são “arrastados” por uma fase móvel (líquida ou gasosa) que flui através da coluna. Cada componente apresentará, de acordo com as condições de análise do método adotado, diferentes valores de tempo de retenção na coluna, de forma que será possível a separação de cada componente da mistura, uma vez que serão “expelidos” da coluna separadamente (Skoog et al. 2006).

Pode-se identificar a natureza dos componentes com o uso de um aparelho de caráter qualitativo associado ao cromatógrafo como um Espectrômetro de Massa associado ao cromatógrafo ou quantificar por meio de espectrometria UV-Vis (Skoog et al. 2006).

Para cada tipo de analito há um detector específico associado ao cromatógrafo que tem como função identificar a presença de tal analito na amostra analisada. Para compostos orgânicos em geral, o detector de ionização de chama, ou simplesmente FID (*Flame Ionization Detector*) é o mais recomendado, uma vez que é capaz de constatar a presença de compostos orgânicos em concentrações extremamente baixas (Skoog et al. 2006).

Abaixo um esquema da estrutura de um cromatógrafo associado ao um detector.

Figura 8 – Esquema de funcionamento de Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (CLAE). Em inglês, *HPLC*.



Fonte: Waters. The Science of What's Possible.

3.4.1. Cromatografia em *Headspace*

A cromatografia em *headspace* se utiliza de uma amostragem diferente da líquida. Nessa técnica (*headspace*) a amostra analisada se encontra na fase gasosa, desde o momento de amostragem até sua passagem pela coluna, sendo a fase

estacionária uma resina presente nas paredes internas da coluna e a fase móvel um gás inerte. O aparelho utilizado também é diferente, se tratando de um cromatógrafo gasoso. (Skoog et al. 2006).

Na análise de xilenos em experimentos envolvendo adsorção dos mesmos em adsorventes sólidos, sendo o adsorbato um composto volátil, se faz uso da amostragem em *headspace*. Aqui, após atingir o equilíbrio termodinâmico do sistema relacionado ao equilíbrio de adsorção, é feita uma amostragem da fase vapor das células utilizadas no experimento, de forma a se analisar a concentração de cada componente volátil presente e correlacionar com a fração que foi adsorvida pelo adsorvente (Torres et al. 2001).

O sistema é composto pela fase gasosa, enquanto que a forma líquida representa uma fração desprezível, e a fração presa nos poros é dita estar adsorvida. Portanto, no estudo de adsorção seletiva de isômeros de xilenos (e compostos orgânicos voláteis em geral) o adsorbato é tratado como um gás, e em estudos executados nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP), tal gás é considerado como ideal (Torres et al. 2001).

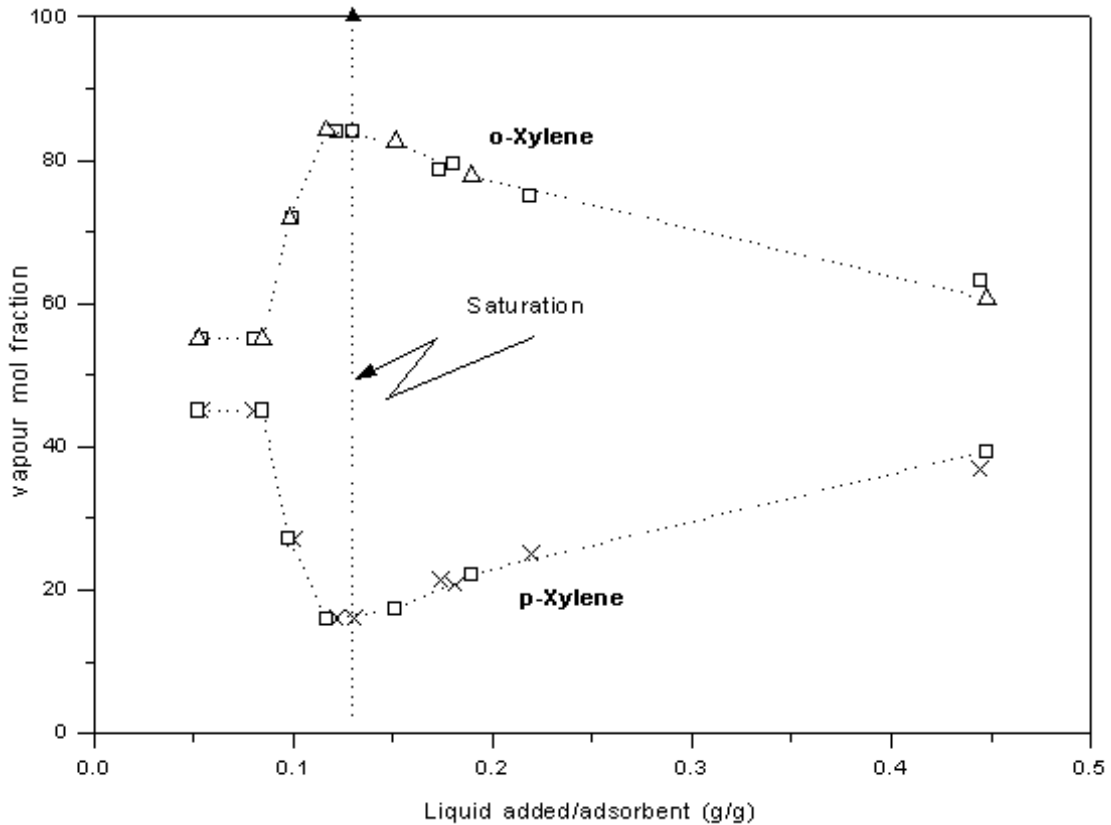
3.4.2. Análise de seletividade de adsorção de peneiras moleculares utilizando a cromatografia com amostragem *headspace*.

Torres et al. (2001) propôs a utilização da cromatografia com amostragem em *headspace* no estudo da seletividade de peneiras moleculares em sistemas multicomponente. Para tal, a determinação da seletividade de adsorção em fase líquida depende diretamente das relações entre as frações molares da fase adsorvida, líquida e vapor do sistema. Com a adição gradual do adsorbato líquido ao adsorvente, até o momento da saturação dos poros deste, a composição da fase adsorvida será essencialmente igual à composição do líquido adicionado. Uma vez ultrapassado o ponto de saturação, a composição da fase vapor (em termos de pressão parcial) será controlada pelo seu equilíbrio com a fase líquida não adsorvida. A fração molar da fase vapor de cada componente do adsorbato é um reflexo direto da seletividade de adsorção do adsorvente.

Segundo Ruthven e Goddard (1986), o ponto no qual ocorre a saturação dos poros do adsorvente é também o mesmo no qual se determina a seletividade de adsorção a um determinado adsorbato pelo adsorvente. Torres et al. (2001) demonstrou tal afirmação ao se trabalhar com zeólita BaY na adsorção de misturas de orto-xileno e para-xileno variando-se a razão mássica adsorbato/adsorvente (g/g).

O momento onde ocorre a saturação do adsorvente, e sua consequente determinação da seletividade a um determinado adsorbato, é evidenciado no ponto onde há a maior diferença entre os valores de fração molar da fase vapor entre dois adsorbatos em mistura, como foi mostrado por Torres et al. (2001) na **Figura 9**:

Figura 9 – Medições da fração molar da fase vapor em *headspace* de mistura de para-xileno e orto-xileno em contato com zeólita BaY.



Fonte: A. E. B. Torres et al. (2001).

3.5. Xilol utilizado em técnicas de análises histológicas.

O xilol puro é considerado um solvente orgânico de caráter nocivo a saúde humana. Estudos apontam que a exposição prolongada sem o uso adequado de EPI's (luvas e máscaras respiratórias para vapores orgânicos) pode acarretar em sintomas como irritação na garganta, nariz e olhos, dificuldade de respiração, dores de cabeça, náuseas, vômitos, gastrite dentre outros sintomas (Costa et al, 2007). Considerando o xilol associado a fluidos biológicos provenientes de análises clínicas e patológicas, temos perigo químico e biológico associados, acarretando num maior dano a saúde humana e ao meio ambiente.

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1. Estudo de adsorção de isômeros de xileno em peneiras moleculares

4.1.1. Materiais e instrumentação

- **Adsorventes**
 - PCH – Si;
 - PCH - Zr;
 - PCH - Ti.

- **Adsorbatos**
 - Orto-xileno Sigma-Aldrich;
 - Para-xileno Sigma-Aldrich;
 - Meta-xileno Sigma-Aldrich;
 - Etil-benzeno Sigma-Aldrich.

O cromatógrafo utilizado foi o modelo 450-GC Varian com coluna DB-Wax de comprimento de 60m e diâmetro de 0,32mm com sistema *headspace* Varian composto por uma incubadora/agitadora, um hack para vials de amostragem, um amostrador automático com seringa *headspace* com sistema de aquecimento e um detector FID. As análises foram feitas no laboratório do Núcleo de Pesquisa em Lubrificantes Prof. Ícaro de Sousa Moreira (NPL) – Campus do Pici, Universidade Federal do Ceará.

Na **Figura 11** é mostrado o cromatógrafo utilizado juntamente com o sistema de amostragem *headspace*.

Para injeção dos volumes de adsorbato foi utilizada uma seringa *Hamilton* com capacidade de 10 μ L.

Figura 10 – Seringa *Hamilton* com capacidade de 10 μ L.



Fonte: Autor.

Figura 11 – Cromatógrafo gasoso com sistema de amostragem *headspace*.



Fonte: Autor

Para o preparo prévio dos adsorventes, foi utilizada uma mufla de aquecimento.

Foram utilizados 6 vials para amostragem em *headspace* com capacidade de 20mL, cada. Tais vials são mostrados na **Figura 13** do tópico Procedimento Experimentais.

4.1.2. Procedimento Experimental

Os adsorbatos foram analisados separadamente no cromatógrafo utilizando-se de uma seringa para amostragem líquida com o objetivo de se analisar a pureza de acordo com as condições e parâmetros utilizados no método descrito na **Tabela 4** e **Tabela 5**.

Tabela 3 – Pureza e densidade dos isômeros de xilenos e etil-benzeno.

Isômero	Pureza (%)	Densidade (g/mL)
Para-xileno	99,6	0,861
Meta-xileno	99,7	0,868
Orto-xileno	99,4	0,879
Etil-benzeno	99,7	0,867

Analisou-se a mistura de todos os adsorbatos com o intuito de se verificar o tempo de retenção de cada um deles em mistura, mostrados na **Figura 12**, nas mesmas condições apresentadas nas **Tabelas 4** e **5** abaixo:

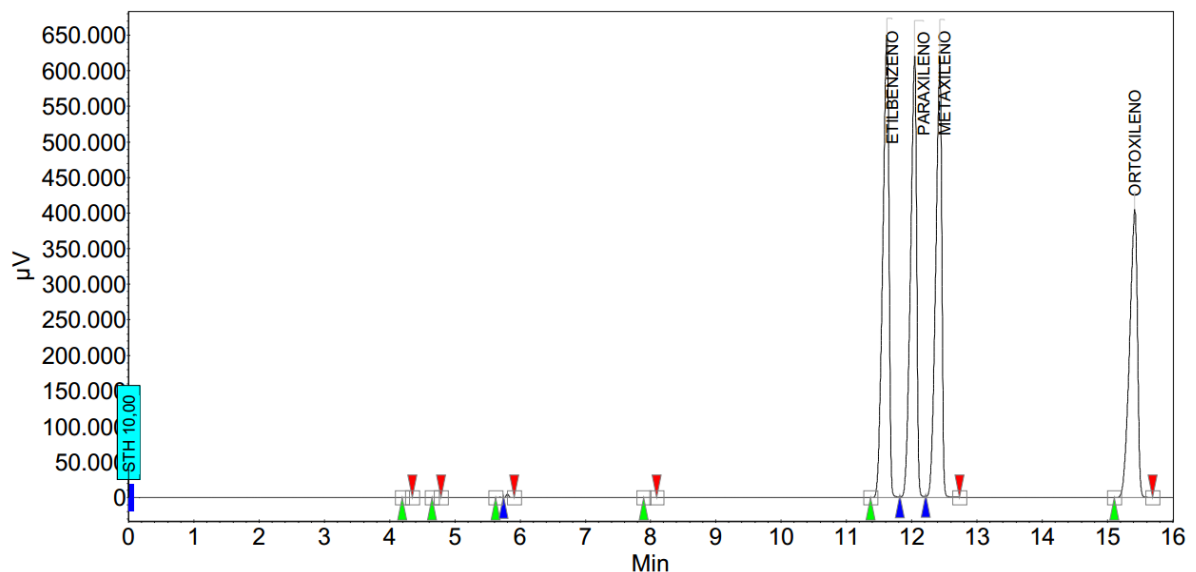
Tabela 4 – Condições cromatográficas.

Parâmetros do Método (Cromatógrafo)	
Coluna Cromatográfica	DB-Wax– 60m – 0,32mm- 0,25µL
Gás de Arraste	Nitrogênio
Vazão da Coluna	2mL/min
Razão Split	10
Temperatura do Injetor	160°C
Temperatura do Forno da Coluna	60°C (Isotérmica)
Tempo de Estabilização	1min
Temperatura do Detector FID	250°C
Tempo de Análise	16min
Vazão de Nitrogênio no Detector	30mL/min
Vazão de Ar Sintético no Detector	300mL/min
Vazão de Hidrogênio no Detector	30mL/min

Tabela 5 – Parâmetros do Amostrador Automático

Parâmetros do Método (Amostrador Automático)	
Temperatura da Incubadora/Agitadora	40°C
Velocidade de Agitação da Incubadora/Agitadora	250rpm
Tempo de Agitação da Incubadora/Agitadora	5s (com intervalo de 60s em cada agitação)
Tempo de Equilíbrio da Incubadora/Agitadora	30min
Temperatura da Seringa	50°C
Volume de Injeção	200µL
Tempo de Injeção	0,5s
Tempo de Amostragem	2s

Figura 12 – Cromatograma da mistura dos isômeros de xilenos evidenciando seus tempos de retenção na coluna.



Quanto ao preparo das amostras de PCH-Si, PCH-Ti e PCH-Zr, foram feitos ensaios de aquecimento de cada amostra para se garantir a eliminação de umidade das mesmas.

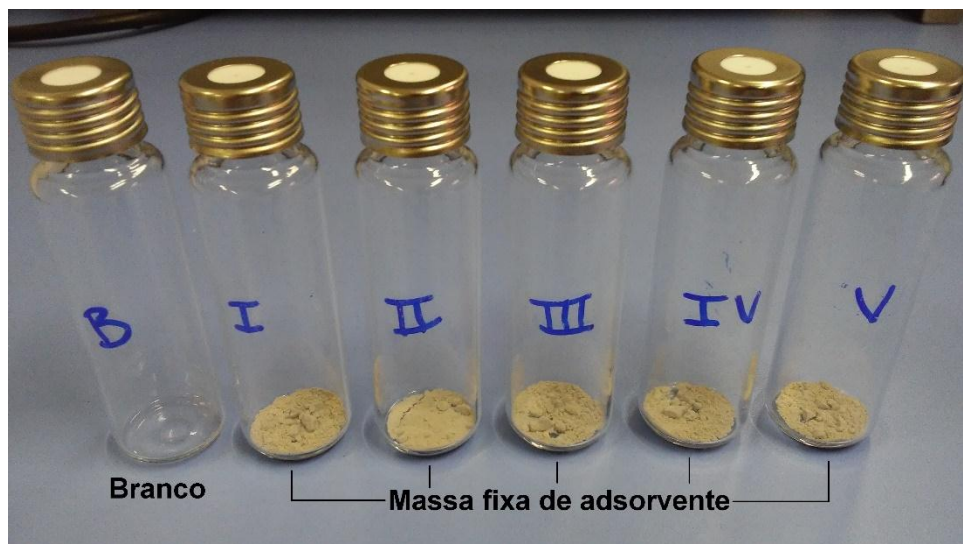
Pesou-se aproximadamente 0,30g de adsorvente em um cadinho e aqueceu-se tal massa em mufla de aquecimento por 30min a 120°C. Verificou-se que, por

meio de análise gravimétrica que tal temperatura e tempo foi o suficiente para que toda a umidade fosse eliminada, garantindo, assim, a utilização das mesmas nos ensaios.

Quanto ao procedimento de preparo dos vials de análise de adsorção em *headspace*, os seguintes valores de razão mássica adsorbato/adsorvente (g/g) foram preparados: 0,05; 0,075; 0,1; 0,15 e 0,20. Tais valores de razão adsorbato/adsorvente (g/g) foram calculados se fixando o valor de massa do adsorvente em 0,05g e variando-se os valores de massa de adsorbato, resultando numa mistura equimolar de xilenos.

Foram, portanto, utilizados 5 frascos para análise em *headspace* de 20ml cada, um para cada razão mássica adsorbato/adsorvente (g/g). Em cada frasco se pesou aproximadamente 0,05g de adsorvente (PCH). Um frasco extra igual aos demais foi utilizado contendo somente a mistura equimolar dos isômeros para se avaliar o equilíbrio líquido-vapor na temperatura do experimento, sendo este o branco.

Figura 13 – Frascos de análise *headspace* utilizados. Todos contendo mistura equimolar de OX, PX, MX e EB.



Fonte: Autor.

Estando os adsorbatos na forma líquida, se converteu os valores de massa para valores de volume utilizando-se de seus valores de densidade e pureza de cada componente para tal conversão, de acordo com a **Eq.3**.

$$V = \frac{m}{dP} 100\% \quad (\text{Eq. 3})$$

Sendo m a massa de adsorbato para cada razão mássica, d a densidade de cada adsorbato e P a pureza, cujos valores estão mostrados na **Tabela 3**.

Trabalhou-se com um sistema multicomponente equimolar, ou seja, cada frasco continha os quatro isômeros de xilenos em quantidade igual em mols.

Abaixo, na **Tabela 6**, é apresentado o esquema que foi utilizado no preparo do contato do adsorvente com o adsorbato nos frascos *headspace* com os dados de volumes de cada isômero (OX, PX, MX e EB) referentes a cada razão mássica. Cada frasco foi numerado, identificados pelos números romanos **I, II, III, IV e V**.

Tabela 6 – Volumes de adsorbato, V_{ads} (μL) X Razão mássica líquido/adsorvente (g/g).

	I	II	III	IV	V
Razão mássica	0,05	0,075	0,1	0,15	0,2
Volume adsorbato					
V_{OX} (μL)	0,7	1,1	1,4	2,2	2,9
V_{PX} (μL)	0,7	1,1	1,4	2,2	2,9
V_{MX} (μL)	0,7	1,1	1,4	2,2	2,9
V_{EB} (μL)	0,7	1,1	1,4	2,2	2,9

Tal procedimento foi feito para cada uma das três amostras de argila, utilizando uma seringa *Hamilton* de precisão com capacidade de 10 μL para a adição de cada volume de cada adsorbato, V_{ads} . A análise da fase vapor dos frascos no cromatógrafo foi feita de acordo com os parâmetros indicados nas tabelas **4 e 5**.

4.1.2.1. Preparo de Curvas de Calibração

- **Reagentes**
 - Orto-xileno Sigma-Aldrich;
 - Para-xileno Sigma-Aldrich;
 - Meta-xileno Sigma-Aldrich;
 - Etil-benzeno Sigma-Aldrich;
 - Octano Sigma-Aldrich.

- **Vidrarias**
 - Balões volumétricos de 10mL.

Após a análise de todas as amostras, foi necessário usar curvas de calibração com o intuito de se determinar a composição da fase vapor por meio dos dados obtidos de *headspace*. As curvas foram feitas com os isômeros diluídos em octano, de forma que os seus valores de concentração nas soluções resultassem em áreas de pico que abrangessem os valores das áreas de pico das amostras. Foram utilizados 5 balões volumétricos de 10mL, resultando em 5 pontos de curva, além de um branco.

As concentrações de todas as soluções foram expressas em termos de volume de isômero por volume total de solução. Tais valores são expressos na tabela abaixo.

Tabela 7 – Valores de concentração das soluções padrão em v/v.

Solução Padrão	Concentração (v/v)
Padrão 1	0,45
Padrão 2	0,35
Padrão 3	0,25
Padrão 4	0,15
Padrão 5	0,05

Esses valores de concentração foram posteriormente convertidos para mol/mL.

Cada curva de calibração foi composta somente de uma solução individual de isômero, pois cada um apresenta uma resposta única no cromatógrafo, obtendo-se somente uma curva para cada isômero. A análise foi feita também se utilizando a amostragem em headspace, pois, partiu-se do princípio de que, se tratando de gases em temperatura e pressão baixos e, portanto, gases ideais, a concentração dos isômeros na fase vapor é aproximadamente igual a sua concentração nas soluções preparadas, depois de atingido o equilíbrio termodinâmico que foi garantido por meio do processo de incubação presente no aparelho de *headspace*. Seguiram-se os mesmos parâmetros do método usado na análise das amostras para a obtenção das curvas.

A seguir, se encontram tais curvas de calibração de cada isômero com os respectivos valores de coeficiente de correlação.

Figura 14 – Curva de calibração do orto-xileno.

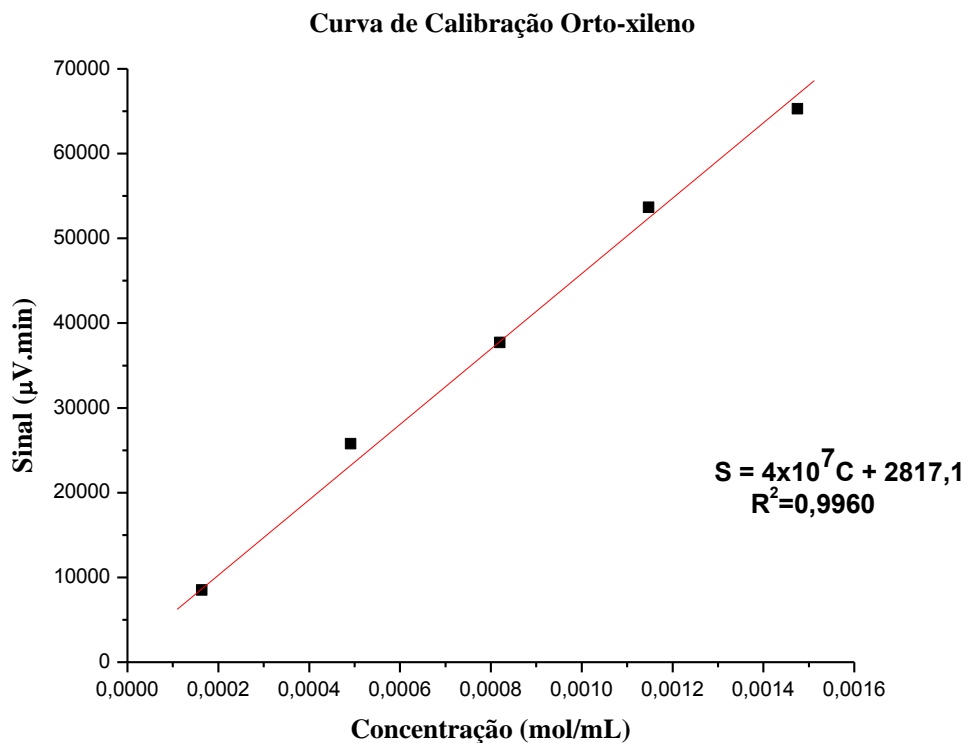


Figura 15 – Curva de calibração do etil-benzeno.

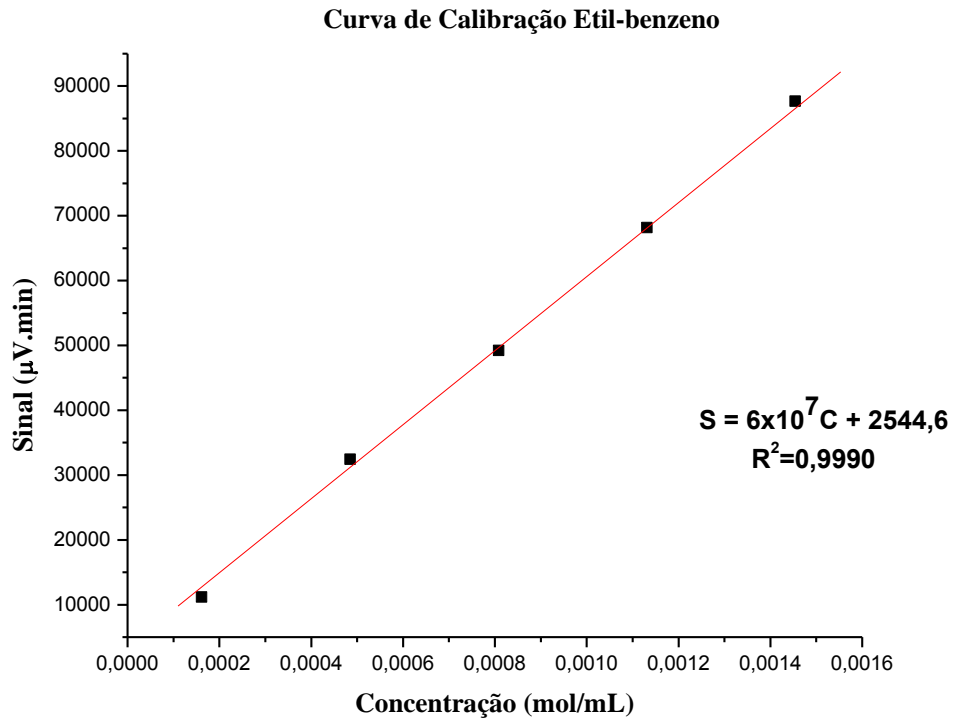


Figura 16 – Curva de calibração do para-xileno.

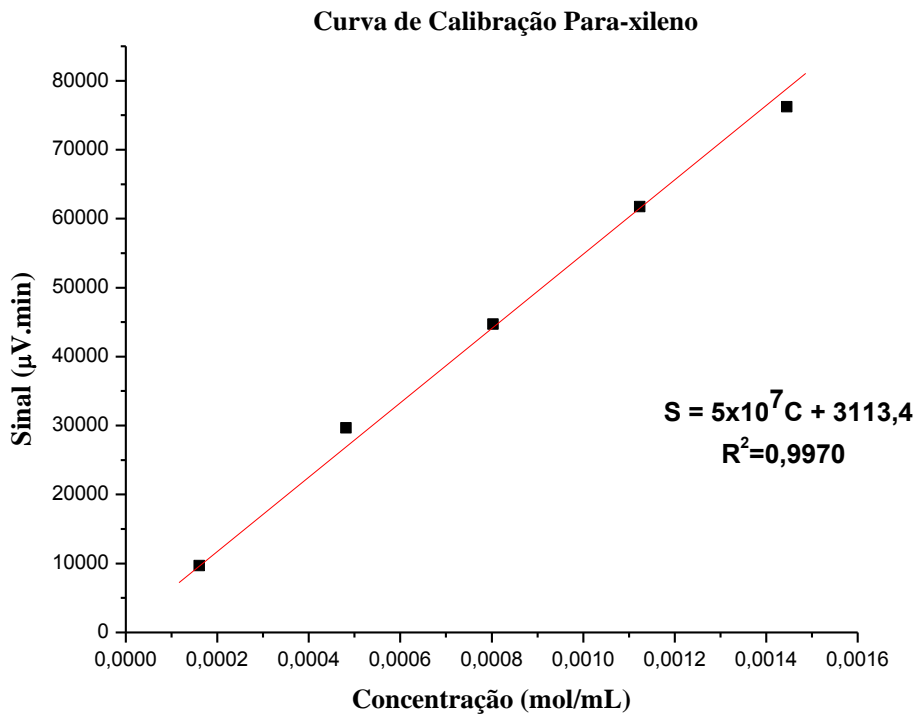
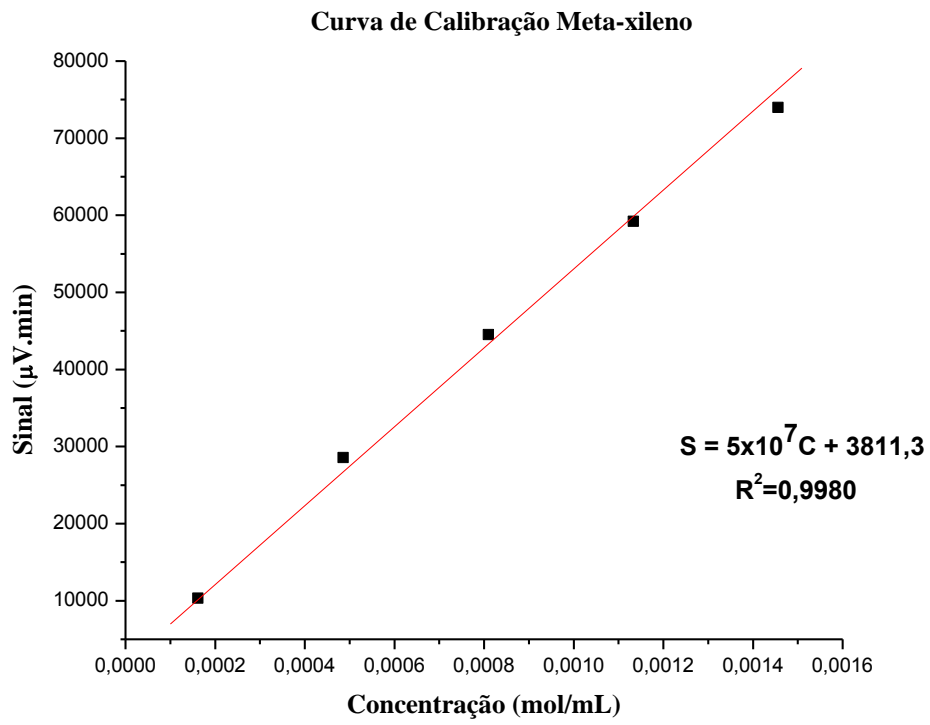


Figura 17 – Curva de calibração do meta-xileno.

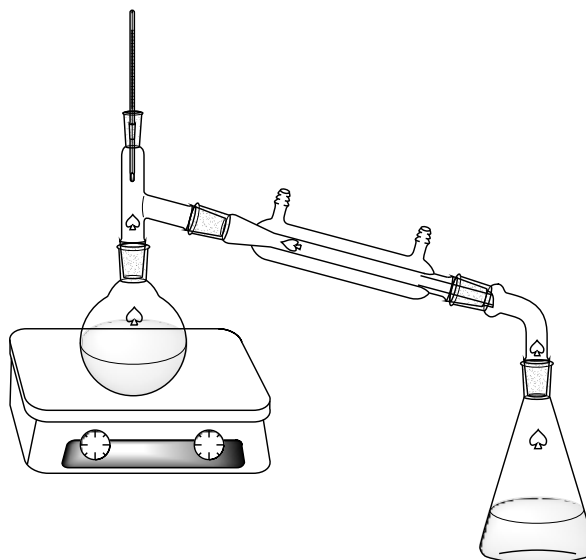
4.2. Estudo de recuperação de xilol usado em análises de anatomia patológica.

4.2.1. Materiais e instrumentação

- Xilol usado fornecido pelo Laboratório de Anatomia Patológica do Hospital Universitário Walter Cantídio – UFC;
- Água deionizada;
- Sistema de destilação simples;
 - Destilador, balão de fundo redondo 500mL, adaptadores, erlenmeyer 250ml, manta aquecedora, termômetro de mercúrio.
- Funil de separação;
- Bécker 300mL;
- Cromatógrafo gasoso 450-GC Varian.

Para a destilação do mesmo foi utilizado um sistema comum de destilação de escala laboratorial composto por manta aquecedora, termômetro de mercúrio, balão de fundo redondo de 500mL, condensador, erlenmeyer de 250mL e adaptadores para a montagem do sistema de destilação, além de becker de 300mL para medição de volumes de amostra. O sistema de destilação é ilustrado na **Figura 18** abaixo:

Figura 18 – Sistema de destilação simples.



Fonte: Autor (Programa ChemDraw)

Para a extração com solvente da fração de etanol foi utilizado um funil separador de 500mL. Para a pesagem de erlenmeyer, becker, balão de fundo redondo e todas as frações separadas foi utilizada uma balança analítica.

Para a análise da concentração em porcentagem do destilado e das frações obtidas na extração com solvente foi utilizado um cromatógrafo modelo 450-GC Varian com coluna DB-Wax de comprimento de 60m e diâmetro de 0,32mm e detector FID, um hack onde são colocadas as células de amostragem, e um amostrador automático com seringa de amostragem líquida com capacidade de 10 μ L. A análise foi feita com amostragem líquida e seguindo o método descrito nas **Tabelas 4 e 5.**

4.2.2. Procedimento Experimental

4.2.2.1. Destilação simples

Pesou-se e anotou-se a massa de todas as vidrarias nas quais se armazenariam a amostra, o destilado e o resíduo do destilado. Essas vidrarias foram becker de 300mL, erlenmeyer de 250mL e o balão de fundo redondo de 500mL.

Mediu-se 250mL do xilol usando o becker de 300ml, pesando-se em seguida. Tal volume foi transferido para o balão de fundo redondo para dar início ao processo de destilação.

Utilizou-se uma manta aquecedora. A temperatura foi monitorada utilizando um termômetro de mercúrio acoplado ao sistema de destilação.

Trabalhou-se com uma faixa de temperatura em torno de 150°C a 200°C, somente com o objetivo de se obter o destilado livre das impurezas não voláteis, tais como a parafina e impurezas biológicas.

Ao final, destilado e resíduo foram pesados.

A concentração de etanol e xilol presente no destilado foi analisada em termos de porcentagem por meio de cromatografia gasosa com amostragem líquida.

4.2.2.2. Extração com solvente

O destilado foi submetido a extração com solvente utilizando-se um funil separador de 500mL. O solvente separador utilizado foi água deionizada para a extração do etanol associado ao xilol no destilado. Utilizou-se um volume de água deionizada aproximadamente igual ao volume de destilado obtido. Tal volume de água deionizada foi pesado.

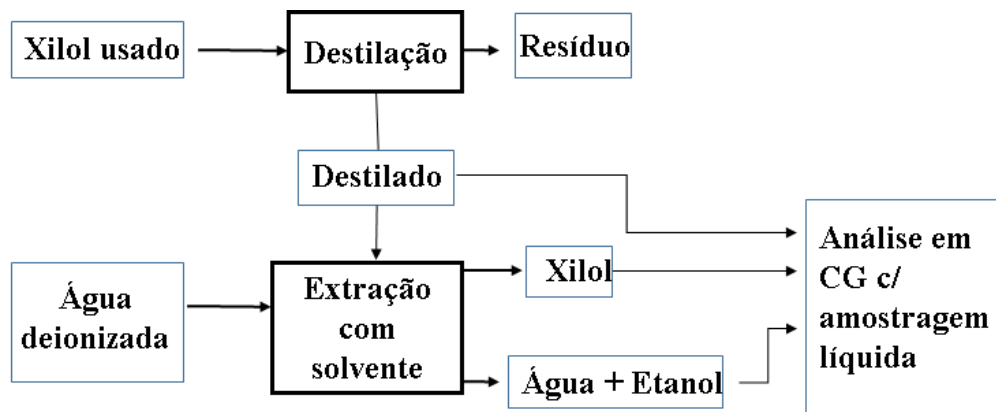
Adicionaram-se, então, destilado e água deionizada ao funil separador, garantindo um contato eficiente entre as duas fases. A mistura, então, foi deixada em repouso por aproximadamente 24h.

Após, separou-se as duas fases formadas, sendo a fase inferior composta por água e etanol e fase superior composta por xilol.

As duas fases foram analisadas por meio de cromatografia gasosa com amostragem líquida.

Abaixo é ilustrado o procedimento de purificação do xilol.

Figura 19 – Fluxograma de purificação do xilol.

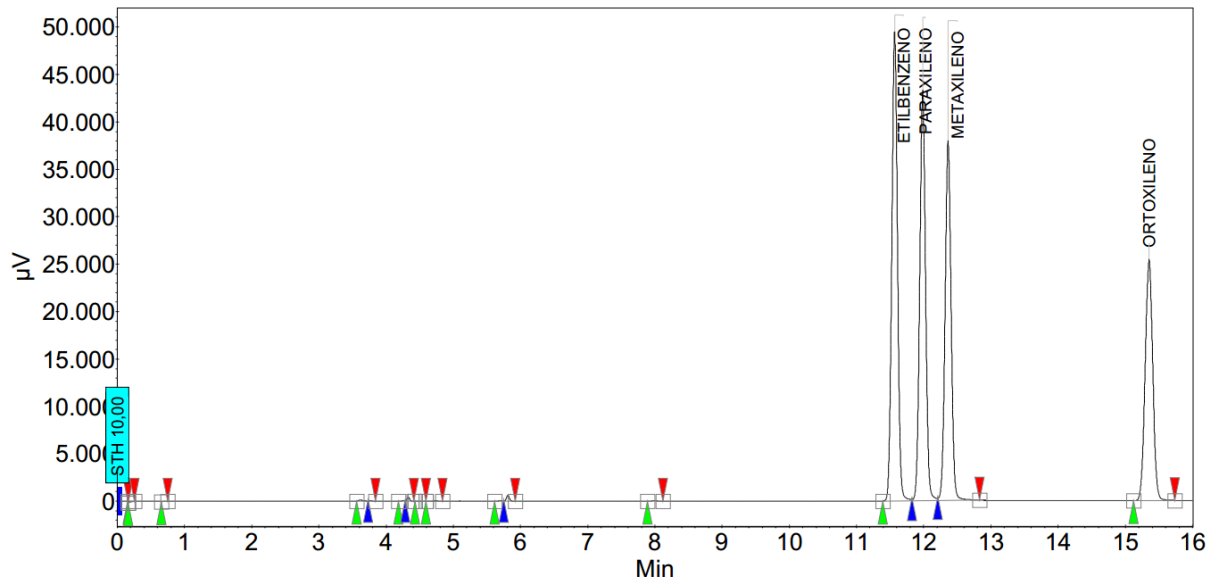


5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Estudo de adsorção de isômeros de xilenos em peneiras moleculares.

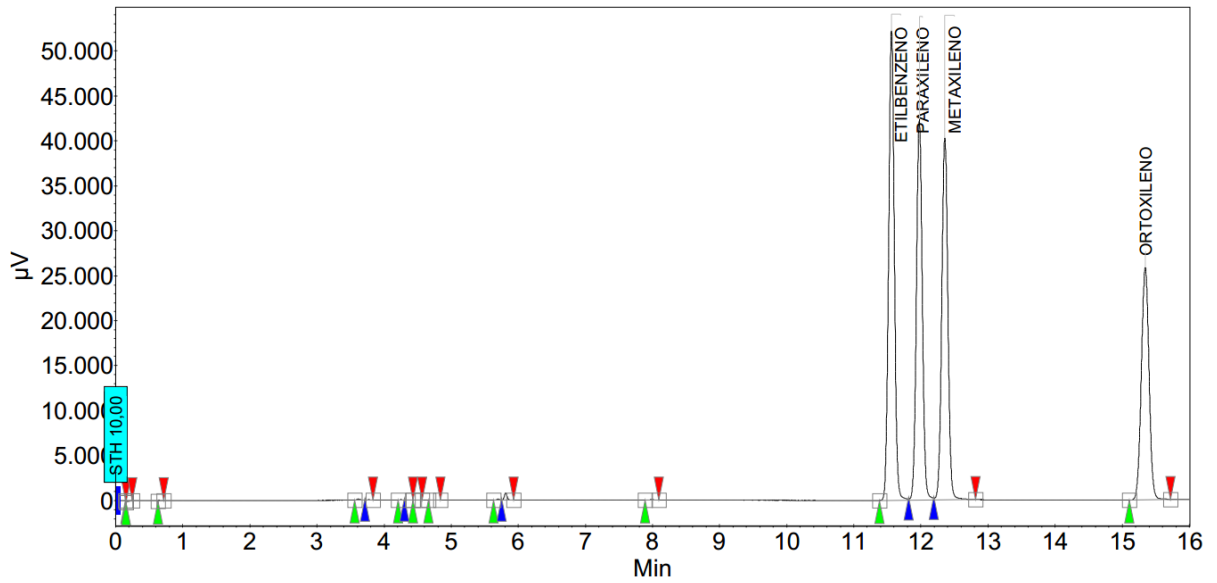
Abaixo, na **Figura 20 a 22**, apresentam-se os cromatogramas dos pontos de saturação obtidos de cada adsorvente:

Figura 20 – Cromatograma do sistema PCH-Zr em mistura equimolar de OX, PX, MX e EB em $T=40^{\circ}\text{C}$ na razão mássica líquido/adsorvente 0,05.



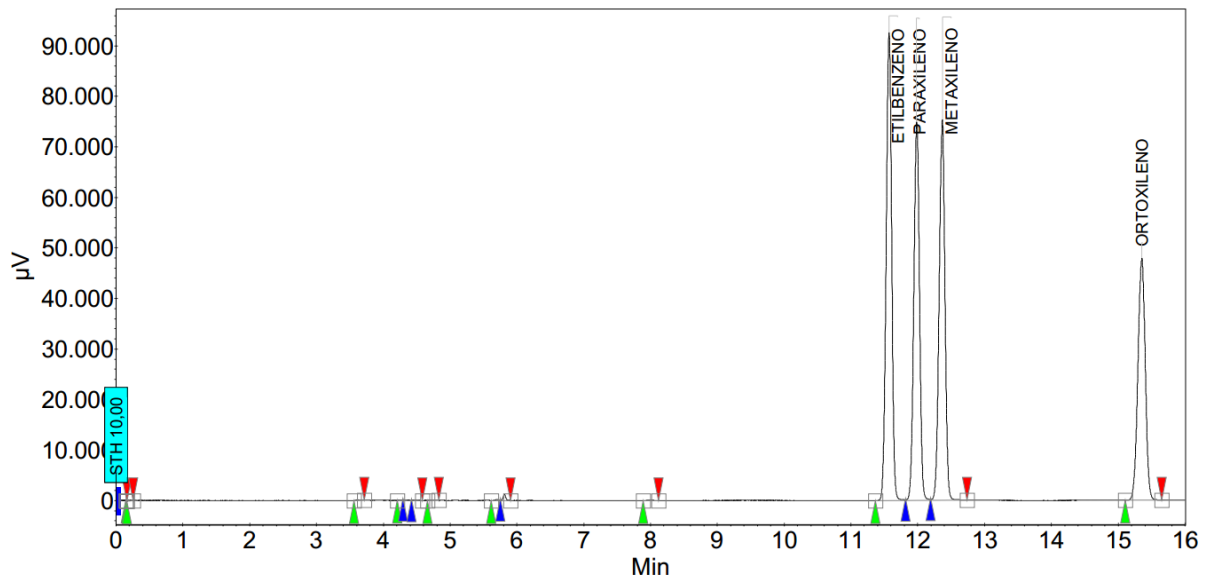
Fonte: Autor.

Figura 21 – Cromatograma do sistema PCH-Si em mistura equimolar de OX, PX, MX e EB em $T=40^{\circ}\text{C}$ na razão mássica líquido/adsorvente 0,075.



Fonte: Autor.

Figura 22 – Cromatograma do sistema PCH-Ti em mistura equimolar de OX, PX, MX e EB em $T=40^{\circ}\text{C}$ na razão mássica líquido/adsorvente 0,075.



Fonte: Autor.

Nas **Figuras 23, 24 e 25** encontram-se os dados das análises de adsorção de isômeros de xilenos pelas PCH's com Zr, Ti e Si, respectivamente, em sistemas equimolares e em equilíbrio termodinâmico na temperatura de 40°C.

Figura 23 – Fração molar da fase vapor X Razão mássica (g/g). Mistura equimolar de OX, PX, MX e EB em PCH-Zr a 40°C.

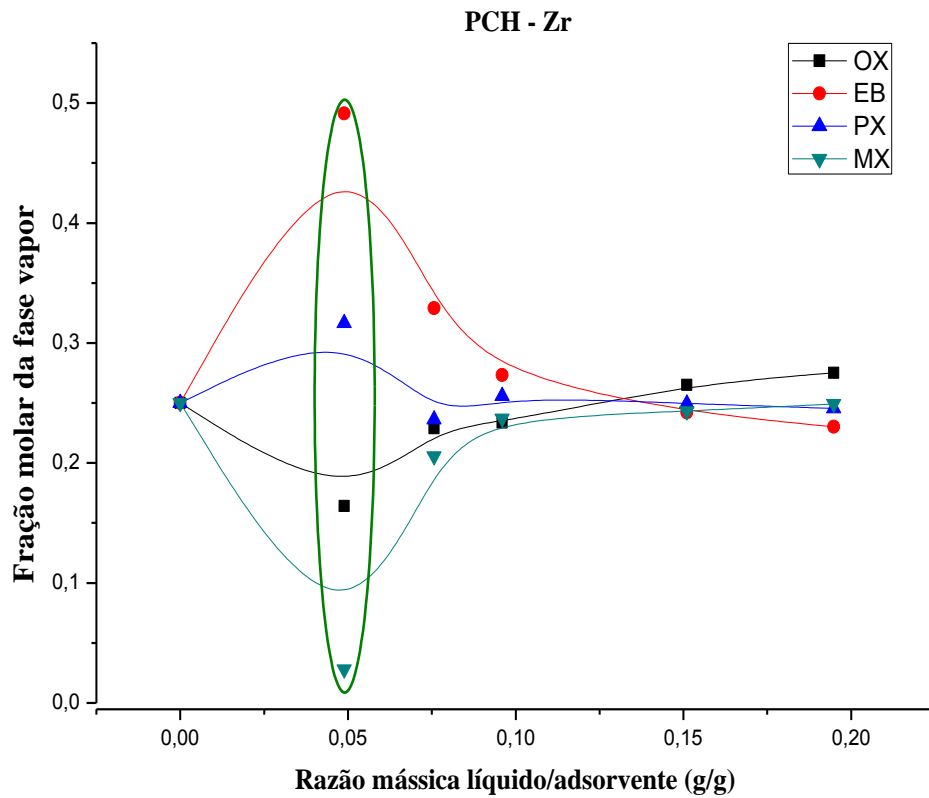


Figura 24 – Fração molar da fase vapor X Razão mássica (g/g). Mistura equimolar de OX, PX, MX e EB em PCH-Ti a 40°C.

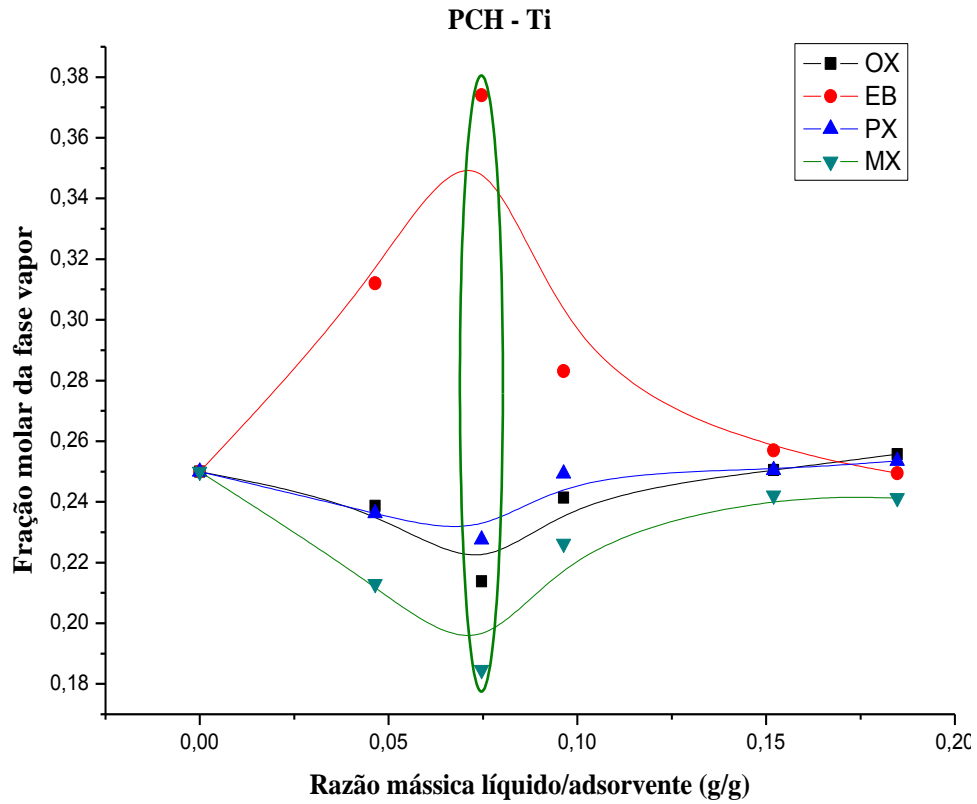
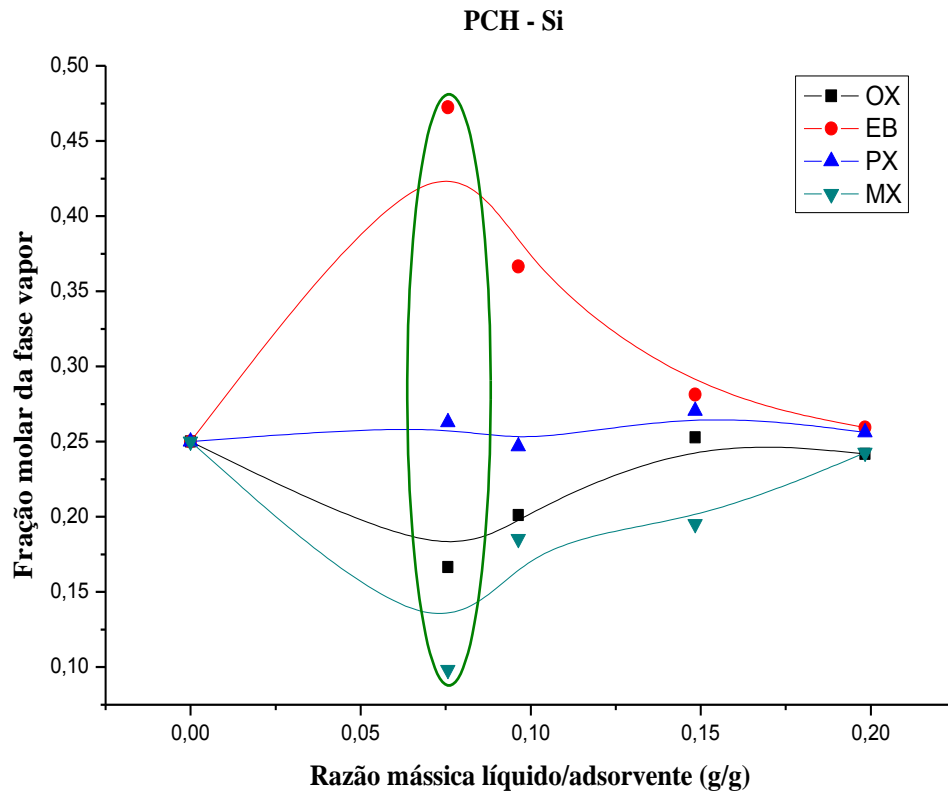


Figura 25 – Fração molar da fase vapor X Razão mássica (g/g). Mistura equimolar de OX, PX, MX e EB em PCH-Si a 40°C.



Nas **Figuras 23 a 25** é possível notar que há pontos de razão mássica líquido/adsorvente com valor próximo de 0,0 em que os valores de fração molar da fase vapor de todos os componentes da mistura têm valor próximo de 0,25. Tais pontos são imaginários e têm como objetivo ilustrar a tendência do comportamento de adsorção das argilas. Para razões mássicas que se distanciam do ponto de saturação dos poros, para misturas equimolares, as frações molares dos componentes da fase vapor tendem a se igualarem. No caso de uma mistura equimolar de 4 componentes, as frações tendem a assumir valores de 0,25. Isso é ilustrado por meio de tais pontos.

Para os experimentos envolvendo o adsorvente PCH-Si, **Figura 25**, não foi possível determinar os valores de fração molar da fase vapor dos componentes na razão mássica líquido/adsorvente de 0,05, pois as concentrações apresentaram valores muito baixos para determinação via curva de calibração. Pode-se assumir que a adsorção dos isômeros por parte de tais argilas em tal razão mássica foi alta, a ponto da concentração na fase vapor dos componentes ser baixa, impossibilitando a determinação por meio de curvas de calibração.

O cálculo da seletividade de adsorção é feito no ponto de saturação dos poros do adsorvente. Ou seja, no ponto onde há a maior diferença entre os valores de fração molar da fase vapor entre dois adsorbatos em mistura. Na **Figura 23**, tal ponto é o referente a razão líquido/adsorvente de 0,05. Nas **Figuras 24 e 25** tal ponto é o referente a razão mássica líquido/adsorvente de 0,075.

O cálculo considera o sistema analisado como ideal e em equilíbrio termodinâmico entre a fase adsorvida, líquida e gasosa. Para tal, se utiliza a Lei de Raoult para soluções e gases ideais:

$$P_i = P_i^\circ x_i \quad (\text{Eq. 4})$$

Onde:

P_i = Pressão parcial do gás i;

P_i° = Pressão de vapor da substância i;

x_i = Fração molar da substância i na fase líquida.

A pressão parcial do gás i também pode ser expresso em termos de fração molar da substância i na fase vapor (y_i) e pressão total do sistema (P_T), dada por:

$$P_i = P_T y_i \quad (\text{Eq. 5})$$

Igualando as equações 4 e 5, teremos:

$$P_T y_i = P_i^\circ x_i \quad (\text{Eq. 6})$$

A seletividade é definida como sendo a razão entre as capacidades de adsorção de duas substâncias (A e B) que estão presentes no sistema pelo adsorvente. Considerando, então, duas substâncias, A e B, teremos a seguinte relação:

$$\frac{y_A P_T}{y_B P_T} = \frac{P_A^\circ x_A}{P_B^\circ x_B}$$

$$\frac{y_A}{y_B} = \frac{P_A^\circ x_A}{P_B^\circ x_B} \quad (\text{Eq. 7})$$

Rearranjando a Eq. 7, teremos:

$$\frac{x_A}{x_B} = \frac{P_B^\circ y_A}{P_A^\circ y_B} \quad (\text{Eq. 8})$$

As frações molares das substâncias A e B na fase vapor (y_A e y_B) são calculadas com os dados obtidos na análise *headspace*. As pressões de vapor (P_A° e P_B°) são determinadas por meio da Equação de Antoine (Poling, B. E. et al., 2001), apresentada abaixo:

$$\log P_i^\circ = A - \frac{B}{C + T} \quad (\text{Eq. 9})$$

Onde A, B e C são os coeficientes de Antoine, parâmetros constantes específicos para cada substância, e T é a temperatura na qual o sistema se encontra, dada em graus Celsius. Nos experimentos executados, $T=40^\circ\text{C}$.

Os coeficientes de Antoine para os isômeros de xileno e etil-benzeno são apresentados na tabela abaixo:

Tabela 8 – Coeficientes de Antoine dos isômeros de xileno e etil-benzeno.

Coeficientes de Antoine Isômeros	A	B	C
Orto-xileno	4,0979	1458,706	212,041
Para-xileno	4,105	1446,832	214,627
Meta-xileno	4,1405	1468,703	216,12
Etil-benzeno	4,0686	1415,77	212,3

Fonte: Poling et al., 2001.

Tais valores de pressão de vapor se encontram na **Tabela 9** abaixo:

Tabela 9 – Pressões de vapor dos isômeros de xileno e etil-benzeno em T=40°C.

Isômeros	Pressão de vapor (mmHg)
Orto-xileno	0,0204
Para-xileno	0,0265
Meta-xileno	0,0255
Etil-benzeno	0,0287

Os valores de z_A e z_B são as frações molares das substâncias A e B na fase adsorvida que, idealmente, tem os mesmos valores da mistura preparada, sendo, portanto, valores conhecidos. Para tal experimento, os valores de z de cada componente é 0,25, uma vez que a mistura é composta por 4 isômeros em quantidade aproximadamente equimolar.

Com os valores de z e P° de cada isômero, foi possível calcular os valores da razão x_A/x_B e, conseqüentemente, calculou-se a seletividade (α) entre um par de componentes (A e B), dada por:

$$\alpha_{AB} = \frac{z_A/z_B}{x_A/x_B} \quad (\text{Eq. 10})$$

De acordo com os gráficos das **Figuras 19 a 21**, todas as argilas apresentaram uma alta seletividade do meta-xileno com relação ao etil-benzeno.

Para tal, calcularam-se os valores de seletividade de adsorção do meta-xileno com relação ao etil-benzeno de todas as argilas. Os valores se apresentam na **Tabela 10** abaixo:

Tabela 10 – Valores de seletividade MX/EB na temperatura de 40°C em sistema equimolar de PX, MX, EB e OX dos adsorventes PCH-Zr, PCH-Ti e PCH-Si.

Adsorvente	Seletividade (MX/EB)	Razão mássica líq./adsorvente (g/g)
PCH-Zr	1,64	0,05
PCH-Ti	1,78	0,075
PCH-Si	4,28	0,075

Calculou-se a seletividade para os demais compostos com relação ao meta-xileno. Os valores se encontram nas **Tabelas 11** e **12** abaixo:

Tabela 11 – Valores de seletividade MX/PX na temperatura de 40°C em sistema equimolar de PX, MX, EB e OX dos adsorventes PCH-Zr, PCH-Ti e PCH-Si.

Adsorvente	Seletividade (MX/PX)	Razão mássica líq./adsorvente (g/g)
PCH-Zr	0,98	0,05
PCH-Ti	1,11	0,075
PCH-Si	1,28	0,075

Tabela 12 – Valores de seletividade MX/OX na temperatura de 40°C em sistema equimolar de PX, MX, EB e OX dos adsorventes PCH-Zr, PCH-Ti e PCH-Si.

Adsorvente	Seletividade (MX/OX)	Razão mássica líq./adsorvente (g/g)
PCH-Zr	1,25	0,05
PCH-Ti	1,25	0,075
PCH-Si	1,61	0,075

De acordo com os valores de seletividade é possível admitir que todos os adsorventes apresentaram seletividade ao meta-xileno com relação aos demais isômeros. Tal fato é previamente percebido nas **Figuras 23 a 25**, onde se observa que a fração molar da fase vapor do meta-xileno é a menor dentre todas as frações dos isômeros, indicando uma relativa alta adsorção deste isômero em todos os adsorventes.

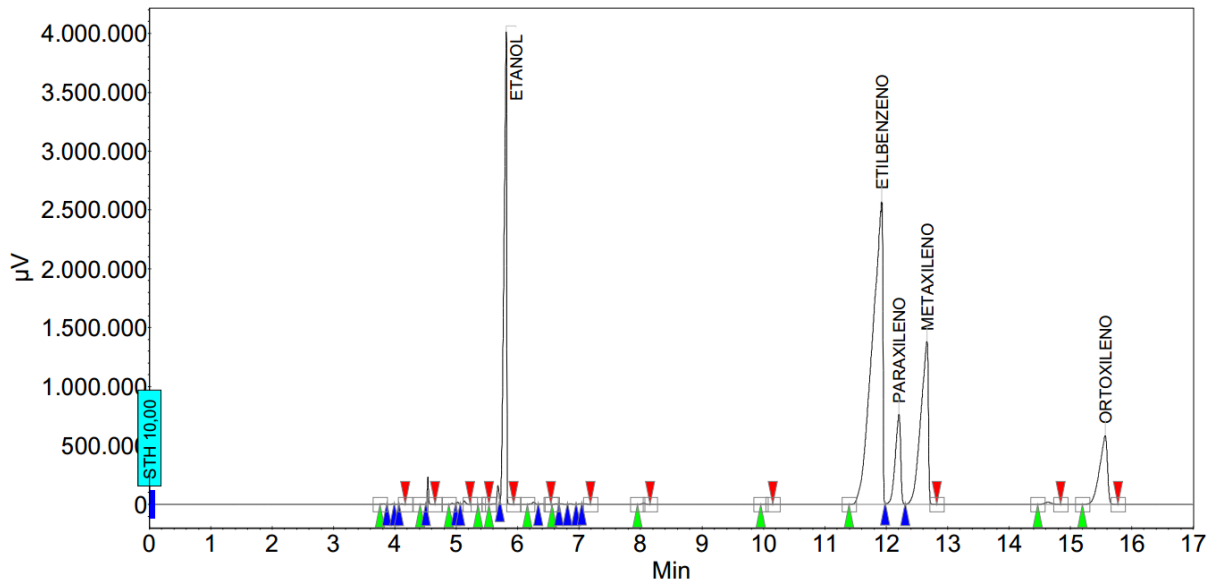
Também se pode perceber graficamente que a seletividade ao meta-xileno foi maior com relação ao etil-benzeno em todos os três adsorventes, uma vez que a fração molar da fase vapor deste último é a maior dentre todos os isômeros, indicando relativa baixa adsorção deste isômero em todos os adsorventes.

Para PCH-Si, na razão mássica líquido/adsorvente de 0,075, os valores de seletividade foi o maior dentre os adsorventes, indicando uma forte afinidade de tal argila ao meta-xileno. Tal tendência também é vista nas seletividades MX/PX e MX/OX. Na seletividade MX/OX, PCH-Zr e PCH-Si apresentaram valores próximos, porém, em razões mássicas distintas.

5.2. Estudo de recuperação de xilol usado em análises de anatomia patológica.

Abaixo, na **Figura 26**, se encontra o cromatograma do destilado adquirido no processo de destilação:

Figura 26 – Cromatograma do destilado.



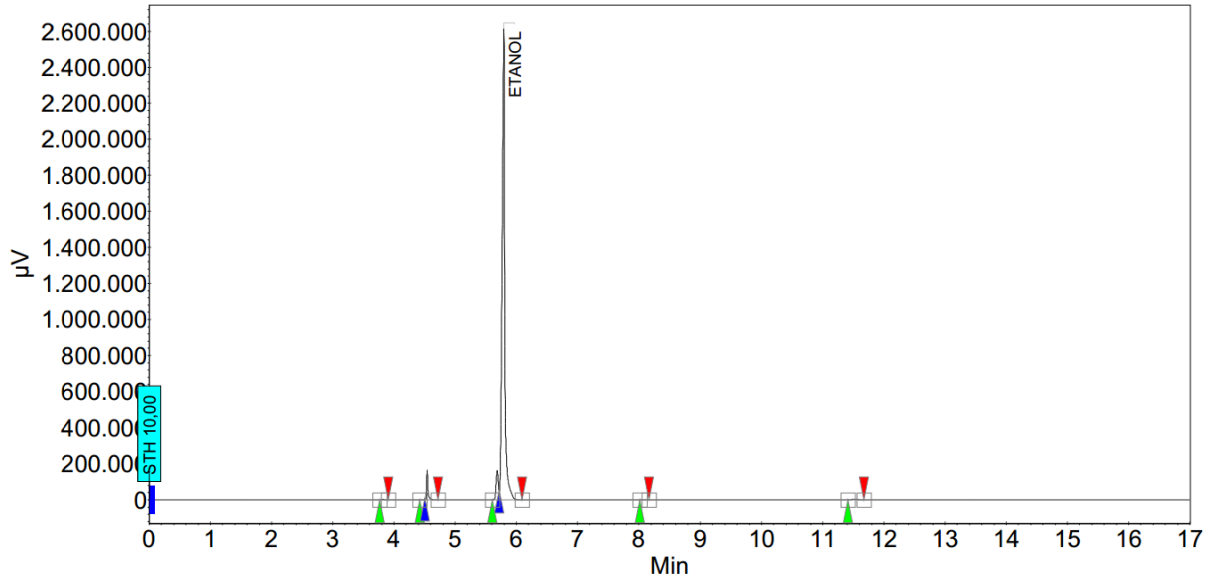
Fonte: Autor.

A composição do destilado não se mostrou reproduzível nas demais amostras. Em outras palavras, as amostras continham diferentes composições de xilol, etanol e resíduo (parafina e impurezas).

Ainda assim, analisaram-se as duas fases obtidas no procedimento de extração com solvente. A análise teve como objetivo garantir que houve a separação entre xilol e etanol e obter a concentração do xilol obtido.

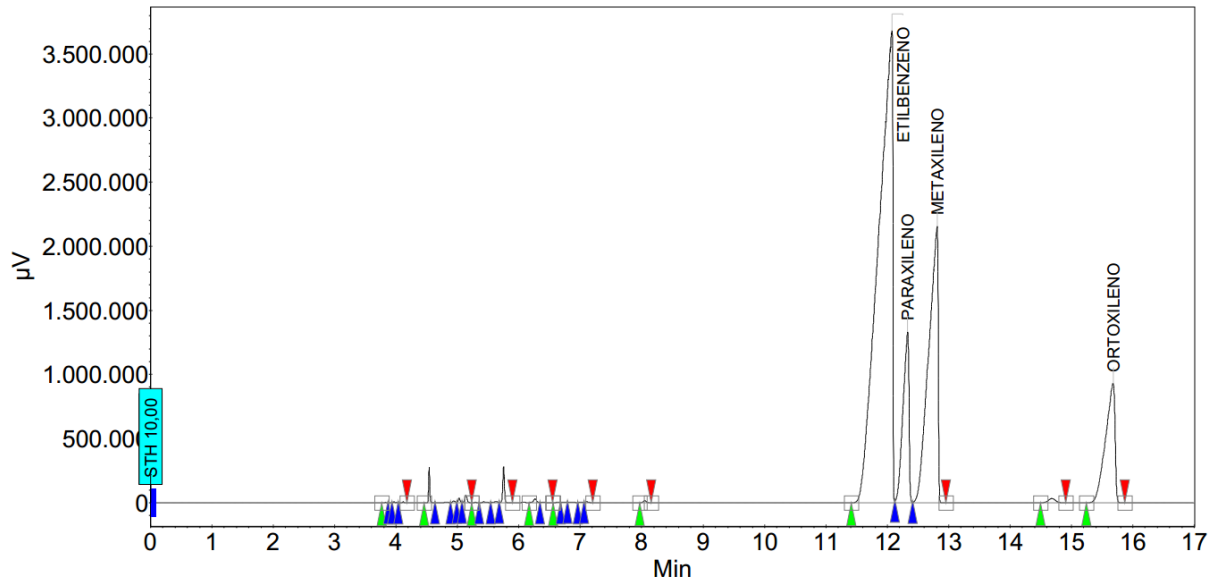
A fase inferior, composta por água e etanol, é apresentada no cromatograma da **Figura 27** e a fase superior composta por xilol é apresentada no cromatograma da **Figura 28**.

Figura 27 – Cromatograma da fase inferior (etanol+água).



Fonte: Autor.

Figura 28 – Cromatograma da fase superior (xilol recuperado).



Fonte: Autor.

A área dos picos é dada em Sinal x tempo de retenção ($\mu\text{V} \times t_R$). Os valores de área dos picos tem relação direta com a concentração da substância analisada. Obteve-se também a contribuição de cada área em porcentagem em relação ao total de picos do cromatograma. Tais valores são dados na figura abaixo:

Figura 29 – Valores em porcentagem das áreas do cromatograma do xilol recuperado.

Index	Name	Time [Min]	Height [μV]	Area [$\mu\text{V} \cdot \text{Min}$]	Area % [%]	Quantity [mg/ μL]
1	UNKNOWN	3.83	1734.1	60.3	0.003	0.00
2	UNKNOWN	3.97	1946.6	71.6	0.004	0.00
3	UNKNOWN	4.04	275.0	2.0	0.000	0.00
4	UNKNOWN	4.12	2532.5	81.1	0.005	0.00
5	UNKNOWN	4.54	268022.8	5719.8	0.330	0.00
6	UNKNOWN	4.94	11647.9	543.1	0.031	0.00
7	UNKNOWN	5.03	29413.7	1068.2	0.062	0.00
8	UNKNOWN	5.14	48902.2	2142.4	0.124	0.00
9	UNKNOWN	5.30	1750.1	96.1	0.006	0.00
10	UNKNOWN	5.43	5478.2	363.1	0.021	0.00
11	UNKNOWN	5.63	9348.6	609.9	0.035	0.00
12	UNKNOWN	5.75	141556.2	4430.0	0.256	0.00
13	UNKNOWN	6.27	26917.0	1533.7	0.089	0.00
14	UNKNOWN	6.40	5265.1	364.3	0.021	0.00
15	UNKNOWN	6.64	3046.7	188.7	0.011	0.00
16	UNKNOWN	6.73	4229.6	293.1	0.017	0.00
17	UNKNOWN	6.88	4601.3	437.5	0.025	0.00
18	UNKNOWN	7.04	4621.8	309.4	0.018	0.00
19	UNKNOWN	7.11	6708.9	517.4	0.030	0.00
20	UNKNOWN	8.05	12401.3	715.5	0.041	0.00
21	ETILBENZENO	12.09	3653737.3	992330.3	57.286	0.00
22	PARAXILENO	12.34	1337861.2	152059.4	8.778	0.00
23	METAXILENO	12.82	2161560.9	390034.4	22.516	0.00
24	UNKNOWN	14.69	36031.3	4649.9	0.268	0.00
25	ORTOXILENO	15.70	994497.1	173610.4	10.022	0.00
Index	Name	Time [Min]	Height [μV]	Area [$\mu\text{V} \cdot \text{Min}$]	Area % [%]	Quantity [mg/ μL]
Total			8774087.4	1732231.5	100.000	0.00

Fonte: Autor.

O xilol é uma composição dos quatro isômeros. Sua pureza é o somatório das porcentagens das áreas dos picos dos quatro isômeros mostrados na **Figura 29** dos quatros isômeros. O valor de pureza do xilol recuperado é dado por:

$$\text{Pureza (xilol recup.)} = A_{OX}(\%) + A_{PX}(\%) + A_{MX}(\%) + A_{EB}(\%) \quad (\text{Eq. 11})$$

Sendo A_{OX} (%) o valor da área do pico de orto-xileno em porcentagem, assim como A_{PX} (%) para o para-xileno, A_{MX} (%) para o meta-xileno e A_{EB} (%) para o etil-benzeno.

Substituindo pelos valores apresentados na **Figura 29**, teremos:

$$\textit{Pureza (xilol recup.)} = 10,022\% + 8,778\% + 22,516\% + 57,286\%$$

$$\textit{Pureza (xilol recup.)} = 98,602\%$$

Tal valor é o mínimo exigido pela fabricante do reagente (marca Dinâmica) para se garantir a pureza do produto.

6. CONCLUSÕES

As heteroestruturas de argila porosa se apresentaram como possíveis adsorventes para separação de isômeros de xilenos em uma mistura equimolar dos mesmos. Constatou-se uma seletividade meta-xileno/etil-benzeno em todas as argilas. As argilas com pilares de Ti e Si apresentaram seletividade meta-xileno/etil-benzeno 1,78 e 4,28, respectivamente, na razão mássica líquido/adsorvente (g/g) de 0,075. A argila com pilar de Zr apresentou seletividade meta-xileno/etil-benzeno de 1,64 na razão mássica de 0,05.

A argila com pilar de Si apresentou o maior valor de seletividade, se apresentando como o material com maior efetividade na adsorção seletiva meta-xileno/etil-benzeno do que as demais argilas.

A técnica de cromatografia gasosa com amostragem *headspace* se mostrou eficiente para se alcançar o objetivo proposto, permitindo trabalhar com quantidades pequenas de material adsorvente e de adsorbato, além de se obter dados a respeito da composição da fase vapor dos sistemas analisados que permitiram a determinação indireta da seletividade de adsorção das argilas.

Quanto a recuperação do xilol usado, constatou-se que o processo de recuperação se utilizando destilação simples com posterior extração com solvente do destilado com água deionizada foi eficiente no objetivo de se obter um xilol recuperado com pureza de 98,6%, garantindo um produto de pureza mínima exigida.

REFERÊNCIAS

ATKINS, Peter; DE PAULA, Julio. **Physical Chemistry**. 8ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

BROUGHTON, D. B.; NEUZIL, R. W.; PHARIS, J. M.; BREALY, C. S. The Parex process for recovering paraxylene. **Chemical Engineering Progress**, Estados Unidos, v. 66, p. 70-78, 1970.

CAVALCANTE Jr., C. L.; AZEVEDO, D. C. S.; Souza, I. G.; Silva, A. C. M.; Sorption and Diffusion of p-xylene and o-xylene in Aluminophosphate Molecular Sieve $AlPO_4-11$. **Adsorption**, Brasil, v. 6, p. 53-59, 2001.

CECILIA, J. A.; GARCÍA-SANCHO, C.; VILARRASA-GARCÍA, E.; JIMÉNEZ-JIMÉNEZ, J.; RODRIGUEZ-CASTELÓN, E. Synthesis, Characterization, Uses and Applications of Porous Clays Heterostructures: A Review. **The Chemical Record**, Espanha, v.18, p. 1085-1104, 2018.

CECILIA, J. A.; ARANGO-DÍAZ, A.; FRANCO, F.; JIMÉNEZ-JIMÉNEZ, J.; STORARO, L.; MORETTI, E.; RODRIGUEZ-CASTELÓN, E. CuO-CeO₂ supported on montmorillonite-derived porous clay heterostructures (PCH) for preferential CO oxidation in H₂-rich stream. **Catalysis Today**, Espanha, v. 253, p. 126-136, 2015.

CHMIELARZ, L.; PIWOWARSKA, Z.; KUSTROWKI, P.; WEGRZYN, A.; GIL, B.; KOWALCZYK, A.; DUDEK, B.; DZIEMBAJ R.; MICHALIK M. Comparison study of titania pillared interlayered clays and porous clay heterostructures modified with copper and iron as catalysts of the DeNO_x process. **Applied Clay Science**, Polônia, v. 53, p. 164-173, 2011.

COSTA, K. N. S.; PINHEIRO, I. O.; CALAZANS, G. T.; NASCIMENTO, M. S. Avaliação dos riscos associados ao uso do xilol em laboratórios de anatomia patológica e citologia. **Rev. bras. Saúde ocupacional**, Brasil, v. 32, n.116, p. 50-56, 2007.

CRAVEIRO, V. S. **Reconfiguração das Colunas de Separação de Xilenos**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto Superior de Engenharia do Porto. Portugal, 2009.

IZA-SC, Database of Zeolite Structures. Disponível em: <www.iza-structure.org/databases>. Acesso em: 17 de julho de 2018.

LANGMUIR, I. The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. Part I. Solids. **Journal of the American Chemical Society**, Estados Unidos, v. 38, p. 2221-2295, 1916.

LIMA JÚNIOR, J. W. V. **Estudos da Seletividade de Adsorção de Isômeros de Xileno em Peneira Molecular Tipo SAPO-11**. 2015. Monografia (Graduação em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2015.

LUNA, F. M. T.; **Estudos de Avaliação de Melhoramento de Produtos para Indústria de Petróleo e de Bioderivados**. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, Brasil, 2012.

NASCIMENTO, R. F.; ALVES DE LIMA, A. C.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; Raulino, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1ªed. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2014.

PINTO M. L.; MARQUES J.; PIRES J. Porous clay heterostructures with zirconium for the separation of hydrocarbon mixtures. **Separation and Purification Technology**, Portugal, v. 98, p. 337-343, 2012.

PINTO M. L.; PIRES J. Porous and hybrid clay based materials for separation of hydrocarbons. **Microporous and Mesoporous Materials**, Portugal, v. 151, p. 403-410, 2012.

PIRES, J.; BESTILLEIRO, M.; PINTO, M.; GIL, A. Selective adsorption of carbon dioxide, methane and ethane by porous clays heterostructures. **Separation and Purification Technology**, Portugal, v. 61, p. 161-167, 2008.

POLING, Bruce E.; PRAUSNITZ, John M.; O'CONNELL, John P. **The Properties of Gases and Liquids**. 5ª ed. McGraw-Hill, 2001.

QU, F.; ZHU, L.; YANG, K. Adsorption behaviors of volatile organic compounds (VOCs) on porous clay heterostructures (PCH). **Journal of Hazardous Materials**, China, v. 170, p. 7-12, 2009.

RUTHVEN D. M.; GODDARD, M. Sorption and diffusion of C₈ aromatic hydrocarbons in faujasite type zeolites. I. Equilibrium isotherms and separation factors. **Zeolites**, Canadá, v. 6, p. 275-282, 1986.

SABOYA, R. M. A.; CECILIA, J. A.; GARCÍA-SANCHO, C.; LUNA, F. M. T.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; CAVALCANTE Jr., C. L. WO₃-based catalysts supported on porous clay heterostructures with Si-Zr pillars for synthetic esters production. **Applied Clay Science**, Brasil, v. 124, p.69-78, 2016.

SHREVE, Norris R.; BRINK Jr., Joseph A. **Indústrias de Processos Químicos**. 4ed. Rio de Janeiro: LTC. 1997.

SILVA, A. P. V.; ALENCAR, S.; **Desidratação de Álcool por Peneira Molecular**. Trabalho de Metodologia Científica. Engenharia Química, Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2012.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8ª Edição norte-americana. São Paulo: Editora Thomson, 2006.

SOHN S.; KIM D. Modification of Langmuir isotherm in solution systems-definition and utilization of concentration dependent factor. **Chemosphere**, Estados Unidos, v. 58, p. 115-123, 2005.

TORRES, A.E.B.; NEVES, S.B.; ABREU, J.C.N.; CAVALCANTE Jr. C.L.; RUTHVEN, D.M. Single-and multi-component liquid phase adsorption measurements by headspace chromatography. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, Brasil, v.18, p. 121-125, 2001.

ZHOU, C.; LI, X.; GE, Z.; LI, Q.; TONG, D. Synthesis and acid catalysis of nanoporous silica/alumina-clay composites. **Catalysis Today**, China, v. 93–95, p. 607-613, 2004.