

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ADSORÇÃO DE METANOL EM ZEÓLITA 4A EM CÉLULA DIFERENCIAL

CILENE INACIA MENDES

CAMPINA GRANDE- PARAÍBA
AGOSTO- 1996

CILENE INÁCIA MENDES

ADSORÇÃO DE METANOL EM ZEÓLITA 4A EM CÉLULA DIFERENCIAL

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

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: OPERAÇÕES E PROCESSOS

ORIENTADORA: Prof^ª ODELSIA LEONOR SÁNCHEZ DE ALSINA

Campina Grande - Paraíba



M538a Mendes, Cilene Inacia.
Absorcao de metanol em zeolita 4A em celula diferencial
/ Cilene Inacia Mendes. - Campina Grande, 1996.
85 f. il.

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

1. Celula Diferencial - Estudo Cinetico . 2. Absorcao de
Metanol. 3. Zeolita 4A. 4. Dissertacao. I. Alsina, Odelsia
Leonor Sanchez de. Profa. II. Universidade Federal da
Paraiba - Campina Grande (PB).

CDU 661.183(043)

ADSORÇÃO DE METANOL EM ZEÓLITA 4A EM CÉLULA DIFERENCIAL

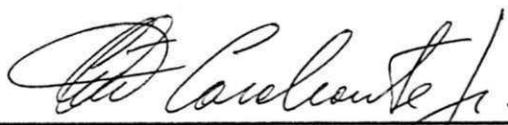
CILENE INACIA MENDES

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 06 / 08 / 1996



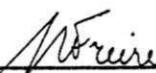
ODELSIA LEONOR SANCHEZ DE ALSINA

Orientadora



CÉLIO LOUREIRO CAVALCANTE JÚNIOR

Examinador



MEIRY GLÁUCIA FREIRE RODRIGUES

Examinador

Campina Grande, Agosto de 1996

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus que colocou no coração do homem a vontade de crescer, superar limites e principalmente de partilhar com o próximo as dádivas recebidas. Agradeço pelo dom da vida, pela força, incentivo e persistência que me deu através de pessoas maravilhosas com quem pude conviver durante o mestrado.

Agradeço a toda a minha família que sempre me ajudou a vencer os obstáculos e especialmente a minha mãe pelas incontáveis horas de dedicação com que cuidou do meu filho enquanto eu estudava.

Ao meu esposo e amigo Itamar pela cumplicidade, paciência e ajuda durante todo o curso de mestrado.

Ao meu filho Jônatas, pelos momentos de grande alegria que sempre me proporcionou.

Ao meu irmão Moacir e minha cunhada Inês por terem acreditado e incentivado me auxiliando em todos os momentos, desde o início da graduação que foi o passo inicial para chegar onde estou.

A professora Odelsia pela dedicação e disponibilidade, pela compreensão e orientação constante até mesmo à distância como aconteceu na fase final de redação da dissertação. Agradeço também pelo amor à pesquisa que me ensinou a ter desde o período em que fui aluna de iniciação científica.

Ao professor Kepler Borges França, coordenador do curso de Pós-Graduação em Engenharia Química por ter sido uma pessoa amiga e acessível.

Ao professor Wakao pelas horas de discussão dispensadas e pelas opiniões valiosas.

Ao professor Hélio Bezerra pela grande ajuda na parte de modelagem dos dados experimentais.

A todos os colegas do mestrado e em especial aos meus amigos Verônica, Osvaldo e Wilton pelo companheirismo e ajuda durante todo o curso.

Aos professores do Departamento de Engenharia Química.

Aos amigos Josy, Nagel e Verinha pelo apoio em momentos muito difíceis e também às professoras Líbia e Thalma pelas conversas e conselhos tão proveitosos.

A Maria José e Maricé pela amizade e carinho com que nos tratam e que as fizeram pessoas especiais para nós.

Aos alunos de iniciação científica Walter e Fabian pelo auxílio nas realizações dos experimentos.

Ao senhor José pela ajuda na etapa de montagem do equipamento e ao senhor José Lopes pelos tratamentos térmicos do adsorvente que realizou.

A todas essas pessoas e alguém mais que possa ter esquecido de citar mas que com certeza está em meu coração, peço que Deus abençoe ricamente.

Agradeço a COPENE pelo fornecimento do adsorvente utilizado e ao CNPq pelo apoio financeiro.

DEDICATÓRIA

A Genilda, minha mãe.

Ao meu esposo Itamar e meu filho, Jônatas.

A memória de Gabi Farias Araújo e Manoel

Inácio, meus avós.

SIMBOLOGIA

A	Coefficiente linear da Equação (3.1)
A_e	Área específica do adsorvente (cm^2/g)
B	Coefficiente angular da Equação (3.1)
C	Concentração mássica de metanol na solução (g metanol/100g de solução)
C_{fsol}	Concentração mássica de metanol final na solução (g metanol/100g de solução)
C_0	Concentração mássica de metanol na solução no instante inicial. Equação (2.4)
C_t	Concentração mássica de metanol na solução no instante t. Equação (2.4)
C_∞	Concentração mássica de metanol na solução para $t \rightarrow \infty$. Equação (2.4)
D	Difusividade efetiva corrigida. Equação (2.1)
D_c	Difusividade no cristal de adsorvente (na micropartícula)
D_{ef}	Difusividade efetiva (m^2/s)
D_0	Fator pré-exponencial. Equação (2.1)
$d_{\text{médio}}$	Diâmetro do pellet de adsorvente
E	Energia de ativação difusional
K	Constante de equilíbrio de adsorção ou Constante de Langmuir. Equação (2.1)
IR	Índice de refração. Equação (3.1)
L	Comprimento do pellet de adsorvente
M_{ads}	Massa de metanol adsorvido (g)
m_{aliquota}	Massa da alíquota retirada no tempo t (g)
m_f	Massa final de metanol na solução (g)
m_{fsol}	Massa final da solução (g)
m_i	Massa inicial de metanol na solução (g)
m_{isol}	Massa inicial da solução (g)
M_p	Massa de peneira molecular (g)

m_r	Massa da alíquota retirada até o tempo t (g)
m_t	Massa de metanol na fase sólida após o tempo t
m_∞	Massa de metanol na fase sólida no equilíbrio de adsorção
q	Concentração mássica de metanol na fase sólida (g metanol/100g de zeólita)
q_s	Concentração mássica de metanol na fase sólida na saturação (g metanol/100g de zeólita)
q_t	Concentração mássica de metanol na fase sólida no tempo t (g metanol/100g de zeólita)
q_∞	Concentração mássica de metanol na fase sólida no equilíbrio
R	Constante dos gases. Equação (2.1)
r	Coordenada radial do adsorvente
r_c	Raio do cristal de adsorvente. Equação (2.4)
t	tempo
T	Temperatura absoluta. Equação (2.1)
ρ	Densidade real do sólido adsorvente (g/cm ³)
σ	Desvio-padrão. Tabela 3.1

RESUMO

A adsorção tem se tornado um processo de separação muito atraente nos últimos tempos, principalmente após a utilização dos adsorventes zeolíticos. Entretanto, para que se possa projetar e otimizar equipamentos de adsorção torna-se imprescindível além do conhecimento termodinâmico o conhecimento da cinética através da aplicação de técnicas experimentais. O estudo cinético foi realizado em uma célula diferencial com recirculação contínua para uma concentração inicial da fase líquida de 10% em peso de metanol. Analisou-se a influência da vazão, do tamanho do pellet de adsorvente e da temperatura sobre a velocidade de adsorção. Os resultados experimentais indicaram ser a difusão no microporo a etapa controladora do processo de adsorção sendo, portanto, aplicados ao respectivo modelo. A partir das curvas de uptake foram obtidos os coeficientes de difusão para as diversas temperaturas estudadas (15 a 36°C) através do algoritmo de Levenberg-Marquart que utiliza o ajuste não linear de mínimos quadrados. O modelo escolhido ajustou satisfatoriamente os dados experimentais. Numa etapa posterior foi determinada a energia de ativação difusional através da linearização da equação de Arrhenius fornecendo um valor de $3,36 \pm 0,79$ kcal/mol.

ABSTRACT

In last years adsorption was been a very attractive process, principally after the introduction of zeolite adsorbents. However, to project and to optimize adsorption equipment, not only the thermodynamic knowledge but also the kinetic behavior are indispensable. Experimental techniques are largely used in order to obtain the equilibrium and kinetic parameters. In this work, studies on the kinetics of the adsorption of methanol in 4A zeolites were made by means of a differential cell with continuous recirculation. All the experiments used an initial concentration of methanol in toluene of about 10% in weight. The influence of liquid flow rate, pellets size and temperature on the rate of adsorption was investigated. The experimental results show that the microporous diffusion is the controlling step. So, the respective model was applied to obtain the diffusion coefficients in the range of temperature between 16°C and 35 °C. The estimation of parameters was made by non linear fitting using the Levenberg-Marquardt algorithm. The proposed model show a good agreement with the experimental data. The energy of activation was calculated from the linearized form of the Arrhenius equation, obtaining a value of 3.36 ± 0.79 Kcal/mol. This value and the diffusion coefficient are in agreement with previous literature data.

ÍNDICE

Capítulo I - Introdução	1
Capítulo II - Revisão Bibliográfica	3
2.1 - Adsorção	3
2.2 - Aplicações da Adsorção	3
2.3 - Tipos de Adsorção	4
2.4 - Adsorventes	5
2.4.1 - Zeólitas	7
2.5 - Adsorção em Sólidos Microporos	10
2.6 - Difusão em Zeólitas	12
2.6.1 - Energia de Ativação	13
2.7 - Resistências à Difusão nos Sólidos Microporos	15
2.8 - Modelo Matemático	17
Capítulo III - Materiais e Métodos	19
3.1 - Adsorvente.....	19
3.1.1 - Raio da Micropartícula	19
3.1.2 - Densidade Real	20
3.1.3 - Área Específica	20
3.1.4 - Capacidade Adsorviva	20
3.1.5 - Tratamento Térmico do Adsorvente	21
3.2 - Produtos Químicos	24
3.3 - Sistema Experimental	24
3.4 - Curvas de Calibração do Índice de Refração	25
3.5 - Balanço de Massa	29
3.5.1 - Balanço de Massa desprezando a variação de volume...29	
3.5.2 - Balanço de Massa considerando a variação de volume..30	
3.6 - Obtenção dos Dados Cinéticos	31
3.7 - Modelagem dos Dados Cinéticos	32

Capítulo IV - Resultados e Discussão	33
4.1 - Efeito da Vazão da Corrente Líquida	33
4.2 - Reprodutibilidade dos Dados Cinéticos	33
4.3 - Efeito do Tamanho do Pellet	36
4.4 - Modelagem dos Dados Cinéticos	37
4.4.1 - Efeito da Temperatura sobre o Coeficiente de Difusão ...	47
Capítulo V - Conclusões	49
Capítulo VI - Sugestões para Pesquisas Futuras	50
Referências Bibliográficas -	51
Apêndice A	57
Apêndice B	67
Apêndice C	79

CAPÍTULO I

1.0 - INTRODUÇÃO

O metanol é um produto de larga aplicação técnica e industrial, possuindo alto valor comercial. Entre suas principais aplicações destacam-se:

- Síntese de formaldeído (aproximadamente 50% de sua produção);
- Anticongelante para motores resfriados com água;
- Desnaturalizante do etanol para torná-lo impróprio ao consumo humano;
- Dissolvente nas indústrias de sabão, pinturas, cosméticos, adesivo e lubrificantes;
- Combustível especial utilizado nos carros de fórmula Indy;
- Síntese do Metil terc-butil éter (MTBE) que é um agente de alta octanagem para motores à gasolina em utilização em diversos países como França, Itália, Canadá, Estados Unidos e Brasil.

Em algumas das sínteses em que participa, como a do MTBE, o metanol não reagido sai na corrente de produtos e pode ser recuperado através da adsorção para retornar ao processo. A grande vantagem da aplicação da adsorção na recuperação do metanol no processo de produção do MTBE é a possibilidade de eliminação de duas das unidades necessárias no processo convencional (Figura 1 - Apêndice A)

O conhecimento detalhado da cinética de adsorção aliado ao conhecimento do comportamento termodinâmico é um requisito essencial para que se possa projetar e otimizar equipamentos de adsorção.

Um dos métodos experimentais utilizados para quantificar o transporte difusivo em sólidos microporosos é o de medida da taxa de "uptake" que inclui, entre outras, as técnicas gravimétrica, cromatográfica e a do leito de adsorção diferencial.

A técnica chamada "differential adsorption bed"(DAB) foi introduzida em 1985, por Carlson e Dranoff (Mayfield & Do, 1991) para estudar a adsorção de etano em zeólita 4A. A concordância de seus dados com os obtidos por outros

pesquisadores como Kondis e Dranoff (1971) e Yucel e Ruthven (1980) para o mesmo sistema, evidencia a validade do método.

Alguns trabalhos de adsorção do sistema metanol-tolueno em zeólita 4A já foram desenvolvidos no laboratório de meios porosos e particulados (LMPP) do Departamento de Engenharia Química da UFPB: estudo do equilíbrio (Alsina et al., 1992) e da cinética em tanque agitado (Alsina et al., 1993).

Dando continuidade a estes trabalhos, foi instalada uma célula diferencial com recirculação contínua objetivando estudar a cinética de adsorção de metanol em zeólita 4A através das seguintes variáveis: vazão da corrente líquida, tamanho do pellet e temperatura da célula.

O comportamento da taxa de adsorção com o tempo, para cada variável estudada, pode indicar o mecanismo envolvido no processo e auxiliar na escolha do modelo matemático mais adequado a ser utilizado na análise dos dados experimentais.

CAPÍTULO II

2.0 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1- Adsorção

A adsorção envolve o contato entre uma fase fluida (que contém o adsorbato) e uma fase sólida (o adsorvente). Segundo Holland & Liapis (1983), a adsorção está incluída em uma classe mais geral das operações unitárias, a percolação. O processo de percolação é definido como um processo no qual o fluido passa através de um leito de material que tem a capacidade de alterar sua concentração. Incluem-se ainda nesta classe, a troca iônica, cromatografia, secagem e lavagem. Estas operações são realizadas para obter purificação de diluentes, separação de produtos e recuperação de solutos.

Em geral, os adsorventes são materiais de porosidade elevada com a maior parte de sua área superficial localizada em seu interior. Portanto, o processo de adsorção consiste na seqüência de operações de transferência de massa através das quais o soluto é transportado no interior do adsorvente em que está sendo adsorvido.

2.2 - Aplicações da Adsorção

A adsorção é um processo de separação antigo, de grande aplicação na indústria química, petrolífera e bioquímica. Após a descoberta e comercialização das zeólitas sintéticas como adsorventes, o desenvolvimento da adsorção como processo de separação teve um grande impulso (Ruthven, 1988).

Alguns exemplos encontrados na literatura podem indicar a natureza das separações e ao mesmo tempo demonstrar a grande variedade de aplicações práticas: separação seletiva de gases (Cracknell e Nicholson, 1995; Chiang e Hong, 1995), purificação da água (Molinard e Vansant, 1995; Garth, 1995), remoção de coloração indesejável do xarope de milho (Eira et al., 1995), remoção de produtos de degradação oxidativa de óleos lubrificantes

(Araújo e Telles, 1995) além da recuperação de componentes valiosos como no tratamento de soluções com peneiras moleculares.

2.3 - Tipos de Adsorção

Até a superfície mais cuidadosamente polida apresenta irregularidades quando vista ao microscópio, com vales e picos alternando-se sobre sua área. As regiões de irregularidades são particularmente susceptíveis a campos de forças residuais. Nestas localizações os átomos das superfícies do sólido podem atrair outros átomos ou moléculas do fluido ao seu redor. Algumas superfícies possuem sítios ou centros ativos onde dois tipos de adsorção podem ocorrer: a adsorção física e a adsorção química.

A adsorção física também denominada de adsorção de van der Waals é um fenômeno reversível resultante das forças de atração fracas, semelhantes às envolvidas na condensação, entre as moléculas adsorvidas e a superfície. Na adsorção química a interação entre as moléculas do sólido e da substância adsorvida é forte, similar à ligação química. Segundo Ruthven (1984), apesar da distinção baseada nos tipos de forças envolvidas ser conceitualmente útil, existem casos intermediários nos quais não é possível classificar um sistema particular inequivocamente. A Tabela 2.1 relaciona os aspectos gerais que distinguem os tipos de adsorção.

Tabela 2.1 Características da adsorção física e química (Ruthven, 1984)

Critério	Adsorção química	Adsorção física
Reversibilidade	Irreversível	Reversível
Adsorvente	Alguns sólidos	Todos sólidos
Cobertura superficial	Apenas monocamada	Monocamada ou camadas múltiplas
Energia de Ativação	Alta	Baixa
Especificidade	Altamente específica (só em centros ativos)	Não específica (toda superfície disponível)

Tabela 2.1 Continuação

Critério	Adsorção química	Adsorção física
Calor de Adsorção	Alto(2 ou 3 vezes maior que o calor de vaporização)	Baixo (2 ou 3 vezes menor que o calor de vaporização)
Dissociação	Pode envolver dissociação	Não há dissociação das espécies adsorvidas

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

Silva (1993), ao estudar a adsorção de metanol em zeólita 4A encontrou um valor para a entalpia de adsorção de 6,54 kcal/mol através da linearização da equação de vant Hoff com utilização das constantes de equilíbrio de adsorção obtidas das isotermas a 15, 25 e 30°C.

A Figura 2.1 ilustra a natureza da adsorção física e química através das curvas de energia potencial para a adsorção de um gás diatômico X_2 sobre um metal M. As curvas A e B representam a adsorção física e química, respectivamente.

2.4 - Adsorventes

Os adsorventes são substâncias naturais ou sintéticas apresentando, em sua maioria, estrutura microcristalina que possuem a capacidade de manter o soluto em sua superfície pela ação de interações microscópicas sendo sua escolha de suma importância. De acordo com Ruthven (1988), um requisito básico para o desenvolvimento de um processo de separação por adsorção é um adsorvente que tenha as seguintes características:

- alta seletividade - adsorção preferencial de um componente em uma mistura que pode depender das diferenças no equilíbrio e/ou na taxa de adsorção , além da simples exclusão por diferenças de tamanho.
- capacidade - área superficial específica elevada possibilitando o uso de equipamentos economicamente viáveis. Esta característica é encontrada nos materiais microporosos.
- estabilidade - boa resistência para suportar o manuseio e os tratamentos realizados nos processos de dessorção.

Os adsorventes comerciais incluem a bentonita, o carvão ativado, a sílica gel, a alumina ativada, a terra fuller, a bauxita, diversas argilas e as zeólitas.

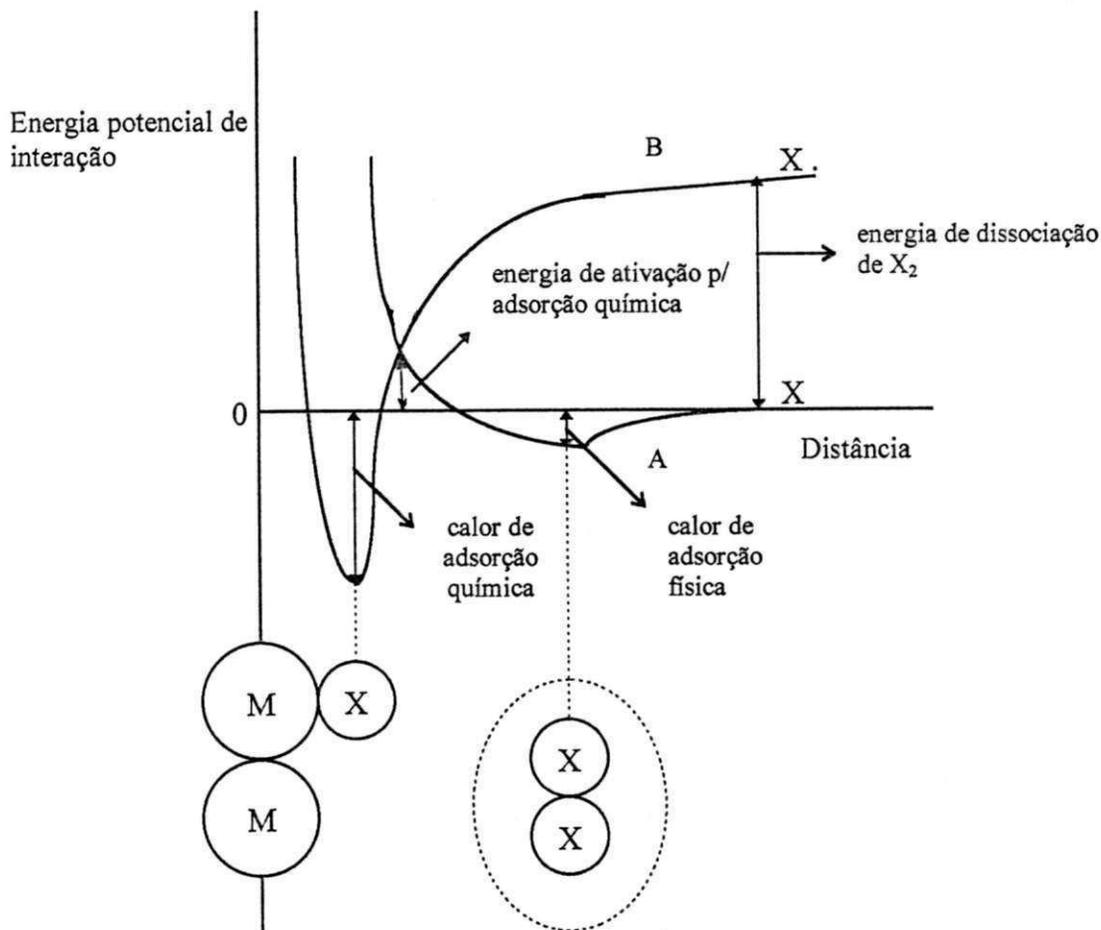


Figura 2.1 -Curvas de energia potencial para adsorção física e química (Figueiredo, 1995)

2.4.1 - Zeólitas

Duas características principais das zeólitas as tornam muito especiais: a uniformidade e a dimensão molecular de seus poros. Apresentam ainda, seletividade quanto à forma molecular e têm particular afinidade pelas moléculas insaturadas e polares. Como consequência destas características as zeólitas são as peneiras moleculares de maior aplicabilidade e importância comercial.

O nome *zeólita*, derivado das palavras gregas "zeo" e "lithos" - pedra que ferve - foi introduzido pelo mineralogista sueco Cronsted em 1756, ao observar que a estilbita apresentava intumescência ao ser aquecida (Davis, 1991). O termo *peneira molecular*, entretanto, só foi atribuído muitos anos após, em 1932, por McBain (Davis, 1991) embora em 1925, Weigel e Steinhoff já tivessem observado este efeito ao trabalhar com a chabazita (Monteiro, 1995). As zeólitas são assim denominadas porque podem separar moléculas com base no tamanho. As moléculas maiores que o poro são retidas enquanto as menores entram no cristal ficando adsorvidas.

R.M. Barrer foi o pioneiro em trabalhos sobre a adsorção e síntese de zeólitas tendo realizado o primeiro processo de separação usando zeólitas em 1945. Seus estudos despertaram a atenção de pesquisadores da Union Carbide Corporation na síntese de zeólitas para separação e purificação de ar, culminando com a descoberta no início da década de 50, das zeólitas A, X e Y. Este foi o marco inicial da utilização das zeólitas em grande escala comercial, quando várias companhias como Mobil Oil, Union Carbide e Henkel passaram a introduzi-las em seus processos e produtos.

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos com a estrutura formada de tetraedros SiO_4 e AlO_4 (Figura 2.2) unidos através de átomos de oxigênio, formando uma treliça de cristal com poros regulares e uniformes de dimensões moleculares nos quais moléculas podem penetrar. Esta rede porosa é um dos fatores que contribuem para a elevada área superficial interna das zeólitas.

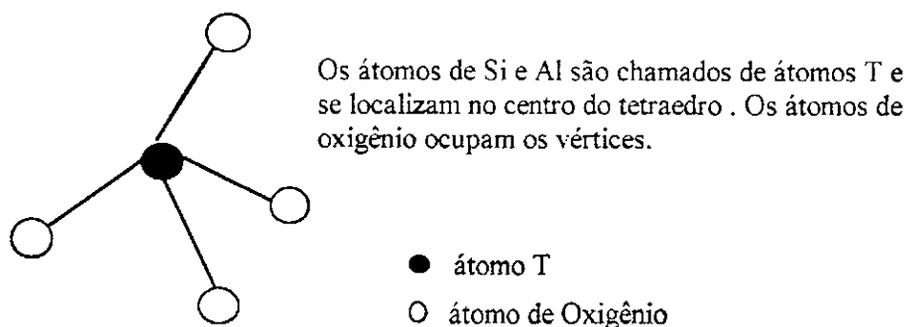
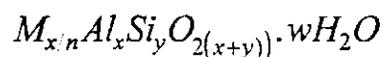
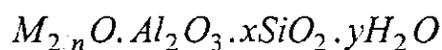
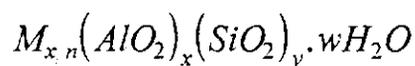


Figura 2.2 O Tetraedro TO_4 (Monteiro, 1995)

Várias formas de representação da estrutura da zeólita são utilizadas, entre elas encontram-se (Monteiro, 1995):



sendo n a valência do cátion M .

Quando a zeólita é natural, o cátion M é geralmente o sódio, potássio, cálcio, magnésio ou bário. No caso das sintéticas M pode ser o Na^+ , H^+ , NH_3^+ , entre outros. As zeólitas sintéticas podem também sofrer substituição isomórfica do Si ou Al por átomos como Ga, B, P, Ge e etc.

Desde a descoberta da estilbita por Cronsted, aproximadamente 40 zeólitas naturais foram descobertas (Ruthven, 1988 ; Davis, 1991) e as sintéticas já somam 200 (Monteiro, 1995), porém, poucas possuem aplicação comercial como adsorventes sendo as zeólitas A (3A, 4A e 5A), faujasita (X e Y) e a pentasil (silicalita e ZSM-5) responsáveis por mais de 90% do mercado de adsorventes (Ruthven, 1988). Estruturas de algumas zeólitas são mostradas na Figura 2.3.

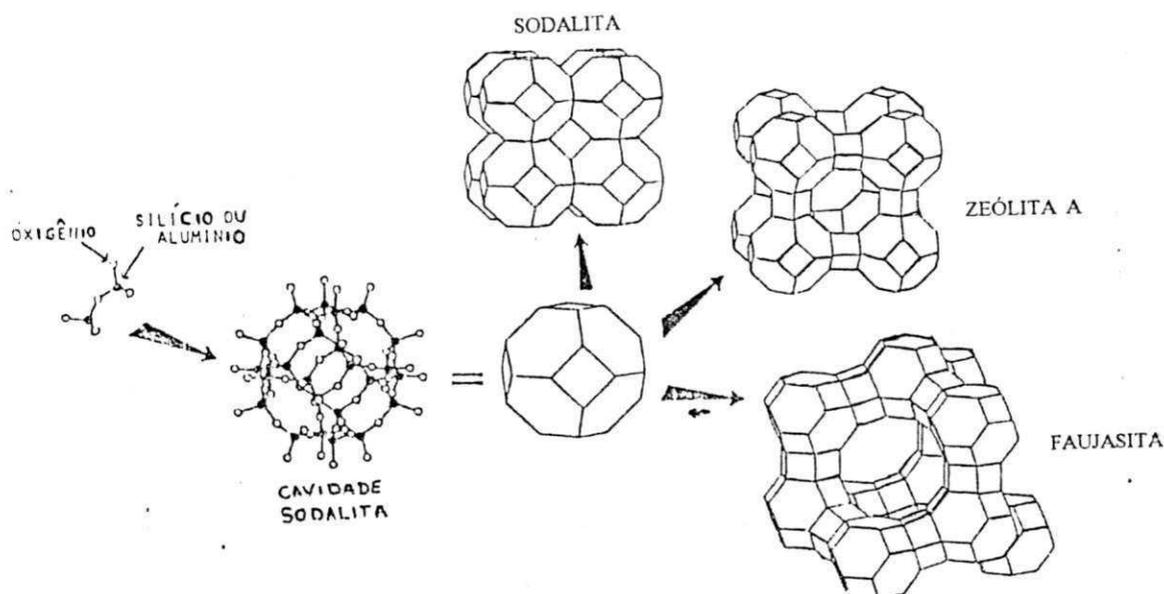


Figura 2.3 - Estruturas de algumas zeólitas (Davis, 1991)

A zeólita A possui uma estrutura resultante da combinação de oito cavidades β localizadas nos vértices de um cubo com anéis duplos de 4 membros de oxigênio (S4R). Este tipo de zeólita apresenta a razão Si/Al = 1. As formas mais comuns da zeólita A são CaA (peneira 5A), NaA (peneira 4A) e KA (peneira 3A) com diâmetros dos poros de 4,3 , 3,8 e 3,0 Å respectivamente.

As zeólitas X e Y e a faujasita possuem a mesma estrutura e a diferença entre elas está na razão Si/Al que afeta significativamente as propriedades adsorptivas. Quando a razão Si/Al possui um valor entre 1-1,5 tem-se a zeólita X e entre 1,5 - 3,0 tem-se a Y.

Aplicação

As áreas de aplicação das peneiras moleculares são as mais variadas possíveis indo desde o uso no craqueamento catalítico do petróleo até a inclusão na manufatura de plásticos.

Segundo Monteiro (1995), no final da década de 80, o consumo de zeólitas no mundo ocidental foi estimado em cerca de 550.000 toneladas distribuídas da seguinte forma:

detergentes	67%
catalisadores	14%
adsorventes/dissecantes	8%
zeólitas naturais	11%

Algumas das principais aplicações industriais e experimentais das zeólitas encontram-se relacionadas abaixo:

- Secagem de gás de craqueamento com peneira molecular 3A;
- Separação de hidrocarbonetos cíclicos ou ramificados dos lineares utilizando peneira molecular 5A;
- Separação da mistura glucose-frutose usando zeólita CaY (Ching e Ruthven, 1985) e duolite C-204 (Hashimoto et al., 1983);
- Separação de antibióticos (Shirvastava e Prakash, 1989);
- Amolecimento de águas duras;
- Separação do p-xileno de misturas de isômeros (Cavalcante Jr, 1988);
- Obtenção do oxigênio a partir do ar utilizando zeólita 5A (Chiang e Hong, 1995)
- Desidratação do etanol com zeólita 3A (Azevêdo, 1993)

2.5- Adsorção em Sólidos Microporosos

Tendo como base o tamanho, os poros são classificados de acordo com a IUPAC (1972) em três grupos distintos:

microporos	$d < 20 \text{ \AA}$ ou $d < 2 \text{ nm}$
mesoporos	$20 \text{ \AA} < d < 500 \text{ \AA}$ ou $2 < d < 50 \text{ nm}$
macroporos	$500 \text{ \AA} < d$ ou $d > 50 \text{ nm}$

Cada um destes grupos apresenta diferentes tipos de forças que controlam a adsorção, sendo o comportamento característico manifestado nas correspondentes isotermas. A isoterma relaciona a concentração na fase sólida da espécie adsorvida com a concentração na fase líquida ou com a pressão exercida pelo gás, a temperatura constante. Os sólidos microporosos como a zeólita apresentam geralmente, isotermas do tipo I (Figura 2.4) na classificação de B.E.T. (Brauner, Emmett e Teller). As curvas deste tipo são

também referenciadas como isotermas de Langmuir porque são descritas pelo modelo proposto por Langmuir (Langmuir, 1913, 1915), que segue as seguintes hipóteses:

- O adsorvente apresenta um número definido de sítios;
- Cada sítio do adsorvente só adsorve uma molécula do fluido e não ocorre interação entre moléculas adsorvidas em sítios vizinhos;
- Todos os sítios possuem o mesmo valor de entalpia de adsorção, ΔH_{ads} ;
- No equilíbrio, a velocidade de adsorção e dessorção são iguais.

Com base nestas considerações, a expressão deduzida por Langmuir é:

$$\frac{q}{q_s} = \frac{KC}{1+KC} \quad (2.1)$$

A isoterma do tipo I é caracterizada pela existência de um patamar praticamente horizontal que, na interpretação clássica, corresponde à formação de uma monocamada. Baseados em observações experimentais e nas peculiaridades apresentadas pela adsorção em sólidos microporosos, diversos pesquisadores têm proposto um mecanismo diferente do mecanismo com formação de camada sobre a superfície. Nesta nova interpretação, o parâmetro determinante da adsorção é o volume dos microporos e o patamar apresentado na isoterma representa o enchimento dos poros pelo adsorbato.

Isotermas de equilíbrio para diferentes sorbatos em diferentes adsorventes vêm sendo estudadas ao longo dos anos (Becila et al., 1980; Shigetomi et al., 1982; Hatanaka e Ishida, 1993; Azevêdo, 1993 e Silva, 1993) e até utilizada como método de análise da estrutura de microporo (Spitzer et al., 1977).

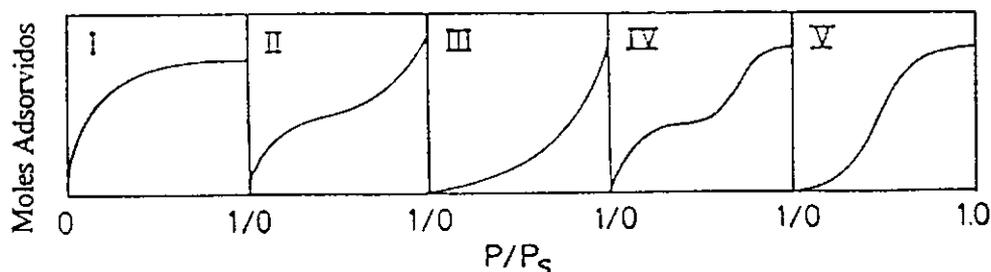


Figura 2.4 Tipos de Isotermas de adsorção (Ruthven, 1984)

2.6 - Difusão em Zeólitas

Diversas técnicas experimentais são aplicadas no estudo da difusão em adsorventes microporosos. Entre elas encontram-se a cromatografia, medidas de taxa de "uptake", método RMN e dessorção com traçadores. Algumas comparações entre estudos realizados com diferentes tipos de medida têm mostrado que, em geral, há uma boa concordância entre os dados obtidos (Freude, 1986; Alloneau e Volina, 1986 e Cohen et al., 1983).

No caso específico das zeólitas 4A, a velocidade de sorção é geralmente controlada pela difusão intracristalina e a grande maioria dos dados vêm sendo obtidos através dos métodos clássicos de cromatografia e de medida da taxa de sorção.

A comprovação da difusão intracristalina como principal etapa controladora da velocidade de sorção tem sido obtida a partir de experimentos nos quais se varia o tamanho do cristal.

Yucel e Ruthven (1980) estudaram a difusão de CO₂ em cristais zeolíticos 4A e 5A pelo método gravimétrico. Os autores realizaram experimentos com cristais da zeólita 4A de três tamanhos diferentes (34, 21,5 e 7,3 μm) e a três temperaturas (273, 323 e 371 K). Os resultados obtidos da aplicação do modelo de difusão isotérmica revelaram claramente que a taxa de sorção foi controlada pela difusão intracristalina, não evidenciando variação na difusividade com o tamanho do cristal. Este comportamento também foi encontrado para a adsorção de N₂ em zeólita 4A, pelos mesmos autores.

Cavalcante e Ruthven (1994) obtiveram resultados experimentais da adsorção de parafinas cíclicas e ramificadas em silicalita pelo método gravimétrico com uso de pequenas quantidades de adsorvente (± 10 mg) para minimizar a resistência extracristalina. Através da repetição de experimentos em condições similares, com diferentes quantidades de amostras e com cristais de tamanhos diferentes, verificaram que a adsorção era controlada pela difusão intracristalina. Foram aplicados os modelos de difusão para partícula esférica e em forma de placa, tendo o último apresentado melhor concordância com os dados experimentais.

2.6.1 - Energia de Ativação

A difusão nos microporos destes adsorventes é um processo ativado e a dependência com a temperatura pode ser expressa pela conhecida expressão de Arrhenius,

$$D = D_0 e^{-E/RT} \quad (2.2)$$

onde D - Difusividade efetiva corrigida

D_0 - Fator pré-exponencial

E - Energia de ativação difusional

R - Constante dos gases

T - Temperatura absoluta

Verifica-se pela Equação (2.2) que o gráfico de $\ln D$ versus $\frac{1}{T}$ é uma reta cujo coeficiente angular é igual a $-\frac{E}{R}$ e coeficiente linear igual a $\ln D_0$.

A energia de ativação para a difusão em zeólitas 4A, 5A e peneira molecular de carbono é influenciada pelo tamanho da molécula que está se difundindo. Para um dado sorbato, a energia de ativação difusional é maior na zeólita 4A que na 5A refletindo a diferença no tamanho do poro. Esta relação sugere que o processo de difusão é dominado por uma barreira de energia associada com as forças repulsivas na passagem através das pequenas aberturas das zeólitas. O fato da peneira molecular de carbono, que apresenta propriedades de superfície completamente diferentes da zeólita mas tamanho de poro semelhante, fornecer energias de ativação semelhantes constitui-se em mais um indício de que a natureza da superfície e a forma exata do poro parecem ter importância secundária (Kärger e Ruthven, 1992). Becila et al. (1980) estudaram a variação nas propriedades sortivas de peneiras moleculares do tipo A alterando a percentagem de sódio-potássio presentes. Os autores realizaram os estudos utilizando o metanol e etanol como sorbato. Foi verificado que ao se aumentar a percentagem de potássio

na peneira molecular a energia de ativação decresceu tanto no caso do metanol como no do etanol.

A Figura 2.5 mostra a variação da energia de ativação difusional com o diâmetro de van der Walls para várias moléculas de sorbato.

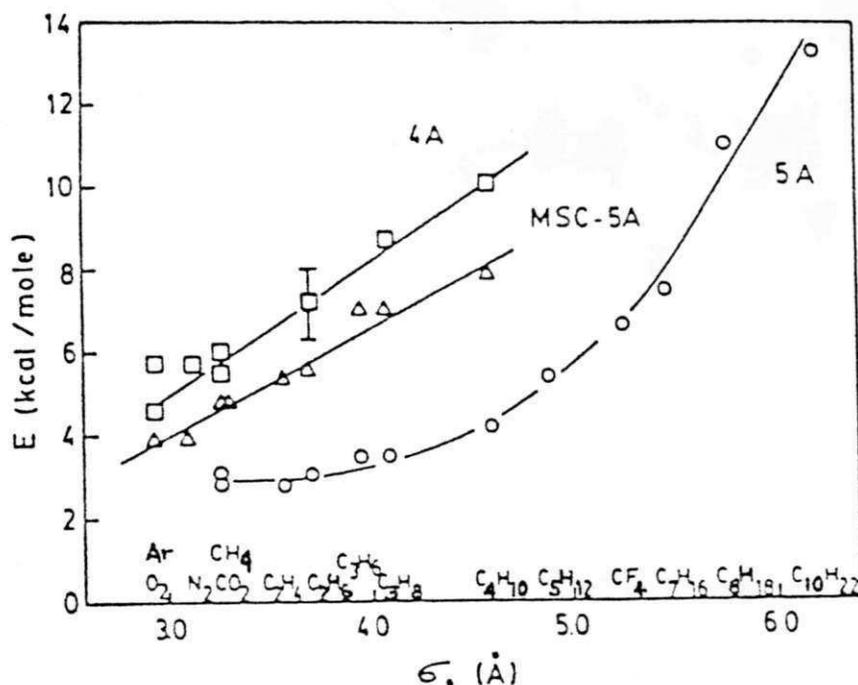


Figura 2.5. Variação da energia de ativação difusional com o diâmetro cinético para difusão em zeólita 4A, 5A e peneira molecular de carbono (Kärger e Ruthven, 1992)

Como mencionado no item 2.6, dados experimentais para uma mesma amostra de adsorvente obtidos por técnicas diferentes fornecem difusividades com concordância satisfatória. Entretanto quando se comparam diferentes amostras de zeólitas ocorrem grandes variações na difusividade, enquanto a energia de ativação apresenta apenas uma pequena variação e em muitos casos, é praticamente constante. Yucel e Ruthven (1979) verificaram este comportamento ao estudar a adsorção de CO₂ à temperatura de 323 K em quatro amostras diferentes de zeólita 4A. A diferença entre as difusividades

chegou a atingir um fator de cerca de 5 enquanto a energia de ativação pôde ser considerada a mesma dentro da margem de erro experimental.

Ainda no estudo da adsorção de parafinas em silicalita, Cavalcante e Ruthven (1994) estimaram energias de ativação através da aplicação da lei de Arrhenius para o ciclohexano (12,8 kcal/mol) e para o metilciclopentano (11,7 kcal/mol) entre outros. Apesar do metilciclopentano possuir um diâmetro molecular crítico bem menor que o do ciclohexano e a sua difusividade ser cerca de duas ordens de magnitude maior, a energia de ativação obtida é essencialmente a mesma do ciclohexano. Com base nestes resultados os autores concluíram que embora o diâmetro molecular crítico seja importante na determinação da difusividade intracristalina e da energia de ativação, existem outros fatores significativos como a orientação favorável exercida pelo grupo metil ligado a um anel saturado, como sugerido anteriormente por Chon e Park (1988).

2.7 - Resistências à Difusão nos Sólidos Microporosos

A difusão no microporo, também denominada de difusão configuracional ou intracristalina é dominada por interações entre a molécula que está se difundindo e a parede do poro do qual a molécula de sorbato não consegue escapar, devido ao campo de forças existente e o transporte ocorre por um processo ativado com pulos entre os "sítios".

Muitos dos adsorventes comerciais consistem de pequenos cristais microporosos agregados dentro de um pellet macroporoso, como ilustra a Figura 2.6.

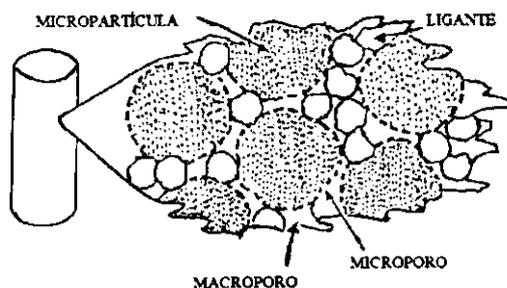


Figura 2.6. Diagrama esquemático de um adsorvente comercial (Srinivasan et al., 1995)

Na adsorção de uma mistura fluida binária ou multicomponente em que se utiliza um sólido poroso como o da Figura 2.6, podem ocorrer três resistências à transferência de massa (Figura 2.7):

- resistência à difusão no filme externo que circunda a partícula;
- resistência à difusão no meso ou macroporo do pellet;
- resistência à difusão no microporo, dentro da micropartícula.

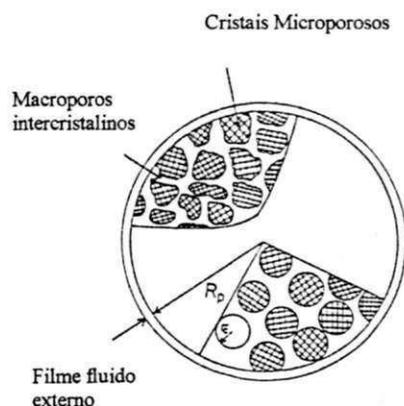


Figura 2.7 - Diagrama esquemático mostrando as três principais resistências à transferência de massa em um pellet adsorvente (Ruthven, 1984)

Dependendo das condições a que esteja submetido um determinado sistema, a difusão pode ser controlada por uma destas resistências ou por uma associação delas. Na interpretação dos dados da taxa de adsorção, torna-se necessário conhecer o regime controlador que pode ser determinado através de mudanças nas condições experimentais como, por exemplo, o tamanho da partícula.

Segundo Kärger e Ruthven (1992), a importância relativa entre as resistências do macro e microporo depende da razão entre as constantes de tempo difusional $(D_{\text{micro}} / r^2) / (D_{\text{macro}} / R^2)$ e portanto, a variação nos tamanhos da macro e micropartículas constitui-se em um teste experimental direto para distinguir as resistências controladoras.

Este método foi utilizado por Azevêdo(1993) ao estudar a adsorção do sistema etanol-água em zeólita 3A comercial. A autora utilizou partículas de cinco tamanhos diferentes e obteve curvas cinéticas distintas que se ajustaram satisfatoriamente ao modelo de difusão no macroporo.

2.8- Modelo Matemático

Vários modelos matemáticos desenvolvidos com o intuito de descrever, ajustar e prever os resultados experimentais nos processos de difusão são apresentados na literatura (Crank, 1975; Kärger e Ruthven , 1992).

Entre os modelos apresentados por Kärger e Ruthven (1992) encontra-se o de difusão no microporo como etapa controladora da transferência de massa.

Na aplicação do modelo, são feitas as seguintes considerações:

- A micropartícula do adsorvente é esférica
- Inicialmente o adsorvente encontra-se livre de adsorbato
- A difusividade é independente da concentração
- A adsorção é isotérmica
- A resistência do filme externo é eliminada nas condições experimentais

A equação de difusão para uma partícula esférica pode ser expressa por,

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_c \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (2.3)$$

Para o sistema em estudo, as condições de contorno e inicial são,

$$\begin{array}{lll} t = 0 & C = C_0 & q = 0 \\ t > 0 & C = C_i & q(r_c, t) = q_s \\ t \rightarrow \infty & C = C_\infty & q(r, t) \rightarrow q_s \end{array} \quad (2.4)$$

$$\frac{\partial q}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0$$

A solução para as equações acima , fornecida por Kärger e Ruthven (1992) é,

$$\frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(\frac{-n^2 \pi^2 D_c t}{r_c^2}\right) \quad (2.5)$$

CAPÍTULO III

3.0 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - Adsorvente

O adsorvente utilizado foi a zeólita 4A comercial em forma de pellet, fornecida pela COPENE (Companhia Petroquímica do Nordeste S.A). Dois lotes diferentes de peneira molecular foram empregados, os quais passaremos a designar de amostra A e amostra B.

Como as duas amostras de zeólitas apresentaram distribuição de tamanhos foi realizada uma seleção e classificação por comprimento de pellet segundo mostra a Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Classificação granulométrica dos pellets de zeólita 4A utilizados

Amostra	Classificação	$L_{\text{médio}} \text{ (cm)}$	σ	$d_{\text{médio}} \text{ (cm)}$	σ
A	1	0,20	0,035	0,16	0,004
	2	0,28	0,035	0,16	0,007
	3	0,39	0,047	0,16	0,007
B	1	0,17	0,030	0,16	0,005
	2	0,28	0,025	0,16	0,005
	3	0,32	0,020	0,16	0,004
	4	0,41	0,032	0,16	0,004
	5	0,57	0,040	0,16	0,005

3.1.1 - Raio da Micropartícula

A distribuição de tamanhos das micropartículas de adsorvente foi determinada pelo CCDM (Centro de Caracterização e Desenvolvimento de

Materiais - UFSCar / UNESP) com base na análise de imagens obtidas com utilização do analisador de tamanho de partícula Quantachrome Microscan.

O raio da micropartícula utilizado corresponde ao valor da mediana com base na distribuição de massa (Figuras A5 e A6, Apêndice A). Os valores para as duas amostras encontram-se na Tabela 3.2

3.1.2 - Densidade Real

A densidade real das amostras A e B foi obtida através de ensaios de picnometria de hélio, realizados no CCDM. Não foi apresentada diferença significativa entre as densidades das duas amostras como pode ser observado na Tabela 3.2.

3.1.3 - Área Específica

Outra característica do adsorvente, determinada pelo CCDM foi a área específica cujos valores encontram-se relacionados na Tabela 3.2. Estes valores foram obtidos a partir da área projetada de uma amostra e relacionada com o número de partículas na amostra, constituindo-se assim em uma área específica externa o que explica serem, os valores fornecidos, bem mais baixos que os usuais para os adsorventes zeolíticos.

3.1.4 - Capacidade Adsorativa

As quantidades de metanol adsorvidas no equilíbrio (q_x) foram obtidas pelo método estático que consistia basicamente em colocar o adsorvente ativado em contato com solução de metanol-tolueno de concentração inicial conhecida em um balão volumétrico de 25 ml . O balão era fechado , pesado para controle de possível evaporação e colocado em uma câmara com temperatura controlada, onde permanecia durante 24 horas. Após esse

período o balão era novamente pesado e retirava-se uma amostra da solução para análise por refratometria e através do balanço de massa determinava-se a concentração na fase sólida. Testes preliminares permitiram estabelecer que o período de 24 horas é suficiente para atingir o equilíbrio.

O procedimento acima era realizado com várias soluções de concentrações iniciais diferentes com objetivo de obter diversos pontos da isoterma numa mesma batelada.

Foram obtidas isotermas nas temperaturas de 25 e 30 °C utilizando a amostra B (Figuras 3.1 e 3.2) e o valor médio de q_{∞} correspondente à região de saturação encontra-se na Tabela 3.2. As isotermas para a amostra A foram construídas anteriormente por Alsina et al.(1992) e Silva (1993) à temperaturas de 15, 25 e 30 °C obtendo um valor médio para q_{∞} na região de saturação igual a 15,73.

Tabela 3.2 Características da zeólita 4A* utilizada

Amostra	ρ (g/cm ³)	r_c (μm) ⁺	A_e (cm ² /g)	q_{∞} (g/100g)
A	2,09	2,323	182.571	15,73
B	2,12	1,804	85.973	15,73

*Ensaio de Raio-X forneceu o $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{1,85}\text{O}_{7,7} \cdot 0,5,1\text{H}_2\text{O}$ como fase principal para as duas amostras.

⁺Valor da mediana com base na distribuição de massa

3.1.5 - Tratamento Térmico do Adsorvente

Antes de cada experimento a zeólita era ativada através do tratamento térmico recomendado por Vasconcelos (1990) e também utilizado por Alsina et al.(1992,1993). O tratamento tem por objetivo a desidratação e remoção de qualquer espécie que possa estar adsorvida.

A zeólita era colocada na mufla a uma temperatura inicial de 100°C permanecendo por uma hora. Após esse período a temperatura era aumentada para 200°C e assim sucessivamente até atingir 400°C. Após as 4 horas de ativação, a zeólita era transferida para um dessecador até o momento de ser utilizada.

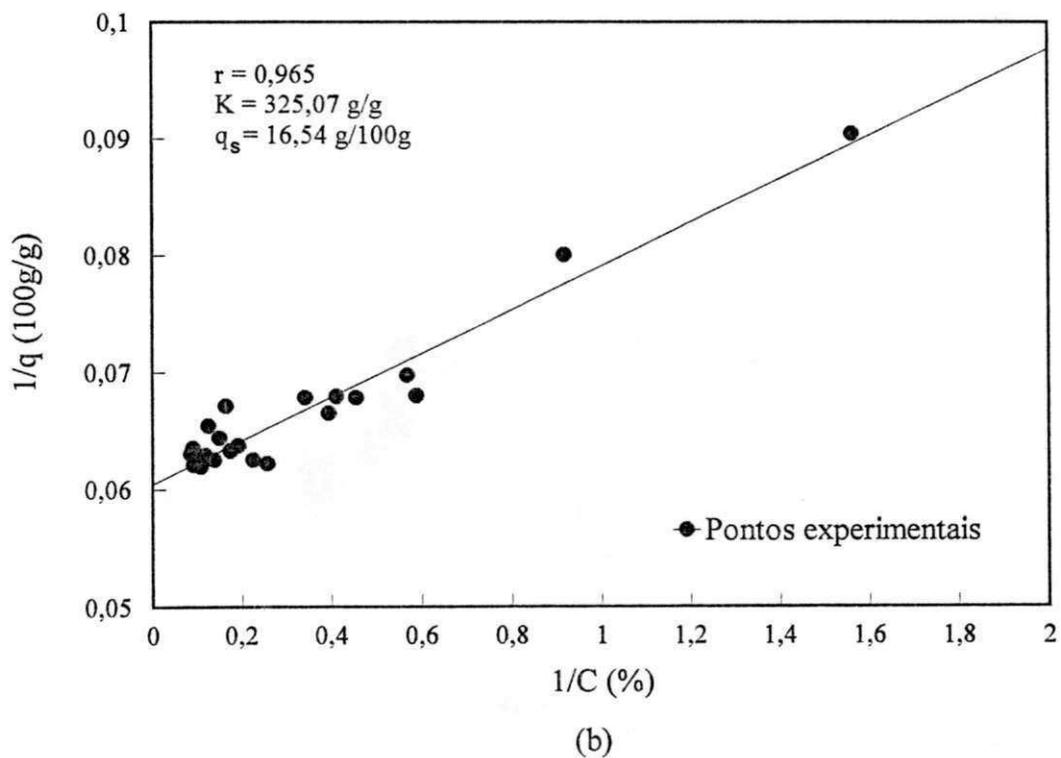
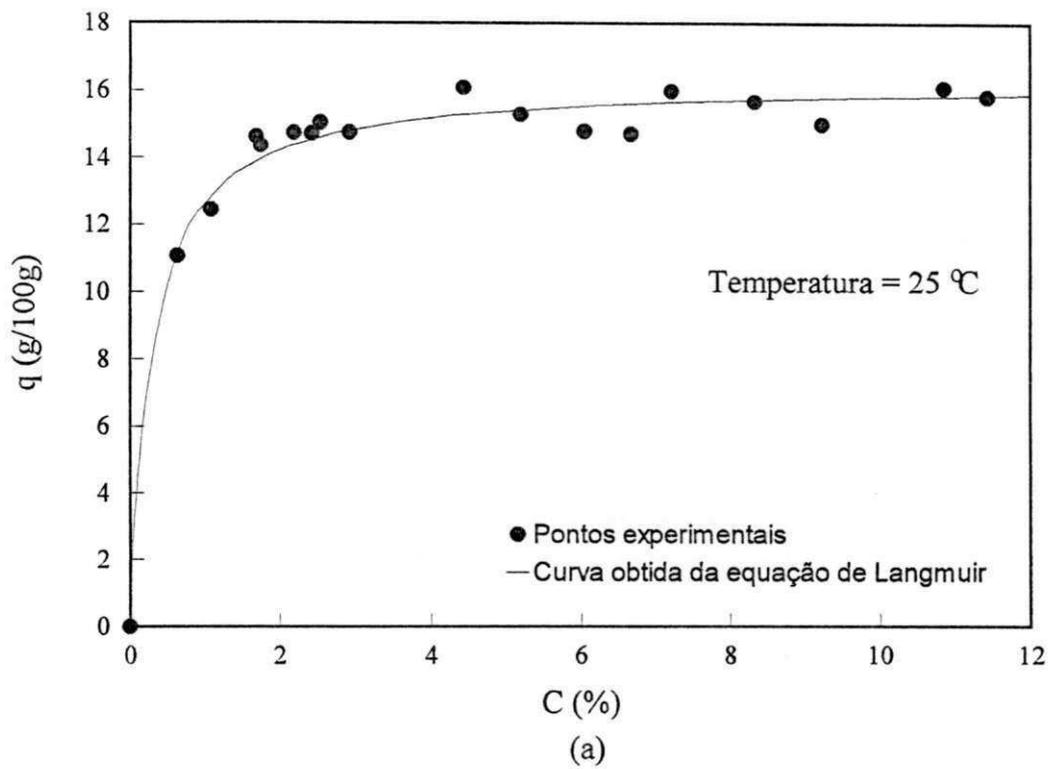


Figura 3.1 - (a) Isotherma de equilíbrio de adsorção de metanol em zeólita 4A utilizando o tolueno como inerte. (b) Ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir

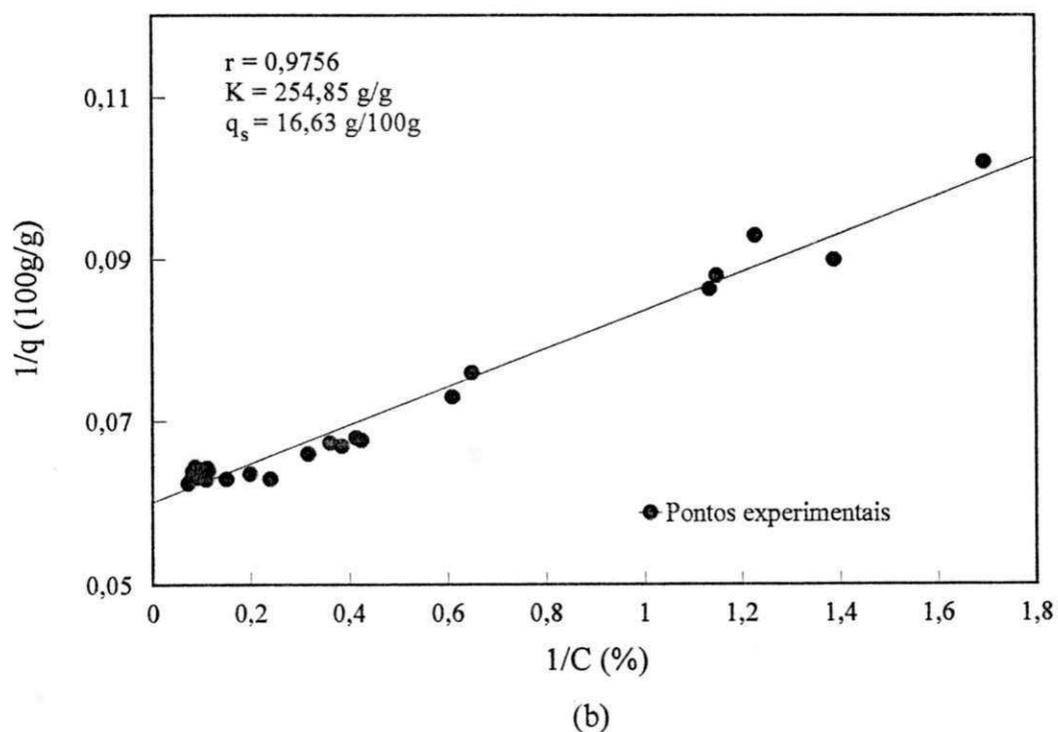
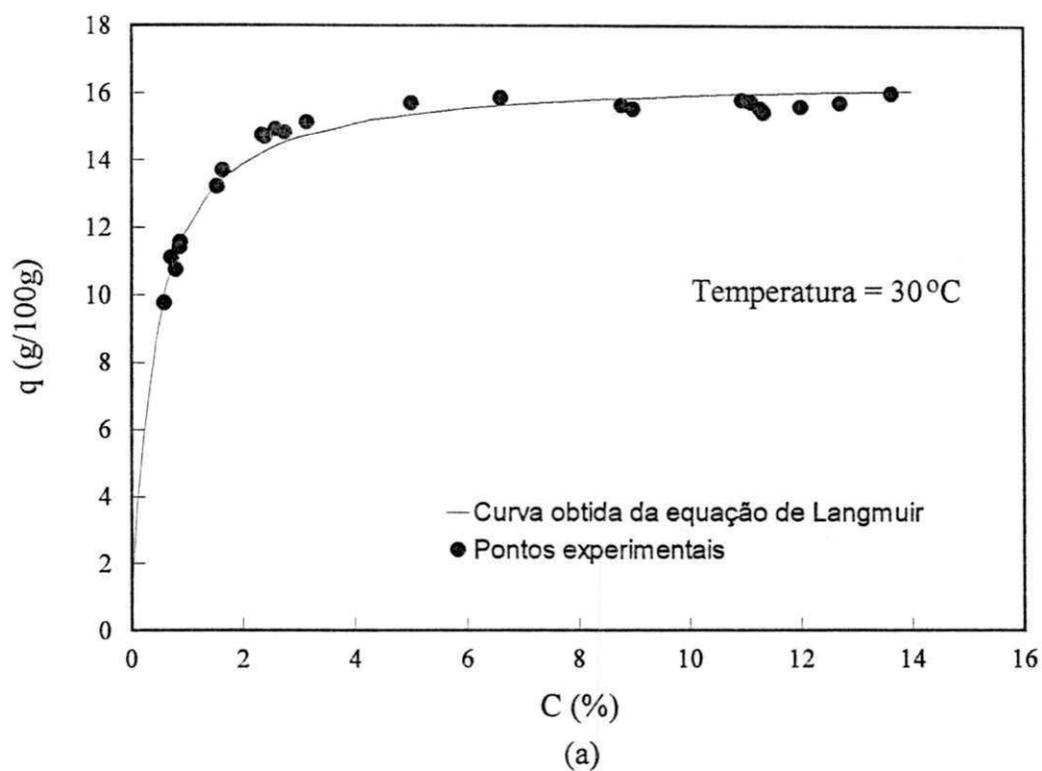


Figura 3.2 - (a) Isotherma de equilíbrio da adsorção de metanol em zeolita 4A utilizando o tolueno como inerte. (b) Ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir

3.2 - Produtos Químicos

As soluções utilizadas nos experimentos foram preparadas com Metanol P.A (adsorbato) e Tolueno P.A (inerte), ambos da marca VETEC possuindo as seguintes especificações:

Tabela 3.3 - Especificações dos produtos químicos utilizados

	Tolueno	Metanol
Dosagem mínima (%)	99,0	99,8
Peso Molecular (g/mol)	92,14	32,04
Densidade (g/cm ³)	0,87	0,79
Ponto de ebulição (°C)	110,8	64,7

3.3 - Sistema Experimental

O sistema experimental utilizado na obtenção dos dados cinéticos pode ser visualizado na Figura 3.3.

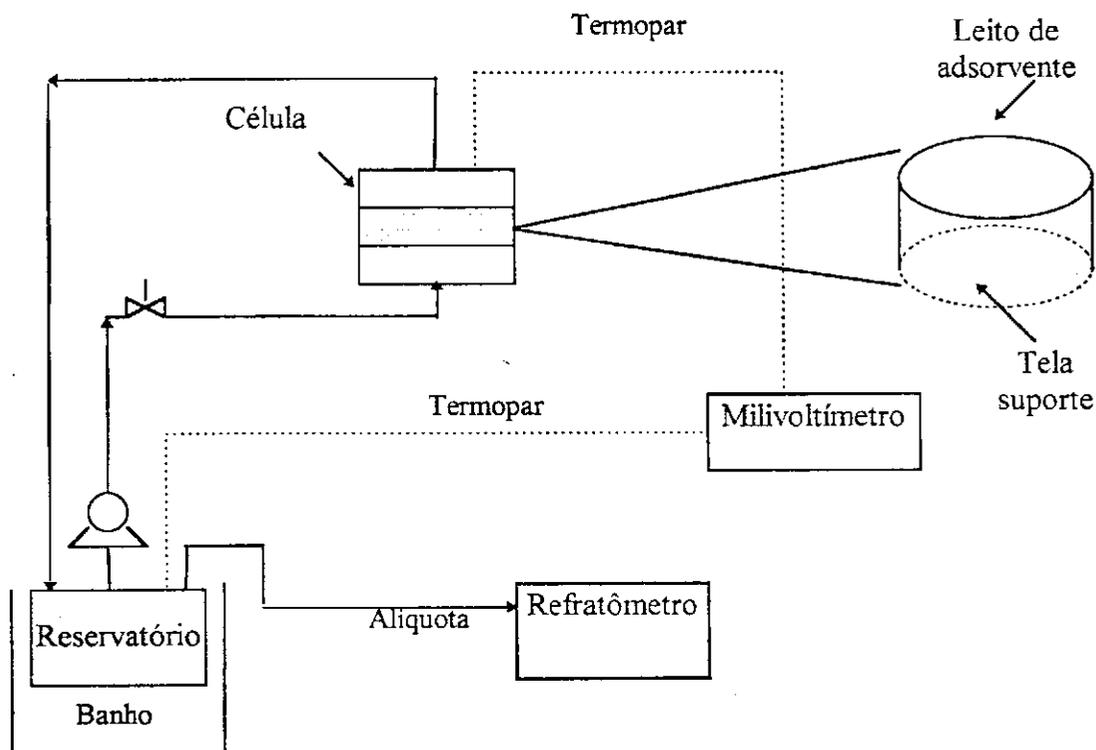


Figura 3.3. Diagrama Esquemático do Sistema utilizado na obtenção dos dados cinéticos

Célula diferencial

A célula utilizada na obtenção dos dados cinéticos foi construída em PVC devido a sua alta resistência ao metanol e tolueno. O diâmetro interno da célula é de $4,76 \pm 0,01$ cm, com altura do leito de adsorvente de $1,5 \pm 0,01$ cm. No interior da célula há uma tela suporte de nylon sobre a qual coloca-se o adsorvente. A coluna possui ainda, um orifício na parte inferior para entrada da solução e outro na parte superior por onde a mesma retorna ao reservatório para ser recirculada.

Refratômetro

Para analisar a concentração da fase líquida durante o processo de adsorção foi utilizado um refratômetro da marca Carl Zeiss - Jena com precisão de leitura na ordem de $\pm 0,0001$.

Balança Digital

As soluções nas concentrações desejadas foram preparadas com auxílio de uma balança Mettler PC 440 que apresenta precisão de $\pm 0,001$ g .

Milivoltímetro

A evolução de temperatura no reservatório de solução e na célula , durante a corrida, foi acompanhada através de um milivoltímetro da marca ECB , modelo MD-045 com precisão de medida de $\pm 0,01$ mV ao qual foram acoplados dois termopares de ferro-constantan.

3.4 - Curvas de Calibração do Índice de Refração

Como etapa preliminar ao uso do refratômetro para obtenção da concentração, fez-se necessária sua calibração a diversas temperaturas

devido à ausência de correção automática do aparelho.

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

1. Preparava-se soluções de concentrações conhecidas (0 a 20% em peso de metanol);
2. Lia-se o índice de refração de 3 amostras de cada solução.
3. Os valores médios de IR eram utilizados na construção da curva de IR vs C_i e ajustados por regressão linear, fornecendo os parâmetros da Equação (3.1).

Inicialmente as curvas eram construídas a partir de 9 ou 10 soluções de concentrações diferentes porém, foi observado que uma pequena variação nos parâmetros A e B ocasionava grandes alterações no valor da concentração. Procurou-se minimizar esta fonte de erro aumentando os pontos de cada curva principalmente na região de baixas concentrações.

O IR para cada temperatura corresponde a uma concentração dada por:

$$C(\%) = A - B \times IR \quad (3.1)$$

onde C - Concentração da solução (g de metanol/100g de solução)

A, B - Coeficientes linear e angular da Equação(3.1) , respectivamente

IR - Índice de refração lido

Tabela 3.4 - Parâmetros da equação que relaciona o índice de refração lido e a concentração para soluções metanol-tolueno a diversas temperaturas

Temperatura (°C)	A	B	r
24,0	814,6142	545,0687	0,9981
26,0	856,2965	574,0275	0,9996
27,0	839,7311	562,8571	1,00
28,0	828,8569	555,4989	0,9995

O erro do método foi obtido a partir de soluções de concentrações conhecidas , obtendo-se um valor médio de $\pm 1,19\%$,conforme pode ser visto na Tabela 3.5. As curvas de calibração podem ser visualizadas nas Figuras 3.4 a 3.7.

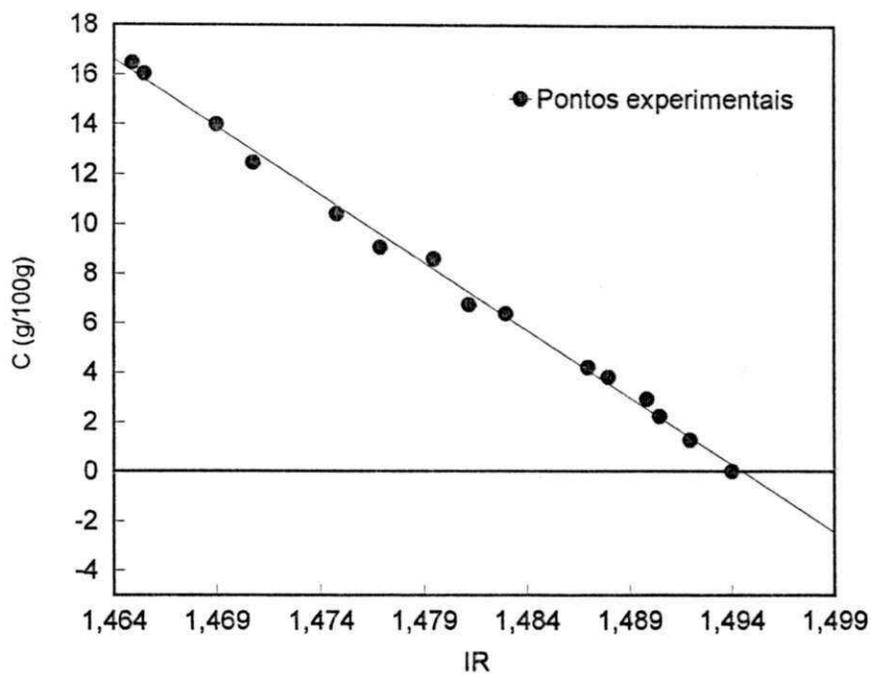


Figura 3.4 - Curva de calibração do índice de refração para soluções de metanol-tolueno a temperatura de 24 °C

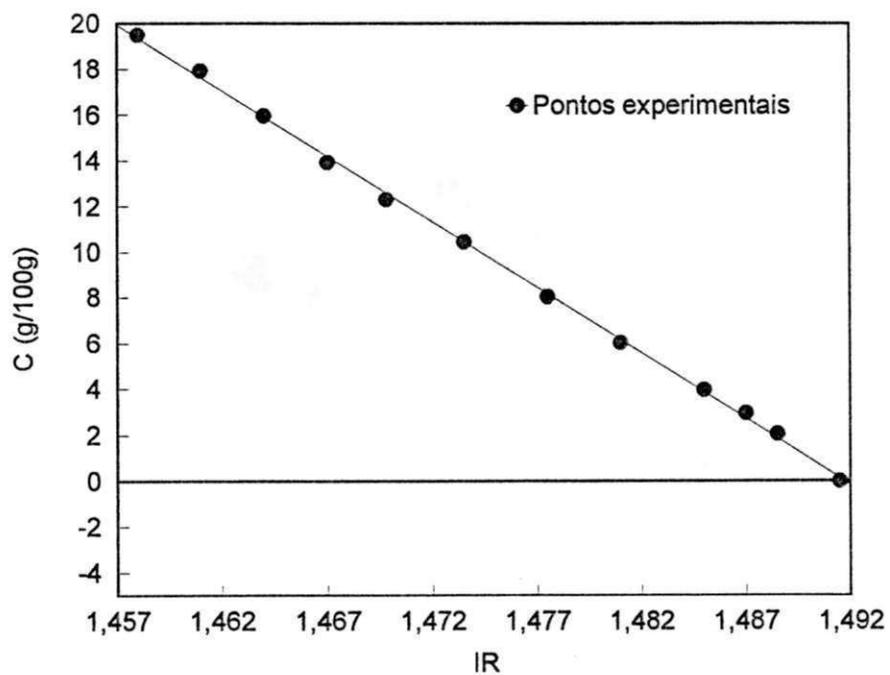


Figura 3.5 - Curva de calibração do índice de refração para soluções de metanol-tolueno a temperatura de 26 °C

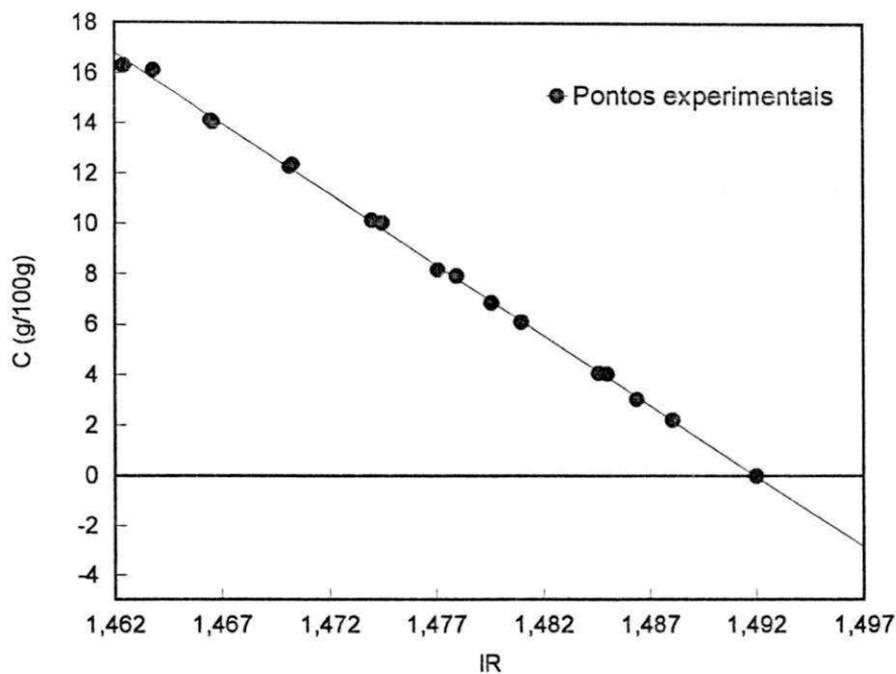


Figura 3.6 - Curva de calibração do índice de refração para soluções de metanol-tolueno a temperatura de 27°C

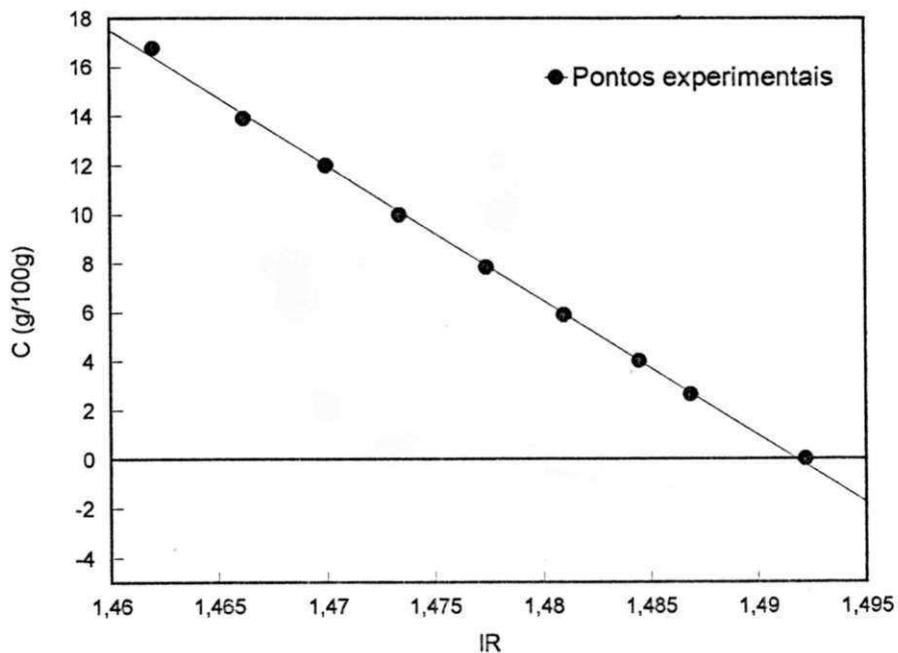


Figura 3.7 - Curva de calibração do índice de refração para soluções de metanol-tolueno a temperatura de 28°C

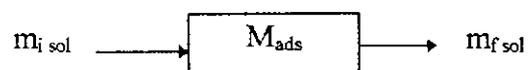
Tabela 3.5 - Desvios na determinação da concentração a partir do Índice de refração

Concentração Conhecida(%)	Concentração Obtida pelo IR	Desvio (%)
5,22	5,30	1,51
5,13	5,133	0,06
5,07	5,19	2,31
5,14	5,30	3,02
4,98	5,08	1,90
9,45	9,49	0,42
10,69	10,85	1,47
9,46	9,49	0,32
10,51	10,48	0,29
10,07	10,01	0,60
Desvio médio(%)		1,19

3.5 - Balanço de Massa

A quantidade de metanol adsorvida pela peneira molecular durante a corrida pode ser obtida através do balanço de massa .

3.5.1 - Balanço de massa desprezando a variação de volume



$$m_{fsol} = m_{isol} - M_{ads} \quad (3.2)$$

$$m_f = m_{fsol} \times C_{fsol} \quad (3.3)$$

$$M_{ads} = m_i - m_f \quad (3.4)$$

Substituindo a Equação (3.3) na Equação (3.4) obtém-se,

$$M_{ads} = m_i - m_{fsol} \times C_{fsol} \quad (3.5)$$

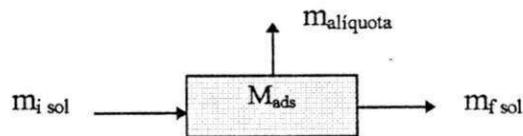
que com m_{fsol} definido pela Equação (3.2) torna-se,

$$M_{ads} = \frac{m_i - (C_{fsol} \times m_{isol})}{1 - C_{fsol}} \quad (3.6)$$

e a concentração mássica de metanol na fase sólida é dada por,

$$q = \frac{M_{ads}}{M_p} \quad (3.7)$$

3.5.2 - Balanço de massa considerando variação de volume



$$M_{ads} = m_i - m_f - m_r \quad (3.8)$$

$$m_f = m_{fsol} \times C_{fsol} \quad (3.9)$$

$$m_r = \sum_{i=1}^n m_{aliquota} \times C_{i1} \quad (3.10)$$

Substituindo as Equações (3.9) e (3.10) na Equação (3.8),

$$M_{ads} = m_i - m_{fsol} \times C_{fsol} - \sum_{i=1}^n m_{aliquota_i} \times C_i \quad (3.11)$$

$$m_{fsol} = m_{isol} - M_{ads} - \sum_{i=1}^n m_{aliquota_i} \quad (3.12)$$

$$M_{ads} (1 - C_{fsol}) = m_i - C_{fsol} \times \left(m_{isol} - \sum_{i=1}^n m_{aliquota_i} \right) - \sum_{i=1}^n m_{aliquota_i} \times C_i \quad (3.13)$$

3.6 - Obtenção dos Dados Cinéticos

A cinética de adsorção de metanol em zeólita 4A foi realizada no sistema mostrado na Figura 3.3 e a metodologia pode ser acompanhada através do diagrama mostrado na Figura 3.8.

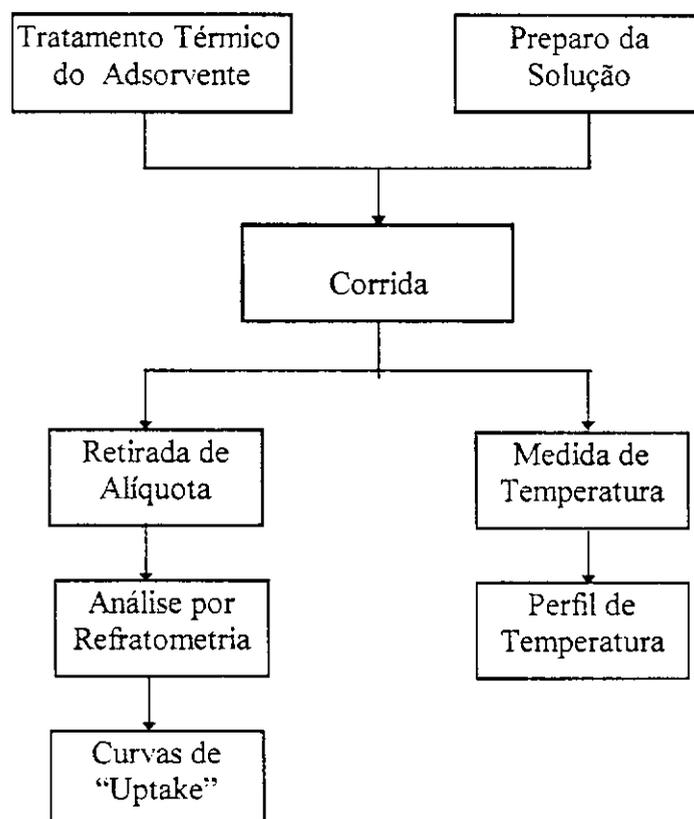


Figura 3.8 Metodologia de Obtenção dos Dados Cinéticos

Inicialmente preparava-se a solução de concentração desejada e pesava-se o adsorvente ativado. O reservatório contendo a solução era colocado no banho termostático e o adsorvente transferido para a célula que era imediatamente lacrada para evitar a adsorção da água do ar ambiente. A bomba era ligada e o fluxo contínuo estabelecido. A variação na concentração da solução era acompanhada através da leitura do IR de pequenas alíquotas (cerca de 0,4 ml) retiradas a intervalos regulares, da solução contida no reservatório. Através das curvas de calibração, transformava-se os índices de refração lidos em concentração com precisão média de 1,19%. Aplicando-se o balanço de massa dado pela Equação(3.6), era obtida a concentração do adsorbato na fase sólida. Paralelamente, era realizado o acompanhamento da

temperatura na célula com precisão de $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ e no reservatório de solução através de termopares de ferro-constantan acoplados a um milivoltímetro.

O mesmo procedimento descrito acima foi utilizado para o estudo das três variáveis citadas anteriormente. Entretanto, para obter-se as vazões entre 9,30 e 20,80 ml/s tornou-se necessária a troca da válvula localizada após a bomba (Figura 3.3).

3.7 - Modelagem dos Dados

A partir do comportamento da taxa de adsorção com as variáveis estudadas, o modelo utilizado para analisar os dados experimentais foi o de controle difusional na micropartícula. A Equação (2.5) foi resolvida através do ajuste não linear de mínimos quadrados pelo algoritmo de Levenberg-Marquart.

CAPÍTULO IV

4.0 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os experimentos para obtenção dos dados da cinética de adsorção foram realizados com soluções de concentrações iniciais em torno de 10% em peso de metanol. A temperatura da célula variou entre 15 e 36°C.

Os dados das corridas realizadas, acompanhados de seus respectivos resultados encontram-se relacionados nas Tabelas B1 a B15 do apêndice B.

4.1 - Efeito da Vazão da Corrente Líquida

Para determinar a condição de escoamento na qual o filme líquido não oferecia resistência significativa à transferência de massa, foram realizados experimentos em condições semelhantes de concentração (10,0 e 10,02% em peso de metanol) e temperatura ($28,57 \pm 0,66$ e $30,18 \pm 0,26$ °C), variando a vazão da corrente líquida (Tabelas B1 e B2 do apêndice B).

Utilizou-se vazões de 9,30 e 20,80 ml/s e zeólita da amostra A. Ao aumentar a taxa de circulação da solução, a quantidade adsorvida com o tempo permaneceu praticamente inalterada como se mostra nas curvas de "uptake" da Figura 4.1. Este comportamento indica que ao se trabalhar com a vazão de 9,30 ml/s a resistência externa à transferência de massa já se encontra eliminada.

Como não se realizaram corridas com vazões menores que 9 ml/s, foi escolhida a vazão intermediária de 12,08 ml/s para o estudo dos parâmetros subsequentes visando maior segurança na interpretação dos dados; uma vez que existe a possibilidade de 9,30 ml/s ser a vazão mínima necessária para eliminação da resistência do filme líquido.

4.2- Reprodutibilidade dos Dados Cinéticos

A confiabilidade do sistema experimental foi verificada através

da reprodução de experimentos nos quais foi utilizada a amostra B de adsorvente. Na Figura 4.2 são apresentadas as curvas de 'uptake" obtidas com pellets de tamanho 1(0,17 cm) e soluções de concentrações iniciais de 9,45 e 9,46% em peso de metanol (Tabelas B3 e B4); sendo a temperatura da célula de adsorção de $25,70 \pm 0,12$ e $25,72 \pm 0,30^\circ\text{C}$ para o primeiro e segundo caso, respectivamente. A vazão da corrente líquida foi mantida em 12,08 ml/s nas duas corridas.

Foram realizados também dois experimentos com a mistura de pellets dos diversos tamanhos. Neste caso, as concentrações iniciais das soluções foram de 10,02 e 10,01% com temperatura da célula de $30,16 \pm 0,19^\circ\text{C}$ e $30,12 \pm 0,26^\circ\text{C}$ (Tabelas B9 e B10). A vazão da corrente líquida foi de 12,08 ml/s. Os resultados das duas corridas encontram-se na Figura 4.3.

O desvio médio entre os pontos das curvas mostradas na Figura 4.2 é de 2,12% e entre as apresentadas na Figura 4.3, de 0,95%. A precisão obtida ao se reproduzir os dados é próxima à obtida na determinação da concentração pelo método adotado neste trabalho sendo até bem inferior no caso da corrida realizada com a mistura. Sendo os desvios médios entre as curvas da mesma ordem que os desvios apresentados na determinação da concentração ao se utilizar uma dada curva de calibração, pode-se afirmar que o sistema experimental fornece dados reprodutíveis dentro da faixa de erro aceitável.

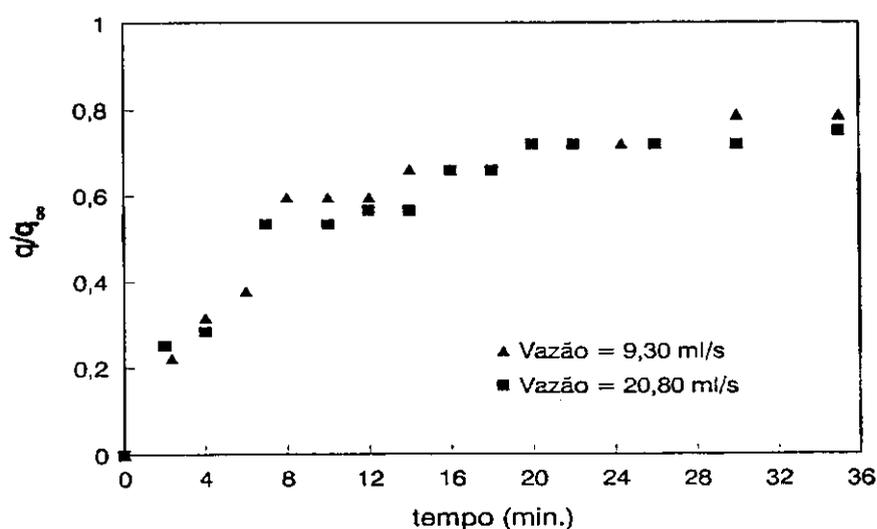


Figura 4.1 - Efeito da vazão sobre a adsorção de metanol em zeolita 4A em célula diferencial com recirculação

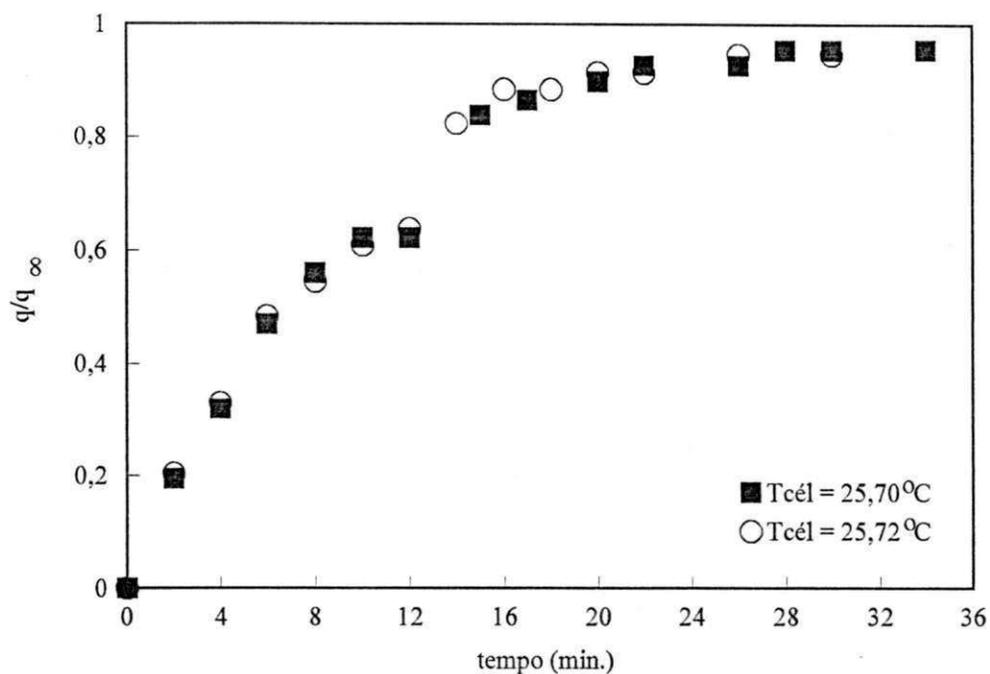


Figura 4.2 - Reprodutibilidade dos dados cinéticos na adsorção de metanol em zeólita 4A em célula diferencial utilizando pellet de adsorvente de tamanho 1(amostra B)

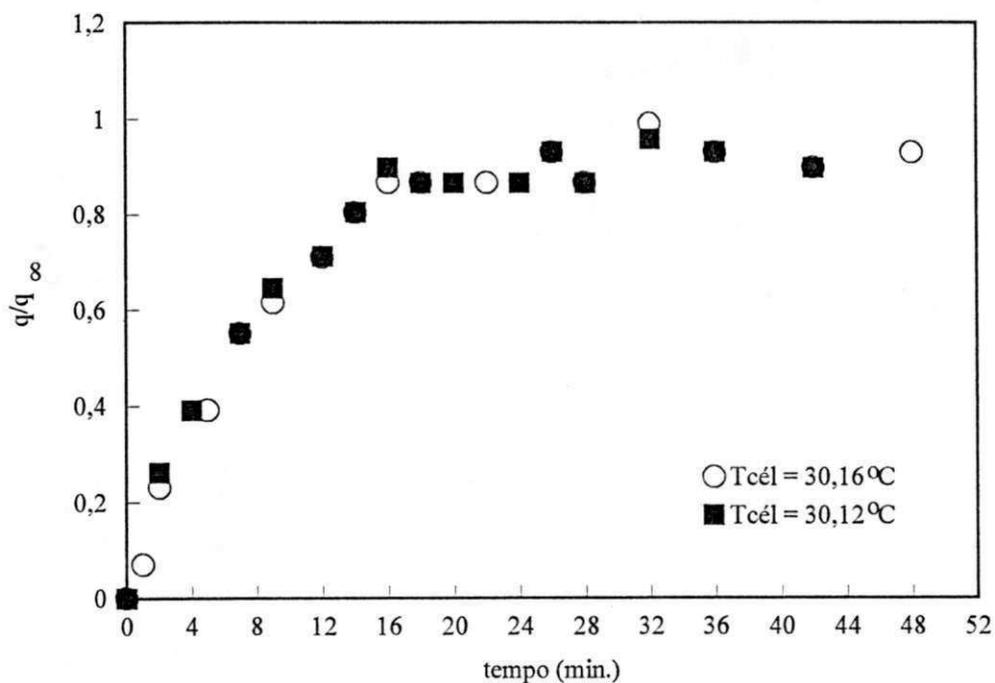


Figura 4.3 - Reprodutibilidade dos dados cinéticos na adsorção de metanol em zeólita 4A em célula diferencial utilizando mistura de pellet de adsorvente(amostra B)

4.3 - Efeito do Tamanho do Pellet

Outra variável investigada foi o tamanho do pellet de adsorvente. As corridas foram realizadas a uma vazão fixa de 12,08 ml/s variando o comprimento do pellet de 0,17 a 0,57 cm, que correspondem a raios equivalentes à esfera de igual volume de 0,0816 e 0,1052 cm. Esta diferença pode parecer pequena porém a influência no cálculo do coeficiente de difusão a partir da constante de tempo é bastante significativa; com o raio menor fornecendo um coeficiente cerca de 60% superior ao valor obtido para o raio maior. Todos os pellets possuem diâmetro médio de 0,16 cm conforme se mostra na Tabela 3.1. Como pode ser observado na Figura 4.4, as curvas são praticamente coincidentes nos tempos iniciais apresentando uma pequena dispersão para tempos mais longos, provavelmente devido à efeitos térmicos que passam a ser mais importantes nesta região. Pode-se verificar que nessa região a curva correspondente ao pellet de tamanho 5 ultrapassa as demais e a temperatura da célula também se mantém mais elevada apesar de terem sido mantidas as mesmas condições iniciais de temperatura. Este fato pode ser atribuído à dissipação do calor que é mais difícil no adsorvente de maior comprimento.

Como foi visto na seção 2.7, a variação no tamanho da macropartícula constitui-se em um teste experimental direto que possibilita distinguir as resistências controladoras. Apesar da pequena dispersão mencionada acima o comportamento geral das curvas indica que a cinética não foi afetada pelo tamanho do pellet indicando que a transferência de massa é controlada pela difusão no microporo, contrariamente ao que foi observado por Azevêdo(1993) no caso da adsorção do sistema etanol-água em zeólita 3A .

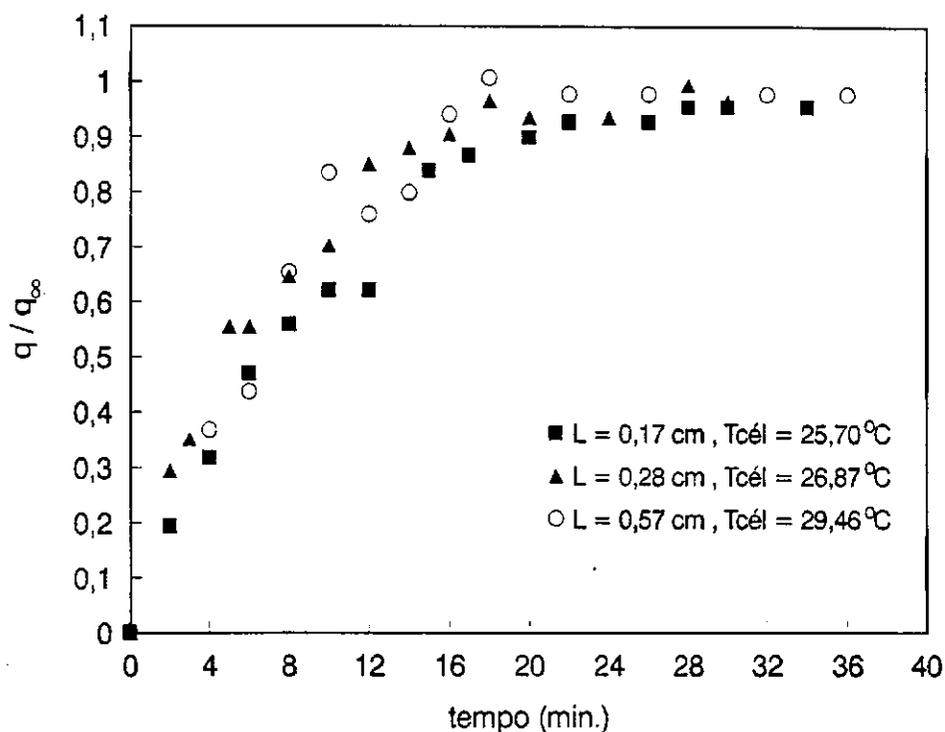


Figura 4.4 - Efeito do Tamanho do pellet sobre a cinética de adsorção de metanol em zeólita 4A (Amostra B) em célula diferencial com circulação contínua

4.4 - Modelagem dos dados cinéticos

Conforme os resultados experimentais encontrados que evidenciam que o controle é por difusão no microporo, foi proposto o modelo apresentado por Kärger e Ruthven (1992) com coeficiente de difusão constante para a modelagem dos dados cinéticos. Para obtenção das constantes de tempo e do coeficiente de difusão efetivo, a Equação (2.5) que representa a cinética para o modelo de difusão no microporo como etapa controladora, foi aplicada aos dados experimentais através do ajuste de mínimos quadrados utilizando o algoritmo de Levenberg - Marquart. Deve-se notar que a condição de contorno com concentração constante na superfície pode ser aplicada ao sistema com volume finito no caso de isoterma retangular. Estudando a adsorção de metanol em zeólita 4A em tanque agitado, Alsina et al.(1992) encontraram que a quantidade de sorbato em

equilíbrio, na fase sólida, torna-se independente da concentração de metanol na fase líquida para valores acima de 3%. Essa condição foi mantida em todos os experimentos analisados no presente trabalho pelo que podemos afirmar que trabalhou-se apenas na região retangular da isoterma e portanto o modelo pode ser aplicado convenientemente.

Os valores das constantes de tempo e do coeficiente de difusão efetivo são apresentados na Tabela 4.1 juntamente com os desvios entre os valores obtidos do modelo e os experimentais.

Nas Figuras 4.5 a 4.18 pode-se visualizar as curvas de "uptake" experimentais e suas respectivas modelagens.

Pode-se observar na Tabela 4.1, que as constantes de tempo tendem a valores mais altos para as corridas realizadas com adsorvente da amostra B; porém essa diferença torna-se muito menor quando se comparam os valores dos coeficientes de difusão uma vez que as amostras possuem raios de micropartículas diferentes. O efeito do tamanho da partícula sobre a constante de tempo é mais uma confirmação do mecanismo de difusão na micropartícula. Deve-se assinalar ainda, que estritamente, o modelo se aplica a amostras com tamanho uniforme de cristais. As amostras utilizadas apresentaram uma distribuição de diâmetros monomodal com alta concentração em torno da mediana e pequena dispersão de tamanhos, o que justifica a utilização do modelo para tamanho único. Parte dos desvios observados no ajuste ao modelo pode ser atribuída a essa simplificação, mas possivelmente, efeitos térmicos também sejam responsáveis pelo afastamento do modelo isotérmico. Apesar disto, os desvios são aceitáveis situando-se na faixa de 10% conforme se observa na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Constantes de tempo e Coeficientes de difusão obtidos da Equação(2.5)

Concentração inicial da solução (%)	T _{cél} (° C)	D/r ² × 10 ³ (s ⁻¹)	D × 10 ¹⁶ (m ² /s)	Desvio médio (%)	Amostra
10,32	16,37	0,094	3,05	9,84	B
B) 10,03	15,99	0,054 2,209 min	2,89	8,75	A
B) 9,80	18,99	0,065	3,53	7,60	A 10/14

Tabela 4.1 Continuação

Concentração inicial da solução (%)	T _{cél} (° C)	D/r ² × 10 ³ (s ⁻¹)	D × 10 ¹⁶ (m ² /s)	Desvio médio (%)	Amostra
10,03	19,68	0,083	2,70	8,49	B
9,98	25,53	0,145	4,72	5,02	B
9,45	25,70	0,108	3,51	10,35	B
9,46	25,72	0,112	3,64	11,42	B
10,69	26,87	0,151	4,91	7,47	B
10,02	28,11	0,144	4,69	6,62	B
B ₃ 10,00	28,57	0,063 3,770 <i>mm</i>	3,41	8,11	A
10,07	29,46	0,156	5,08	8,49	B
10,01	30,12	0,116	3,78	5,56	B
10,02	30,16	0,111	3,61	6,08	B
B ₂ 10,02	30,18	0,058 3,375 <i>mm</i>	3,13	5,98	A
10,04	35,82	0,124	4,04	6,44	B

0,911
0,930 4
0,945 6 *sermes*

0,926
0,944 1 *t*
0,946 6 *t*

Os desvios apresentados na Tabela acima são referentes ao desvios entre os dados experimentais e os obtidos da Equação (2.5)

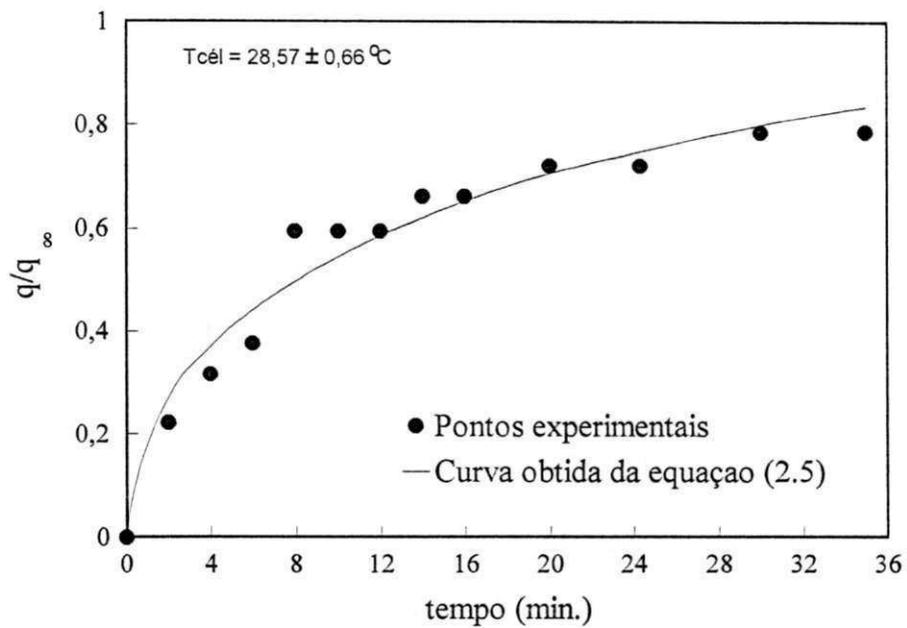


Figura 4.5 - Modelagem dos dados cinéticos da adsorção de metanol em zeólita 4A em célula diferencial com recirculação

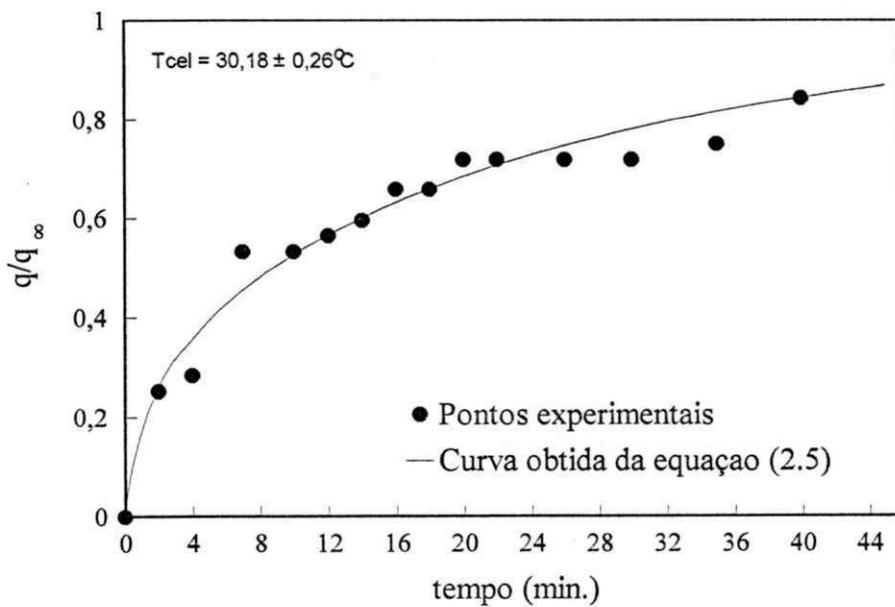


Figura 4.6 - Modelagem dos dados cinéticos da adsorção de metanol em zeólita 4A em célula diferencial com recirculação

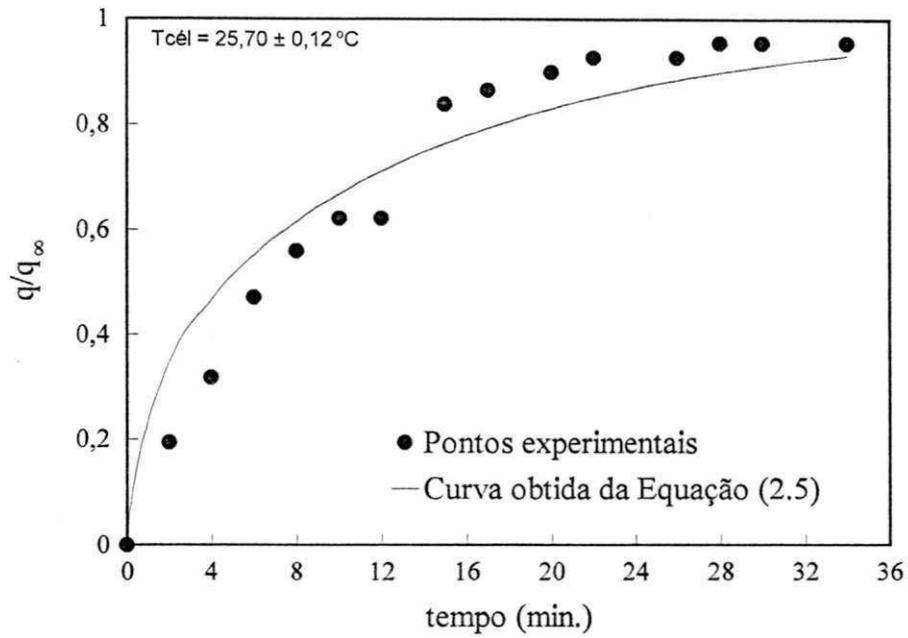


Figura 4.7 - Modelagem dos dados cinéticos da adsorção de metanol em zeólita 4A em célula diferencial com recirculação

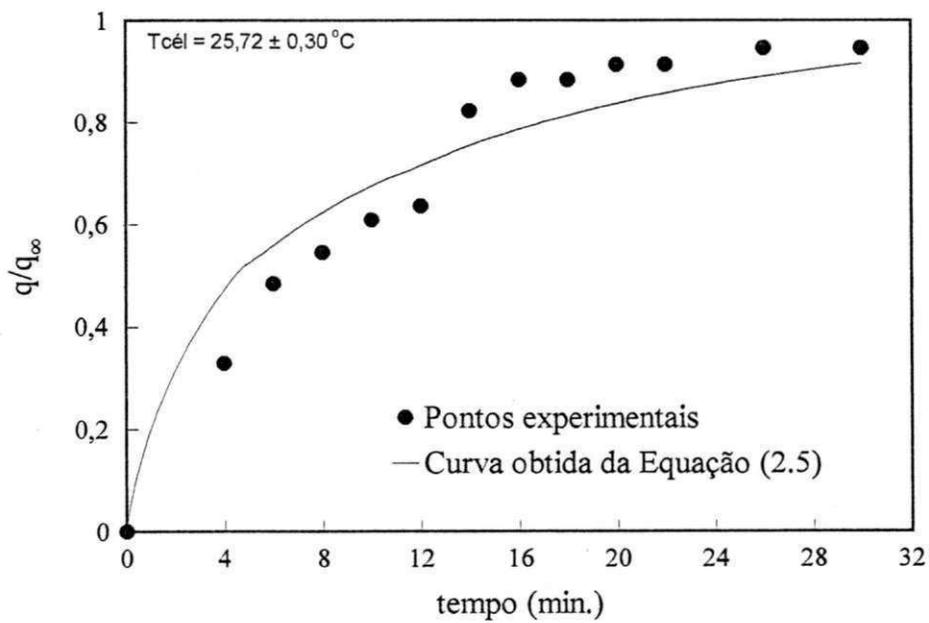


Figura 4.8 - Modelagem dos dados cinéticos da adsorção de metanol em zeólita 4A em célula diferencial com recirculação

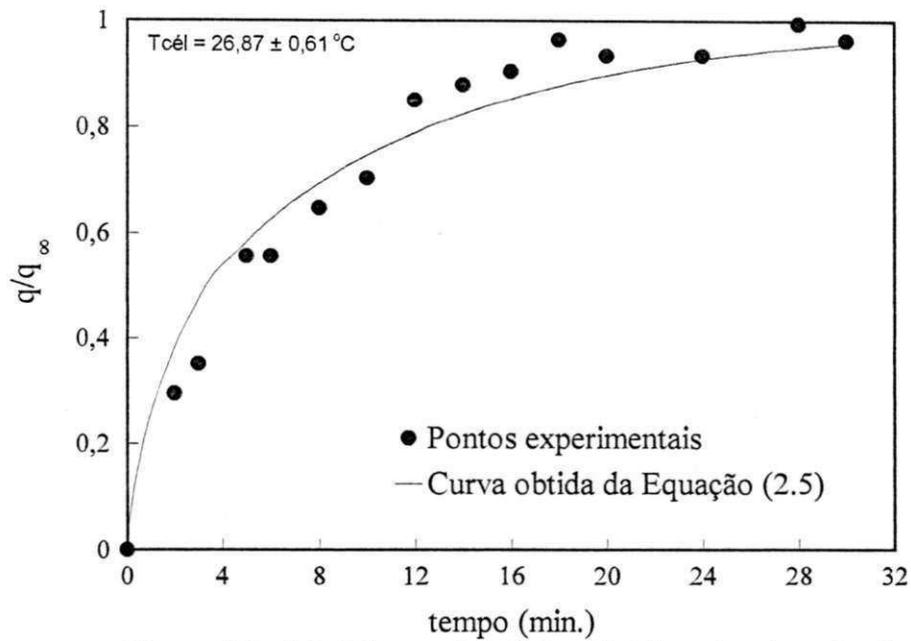


Figura 4.9 - Modelagem dos dados cinéticos da adsorção de metanol em zeólita 4A em célula diferencial com recirculação

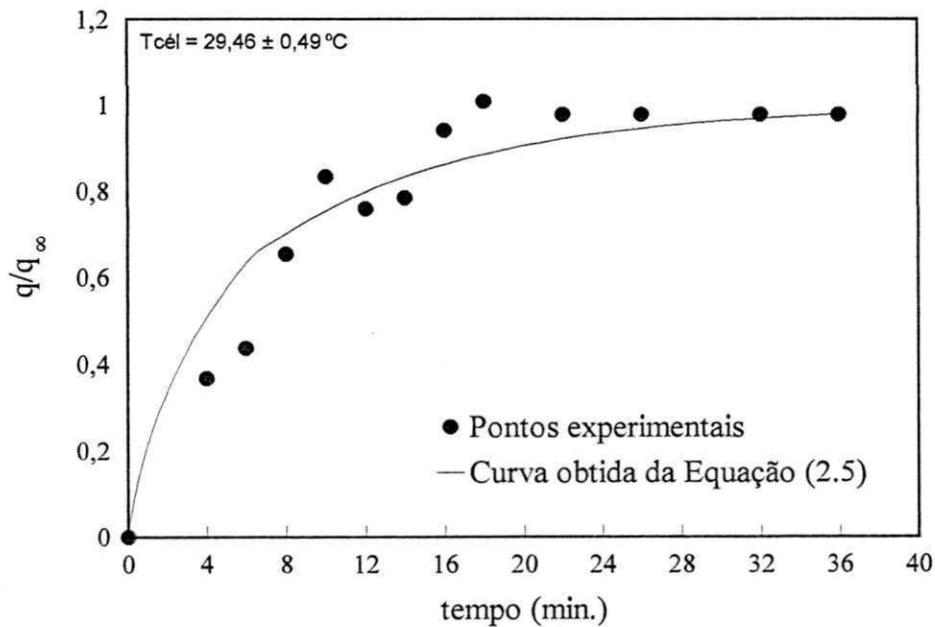


Figura 4.10 - Modelagem dos dados cinéticos da adsorção de metanol em zeólita 4A em célula diferencial com recirculação

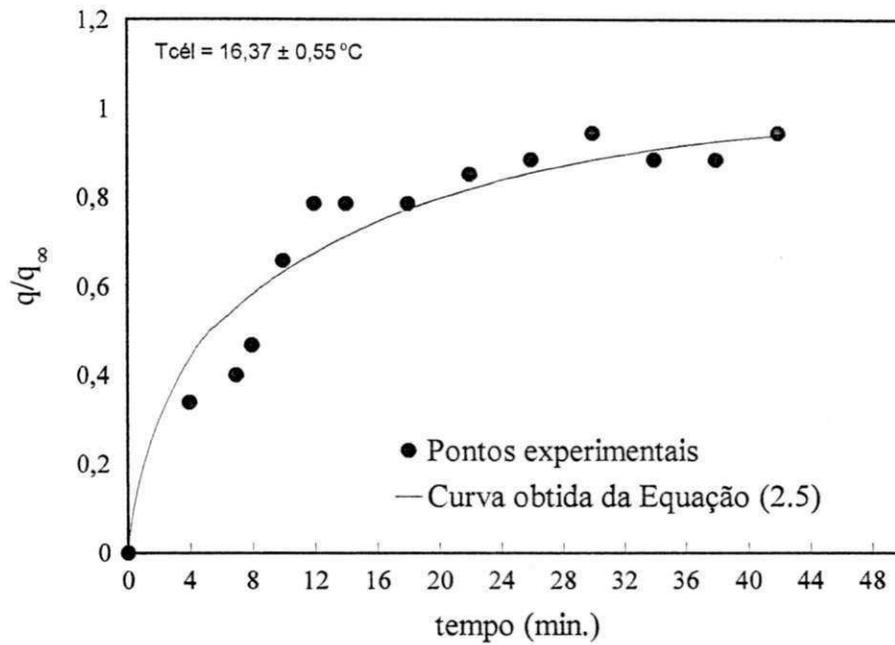


Figura 4.11 - Modelagem dos dados cinéticos da adsorção de metanol em zeólita 4A em célula diferencial com recirculação

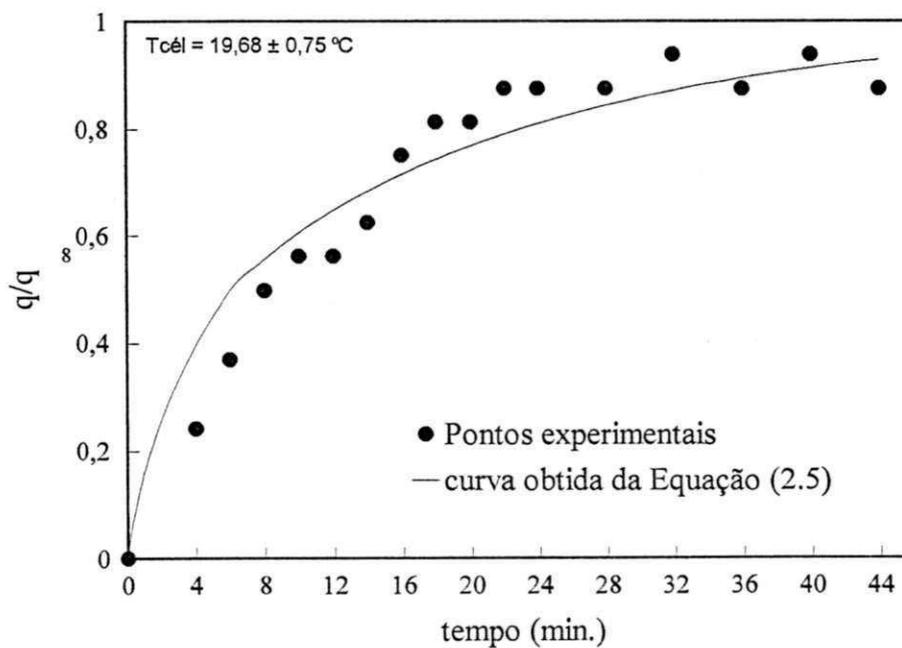


Figura 4.12 - Modelagem dos dados cinéticos da adsorção de metanol em zeólita 4A em célula diferencial com recirculação

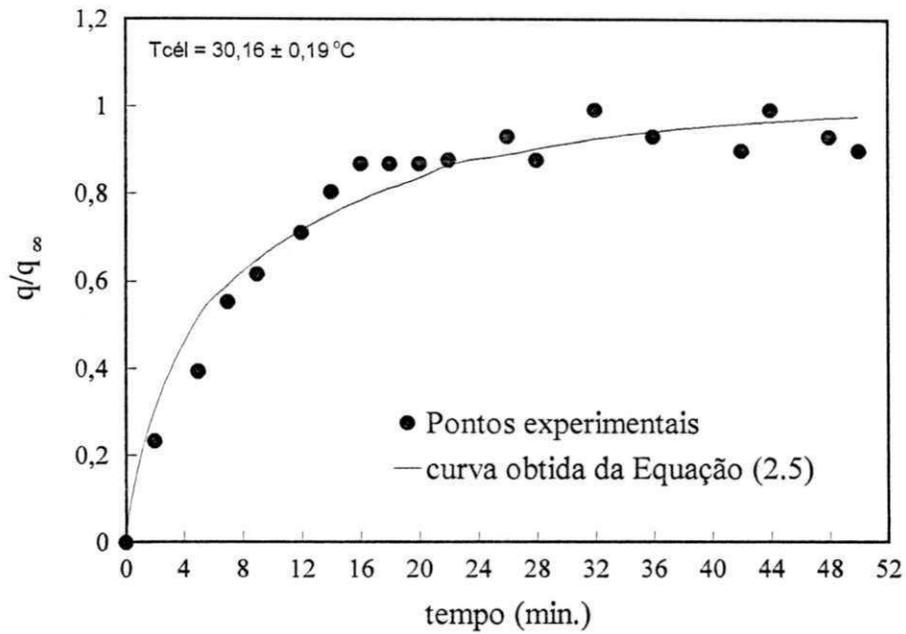


Figura 4.13 - Modelagem dos dados cinéticos da adsorção de metanol em zeólita 4A em célula diferencial com recirculação

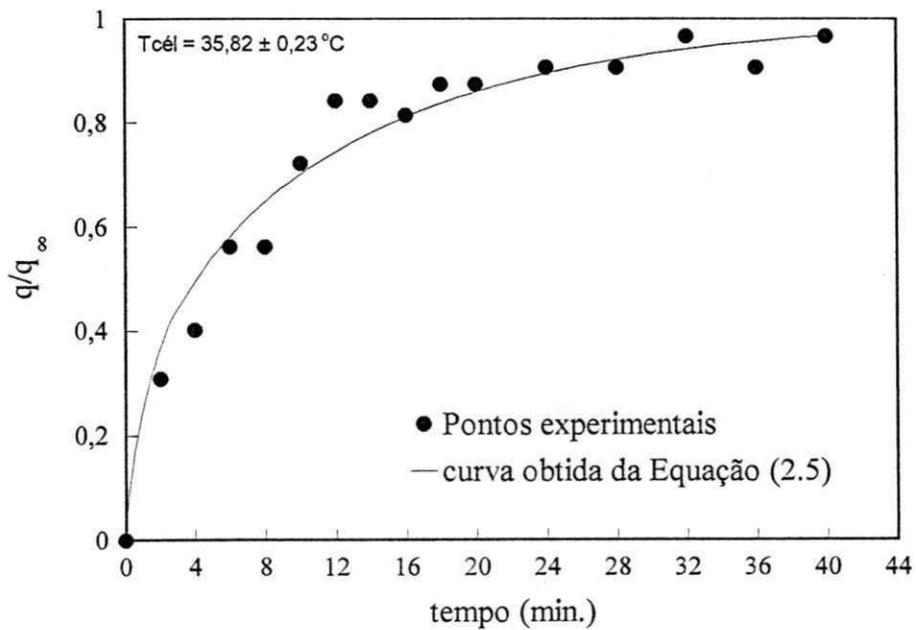


Figura 4.14 - Modelagem dos dados cinéticos da adsorção de metanol em zeólita 4A em célula diferencial com recirculação

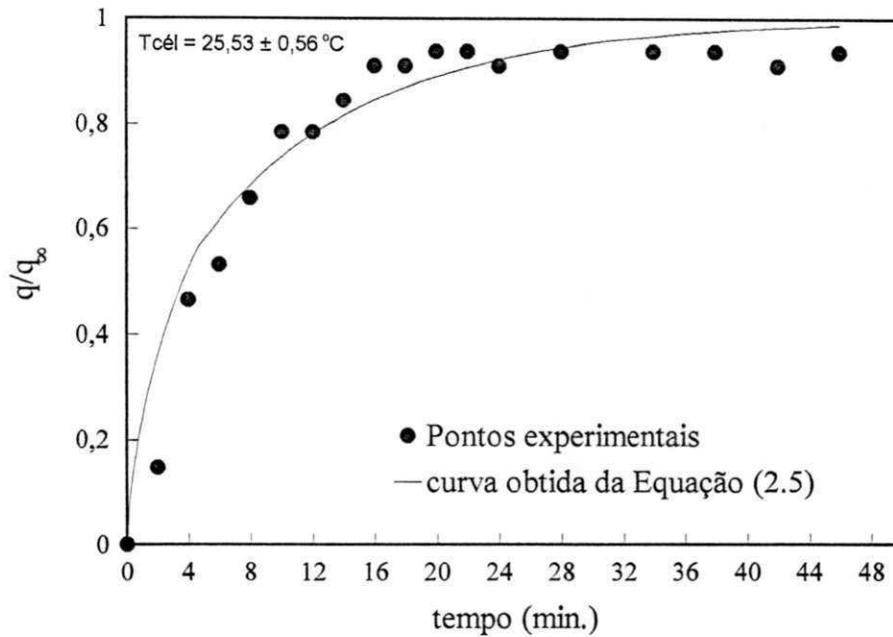


Figura 4.15 - Modelagem dos dados cinéticos da adsorção de metanol em zeólita 4A em célula diferencial com recirculação

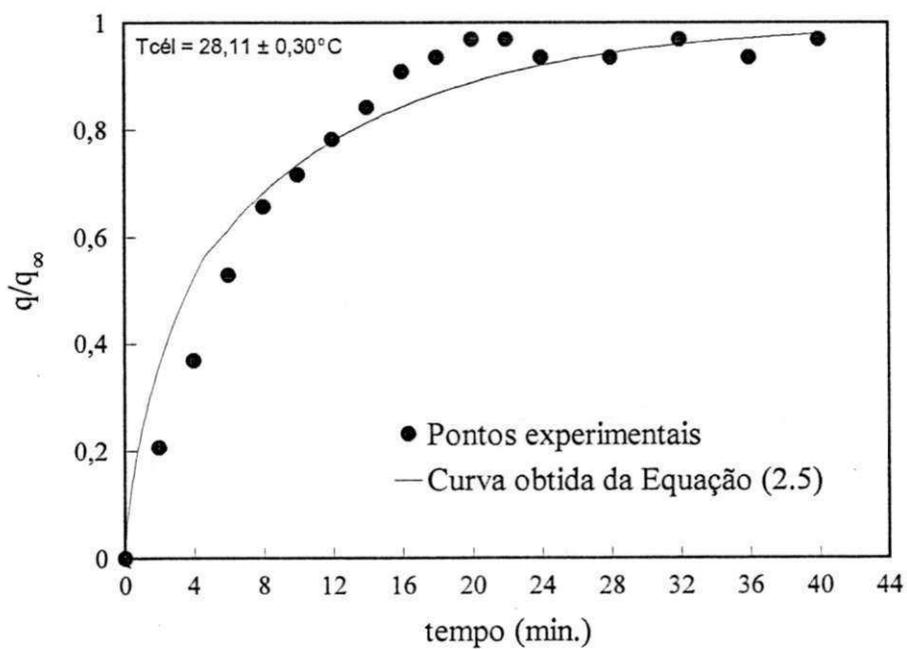


Figura 4.16 - Modelagem dos dados cinéticos da adsorção de metanol em zeólita 4A em célula diferencial com recirculação

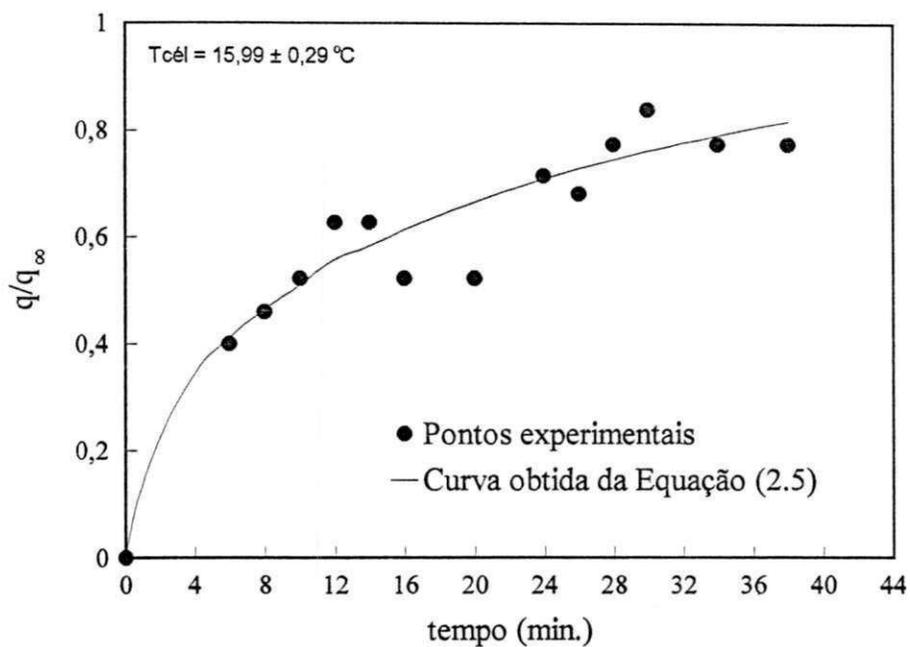


Figura 4.17 - Modelagem dos dados cinéticos da adsorção de metanol em zeólita 4A em célula diferencial com recirculação

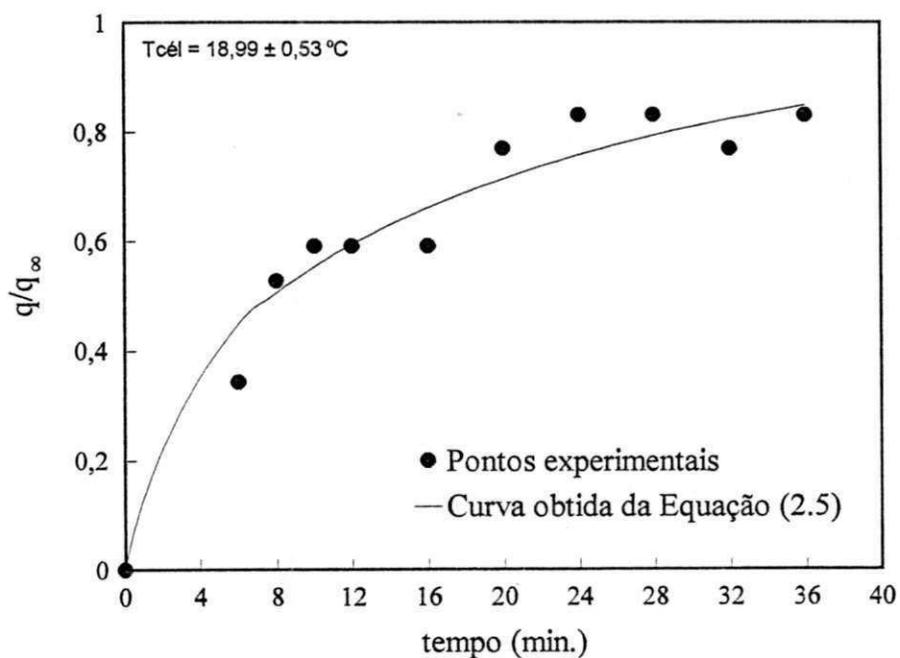


Figura 4.18 - Modelagem dos dados cinéticos da adsorção de metanol em zeólita 4A em célula diferencial com recirculação

4.4.1 - Efeito da Temperatura sobre o Coeficiente de Difusão

A dependência da difusividade com a temperatura de metanol em zeólita 4A é ilustrada na Figura 4.19, onde se representam os valores de coeficientes de difusão obtidos da modelagem matemática na forma $\ln D$ em função da inversa da temperatura absoluta, acompanhados de seus desvios. Estes desvios são apresentados na Tabela 4.2 e são provenientes da junção de experimentos que foram realizados com temperaturas da célula próximas. Esta forma de representação nos permite verificar a aplicabilidade da equação de Arrhenius apresentada na seção 2.6.1. Naquela seção foi mencionada a possibilidade de se obter a energia de ativação difusional e que seu valor, entre outros fatores, depende do tamanho da molécula que se difunde.

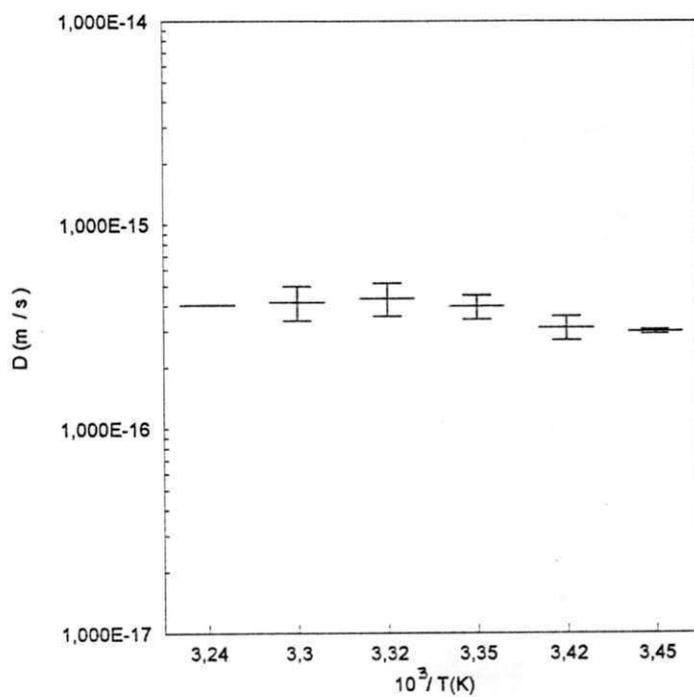
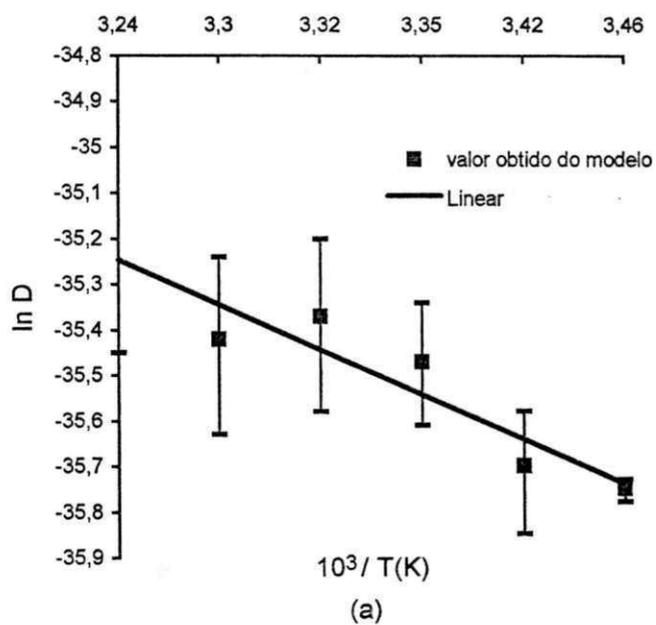
A energia de ativação obtida através de regressão linear aplicada aos pontos da Figura 4.19 apresentou o valor de $3,36 \pm 0,79$ (Kcal / mol). Este valor, entretanto, deve ser tomado com cautela, devido ao valor relativamente baixo do coeficiente de correlação (0,83) que pode ter como causa a estreita faixa de temperaturas utilizada no presente trabalho. Entretanto, apesar das restrições mencionadas acima, o valor da energia de ativação se aproxima do valor encontrado por Becila et al. (1980) ao estudar a adsorção de metanol em zeólitas 4A em tanque agitado (5,19 kcal/mol) e por Kondis e Dranoff (1971) para a difusão de etano, molécula de diâmetro crítico aproximadamente igual ao do metanol, em linde 4A pelo método volumétrico (5,25 kcal/mol).

Tabela 4.2. Coeficientes de difusão efetivos para adsorção de metanol em zeólitas 4A

$T_{mcel} (^{\circ} C)$	$D_{medio} \times 10^{16} (m^2/s)^{\oplus}$
16,18	$2,97 \pm 0,08$
19,34	$3,12 \pm 0,42$
25,53	$3,96 \pm 0,54$
27,67	$4,34 \pm 0,81$

Tabela 4.2 - Continuação

$T_{\text{méd}} (^{\circ}\text{C})$	$D_{\text{méd}} \times 10^{16} (\text{m}^2/\text{s})$
30,00	$4,16 \pm 0,80$
35,82	4,04



(b)

Figura 4.19 - Efeito da temperatura sobre o coeficiente de difusão

CAPÍTULO V

5.0 - CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos para os parâmetros estudados pode-se concluir que:

1. O sistema experimental é confiável apresentando dados experimentais com boa reprodutibilidade.
2. O tamanho do pellet, para o sistema estudado, não afeta a cinética de adsorção evidenciando ser o mecanismo controlador a difusão no microporo.
3. A resistência à transferência de massa externa foi eliminada nas vazões estudadas neste trabalho.
4. O modelo proposto ajusta razoavelmente bem os dados experimentais com desvios médios em torno de 10%.
5. As constantes de tempo são diferentes para lotes de tamanho de cristais diferentes, porém, os coeficientes de difusão efetivos calculados a partir das constantes de tempo são semelhantes para as duas amostras utilizadas no presente trabalho. Este fato confirma a suposição de difusão na micropartícula como etapa controladora da transferência de massa.
6. O coeficiente de difusão efetivo apresenta uma tendência geral de aumento com o incremento da temperatura, tal fato pôde ser confirmado pela aplicação da equação de Arrhenius que forneceu um valor de $3,36 \pm 0,79$ kcal/mol para a energia de ativação difusional.

CAPÍTULO VI

6.0 - SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

- Ainda sobre o estudo cinético, realizar experimentos a diversas concentrações para verificar sua influência na velocidade de adsorção;
- Utilizar os dados experimentais obtidos neste trabalho em outro modelo, como por exemplo no modelo em que a difusividade no microporo depende da concentração;
- Trabalhar com os cristais da zeólita desagregados para que se possa observar o efeito da pelletização sobre a difusividade;
- Realizar estudos cinéticos da etapa de dessorção em colunas utilizando purga de gás inerte e/ou temperatura para recuperar o metanol e regenerar o adsorvente.
- Aplicar os dados do presente trabalho em estudos de simulação de colunas de adsorção.
- Realizar estudos de coadsorção de sistemas de interesse industrial.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALSINA , O. L. S ; SILVA, F. L. H.; SANTOS, E. S. *Estudo do Equilíbrio da Adsorção de Metanol-Tolueno em Zeólitas 4A* , XX Encontro sobre Escoamento em Meios Porosos, volume 2, página 493-501, 1992
- ALSINA , O. L. S ; SILVA, F. L. H.; MENDES, C. I. *Estudo da Cinética de Adsorção de Metanol-Tolueno em Zeólitas 4A pelo Método do Banho Finito* , XXI Encontro sobre Escoamento em Meios Porosos, volume 3, página 721- 733, 1993.
- ALLONNEAU, J. M.; VOLINA, F. Zeolites 6, 431, 1986 apud Kärger, J.; Ruthven D. M., Diffusion in zeolites and other microporous solids, New York, John Wiley & Sons, 1992.
- ARAÚJO, M. S. A. ; TELLES, A. S. *Adsorption of Oxidation Products from Lubricating Oils Using Commercial Adsorbents*, Brazilian Journal of Chemical Engineering, volume 12, Nº 2, p.98-105, 1995.
- AZEVÊDO, D.C.S. *Estudo Cinético e Termodinâmico da Adsorção para o sistema Etanol-Água sobre Zeólita 3a Comercial* . Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFSCar, 1993.
- BECILA, R.; JOSE, J.; et VERGNAUD, J. M. *Variation Des Proprietes De Tamis Moleculares De Type A Vis-a-Vis D'Alcools en Phase Liquide en Fonction du % D'Echange Na-K*. Journal de Chimie Physique, 77, Nº 10, p.953-957, 1980.
- CARLSON, N. W.; DRANOFF, J. S. *On the Adsorption of Ethane on 4A Zeolite Pellets*, Industry Engineering Chemical Process Design and Development, volume 24, página 1300, 1985.

- CAVALCANTE Jr., C. L.; RUTHVEN, D. M. *Adsorption of Branched and Cyclic Paraffins in Silicalite.2. Kinetics*, Advance ACS Abstracts, November 1, 1994.
- CAVALCANTE Jr., C. L. *Estudos Cinéticos da Adsorção Seletiva de xilenos sobre Zeolitas Y*. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFSCar, 1988.
- CHIANG, A. S. T. ; HONG, M. C. *Radial Flow Rapid Pressure Swing Adsorption* , Journal of the International Adsorption Society, Volume 1, Number 2, p.153-164, 1995.
- CHING, C. B. ; RUTHVEN, D. M. *An experimental Study of a Simulated Counter-Current Adsorption System - I. Isothermal Steady State Operation* Chemical Engineering Science,40 , Nº 6, p.877-885, 1985.
- CHONG, H.; PARK, D. H. *Diffusion of Cyclohexanes in ZSM-5 Zeolites*.J. Catal. 114,1, 1988.
- COHEN, E. L.; KAHN, R.; MEZEL, J. *Journal Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 79, 1911(1983) apud Kärger, J.; Ruthven D. M., *Diffusion in zeolites and other microporous solids*, New York, John Wiley & Sons, 1992.
- CRACKNELL, R. F. ; NICHOLSON, D. *Adsorption of Gas Mixtures on Solid Surfaces, Theory and Computer Simulation*, Journal of the International Adsorption Society, Volume 1, Number 1, 1995.
- CRANK, J. *The Mathematics of Diffusion* , Clarendon Press, Oxford, 1975.
- DAVIS, M .E. *Zeolites and Molecular Sieves: No Just Ordinary Catalysts*, Industry Engineering Chemical Research, volume 30, p.1675-1683, 1991.

- EIRA, R. T. N. ; OLIVEIRA, L. H. ; GIUDICI, R. *Estimativa de Parâmetros de um Processo de Descoloração por Adsorção em Banho Finito*, Resumos do XXIII COBRASP, Maringá, 1995.
- FIGUEIREDO, J. L. *Adsorção em Sólidos Porosos*, 2º Curso Iberoamericano sobre Peneiras Moleculares, p. 183-202, São Carlos, 1995.
- FREUD, D. Zeolites 6, 12, 1986 apud Kärger, J.; Ruthven D. M., *Diffusion in zeolites and other microporous solids*, New York, John Wiley & Sons, 1992.
- GARTH, R.; PARKER Jr, *Optimum Isotherm Equation and Thermodynamic Interpretation for Aqueous 1,1,2 - Trichloroethene Adsorption Isotherms on Three Adsorbents- Adsorption*. Journal of the International Adsorption Society, Volume 1, Number 2, p. , 1995.
- HASHIMOTO, K.; ADACHI, S. ; NOUJIMA, H. ; MARUYAMA, H. *Models for the Separation of Glucose/Fructose Mixture Using a Simulated Moving-bed Adsorber*, Journal of Chemical Engineering of Japan, Volume 16, Nº 5, 1983.
- HATANAKA, T. ; ISHIDA, M. *The Effect of Adsorption Isotherms and Flow Rates on Separation Performance in Multicomponent Continuous Separation* , Journal of Chemical Engineering of Japan, Volume 26, Nº 3, 1993.
- HOLLAND, C. D. ; ATHANASIOS, L. I. *Computer Methods for Solving Dynamic Separation Problems*, McGraw-Hill Book Company, 1983.
- KONDIS, E. F. ; DRANOFF, J. S. (1971) " Kinetics of Isothermal Sorption of Ethane on 4A Molecular Sieves Pellets ", Industry Engineering Chemical Process Design and Development, volume 10, página 108.

KÄRGER, J. ; RUTHVEN, D. M. (1992) , Diffusion in zeolites and other microporous solids, New York, John Wiley & Sons, 1992.

LANGMUIR, I. Journal Am. Chem. Soc.37,1139,1915, apud Kärger, J.; Ruthven D. M., Diffusion in zeolites and other microporous solids, New York, John Wiley & Sons, 1992.

LANGMUIR, I. Journal Am. Chem. Soc.35,105,1913, apud Kärger, J.; Ruthven D. M., Diffusion in zeolites and other microporous solids, New York, John Wiley & Sons, 1992.

MAYFIELD, P. L. J.; DO, D. D. *Measurement of the Single-Component Adsorption Kinetics of Ethane, Butane, and Pentane onto Activated Carbon Using a Differential Adsorption Bed*, Industry Engineering Chemical Research, volume 30, página 1262-1270, 1991.

MOLINARD, A. ; VANSANT, E. F. *Controlled Gas Adsorption Properties of Various Pillared Clays*, Journal of the International Adsorption Society, Volume 1, Number 1, 1995.

MONTEIRO, J. L. F. *Introdução a Peneiras Moleculares*, 2^o Curso Iberoamericano sobre Peneiras Moleculares, p. 183-202, São Carlos, 1995.

RUTHVEN, D. M. *Zeolite as Selective Adsorbents*, Chemical Engineering Progress, p.42-50, February, 1988.

RUTHVEN, D. M. *Principles of Adsorption and Adsorption Process*, New York, John Wiley & Sons, 1984.

SHIGETOMI, T.; NITTA, T. ; KATAYAMA, T. *A Model of Localized and Nonlocalized Adsorption for the System of Water and Methanol in A-Type*

Zeolite, Journal of Chemical Engineering of Japan, Volume 15, Nº 4, 1982.

SHIRSVASTAVA, P. K. ; PRAKASH, R. *Thin Layer Chromatographic Behavior and Separation of Some Antibiotics on Scolecite as a New Adsorbent*, apud DAVIS, M .E. *Zeolites and Molecular Sieves: No Just Ordinary Catalysts*, Industry Engineering Chemical Research, volume 30, p.1675-1683, 1991.

SILVA, F. L. H. *Estudos de Equilíbrio e da Cinética de Adsorção de Metanol - Tolueno em Zeolitas 4A*, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFPB, 1993.

SPITZER, Z. ; BIBA, V.; BOHÁC, F. ; MÁLKOVÁ, E. *Micropore Structure Analysis of Coal from Adsorption Isotherms of Methanol*, Fuel, volume 56, July, 1977.

SRINIVASAN, R. ; AUVIL, S. R.; SCHORK, J. M. *Mass Transfer in Carbon Molecular Sieves - An Interpretation of Langmuir Kinetics*, The Chemical Engineering Journal , 57, p.137-144, 1995.

TRUBAC, R. E. *New Methanol Recovery and Oxigenates Removal Processes Using Molecular Sieves Benefit MTBE Producers* , Apresentado no AIChE Spring National Meeting & Petro Expo , Houston, Texas, April 1, 1987.

VASCONCELOS, L.G. *Relatório Interno do Laboratório de Meios Porosos e Particulados da UFPB*, 1990.

YUCEL, H.; RUTHVEN, D. M. " Diffusion in 4A Zeolite " , Journal of Chemical Society, Faraday Transfer, volume 76, p.60, 1980.

YUCEL, H.; RUTHVEN, D. M. *Diffusion of CO₂ in 4A and 5A Zeolite Crystals*, Journal of Colloid and Interface Science, volume 74, N° 1, p.186-195,1979.

APÊNDICE A

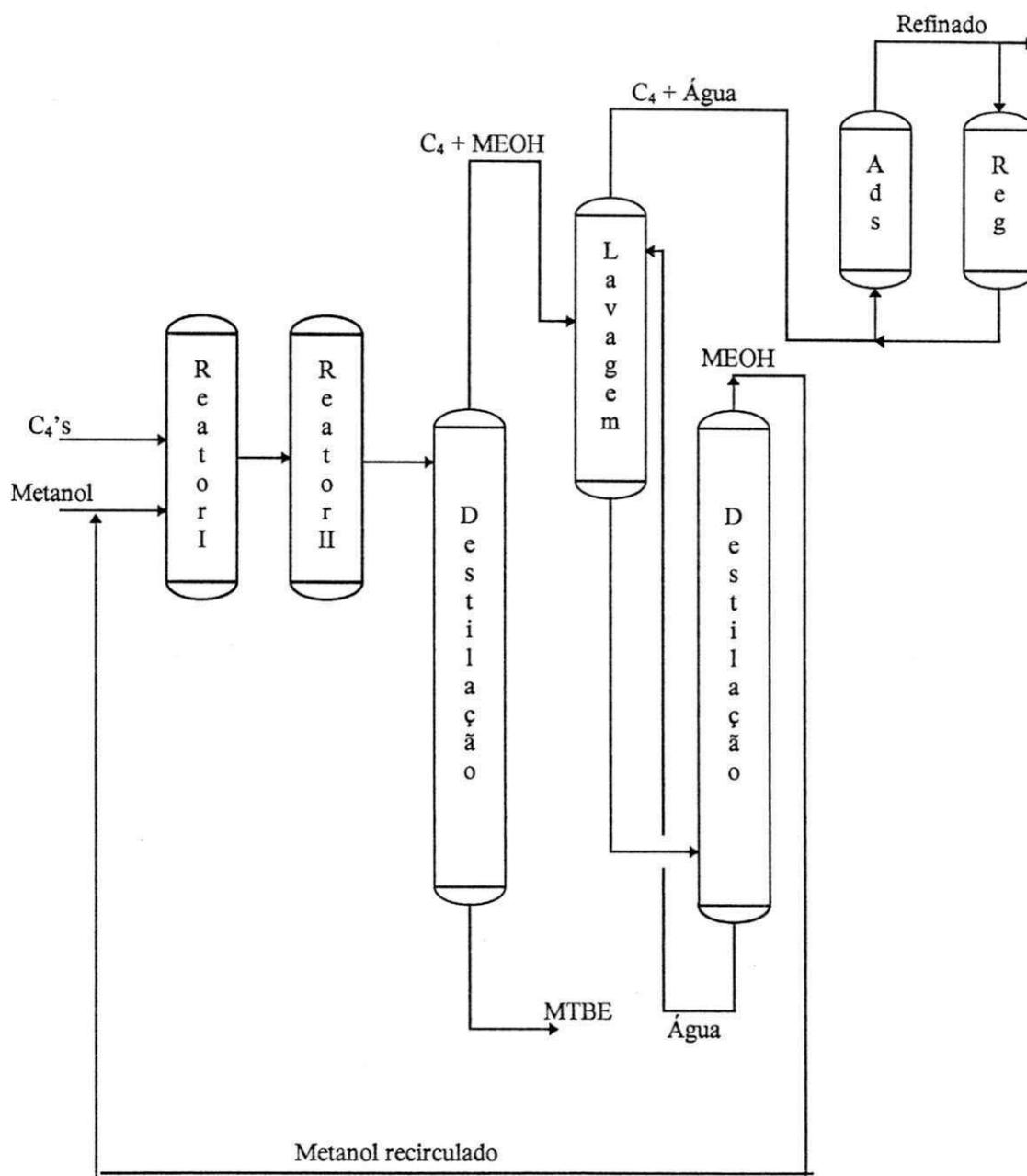


Figura A1 - Processo convencional de obtenção do MTBE (Trubac, 1987)

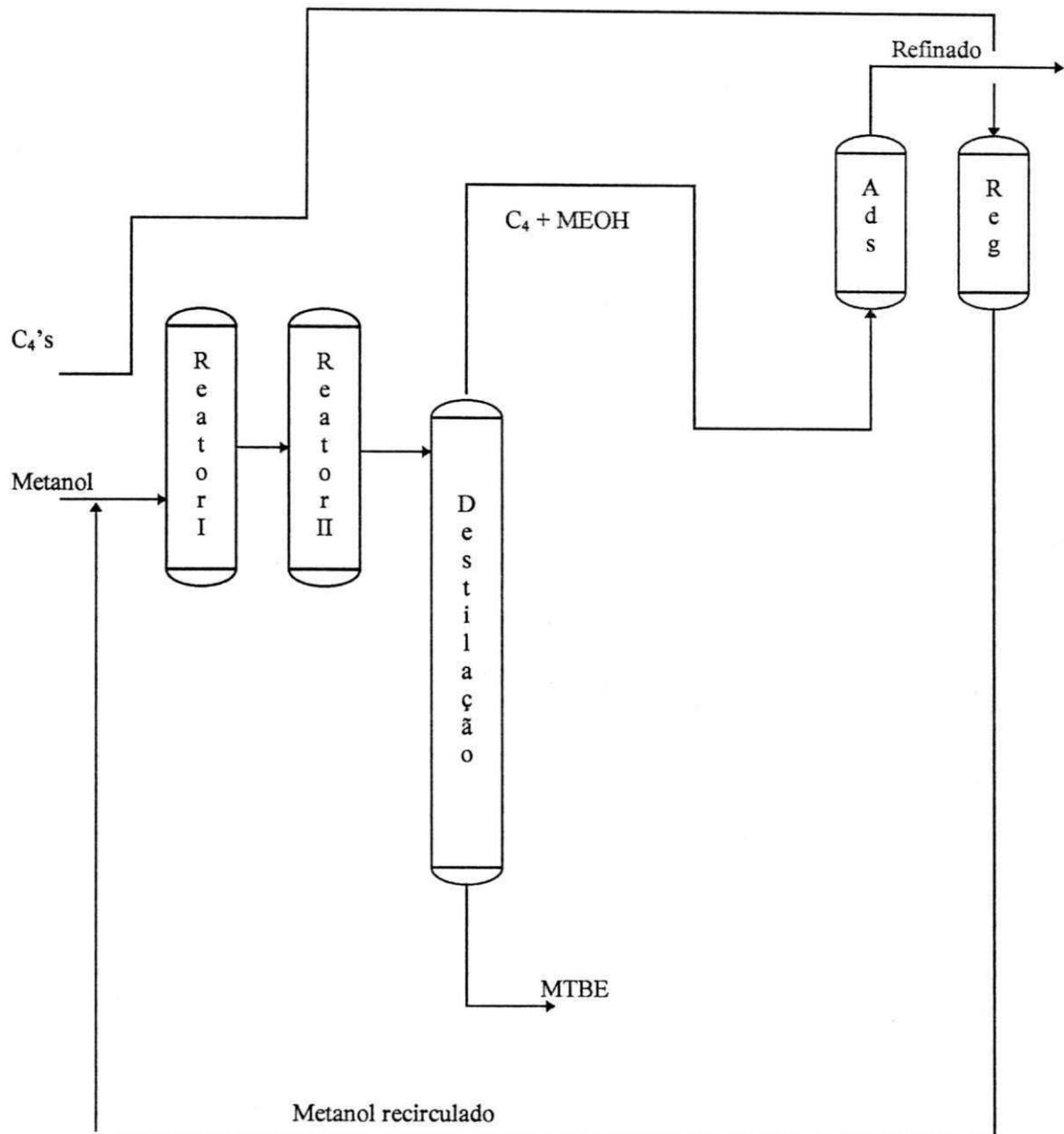


Figura A2 - Processo de obtenção do MTBE com recuperação do metanol por adsorção (Trubac, 1987)

Tabela A1 - Dados experimentais da obtenção da isoterma de equilíbrio do sistema Metanol-Tolueno em zeólitas 4A a temperatura de 25°C

C(g/100g)	q(g/100g)	Mzeolita/Mmetanol
0,64	11,06	4,34
1,09	12,44	5,70
1,70	14,63	4,76
1,76	14,35	4,75
2,20	14,74	5,32
2,43	14,72	4,90
2,54	15,04	4,75
2,93	14,76	4,96
3,88	16,09	4,75
4,44	16,00	4,58
5,20	15,70	4,80
5,70	15,80	5,00
6,05	14,90	5,10
6,67	15,53	5,00
7,22	16,00	4,80
8,00	15,30	5,10
8,33	15,90	5,00
9,24	16,15	4,90
10,85	16,11	5,30
11,03	15,75	5,10
11,56	15,87	5,00

Tabela A2 - Dados experimentais da obtenção da isoterma de equilíbrio do sistema Metanol-Tolueno em zeólitas 4A a temperatura de 30°C

C(g/100g)	q(g/100g)	Mzeólita/Mmetanol
0,59	9,78	5,00
0,72	11,11	5,00
0,81	10,74	4,78
0,87	11,41	5,10
0,88	11,57	5,10
1,54	13,22	4,88
1,64	13,70	4,53
2,35	14,78	4,56
2,41	14,71	5,00
2,59	14,95	4,56
2,76	14,84	5,10
3,15	15,16	4,88
4,15	15,80	5,2
5,01	15,72	4,5
6,61	15,87	4,50
8,78	15,66	4,66
8,98	15,55	5,00
9,10	15,90	4,80
10,96	15,85	4,10
11,13	15,80	4,55
11,29	15,60	4,70
11,35	15,50	4,15
12,00	15,65	4,10
12,71	15,90	4,23
13,64	16,03	4,22

Tabela A3 - Diâmetros críticos de algumas moléculas

Moléculas	Diâmetro Crítico (Å)
Hélio	2,0
Acetileno, Hidrogênio	2,4
Água, Oxigênio, CO, CO ₂	2,8
Nitrogênio	3,0
Metano	3,8
Etano, metanol, etanol	4,0
Tolueno, benzeno	7,0

Tabela A4 - Polaridade de algumas moléculas

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

Fonte: Manual do fabricante-CECA ELF AQUITAINE GROUP

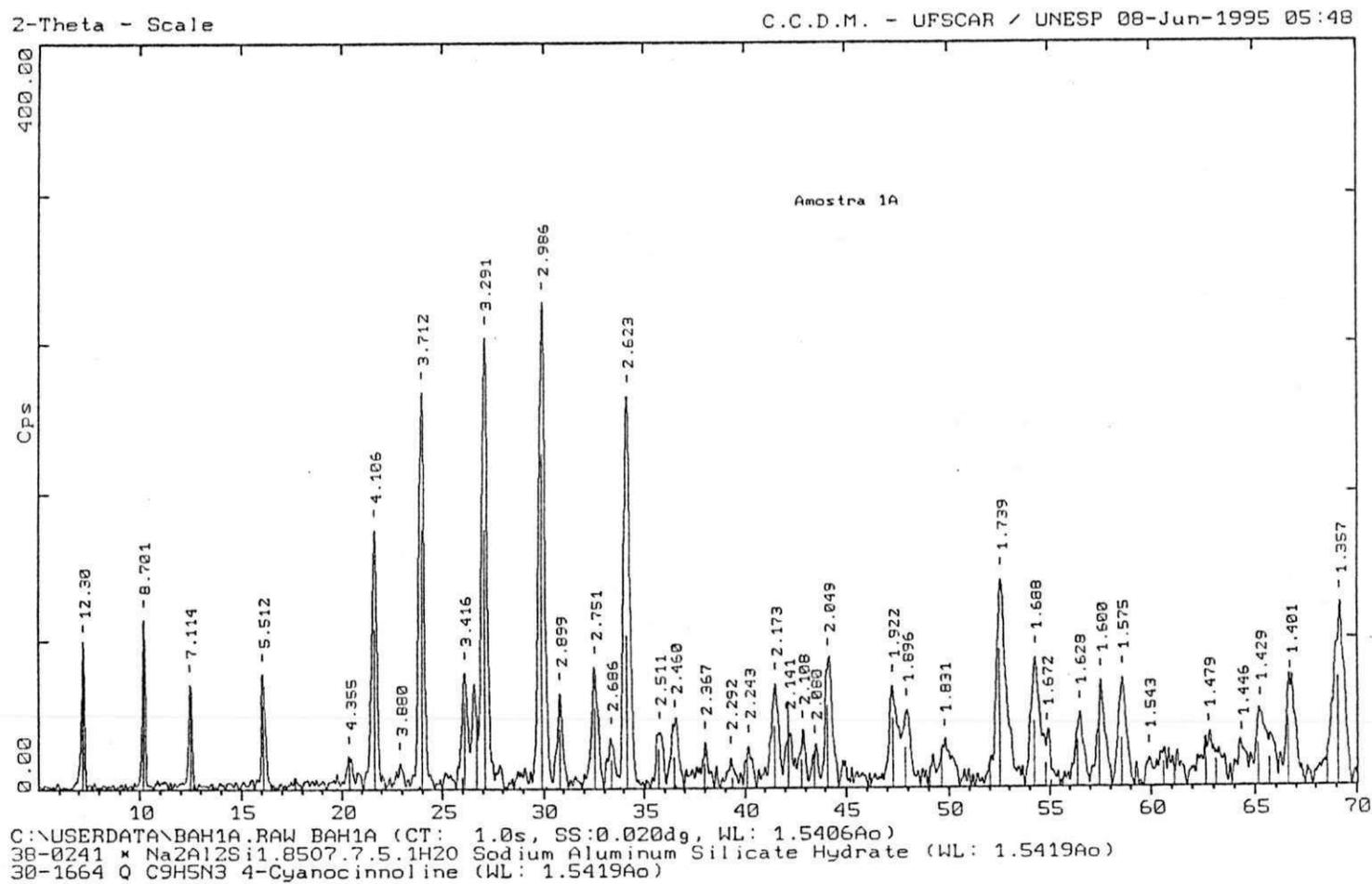
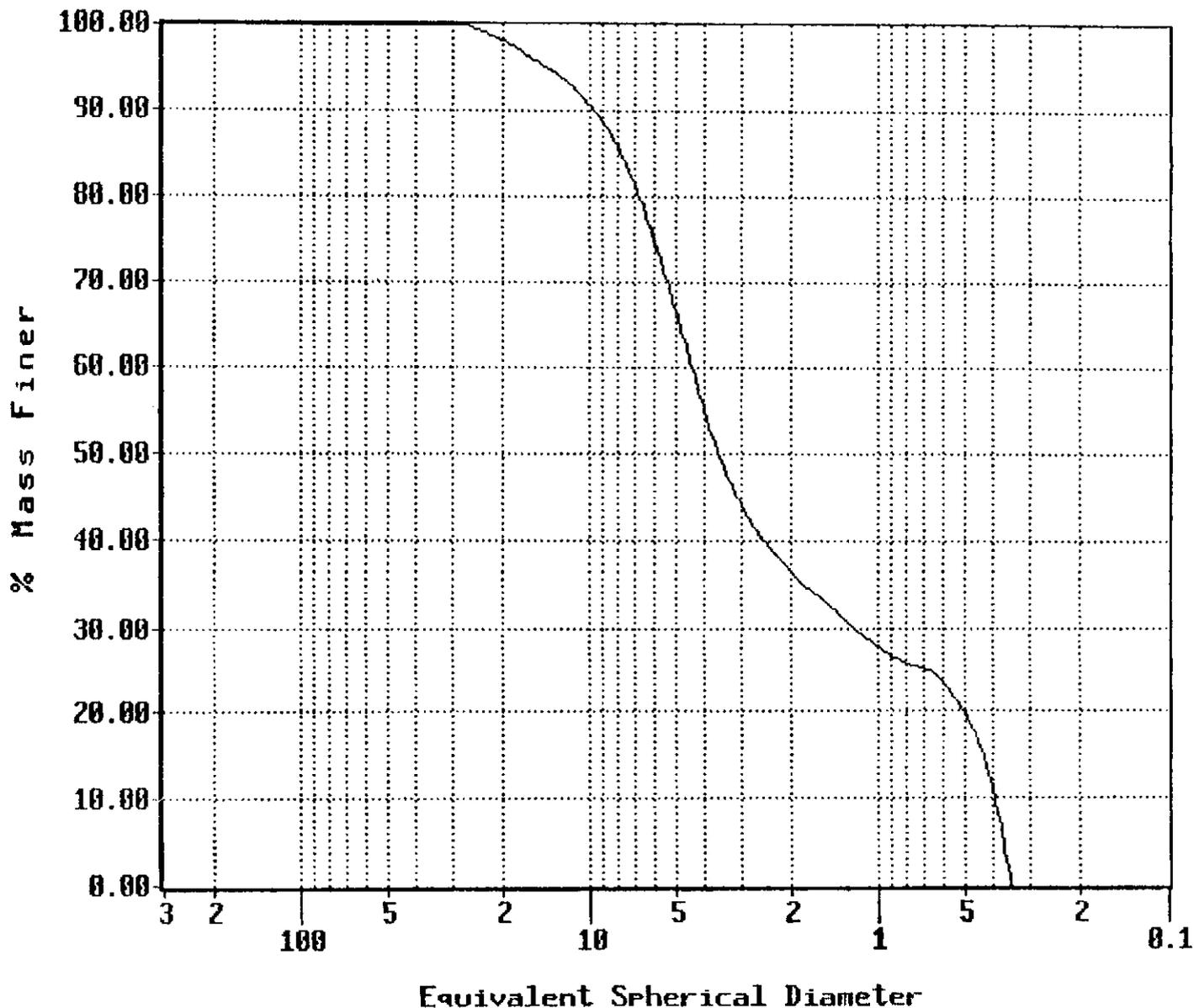


Figura A3 - Difractograma da amostra A da zeólita 4A utilizada no presente trabalho

"CENTRO DE CARACT. E DES. DE MATERIAIS"
Quantachrome Microscan Particle Size Analyzer Data Report
Version 1.10

File Name.....	ODELS2N.MRD	Data Type.....	Raw
Operator.....	Vania R. Salvini	Moving Point Avg....	25
Sample ID.....	Amostra 2N	Sample Density.....	2.121100 g/cc
Sample Description..	Eng.Quimica-Campina Grande		

Mass Distribution



x-axis scale unit..... micrometers
y-axis scale unit..... percent

Figura A6 - Distribuição de Massa da amostra B de adsorvente obtida pelo analizador Quantachrome microscan (CCDM / UFSCar/ UNESP)

APÊNDICE B

Tabela B1 - Dados da cinética de adsorção de metanol em célula diferencial com recirculação
T_{cél} = 28,57 ± 0,66°C e vazão da corrente líquida de 9,30 ml/s

massa inicial de metanol = 19,99 g massa de solução = 199,92 g
 massa de tolueno = 179,93 g massa de zeólita = 25,252 g ⇒ Concentração inicial = 10%

tempo(min.)	C _{fsol} (%)	M _{ads} (g/g)	q(g/100g)	q/q _∞
0,00	10,00	0,00	0,00	0,00
2,33	9,60	0,88	3,49	0,222
4,00	9,43	1,26	4,97	0,316
6,00	9,32	1,50	5,93	0,377
8,00	8,92	2,37	9,38	0,596
10,00	8,92	2,37	9,38	0,596
12,00	8,92	2,37	9,38	0,596
14,00	8,80	2,63	10,41	0,661
16,00	8,80	2,63	10,41	0,661
20,00	8,69	2,87	11,35	0,721
24,33	8,69	2,87	11,35	0,721
30,00	8,57	3,13	12,38	0,787
35,00	8,57	3,13	12,38	0,787

Tabela B2 - Dados da cinética de adsorção de metanol em célula diferencial com recirculação
T_{cél} = 30,18 ± 0,261°C e vazão da corrente líquida de 20,80 ml/s

massa inicial de metanol = 20,05 g massa de solução = 200,06 g
 masa de tolueno = 180,01 g massa de zeólita = 25,045 g ⇒ Concentração inicial = 10,02%

tempo(min.)	C _{fsol} (%)	M _{ads} (g/g)	q(g/100g)	q/q _∞
0,00	10	0,00	0,00	0,00
2,00	9,57	0,99	3,96	0,252
4,00	9,52	1,12	4,46	0,284
7,00	9,07	2,10	8,39	0,533
10,00	9,07	2,10	8,39	0,533
12,00	9,01	2,22	8,88	0,565
14,00	8,95	2,35	9,37	0,596
16,00	8,84	2,59	10,34	0,658
18,00	8,84	2,59	10,34	0,658
20,00	8,73	2,83	11,32	0,719
22,00	8,73	2,83	11,32	0,719

Tabela B.2 - Continuação

tempo(min.)	C_{fsol} (%)	M_{ads} (g/g)	q (g/100g)	q/q_{∞}
26,00	8,73	2,83	11,32	0,719
30,00	8,73	2,83	11,32	0,719
35,00	8,67	2,96	11,80	0,750
40,00	8,50	3,32	13,25	0,843

Tabela B3 - Dados da cinética de adsorção de metanol em célula diferencial com recirculação utilizando pellet de adsorvente de tamanho 1(amostra B) - $T_{cél} = 25,70 \pm 0,12^{\circ}C$ e vazão da corrente líquida de 12,08 ml/s

massa inicial de metanol = 18,43 g massa de solução = 195,02 g
 massa de tolueno = 176,59 g massa de zeólita = 23,936 g \Rightarrow Concentração Inicial = 9,45 %

tempo(min.)	C_{fsol} (%)	M_{ads} (g/g)	q (g/100g)	q/q_{∞}
0	9,45	0	0	0
1	9,27	0,39	1,62	0,103
2	9,11	0,73	3,05	0,194
4	8,89	1,12	5,01	0,318
6	8,62	1,77	7,40	0,471
8	8,46	2,11	8,81	0,560
10	8,35	2,34	9,78	0,622
12	8,35	2,34	9,78	0,622
15	7,96	3,16	13,19	0,839
17	7,91	3,26	13,27	0,866
20	7,85	3,39	14,15	0,899
22	7,80	3,49	14,58	0,927
26	7,80	3,49	14,58	0,927
28	7,75	3,59	15,02	0,955
30	7,75	3,60	15,02	0,955
34	7,75	3,60	15,02	0,955

C. 7

Tabela B4 - Dados da cinética de adsorção de metanol em célula diferencial com recirculação utilizando pellet de adsorvente de tamanho 1 (amostra B) - $T_{cél} = 25,72 \pm 0,30^{\circ}\text{C}$ e vazão da corrente líquida de 12,08 ml/s

massa inicial de metanol = 18,45 g massa de solução = 195,02 g
 massa de tolueno = 176,57 g massa de zeólita = 23,573 g \Rightarrow Concentração inicial = 9,46 %

tempo (min.)	C_{tsol} (%)	M_{ads} (g/g)	q (g/100g)	q/q_{∞}
0	9,49	0	0	0
1	9,28	0,39	1,65	0,105
2	9,11	0,75	3,19	0,203
4	8,89	1,22	5,18	0,329
6	8,62	1,79	7,61	0,484
8	8,51	2,03	8,60	0,546
10	8,40	2,26	9,58	0,609
12	8,35	2,36	10,02	0,637
14	8,02	3,06	12,96	0,824
16	7,91	3,28	13,93	0,885
18	7,91	3,28	13,93	0,885
20	7,86	3,39	14,37	0,914
22	7,86	3,39	14,37	0,914
26	7,80	3,51	14,90	0,947
30	7,80	3,51	14,90	0,947

CIN.

Tabela B5 - Dados da cinética de adsorção de metanol em célula diferencial com recirculação utilizando pellet de adsorvente de tamanho 2 (amostra B) - $T_{cél} = 26,87 \pm 0,61^{\circ}\text{C}$ e vazão da corrente líquida de 12,08 ml/s

massa inicial de metanol = 21,42 g massa de solução = 200,44 g
 massa de tolueno = 179,02g massa de zeólita = 27,311 g \Rightarrow Concentração inicial = 10,69 %

tempo (min.)	C_{tsol} (%)	M_{ads} (g/g)	q (g/100g)	q/q_{∞}
0	10,69	0	0	0
2	10,12	1,26	4,23	0,294
3	10,01	1,51	5,52	0,351
5	9,61	2,39	8,74	0,556
6	9,61	2,39	8,74	0,556
8	9,43	2,78	10,18	0,647
10	9,32	3,02	11,06	0,703

Tabela B5. Continuação

tempo (min.)	C_{fsol} (%)	M_{ads} (g/g)	q (g/100g)	q/q_{∞}
12	9,03	3,65	13,36	0,850
14	8,97	3,78	13,84	0,880
16	8,92	3,89	14,23	0,905
18	8,80	4,15	15,18	0,965
20	8,86	4,02	14,71	0,935
24	8,86	4,02	14,71	0,935
28	8,74	4,28	15,65	0,995
30	8,80	4,15	15,18	0,965

Tabela B6 - Dados da cinética de adsorção de metanol em célula diferencial com recirculação utilizando pellet de adsorvente de tamanho 5 (amostra B) - $T_{cél} = 29,46 \pm 0,49^{\circ}C$ e vazão da corrente líquida de 12,08 ml/s

massa inicial de metanol = 19,60g massa de solução = 194,58 g
 massa de tolueno = 174,98g massa de zeólita = 21,687 g \Rightarrow Concentração inicial = 10,07 %

tempo (min.)	C_{fsol} (%)	M_{ads} (g/g)	q (g/100g)	q/q_{∞}
0	10,07	0	0	0
1	9,84	0,50	2,32	0,147
4	9,49	1,25	5,78	0,367
6	9,38	1,49	6,86	0,436
8	9,03	2,23	10,29	0,654
10	8,74	2,84	13,11	0,833
12	8,86	2,59	11,94	0,759
14	8,80	2,72	12,56	0,798
16	8,57	3,21	14,79	0,940
18	8,46	3,44	15,85	1,007
22	8,51	3,33	15,37	0,977
26	8,51	3,33	15,37	0,977
32	8,51	3,33	15,37	0,977
36	8,51	3,33	15,37	0,977

0,84-

Tabela B7 - Dados da cinética de adsorção de metanol em célula diferencial com recirculação
 $T_{cél} = 16,37 \pm 0,55^{\circ}\text{C}$ e vazão da corrente líquida de 12,08 ml/s

massa inicial de metanol = 20,78g massa de solução = 201,40g
 massa de tolueno = 180,62g massa de zeólita = 25,003 g \Rightarrow Concentração inicial = 10,32 %

tempo (min.)	C_{fsol} (%)	M_{ads} (g/g)	q (g/100g)	q/q_{∞}
0	10,32	0	0	0
1	10,18	0,31	1,24	0,079
2	10,07	0,55	2,22	0,141
4	9,72	1,33	5,33	0,339
7	9,61	1,58	6,31	0,401
8	9,49	1,84	7,37	0,468
10	9,15	2,59	10,35	0,658
12	8,92	3,09	12,36	0,786
14	8,92	3,09	12,36	0,786
18	8,92	3,09	12,36	0,786
22	8,80	3,35	13,41	0,852
26	8,74	3,48	13,93	0,885
30	8,63	3,72	14,88	0,946
34	8,74	3,48	13,93	0,885
38	8,74	3,48	13,93	0,885
42	8,63	3,72	14,88	0,946
46	8,74	3,48	13,93	0,885

Tabela B8 - Dados da cinética de adsorção de metanol em célula diferencial com recirculação
 $T_{cél} = 19,68 \pm 0,75^{\circ}\text{C}$ e vazão da corrente líquida de 12,08 ml/s

massa inicial de metanol = 20,10g massa de solução = 200,32g
 massa de tolueno = 180,22g massa de zeólita = 25,024 g \Rightarrow Concentração inicial = 10,03 %

tempo (min.)	C_{fsol} (%)	M_{ads} (g/g)	q (g/100g)	q/q_{∞}
0	10,03	0	0	0
1	9,95	0,19	0,75	0,047
2	9,72	0,70	2,78	0,177
4	9,61	0,95	3,79	0,241
6	9,38	1,45	5,81	0,369
8	9,15	1,96	7,82	0,497
10	9,03	2,21	8,82	0,561

Tabela B.8 - Continuação

tempo (min.)	C_{fisol} (%)	M_{ads} (g/g)	q (g/100g)	q/q_{∞}
12	9,03	2,21	8,82	0,561
14	8,92	2,46	9,82	0,624
16	8,69	2,95	11,80	0,750
18	8,57	3,20	12,79	0,813
20	8,57	3,20	12,79	0,813
22	8,46	3,45	13,78	0,876
24	8,46	3,45	13,78	0,876
28	8,46	3,45	13,78	0,876
32	8,34	3,70	14,77	0,939
36	8,46	3,45	13,78	0,876
40	8,34	3,70	14,77	0,939
44	8,46	3,45	13,78	0,876

Tabela B9 - Dados da cinética de adsorção de metanol em célula diferencial com recirculação - $T_{cél} = 30,16 \pm 0,19^{\circ}\text{C}$ e vazão da corrente líquida de 12,08 ml/s

massa inicial de metanol = 20,04 g massa de solução = 200,04 g ^{n, q_{∞}}
 massa de tolueno = 180,0 g massa de zeólita = 25,001g \Rightarrow Concentração inicial = 10,02 %

tempo (min.)	C_{fisol} (%)	M_{ads} (g/g)	q (g/100g)	q/q_{∞}
0	10,02	0	0	0
1	9,89	0,28	1,11	0,071
2	9,61	0,91	3,65	0,232
5	9,32	1,54	6,17	0,392
7	9,03	2,17	8,67	0,551
9	8,92	2,42	9,67	0,615
12	8,74	2,79	11,16	0,710
14	8,57	3,16	12,65	0,804
16	8,46	3,41	13,64	0,867
18	8,46	3,41	13,64	0,867
22	8,46	3,41	13,64	0,867
26	8,34	3,66	14,62	0,930
28	8,46	3,41	13,64	0,867

Tabela B9. Continuação

tempo (min.)	C_{fsol} (%)	M_{ads} (g/g)	q (g/100g)	q/q_{∞}
32	8,23	3,90	15,59	0,991
36	8,34	3,66	14,62	0,930
42	8,40	3,53	14,13	0,898
44	8,23	3,90	15,59	0,991
48	8,34	3,66	14,62	0,930
50	8,40	3,53	14,13	0,898

Tabela B10 - Dados da cinética de adsorção de metanol em célula diferencial com recirculação
T_{cél} = 30,12 ± 0,26° C e vazão da corrente líquida de 12,08 ml/s

massa inicial de metanol = 20,06g massa de solução = 200,28g
 massa de tolueno = 180,22g massa de zeólita = 25,034 g ⇒ Concentração inicial = 10,01 %

tempo (min.)	C_{fsol} (%)	M_{ads} (g/g)	q (g/100g)	q/q_{∞}
0	10,01	0	0	0
2	9,55	1,03	4,12	0,262
4	9,32	1,54	6,14	0,390
7	9,03	2,17	8,67	0,551
9	8,86	2,54	10,15	0,645
12	8,74	2,80	11,19	0,711
14	8,57	3,17	12,65	0,804
16	8,40	3,53	14,11	0,897
18	8,46	3,40	13,60	0,865
20	8,46	3,40	13,60	0,865
24	8,46	3,40	13,60	0,865
26	8,34	3,66	14,63	0,930
28	8,46	3,40	13,60	0,865
32	8,29	3,77	15,06	0,957
36	8,34	3,66	14,63	0,930
42	8,40	3,53	14,11	0,897

Tabela B11 - Dados da cinética de adsorção de metanol em célula diferencial com recirculação
 T_{cél} = 35,82 ± 0,23°C e vazão da corrente líquida de 12,08 ml/s

massa inicial de metanol = 20,12g massa de solução = 200,49 g ^{9,4%}
 massa de tolueno = 180,37 g massa de zeólita = 25,088g ⇒ Concentração inicial = 10,04 %

tempo (min.)	C _{tsol} (%)	M _{ads} (g/g)	q(g/100g)	q/q _∞
0	10,04	0	0	0
1	9,49	1,21	4,82	0,307
2	9,49	1,21	4,82	0,307
4	9,32	1,58	6,30	0,401
6	9,03	2,22	8,83	0,561
8	9,03	2,22	8,83	0,561
10	8,74	2,85	11,34	0,721
12	8,52	3,32	13,24	0,842
14	8,52	3,32	13,24	0,842
16	8,57	3,21	12,81	0,814
18	8,46	3,45	13,75	0,874
20	8,46	3,45	13,75	0,874
24	8,40	3,58	14,27	0,907
28	8,40	3,58	14,27	0,907
32	8,29	3,82	15,21	0,967
36	8,40	3,58	14,27	0,907
40	8,29	3,82	15,21	0,967

Tabela B12 - Dados da cinética de adsorção de metanol em célula diferencial com recirculação
 T_{cél} = 25,53 ± 0,56°C e vazão da corrente líquida de 12,08 ml/s

massa inicial de metanol = 19,96 g massa de solução = 199,98 g ^{9,9%}
 massa de tolueno = 180,02 g massa de zeólita = 25,021g ⇒ Concentração inicial = 9,98 %

tempo (min.)	C _{tsol} (%)	M _{ads} (g/g)	q(g/100g)	q/q _∞
0	9,98	0	0	0
1	9,89	0,20	0,81	0,051
2	9,72	0,58	2,31	0,147
4	9,15	1,83	7,31	0,465
6	9,03	2,09	8,36	0,531
8	8,80	2,59	10,35	0,658
10	8,57	3,09	12,33	0,784
12	8,57	3,09	12,33	0,784

Tabela B.12. Continuação

tempo (min.)	C_{fsol} (%)	M_{ads} (g/g)	q (g/100g)	q/q_{∞}
14	8,46	3,32	13,28	0,844
16	8,34	3,58	14,31	0,910
18	8,34	3,58	14,31	0,910
20	8,29	3,69	14,74	0,937
22	8,29	3,69	14,74	0,937
24	8,34	3,58	14,31	0,910
28	8,29	3,69	14,74	0,937
34	8,29	3,69	14,74	0,937
38	8,29	3,69	14,74	0,937
42	8,34	3,58	14,31	0,910

Tabela B13 - Dados da cinética de adsorção de metanol em célula diferencial com recirculação
T_{cél} = 28,11 ± 0,30°C e vazão da corrente líquida de 12,08 ml/s

massa inicial de metanol = 19,96g massa de solução = 200,03 g

massa de tolueno = 180,07g massa de zeólita = 25,011g ⇒ Concentração inicial = 10,02%

tempo (min.)	C_{fsol} (%)	M_{ads} (g/g)	q (g/100g)	q/q_{∞}
0	10,02	0	0	0
2	9,61	0,82	3,26	0,207
4	9,32	1,45	5,81	0,369
6	9,03	2,09	8,34	0,530
8	8,80	2,58	10,33	0,657
10	8,69	2,82	11,29	0,717
12	8,57	3,08	12,32	0,783
14	8,46	3,32	13,27	0,843
16	8,34	3,58	14,30	0,909
18	8,29	3,68	14,72	0,936
20	8,23	3,81	15,24	0,969
22	8,23	3,81	15,24	0,969
24	8,29	3,68	14,72	0,936
28	8,29	3,68	14,72	0,936
32	8,23	3,81	15,24	0,969
36	8,29	3,68	14,72	0,936
40	8,23	3,81	15,24	0,969

Tabela B14 - Dados da cinética de adsorção de metanol em célula diferencial com recirculação utilizando amostra A de adsorvente - $T_{cél} = 15,99 \pm 0,29^{\circ}\text{C}$ e vazão da corrente líquida de 12,08 ml/s

massa inicial de metanol = 20,06g massa de solução = 200,05 g
 massa de tolueno = 179,99g massa de zeólita = 25,090g \Rightarrow Concentração inicial = 10,03 %

tempo (min.)	C_{fsol} (%)	M_{ads} (g/g)	q (g/100g)	q/q_{∞}
0	10,03	0	0	0
4	9,09	2,06	8,22	0,523
6	9,31	1,58	6,31	0,401
8	9,20	1,82	7,26	0,461
10	9,09	2,06	8,22	0,523
12	8,97	2,48	9,88	0,628
14	8,97	2,48	9,88	0,628
16	9,09	2,06	8,22	0,523
20	9,09	2,06	8,22	0,523
24	8,74	2,82	11,25	0,715
26	8,80	2,69	10,73	0,682
28	8,63	3,06	12,19	0,775
30	8,51	3,32	13,22	0,840
34	8,63	3,06	12,19	0,775
38	8,63	3,06	12,19	0,775
42	8,51	3,32	13,22	0,840

Tabela B15 - Dados da cinética de adsorção de metanol em célula diferencial com recirculação utilizando amostra A de adsorvente - $T_{cél} = 18,99 \pm 0,53^{\circ}\text{C}$ e vazão da corrente líquida de 12,08 ml/s

massa inicial de metanol = 20,45 g massa de solução = 200,41 g
 massa de tolueno = 179,96 g massa de zeólita = 25,0811g \Rightarrow Concentração inicial = 9,80 %

tempo (min.)	C_{fsol} (%)	M_{ads} (g/g)	q (g/100g)	q/q_{∞}
0	9,80	0	0	0
6	9,59	1,36	5,40	0,343
8	9,26	2,08	8,30	0,528
10	9,15	2,32	9,30	0,591
12	9,15	2,32	9,30	0,591
14	9,15	2,32	9,30	0,591
16	9,15	2,32	9,30	0,591

Tabela B.15. Continuação

tempo (min.)	C_{fsol} (%)	M_{ads} (g/g)	q (g/100g)	q/q_{∞}
20	8,82	3,04	12,10	0,769
24	8,71	3,28	13,08	0,831
28	8,71	3,28	13,08	0,831
32	8,82	3,04	12,10	0,769
36	8,71	3,28	13,08	0,831
40	8,82	3,04	12,10	0,769

Figure 1.1. Diagram of the experimental setup for the study of the effect of the concentration of the reactants on the rate of the reaction. The reaction is carried out in a closed system at constant volume and temperature. The concentration of the reactants is varied by changing the volume of the reactants. The rate of the reaction is determined by measuring the change in the concentration of the products over time.

Figure 1.2. Diagram of the experimental setup for the study of the effect of the temperature on the rate of the reaction. The reaction is carried out in a closed system at constant volume and concentration of the reactants. The temperature is varied by changing the temperature of the bath. The rate of the reaction is determined by measuring the change in the concentration of the products over time.

Figure 1.3. Diagram of the experimental setup for the study of the effect of the catalyst on the rate of the reaction. The reaction is carried out in a closed system at constant volume and concentration of the reactants. The rate of the reaction is determined by measuring the change in the concentration of the products over time.

Figure 1.4. Diagram of the experimental setup for the study of the effect of the surface area of the reactants on the rate of the reaction. The reaction is carried out in a closed system at constant volume and concentration of the reactants. The surface area of the reactants is varied by changing the size of the particles. The rate of the reaction is determined by measuring the change in the concentration of the products over time.

Figure 1.5. Diagram of the experimental setup for the study of the effect of the pressure on the rate of the reaction. The reaction is carried out in a closed system at constant volume and concentration of the reactants. The pressure is varied by changing the volume of the system. The rate of the reaction is determined by measuring the change in the concentration of the products over time.

Figure 1.6. Diagram of the experimental setup for the study of the effect of the solvent on the rate of the reaction. The reaction is carried out in a closed system at constant volume and concentration of the reactants. The solvent is varied by changing the type of liquid. The rate of the reaction is determined by measuring the change in the concentration of the products over time.

Figure 1.7. Diagram of the experimental setup for the study of the effect of the ionic strength on the rate of the reaction. The reaction is carried out in a closed system at constant volume and concentration of the reactants. The ionic strength is varied by changing the concentration of the electrolyte. The rate of the reaction is determined by measuring the change in the concentration of the products over time.

Figure 1.8. Diagram of the experimental setup for the study of the effect of the dielectric constant on the rate of the reaction. The reaction is carried out in a closed system at constant volume and concentration of the reactants. The dielectric constant is varied by changing the type of solvent. The rate of the reaction is determined by measuring the change in the concentration of the products over time.

Figure 1.9. Diagram of the experimental setup for the study of the effect of the viscosity on the rate of the reaction. The reaction is carried out in a closed system at constant volume and concentration of the reactants. The viscosity is varied by changing the type of solvent. The rate of the reaction is determined by measuring the change in the concentration of the products over time.

Figure 1.10. Diagram of the experimental setup for the study of the effect of the activation energy on the rate of the reaction. The reaction is carried out in a closed system at constant volume and concentration of the reactants. The activation energy is varied by changing the temperature. The rate of the reaction is determined by measuring the change in the concentration of the products over time.

APÊNDICE C

- Figura 4.3 - Reprodutibilidade dos dados cinéticos na adsorção de metanol em zeólita 4A em célula diferencial utilizando mistura de pellet de adsorvente(amostra B).....35
- Figura 4.4 - Efeito do tamanho do pellet sobre a cinética de adsorção de metanol em zeólitas 4A (amostra B) em célula diferencial com recirculação contínua.....37
- Figura 4.5 - Modelagem dos dados cinéticos da adsorção de metanol em zeólita 4A em célula diferencial com recirculação.....40
- Figura 4.6 - Modelagem dos dados cinéticos da adsorção de metanol em zeólita 4A em célula diferencial com recirculação.....40
- Figura 4.7 - Modelagem dos dados cinéticos da adsorção de metanol em zeólita 4A em célula diferencial com recirculação.....41
- Figura 4.8 - Modelagem dos dados cinéticos da adsorção de metanol em zeólita 4A em célula diferencial com recirculação.....41
- Figura 4.9 - Modelagem dos dados cinéticos da adsorção de metanol em zeólita 4A em célula diferencial com recirculação.....42
- Figura 4.10 - Modelagem dos dados cinéticos da adsorção de metanol em zeólita 4A em célula diferencial com recirculação.....42
- Figura 4.11 - Modelagem dos dados cinéticos da adsorção de metanol em zeólita 4A em célula diferencial com recirculação.....43
- Figura 4.12 - Modelagem dos dados cinéticos da adsorção de metanol em zeólita 4A em célula diferencial com recirculação.....43
- Figura 4.13 - Modelagem dos dados cinéticos da adsorção de metanol em zeólita 4A em célula diferencial com recirculação.....44
- Figura 4.14 - Modelagem dos dados cinéticos da adsorção de metanol em zeólita 4A em célula diferencial com recirculação.....44
- Figura 4.15 - Modelagem dos dados cinéticos da adsorção de metanol em zeólita 4A em célula diferencial com recirculação.....45
- Figura 4.16 - Modelagem dos dados cinéticos da adsorção de metanol em zeólita 4A em célula diferencial com recirculação.....45
- Figura 4.17 - Modelagem dos dados cinéticos da adsorção de metanol em zeólita 4A em célula diferencial com recirculação.....46
- Figura 4.18 - Modelagem dos dados cinéticos da adsorção de metanol em

zeólita 4A em célula diferencial com recirculação.....	46
Figura 4.19 - Efeito da temperatura sobre o coeficiente de difusão.....	48
Figura A1 - Processo convencional de obtenção do MTBE.....	58
Figura A2 - Processo de obtenção do MTBE com recuperação do metanol por adsorção.....	59
Figura A3 - Difratoograma da amostra A da zeólita 4A utilizada no presente trabalho.....	63
Figura A4 - Difratoograma da amostra B da zeólita 4A utilizada no presente trabalho.....	64
Figura A5 - Distribuição de massa da amostra A de adsorvente obtida pelo analisador Quantachrome Microscan	65
Figura A6 - Distribuição de massa da amostra B de adsorvente obtida pelo analisador Quantachrome Microscan	66

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Características da adsorção física e química.....	4
Tabela 3.1 - Classificação granulométrica dos pellets de zeólita 4A utilizada.	19
Tabela 3.2 - Características da zeólita 4a utilizada.....	21
Tabela 3.3 - Especificações dos produtos químicos utilizados.....	24
Tabela 3.4 - Parâmetros da equação que relaciona o índice de refração lido e a concentração para soluções de metanol-tolueno a diversas temperaturas.....	26
Tabela 3.5 - Desvios na determinação da concentração a partir do índice de refração.....	29
Tabela 4.1 - Constantes de tempo e coeficientes de difusão obtidos da Equação(2.5).....	38
Tabela 4.2 - Coeficientes de difusão efetivos para adsorção de metanol em zeólitas 4A.....	47
Tabela A1 - Dados experimentais da obtenção da isoterma de equilíbrio do sistema metanol-tolueno em zeólitas 4A à temperatura de 25 °C..	60
Tabela A2 - Dados experimentais da obtenção da isoterma de equilíbrio do sistema metanol-tolueno em zeólitas 4A à temperatura de 30 °C..	61
Tabela A3 - Diâmetro crítico de algumas moléculas.....	62
Tabela A4 - Polaridade de algumas moléculas.....	62
Tabela B1 - Dados da cinética de adsorção de metanol em célula diferencial com recirculação - $T_{cél} = 28,57 \pm 0,66$ °C e vazão da corrente líquida de 9,30 ml/s.....	68
Tabela B2 - Dados da cinética de adsorção de metanol em célula diferencial com recirculação - $T_{cél} = 30,18 \pm 0,26$ °C e vazão da corrente líquida de 20,80 ml/s.....	68
Tabela B3 - Dados da cinética de adsorção de metanol em célula diferencial com recirculação utilizando pellet de adsorvente de tamanho 1 (amostra B) - $T_{cél} = 25,70 \pm 0,12$ °C e vazão da corrente líquida de 12,08 ml/s.....	69
Tabela B4 - Dados da cinética de adsorção de metanol em célula diferencial com recirculação utilizando pellet de adsorvente de tamanho 1	

(amostra B) - $T_{cél} = 25,72 \pm 0,30$ °C e vazão da corrente líquida de 12,08 ml/s.....	70
Tabela B5 - Dados da cinética de adsorção de metanol em célula diferencial com recirculação utilizando pellet de adsorvente de tamanho 2 (amostra B) - $T_{cél} = 26,87 \pm 0,61$ °C e vazão da corrente líquida de 12,08 ml/s.....	70
Tabela B6 - Dados da cinética de adsorção de metanol em célula diferencial com recirculação utilizando pellet de adsorvente de tamanho 5 (amostra B) - $T_{cél} = 29,46 \pm 0,49$ °C e vazão da corrente líquida de 12,08 ml/s.....	71
Tabela B7 - Dados da cinética de adsorção de metanol em célula diferencial com recirculação - $T_{cél} = 16,37 \pm 0,55$ °C e vazão da corrente líquida de 12,08 ml/s.....	72
Tabela B8 - Dados da cinética de adsorção de metanol em célula diferencial com recirculação - $T_{cél} = 19,68 \pm 0,75$ °C e vazão da corrente líquida de 12,08 ml/s.....	72
Tabela B9 - Dados da cinética de adsorção de metanol em célula diferencial com recirculação - $T_{cél} = 30,16 \pm 0,19$ °C e vazão da corrente líquida de 12,08ml/s.....	73
Tabela B10 - Dados da cinética de adsorção de metanol em célula diferencial com recirculação - $T_{cél} = 30,12 \pm 0,26$ °C e vazão da corrente líquida de 12,08 ml/s.....	74
Tabela B11 - Dados da cinética de adsorção de metanol em célula diferencial com recirculação - $T_{cél} = 35,82 \pm 0,23$ °C e vazão da corrente líquida de 12,08 ml/s.....	75
Tabela B12 - Dados da cinética de adsorção de metanol em célula diferencial com recirculação - $T_{cél} = 25,53 \pm 0,56$ °C e vazão da corrente líquida de 12,08 ml/s.....	75
Tabela B13 - Dados da cinética de adsorção de metanol em célula diferencial com recirculação - $T_{cél} = 28,11 \pm 0,30$ °C e vazão da corrente líquida de 12,08 ml/s.....	76
Tabela B14 - Dados da cinética de adsorção de metanol em célula diferencial com recirculação - $T_{cél} = 15,99 \pm 0,29$ °C e vazão da corrente	

líquida de 12,08 ml/s.....	77
Tabela B15 - Dados da cinética de adsorção de metanol em célula diferencial com recirculação - $T_{cél} = 18,99 \pm 0,53 \text{ } ^\circ\text{C}$ e vazão da corrente líquida de 12,08 ml/s.....	77