

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

**ARTEMIS PESSOA GUIMARÃES**

**ESTUDOS SOBRE A DIFUSÃO DE HIDROCARBONETOS  
EM MATERIAIS MICROPOROSOS**

Tese submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Célio L. Cavalcante Jr.

Co-orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Diana C. S. de Azevedo

**FORTALEZA  
2011**

G976e Guimarães, Artemis Pessoa  
Estudos sobre a difusão de hidrocarbonetos em materiais microporosos / Artemis Pessoa Guimarães. – 2011. 187 f. : il., enc.

Orientador: Prof. Dr. Célio Loureiro Cavalcante Júnior  
Coorientador: Profa. Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo  
Área de concentração: Tecnologia Química  
Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Fortaleza, 2011.

1. Difusão 2. Zeólitos 3. Hidrocarbonetos I. Cavalcante Júnior, Célio Loureiro (Orient.) II. Azevedo, Diana Cristina Silva de (Coorient.) III. Universidade Federal do Ceará – Programa de Pós-Graduação em Química IV. Título

ARTEMIS PESSOA GUIMARÃES

ESTUDOS SOBRE A DIFUSÃO DE HIDROCARBONETOS  
EM MATERIAIS MICROPOROSOS

Tese submetida à Coordenação do Programa de  
Pós-Graduação em Química, da Universidade  
Federal do Ceará, como requisito parcial para a  
obtenção do grau de Doutor em Química

Aprovada em 25/02/2011

BANCA EXAMINADORA



---

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



---

Prof.<sup>a</sup> Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo (Co-orientadora)  
Universidade Federal do Ceará



---

Prof. Dr. Dilson Cardoso  
Universidade Federal de São Carlos



---

Prof. Dr. Marco Aurélio Cremasco  
Universidade Estadual de Campinas



---

Prof. Dr. Antoninho Valentini  
Universidade Federal do Ceará

Dedico este trabalho aos meus pais, **Eduardo e Fátima**, aos meus irmãos, **Alisson e Artemizia**, e em memória dos meus avós, **João e Odília**.

## AGRADECIMENTOS

Muitos são agradecimentos por esta tão importante conquista em minha vida.

### ***À Deus...***

Inicio agradecendo a Deus pelo dom da vida e por ter me proporcionado a obtenção de mais um título.

### ***À família...***

A influência dos meus pais foi imprescindível na minha caminhada profissional. A vocês, **Eduardo e Fátima**, eu agradeço com o meu eterno amor por terem se dedicado incondicionalmente na minha educação. Acrescento aqui um agradecimento todo especial à minha mãe que, com toda a sua paciência de professora, me ensinou a escrever as primeiras letras e a ler as primeiras palavras. A admiração que sempre tive por sua profissão com certeza exerceu influência na minha escolha pela vida acadêmica. Ao meu pai, eu dedico um agradecimento recheado de muito carinho por ser a presença forte no seio de nossa família e por nos transmitir todos os dias um pouco do seu espírito corajoso e destemido.

Gostaria, também, de agradecer aos meus avós, **Odilia e João**, por terem feito parte da minha vida de forma tão especial. Não esquecerei jamais as tantas caixas de lápis de cor que meu querido avô me dava quando eu era criança. Este gesto tão simples ficou registrado na minha memória e, com certeza, coloriu a minha vida de alegria. Tenho certeza de que vocês, meus queridos avós, que agora se encontram na casa do Pai, estão comemorando a vitória de sua neta e afilhada.

Deixo aqui registrado, também, um agradecimento carinhoso aos meus irmãos, **Alisson e Artemizia**, que são os meus fiéis companheiros de todos os momentos. A união que sempre existiu entre nós, permitiu que sempre compartilhássemos os nossos conhecimentos. O mais importante de tudo é que seguimos com o mesmo objetivo e que o sucesso de um é motivo de alegria para todos.

### ***Aos orientadores...***

Agradeço professores orientadores, **Célio Cavalcante e Diana Azevedo**, por terem me incentivado a fazer o curso de doutorado e por terem me confiado o estudo deste tema de pesquisa. Além da adequada orientação, também os agradeço pelas palavras de incentivo nos momentos mais difíceis desta caminhada.

Como coordenadores do GPSA, os agradeço, também, pelo crescimento científico (e pessoal) adquirido ao longo destes anos de participação no grupo. Sou, também, grata por terem me proporcionado a oportunidade de realizar uma parte experimental do meu trabalho de tese na Universidade de Leipzig.

O meu agradecimento também é destinado aos orientadores alemães, **Reiner Staudt e Andreas Möller**, que me receberam com muita cordialidade no INC e acompanharam como dedicação o meu trabalho de tese. Além do conhecimento científico, adquirido neste contato de um ano, na minha “bagagem” de volta ao Brasil também vieram muito boas recordações da vida nas terras alemãs. Recebam, portanto, o meu carinhoso *Danke schon*.

### ***Agradecimentos também....***

A todos que fazem parte do GPSA, em especial à **Andrea Prudente** e aos professores: **Eurico Torres, Mardônio de Lucena, Monica Albuquerque, Murilo de Luna e Ivanildo da Silva**.

A todos que fazem (e fizeram parte) do LP-1 durante este período: **Josy, Kerolaine, Vivian, Sandra Maria, Gilcenara, Caroline, Elaine, Karen, Luciana, Bruna e Otacioleno**.

Ao professor **Hosiberto Batista de Sant’Ana**, que foi meu orientador de mestrado, pela amizade e incentivo para fazer doutorado.

Ao **Moisés Bastos Neto e Ricardo Bazan**, por terem me auxiliado durante o meu período de adaptação na Alemanha.

Aos bolsistas **Antonio José** e **Débora Aline**, que trabalharam comigo durante o período inicial do curso e que se empenharam, na realização dos experimentos, mais do que o horário exigido pela bolsa.

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

À Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico – **FUNCAP**, pela bolsa concedida durante a maior parte do período de doutoramento.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – **CAPES**, pela bolsa concedida para a estadia na Alemanha.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – **CNPq**, pela bolsa concedida durante parte do período de doutoramento.

Ao Institut für Nichtklassische Chemie e.V. (**INC**) pela realização de parte do curso na Universidade de Leipzig.

*“... prefiram o conhecimento, em lugar do ouro, porque a Sabedoria vale mais do que as pérolas, e nenhuma jóia se compara a ela.”*

Provérbios 8, 10-11



## RESUMO

O fenômeno da difusão de moléculas em materiais porosos é de relevante importância para os processos catalíticos e de separação por adsorção. Dentre os sólidos porosos utilizados, destacam-se as zeólitas, que são materiais cristalinos e, portanto, apresentam dimensão regular de tamanho de poros. Como a acessibilidade de moléculas aos poros pode influenciar na eficiência dos processos envolvidos, torna-se necessária a determinação da difusividade das mesmas no interior destes sólidos. Neste trabalho apresenta-se um estudo experimental para a determinação da difusividade intracristalina em zeólitas. O método *ZLC (Zero Length Column)* foi escolhido para o desenvolvimento deste estudo, pois, apresenta como principal vantagem a utilização de uma quantidade mínima de adsorvente, sendo capaz de minimizar os efeitos externos de transferência de calor e de massa. Os estudos experimentais foram realizados com as zeólitas silicalita e beta. Estes sólidos foram caracterizados pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para determinação do tamanho dos cristais. Para o primeiro material, investigou-se a difusividade das seguintes moléculas de hidrocarbonetos: *n*-butano, *n*-hexano, *n*-octano e *n*-decano. Em adição, apresenta-se o estudo de difusão destas moléculas, em silicalita, na presença de CO<sub>2</sub>. Com zeólita beta os adsorbatos utilizados foram as moléculas de *n*-hexano e seus isômeros (3-metilpentano, 2,3-dimetilbutano, 2,2-dimetilbutano). Os resultados obtidos mostraram que a difusividade dos *n*-alcanos utilizados em Silicalita diminuiu com o aumento do número de átomos de carbono da molécula e que a presença de CO<sub>2</sub> exerceu influência na difusividade das moléculas de *n*-octano e *n*-decano. No tocante aos estudos realizados com zeólita beta, foi observado o comportamento da difusividade com o aumento do diâmetro crítico das moléculas, de acordo com a tendência:  $D_{n-C_6} > D_{3MP} > D_{2,3DMB} > D_{2,2DMB}$ , indicando que o valor do diâmetro crítico das parafinas pode ser apontado como um importante parâmetro na separação destes compostos.

**Palavras - chave:** difusão intracristalina, hidrocarbonetos, silicalita, zeólita beta, *ZLC*.

## ABSTRACT

The diffusion phenomenon of molecules in porous materials has relevant importance in catalytic and adsorption processes. The zeolites are the class of crystalline solids that has been used in these processes. The accessibility of molecules to the zeolites pores can influence the efficiency of the adsorption and catalytic processes, therefore becomes necessary the intracrystalline diffusion determination. This thesis presents an experimental study in order to determine the diffusivity in zeolites materials. The ZLC method (Zero Length Column) was chosen for this study, because it has the advantage of minimize the heat and mass transfer effects using a small amount of adsorbent. Experimental studies were performed with two kinds of zeolites: silicalite and beta. These solids were characterized by the technique of scanning electron microscopy (SEM) to determine the crystal size. About silicalite was investigated the diffusivity of the following hydrocarbon molecules: *n*-butane, *n*-hexane, *n*-octane and *n*-decane. In addition, it presents the diffusion study of these molecules in silicalite in the presence of CO<sub>2</sub>. With beta zeolite the sorbates used were *n*-hexane and its isomers (3-methylpentane, 2,3-dimethylbutane, 2,2-dimethylbutane). The results showed that the diffusivity of *n*-alkanes used in silicalite decreased with increasing number of carbon atoms of the molecule and that the presence of CO<sub>2</sub> influenced the *n*-octane and *n*-decane diffusivity. Regarding the studies of beta zeolite, it was observed the diffusivity behavior with increasing critical diameter of the molecules, according to trend:  $D_{n-C6} > D_{3MP} > D_{2,3DMB} > D_{2,2DMB}$ . These results indicate that the diameter critical value of paraffins can be described as an important parameter in the separation of these compounds.

**Key - words:** intracrystalline diffusion, hydrocarbon, silicalite, beta zeolite, ZLC.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Distribuição dos diâmetros de sólidos porosos (Weitkamp, 2000).....	32
Figura 2.2 – Estrutura de quatro diferentes zeólitas (faujasita, ZSM-12, ZSM-5 e theta -1) e seus respectivos sistemas de microporos e dimensões (Weitkamp, 2000) .....	33
Figura 2.3 – Representação esquemática de estruturas zeolíticas do tipo MFI, BEA e LTA ( <a href="http://www.iza-structure.org/database">www.iza-structure.org/database</a> ). Entre colchetes as vistas segundo os eixos xyz.....	34
Figura 2.4 – Representação esquemática do fenômeno de adsorção envolvendo uma interface gás-sólido.....	38
Figura 2.5 – Potencial de Lennard-Jones (Ruthven, 1984) .....	39
Figura 2.6 – Estrutura MFI vista segundo o eixo [0 1 0].....	45
Figura 2.7 – Canais retos presentes na estrutura MFI (vista segundo o eixo [0 1 0]).....	46
Figura 2.8 – Canais tortuosos presentes na estrutura MFI (vista segundo o eixo [1 0 0]) .....	46
Figura 2.9 – Sítios de adsorção da silicalita (Krishna et al., 1999).....	46
Figura 2.10 – Representação da estrutura cristalina da zeólita beta (vista segundo o eixo [0 1 0]). .....	47
Figura 2.11 – Representação dos canais retos presentes na estrutura da zeólita beta (vista segundo o eixo [1 0 0]) .....	47
Figura 2.12 – Representação dos canais tortuosos presentes na estrutura da zeólita beta (vista segundo o eixo [0 0 1]).....	47
Figura 2.13 – Vistas em perspectiva da estrutura da zeólita beta ao longo dos planos (a) [010], (b) [100] e (c) [001] (Bárcia et al., 2005).....	48
Figura 2.14 – Representação microscópica correspondente à medida de difusividade de transporte (a) e de difusividade intrínseca (b e c).....	55
Figura 2.15 – Resistências à transferência de massa em uma partícula de adsorvente poroso (Ruthven, 1984).....	57
Figura 2.16 – Mecanismos difusivos (configuracional, Knudsen e regular) definidos segundo a relação entre difusividade e tamanho de poros.....	58

Figura 2.17 – Ilustração da difusão molecular em um macroporo.....	59
Figura 2.18 – Ilustração da difusão de Knudsen.....	60
Figura 2.19 – A coluna de adsorção do sistema ZLC pode ser considerada uma célula perfeitamente misturada.....	75
Figura 2.20 – Curva de dessorção mostrando o ajuste linear na região dos tempos longos .....	78
Figura 2.21 – Solução numérica do modelo não linear para $L = 20$ e $\lambda = 0; 0,25; 0,5;$ $0,7$ e $0,8$ (Brandani, 1998) .....	79
Figura 2.22 – Representação esquemática das parafinas: (a) <i>n</i> -hexano, (b) 3- metilpentano, (c) 2,3-dimetilbutano e (d) 2,2-dimetilbutano (Bárcia et al., 2005) .....	89
Figura 3.1 – Aparato experimental do sistema ZLC.....	97
Figura 3.2 – Coluna ZLC (união de 1/8" com diâmetro interno de 3 mm) .....	97
Figura 3.3 – Curva experimental mostrando a variação de sinal com o tempo. Sistema: zeólita NaCaA/ <i>n</i> -hexano – $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $F = 80\text{ mL/min}$ .....	99
Figura 3.4 – Curva de dessorção normalizada.....	100
Figura 4.1 – Micrografia de varredura da zeólita silicalita com ampliação de 240 vezes .....	103
Figura 4.2 – Micrografia de varredura da zeólita silicalita com ampliação de 2500 vezes .....	104
Figura 4.3 – Micrografia de varredura da zeólita beta com ampliação de 1000 vezes.....	105
Figura 4.4 – Micrografia de varredura da zeólita beta com ampliação de 3000 vezes.....	105
Figura 4.5 – Curvas de dessorção experimentais para <i>n</i> -decane a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ mostrando a comparação entre os experimentos realizados com helio e argônio como gás inerte e a curva do experimento branco.....	107
Figura 4.6 – Curvas de dessorção de <i>n</i> -C <sub>4</sub> , em silicalita, a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ para diferentes vazões de purga ( $F = 40$ e $80\text{ mL/min}$ ) .....	108
Figura 4.7 – Curvas de dessorção de <i>n</i> -C <sub>6</sub> , em silicalita, a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ para diferentes vazões de purga ( $F = 40$ e $80\text{ mL/min}$ ) .....	108
Figura 4.8 – Curvas de dessorção de <i>n</i> -C <sub>8</sub> , em silicalita, a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ para diferentes vazões de purga ( $F = 40$ e $80\text{ mL/min}$ ) .....	109

Figura 4.9 – Curvas de dessorção de <i>n</i> -C <sub>10</sub> , em silicalita, a 30 °C para diferentes vazões de purga (F = 40 e 80 mL/min) .....	109
Figura 4.10 – Comparação entre a curva de dessorção experimental e teórica para <i>n</i> -C <sub>10</sub> a 40 mL/min a 30 °C .....	112
Figura 4.11 – Coeficientes de difusão de <i>n</i> -alcanos em zeólitas do tipo MFI a 30°C obtidas por diferentes métodos.....	113
Figura 4.12 – Influência da vazão de purga na taxa de dessorção: <i>n</i> -butano a 30 °C na presença de CO <sub>2</sub> .....	115
Figura 4.13 – Influência da vazão de purga na taxa de dessorção: <i>n</i> -hexano a 30 °C na presença de CO <sub>2</sub> .....	115
Figura 4.14 – Influência da vazão de purga na taxa de dessorção: <i>n</i> -octano a 30 °C na presença de CO <sub>2</sub> .....	116
Figura 4.15 – Influência da vazão de purga na taxa de dessorção: <i>n</i> -decano a 30 °C na presença de CO <sub>2</sub> .....	116
Figura 4.16 – Curvas experimentais e teóricas dos sistemas (a) <i>n</i> -C <sub>8</sub> /CO <sub>2</sub> e (b) <i>n</i> -C <sub>10</sub> /CO <sub>2</sub> .....	118
Figura 4.17 – Curvas experimentais e teóricas dos sistemas (a) <i>n</i> -C <sub>8</sub> /CO <sub>2</sub> e (b) <i>n</i> -C <sub>10</sub> /CO <sub>2</sub> .....	118
Figura 4.18 – Comparação entre os coeficientes de difusão para <i>n</i> -alcanos dessorvidos com He e CO <sub>2</sub> em silicalita.....	119
Figura 4.19 – Representação esquemática para a provável localização das parafinas (de cadeias curtas e longas) e CO <sub>2</sub> em silicalita.....	121
Figura 4.20 – Curva de dessorção para o 2,3-dimetilbutano em cristais de zeólita beta utilizando-se diferentes gases de purga (He e N <sub>2</sub> ) na temperatura de 200 °C .....	122
Figura 4.21 – Curvas de dessorção obtidas nas vazões de purga de 20 e 40 mL/min na temperatura de 100 °C. Adsorbatos: (a) <i>n</i> -hexano, (b) <i>n</i> -heptano, (c) 3-metilpentano, (d) 2,2-dimetilbutano e (e) 2,3-dimetilbutano .....	124
Figura 4.22 – Curvas de dessorção obtidas nas vazões de purga de 20 e 40 mL/min na temperatura de 150 °C. Adsorbatos: (a) <i>n</i> -hexano, (b) <i>n</i> -heptano, (c) 3-metilpentano, (d) 2,2-dimetilbutano e (e) 2,3-dimetilbutano .....	125
Figura 4.23 – Curvas de dessorção obtidas nas vazões de purga de 20 e 40 mL/min na temperatura de 200 °C. Adsorbatos: (a) <i>n</i> -hexano, (b) <i>n</i> -heptano, (c) 3-metilpentano, (d) 2,2-dimetilbutano e (e) 2,3-dimetilbutano .....	126

Figura 4.24 – Curvas de dessorção experimentais e teóricas obtidas a diferentes vazões. Sistema: <i>n</i> -hexano – T = 100 °C.....	132
Figura 4.25 – Curvas de dessorção experimentais e teóricas obtidas a diferentes vazões. Sistema: <i>n</i> -heptano – T = 100 °C .....	132
Figura 4.26 – Curvas de dessorção experimentais e teóricas obtidas a diferentes vazões. Sistema: 3-MP – T = 100 °C.....	133
Figura 4.27 – Curvas de dessorção experimentais e teóricas obtidas a diferentes vazões. Sistema: 2,2-DMB – T = 200 °C .....	133
Figura 4.28 – Curvas de dessorção experimentais e teóricas obtidas a diferentes vazões. Sistema: 2,3-DMB – T = 150°C .....	134
Figura 4.29 – Gráfico de Arrhenius para <i>n</i> -hexano em cristais de zeólita beta .....	135
Figura 4.30 – Gráfico de Arrhenius para <i>n</i> -heptano em cristais de zeólita beta .....	135
Figura 4.31 – Gráfico de Arrhenius para 3-metilpentano em cristais de zeólita beta .....	136
Figura 4.32 – Gráfico de Arrhenius para 2,3-dimetilbutano em cristais de zeólita beta .....	136
Figura 4.33 – Gráfico de Arrhenius para 2,2-dimetilbutano em cristais de zeólita beta .....	137
Figura 4.34 – Variação de $D/R^2$ ( $s^{-1}$ ) com o diâmetro crítico na temperatura de 150 °C.....	138
Figura 4.35 – Variação de $D/R^2$ ( $s^{-1}$ ) com o diâmetro crítico na temperatura de 200 °C .....	139
Figura 4.36 – Representação esquemática da localização dos isômeros do hexano na estrutura da zeólita beta (Bárcia et al., 2007) .....	140
Figura 4.37 –Análise de tempos curtos para as curvas de dessorção de <i>n</i> -hexano em zeólita beta na temperatura de 100 °C .....	141
Figura 4.38 – Curvas de dessorção experimental e teórica ( <i>software</i> gPROMS). Adsorvente: silicalita. Adsorbato: <i>n</i> -hexano. T = 30 °C .....	144
Figura 4.39 –Curvas de dessorção experimental e teórica ( <i>software</i> gPROMS). Adsorvente: silicalita. Adsorbato: <i>n</i> -octano. T = 30 °C.....	144
Figura 4.40 – Curvas de dessorção experimental e teórica ( <i>software</i> gPROMS). Adsorvente: zeólita beta. Adsorbato: <i>n</i> -hexano. T = 100 °C.....	145

Figura 4.41 – Curvas de dessorção experimental e teórica (*software* gPROMS).  
Adsorvente: zeólita beta. Adsorbato: *n*-heptano. T = 100 °C ..... 146

Figura 4.42 – Curvas de dessorção experimental e teórica (*software* gPROMS).  
Adsorvente: zeólita beta. Adsorbato: 3-metilpentano. T= 100 °C ..... 146

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Trabalhos publicados sobre a utilização do método ZLC.....	83
Tabela 2.2 – Valores de RON para os isômeros do <i>n</i> -hexano .....	88
Tabela 3.1 – Pressão de vapor e concentração dos adsorbatos utilizados .....	102
Tabela 4.1 – Valores de difusividade (D) de uma série de parafinas lineares em silicalita a 30 °C .....	110
Tabela 4.2 – Valores de difusividades em silicalita de <i>n</i> -C <sub>4</sub> , <i>n</i> -C <sub>6</sub> , <i>n</i> -C <sub>8</sub> e <i>n</i> -C <sub>10</sub> na presença de CO <sub>2</sub> .....	117
Tabela 4.3 – Valores de $D/R^2$ (s <sup>-1</sup> ) para os isômeros do <i>n</i> -hexano em cristais de zeólita beta nas temperaturas de 100, 150 e 200 °C .....	128
Tabela 4.4 – Valores de difusividade para as parafinas lineares e ramificadas em zeólita beta .....	130
Tabela 4.5 – Valores de difusividade (dados da literatura) para as parafinas lineares e ramificadas em zeólita beta .....	131
Tabela 4.6 – Valores obtidos de energia de ativação para os experimentos com zeólita beta .....	137
Tabela 4.7 – Valores obtidos de difusividade pela solução numérica (software gPROMS) .....	143



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2,2-DMB - 2,2-dimetilbutano

2,3-DMB - 2,3-dimetilbutano

2-MP - 2-metilpentano

AIPOs – Aluminofosfatos

BEA – Beta

CG - Cromatógrafo gasoso

FAU – Faujasita

FID - Flame Ionization Detector

HBEA - Zeólita beta na forma ácida

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

IZA - International Zeolite Association

LTA - Linde Type A

M41S - Família de materiais mesoporosos de sílica com diâmetros entre 2 e 10 nm.

MCM-41 - Material da família M41S com arranjo hexagonal

MFI - Mobil Five

MTG - Methanol-To-Gasoline

*n*-C<sub>6</sub> - *n*-hexano

NMR - Nuclear Magnetic Resonance

NSE - Neutron Scattering

PFG - Pulsed Field Gradient

QENS - Quase Elastic Neutron Scattering

RON – Research Octane Number

ZLC - Zero Length Column

ZSM - Zeolite Socony Mobil

## LISTA DE SÍMBOLOS

A – Adsorbato gasoso

AS – Molécula adsorvida

c – Concentração volumétrica de adsorbato

$c_0$  - Concentração da fase fluida no tempo inicial

D - Difusividade intrínseca

D - Difusividade de transporte

$D_0$  – Difusividade corrigida

$D_b$  - Dispersão axial

$D_e$  – Difusividade efetiva

$D_K$  - Difusão de Knudsen

$D_m$  – Difusividade molecular

$D_p$  - Difusão no macroporo

$D_\infty$  - Fator pré-exponencial na expressão de Arrhenius

E - Energia de ativação

f - Coeficiente de fricção contrário ao fluxo do componente i

F – Vazão volumétrica

J - Fluxo molar

k - Constante de Boltzman

K - Constante de equilíbrio adimensional

$k_f$  - Coeficiente de transferência de massa no filme externo

$K_p$  - Constante de equilíbrio dentro do *pellet*

$k_{sb}$  – Resistência associada às barreiras de superfície

l - Comprimento da coluna cromatográfica

L – Parâmetro definido pela Equação 2.33

$m_t$  – Massa adsorvida no tempo t

$m_\infty$  - Massa adsorvida quando  $t \rightarrow \infty$

M - Cátion de compensação na estrutura de zeólitas

$\overline{M}_1, \overline{M}_2$  - Massas moleculares

n - Valência do cátion

p - Pressão

$P_1$  - Pressão no fluxo de entrada (sistema permeação em membranas)

$P_i$  - Pressão parcial do componente i

q - Quantidade adsorvida

$\overline{q}(t)$  - Concentração média de adsorbato através do cristal zeolítico com função do tempo

R - Constante dos gases

r - Distância das moléculas à superfície sólida

$r^2$  - Deslocamento quadrático médio de partículas

$\bar{r}$  - Raio médio do poro

$r_c$  - Raio do cristal

$R_p$  - Raio das partículas de adsorvente (*pellets*)

S - Posição vazia da superfície do sólido

Si/A - Razão entre a quantidade de silício e alumínio

T - Átomos de silício ou alumínio

T - Temperatura

t - Tempo

$v_i$  - Velocidade intersticial do gás

$V_f$  - Volume molar da fase fluida

$V_s$  - Volume molar do sólido adsorvente

w - número de moléculas de água

[xyz] - Índices direcionais cristalográficos segundo os eixos x, y e z

x+y - Número total de tetraedros por célula unitária

x, y e z - Coordenadas espaciais

$\Delta G$  - Energia livre de Gibbs

$\Delta H$  – Variação de entalpia

$\Delta S$  – Variação de entropia

## LETRAS GREGAS

$\beta_n$  – Raízes da Equação 2.32

$g$  - Amplitude do gradiente de campo magnético

$\delta$  - Duração do pulso em experimentos de PFG NMR (Equação 2.19);  
variância do pico de resposta (Equação 2.22)

$\Psi$  - Gradiente de campo magnético

$\varepsilon_p$  - Porosidade do leito empacotado

$\gamma$  - Razão giromagnética; Parâmetro definido pela Equação 2.36

$\mu_m$  - Tempo médio de retenção

$\tau$  - Fator de tortuosidade

$\lambda$  - Espessura da membrana

$\Omega$  - Função da constante de força de Lennard-Jones

$\sigma_{12}$  - Diâmetro de colisão de Lennard-Jones

$\Delta$ : Tempo de observação em experimentos de PFG NMR

$\mu$  - Potencial químico

$\gamma$  - Energia livre superficial

$\square$  - Energia potencial

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO .....</b>	<b>25</b>
<b>1.1 Objetivos da tese .....</b>	<b>28</b>
<b>CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>30</b>
<b>2.1 Materiais microporosos .....</b>	<b>30</b>
2.1.1 Materiais zeolíticos .....	32
2.1.2 Aplicações dos materiais zeolíticos .....	35
2.1.2.1 <i>Processos catalíticos</i> .....	36
2.1.2.2 <i>Adsorção: definição e aspectos termodinâmicos</i> .....	37
2.1.2.3 <i>Equilíbrio e cinética de adsorção</i> .....	43
2.1.3 Descrição dos materiais zeolíticos utilizados neste trabalho .....	44
2.1.3.1 <i>Silicalita</i> .....	45
2.1.3.2 <i>Zeólita beta</i> .....	47
<b>2.2 Fundamentos da difusão .....</b>	<b>49</b>
2.2.1 Contextualização da difusão em sólidos porosos no âmbito dos estudos de transferência de massa .....	49
2.2.2 Princípios elementares da difusão .....	50
2.2.3 Força motriz da difusão .....	52
2.2.4 Difusividade de transporte e difusividade intrínseca .....	54
<b>2.3 Difusão em materiais zeolíticos .....</b>	<b>55</b>
2.3.1 Resistências difusionais em meios porosos .....	56
2.3.2 Mecanismos difusivos .....	58
2.3.2.1 <i>Difusão molecular (gases)</i> .....	59
2.3.2.2 <i>Difusão de Knudsen</i> .....	60
2.3.2.3 <i>Difusão configuracional</i> .....	61
2.3.3 Fatores que influenciam a difusividade em materiais zeolíticos. ..	61
2.3.3.1 <i>Concentração de adsorbato</i> .....	62
2.3.3.2 <i>Temperatura</i> .....	63
2.3.3.3 <i>Sistema de canais das zeólitas</i> .....	64

2.3.3.4 Geometria das moléculas de adsorbato .....	64
<b>2.4 Métodos experimentais de determinação da difusividade.....</b>	<b>65</b>
2.4.1 Medidas de difusividade intrínseca .....	66
2.4.1.1 Ressonância Magnética Nuclear (NMR) com gradiente de campo pulsado (PFG) .....	66
2.4.1.2 Espalhamento de nêutrons QENS (Quasi-Elastic Neutron Scattering) .....	68
2.4.1.3 ZLC (Zero Length Column) com traçador.....	68
2.4.1.4 Microscopia de interferência.....	69
2.4.2 Medidas de difusividade de transporte .....	69
2.4.2.1 Método gravimétrico .....	70
2.4.2.2 Método da permeação em membrana.....	70
2.4.2.3 Método cromatográfico.....	71
2.4.2.4 Método da coluna de comprimento zero .....	72
<b>2.5 Método cromatográfico ZLC.....</b>	<b>73</b>
2.5.1 Modelagem matemática .....	73
2.5.2 Análise das curvas experimentais de dessorção.....	77
2.5.3 Estado da arte da utilização do método ZLC .....	80
<b>2.6 Difusão de alcanos em materiais zeolíticos .....</b>	<b>84</b>
2.6.1 Aspectos gerais da difusão de alcanos em materiais zeolíticos.....	84
2.6.2 Separação de moléculas isômeras .....	87
2.6.3 Difusão de hidrocarbonetos em silicalita .....	89
2.6.4 Difusão em zeólita beta.....	93
<b>2.7 Considerações sobre a revisão da literatura .....</b>	<b>94</b>
<b>CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>96</b>
3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	96
3.2 Descrição do aparato experimental (ZLC) e aspectos da implementação	96

prática do método.....	
3.3 Aquisição dos dados.....	99
3.4 Condições experimentais para as medidas de difusão realizadas com silicalita.....	101
3.5 Condições experimentais para as medidas de difusão realizadas com zeólita beta .....	102
<b>CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>103</b>
<b>4.1 Caracterização textural dos materiais adsorventes por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....</b>	<b>103</b>
<b>4.2 Medidas de difusão de parafinas lineares em Silicalita .....</b>	<b>105</b>
4.2.1 Influência do volume morto e do tipo de gás de purga.....	106
4.2.2 Influência da vazão de purga na cinética de dessorção.....	107
4.2.3 Influência do número de átomos de carbono das parafinas ( $n\text{-C}_4$ – $n\text{-C}_{10}$ ).....	112
<b>4.3 Medidas de difusão de parafinas lineares em Silicalita na presença de <math>\text{CO}_2</math>.....</b>	<b>114</b>
4.3.1 Aspectos da competição entre as parafinas lineares e as moléculas de $\text{CO}_2$ .....	119
<b>4.4 Medidas de difusão de parafinas lineares e ramificadas em zeólita beta .....</b>	<b>122</b>
4.4.1 Influência do tipo de gás de purga .....	122
4.4.2 Influência da vazão de purga na cinética de dessorção.....	123
4.4.3 Determinação da difusividade intracristalina .....	127
4.4.4 Influência da temperatura.....	134
4.4.5 Influência do diâmetro crítico das parafinas .....	138
4.4.6. Avaliação do percurso difusional na estrutura da zeólita beta	140
<b>4.5 Solução numérica referente à modelagem matemática do método ZLC</b>	<b>141</b>
4.5.1 Determinação da difusividade .....	142

4.5.2 Comparação entre as curvas de dessorção experimentais e teóricas.....	143
<b>CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>147</b>
5.1 Conclusões .....	147
5.2 Sugestões para trabalho futuros.....	151
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>152</b>
<b>APÊNDICE A – SINTAXE PADRÃO DO SOFTWARE gPROMS .....</b>	<b>166</b>
<b>APÊNDICE B – DIFUSÃO DE <i>n</i>-HEXANO EM CRISTAIS DE NaCaA .....</b>	<b>168</b>
<b>APÊNDICE C – ADSORÇÃO DE ISÔMEROS AROMÁTICOS DE XILENOS (C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>) EM ZEÓLITA BaY .....</b>	<b>173</b>



---

---

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

---

Este trabalho tem como propósito o estudo da difusão de hidrocarbonetos em materiais porosos, no contexto que envolve a determinação da difusividade de hidrocarbonetos em silicalita e a obtenção de dados cinéticos de alcanos lineares e ramificados em zeólita beta visando à separação de moléculas isômeras do *n*-hexano.

As medidas de difusão em sólidos porosos, sobretudo em materiais zeolíticos, são relevantes para a eficiência de processos catalíticos e de separação por adsorção. Para o primeiro caso, a velocidade global da reação pode ser controlada pela difusão dos reagentes e produtos no interior dos poros do material catalisador. Para a adsorção, destacam-se as diferenças nas taxas de difusão de moléculas que se difundem através dos poros que compõem a estrutura do material adsorvente.

As aplicações das zeólitas como catalisadores e adsorventes, em importantes setores industriais, justificam o crescente interesse econômico por tais materiais. Dentre os campos de atuação destes, enfatizam-se os processos de refino do petróleo, petroquímica, biotecnologia e química fina.

Mais especificamente, nos processos de refino de petróleo, as zeólitas são amplamente utilizadas no craqueamento catalítico, no hidrocraqueamento, em processos de hidroisomerização e desparafinação e no processo MTG (*Methanol-To-Gasoline*) para conversão de metanol para gasolina. Já nos processos petroquímicos, as zeólitas possuem um papel importante na alquilação do benzeno para produção de etilbenzeno, na isomerização de xilenos e no desproporcionamento de tolueno (Bekkum et al., 1991).

Diante deste contexto, o estudo difusional em sólidos porosos torna-se indispensável ao bom desempenho dos processos catalíticos e adsorptivos, o que explica o grande interesse da comunidade científica pelo tema. Para tal, vários métodos experimentais têm sido utilizados para medidas de difusividade em sólidos porosos, dentre os quais, destacam-se: ressonância magnética nuclear (PMG NMR),

método gravimétrico, QENS – *Quasi-elastic Neutron Scattering*, cromatográfico e o método ZLC (*Zero Length Column*).

De maneira geral, a literatura especializada em estudos de difusão em sólidos porosos apresenta preocupações quanto à comparação de dados de difusividade obtidos pelos diferentes métodos experimentais, que muitas vezes não se apresentam em adequada concordância (Kärger, 2003). Por outro lado, materiais microporosos que já passaram por diversos trabalhos de investigação científica ainda se inserem neste contexto, ou seja, são obtidos resultados discrepantes de difusividade por meio dos diferentes métodos. Tal fato gera uma preocupação adicional quanto à atual crescente quantidade de novos adsorventes sintetizados, para os quais o correto estudo do transporte molecular é de fundamental importância de forma a evitar que novos sistemas não estejam sujeitos a interpretações errôneas.

Diante do exposto, identifica-se a problemática associada à comparação dos diferentes métodos experimentais de determinação da difusividade intracristalina. Nesse sentido, no desenvolvimento do presente trabalho foram realizadas medidas de difusividade de hidrocarbonetos em sólidos microporosos visando à obtenção de resultados a serem comparados com os casos já relatados na literatura. Além da relevância em termos científicos, com o intuito de obter novos conhecimentos sobre o assunto, esta etapa do trabalho se justifica, também, pela implementação prática do aparato experimental do método cromatográfico ZLC, fazendo-se necessário uma boa base de dados da literatura para que seja possível tirar conclusões quanto à confiabilidade dos resultados obtidos de acordo com o citado método.

Destaca-se, também, a busca por um material com habilidade de adsorver seletivamente parafinas lineares em detrimento das parafinas ramificadas. Este tema é de grande interesse para a indústria petroquímica, pois, visa separar parafinas lineares e ramificadas, visto que as últimas possuem alto índice de octanagem, melhorando assim a eficiência dos motores automotivos. Esta propriedade é particularmente explorada na produção de parafinas C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> altamente ramificadas e adicionadas à gasolina com fins de aumento do seu número de octanagem (Jama et al., 1997; Jobic et al., 2000; Dubreuil et al., 2008).

Identifica-se, portanto, a necessidade por uma investigação aprofundada no que se refere aos estudos de difusão em sólidos porosos, tanto em

termos científicos quanto práticos. Portanto, pretende-se, com este trabalho, contribuir com um melhor entendimento do mecanismo de difusão no interior de sólidos porosos pelo levantamento de parâmetros cinéticos e avaliação dos diversos fatores que exercem influência significativa nas propriedades difusivas de hidrocarbonetos em sólidos porosos.

Em relação ao desenvolvimento experimental, decidiu-se iniciar com a determinação da difusividade de hidrocarbonetos em silicalita. Como se trata de um material que possui uma ampla base de dados na literatura, tornaria possível tirar conclusões quanto à adequação do método *ZLC* para tal finalidade. Soma-se a isso o fato de que esta zeólita é essencialmente livre de alumínio, o implica na ausência de cátions em sua estrutura que, por sua vez, poderiam causar interações durante a difusão.

Os estudos realizados com silicalita geraram outra investigação que foi a difusão de parafinas lineares, neste mesmo material, e na presença de moléculas de  $\text{CO}_2$ . A aplicação deste estudo faz parte do contexto de remoção de impurezas do gás natural veicular pelo processo de separação por adsorção. Isso porque o dióxido de carbono corresponde a uma das fontes de contaminantes que entram na composição do gás natural, fazendo-se necessária a sua remoção. O gás natural é formado pela mistura de hidrocarbonetos leves, sendo a molécula de  $\text{CH}_4$  o componente mais representativo. Além deste, outras substâncias podem estar presentes, tais como: etano, propano e hidrocarbonetos de maior peso molecular. Em relação às impurezas, têm-se, principalmente, as moléculas de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$ . Problemas de corrosão em tubulações, devido à formação de ácidos, bem como diminuição da qualidade dos combustíveis, podem ser apontados como principais desvantagens associadas à presença de  $\text{CO}_2$  no gás natural.

Com o intuito de separar gás natural e moléculas de impurezas, tecnologias de separação por adsorção têm sido desenvolvidas a partir do uso de materiais zeolíticos. Em geral, a tecnologia de adsorção de  $\text{CO}_2$  tem sido estudada tanto por meio de trabalhos experimentais (Wirawan e Creaser, 2006) quanto de simulação computacional (Yue e Yang, 2006). Nesse sentido, objetivou-se contribuir com o entendimento da adsorção de  $\text{CO}_2$  em silicalita, analisando-se a influência da presença de  $\text{CO}_2$  nas propriedades difusivas de hidrocarbonetos lineares.

Em perspectiva, tem-se a obtenção de dados cinéticos de alcanos lineares e ramificados em zeólita beta, visando à separação de moléculas isômeras

do *n*-hexano. A literatura aponta a zeólita beta como um material promissor para tal aplicação (Huddersman e Klimczyk, 1996). No entanto, poucos estudos tratam da difusão de hidrocarbonetos em zeólita beta, especialmente na forma de pó, sendo esta informação relevante para a eficiência dos processos de adsorção e catálise que podem aplicar tal material.

Portanto, o presente trabalho contribui com o desenvolvimento de tecnologias de utilização de materiais microporosos de reconhecida aplicabilidade industrial (adsorção ou catálise), tendo como principal aplicação a separação das moléculas isômeras do *n*-hexano e, conseqüentemente, a melhoria da qualidade da gasolina automotiva em termos de octanagem.

### **Estrutura do texto**

O Capítulo 1, de caráter introdutório ao assunto, apresenta o contexto no qual os estudos de difusão em sólidos porosos estão inseridos, destacando-se a relevância dos problemas a serem investigados, bem como os objetivos a serem atingidos.

O Capítulo 2 contém uma revisão da literatura corresponde aos fundamentos de difusão em sólidos porosos, bem como o levantamento dos principais trabalhos científicos realizados com os materiais de interesse deste trabalho: silicalita e zeólita beta. Apresenta-se, também, no Capítulo 2 os aspectos da literatura sobre o método *ZLC* (*Zero Length Column*), no que se refere à modelagem matemática e análise das curvas experimentais de dessorção.

O Capítulo 4 trata dos materiais e metodologias empregados neste trabalho.

O Capítulo 5, por sua vez, é dedicado à apresentação dos resultados obtidos pela determinação da difusividade em silicalita e zeólita beta, bem como a discussão destes tendo como base os conhecimentos relatados na literatura sobre o assunto.

Por fim, este trabalho é finalizado com as conclusões obtidas, sugestões para trabalhos futuros, referências bibliográficas utilizadas e os apêndices.

## 1.1 Objetivos da tese

Este trabalho tem como objetivo principal determinar a difusividade intracristalina de moléculas de hidrocarbonetos em materiais microporosos, utilizando o método cromatográfico *ZLC*, de forma a verificar a influência de diferentes fatores no valor da difusividade, tais como, a estrutura do material zeolítico, o tipo de molécula que se difunde, e a temperatura.

No desenvolvimento geral do trabalho, as metas a serem atingidas envolvem:

- utilizar o método cromatográfico da coluna de comprimento zero (*ZLC*) para a determinação da difusividade intracristalina em materiais adsorventes. Serão investigadas as influências de variáveis como temperatura, natureza do adsorbato, vazão e tipo de gás inerte;
- estabelecer comparações entre os resultados obtidos neste trabalho e os que são apresentados na literatura para diferentes métodos experimentais;
- desenvolver estudos de medição da difusividade de parafinas lineares (*n*-butano, *n*-hexano, *n*-octano e *n*-decano) em cristais de silicalita, identificando-se as condições experimentais mais adequadas e verificando-se a influência do tamanho da cadeia de hidrocarboneto no processo difusivo;
- estudar a influência da co-adsorção de CO<sub>2</sub> nas propriedades de difusão de *n*-alcanos em silicalita. Serão realizados experimentos envolvendo a mistura de hidrocarbonetos e CO<sub>2</sub>;
- desenvolver estudos de medição da difusividade de parafinas lineares (*n*-hexano e *n*-heptano) e ramificadas (3-metilpentano, 2,3-dimetilbutano, 2,2-dimetilbutano) em cristais de zeólita beta, identificando-se a influência do diâmetro crítico destas parafinas em diferentes temperaturas.

---

---

## CAPÍTULO 2

# REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

Neste capítulo serão apresentados os principais aspectos da literatura sobre medidas de coeficiente de difusão em materiais porosos, iniciando-se com a descrição sobre materiais microporosos, dando destaque à importância da aplicação destes em processos de catálise e adsorção. Em seguida, serão apresentados os fundamentos sobre difusão em sólidos porosos, o que engloba os princípios elementares da difusão, as resistências e mecanismos difusionais, a descrição dos fatores que influenciam a difusividade, bem como os principais métodos utilizados para a realização das medidas de difusão intracristalina.

O capítulo encerra-se com o levantamento bibliográfico sobre os principais trabalhos que abordam a determinação da difusividade em silicalita e zeólita beta, com ênfase na separação de moléculas isômeras do composto *n*-hexano.

### 2.1 Materiais microporosos

Os materiais porosos são classificados pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) em três grupos distintos, de acordo com o diâmetro de poros (Everett, 1972):

- materiais microporosos, com diâmetro de poros inferiores a 2 nm;
- materiais mesoporosos, com diâmetros variando entre 2 e 50 nm;
- e materiais macroporosos, com dimensões superiores a 50 nm.

Os materiais microporosos abrangem na sua maioria as espécies cristalinas, destacando-se nesta classe as zeólitas (aluminossilicatos) e os AIPOs

(aluminofosfatos). A cristalinidade de um material é definida com o arranjo repetitivo e periódico no qual os átomos estão posicionados na estrutura. Devido a isso, os adsorventes cristalinos, também conhecidos como “peneiras moleculares” apresentam distribuição uniforme de tamanho de poros, o que proporciona separações mais seletivas, em termos de retenção ou exclusão de substâncias conforme as dimensões dos poros do material. Em outras palavras, os materiais microporosos apresentam uma grande quantidade de poros finos, o que justifica sua elevada área superficial. As zeólitas, de maneira geral, podem ser encontradas na natureza, como, por exemplo, a faujasita e mordenita, ou podem ser sintetizadas em laboratório, que é o caso das zeólitas X, Y, A e ZSM-5.

Peneiras moleculares da família M41S são representativas do grupo de materiais classificados como mesoporosos, sendo MCM-41 o membro que tem sido mais extensivamente investigado (Chen et al., 2003; Tanchoux et al., 2004; Araújo et al., 2009) em virtude de apresentar uma natureza mais estável e um sistema de canais monodimensionais, cujo tamanho de poros pode ser modelado com relativa facilidade.

De acordo com a faixa de tamanho de poros que delimita a classificação dos materiais, os adsorventes amorfos, do tipo sílica-gel e carvão ativado, constituem exemplos de materiais pertencentes à categoria de macroporosos (Ruthven, 1984). Em termos de capacidade de adsorção, os macroporos recebem um menor grau de relevância, uma vez que apresentam pouca área superficial em relação ao volume do poro.

A classificação dos materiais porosos pode ser visualizada na Figura 2.1. As zeólitas A, Y e VPI-5, que são materiais microporosos, apresentam diâmetro de poros uniforme cujo valor é inferior a 2 nm. Para o material mesoporoso M41S, dependendo do procedimento de síntese, o diâmetro de poros pode variar de 2 a 10 nm. Os materiais macroporosos apresentados na Figura 2.1, por sua vez, apresentam curvas de distribuição de tamanho de poros. Sílica gel e carvão ativado possuem curvas de distribuição normal, cujo diâmetro médio de poros, em valores aproximados, é de 18 e 70 nm, respectivamente. Estes valores correspondem aos pontos de maior frequência nas curvas apresentadas, ou seja, o centro da curva.

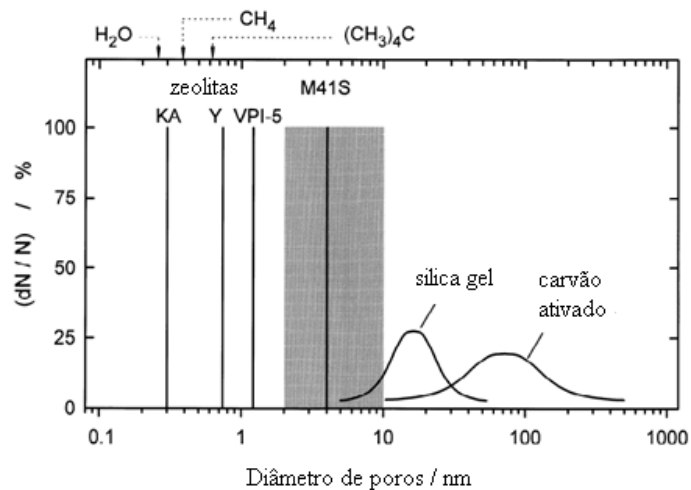
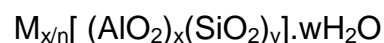


Figura 2.1 – Distribuição de diâmetros de sólidos porosos (Weitkamp, 2000).

Em virtude da aplicação de materiais microporosos no desenvolvimento deste trabalho, atenção especial será destinada a descrição dos materiais zeolíticos. As próximas seções, portanto, trazem os aspectos fundamentais sobre estes materiais com a abordagem sobre a sua composição, estrutura e principais aplicações.

### 2.1.1 Materiais zeolíticos

Os materiais microporosos denominados de zeólitas são definidos como aluminossilicatos cristalinos, de origem sintética ou natural, com uma estrutura regular formada pela combinação tridimensional de tetraedros  $TO_4$  ( $T = Si, Al$ ) unidos entre si através de átomos de oxigênio (Breck, 1974). A fórmula estrutural das zeólitas pode ser expressa como:



onde M representa o cátion de compensação que é inserido na estrutura para balancear o excesso de cargas negativas gerado pelo grupo  $AlO_4$ . Os cátions típicos são os metais alcalinos ( $Na^+$ ,  $K^+$ ), metais alcalinos terrosos ( $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ) e prótons ( $H^+$ ). Os outros parâmetros que compõem a fórmula são:

n: valência do cátion



(x+y): número total de tetraedros por célula unitária  
 w: número de moléculas de água

A estrutura básica primária tetraédrica pode levar a diferentes interações tridimensionais complexas. Como consequência, diferentes geometrias podem ser formadas, desde grandes cavidades internas até uma série de canais que atravessa toda a zeólita (Figura 2.2). A estrutura destes materiais formam canais regulares com diâmetro de até de 1 nm, aproximadamente. O tamanho do poro é definido como a abertura bidimensional da zeólita e é determinada pelo número de átomos tetraédricos ligados em seqüência.

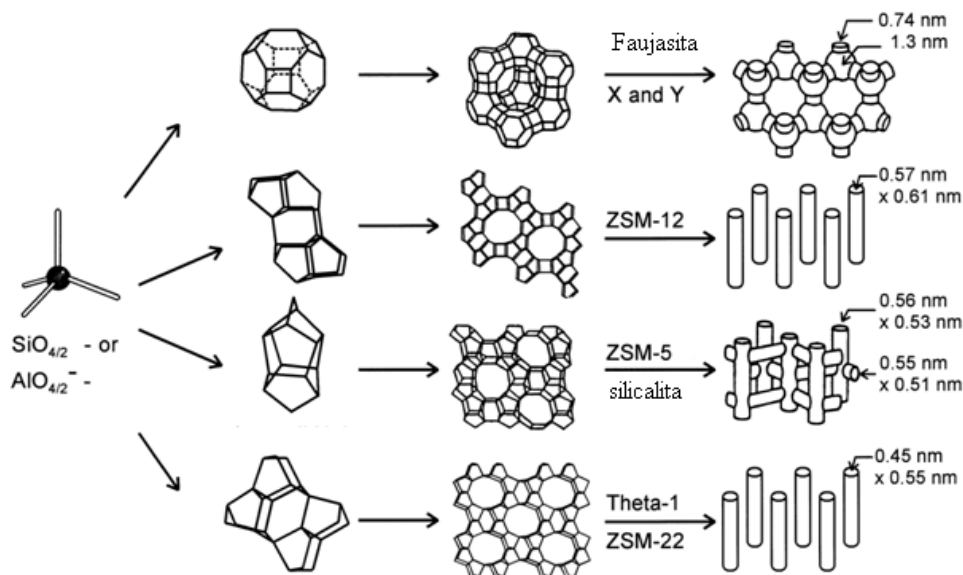


Figura 2.2 – Estrutura de quatro diferentes zeólitas (Faujasita, ZSM-12, ZSM-5 e Theta-1) e seus respectivos sistemas de microporos e dimensões (Weitkamp, 2000).

As zeólitas podem ser classificadas em três categorias, definidas pelo número de átomos *T* (8, 10 ou 12 átomos) presentes nas aberturas dos poros mais largos (Guisnet e Ribeiro, 2004):

- zeólitas de microporos pequenos – aberturas com 8 átomos *T* e diâmetro livre de 0,30 a 0,45 nm;
- zeólitas de microporos intermediários – aberturas com 10 átomos *T* e diâmetro livre de 0,45 a 0,60 nm;

- zeólitas de microporos largos - aberturas com 12 átomos T e diâmetro livre de 0,60 a 0,80 nm.

Informações sobre as estruturas zeolíticas são disponibilizadas pela *International Zeolite Association* – IZA ([www.iza-structure.org/database](http://www.iza-structure.org/database)). As diferentes estruturas são identificadas por meio um código específico formado por três letras. Como por exemplo, tem-se as zeólitas do tipo MFI (*Mobil five*); FAU (Faujasita) e LTA (*Linde Type A*). A representação destas estruturas é mostrada na Figura 2.3.

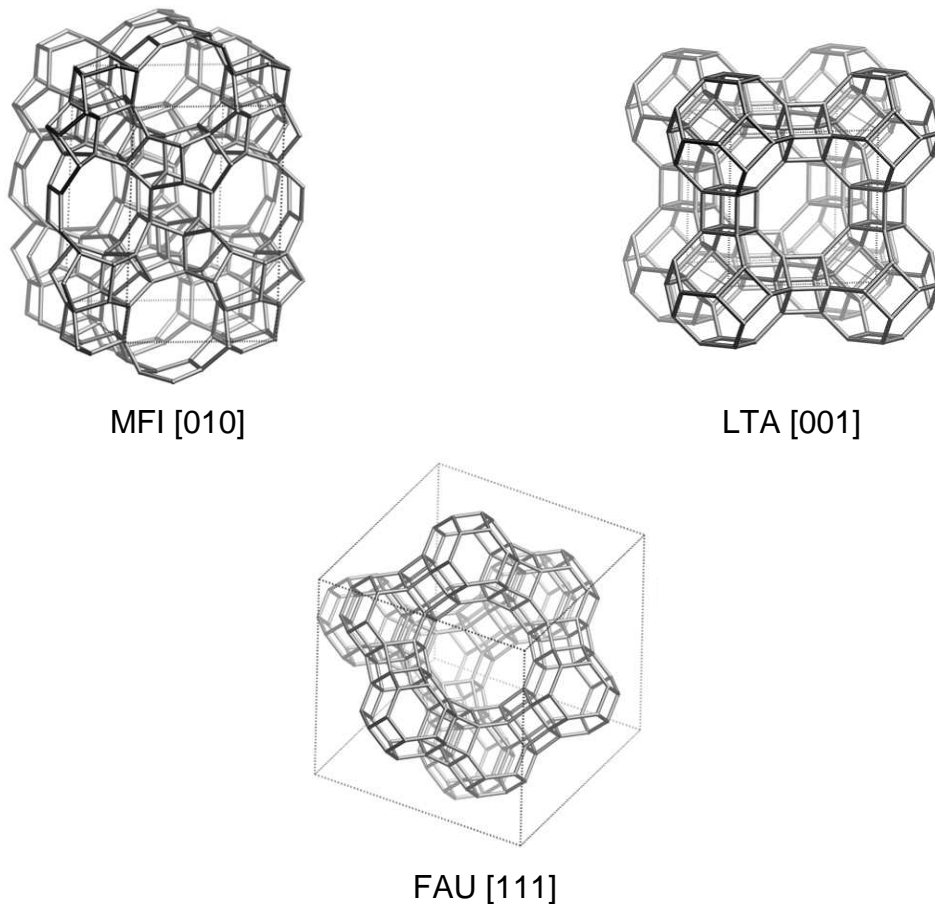


Figura 2.3 – Representação esquemática de estruturas zeolíticas do tipo MFI, LTA e FAU ([www.iza-structure.org/database](http://www.iza-structure.org/database)). Entre colchetes as vistas segundo os eixos xyz.

As estruturas representadas na Figura 2.3 incluem as respectivas direções cristalográficas. Esta última tem como base as dimensões da célula unitária, ou unidade estrutural básica, e pode ser definida como uma linha entre dois pontos ou um vetor. Os índices direcionais correspondem, portanto, às projeções do

vetor ao longo dos eixos x, y e z e são representados entre colchetes quadrados, como por exemplo, a direção [010].

Para a determinação de pontos, direções e planos cristalográficos, tem-se que as propriedades físicas dos cristais podem depender da direção cristalográfica na qual as medições são feitas (Callister, 2008). Neste caso, as substâncias são classificadas como anisotrópicas devido à direcionalidade das propriedades. Por outro lado, as substâncias cujas propriedades medidas são independentes da direção da medida são ditas isotrópicas.

Os canais e cavidades conferem às zeólitas uma estrutura porosa, a qual permite que esses materiais tenham uma superfície interna muito grande quando comparada com a externa. Estes materiais apresentam, portanto, como características principais: dimensões uniformes, elevada porosidade, elevada superfície interna, capacidade de troca iônica, estabilidade térmica e capacidade de adsorção.

Sobre os sistemas de canais das zeólitas, destaca-se, ainda, que estas podem ser classificadas como do tipo unidimensional, como é o caso da Mordenita e ZSM-11. Existem também os que possuem sistemas de poros internos com cavidades interconectadas, tanto do tipo bidimensional (Ferrierita, MCM-22) quanto tridimensional (zeólita A, X, Y, beta, ZSM-5 e silicalita).

### 2.1.2 Aplicações dos materiais zeolíticos

Processos catalíticos e de separação por adsorção constituem os dois principais campos de aplicação dos materiais zeolíticos. Como ambos os processos são fenômenos de superfície, os sólidos devem apresentar porosidade capaz de fornecer a área superficial necessária à realização do fenômeno.

A literatura que versa sobre a relação existente entre a difusão de moléculas e os processos catalíticos envolvidos pode ser considerada bastante ampla, com estudos que envolvem moléculas de hidrocarbonetos lineares, ramificadas e com a presença de anel benzênico, por exemplo (Dardas et al., 1996; Williams et al., 1999; Al-Khattaf e Lasa, 2002; Lee et al., 2004).

Aplicações das zeólitas em química analítica foi também reportado na literatura, como mostra o trabalho de Valdés et al. (2006) sobre a combinação das propriedades das zeólitas com os métodos eletroquímicos de análise.

Os tópicos seguintes descrevem os fundamentos dos processos catalíticos e de separação por adsorção, sendo que este último será abordado com mais detalhes, em virtude do presente trabalho está relacionado a estudos de difusão de hidrocarbonetos em materiais microporosos tendo como base o método cromatográfico ZLC, que, por sua vez, envolve as etapas de adsorção e dessorção.

### 2.1.2.1 Processos catalíticos

Os processos catalíticos utilizam substâncias catalisadoras que são capazes de afetar a velocidade de reações químicas sem alterar o equilíbrio das mesmas. No que diz respeito à classificação, a catálise pode ser do tipo homogênea, quando o catalisador está em solução com pelo menos um dos reagentes, ou heterogênea que, por sua vez, envolve mais de uma fase; normalmente o catalisador é sólido e os reagentes e produtos estão em fase líquida ou gasosa.

A catálise heterogênea, portanto, faz uso de partículas sólidas e tal processo envolve uma interface fluida (gás ou líquido) em contato com uma superfície sólida. Tal fato indica a necessidade de um sólido poroso, com grande área superficial, para a obtenção de uma velocidade de reação significativa.

As etapas de uma reação catalítica são apresentadas por Fogler (2002):

1. Transferência de massa (difusão) do(s) reagente (s) do interior da fase fluida para a superfície externa da partícula de catalisador;
2. Difusão do reagente da entrada do poro, através dos poros do catalisador, até as proximidades da superfície catalítica interna;
3. Adsorção do reagente sobre a superfície catalítica;
4. Reação na superfície do catalisador;
5. Dessorção dos produtos da superfície;

6. Difusão dos produtos do interior da partícula até a entrada do poro na superfície externa;
7. Transferência de massa dos produtos, da superfície externa da partícula até o interior da fase fluida.

#### 2.1.2.2 Adsorção: definição e aspectos termodinâmicos

A adsorção trata-se de um processo de adesão de componentes químicos, presentes em uma fase fluida, em uma superfície sólida. Este fenômeno de superfície envolve uma interfase gás ou líquido-sólido e utiliza materiais porosos, que são denominados adsorventes.

Conforme visto anteriormente, o processo adsorptivo também faz parte das etapas de uma reação catalítica, uma vez que ocorre a adsorção de reagentes sobre a superfície sólida.

No que se refere ao mecanismo da adsorção, tem-se que a superfície de um sólido pode atrair moléculas presentes em uma fase fluida, ocasionando o enriquecimento destas sob a superfície. O que explica este comportamento é o fato de que os átomos na superfície não estão ligados ao número máximo de vizinhos mais próximos, e estão, portanto, em um estado de energia maior do que os átomos nas posições interiores. As ligações desses átomos na superfície, que não estão completas, dão origem a uma energia de superfície. Esta por sua vez, corresponde à energia livre do sistema, denominada energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), e representa a variação de energia que está livre para realizar trabalho.

Desse modo, como a superfície difere energeticamente da estrutura interna do sólido, qualquer molécula que se aproxime de uma superfície experimenta um potencial atrativo originado, portanto, da energia livre superficial.

Uma vez que a energia livre de uma superfície ( $\gamma$ ) é sempre positiva, no fenômeno da adsorção o material sólido pode ser recoberto por outro de menor valor de energia livre, com o objetivo de minimizar a energia da superfície. Para o caso específico de sistemas multicomponentes, o constituinte de menor ( $\gamma$ ) é segregado até a superfície.

De acordo a terminologia, as moléculas da fase fluida são denominadas de adsorvivo e, as que ficam retidas na fase sólida, são conhecidas com adsorbato (Figura 2.4).

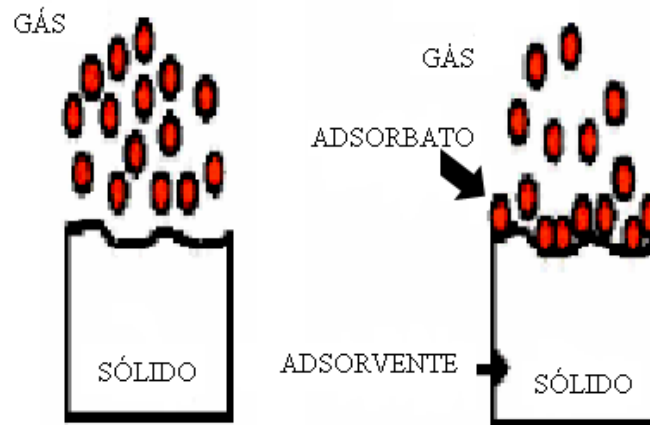


Figura 2.4 – Representação esquemática do fenômeno de adsorção envolvendo uma interface gás-sólido.

De uma perspectiva termodinâmica, o fenômeno da adsorção pode ser considerado um processo físico espontâneo e exotérmico. Para o primeiro caso, tem-se que a adsorção de moléculas a uma superfície sólida provoca diminuição da energia livre, o que obedece ao critério de espontaneidade. Avaliando-se a variação de energia livre de Gibbs, juntamente com a variação de entropia, para o fenômeno da adsorção, é possível chegar à conclusão de que este é um processo exotérmico.

A energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) é definida pela contribuição dos termos de entalpia ( $\Delta H$ ) e entropia ( $\Delta S$ ) em função da temperatura (Equação 2.1).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.1)$$

A entalpia está relacionada à energia de um sistema que está disponível na forma de calor, enquanto a entropia quantifica o grau de desordem de um sistema. Para o caso específico da adsorção, a liberdade de translação das moléculas de adsorbato é reduzida, o indica que a variação de entropia é negativa.

Conforme os pressupostos termodinâmicos, para que a adsorção ocorra o valor de  $\Delta G$  deve ser necessariamente negativo, assim como o valor de  $\Delta S$ . De

acordo com a Equação 2.1, o valor de  $\Delta H$  requerido para tais condições é negativo, o que caracteriza um processo exotérmico.

A Figura 2.5 representa a variação de energia potencial ( $\Phi$ ) com relação à distância das moléculas à superfície ( $r$ ), de acordo com o potencial de Lennard-Jones. Como pode ser observado, com a aproximação das moléculas à superfície do adsorvente, a energia potencial das mesmas diminui até um ponto denominado de poço potencial.

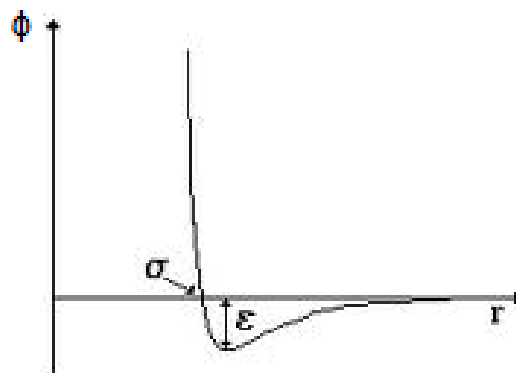


Figura 2.5 – Potencial de Lennard-Jones (Ruthven, 1984).

A Figura 2.5 também traz informações sobre a natureza termodinâmica do processo de dessorção, ou seja, do desprendimento de adsorbato. Ao contrário da adsorção, que é um processo espontâneo, a dessorção pode ser considerada um processo ativado, uma vez que para as moléculas adsorvidas retornarem para a fase fluida é necessário sair de um poço de potencial, no qual a energia do sistema é mínima.

Além da espontaneidade, que é característica do processo de adsorção, os aspectos relacionados ao equilíbrio termodinâmico, entre a fase fluida e adsorvida, são também relevantes para o estudo de processos que ocorrem em superfícies sólidas. Nesse sentido, Ruthven (1984) cita que a termodinâmica do equilíbrio pode ser aplicada à adsorção da mesma forma como é para qualquer outro equilíbrio de fases, sendo que, neste caso, as moléculas adsorvidas podem ser consideradas uma fase distinta.

O termo equilíbrio, em seu sentido amplo, denota a ausência de modificações e, até mesmo, ausência de tendência a qualquer tipo de alteração

(Smith et al., 2000). Como uma modificação decorre da influência de uma força motriz, pode-se dizer que um sistema em equilíbrio é caracterizado pela ausência desta força para provocar modificações no estado do sistema.

Brown et al. (2005) explica que pode parecer que nada está ocorrendo no equilíbrio porque não existe uma variação líquida no sistema. No entanto, no equilíbrio, os dois processos contrários ocorrem simultaneamente a taxas iguais. Isso implica que o equilíbrio de fases pode ser interpretado como um processo dinâmico a nível molecular. Acrescenta-se, ainda que este tipo de equilíbrio fornece informações sobre como as espécies químicas se distribuem entre diferentes fases.

A adsorção se insere, neste contexto termodinâmico, como um processo cujo equilíbrio apresenta um comportamento dinâmico entre a fase fluida e a fase adsorvida. Em outras palavras, a taxa de adsorção das moléculas na superfície se iguala à taxa de dessorção das moléculas para a fase gasosa.

A seguir tem-se a representação do processo de adsorção mediante uma equação química (Equação 2.2) que corresponde ao equilíbrio quando o adsorbato é um gás.



O termo A corresponde ao adsorbato gasoso, S é um sítio vazio da superfície do sólido e AS representa a molécula de A adsorvida (Castellan, 1986).

A literatura sobre modelos utilizados para representar o equilíbrio de fases em adsorção pode ser considerada bem fundamentada, tanto no que se refere ao equilíbrio de adsorção monocomponente e multicomponente (Ruthven, 1984; Yang, 2003).

Considerando-se que o estudo a que se refere este trabalho está voltado para a determinação da difusividade intracristalina, em materiais microporosos, e que uma das condições experimentais da adsorção é a utilização de baixa concentração de adsorbato, será dada ênfase à descrição da lei que descreve o processo de adsorção conforme este critério.

A adsorção de gases, a pressões suficientemente baixas, é descrita pela Lei de Henry, que por sua vez tem como princípio básico a linearidade entre a fração molar de posições ocupadas na superfície e a pressão do gás. Isso implica dizer



que, a quantidade adsorvida ( $q$ ) cresce linearmente com a pressão ( $P$ ), como mostra a Equação 2.3:

$$q = K.P \quad (2.3)$$

O parâmetro  $K$ , a constante de equilíbrio para a adsorção, que aparece na Equação 2.3, corresponde à inclinação limite de uma isoterma quando a pressão tende a zero. De acordo com Smith et al., (2000), dados o adsorvente e o adsorbato,  $K$  é uma função somente da temperatura e é característica da interação específica entre um determinado adsorvente e um determinado adsorbato, ou seja, grandes valores de  $K$  correspondem a uma forte ligação que envolve o sistema adsorvente-adsorbato.

De acordo com as considerações termodinâmicas, se um sistema está em equilíbrio, o número de moléculas que deixam determinada fase é precisamente equilibrado pelo número moléculas que chegam à outra fase. No entanto, o critério que define a condição de um sistema em equilíbrio químico tem como base a relação de igualdade entre a força motriz para as diferentes fases coexistentes. Tal força motriz representa algum tipo de influência para um sistema sofrer alterações. Em se tratando de um sistema químico, o potencial químico ( $\mu$ ) é apontado como sendo a força motriz para a transferência de espécies químicas envolvidas (Ruthven, 1984).

Por definição, o potencial químico é definido como sendo a variação da energia livre de Gibbs que acompanha a variação de composição do sistema, como mostra a Equação 2.4. O efeito dos componentes do sistema ( $i$ ) é relevante, uma vez que diferentes componentes contribuem variando a quantidade de energia interna do sistema (Smith et al., 2000).

$$\mu_i = \left[ \frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} \quad (2.4)$$

Voltando à relação entre potencial químico e equilíbrio, tem-se que a matéria migra espontaneamente de uma região de potencial químico alto para uma

região de potencial químico mais baixo. Esse escoamento continua até que o valor de  $\mu$  seja uniforme através do sistema, isto é, até que o sistema esteja em equilíbrio.

Em termos práticos, o potencial químico relaciona-se à tendência de transferência entre fases de uma substância (ou a tendência de escape como é também conhecida, como comenta Castellan (1986). Se o potencial químico do componente de um sistema for elevado, este componente terá maior tendência de escape, enquanto que, se o potencial químico for baixo, o componente terá pequena tendência de escape.

Em síntese, a adsorção envolve a distribuição de espécies químicas entre a fase fluido e adsorvida, sendo este fenômeno espontâneo e exotérmico. Já o estado de equilíbrio se relaciona à igualdade de potencial químico entre as espécies presentes em cada fase.

Outro aspecto relevante a ser considerado para o fenômeno da adsorção é a natureza, bem como a intensidade, da força de atração entre as moléculas do adsorbato e superfície do sólido. Iniciando-se com os aspectos que descrevem a natureza da adsorção, Ruthven (1984) descreve que as forças de adsorção podem ser classificadas como forças de dispersão-repulsão, forças eletrostáticas e forças de interação adsorbato-adsorbato.

A interação de ligação entre adsorbato e adsorvente está associada com as forças intermoleculares do tipo van der Waals, que por sua vez são consideradas fracas em relação às ligações primárias. Este tipo de interação resulta das forças de atração entre dipolos elétricos, ou seja, as forças de van der Waals são eletrostáticas por natureza.

Tendo com base a intensidade da força de atração entre o sistema adsorbato-superfície, dois tipos distintos de adsorção podem ser identificados, ou seja, a adsorção física e a adsorção química. O primeiro caso, que é característico de processos de separação e purificação, envolve as forças intermoleculares tipo van der Waals. Por outro lado, a adsorção química ocorre por meio de uma ligação química com forte interação adsorbato-superfície, tendo aplicação, sobretudo, em catálise heterogênea.

O parâmetro que indica a intensidade das forças que unem as moléculas de adsorbato à superfície de um adsorvente é o calor de adsorção. Nesse sentido, a adsorção física apresenta baixo calor de adsorção, já que se trata de forças de adsorção de van der Waals que, por sua vez, são consideradas fracas quando

comparadas as ligações iônicas e covalentes. Como consequência da forte interação decorrente da transferência de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida, a adsorção química destaca-se pelo alto calor de adsorção envolvido no processo. Além do calor de adsorção, outras características são intrínsecas de cada tipo de adsorção, como pode ser encontrada em Ruthven (1984).

Conforme os fundamentos vistos sobre adsorção e catálise, percebe-se que, em ambos os casos, a elevada área superficial destes materiais, bem como a acessibilidade de moléculas aos poros, constituem propriedades relevantes para o sucesso destes processos.

### 2.1.2.3 Equilíbrio e cinética de adsorção

Os processos de separação e reação que envolve sólidos porosos devem ser projetados levando-se em consideração os aspectos termodinâmicos que definem o equilíbrio entre as fases envolvidas, bem como a influência de resistências à transferência de massa em meio poroso que, por sua vez, requerem o estudo da cinética de adsorção na partícula do adsorvente.

Yang (2003) explica que a separação por adsorção é alcançada por um dos três mecanismos, ou seja, os efeitos estéricos, cinéticos ou de equilíbrio. Os efeitos estéricos relacionam-se à seletividade de forma que caracteriza os materiais classificados como peneiras moleculares. Neste caso, o processo envolve a retenção ou exclusão de determinadas substâncias em nível molecular. Já a separação cinética tem como princípio básico diferenças na taxa de difusão das diferentes moléculas no interior dos poros do material adsorvente. E, por último, os sistemas que não apresentam limitações difusionais podem ser enquadrados na classificação de processos governados pelos efeitos do equilíbrio entre as fases envolvidas. Este último caso tem como base os princípios termodinâmicos que, por sua vez, definem a afinidade entre a molécula e o sólido.

Um termo bastante utilizado em estudos de separação de componentes químicos é a seletividade, que corresponde ao fator de separação entre duas substâncias as quais se desejam separar. A determinação deste fator está baseada na relação entre as concentrações dos dois componentes nas duas fases existentes

no processo. De maneira geral, a seletividade observada na separação de componentes pode ser influenciada tanto pelos efeitos de equilíbrio quanto de cinética de adsorção.

Vale salientar que, os sistemas que não estão em equilíbrio podem ser descritos como sendo susceptíveis à influência de uma força motriz, bem como das resistências envolvidas no processo. Nesse sentido, pode-se dizer que a seletividade de equilíbrio se refere a processos de separação nos quais a adsorção é suficientemente rápida e a resistência à transferência de massa é desprezível. Em contrapartida, a seletividade cinética envolve processos cujas limitações difusionais são relevantes, fazendo-se necessário a verificação da influência das taxas de transferência de massa. Neste caso, as variações das concentrações das fases fluido e adsorvida com o tempo devem ser levadas em consideração, tendo em vista o adequado projeto do processo de separação.

A seção seguinte traz a descrição dos materiais zeolíticos que são relevantes para o presente estudo. Os aspectos relacionados às resistências difusionais serão abordados nas próximas seções.

### 2.1.3 Descrição dos materiais zeolíticos utilizados neste trabalho

Para o presente estudo, que versa sobre a difusão de hidrocarbonetos em materiais microporosos, dois tipos de materiais zeolíticos foram selecionados para estudo: silicalita e beta. A seguir tem-se a descrição detalhada de ambas, a qual inclui informações sobre o sistema de canais existentes em cada material. Tal informação é relevante para os estudos sobre difusão, uma vez que a difusão intracristalina pode ser influenciada pelo sistema de poros internos.

### 2.1.3.1 Silicalita

A estrutura conhecida como MFI (*Mobil-five*) integram as zeólitas ZSM-5 (*Zeolite Socony Mobil*), bem como sua forma desaluminizada, denominada silicalita (Kärger e Ruthven, 1992).

Ambos os materiais diferem apenas na razão Si/Al e, conseqüentemente, na densidade de cátions que é praticamente zero para a silicalita. Para a zeólita ZSM-5 a razão Si/Al varia entre 20 e 30 e para a silicalita este valor tende ao infinito. Esta última, por não conter alumínio na sua estrutura, apresenta características não-polares e é considerado um material pouco reativo e hidrofóbico, sendo, portanto, capaz de adsorver preferencialmente parafinas.

Estruturalmente as zeólitas ZSM-5 e silicalita são iguais, pois possuem poros formados por anéis de 10 membros, sendo que dois tipos de canais estão presentes na estrutura. O primeiro é formado por canais retos, paralelos à vista [0 1 0], com abertura livre aproximadamente circular de 5.6 – 5.3 Å. O segundo sistema de canais possui canais tortuosos (vista [1 0 0]) com abertura elíptica de 5,1 - 5,5 Å. As Figuras 2.6, 2.7 e 2.8 trazem a representação da estrutura MFI ([www.iza-structure.org/database](http://www.iza-structure.org/database)).

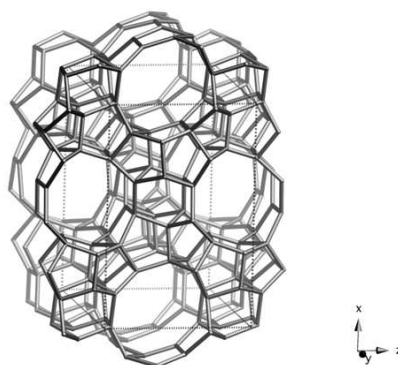


Figura 2.6 - Estrutura MFI vista segundo o eixo [0 1 0].

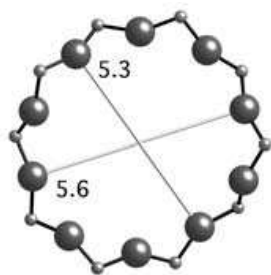


Figura 2.7 – Canais retos presentes na estrutura MFI (vista segundo o eixo  $[0\ 1\ 0]$ ).

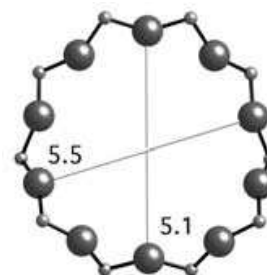


Figura 2.8 – Canais tortuosos presentes na estrutura MFI (vista segundo o eixo  $[1\ 0\ 0]$ ).

Dois tipos de sítios de adsorção podem, portanto, ser identificados neste tipo de estrutura, como mostra a Figura 2.9, ou seja, os que representam as interseções entre os canais retos e tortuosos (sítios A) e os que representam, por sua vez, o interior dos canais (sítios B).

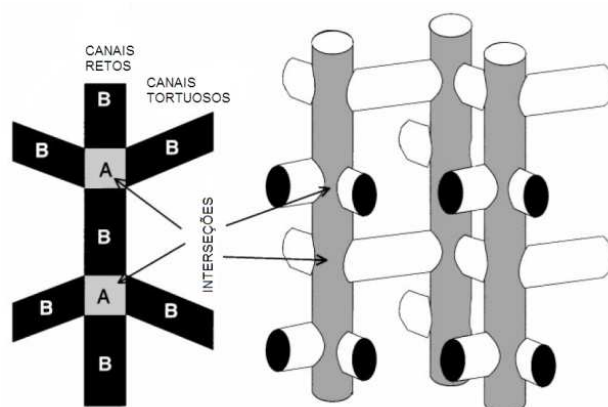


Figura 2.9 – Sítios de adsorção da silicalita (Krishna et al., 1999).

Para este tipo de zeólita, as dimensões dos canais definem importantes propriedades catalíticas e de adsorção, uma vez que as moléculas envolvidas podem apresentar taxas de difusão diferenciadas. Em geral, as peneiras moleculares do tipo MFI integram numerosos processos de adsorção e catálise relacionados às indústrias petroquímicas e de refino.

Na seção 2.2, que versa sobre estudos de difusão em materiais zeolíticos, apresenta-se uma abordagem direcionada aos estudos difusionais em silicalita.

### 2.1.3.2 Zeólita beta

A zeólita beta é classificada como um aluminossilicato de microporos grandes, polimorfo e tridimensional, com anéis de 12 membros na sua estrutura (Figura 2.10).

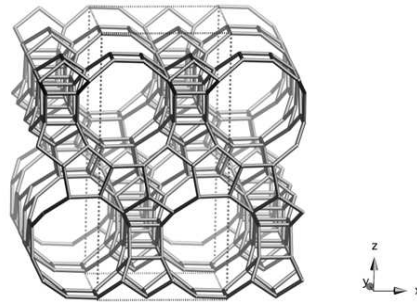


Figura 2.10 – Representação da estrutura cristalina da zeólita beta (vista segundo o eixo  $[0\ 1\ 0]$ ).

Devido possuir uma estrutura polimorfa, a zeólita beta é formada pelo intercrescimento desordenado de duas estruturas distintas. Este intercrescimento, por sua vez, pode favorecer o aparecimento de falhas de empilhamento resultantes do deslocamento das camadas no plano  $[001]$ .

No que se refere à arquitetura dos poros, a zeólita beta apresenta canais retos com abertura de  $6,6 \times 6,7 \text{ \AA}$  (Figura 2.11) e canais tortuosos de  $5,6 \times 5,6 \text{ \AA}$  (Figura 2.12).

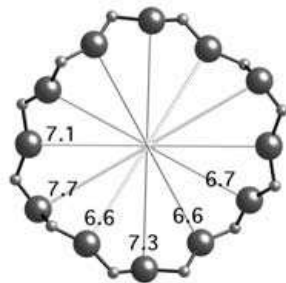


Figura 2.11 – Representação dos canais retos presentes na estrutura da zeólita beta (vista segundo o eixo  $[1\ 0\ 0]$ ).

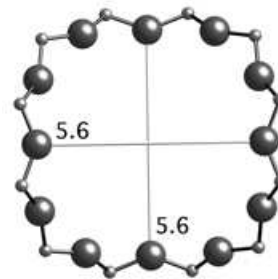


Figura 2.12 – Representação dos canais tortuosos presentes na estrutura da zeólita beta (vista segundo o eixo  $[0\ 0\ 1]$ ).

A Figura 2.13 apresenta a estrutura da zeólita beta, mostrando os três tipos de canais, ou seja, os canais nas direções do plano [010] e [100] são retos e os canais na direção do plano [001] são, por sua vez, tortuosos.

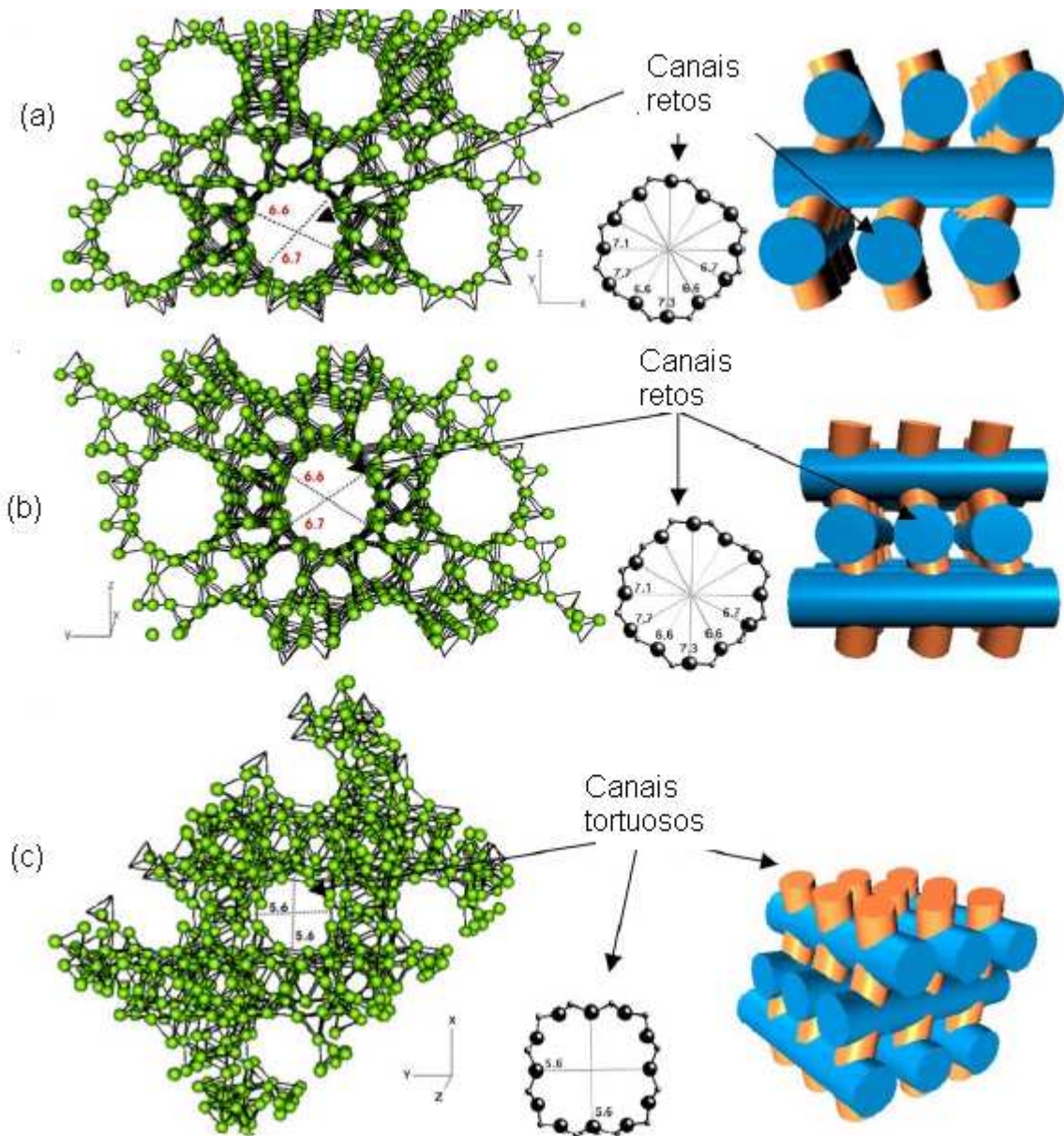


Figura 2.13 – Vistas em perspectiva da estrutura da zeólita beta ao longo dos planos (a) [010], (b) [100] e (c) [001] (Bárcia et al., 2005).

Os processos catalíticos voltados à indústria petroquímica consistem nas principais aplicações da zeólita beta (Costa et al., 2007). Apesar da sua importância, a literatura apresenta poucos estudos referentes à adsorção e difusão de alcanos em zeólita beta, sobretudo na forma de cristais.



Este material pode ser considerado bastante interessante do ponto de vista catalítico devido às suas características de elevada acidez, estabilidade térmica e facilidade de difusão de moléculas relativamente grandes através de seus canais. A versatilidade da zeólita beta também a torna um material diferenciado, já que ela pode assumir caráter tanto ácido quanto básico.

## 2.2 Fundamentos da difusão

Conforme descrito anteriormente, a separação cinética é alcançada em virtude de diferenças nas taxas de difusão de diferentes moléculas. Tal fato indica a importância da quantificação da difusão molecular, tendo como base o entendimento da complexidade do comportamento difusional em meios porosos.

A taxa de propagação molecular pode ser considerada uma quantidade que afeta a eficiência de processos que utilizam materiais porosos (Kärger, 2003), tais como adsorção e catálise (Ávila et al., 2007), o que justifica a relevante importância dos estudos de difusão em sólidos porosos.

Os fundamentos sobre os estudos de difusão serão abordados no presente item do trabalho, iniciando-se com a conceituação da difusividade e a influência da principal força motriz relacionada ao processo difusivo. Os tópicos seguintes trazem a descrição das resistências difusionais em materiais adsorventes, assim como os aspectos mais relevantes da literatura sobre métodos experimentais de medidas de difusividade intracristalina.

### 2.2.1 Contextualização da difusão em sólidos porosos no âmbito dos estudos de transferência de massa

O assunto fenômenos de transporte, ramo bem desenvolvido da física, permeia muitas áreas da ciência aplicada, ou seja, é essencial para o entendimento de muitos processos em engenharia, agricultura, biologia, química, ciência dos materiais, dentre outras (Bird et al., 2004).

Os três tópicos intimamente relacionados aos fenômenos de transporte são: dinâmica dos fluidos, transferência de calor e transferência de massa. Este último caso, principal objeto de estudo do presente trabalho, diz respeito ao transporte de massa de espécies químicas, sendo a difusividade a propriedade que caracteriza o movimento de moléculas.

Em geral, a literatura sobre transferência de massa expõe a difusão em diversas situações, nas quais são explorados os mecanismos da difusão em gases, líquidos e sólidos, bem como as equações matemáticas que descrevem os fenômenos. No âmbito destes estudos, destacam-se, também, os casos de difusão em regime permanente sem reação química, difusão em regime transiente e difusão com reação química. Abordagens sobre os fundamentos de convecção mássica também fazem parte deste campo do conhecimento.

Em meio ao domínio dos conteúdos que norteiam os fenômenos de transferência de massa, tem-se o caso específico da difusão em sólidos porosos. Devido à estrutura microporosa, as zeólitas consentem a transferência de massa entre a fase fluida e o espaço intracristalino, sendo que um dos fatores limitantes para esta transferência é o diâmetro do poro, que só permite a entrada e saída de moléculas com dimensões inferiores a um valor crítico (Ruthven, 1984).

Após a explanação dos fundamentos de difusão, tem-se a descrição das resistências à transferência de massa associadas aos materiais porosos, conforme o diâmetro dos poros.

## 2.2.2 Princípios elementares da difusão

A literatura especializada em estudos de difusão pode ser considerada bastante ampla, uma vez que engloba a difusão em gases, líquidos e sólidos. Kärger e Ruthven (1992) definem a difusão como sendo a propensão da matéria em migrar, espontaneamente, de maneira a eliminar variações espaciais de composição, tendendo a um estado de equilíbrio.

A seguir tem-se uma breve descrição sobre os principais aspectos históricos da transferência de massa por difusão.

Thomas Graham e Adolf Fick são considerados os pioneiros a introduzirem na comunidade científica, durante o período de 1850-1855, estudos quantitativos sobre difusão.

A Lei de Graham versa sobre a relação existente entre a taxa na qual um gás sofre efusão e sua massa molar, sendo a taxa inversamente proporcional à raiz quadrada da massa. A taxa de difusão de dois gases também pode ser explicada em termos da Lei de Graham, ou seja, neste caso, a difusão de cada gás é inversamente proporcional à densidade do mesmo. Em outras palavras, a difusão é mais rápida para moléculas mais leves que para as mais pesadas.

A 1ª Lei de Fick, por sua vez, estabelece a relação de proporcionalidade entre o fluxo difusivo e o gradiente de concentração, como mostra a Equação 2.5.

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial z} \quad (2.5)$$

sendo J o fluxo molar, c, a concentração volumétrica de adsorbato, z, a coordenada espacial e D, a difusividade. Este último termo corresponde a uma propriedade que busca caracterizar a intensidade da movimentação das espécies moleculares em um meio (Weisz, 1995). A equação possui um sinal negativo que indica que o fluxo ocorre no sentido das concentrações altas para as concentrações baixas.

Já a segunda Lei de Fick da difusão (Equação 2.6) traz a representação matemática da relação existente entre mudança de concentração no meio poroso como uma função do tempo.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (2.6)$$

Seguindo com a explanação dos aspectos históricos dos estudos de difusão, também em meados do ano de 1800, Robert Brown observou um fenômeno relacionado à difusão, o qual é conhecido como movimento “browniano”. Este fenômeno é relativo ao movimento aleatório de moléculas que compõem um fluido, como resultado da interação existente entre elas.

No entanto, a direta relação entre difusão e movimento aleatório de partículas foi adequadamente descrita por Einstein, anos mais tarde, como mostra a Equação 2.7 (Kärger e Ruthven, 1992).

$$\langle r^2(t) \rangle = 6Dt \quad (2.7)$$

De acordo com a equação, o deslocamento quadrático médio ( $r^2$ ) das partículas, que se movem segundo o movimento randômico, é uma função linear do tempo.

### 2.2.3 Força motriz da difusão

Conforme descrição anterior, o potencial químico ( $\mu$ ) é apontado como sendo a força motriz para a transferência de espécies químicas. Por definição, o potencial químico é uma propriedade parcial que leva em consideração a energia livre de Gibbs e o efeito dos componentes do sistema, uma vez que diferentes componentes contribuem com a variação da energia interna do sistema a qual fazem parte.

Deste modo, o potencial químico indica o modo pelo qual o sistema depende de sua composição e, conseqüentemente, indica a tendência de transferência de substâncias de uma fase para outra. Tal observação, por sua vez, implica na relação existente entre potencial químico e o fluxo difusivo, como mostra a Equação 2.8:

$$J_i = \left( \frac{1}{f} \right) \left( \frac{\partial u_i}{\partial z} \right) q_i \quad (2.8)$$

onde  $f$  é o coeficiente de fricção contrário ao fluxo do componente  $i$  e  $q$  é a concentração na fase adsorvida.

O potencial químico também pode ser relacionado com a pressão parcial das espécies envolvidas pela Equação 2.9, considerando-se o gás em condições termodinamicamente ideais.

$$\mu_i = \mu_{0,i} + RT \ln P_i \quad (2.9)$$

A comparação entre as equações 2.8 e 2.9, mostradas acima produz a seguinte relação matemática (Equação 2.10).

$$D_i = -\left(\frac{RT}{f}\right)\left(\frac{d \ln P_i}{d \ln q_i}\right) \quad (2.10)$$

A Equação 2.10 representa a definição de difusividade efetiva de transporte ( $D$ ) como sendo função de dois termos distintos: o efeito cinético, representado pelo primeiro termo  $-\left(\frac{RT}{f}\right)$  e o efeito termodinâmico, correspondente ao segundo termo da equação:  $\left(\frac{d \ln P_i}{d \ln q_i}\right)$ .

O primeiro termo recebe o nome de difusividade corrigida e é representado por  $D_0$ . A Equação 2.10 pode ser escrita considerando-se o termo  $D_0$ , como mostra a Equação 2.11. Este termo representa, portanto, o coeficiente de mobilidade e recebe contribuição da temperatura e do coeficiente de fricção contrário ao fluxo.

$$D_i = D_0 \left(\frac{d \ln P_i}{d \ln q_i}\right) \quad (2.11)$$

Para sistemas diluídos, a relação  $\left(\frac{d \ln P_i}{d \ln q_i}\right)$  aproxima-se da unidade e, como conseqüência, a igualdade entre a difusividade efetiva de transporte e a difusividade corrigida pode ser identificada:

$$D_i = D_0 \quad (2.12)$$

Em adição, conforme mostra a Equação 2.11, a difusividade de transporte pode ser considerada uma quantidade híbrida, sendo determinada pelo produto do coeficiente de mobilidade e do fator de correção termodinâmico, o que torna necessário a identificação destes dois efeitos para o entendimento da difusividade de transporte.

#### 2.2.4 Difusividade de transporte e difusividade intrínseca

Como descreve Kärger e Ruthven (1992), dois tipos diferentes de fenômenos difusivos podem ser identificados, ou seja, a difusividade de transporte e a difusividade intrínseca.

A difusividade de transporte ( $D$ ) está relacionada à taxa de transferência de massa do sistema que necessita de um gradiente de potencial químico para que o fluxo difusivo se direcione, de forma que o sistema atinja o equilíbrio. Em outras palavras, este tipo de processo difusivo está diretamente relacionado ao transporte macroscópico de matéria (Figura 2.14a).

Ao contrário da difusividade de transporte, a difusividade intrínseca ( $D_i$ ) trata da medição da migração molecular sob condição de equilíbrio macroscópico. Neste caso, a transferência de massa é relativa ao movimento aleatório das moléculas (movimento “browniano”) e pode ser determinada a partir do deslocamento quadrático médio de um grande número de moléculas (relação de Einstein – Equação 2.7), como está representado na Figura 2.14c. O acompanhamento da trajetória de certa fração de moléculas que se difundem, consideradas como moléculas marcadas, corresponde, também, a uma forma de determinação da difusividade intrínseca (Figura 2.14b).

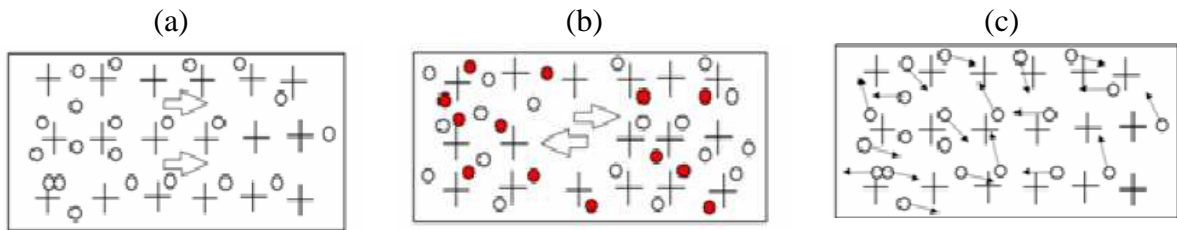


Figura 2.14 - Representação microscópica correspondente à medida de difusividade de transporte (a) e de difusividade intrínseca (b e c).

A relação entre a difusividade de transporte ( $D$ ) e da difusividade intrínseca ( $\mathcal{D}$ ) é dada pela relação matemática denominada de Equação de Darken (Equação 2.13).

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

No caso específico de sistemas diluídos, a difusividade de transporte e a difusividade intrínseca podem ser consideradas idênticas ( $D_i = \mathcal{D}$ ).

### 2.3 Difusão em materiais zeolíticos

Foi visto que os processos industriais de catálise e de adsorção fazem uso de sólidos porosos, tais como as zeólitas. A configuração geométrica destas pode ser determinante para o fenômeno difusivo e, conseqüentemente, para a separação de moléculas.

Segundo a classificação da IUPAC, os materiais porosos classificam-se nas categorias de microporosos, mesoporosos e macroporosos. Considerando-se, portanto, a relação existente entre o tamanho dos poros e o tamanho das moléculas envolvidas no processo, tem-se que diferentes tipos de forças podem contribuir com o comportamento da adsorção. Como conseqüência, diferentes mecanismos difusivos podem controlar o transporte em tais regiões.

Kärger e Ruthven (1992) trazem a seguinte explicação para a diferença de categorias dos materiais porosos, tendo como base a relação entre os tamanhos dos poros e moléculas:

- Microporos: podem ser considerados aqueles que não tiverem seu diâmetro muito maior que o diâmetro molecular. Neste caso, as forças de superfícies são dominantes e a molécula nunca escapa do campo de força exercido pelas paredes do poro.
- Mesoporos: poro cujas paredes não exerçam muita influência sobre as moléculas, mas cujo diâmetro não seja maior que o livre caminho médio destas. Na região de mesoporo, o mecanismo de difusão mais influente é denominado Knudsen (Ruthven et al., 2009), no qual a frequência de colisões das moléculas com as paredes é maior do que as colisões entre as próprias moléculas.
- Macroporos: correspondem aos poros de diâmetros que são muito superiores ao tamanho das moléculas. Estas, portanto, em presença de um macroporo colidirão mais entre si do que com as paredes do poro, e o curso destas dentro do poro dependerá basicamente da pressão, com comportamento similar à difusão em fluido livre.

### 2.3.1 Resistências difusionais em meios porosos

Em geral, moléculas que se difundem em um meio poroso enfrentam obstáculos para moverem-se. Deste modo, a transferência de massa, em tais meios, deve vencer as resistências que o meio lhe impõe.

A Figura 2.15 apresenta a representação idealizada de uma partícula de adsorvente na qual estão especificadas as resistências à transferência de massa que estão envolvidas no transporte em sólidos porosos.



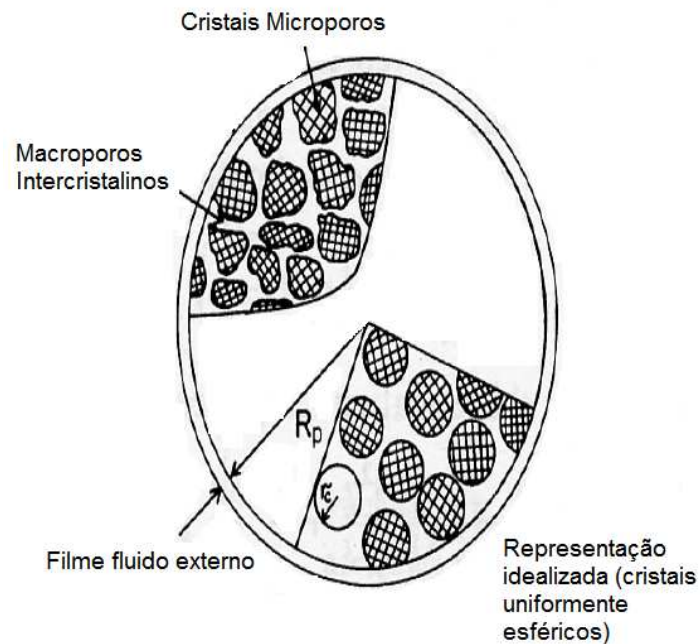


Figura 2.15 - Resistências à transferência de massa em uma partícula de adsorvente poroso (Ruthven, 1984).

Conforme pode ser visto, a Figura 2.15 mostra as resistências associadas a cada região distinta, ou seja:

- Resistência no filme fluido externo à partícula;
- Resistência à difusão intracristalina (microporo);
- Resistência à difusão intercristalina (macroporo).

Na seção seguinte serão descritos os aspectos referentes aos mecanismos difusivos que podem estar envolvidos nos processos de transferência de massa através de sólidos porosos. Em relação à resistência na região dos macroporos, os mecanismos de transporte do tipo difusão molecular e difusão de Knudsen são representativos para esta classe. No entanto, a difusão em macroporos pode também ser identificada pelos mecanismos de difusão superficial e fluxo de Poiseuille.

Normalmente, a resistência à difusão nos microporos é a mais importante e a responsável pela seletividade de forma usualmente associada às diversas zeólitas. Na região intracristalina, as diferentes interações moleculares

entre os vários adsorbatos e a estrutura da zeólita podem levar a grandes diferenças no comportamento cinético das espécies químicas (Cavalcante, 1998).

### 2.3.2 Mecanismos difusivos

De maneira geral, a difusão em meios porosos pode ocorrer por diferentes mecanismos, dependendo da dimensão dos poros. Os três principais mecanismos difusivos são contemplados na Figura 2.16, sendo mostrada a relação entre difusividade e tamanho dos poros.

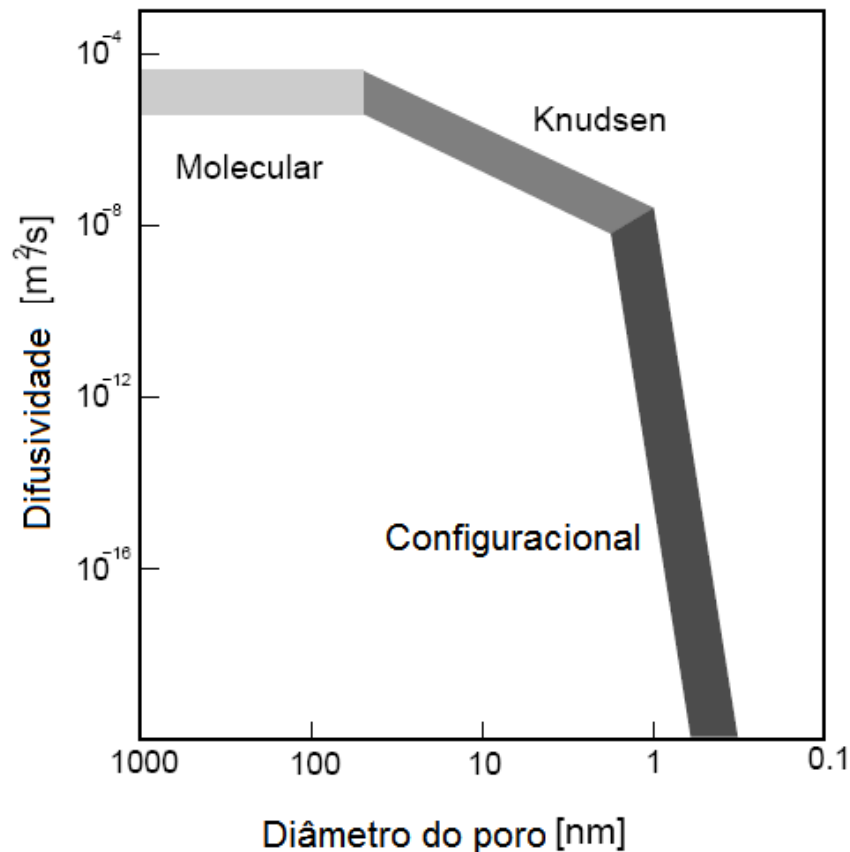


Figura 2.16 – Mecanismos difusivos (configuracional, Knudsen e regular) definidos segundo a relação entre difusividade e tamanho de poros (Weisz, 1973).

Os três regimes de difusão, mostrados na Figura 2.16 são descritos a seguir (Ruthven, 1984):

### 2.3.2.1 Difusão molecular

A difusão molecular é geralmente predominante quando o diâmetro do poro é grande em relação ao caminho livre médio das moléculas. Como o sistema comporta-se como se não houvesse paredes no poro, admite-se que somente há colisões ente moléculas do fluido. Na Figura 2.17 tem-se uma representação esquemática deste tipo de mecanismo.



Figura 2.17 – Ilustração da difusão molecular em um macroporo (Do, 1998).

Se o transporte nos macroporos ocorre apenas por difusão molecular, a difusividade é dada por (Ruthven, 1984):

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

onde  $D_e$  é a difusividade efetiva,  $D_m$  é a difusividade molecular e  $\tau$  é o fator de tortuosidade.

O fator de tortuosidade, por sua vez, corresponde a um fator geométrico dado pela razão entre a distância real percorrida no interior do poro e diâmetro da partícula.

Para misturas gasosas e binárias,  $D_m$  é dado pela correlação de Chapman-Enskog (Bird, Stewart e Lighfoot, 1960):

$$D_m = \frac{0,00158 \cdot T^{\frac{3}{2}} \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^{1/2}}{P \sigma_{12}^2 \Omega(\phi/kT)} \quad (2.15)$$

onde  $\bar{M}_1$  e  $\bar{M}_2$  são as massas molares das espécies;  $P$  a pressão total;  $\sigma_{12}$  é o diâmetro de colisão de Lennard-Jones;  $\Omega$  é uma função da constante de força de Lennard-Jones ( $\phi$ ) e da constante de Boltzman ( $k$ ).

Outras correlações para a determinação da difusão molecular em gases e líquidos podem ser encontradas na literatura (BIRD, 2004).

### 2.3.2.2 Difusão de Knudsen

Como mostra a Figura 2.18, os choques das moléculas com as paredes dos poros caracterizam a difusão de Knudsen. Neste caso, portanto, a resistência ao transporte ocorre devido às colisões com as paredes dos poros.

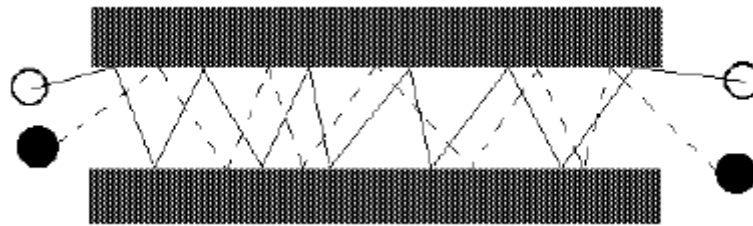


Figura 2.18 – Ilustração da difusão de Knudsen (Do, 1998).

De maneira mais ampla, este tipo de mecanismo é predominante quando as colisões das moléculas com as paredes são mais freqüentes que as colisões com outras moléculas, ou seja, quando o diâmetro do poro é menor que o livre caminho médio entre as moléculas.

Com a utilização da expressão 2.16, pode-se estimar a difusão de Knudsen (Do, 1998):

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

onde  $\bar{r}$  é o raio médio do poro,  $T$  é a temperatura em Kelvin e  $\bar{M}$  a massa molecular.

### 2.3.2.3 Difusão configuracional

Como comentam Kärger e Ruthven (1992), os seguintes termos podem ser considerados sinônimos: difusão configuracional, difusão intracristalina e difusão nos microporos.

Conforme indica o último termo citado, este regime é característico da região dos microporos. Como consequência, o processo difusivo é dominado pelas interações entre as moléculas e as paredes dos poros, sendo, também, relevantes os efeitos estéricos envolvidos. Além disso, neste caso, devido à dominância das forças de superfície, considera-se como fase adsorvida as moléculas do fluido em contato com os poros. Isso porque as moléculas não escapam do campo de força exercido pelas paredes dos poros.

Sobre a este mecanismo difusivo é importante destacar, ainda, que, a difusão intracristalina é um processo ativado, de forma que as moléculas movimentam-se em “saltos” de sítio a sítio. Na seção seguinte apresentam-se com mais detalhes a dependência da difusividade com a temperatura.

Diante do exposto, sobre a conceituação de difusão intracristalina, destaca-se que o processo difusivo em materiais zeolíticos é característico da movimentação de moléculas através de canais de dimensões moleculares. Como resultado, há uma constante interação entre as moléculas que se difundem e a estrutura microporosa, ou seja, o movimento molecular é influenciado pelo tamanho e formato das partículas do sólido, como será visto na seção seguinte.

### 2.3.3 Fatores que influenciam a difusividade em materiais zeolíticos

Além das propriedades estruturais do sólido (Hoang et al., 2006), tais como tamanho e formato dos cristais, o mecanismo pelo qual as moléculas se movem através dos poros pode ser influenciado pela temperatura e concentração (Zhu et al., 2004; Koriabkina et al., 2005).

A descrição da influência de tais fatores será apresentada nos tópicos seguintes.

### 2.3.3.1 Concentração de adsorbato

Em materiais zeolíticos, a difusividade das moléculas de adsorbato pode ser dependente da concentração. Como a difusão de moléculas em zeólitas ocorre em canais de dimensões moleculares, a interação entre as moléculas que compõem o fluido terá uma influência acentuada na mobilidade das mesmas.

Na situação do fenômeno da adsorção, a difusividade pode ser considerada independente da concentração somente para sistemas diluídos. De acordo com a Lei de Henry da adsorção (Equação 2.3), tal relação é válida somente a baixas concentrações, sendo, portanto, consideradas como negligenciáveis as interações intermoleculares. Neste caso, como visto na seção 2.2.4, a partir da relação de Darken, a difusividade efetiva de transporte torna-se idêntica à difusividade corrigida.

À exceção dos sistemas diluídos, a difusividade de transporte é, geralmente, dependente da concentração. O parâmetro  $\left(\frac{d \ln P_i}{d \ln q_i}\right)$ , que compõe a relação da Darken, é indicativo do desvio de comportamento do sistema frente às condições de idealidade termodinâmica.

A segunda Lei de Fick da difusão (Equação 2.6) pode ser modificada para representar a relação de dependência entre a difusividade e a concentração, como mostra a Equação 2.17:

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

### 2.3.3.2 Temperatura

A temperatura corresponde a um parâmetro intensivo que está vinculado com a energia cinética associada à agitação das moléculas.

Como nos processos de difusão em materiais zeolíticos as moléculas movem-se continuamente, estes processos são considerados ativados e podem ser descritos pela equação de Arrhenius:

$$D = D_{\infty} e^{-E / RT} \quad (2.18)$$

A típica equação de Arrhenius correlaciona a dependência da difusividade com a temperatura, assumindo que a difusão ocorre através de uma seqüência de saltos entre sítios adjacentes, sendo:

$D_{\infty}$  : fator pré-exponencial

$E$  : energia de ativação

$R$  : constante dos gases

$T$  : temperatura absoluta, K

A difusão em zeólitas ocorre, portanto, devido aos saltos energéticos do adsorbato pelos microporos, levando a um processo ativado dependente da temperatura. A elevação da temperatura, em geral, provoca um aumento da difusividade intracristalina. Experimentalmente, a energia de ativação pode ser determinada pela medida da difusividade em diferentes temperaturas.

Por outro lado, à medida que a temperatura aumenta a flexibilidade das moléculas também aumenta, assim como a dilatação/contração da rede e da entrada dos poros de zeólitas (Guisnet e Ribeiro, 2004). Ruthven (1984) explica que a energia de ativação depende do diâmetro das moléculas de adsorbato relativo à abertura dos poros.

### 2.3.3.3 Sistema de canais das zeólitas

Em relação ao sistema de canais das zeólitas, tem-se que a distribuição e geometria dos poros do adsorvente exercem influência na mobilidade do difundente.

Conforme descrito anteriormente (item 2.1.1), os sistemas de canais das zeólitas podem ser classificados como do tipo unidimensional ou como sistemas que possuem sistemas de poros internos com cavidades interconectadas, tanto do tipo bidimensional quanto tridimensional.

Quanto ao sistema de direcionalidade dos poros, existem dois tipos distintos de difusão, ou seja, a difusão isotrópica e a anisotrópica. Ao contrário desta última, a difusão isotrópica pode ser considerada constante em todas as direções.

Do ponto de vista dos processos que envolvem a difusão intracristalina, os adsorventes que possuem sistema de canais bi ou tridimensionais se destacam pela existência dos diferentes canais, que por sua vez, facilitam o acesso às cavidades.

Em síntese, a difusão das moléculas do adsorbato através dos poros do adsorvente depende fortemente do diâmetro do poro, da estrutura da parede do poro, das interações entre os átomos da superfície e das moléculas que se difundem, bem como da forma como os canais são conectados.

### 2.3.3.4 Geometria das moléculas de adsorbato

As diferentes geometrias das moléculas de adsorbato também exercem influência na difusividade em meios porosos. O diâmetro crítico das moléculas de adsorbato, definido como o diâmetro do menor cilindro que circunscreve a molécula, pode ser considerado um fator decisivo no comportamento difusional em materiais adsorventes.

Como exemplo, tem-se o estudo realizado por Cavalcante e Ruthven (1995) que realizaram medidas de difusão intracristalina de hidrocarbonetos ramificados e cíclicos em silicalita. Os resultados obtidos pelos autores indicam que



a difusividade diminui substancialmente com o aumento do diâmetro molecular crítico das parafinas estudadas, como mostra a tendência da difusividade observada: hidrocarboneto linear com 1 ramificação > hidrocarboneto linear com duas ramificações > hidrocarboneto cíclicos > hidrocarboneto cíclico ramificado.

## 2.4 Métodos experimentais de determinação da difusividade

Vários métodos experimentais podem ser utilizados para medir a migração molecular em sólidos porosos, tanto a nível macroscópico quanto microscópico. Existem métodos específicos para a determinação da difusividade em condições de equilíbrio, que corresponde à difusividade intrínseca, e em condições de não-equilíbrio, que por sua vez, determinam a difusividade de transporte.

Em geral, os métodos microscópicos devem ser capazes de caracterizar o movimento molecular sob pequenos intervalos de tempo e distância. Nesse sentido, destacam-se os métodos espectroscópicos, tais como: Ressonância Magnética Nuclear (NMR – *Nuclear Magnetic Resonance*) com gradiente de campo pulsado (PFG – *Pulsed Field Gradient*) e de espalhamento de nêutrons QENS (*Quasi Elastic Neutron Scattering*).

Já os métodos macroscópicos de análise estão baseados na investigação do comportamento do fluxo molecular de um sistema sujeito a um gradiente de concentração, de acordo com a segunda Lei de Fick da difusão. Como métodos representativos desta classe têm-se o método gravimétrico, a técnica da membrana, o método cromatográfico e o método *ZLC* (*Zero Length Column*). Estes métodos, usualmente, medem a difusividade de transporte, podendo, também, em alguns casos, determinar a difusividade intrínseca caso sejam utilizadas moléculas de adsorbato na forma deuterada, como é o caso do método *ZLC* com traçador (Brandani, et al., 1995a).

Em geral, as medidas de difusividade podem ser obtidas por métodos diretos ou indiretos. Em linhas gerais, estes últimos consistem no acompanhamento da concentração, em fase gasosa ou líquida, com o tempo. Os dados obtidos são correlacionados com o valor da difusividade por meio de modelos matemáticos apropriados que, por sua vez, descrevem o comportamento total do sistema.

Neste tópico serão descritos os principais métodos que abrangem a determinação de difusividade intracristalina. Uma análise mais detalhada será destinada ao método *ZLC*, no item 2.5, em virtude da aplicação deste no desenvolvimento deste trabalho.

#### 2.4.1 Medidas de difusividade intrínseca

Os principais métodos utilizados para a determinação da difusividade intrínseca serão apresentados neste tópico.

##### 2.4.1.1 Ressonância Magnética Nuclear (NMR) com gradiente de campo pulsado (PFG)

A base teórica da espectroscopia de NMR foi proposta por W. Pauli em 1924, sugerindo que certos núcleos atômicos deveriam ter as propriedades de spin e momento magnético e que, conseqüentemente, a exposição a um campo magnético deveria levar a um desdobramento de seus níveis de energia (Skoog et al., 2002). Portanto, na espectroscopia de NMR os núcleos dos átomos estão envolvidos no processo de absorção, sendo os mais utilizados:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  e  $^{31}\text{P}$ .

Para estudos de difusão molecular, o método PFG NMR foi introduzido na literatura em meados de 1970. Em síntese, o método de NMR com gradiente de campo pulsado consiste em uma importante ferramenta para a determinação direta da difusão molecular, sendo capaz de delinear o deslocamento individual de moléculas ob um intervalo de tempo de observação de milissegundos a segundos. Trata-se, portanto, de um método microscópico realizado sob a condição de equilíbrio, ou seja, representa o comportamento difusional na ausência de gradiente de concentração (Skoog et al., 2002).

Kärger e Fleicher (1994), em um trabalho publicado sobre estudos de difusão por NMR em sistemas heterogêneos, comentam que este método é de particular importância por ser não invasivo, uma vez que permite a observação do

movimento molecular sem interferência dentro da amostra. Stallmach e Kärger (1999) acrescentam que as medidas de PFG NMR são sensíveis às peculiaridades estruturais do meio poroso.

Ainda segundo Kärger e Fleicher (1994), os princípios das medidas de difusão por NMR são relativos ao conceito clássico de magnetismo nuclear. Em termos práticos, o método consiste em aplicar um pulso com gradiente de campo magnético em uma amostra na qual os spins nucleares foram excitados por uma frequência de rádio padrão. Este pulso, por sua vez, faz com que os spins nucleares adquiram uma velocidade angular determinada pela posição da molécula na amostra de zeólita no tempo zero. Depois de um dado intervalo de tempo, tipicamente 1 a 100 ms, o pulso do gradiente é invertido. Caso não haja difusão, o segundo pulso do gradiente deverá contrabalancear exatamente o efeito do primeiro pulso, deixando todos os spins em fase. Contudo, se houver migração molecular, haverá um saldo de pulso no balanço, e a atenuação do sinal fornece uma medida do deslocamento médio quadrático durante o intervalo de tempo conhecido entre os pulsos do gradiente.

A difusividade intrínseca é deduzida a partir da análise da razão entre a intensidade do sinal com e sem aplicação do gradiente de campo ( $\Psi$ ). Em meio isotrópico, a difusividade pode ser determinada pela medida da atenuação do sinal ( $\Psi$ ) como função da amplitude do gradiente de campo magnético ( $g$ ), tendo como base a seguinte relação:

$$\Psi(\Delta, g\delta) = \exp(-\gamma^2\delta^2g^2D\Delta) \quad (2.19)$$

onde:

$\Delta$ : tempo de observação

$\delta$ : duração do pulso

$\gamma$ : razão giromagnética

$D$ : difusividade

Segundo Kärger e Ruthven (1989), o método PFG NMR é adequado para processos cuja  $D > 10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s. Apesar de tal limitação, este método tem sido utilizado para descrever o comportamento difusional de muitos sistemas envolvendo materiais zeolíticos. Como por exemplo, tem-se o estudo de Jobic et al. (2003) que

aplicaram a técnica PFG NMR para a determinação da difusividade de *n*-hexano em zeólita NaCaA. Jobic et al. (2006) também estudaram a difusão de uma série homóloga de *n*-alcanos (de *n*-C<sub>6</sub> a *n*-C<sub>12</sub>) em zeólitas do tipo MFI (Silicalita e ZSM-5) utilizando o método PFG NMR.

#### 2.4.1.2 Espalhamento de nêutrons QENS (*Quasi-Elastic Neutron Scattering*)

O método QENS foi introduzido no início dos anos 1990 como uma alternativa às medições PFG NMR para determinar a difusão intracristalina de materiais zeolíticos. Este método baseia-se na ampliação da energia do feixe de nêutrons, sendo que tal ampliação ocorre devido à transferência de energia entre a onda incidente e as moléculas de adsorbato. A partir destes experimentos, a difusividade intrínseca pode ser determinada.

Jobic (2000), destaca que o método QENS é capaz de acompanhar o caminho difusional molecular na escala de nanometro (nm) e que a quantidade de amostra para a realização dos experimentos deve ser em torno de 5 a 10 mg.

#### 2.4.1.3 ZLC (*Zero Length Column*) com traçador

O método ZLC com traçador corresponde a uma extensão do método cromatográfico ZLC para a determinação da difusividade de transporte em materiais porosos. O método ZLC foi desenvolvido originalmente para possibilitar a obtenção da difusividade em condições minimizadas de dispersão axial, já que, experimentalmente, são utilizados de 1 a 2 mg de amostra de adsorvente. Os fundamentos do método ZLC serão abordados com detalhes no item 2.5. Neste tópico, fez-se apenas uma breve introdução de forma a contextualizar o método ZLC com traçador, que por sua vez permite a obtenção da difusividade intrínseca.

Em síntese, esta técnica consiste em inicialmente equilibrar uma amostra de adsorvente com uma quantidade conhecida de adsorbato que se encontra em uma corrente gasosa, e apresenta uma fração sob a forma deuterada. No tempo zero, o fluxo é trocado por uma corrente contendo o mesmo adsorbato, isento de composto deuterado. A dessorção da espécie deuterada é, então, acompanhada por um espectrômetro de massa.

#### 2.4.1.4 Microscopia de interferência

Esta técnica foi recentemente introduzida nos estudos de difusão em cristais de zeólita e tem com base a medição da variação na densidade óptica dos cristais de zeólita durante as etapas de adsorção e dessorção. Em Schemmert et al. (1999) encontra-se a descrição detalhada da aplicação deste método para a determinação da difusão em zeólitas. Tzoulaki et al. (2008) utilizaram este método para investigar a formação de barreira de superfície, na presença de moléculas de água para o sistema adsorvente/adsorbato representado por Silicalita/isobutano.

#### 2.4.2 Medidas de difusividade de transporte

Os tópicos seguintes trazem uma breve explanação sobre os principais métodos utilizados para a determinação da difusividade de transporte. Destaca-se aqui, portanto, os seguintes métodos: gravimetria, permeação em membrana, cromatografia e o método ZLC. Além dos métodos descritos aqui para determinação da difusividade de transporte, destaca-se também a espectroscopia de infravermelho para a determinação da difusão de hidrocarbonetos em zeólitas (Karge, 2005).

### 2.4.2.1 Método gravimétrico

O método gravimétrico está baseado na injeção controlada de um adsorbato, sob aumento de pressão, de forma que o ganho em massa do adsorbente com o tempo seja acompanhado por meio de um sistema de microbalança.

Com a realização deste tipo de experimento, curvas *uptake* experimentais são obtidas e a difusividade intracristalina pode ser determinada comparando-se tais curvas com a solução transiente apropriada da equação de difusão (2ª Lei de Fick).

A modelagem matemática para o caso específico de um cristal esférico e isotrópico, em condições de difusividade constante, é representada pela solução proposta por Crank (1979):

$$\frac{\bar{q}(t) - q_o}{q_\infty - q_o} = \frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D}{R_p^2} t\right) \quad (2.20)$$

onde  $\bar{q}(t)$  é a concentração média de adsorbato através do cristal zeolítico em função do tempo e  $\frac{m_t}{m_\infty}$  é a fração de aproximação do equilíbrio.

### 2.4.2.2 Método da permeação em membranas

O método da permeação em membranas também tem sido utilizado para a medição da difusividade em adsorbentes porosos. Como descreve Ruthven (1984), o valor do coeficiente de difusão pode ser estimado conhecendo-se a concentração e o fluxo em ambas as extremidades da membrana. Esta por sua vez é fabricada a partir de um único grande cristal de zeólita, de espessura  $\lambda$ , montado em um suporte metálico e selado com resina epóxi. Após a ativação da zeólita, um dos lados da membrana é exposto a um fluxo de adsorbato.

A Equação 2.21 expressa a quantidade total do gás que se difunde ( $Q_t$ ) através da membrana para tempos longos:

$$Q_t = \frac{DP_1}{\lambda} \left( t - \frac{\lambda^2}{6D} \right) \quad (2.21)$$

onde  $P_1$  é a pressão no fluxo de entrada e  $\lambda$  a espessura da membrana.

#### 2.4.2.3 Método cromatográfico

A técnica da cromatografia baseia-se na injeção de um pulso de adsorbato, de volume conhecido, na entrada de uma coluna cromatográfica empacotada com partículas adsorventes. A concentração do efluente é monitorada continuamente, de forma que a resposta ao pulso fornece informações sobre o equilíbrio termodinâmico e os parâmetros de transferência de massa.

Tanto os parâmetros cinéticos quanto de equilíbrio podem ser determinados pela comparação da curva resposta experimental com a curva teórica. Esta última é obtida de acordo com a modelagem matemática adequada para o sistema.

Como por exemplo, no caso ideal de uma coluna de comprimento  $l$ , empacotada com partículas de raio  $R_p$  e porosidade  $\varepsilon_p$ , composta por cristais zeolíticos esféricos e isotrópicos de raio  $R$  submetidos a um pulso de adsorbato no regime de Henry, a resposta da coluna em termos de tempo médio de retenção ( $\mu_m$ ) e variância ( $\delta$ ) do pico de resposta são dadas respectivamente por:

$$\mu_m = \frac{l}{v_i} \left( \frac{1 - \varepsilon_b}{\varepsilon_b} \right) K_p \quad (2.22)$$

onde  $\varepsilon_b$  é a porosidade do leito empacotado e  $v_i$  a velocidade intersticial do gás.

$$\frac{\delta^2}{2\mu^2} = \frac{D_b}{v_i l} + \left( \frac{\varepsilon_b}{1 - \varepsilon_b} \cdot \frac{v_i}{l} \right) \cdot \left( \frac{r_c^2}{15D_c K_p} + \frac{r_c}{3k_{sb} K_p} + \frac{R_p^2}{15\varepsilon_p D_p} + \frac{R_p}{3k_f} \right) \quad (2.23)$$

onde  $D_b$  é a dispersão axial;  $D_p$ , difusão no macroporo;  $k_f$ , o coeficiente de transferência de massa no filme externo;  $k_{sb}$ , a resistência associada às barreiras de superfície; e  $K_p$  é a constante de equilíbrio.

#### 2.4.2.4 Método da coluna de comprimento zero (*Zero Length Column*)

Foi visto anteriormente que o método cromatográfico envolve a utilização de fluxo de adsorbato. Existem duas grandes vantagens associadas à aplicação de altos fluxos de gás inerte através da coluna, que são: diminuição dos efeitos de resistência de massa externa e de transferência de calor.

Por outro lado, o método cromatográfico apresenta como desvantagem o fato de que o pico de resposta pode depender tanto das resistências de transferência de massa quanto da dispersão axial. Portanto, para determinar a resistência à transferência de massa, e conseqüentemente a difusividade intrapartícula, é necessário eliminar ou pelo menos diminuir a contribuição da dispersão axial.

Nestes termos, o método *ZLC* foi desenvolvido por Eic e Ruthven (1988a) com o intuito de reter as vantagens básicas do método cromatográfico, no entanto, diferenciando-se deste último pela capacidade de eliminar os efeitos de dispersão axial com uso de quantidades mínimas de adsorventes, geralmente de 1 a 2 mg.

Experimentalmente, o método *ZLC* consiste em equilibrar uma pequena quantidade de zeólitas com uma pequena e conhecida concentração de adsorbato conduzido por um gás inerte que, após atingido o equilíbrio, é removida dos cristais através de um alto fluxo de purga com gás inerte. A taxa de dessorção é então medida pelo acompanhamento da composição do efluente, através de um detector apropriado.

Em virtude da aplicação do método *ZLC* no desenvolvimento deste trabalho, o tópico seguinte traz detalhes sobre este método, cuja abordagem engloba a descrição do aparato experimental, a modelagem matemática, bem como uma revisão da literatura sobre os trabalhos experimentais desenvolvidos com a técnica.



## 2.5 Método cromatográfico ZLC

A introdução do método ZLC nos anos 1980 por Eic e Ruthven (1988) possibilitou a utilização de um método cromatográfico, relativamente simples, para realizar medidas de difusividade intracristalina utilizando uma quantidade mínima de material adsorvente.

Com a utilização de uma pequena camada de material adsorvente, ou seja, uma coluna de comprimento zero, são minimizados, não apenas, os efeitos do calor, como também desconsidera-se a dispersão axial. É relevante, também, nos experimentos com ZLC, a utilização de altas vazões de gás de arraste tanto para garantir a rápida transferência de calor e de massa, como para manter a concentração de adsorbato na superfície do cristal, durante a dessorção, em baixos níveis e evitar a formação de filme externo à partícula.

Em síntese, a teoria sobre o método ZLC revela que os experimentos são realizados em duas principais etapas: saturação e dessorção. A primeira etapa corresponde à saturação do material adsorvente com uma corrente de gás inerte contendo o adsorbato a uma concentração conhecida. Após a completa saturação do material, inicia-se a etapa de dessorção, que pode ser obtida com a passagem de apenas gás inerte pela coluna. Como a taxa de diminuição da concentração está diretamente relacionada com a taxa do transporte intracristalino, o coeficiente de difusão microporoso pode ser obtido.

### 2.5.1 Modelagem matemática

A modelagem matemática do método ZLC, baseado nas Leis de Fick da difusão, inicia-se com um balanço material para a fase fluida (Equação 2.24) juntamente com a equação da difusão, balanço material na fase sólida, escritas para um cristal adsorvente esférico, de raio  $r$ , sob condição de equilíbrio linear (Equação 2.25). O modelo também considera que não há gradiente de concentração de adsorbato na coluna, podendo esta ser considerada uma célula perfeitamente misturada (Figura 2.19).

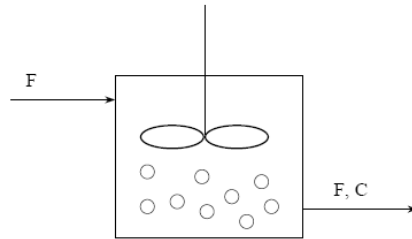


Figura 2.19 – A coluna de adsorção do sistema ZLC pode ser considerada uma célula perfeitamente misturada.

Balanço material na fase fluida:

$$V_s \frac{dq}{dt} + V_f \frac{dC(t)}{dt} + F \cdot C(t) = 0 \quad (2.24)$$

Balanço material na fase sólida:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (2.25)$$

onde  $V_s$  e  $V_f$  são, respectivamente, o volume do adsorvente e da fase fluida,  $F$  é a vazão volumétrica do fluido,  $D_c$  é a difusividade intracristalina,  $r$  é a coordenada radial no cristal e  $C$ , a concentração na fase fluida;

As condições inicial e de contorno são mostradas nas Equações 2.26 e 2.27:

$$t \leq 0, \quad q = q_0 = Kc_0 \quad (2.26)$$

$$t > 0, \quad r = 0, \quad \frac{\partial q}{\partial r} = 0 \quad (2.27)$$

Desde que haja equilíbrio na superfície do cristal ( $r = R$ ), a Equação 2.24 pode ser escrita como outra condição de contorno no balanço material da fase sólida (Equação 2.28):

$$D \frac{\partial q}{\partial r}(R,t) + \frac{V_f R}{3KV_s} \cdot \frac{\partial q}{\partial t}(R,t) + \frac{1}{3} \frac{F}{V_s} \cdot \frac{R}{K} q(R,t) = 0 \quad (2.28)$$

Na Equação 2.24 o termo referente ao acúmulo na fase fluida pode ser negligenciado para sistemas gasosos, posto que é bastante pequeno quando comparado ao termo de acúmulo da fase adsorvida (Brandani e Ruthven, 1996). Assim, as Equação 2.24 e 2.28 tornam-se:

$$V_s \frac{d\bar{q}}{dt} + F.C(t) = 0 \quad (2.29)$$

$$r = R, \quad -D \frac{\partial q}{\partial r}(R,t) - \frac{1}{3} \frac{F}{V_s} \cdot \frac{R}{K} q(R,t) = 0 \quad (2.30)$$

A solução da curva de dessorção pode ser obtida indiretamente por separação de variáveis ou diretamente através de uma solução conhecida (Crank, 1979). A expressão resultante para a curva de dessorção é mostrada na Equação 2.31:

$$\frac{c}{c_0} = 2L \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp\left(-\frac{\beta_n^2 Dt}{R^2}\right)}{[\beta_n^2 + L(L-1)]} \quad (2.31)$$

$\beta_n$  é dado pela raiz das equações auxiliares (Equação 2.32):

$$\beta_n \cot \beta_n + L - 1 = 0 \quad (2.32)$$

e L é definido de acordo com a Equação 2.33:

$$L = \frac{1}{3} \frac{FR^2}{KV_s D} \quad (2.33)$$

Como pode ser observado, na Equação 2.33, o valor de L é diretamente proporcional à vazão de purga. Esta relação de proporcionalidade entre

F e L, nos experimentos realizados com diferentes vazões, pode ser utilizada para averiguar a consistência dos resultados.

O valor do parâmetro L pode, também, ser utilizado para verificar se o processo de transferência de massa é controlado pelos efeitos de equilíbrio ou cinética. De acordo com Hufton e Ruthven (1993), o processo de transporte é controlado pelo equilíbrio se  $L < 1$ . Para  $L > 10$  o processo é controlado pela cinética do sistema. O ponto de transição entre os processos (de equilíbrio para cinética) ocorre quando  $L = 5$ . Sobre a diferença entre os processos governados pelo equilíbrio termodinâmico e pela cinética foi visto que, no primeiro caso, a adsorção é suficientemente rápida e a resistência à transferência de massa é desprezível. Por outro lado, no processo de separação governado pela cinética, as taxas de transferência de massa (geralmente a difusão no interior nos poros) são as etapas controladoras do processo.

A modelagem matemática apresentada foi originalmente proposta por Eic e Ruthven (1988a). No entanto, a literatura sobre a modelagem do método ZLC pode ser considerada bastante extensa, abrangendo os seguintes temas: método ZLC com traçador (Brandani et al., 1995a); partículas adsorventes com poros bidispersos (Brandani, 1996; Silva e Rodrigues, 1996); efeitos de calor (Brandani et al., 1998); difusividade de transporte em misturas (Brandani et al., 2000a; Jiang e Eic, 2003); efeito da distribuição de tamanho dos cristais nos experimentos com ZLC (Ducan e Möller, 2002); medidas de equilíbrio em fase gasosa para sistemas mono e multicomponente (Brandani e Ruthven, 2003; Brandani et al., 2003).

Tem-se, também, a modelagem matemática do método ZLC para sistemas líquidos (Brandani e Ruthven, 1995; Boulicaut et al., 1998; Wilkenhöner, 2004). Neste caso, ao contrário dos sistemas gasosos, o termo referente ao acúmulo da fase fluida deve ser considerado na modelagem, uma vez que este pode ser da mesma ordem de grandeza que o termo que contabiliza a retenção na fase adsorvida. A solução geral para a curva de dessorção é dada por:

$$\frac{C(t)}{C_o} = 2L \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{\exp(-\beta_n^2 D_c t / r_c^2)}{\left[ \beta_n^2 + (1-L + \gamma \beta_n^2)^2 + L - 1 + \gamma \beta_n^2 \right]} \right\} \quad (2.34)$$

Para este caso, as equações auxiliares, para determinar o valor de  $\gamma$  e  $\beta_n$  são dadas pelas Equações 2.35 e 2.36. Já o parâmetro  $L$  pode ser determinado pela Equação 2.23. Observa-se, portanto, que a Equação 2.34 reduz-se para a Equação 2.31 quando o parâmetro  $\gamma = 0$ .

$$\gamma = \frac{1}{3} \frac{V_f}{KV_s} \quad (2.35)$$

$$\beta_n \cot(\beta_n) + L - 1 - \gamma \beta_n^2 = 0 \quad (2.36)$$

A modelagem matemática mostrada acima, para os sistemas gasosos e líquidos, é válida sob a condição de equilíbrio linear. Portanto, tais modelos se aplicam para sistemas diluídos, nos quais as interações intermoleculares são negligenciáveis, e que obedecem à Lei de Henry. No entanto, quando os sistemas investigados envolvem altas concentrações de adsorbato e espécies fortemente adsorvidas, a condição de linearidade não é válida e a modelagem matemática envolvida deve considerar a difusividade como sendo dependente da concentração. Os efeitos do equilíbrio não linear nos experimentos com *ZLC* são apresentados no trabalho de Brandani (1998) e Brandani et al. (2000b).

### 2.5.2 Análise das curvas experimentais de dessorção

A determinação das difusividades em um sólido microporoso, por meio da solução analítica apresentada anteriormente, pode ser estimada considerando diferentes tipos de análise. Neste item serão abordados os princípios relacionados à análise de tempos longos e de tempos curtos.

A análise de tempos longos consiste em avaliar a região da cauda da curva de dessorção e realizar um ajuste linear da mesma de acordo com a adequada modelagem matemática. A Figura 2.20 ilustra este procedimento.

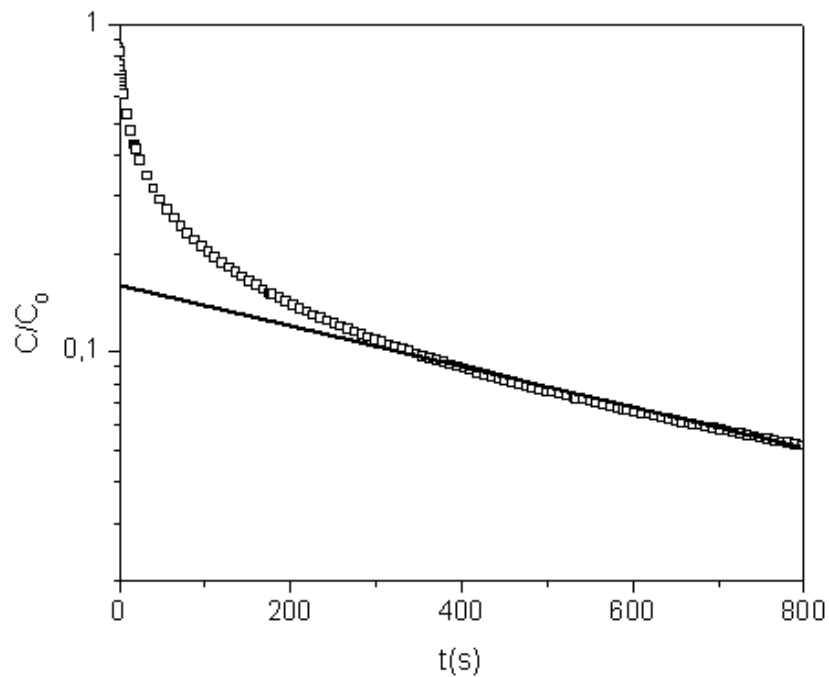


Figura 2.20 – Curva de desorção mostrando o ajuste linear na região dos tempos longos.

De acordo com a solução geral apresentada pela Equação 2.31, para longos valores de  $t$  apenas o primeiro termo do somatório é significativo, conforme é mostrado na Equação 2.37:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{2L}{[\beta_1^2 + L(L-1)]} \exp\left(-\frac{\beta_1^2 Dt}{R^2}\right) \quad (2.37)$$

Nos casos em que é utilizada uma elevada vazão de purga,  $L \rightarrow \infty$ ,  $\beta_1 \rightarrow \pi$ , e a Equação 2.37 reduz-se a Equação 2.38:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{2}{L} \exp\left(-\frac{\pi^2 Dt}{R^2}\right) \quad (2.38)$$

Portanto, os valores de  $D/R^2$  e  $L$  podem ser determinados a partir de um gráfico de  $\ln(C/C_0)$  versus  $t$ , de forma que intersecção fornece o valor do parâmetro  $L$  e a inclinação, o valor de  $D/R^2$ .

Se  $L \rightarrow 0$ ,  $\beta_1^2 \rightarrow 3L$ . Nestas condições uma solução aproximada é dada por:

$$\frac{C}{C_0} = \exp\left(\frac{-F}{V_s K} t\right) \quad (2.39)$$

Observa-se que esta solução é independente de  $D/R^2$  e que depende, apenas, da vazão de purga e da constante de equilíbrio. Fisicamente, este limite corresponde ao caso no qual a difusão intracristalina é suficientemente rápida e uma concentração uniforme é sempre mantida através do cristal (Eic e Ruthven, 1988).

Brandani e Ruthven (1996) comentam que nas curvas de dessorção, na região dos tempos longos ocorrem as maiores incertezas experimentais. Os autores destacam, também, que a porção inicial da curva de dessorção (tempos curtos) é menos sensível a tais erros. Por outro lado, se a condição de equilíbrio linear (pressões suficientemente baixas, como descrito pela Lei de Henry – Equação 2.3) não é obedecida, a porção inicial da curva terá grande influência da purga do sistema, sobretudo nos primeiros estágios do processo de dessorção.

A modelagem matemática apresentada por Brandani (1998) para sistemas que não obedecem à condição de linearidade introduz um parâmetro adicional  $\lambda$ . Por definição,  $\lambda = q_o / q_s$ , sendo  $q_o$  a concentração inicial de adsorbato na fase sólida e  $q_s$ , por sua vez, a concentração de adsorbato na saturação. Para sistemas lineares,  $\lambda = 0$ . A Figura 2.21 mostra que há uma variação no intercepto das curvas, com o aumento do parâmetro  $\lambda$ , no entanto, a inclinação mostra-se independente do perfil de concentração.

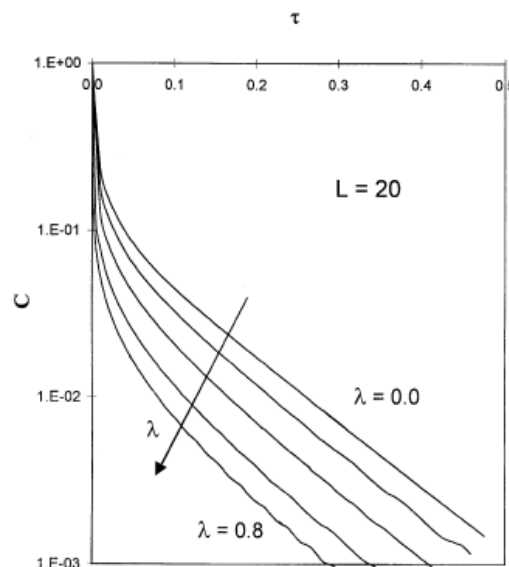


Figura 2.21 – Solução numérica do modelo não linear para  $L = 20$  e  $\lambda = 0; 0,25; 0,5; 0,7$  e  $0,8$  (Brandani, 1998).

De acordo com a Figura 2.21 observa-se que é possível utilizar a análise dos tempos longos para calcular a difusividade de sistemas não lineares. No entanto, nestes casos, as curvas apresentam um elevado valor para o parâmetro  $L$  e, conseqüentemente, valores não confiáveis da constante de equilíbrio podem ser obtidos.

A expressão para a concentração de adsorbato na fase gasosa, válida para os primeiros estágios do processo de dessorção, foi apresentada por Hufton and Ruthven (1993) e corresponde ao método ao chamado método dos tempos curtos.

$$\frac{C}{C_0} = \left( \frac{R^2}{L^2 \pi D t} \right)^{1/2} - \frac{1}{L} \quad (2.40)$$

Neste caso, a partir do gráfico de  $C/C_0$  versus  $t^{1/2}$  pode-se ter uma estimativa dos parâmetros de  $D$  e  $L$ .

### 2.5.3 Estado da arte da utilização do método *ZLC*

A determinação de valores confiáveis de difusividade intracristalina de hidrocarbonetos em zeólitas tem desafiado os pesquisadores da área por muitos anos. Para muitos sistemas, a difusão determinada por NMR mostrava-se mais elevada do que os valores obtidos por meio de métodos macroscópicos sob condições similares. Estudos indicam que as medidas de difusividade possam ser influenciadas por efeitos externos à transferência de calor e de massa; bem como por diferenças na preparação ou pré-tratamento dos cristais zeolíticos e, ainda, a existência de barreira de superfície à transferência de massa (Kärger e Ruthven, 1992). Esta observação exige uma reexaminação crítica de dados já publicados, de forma a averiguar a validade das teorias e técnicas experimentais, até então, utilizadas.

Em relação ao método *ZLC*, a obtenção de resultados confiáveis de difusividade requer a realização de alguns testes, tais como:

- experimentos com diferentes gases de purga (He e Ar, por exemplo);
- experimentos com cristais de tamanhos diferentes;



- utilizar duas ou mais vazões de purga;
- verificar o volume morto do sistema.

Com a aplicação dos testes de validação do método *ZLC*, medidas de difusão intraparticular em sólidos porosos podem ser obtidas. Os trabalhos iniciais de aplicação do método *ZLC* são descritos a seguir.

Eic e Ruthven (1988a) avaliaram o método experimental *ZLC* aplicando-o na determinação da difusividade intracristalina do *o*-xileno em cristais zeolíticos de NaX em diferentes temperaturas e vazões de purga. Os autores obtiveram que os valores de difusividade, para o sistema estudado, obtidos pelos métodos *ZLC* e cromatográfico são concordantes. No entanto, estes valores são menores que os obtidos com NMR tendo sido utilizado o mesmo cristal e as mesmas condições experimentais.

Este estudo de difusão de *o*-xileno em zeólita NaX também gerou, portanto, dúvidas a respeito do limite de aplicabilidade do método, ou seja, a discrepância observada entre os valores de difusividades obtidos por *ZLC* e NMR seria limitada apenas para adsorbatos do tipo aromáticos ou isso seria um “caso geral”. Teoricamente, se os experimentos são realizados em baixas concentrações (região da Lei de Henry), a difusividade de transporte, medida por *ZLC*, pode ser comparada com a difusividade intrínseca.

A resposta para tal questionamento foi obtida a partir do estudo a difusão de parafinas lineares e ciclohexano em cristais zeolíticos do tipo NaX e 5A (Eic e Ruthven, 1988b). Novamente, os valores de difusividade, obtidos por *ZLC* em NaX foram menores que os correspondentes valores de difusividade intrínseca (NMR). Entretanto, esta discrepância não pode ser considerada generalizada, já que dados obtidos por ambos os métodos, para *n*-butano em zeólita 5A, mostraram-se consistentes.

Em outro estudo, Eic et al. (1988) realizaram medidas de difusão de benzeno em zeólita NaX e faujasita, utilizando o método *ZLC* e gravimétrico. Os resultados obtidos por ambos os métodos mostraram-se consistentes.

De acordo com a literatura, nos últimos vinte anos, o método *ZLC* tem conquistado um lugar de destaque no estudo de materiais adsorventes e catalisadores. Em geral, a ênfase dada aos estudos de difusão em sólidos porosos

vem da necessidade de determinar importantes informações de natureza cinética sobre difusividade e acessibilidade das moléculas no interior dos poros.

Nesse sentido, foram, também, desenvolvidas alterações no aparato experimental *ZLC*, de forma a expandir o campo de aplicações dos mesmos. Neste contexto, cita-se o trabalho de Brandani et al. (1995a) que desenvolveram um método denominado de *ZLC* com traçador para medidas de difusividade intrínseca. Esta técnica experimental consiste em produzir resultados de difusividade que possam ser diretamente comparados aos valores conseguidos com as medidas dos métodos microscópicos. Em síntese, o método é similar ao experimento *ZLC*, no entanto a amostra de adsorvente deve ser equilibrada com uma corrente gasosa, contendo adsorbato a uma pressão parcial conhecida, sendo que certa fração deste adsorbato deve encontrar-se na forma deuterada (por exemplo,  $C_3H_8$  e  $C_3D_8$ ). A dessorção das espécies deuteradas é, então, feita pela passagem de adsorbato à mesma pressão parcial. O tratamento matemático para determinação dos parâmetros difusivos é similar ao do tradicional método *ZLC*, sendo que a curva de dessorção das espécies deuteradas é utilizada para tal. Para a aplicação deste método, os autores utilizaram as zeólitas 5A e 13X para investigar a difusão dos hidrocarbonetos propano e propileno a 358 K. Experimentos com este método foram, também realizados por Brandani et al. (1995b) utilizando cristais de NaX como material adsorvente e por Ilyas et al. (2008) que utilizaram ZSM-12.

Outro método alternativo para medidas de difusão em zeólitas foi proposto por Banas et al. (2005) e consiste na combinação entre os métodos *ZLC* e NMR. O aparato experimental utilizado era formado por uma coluna de adsorvente, contendo uma quantidade mínima de material, conforme o princípio do método *ZLC*. A coluna, por sua vez, foi colocada no interior do espectrômetro de NMR. A variação da concentração da fase adsorvida com o tempo, durante as etapas de saturação e dessorção, é registrada pela variação de intensidade do sinal de NMR. Com este novo método, os autores mediram a difusão de isobutano, propano e *n*-butano em Silicalita a diferentes temperaturas. Os resultados obtidos de difusividade por *ZLC*-NMR mostraram-se inferiores aos valores correspondentes determinados apenas por PFG NMR. Os autores justificam esta diferença em termos das condições experimentais, e tipo de difusividade, referentes a cada um destes métodos.

De maneira geral, o método *ZLC* tem sido utilizado para investigar um grande número de sistema adsorvente/adsorbato, como mostra a Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Trabalhos publicados sobre a utilização do método ZLC.

<b>Adsorvente</b>	<b>Adsorbato</b>	<b>Referência</b>
NaX	<i>o</i> -xileno	Eic e Ruthven (1988a)
NaX e faujasita	benzeno	Eic et al. (1988)
NaX e 5A	parafinas lineares e ciclohexano	(Eic e Ruthven, 1988b)
Silicalita	propano, <i>n</i> -butano e isobutano	Hufton e Ruthven (1993)
Silicalita	parafinas ramificadas e cíclicas	Cavalcante e Ruthven (1995)
NaX e CaX	benzeno	Brandani et al. (1996)
AlPO <sub>4</sub>	propano	Brandani et al. (1997)
<i>pellets</i> de zeólita 13X e 4A	propano e propileno	Da Silva e Rordrigues (1999)
Silicalita	benzeno e <i>p</i> -xileno	Brandani et al. (2000a)
AlPO <sub>4</sub>	<i>o</i> -xileno e <i>p</i> -xileno	Cavalcante et al. (2000)
Silicalita	benzeno e etilbenzeno	Loos et al. (2000)
ZSM-5	<i>n</i> -butano, isobutano e etano	Jiang et al. (2001)
USY	parafinas lineares (C <sub>7</sub> a C <sub>10</sub> )	Cavalcante et al. (2003)
peneira molecular de carbono	propano e propileno	Grande et al. (2003)
ZSM-5	ciclohexano	Ducan e Möller (2005)
zeólita Y	1,3-diisopropilbenzeno e 1,3,5-triisopropilbenzeno	Zaman et al. (2005)
MCM-41	<i>n</i> -decano	Qiao e Bhatia (2005a)
MCM-41	parafinas lineares (C <sub>6</sub> a C <sub>10</sub> )	Qiao e Bhatia (2005b)
NaCaA	parafinas lineares ( <i>n</i> -C <sub>6</sub> a <i>n</i> -C <sub>14</sub> )	Gunadi e Brandani (2006)
UL-ZSM-5	<i>n</i> -heptano e tolueno	Hoang et al. (2006)
Silicalita/ZSM-5	Hidrocarbonetos aromáticos	Ruthven (2007)
UL-ZSM-5	<i>o</i> -xileno	Malekian et al. (2007)
beta	<i>n</i> -heptano e <i>n</i> -decano	Lima et al. (2009)

Conforme mostra a Tabela 2.1, medidas de difusão em materiais mesoporosos são também encontradas na literatura. Qiao e Bhatia (2005a,b) publicaram sobre estudos de difusividades de parafinas lineares em MCM-41 utilizando o método ZLC. No primeiro trabalho, os autores investigaram a difusão de *n*-decano em MCM-41 utilizando amostras com diferentes tamanhos de poros (3,0 e 4,3 nm). O segundo estudo, por sua vez, teve como objetivo determinar a difusão de uma série de parafinas lineares (C<sub>6</sub> a C<sub>10</sub>) em uma amostra de MCM-41 com

diâmetro de poro de 3,79 nm. O material Al-MCM-48 também foi estudado pelo método *ZLC*, tendo sido investigado o fenômeno difusivo de compostos aromáticos do tipo 1-metilnaftaleno e tolueno (Huang et al., 2008). Os resultados obtidos indicam que as moléculas de tolueno se difundiram mais rápido do que as de 1-metilnaftaleno, que possui dois anéis em sua estrutura. Para o material SBA-15 cita-se a publicação de Hoang et al. (2005), os quais utilizaram como adsorbato moléculas de *n*-heptano.

Dentre as aplicações, o método *ZLC* foi, também, utilizado por Cavalcante et al. (1997) para avaliar o caminho difusional em zeólitas com estrutura de poros isotrópica e anisotrópica. Outros estudos que envolvem o método *ZLC* na determinação da difusividade são encontrados em: Ducan e Möller (2000); Dunnewijk et al. (2006); Zabka e Rodrigues (2007).

## **2.6 Difusão de alcanos em materiais zeolíticos**

O presente item tem como objetivo apresentar os aspectos gerais da difusão de alcanos em materiais zeolíticos, destacando-se a separação dos isômeros do *n*-hexano pela utilização das zeólitas silicalita e beta.

### **2.6.1 Aspectos gerais da difusão de alcanos em materiais zeolíticos**

Conforme descrito no item 2.3.2, a influência de diferentes fatores, tais como temperatura, concentração, estrutura do adsorbente e do adsorbato, podem tornar a determinação da difusividade em sólidos porosos uma atividade complexa.

Por outro lado, métodos macroscópicos e microscópicos determinam a difusividade intracristalina em diferentes tempos de observação, da ordem de nano segundos a horas. Em função disso, para o mesmo material, e em condições experimentais semelhantes, distintos valores do coeficiente de difusão são, freqüentemente, obtidos a partir dos diferentes métodos experimentais (Kärger, 2003). Os diferentes tempos de observação, relativos à utilização dos métodos

macro e microscópicos, podem, portanto, contribuir com as diferenças de difusividade tão comumente encontradas nos estudos em sólidos porosos.

A possibilidade de intrusão de efeitos externos, bem como outros mecanismos de transporte, podem também contribuir com a obtenção de resultados não confiáveis. Como por exemplo, problemas relacionados com efeitos de calor (Brandani et al. 1998) e resistência extracristalina (Ruthven e Brandani, 2005) podem ser encontrados em estudos de difusão em zeólitas.

Quanto aos aspectos da comparação entre os diferentes métodos, em geral, os mais baixos valores de difusividade são tipicamente obtidos pelos métodos experimentais macroscópicos, que se caracterizam pelo transporte macroscópico de massa e não pelo movimento molecular intrínseco, como é o caso dos métodos microscópicos.

Já as medidas de difusão intrínseca, realizadas pelos métodos microscópicos, são freqüentemente restritas a temperaturas subcatalíticas. Como por exemplo, a baixas temperaturas, PFG NMR e QENS são métodos adequados para estudar apenas a difusão de moléculas de alcanos que possuem cadeias curtas. Nesse sentido, em temperaturas relevantes para os processos catalíticos, existe uma considerável incerteza experimental na determinação da difusividade de moléculas de cadeias maiores em materiais zeolíticos (Weeb III et al., 1999).

Para a adequada comparação entre os coeficientes difusivos, obtidos pelos métodos macroscópicos e microscópicos de análise, faz-se necessário a observação do seguinte critério fundamental: a difusão intracristalina deve ser a etapa limitante do processo, ou seja, a resistência dominante. Portanto, resistências extracristalinas, como barreira de superfície e formação de filme fluido externo à partícula, não devem exercer influência significativa no processo analisado. Para o caso específico de sistemas controlados pelas barreiras de superfícies, tem-se a modelagem matemática apresentada por Ruthven et al. (2010), bem como os estudos de Ruthven e Brandani (2005).

Como comenta Talu et al. (1998), por se tratar de uma propriedade dinâmica, as medidas de difusividade são inevitavelmente mais complicadas que as medidas de equilíbrio, que podem ser consideradas como bem formalizadas na literatura. Os autores citam, ainda, outras possíveis fontes para as inconsistências dos dados de difusão existentes literatura, tais como: diferenças na amostra de

adsorvente, procedimento de síntese, métodos de medição e condições de ativação/regeneração da amostra.

Embora muitos trabalhos tenham se preocupado em investigar os aspectos da comparação entre difusividades obtidas por diferentes técnicas experimentais (Jobic et al., 2005), este tema constitui, ainda, um desafio para os pesquisadores da área na busca por resultados confiáveis.

Kärger e Ruthven (1989) descreveram sobre a comparação entre as medidas de difusão obtidas por métodos macroscópicos e por NMR, mostrando dados da literatura referentes à difusividade em cristais de zeólita 4A, 5A, silicalita/ZSM-5 e NaX. De acordo com os autores, em geral, os métodos macroscópicos estão sujeitos a possíveis limitações que possa surgir de resistências externas à transferência de massa e influência de calor. Nesse sentido, eles destacam a importância de confirmar experimentalmente a ausência de tais efeitos, que pode ser feita mediante alguns testes, tais como: variação do tamanho dos cristais zeolíticos; verificação das curvas experimentais de acordo com o modelo de difusão; variação da natureza e vazão do gás de arraste.

Mais recentemente, Kärger (2003) publicou outro artigo sobre este tema, indicando a pertinência do mesmo, ainda na atualidade, como sugere o próprio título do trabalho: Medidas de difusão em zeólitas – Um desafio sem fim?

Neste contexto cita-se, também, o estudo realizado por Jobic (2000), utilizando a técnica QENS para medidas de difusividade de *n*-alcanos em ZSM-5. Os resultados obtidos foram comparados com valores obtidos pelos métodos de simulação molecular, permeação em membrana e ZLC e foi observado que, para os alcanos com até 6 átomos de carbono, os valores de difusividade, oriundos dos distintos métodos, são relativamente concordantes. No entanto, diferenças foram obtidas para os alcanos de cadeias maiores (de C<sub>8</sub> a C<sub>16</sub>).

Möller et al. (2009), no estudo sobre a determinação da difusividade de *n*-alcanos em zeólitas 5A e ZSM-5, utilizando o método gravimétrico, destacaram com um dos objetivos do trabalho a comparação dos resultados obtidos com os respectivos valores apresentados na literatura para os métodos de PFG NMR, ZLC e NSE (*Neutron Scattering*). Os autores observaram diferenças entre os resultados obtidos pelas diferentes técnicas, para ambos os materiais utilizados, sendo que para a zeólita ZSM-5 os métodos macroscópicos (ZLC, gravimétrico e permeação em membrana) apresentaram os valores mais baixos de difusividade.

Diante do exposto, observa-se a importância da determinação de valores confiáveis de difusividade em sólidos porosos.

Além das medidas experimentais, a simulação molecular vem ganhando destaque nesta área do conhecimento. Para o comportamento difusional em silicalita, por meio de simulação molecular, tem-se a investigação de Hussain e Titaloye (2005) para sistemas mono e multicomponentes; Szczygieł e Szyja (2005) determinaram a difusividade de moléculas isômeras do *n*-heptano em diferentes materiais zeolíticos; Song et al. (2007) utilizaram o método gravimétrico e de simulação molecular para investigar o comportamento difusional de hidrocarbonetos lineares e cíclicos; Krishna e van Baten (2007) apresentam o potencial da simulação molecular na separação de moléculas isômeras do *n*-hexano.

#### 2.6.2 Separação de moléculas isômeras

O crescente interesse pelas questões ambientais tem, de maneira geral, impulsionado a busca por soluções para a problemática que envolve a redução e controle da emissão de substâncias poluentes. Como por exemplo, no que se refere à indústria do refino do petróleo, e em especial ao uso de gasolina automotiva, tem-se a preocupação com a eficiência e qualidade da combustão.

No caso específico da gasolina, a qualidade da combustão é feita pelo parâmetro denominado *Research Octane Number* (RON). Em geral, o termo utilizado para expressar tal propriedade é o número de octanagem, sendo que altos índices de octanagem se refletem em melhores performances para os veículos, diminuindo, portanto, o impacto ambiental gerado pelas emissões dos produtos da reação de combustão.

O número de octanagem da gasolina, definindo como o índice de resistência à detonação de combustíveis, é determinado pela relação de equivalência à resistência de detonação de uma mistura percentual de isoctano (2,2,4-trimetilpentano) e *n*-heptano.

O composto ramificado 2,2,4-trimetilpentano queima-se muito suavemente (sem bater pino) em motores de combustão e é, portanto, usado como um dos padrões pelos quais a octanagem da gasolina é estabelecida. Por outro lado,

o *n*-heptano produz muita batida de pino quando é queimado em um motor de combustão interna. As misturas de 2,2,4-trimetilpentano e *n*-heptano são usadas como padrões para as octanagens entre 0 e 100. Dessa forma, uma gasolina de octanagem igual a 80 apresenta resistência de detonação equivalente a uma mistura de 80 % de isoctano e 20 % de *n*-heptano.

Neste contexto, e tendo como base estudos de adsorção envolvendo materiais porosos, tem-se a busca por um material com habilidade de adsorver seletivamente parafinas lineares em detrimento das parafinas ramificadas (Cavalcante e Ruthven, 1995; Jama et al., 1997; Jobic et al., 2000; Krishna, 2001; Dubreuil et al., 2008). Esta propriedade é particularmente explorada na produção de parafinas C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> altamente ramificadas e adicionadas à gasolina com fins de aumento do seu número de octanagem. Dentre as peneiras moleculares mais amplamente utilizadas, destacam-se as do tipo MFI (ZSM-5 e silicalita).

As parafinas lineares tornam-se indesejáveis na composição de gasolinas porque conferem um baixo valor de octanagem, como mostra a Tabela 2.2. Em contra partida, as parafinas ramificadas podem contribuir positivamente para o melhoramento da qualidade deste combustível em termos de número octano motor (RON).

Tabela 2.2 – Valores de RON para os isômeros do *n*-hexano.

<b>Parafina</b>	<b>RON</b>	<b>Diâmetro Crítico (nm)</b> (Cavalcante, 1993)
<i>n</i> -hexano	24,8	0,44
3-metilpentano	74,5	0,54
2,3-dimetilbutano	103,4	0,58
2,2-dimetilbutano	94	0,63

Como estas moléculas são isômeras (Figura 2.22), a completa separação entre elas se constitui em um importante desafio na indústria petroquímica. O valor do diâmetro crítico das parafinas pode ser apontado como um importante parâmetro na separação destes compostos, como mostra a Tabela 2.2.



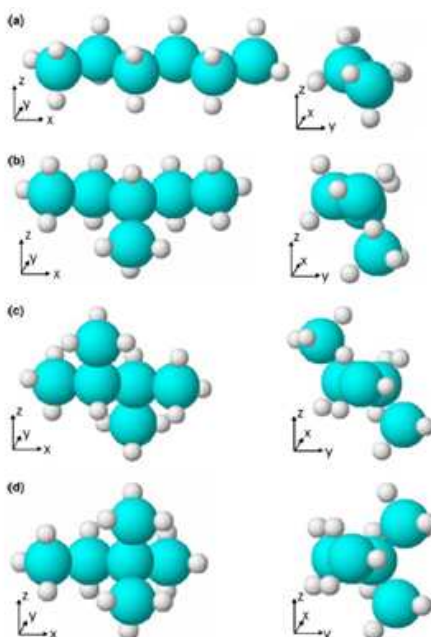


Figura 2.22 – Representação esquemática das parafinas: (a) *n*-hexano, (b) 3-metilpentano, (c) 2,3-dimetilbutano e (d) 2,2-dimetilbutano (Bárcia et al., 2005).

Dessa forma, a procura por materiais alternativos como adsorventes para a separação dos isômeros do *n*-hexano, bem como o desenvolvimento de um processo adsortivo para produzir gasolina automotiva com elevada octanagem, é atualmente de grande interesse industrial.

A literatura apresenta estudos de adsorção de hidrocarbonetos lineares e ramificados em materiais zeolíticos do tipo MFI (silicalita e ZSM-5). Mais recentemente, estudos apontam a zeólita beta como um material promissor capaz de separar os compostos isômeros do *n*-hexano.

Na seção seguinte, apresentam-se aspectos da literatura voltados para o estudo da difusão de hidrocarbonetos em zeólita do tipo MFI e BEA.

### 2.6.3 Difusão de hidrocarbonetos em silicalita

Devido às boas propriedades químicas, térmicas e mecânicas, os materiais zeolíticos do tipo MFI (ZSM-5 e silicalita) mostram-se bastante atrativos

para separação de moléculas com diferenças no comportamento de adsorção e difusão.

Soma-se a isso, o fato de que o diâmetro crítico de diversas moléculas de hidrocarbonetos, usadas como adsorbato, ser semelhante às dimensões dos canais destes adsorventes. Deste modo, estas zeólitas podem agir como peneiras moleculares pela restrição da difusão de certas moléculas através dos canais que a compõem. Para as reações catalíticas, tal propriedade pode influenciar na limitação difusional de reagentes e produtos envolvidos no meio reacional.

Muitos trabalhos de pesquisa têm sido dedicados ao estudo da difusão de hidrocarbonetos lineares em materiais zeolíticos do tipo MFI, ZSM-5 e silicalita, conforme os diferentes métodos experimentais de análise: permeação em membrana (Hayhurst e Paravar, 1988; Talu et al., 1998; Vroon et al., 1996); método ZLC (Hufton e Ruthven, 1993); método gravimétrico (Caro et al., 1993; Möller et al., 2009); PFG NMR e QENS (Jobic et al., 2006). De maneira geral, tais estudos indicam que o aumento do comprimento da molécula de *n*-alcano gera uma diminuição de difusividade intracristalina.

Os estudos de investigação da difusividade de parafinas lineares englobam, também, o efeito da razão Si/Al nas propriedades de adsorção, como é o caso do estudo realizado por Arik et al. (2003). Os autores avaliaram a influência da composição de diferentes zeólitas (razão Si/Al de 12 a 400), pelo método cromatográfico, e concluíram que a adsorção de *n*-alcanos em zeólita ZSM-5 é fortemente dependente da composição do material, sendo tal observação comprovada com a diminuição da constante de Henry e da entalpia de adsorção com o aumento da razão Si/Al.

Ferreira et al. (2008) também investigaram a influência da razão Si/Al nas propriedades de adsorção em zeólitas do tipo MFI e obtiveram que a adsorção dos isômeros do *n*-hexano pode sofrer influência da quantidade de alumínio presente na estrutura zeolítica.

Aspectos da morfologia dos cristais sobre a difusão foram, também, analisados mediante uma abordagem experimental envolvendo a difusão de *n*-hexano em zeólitas do tipo MFI (Wloch e Kornatowski, 2008). De acordo com os autores, a inclusão da morfologia dos cristais na modelagem da difusão pode ser considerada mais realística do que o modelo esférico clássico.

A difusão de parafinas ramificadas em silicalita e ZSM-5 também se destaca neste campo de estudo, sobretudo como o intuito de separar as moléculas lineares e ramificadas. Nesse sentido, destacam-se os estudos de separação dos isômeros do *n*-hexano e a busca pelo material poroso mais adequado.

A técnica da membrana tem sido extensivamente utilizada para o estudo de separação de isômeros do *n*-hexano, como pode ser visto no trabalho de Funke et al. (1996), que ao estudarem a separação de hidrocarbonetos (*n*-hexano, *n*-octano e isooctano) pelo método de permeação em membrana de silicalita, observaram que a permeação dos componentes puros não pode ser usada para prever a separação de misturas. No estudo monocomponente, obtiveram a seguinte tendência de permeação: *n*-hexano > isooctano > *n*-octano. No entanto, no caso de misturas binárias, obtiveram que o composto *n*-octano apresentou a mais rápida permeação em comparação aos outros compostos.

Gump et al. (1999) utilizaram, também, esta técnica para investigar a separação da mistura entre *n*-hexano e 2,2-dimetilbutano em membranas de ZSM-5. As seletividades das misturas reportadas foram 2 ordens de magnitude maior do que para os componentes puros. Os autores sugerem que tal comportamento é resultado da preferencial adsorção de *n*-hexano, em detrimento do DMB. Em outras palavras, os poros são seletivamente preenchidos com *n*-hexano que dificulta a permeação e transporte do 2,2-dimetilbutano. No entanto, este trabalho mostra que o fluxo de 2,2-dimetilbutano exibe um máximo com o aumento da pressão parcial.

Krishna e Paschek (2000) propuseram um estudo complementar visando a determinação das isotermas de adsorção dos componentes puros *n*-hexano e 2,2-dimetilbutano e da mistura destes compostos. Para tal, os autores utilizaram ferramentas de simulação molecular, o método de Monte Carlo. Os resultados mostraram que as moléculas de 2,2-dimetilbutano se adsorvem preferencialmente nas interseções formadas entre os canais retos e tortuosos da zeólita ZSM-5. Como o *n*-hexano apresenta uma maior eficiência de empacotamento dentro dos canais, à medida que a pressão aumenta o 2,2-dimetilbutano é substituído por *n*-hexano. Portanto, para os autores, a razão para o comportamento do fluxo de 2,2-DMB com a pressão seria um provável efeito entrópico configuracional. Este ponto vista é contrário ao que foi descrito por Gump et al. 1999, que considerou que o *n*-hexano bloqueava a passagem a permeação de 2,2-dimetilbutano pelos poros da zeólita.

Nesse sentido, cita-se o trabalho de Zhu et al. (2003), os quais estudaram o fenômeno da adsorção e difusão de *n*-hexano e os isômeros ramificados, 2-metilpentano e 3-metilpentano, em membrana de silicalita. De acordo com os autores, a grande diferença entre o comportamento da permeação entre *n*-hexano e 2-metilpentano é causada pela adsorção competitiva dos componentes individuais. A molécula de *n*-hexano tem uma maior afinidade pela silicalita e estas moléculas ocupam os canais da zeólita, prevenindo a permeação de 2-metilpentano.

A difusividade da molécula de 2,2-dimetilbutano em silicalita foi também estudada por Jolimaitre et al. (2001) pela técnica de cromatografia inversa. Os adsorbatos ramificados, isopentano e 3-metilpentano, foram também utilizados. A seguinte tendência da difusividade foi observada: isopentano > 3-metilpentano > 2,2-dimetilbutano, o que não está em boa concordância com dados já existentes na literatura para este tipo de sistema silicalita/hidrocarbonetos ramificados.

Dados de adsorção para o 2-metilpentano e 2,2-dimetilbutano foram também reportados por Bellat et al. (2005), que observaram uma inconsistência termodinâmica no comportamento do 2,2-dimetilbutano ao ser adsorvido em zeólita ZSM-5 à pressão constante. Os autores atribuem tal resultado à flexibilidade da estrutura da zeólita que induz modificações na geometria dos canais tornando-os mais acessíveis para a difusão de 2,2-dimetilbutano.

Neste contexto, tem-se também o estudo realizado por Ferreira et al. (2007), os quais avaliaram os parâmetros de equilíbrio e cinética de adsorção de alcanos isômeros do *n*-hexano. Para tal, foram obtidos dados de equilíbrio de adsorção com os componentes puros (*n*-hexano, 2-metilpentano, 2,3-dimetilbutano, 2,2-dimetilbutano) e com misturas binárias formadas pela combinação entre estes componentes. Com os experimentos monocomponentes, obtiveram que a seletividade de equilíbrio, entre *n*-hexano e os isômeros, foi de aproximadamente 2. Já os dados de cinética revelaram que a difusividade do *n*-C<sub>6</sub>, 2-MP e 2,3-DMB são da mesma ordem de magnitude, mas diminuem com o grau de ramificação. O comportamento difusional do 2,2-DMB mostrou-se diferente dos demais, com um valor de duas ordens de magnitude menor. No entanto, os estudos multicomponentes mostraram que o *n*-hexano se difunde a uma velocidade menor quando misturado com os isômeros e estes por sua vez passam a se propagar mais rápido quando misturados com *n*-hexano. Os estudos de Ferreira et al. (2007)

indicam, portanto, que as interações entre os componentes da mistura pode alterar o comportamento difusional dos adsorbatos.

Por outro lado, para Gener et al. (2002) a separação entre isômeros do *n*-hexano (incluindo compostos com uma ou mais ramificações) deve ser essencialmente induzida pelos efeitos cinéticos, mesmo que as considerações termodinâmicas sejam relevantes. E, acrescentam que, neste caso o fenômeno da adsorção pode está correlacionado com o impedimento exercido pelas moléculas de adsorbato e não à existência de sítios de preferenciais de adsorção.

Observa-se, portanto, a necessidade da elucidação de questões relacionadas à investigação do comportamento difusional de alcanos lineares e ramificados em materiais adsorventes.

#### 2.6.4 Difusão em Zeólita beta

Estudos de equilíbrio e cinética de adsorção em zeólita beta sugerem que este material pode ser utilizado para separar os isômeros do *n*-hexano. De acordo com Huddersman e Klimczyk (1996), a zeólita beta na forma catiônica constitui um eficiente adsorvente para tal finalidade.

Os resultados de Denayer et al. (1998) também confirmam o potencial deste material na separação de moléculas isômeras do *n*-hexano. Neste caso, os autores reportaram sobre a adsorção e separação de alcanos isômeros, de C<sub>5</sub> a C<sub>8</sub>, em uma série de adsorventes: ZSM-5, ZSM-22, zeólita Y, beta e mordenita com a utilização do método cromatográfico. Os resultados obtidos revelaram que as zeólitas ZSM-22 e beta podem ser usadas para separar moléculas lineares e ramificadas.

Em termos de separação dos isômeros do *n*-hexano com zeólita beta, têm-se os estudos descritos a seguir. Bárcia et al. (2005) utilizaram o método ZLC para determinar os parâmetros fundamentais de adsorção, equilíbrio e cinética, das moléculas de *n*-hexano, 3-metilpentano, 2,3-dimetilbutano e 2,2-dimetilbutano em *pellets* de zeólita beta. O adsorvente utilizado encontrava-se na forma ácida (HBEA) com razão Si/Al=150. Os dados mostraram que a afinidade da zeólita beta pelos isômeros do *n*-hexano segue a seqüência: *n*-C<sub>6</sub>>3-MP>2,3-DMB>2,2-DMB, observando assim que a quantidade adsorvida do *n*-C<sub>6</sub> e 3-MP é maior em relação à

massa adsorvida dos outros dois ramificados. Sobre as medidas cinéticas, foi obtido que, para o *n*-hexano e 3-metilpentano, a difusão nos macroporos é o mecanismo controlador do processo. Já para as moléculas 2,3-DMB e 2,2-DMB, destaca-se a difusão nos microporos.

Na ocasião de outros estudos, os autores Bárcia et al. (2006) e Bárcia et al. (2007) estudaram a separação dos isômeros do *n*-hexano, em *pellets* de zeólita beta, tendo utilizado como método experimental adsorção em leito fixo. Os resultados obtidos confirmaram a afinidade dos adsorbatos pelo adsorvente, conforme descrito acima, e apresentam boas perspectivas de aplicação da zeólita beta para a separação de isômeros do *n*-hexano.

Apesar da sua importância, há poucos dados experimentais publicados referentes à adsorção e difusão de alcanos em zeólita beta, especialmente na forma de cristais. Neste contexto, tem-se o trabalho de Lima et al. (2008) que estudaram a adsorção cinética de parafinas lineares em cristais de zeólita beta pelo método ZLC. Os resultados obtidos mostram baixos valores de difusividade, indicando a possível influência de resistências extracristalinas.

Outras aplicações para a zeólita beta também podem ser encontradas na literatura. Peiyuan e Tezel (2007), como por exemplo, mostraram que este material também pode ser aplicado para separação de gases: N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>.

## 2.7 Considerações sobre a revisão da literatura

De acordo com a revisão da literatura apresentada neste trabalho, sobre estudos de difusão em materiais zeolíticos, destacam-se os seguintes pontos:

- as limitações difusionais em materiais zeolíticos podem afetar ou, até mesmo, controlar os processos catalíticos e de separação por adsorção, o que justifica o crescente interesse da comunidade científica pela investigação do tema;
- a literatura apresenta uma grande quantidade de trabalhos publicados sobre medidas de difusão envolvendo diferentes medidas experimentais. No entanto, em relação à comparação entre os diferentes métodos, há um

grande número de sistemas nos quais a difusividade difere de ordens de magnitude;

- o mecanismo de separação de alcanos por adsorção em zeólitas do tipo MFI é bastante complexo, sendo necessário esclarecer questões sobre o assunto;
- em relação à zeólita beta, são encontrados poucos dados experimentais referentes à adsorção e difusão de alcanos, especialmente na forma de cristais;
- apesar da grande importância do estudo de separação dos isômeros do *n*-hexano, poucos trabalhos sobre o assunto são encontrados na literatura, indicando que o tema merece atenção por parte dos pesquisadores da área. Soma-se a isso a quase inexistência de estudos sobre o equilíbrio e cinética de adsorção para a mistura destes compostos.

---

---

## CAPÍTULO 3

# MATERIAIS E MÉTODOS

---

Neste capítulo é apresentada a descrição dos materiais adsorventes e adsorbatos utilizados no desenvolvimento do presente trabalho. Apresentam-se, também, as condições experimentais referentes à utilização do método *ZLC*, no que se refere ao aparato experimental e aquisição dos dados.

### **3.1 Microscopia de Eletrônica de Varredura (MEV)**

Os materiais zeolíticos utilizados neste trabalho foram caracterizados pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Esta parte do trabalho experimental foi realizada no Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Microscopia (LEVM) do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará.

A partir da interação de um fino feixe de elétrons, focalizado sobre a área a ser analisada, uma série de sinais são gerados, que por sua vez podem ser usados para caracterizar as propriedades microestruturais da amostra analisada. Portanto, com a utilização deste método obteve-se as micrografias dos adsorventes: silicalita e beta.

### **3.2 Descrição do aparato experimental (*ZLC*) e aspectos da implementação prática do método**

A montagem de um aparato experimental do sistema *ZLC* requer cuidados especiais para garantir a minimização de efeitos externos à transferência de massa. Na Figura 3.1 tem-se a representação esquemática do sistema utilizado



neste trabalho, que é formado por um cromatógrafo a gás, um banho termostático, sistema de reguladores de fluxo e de aquisição de dados.

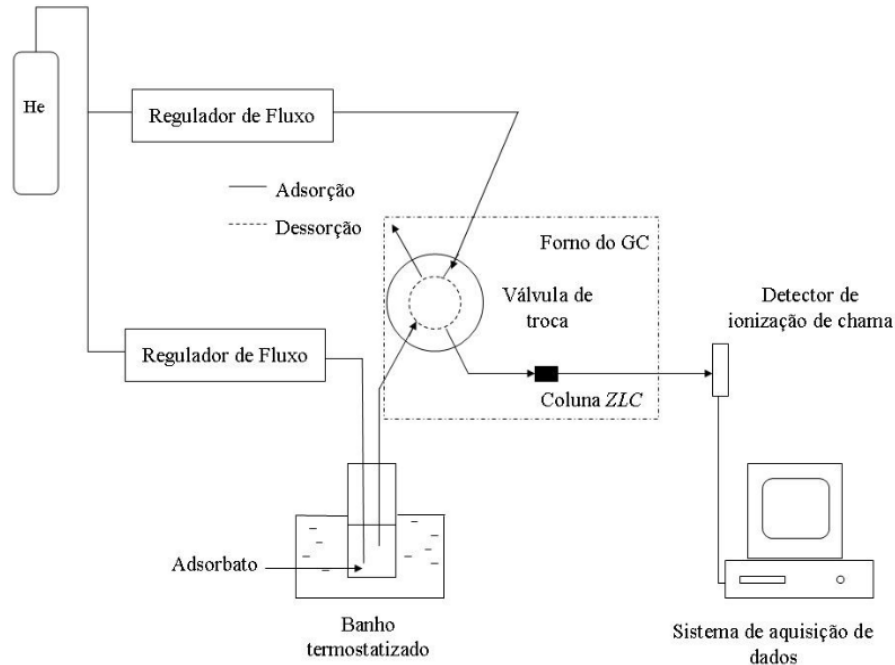


Figura 3.1 – Aparato experimental do sistema ZLC.

O aparato experimental é similar ao convencional cromatógrafo, exceto que a coluna empacotada foi substituída por uma união de 1/8", dentro da qual uma camada muito fina de cristais zeolíticos (1-2 mg) foi colocada entre dois discos sinterizados (Figura 3.2).



Figura 3.2 – Coluna ZLC (união de 1/8" com diâmetro interno de 3 mm).

O processo relacionado ao método ZLC envolve a realização de duas principais etapas: a saturação do adsorvente, por meio de uma corrente de gás inerte contendo o adsorbato, e, a posterior dessorção do material pela passagem de apenas gás inerte.

Portanto, nos experimentos, a amostra de adsorvente foi equilibrada com o adsorbato presente em uma corrente de gás inerte a uma pressão parcial conhecida, preferencialmente na região da Lei de Henry. Com essa finalidade, o

adsorbato, em fase líquida, foi posto em frasco borbulhador, dentro do qual o gás inerte passava e carregava as moléculas para saturar a coluna. Para manter a pressão parcial do adsorbato suficientemente baixa, o frasco borbulhador, por sua vez, foi imerso em um banho termostaticado controlado para baixas temperaturas. Após a saturação, a corrente de alimentação era trocada pela corrente contendo apenas o gás inerte, e a composição da corrente de saída era monitorada por um detector de ionização de chamas (FID – *flame ionization detector*). A curva de dessorção obtida foi utilizada para a determinação da difusividade, conforme mostrou-se no Capítulo 2 deste trabalho.

Como a quantidade de material zeolítico na coluna é mínima (1-2 mg), a adsorção externa, em tubos e válvulas, deve ser preferencialmente evitada. Assim, para eliminar o efeito do volume morto do sistema, o comprimento do tubo que fica localizado entre a válvula e o detector deve ser o menor possível. Optou-se, portanto, pela utilização de tubulações com diâmetro interno de 1,59 mm.

Para o adequado estudo de difusividade intracristalina, utilizando o método *ZLC*, as condições experimentais estabelecidas devem, sobretudo, garantir que o transporte intracristalino seja governado pela cinética do processo. Para tal, faz-se necessário o uso de altas vazões de gás inerte. No entanto, como se trata de um método cromatográfico, existem limitações com relação à vazão de gás que chega ao detector. Em geral, estes equipamentos são projetados para operar com vazões máximas permitidas de 40 a 50 mL/min.

Nesse sentido, Gunadi e Brandani (2006) apresentaram uma modificação no aparato experimental do sistema *ZLC* de forma a permitir a utilização de vazões elevadas. De forma simplificada, o sistema consiste em dividir a linha que sai da coluna em direção ao FID em duas correntes distintas, ou seja, uma parte da vazão de gás vai para o detector e a outra é lançada no ambiente. Seguindo esta metodologia, o sistema *ZLC*, deste trabalho, foi modificado para permitir o uso de vazões elevadas o suficiente para garantir que o sistema atingisse as condições controladas pela cinética do processo.

### 3.3 Aquisição dos dados

A análise dos dados requer que a curva de dessorção seja normalizada com relação à concentração inicial. A Figura 3.3 apresenta uma típica curva de resposta experimental obtida pelo uso do sistema cromatográfico ZLC.

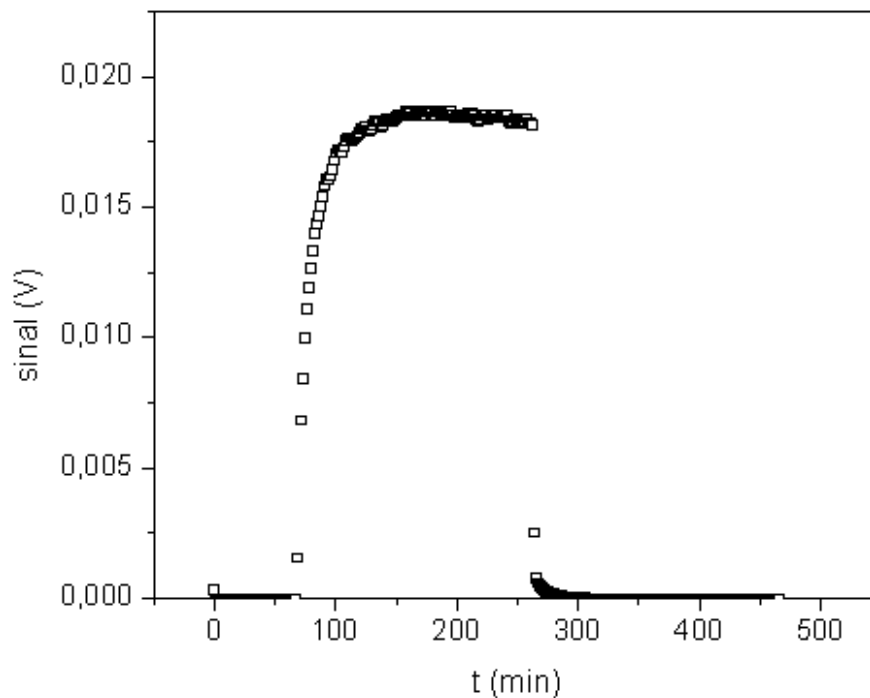


Figura 3.3 – Curva experimental mostrando a variação de sinal (V) com o tempo (min). Sistema: zeólita NaCaA/ *n*-hexano – T = 150 °C – F = 80 mL/min.

A determinação da linha de base, tanto no início como no final do experimento, é necessária para a normalização da curva. A resposta experimental obtida foi normalizada pelo uso da Equação 3.1:

$$\frac{c(t)}{c_0} = \frac{\sigma(t) - \sigma_\infty}{\sigma_0 - \sigma_\infty} \quad (3.1)$$

onde  $\sigma_0$  corresponde ao valor do sinal no instante  $t = 0$  (início da dessorção) e  $\sigma_\infty$  é o valor do sinal quando o processo de dessorção foi finalizado. A Figura 3.4 apresenta o exemplo de uma curva normalizada conforme a Equação 3.1.

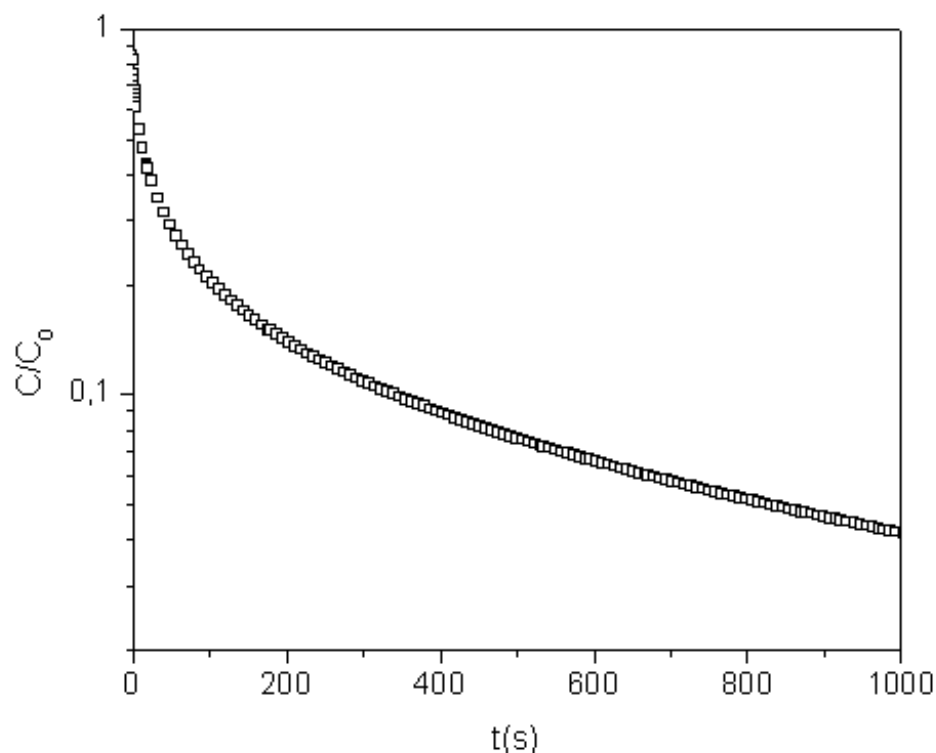


Figura 3.4 – Curva de dessorção normalizada.

A Figura 3.4 mostra o comportamento característico de uma curva de dessorção referente a um processo controlado pela difusão intracristalina. Estas curvas exibem, inicialmente, uma rápida diminuição da concentração correspondente à rápida purga do volume livre do sistema, seguido pelo lento decaimento exponencial da concentração com o tempo. Isso significa que a taxa de remoção do adsorbato para o interior da fase gás é lenta, indicando que a difusão microporosa pode ser considerada a resistência controladora do processo (Hufton e Ruthven, 1993).

É, portanto, de fundamental importância garantir que apenas a resistência intracristalina esteja sendo medida, isso porque a influência de efeitos externos pode levar à obtenção de resultados não confiáveis. Deste modo, um dos testes realizados consiste em conduzir experimentos sob as mesmas condições, no entanto fazendo uso de cristais com tamanhos diferentes e verificar a constância da difusividade. Entretanto, como nem sempre estão disponíveis cristais com tamanhos

distintos, outros métodos são utilizados para avaliar a influência de efeitos externos à transferência de massa, como a variação do tipo e da vazão de gás inerte.

De modo geral, o modelo do método *ZLC* assume que a transferência de massa no filme externo à partícula é rápida o suficiente para garantir que a concentração de adsorbato seja realmente baixa na superfície do cristal. Assim, para garantir que a transferência de massa seja controlada pelo fenômeno intracristalino, curvas de dessorção medidas sob as mesmas condições, mas com diferentes gases de purga, devem ser idênticas. Se a resistência no filme for significativa, poderá ser observada uma correlação direta entre a taxa de dessorção e a difusividade molecular dos gases utilizados.

### **3.4 Condições experimentais para as medidas de difusão realizadas com Silicalita**

Os estudos difusivos foram realizados no aparato experimental *ZLC*, conforme mostrado na Figura 3.1. Para a realização dos experimentos foi utilizado como adsorbente cristais de silicalita, a qual possui diâmetro de poros aproximadamente 5,5 Å. Esta amostra foi preparada no Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim, Alemanha (Schmidt et al., 2007). A amostra consiste de cristais com tamanho médio de 173x33x33 µm.

Antes da realização dos experimentos, para a determinação da difusividade, a zeólita foi regenerada através da passagem de uma corrente de gás inerte (He) a 150 °C.

Como adsorbatos, nesta etapa do trabalho, foram utilizados hidrocarbonetos parafínicos lineares (*n*-butano, *n*-hexano, *n*-octano e *n*-decano) com pureza superior a 99% em peso, fornecidos pela Sigma-Aldrich. Hélio e Argônio com pureza de 99,99% foram usados como gás inerte. A influência da vazão de purga (40 e 80 mL/min) na cinética de dessorção foi investigada, bem como o efeito do volume morto do sistema e do tipo de gás inerte.

Com o objetivo de investigar a influência da co-adsorção de CO<sub>2</sub> nas propriedades de difusão de parafinas lineares (*n*-C<sub>4</sub>, *n*-C<sub>6</sub>, *n*-C<sub>8</sub> e *n*-C<sub>10</sub>) em silicalita, uma série de experimentos foi realizada utilizando-se CO<sub>2</sub> como gás inerte.

### 3.5 Condições experimentais para as medidas de difusão realizadas com zeólita beta

A zeólita beta (CP814N) utilizada neste trabalho foi adquirida da ZEOLYST *Company* (EUA), possui uma razão Si/Al = 9 e está na forma amoniacal ( $\text{NH}_4^+\text{BEA}$ ). Antes da realização dos experimentos, a zeólita foi regenerada através da passagem de uma corrente de gás inerte (He) a 200 °C por um período de 12 h.

As corridas experimentais foram realizadas utilizando-se He como gás inerte em diferentes vazões (20 e 40 mL/min) nas temperaturas de 100, 150 e 200 °C. Os adsorbatos utilizados constituíram-se dos alcanos lineares, *n*-hexano (MERCK) e *n*-heptano (VETEC), e alcanos ramificados: 3-metilpentano (FLUKA), 2,3-dimetilbutano (FLUKA) e 2,2 - dimetilbutano (FLUKA). Para a realização das medidas experimentais, o adsorbato foi colocado em frasco borbulhador que, por sua vez, encontrava-se no interior de um banho termostatizado a – 20 °C. A pressão de vapor e a concentração dos adsorbatos, nesta temperatura, são mostradas na Tabela 3.1. Foram, também, realizados experimentos utilizando-se  $\text{N}_2$  como gás de arraste com o intuito de avaliar a resistência à transferência de massa devido ao filme externo à partícula.

Tabela 3.1 – Pressão de vapor e concentração dos adsorbatos utilizados.

Adsorbatos	Pressão de vapor a -20 °C (bar) <sup>a</sup>	Concentração a -20 °C (mol/L) <sup>b</sup>
<i>n</i> -hexano	0,0171	$8,24 \times 10^{-4}$
<i>n</i> -heptano	0,004	$1,94 \times 10^{-4}$
3-metilpentano	0,0241	$1,16 \times 10^{-3}$
2,3-dimetilbutano	0,0324	$1,56 \times 10^{-3}$
2,2-dimetilbutano	0,0485	$2,33 \times 10^{-3}$

<sup>a</sup> Perry e Green (1984); <sup>b</sup>  $C=P/RT$

---

## CAPÍTULO 4

# RESULTADOS

---

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos com o desenvolvimento do presente trabalho. Inicia-se com a caracterização textural dos adsorventes, na qual são apresentadas as micrografias obtidas. Segue-se, então, com os resultados de difusão de parafinas lineares em Silicalita, abordando, também, a influência da co-adsorção  $\text{CO}_2$  nas propriedades difusivas destas moléculas. Finaliza-se com a apresentação dos resultados sobre a determinação da difusividade de parafinas lineares e ramificadas em zeólita beta.

### 4.1 Caracterização textural dos materiais adsorventes por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias de varredura da silicalita, ampliadas 240 e 2500 vezes, são mostradas nas Figuras 4.1 e 4.2.

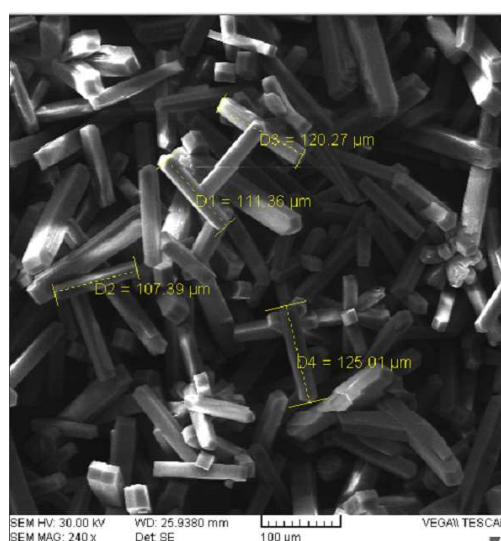


Figura 4.1 – Micrografia de varredura da zeólita silicalita com ampliação de 240 vezes.

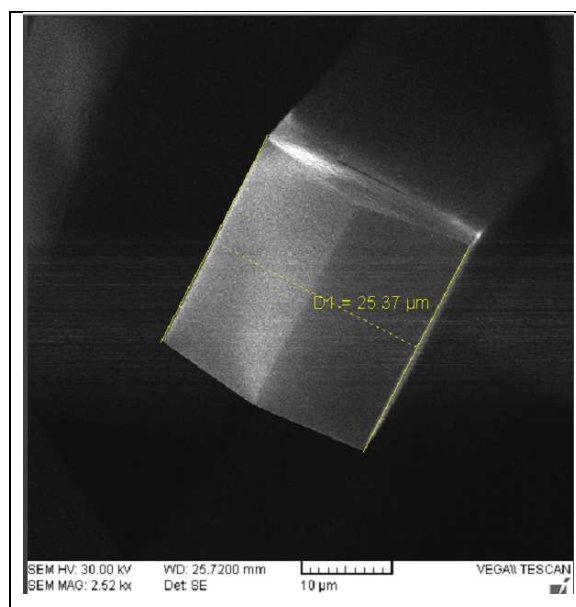


Figura 4.2 – Micrografia de varredura da zeólita silicalita com ampliação de 2500 vezes.

As imagens mostradas nas Figuras 4.1 e 4.2 indicam que a silicalita é formada por um aglomerado de cristais na forma de bastonete. O tamanho médio dos cristais observado confirma os valores apresentados por Schmidt et al.(2007), os quais sintetizaram este material.

A micrografia de varredura de zeólita beta ampliada de 1000 vezes é mostrada na Figura 4.3. Esta imagem indica que esta amostra consiste de aglomerados de cristais. Uma micrografia ampliada de 3000 vezes é apresentada na Figura 4.4 que confirma a tendência para a formação destes aglomerados. O raio médio dos aglomerados dos cristais obtidos foi de 2.5 μm.



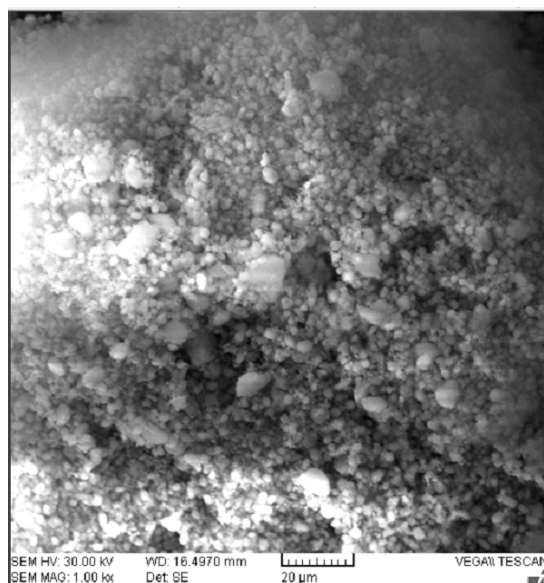


Figura 4.3 – Micrografia de varredura da zeólita beta com ampliação de 1000 vezes.

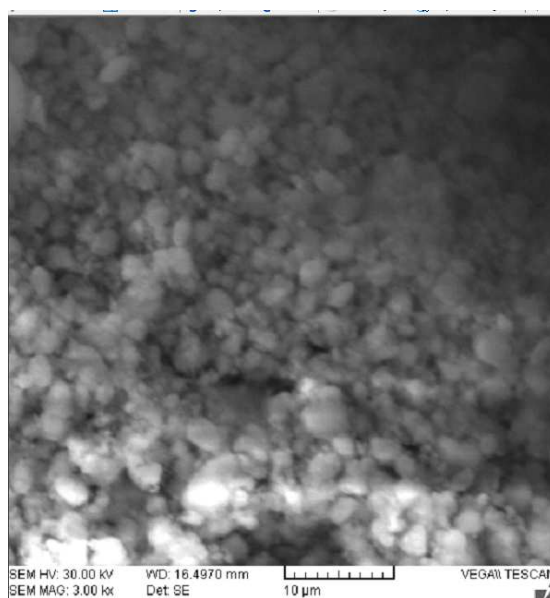


Figura 4.4 – Micrografia de varredura da zeólita beta com ampliação de 3000 vezes.

## 4.2 Medidas de difusão de parafinas lineares em silicalita

Para a determinação da difusividade de parafinas lineares ( $n\text{-C}_4$ ,  $n\text{-C}_6$ ,  $n\text{-C}_8$  e  $n\text{-C}_{10}$ ) em silicalita, optou-se por iniciar com a investigação da influência do

volume morto do sistema, de forma a confirmar as adequadas condições experimentais do aparato utilizado. Em seguida, fez experimentos com diferentes gases de purga para confirmar a ausência de efeitos externos à transferência de massa.

Em seguida, passou-se a realizar experimentos para obtenção da difusividade intracristalina. Para tal, as corridas experimentais com cada adsorbato foram realizadas em duas vazões distintas de gás de purga. Por último, os valores de difusividade obtidos neste trabalho foram comparados com dados da literatura que são representativos das diferentes técnicas experimentais.

#### 4.2.1 Influência do volume morto e do tipo de gás de purga

O método *ZLC* assume que a transferência de massa é rápida o suficiente para garantir que a concentração de adsorbato no interior da fase gasosa seja a mesma na superfície do cristal. Foi visto anteriormente que a validade desta condição pode ser verificada pelo uso de diferentes gases inertes (He e Ar, por exemplo), que possuem diferentes difusividades moleculares. De acordo com Eic e Ruthven (1988), se a transferência de massa é controlada pela difusão intracristalina, as curvas de dessorção, medidas sob condições similares, com diferentes gases de purga, devem ser idênticas.

Nestes termos, a ausência de resistência externa à transferência de massa foi confirmada pela comparação de duas curvas de dessorção para o *n*-decano, obtidas com hélio e argônio, como gases inertes (Figura 4.5). Pode ser observado que as curvas são independentes do tipo de gás.

Para investigar o efeito do volume morto do sistema, um teste branco foi realizado na ausência de amostra adsorvente. A curva de resposta é, também, mostrada na Figura 4.5. Nota-se que o valor de  $C/C_0$  cai para  $10^{-2}$  em aproximadamente 30 s. Para um experimento realizado com adsorbente, nas mesmas condições, são necessários 1000 s para a concentração atingir este mesmo valor ( $C/C_0 = 10^{-2}$ ).

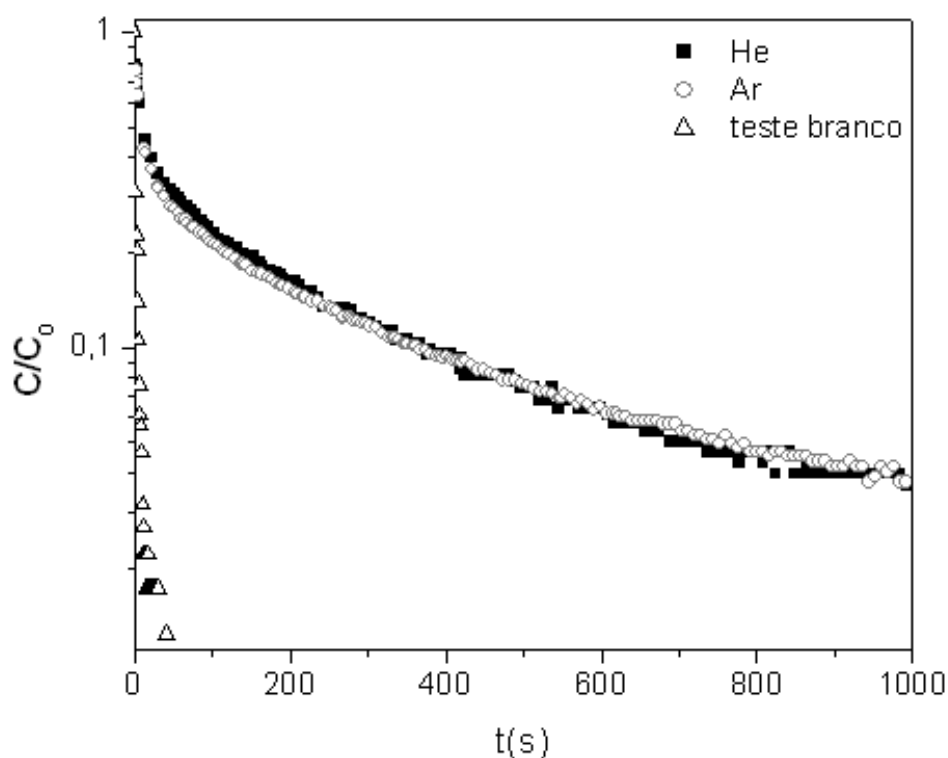


Figura 4.5 - Curvas de desorção experimentais para *n*-decano a 30 °C mostrando a comparação entre os experimentos realizados com helio e argônio como gás inerte e a curva do experimento branco.

#### 4.2.2 Influência da vazão de purga na cinética de desorção

A influência da vazão de purga na cinética de desorção de parafinas lineares (*n*-C<sub>4</sub>, *n*-C<sub>6</sub>, *n*-C<sub>8</sub> e *n*-C<sub>10</sub>) em silicalita foi avaliada pela realização de experimentos em duas vazões distintas ( $F = 40$  e  $80$  mL/min) de gás inerte (He).

A constante de tempo difusional ( $D/R^2$ ) foi obtida a partir da análise simultânea das duas curvas de desorção. No caso de controle cinético do processo, as duas curvas devem ser aproximadamente paralelas na região dos tempos longos, indicando que a difusividade intracristalina é independente da vazão de fluxo. As Figuras 4.6 a 4.9 mostram as curvas de desorção experimentais obtidas na temperatura de 30 °C.

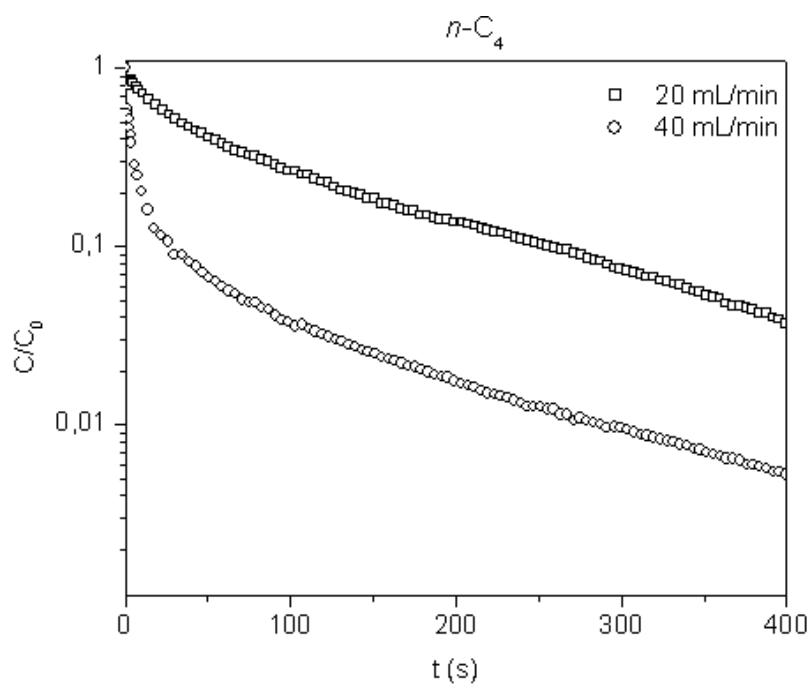


Figura 4.6 - Curvas de desorção de  $n\text{-C}_4$ , em silicalita, a  $30\text{ °C}$ , para diferentes vazões de purga ( $F = 40$  e  $80\text{ mL/min}$ ).

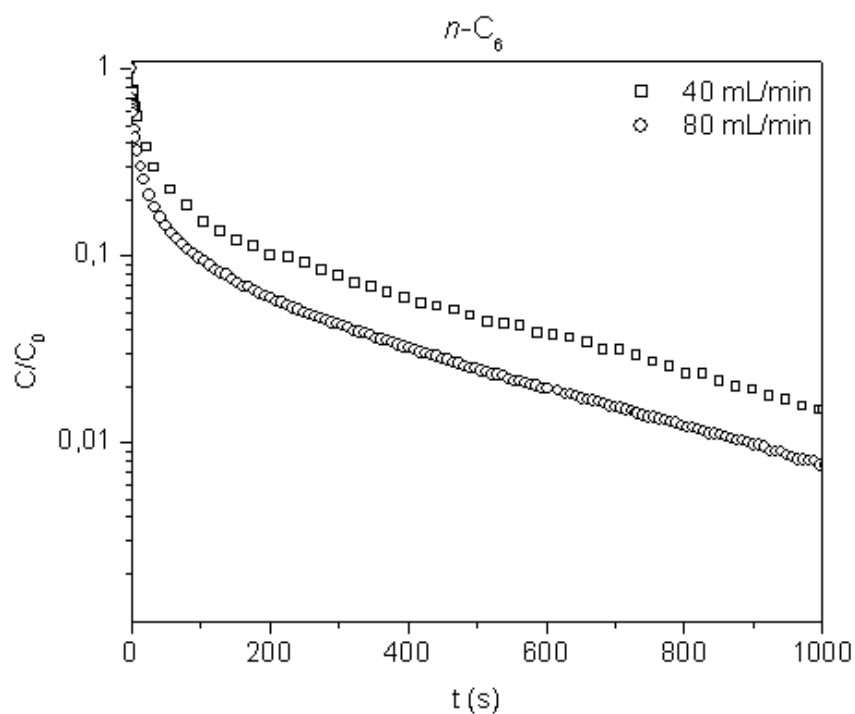


Figura 4.7 - Curvas de desorção de  $n\text{-C}_6$ , em silicalita, a  $30\text{ °C}$ , para diferentes vazões de purga ( $F = 40$  e  $80\text{ mL/min}$ ).

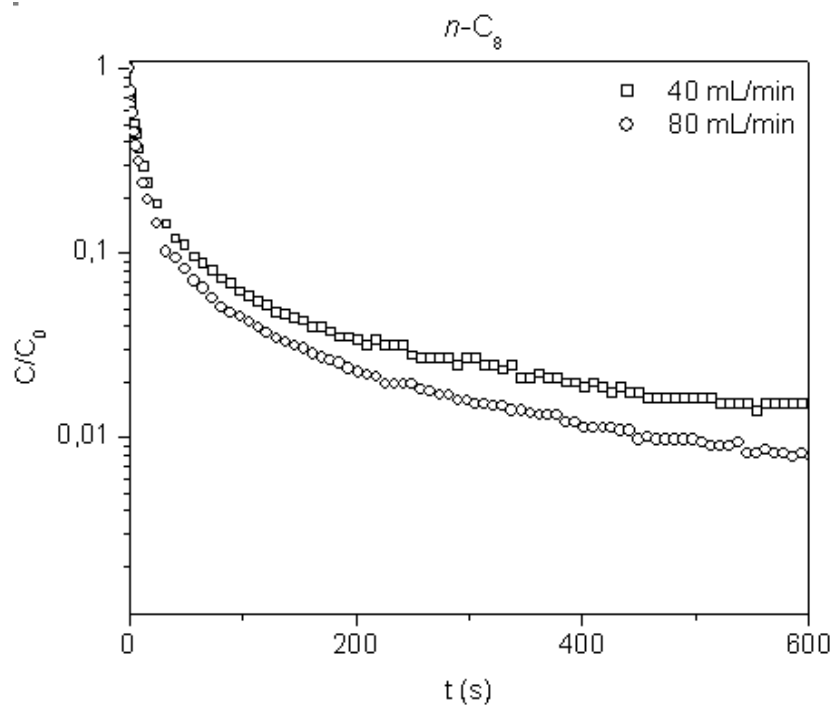


Figura 4.8 - Curvas de desorção de  $n\text{-C}_8$ , em silicalita, a  $30\text{ °C}$ , para diferentes vazões de purga ( $F = 40$  e  $80\text{ mL/min}$ ).

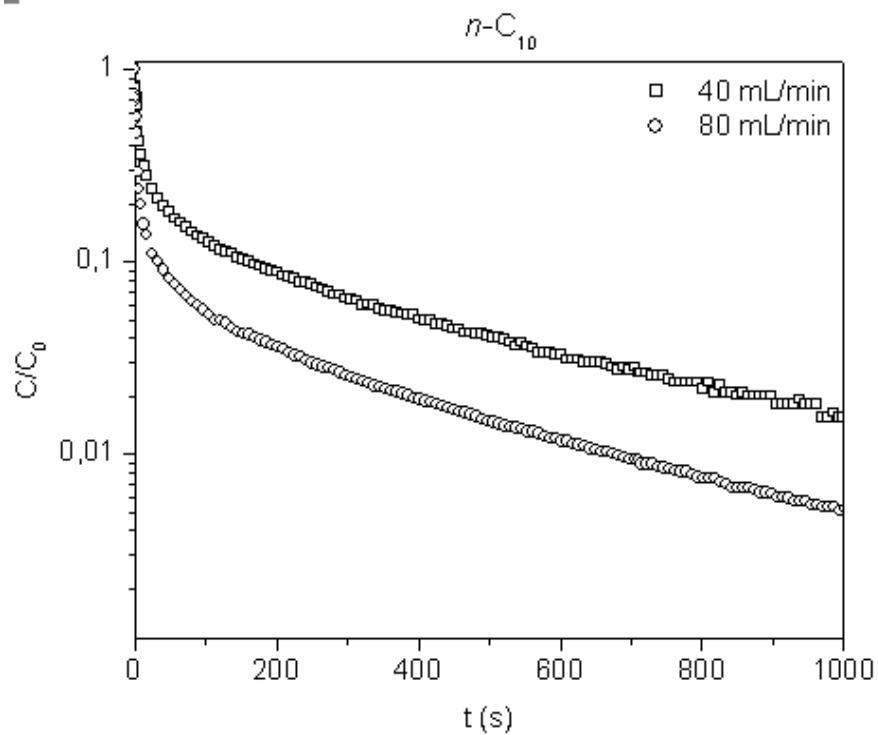


Figura 4.9 - Curvas de desorção de  $n\text{-C}_{10}$ , em silicalita, a  $30\text{ °C}$ , para diferentes vazões de purga ( $F = 40$  e  $80\text{ mL/min}$ ).

As curvas de dessorção, mostradas nas Figura 4.6, 4.7, 4.8 e 4.9 apresentam o comportamento esperado de uma curva cujo processo é controlado pela difusão intracristalina (exceto para o *n*-butano na vazão de 20 mL/min). Estas curvas exibem, inicialmente, uma rápida diminuição da concentração correspondente à rápida purga do volume livre do sistema, seguido pelo lento decaimento exponencial (região dos tempos longos). Isso significa que a taxa de remoção do adsorbato para o interior da fase gás é lenta, indicando que a difusão microporosa pode ser considerada a resistência controladora do processo.

A Tabela 4.1 apresenta o sumário dos resultados experimentais obtidos para todos os adsorbatos estudados. Os valores de difusividade apresentados foram obtidos pelo método de tempos longos. De acordo com o esperado, o valor da difusividade (*D*) é independente da vazão de gás inerte e o parâmetro *L* é proporcional à vazão, com mostrado na Equação 2.33.

Tabela 4.1 - Valores de difusividade (*D*) de uma série de parafinas lineares em Silicalita a 30 °C.

Adsorbato	F (mL/min)	L	KVs	D x 10 <sup>13</sup> (m <sup>2</sup> /s)
<i>n</i> -C <sub>4</sub>	20	5	34,81	16
	40	34	10,4	15,2
<i>n</i> -C <sub>6</sub>	40	14	70,8	5,6
	80	23	76,72	6,3
<i>n</i> -C <sub>8</sub>	40	67	26,31	3,1
	80	120	28,99	3,2
<i>n</i> -C <sub>10</sub>	40	109	31,64	1,6
	80	300	21,35	1,7

O valor do parâmetro *L* pode, também, ser utilizado para determinar se o processo de transferência de massa é controlado pelos efeitos de equilíbrio ou cinética. De acordo com Hufton e Ruthven (1993), o processo de transporte é controlado pelo equilíbrio se  $L < 1$ . Para  $L > 10$  o processo é controlado pela cinética do sistema.

Os valores obtidos do parâmetro  $L$ , mostrados na Tabela 3.1 (exceto para o  $n$ -butano na vazão de 20 mL/min), são maiores do que 10, indicando que o transporte das moléculas de adsorbato é governado pela cinética do processo. No caso do  $n$ -butano, o valor de  $L = 5$  indica que a taxa de dessorção pode ser controlada, também, pelos efeitos do equilíbrio. Além disso, o formato da curva de dessorção (Figura 4.6) do  $n$ -butano mostrou uma diminuição linear de  $\ln(C/C_0)$  com o tempo, o que também indica a influência do equilíbrio no processo de dessorção. Estudos anteriores reportados na literatura para  $n$ -butano em zeólita do tipo MFI (Hufton e Ruthven, 1993; Jiang e Eic, 2003), pelo método *ZLC*, mostraram valores de difusividade da ordem de  $10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s. Os autores, também, mencionam a possibilidade das medidas realizadas com  $n$ -butano em silicalita serem controladas pelos efeitos do equilíbrio.

Ainda sobre a dessorção de  $n$ -butano, a Tabela 4.1 mostra que o experimento realizado na vazão de 40 mL/min não apresentou o mesmo comportamento apresentado pela medida obtida a 20 mL/min, ou seja, neste caso tem-se que a dessorção é controlada pela cinética do processo. Com a obtenção destes resultados, buscou-se medir a difusividade  $n$ -butano em vazões mais elevadas. No entanto, devido limitações experimentais não foi possível realizar utilizar  $n$ -butano em vazões superiores a 40 mL/min.

Os valores das constantes de equilíbrio foram, também, calculados, e são expressos como o parâmetro  $KVs$ , como mostra a Tabela 4.1. Pode ser observado que a constante de equilíbrio é independente da vazão de fluxo, como deveria ser. No entanto, para o  $n$ -butano, tal constância não foi observada.

A Figura 4.10 apresenta a curva experimental de dessorção de  $n$ -decano a 30 °C plotada juntamente com a curva teórica calculada de acordo com a Equação 2.31. Os parâmetros  $D/R^2$  e  $L$  foram derivados das curvas experimentais, via método dos tempos longos, como mostrado na Tabela 4.1. Observa-se que as curvas experimentais são bem representadas pelo modelo Fickiano utilizado.

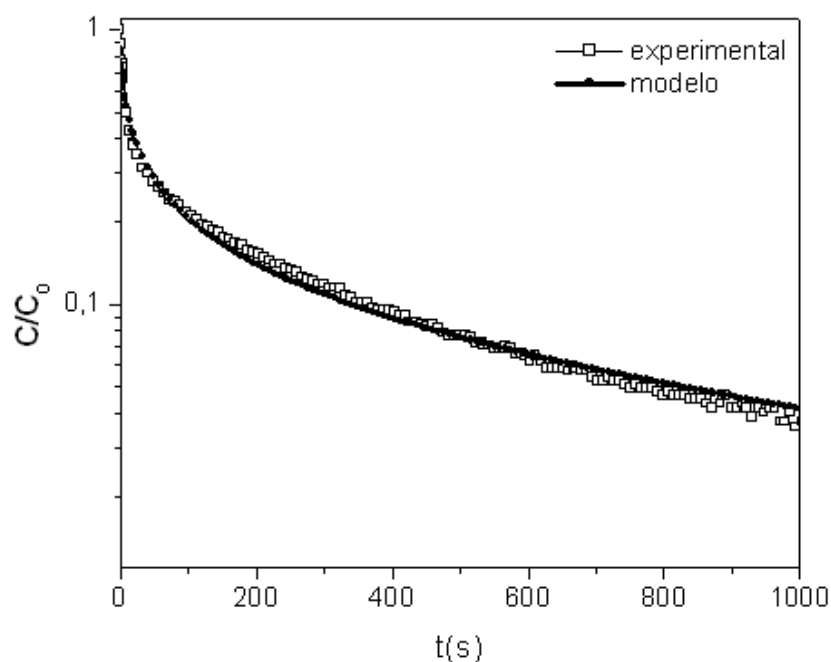


Figura 4.10 - Comparação entre a curva de dessorção experimental e teórica para  $n\text{-C}_{10}$  a 40 mL/min a 30 °C.

#### 4.2.3 Influência do número de átomos de carbono das parafinas ( $n\text{-C}_4 - n\text{-C}_{10}$ )

De acordo com a Tabela 4.1, observa-se que a difusividade, dos  $n$ -alcanos estudados, diminui com o aumento do número de átomos de carbono. Este é o comportamento típico da influência do tamanho da cadeia de hidrocarboneto, de parafinas lineares, na difusividade em sólidos porosos (Kärger e Ruthven, 1992). Isso porque, com o aumento do comprimento da molécula de  $n$ -alcano, as restrições configuracionais relativas à acomodação das moléculas no interior dos poros das zeólitas também aumenta. Tal fato gera uma diminuição de difusividade intracristalina com o aumento da cadeia de hidrocarboneto. No entanto, desvios desta conduta podem ser encontrados na literatura (Jobic et al., 2003).

A difusão intracristalina de  $n$ -alcanos em zeólitas do tipo MFI tem sido estudada por diferentes métodos, como mostra a Figura 4.11.



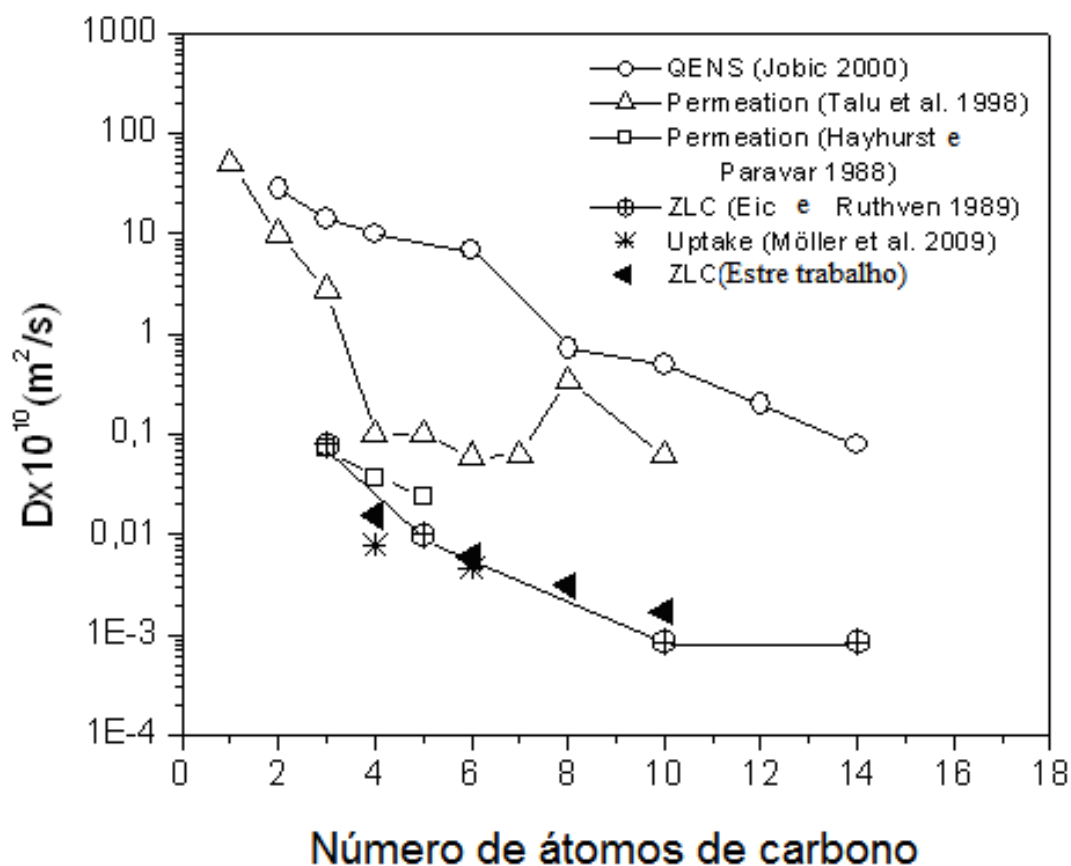


Figura 4.11 - Coeficientes de difusão de *n*-alcanos em zeólitas do tipo MFI a 30°C obtidas por diferentes métodos.

Os dados de difusividade do presente estudo mostraram-se consistentes com os resultados apresentados na literatura que, também, utilizou o método ZLC para a medição da difusividade dos adsorbatos  $C_3$ ,  $C_5$  e  $C_{10}$  (Eic e Ruthven, 1989). Boa concordância também é observada na comparação dos resultados deste trabalho com os que foram obtidos pelos métodos macroscópicos de determinação da difusividade: método gravimétrico (Möller et al., 2009) e permeação em membrana (Hayhurst e Paravar, 1988). Em relação ao trabalho de Talu et al. (1998), que também utilizaram a técnica de permeação em membrana, observa-se que os valores são, em geral, maiores do que os que foram apresentados neste trabalho, sendo que maiores discrepâncias foram obtidas para o *n*-octano. Para os outros adsorbatos observa-se a mesma tendência, ou seja, diminuição da difusividade com o aumento do tamanho da molécula de hidrocarboneto.

Dentre os métodos microscópicos de análise de difusividade, a Figura 4.11 apresenta dados obtidos pelo método QENS, que por sua vez, correspondem

aos mais elevados valores, dentre os que foram mostrados. No entanto, o mesmo comportamento de difusividade com o aumento do tamanho da molécula de adsorbato foi obtido.

Em geral, a comparação entre os diferentes métodos mostrados na Figura 4.8 confirmam a dificuldade de consistência dos valores ao se comparar a difusividade de transporte à difusividade intrínseca. Kärger e Ruthven (1989) sumarizam as possíveis explicações para diferenças entre valores de macro e micro difusão: presença de resistências extracristalinas à transferência de calor e de massa; efeito da não linearidade; diferenças na origem da amostra, bem como no pré-tratamento da mesma; condução de calor; barreira de superfície; diferenças na escala de tempo das medidas.

Para o caso apresentado na Figura 4.11, a discrepância dos resultados obtidos pelo método ZLC não pode ser atribuída à presença de resistências externas à transferência de massa, pois a predominância da difusão intracristalina foi investigada variando-se o tipo e a vazão de gás inerte.

A influência das diferenças na escala de tempo das medidas parece ser um fator relevante, no que diz respeito à comparação entre os métodos apresentados acima. Isso porque os métodos macroscópicos, em geral, apresentaram valores relativamente próximos, o que não foi observado para os dados de QENS.

Em geral, as diferenças de difusividade, obtida por distintas técnicas, consiste em um dos principais temas de investigação no vasto campo de estudo sobre difusão em materiais zeolíticos.

### **4.3 Medidas de difusão de parafinas lineares em silicalita na presença de CO<sub>2</sub>**

As Figuras 4.12 a 4.15 mostram a influência da vazão de purga na cinética de dessorção das parafinas investigadas (*n*-C<sub>4</sub>, *n*-C<sub>6</sub>, *n*-C<sub>8</sub> e *n*-C<sub>10</sub>), tendo sido utilizado CO<sub>2</sub> como gás inerte a 30 °C. As vazões utilizadas foram 20 e 40 mL/min.

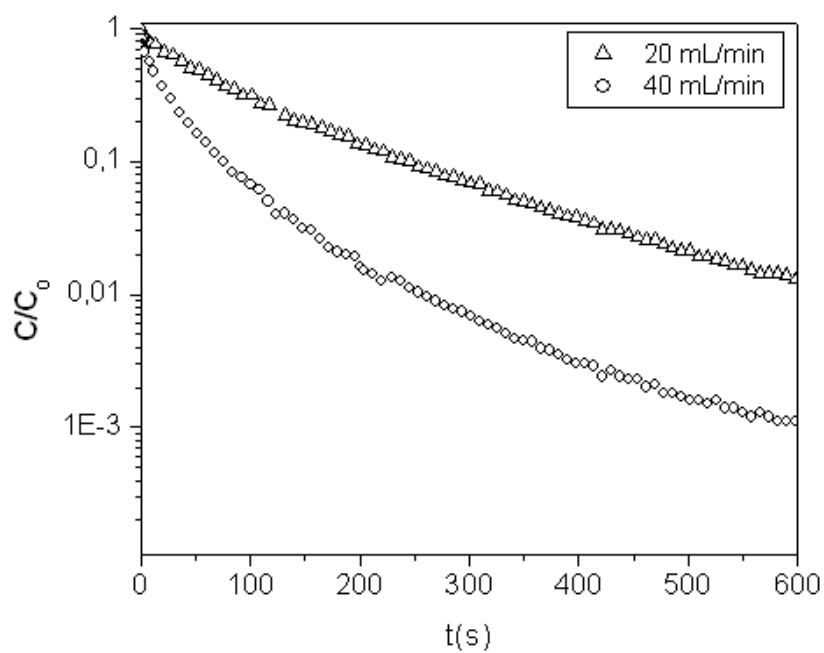


Figura 4.12 – Influência da vazão de purga na taxa de desorção: *n*-butano a 30 °C na presença de CO<sub>2</sub>.

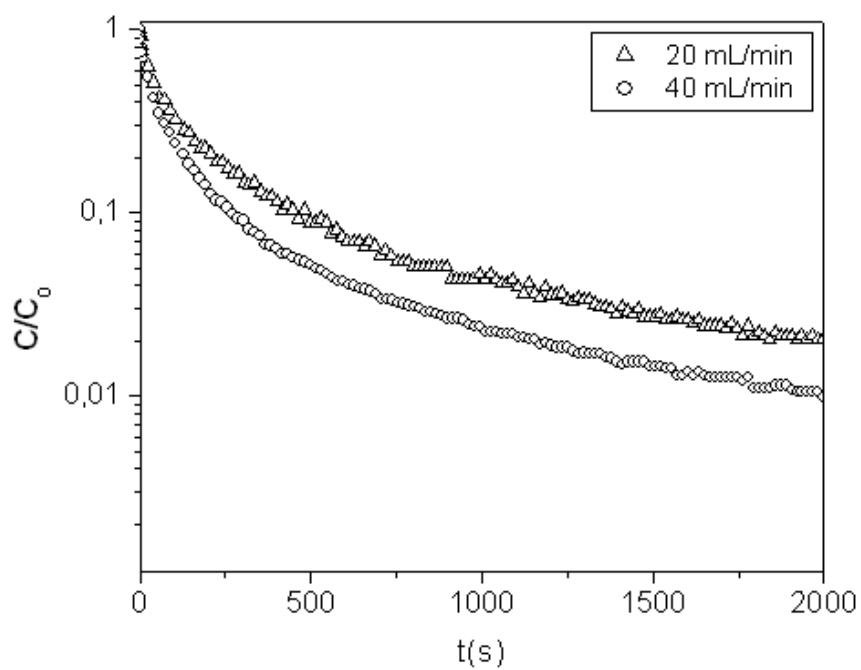


Figura 4.13– Influência da vazão de purga na taxa de desorção: *n*-hexano a 30 °C na presença de CO<sub>2</sub>.

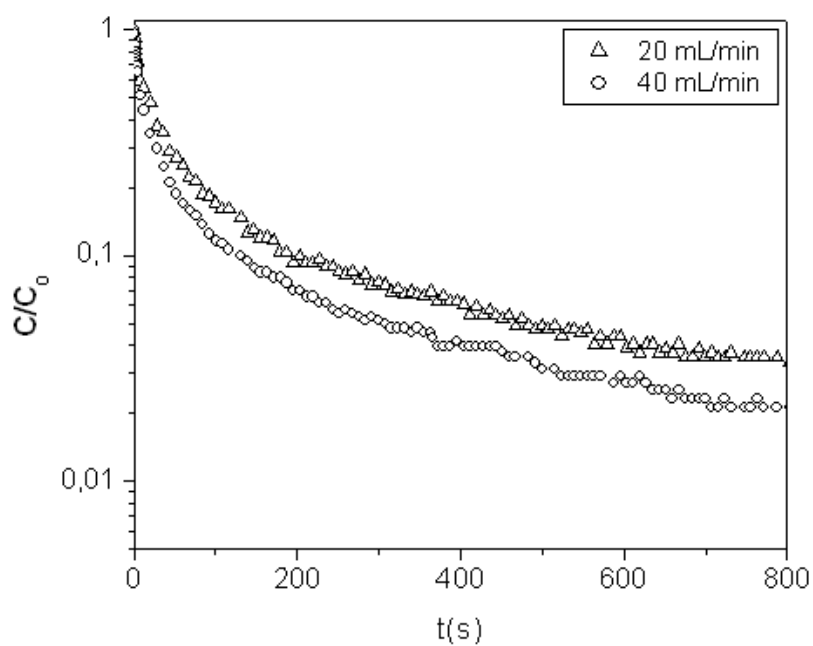


Figura 4.14 – Influência da vazão de purga na taxa de dessorção: *n*-octano a 30 °C na presença de CO<sub>2</sub>.

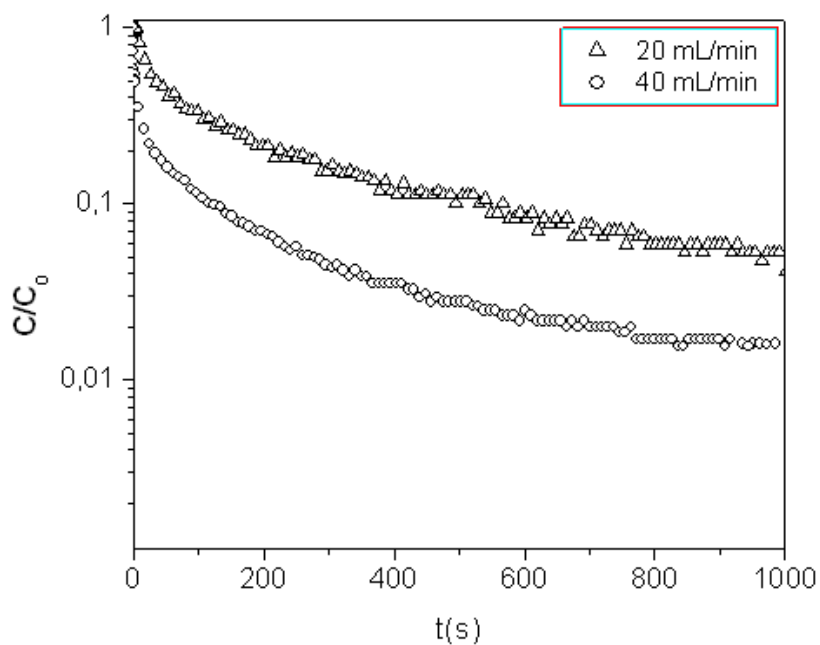


Figura 4.15 – Influência da vazão de purga na taxa de dessorção: *n*-decano a 30 °C na presença de CO<sub>2</sub>.

As curvas obtidas revelam que quão maiores as vazões, mais rápidas são as taxas de dessorção das parafinas. No entanto, estas curvas são paralelas

indicando que a difusividade intracristalina é independente da vazão de purga, como no caso mostrado anteriormente quando He e Ar foram utilizados como gás inerte.

A curva para o  $n\text{-C}_4$ , na Figura 4.12, mostra que a diminuição inicial de  $C/C_0$  parece ser linear com o tempo. Este comportamento sugere uma rápida taxa de difusão deste sistema. De acordo com Hufton e Ruthven (1993), se o transporte intracristalino é rápido comparado à taxa de remoção do adsorbato pelo gás de purga, o processo de dessorção pode ser influenciado pelos efeitos do equilíbrio.

O mesmo modelo matemático foi usado para a avaliação do coeficiente de difusão das curvas de resposta mostradas na Figura 4.9. Os parâmetros obtidos são listados na Tabela 4.2 .

Tabela 4.2 – Valores de difusividades em Silicalita de  $n\text{-C}_4$ ,  $n\text{-C}_6$ ,  $n\text{-C}_8$  e  $n\text{-C}_{10}$  na presença de  $\text{CO}_2$ .

<b>Sistema</b>	<b><math>D \times 10^{13}</math> (<math>\text{m}^2/\text{s}</math>)</b>
$n\text{-C}_4/\text{CO}_2$	16,3
$n\text{-C}_6/\text{CO}_2$	5,1
$n\text{-C}_8/\text{CO}_2$	4,5
$n\text{-C}_{10}/\text{CO}_2$	4,5

Os valores apresentados na Tabela 4.2 foram usados para calcular as curvas de dessorção teóricas, como mostram as Figuras 4.16 e 4.17 para os sistemas  $n\text{-C}_8/\text{CO}_2$  e  $n\text{-C}_{10}/\text{CO}_2$ .

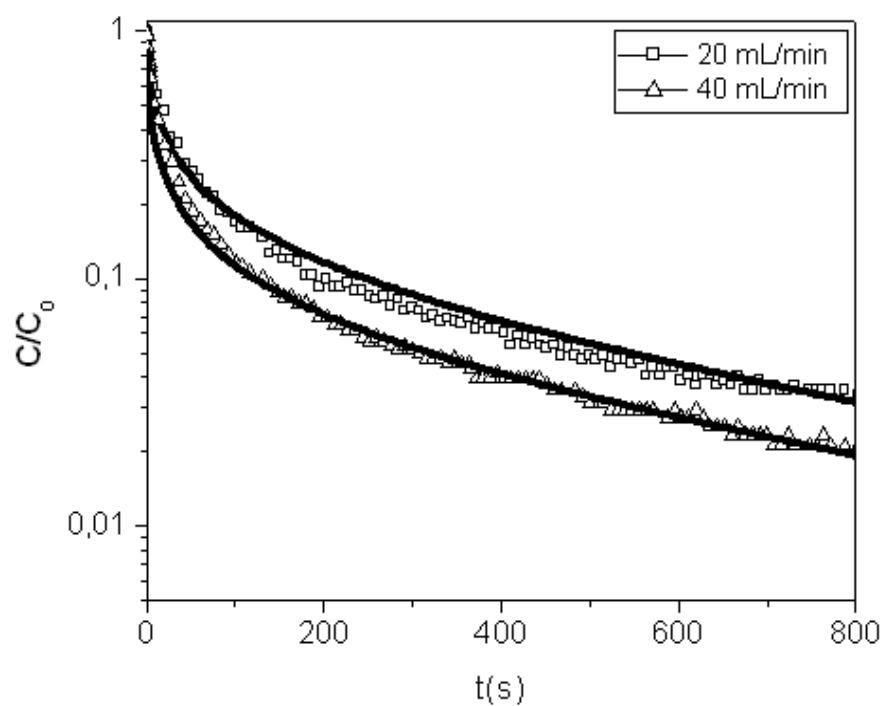


Figura 4.16 – Curvas experimentais e teóricas dos sistemas (a)  $n\text{-C}_8/\text{CO}_2$  e (b)  $n\text{-C}_{10}/\text{CO}_2$ .

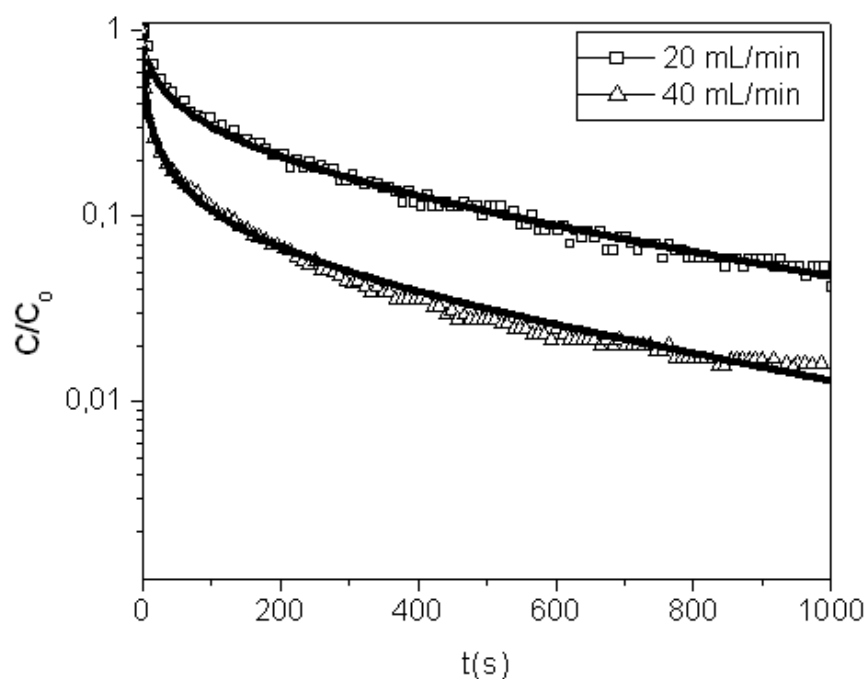


Figura 4.17 – Curvas experimentais e teóricas dos sistemas (a)  $n\text{-C}_8/\text{CO}_2$  e (b)  $n\text{-C}_{10}/\text{CO}_2$ .

De acordo com a Tabela 4.2, os valores idênticos de difusividades foram obtidos para os sistemas  $n\text{-C}_8/\text{CO}_2$  e  $n\text{-C}_{10}/\text{CO}_2$ . Por outro lado, estes valores

são mais elevados do que os que foram calculados para os respectivos sistemas semelhantes utilizando He como gás inerte. A completa comparação entre os dados de difusividade oriundos de experimentos realizados com He e CO<sub>2</sub> é mostrada na Figura 4.18. Como pode ser observado, o coeficiente de difusão dos alcanos mais leves (*n*-C<sub>4</sub> e *n*-C<sub>6</sub>) parece não ser influenciados pela presença de CO<sub>2</sub>.

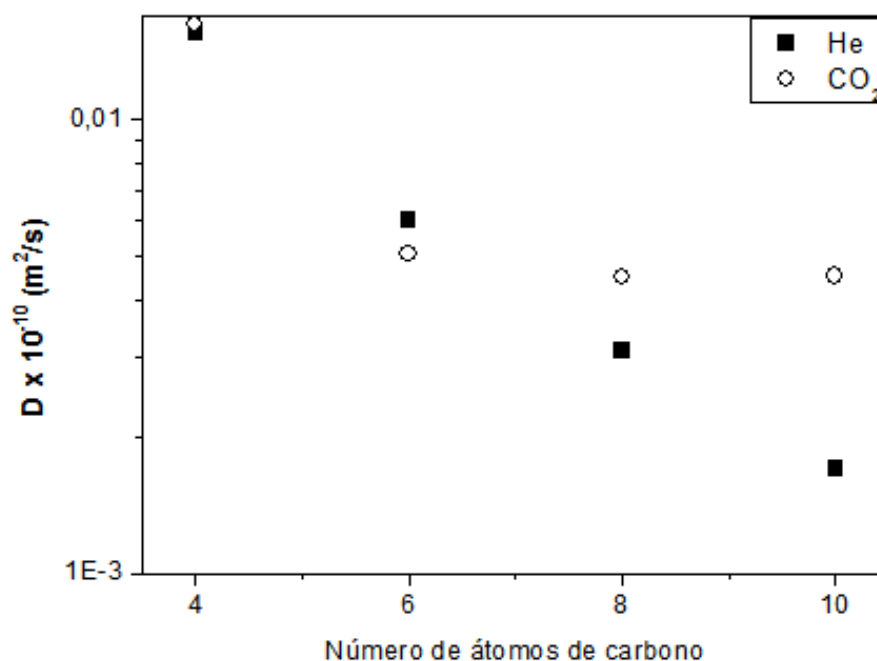


Figura 4.18 – Comparação entre os coeficientes de difusão para *n*-alcanos desorvidos com He e CO<sub>2</sub> em Silicalita.

#### 4.3.1 Aspectos da competição entre as parafinas lineares e as moléculas de CO<sub>2</sub>

O resultado mostrado na Figura 4.18 indica uma provável competição entre as parafinas lineares, de cadeias longas, e as moléculas de CO<sub>2</sub> pelos sítios de adsorção da Silicalita.

Em termos da interação existente entre as moléculas de CO<sub>2</sub> e a estrutura da Silicalita, destaca-se o fato de que a silicalita é um material hidrofóbico, não apresentando cátions de compensação em sua estrutura. Por outro lado, a molécula de CO<sub>2</sub> apresenta um quadrupolo elétrico, o que indica que o campo elétrico gerado é não nulo, podendo haver interações eletrostáticas do CO<sub>2</sub> com moléculas vizinhas.

Estudos revelam que o CO<sub>2</sub> é mais fortemente adsorvido em ZSM-5 do que em silicalita. Wirawan e Creaser (2006) realizaram medidas de adsorção de CO<sub>2</sub> em silicalita, NaZSM-5 e BaZSM-5. Os resultados obtidos pelos autores sugerem que há uma forte interação entre o CO<sub>2</sub> e os cátions Ba e Na. Cita-se, também, o trabalho de Brandani et al. (2003a) que indicam que o campo elétrico intracristalino das zeólitas, ricas em alumínio, pode interagir com as moléculas de CO<sub>2</sub>. De acordo com os autores, a energia de adsorção para o CO<sub>2</sub> nas zeólitas que possuem cátion são maiores do que em Silicalita.

Nestes termos, a fraca interação entre CO<sub>2</sub>/silicalita não seria suficiente para explicar a diferença de difusividade entre as moléculas de hidrocarbonetos apresentadas na Figura 4.18. De acordo com a literatura sobre estudos de difusão de hidrocarbonetos em silicalita, tal comportamento pode ser explicado em termos de competição das moléculas pelos diferentes canais da zeólita.

Conforme descrito anteriormente, dois tipos de sítios de adsorção podem ser identificados na estrutura da silicalita (Figura 2.9). Segundo Chempath et al. (2004) as parafinas lineares com até 5 átomos de carbono apresentam preferência pelos canais tortuosos da silicalita. Por outro lado, as moléculas que possuem mais de 6 átomos de carbono preferem os canais retos.

Recentes simulações realizadas por Yue and Yang (2006) demonstraram que as moléculas de CO<sub>2</sub> também preferem os canais retos da silicalita. Tal fato seria indicativo de que as moléculas de CO<sub>2</sub> não competiriam com as parafinas de cadeias curtas, como foi mostrado para o *n*-butano e *n*-hexano, já que estas preferem se localizarem em diferentes sítios dentro da estrutura da silicalita.

No entanto, as cadeias longas de hidrocarboneto podem competir pelos canais retos com as moléculas de CO<sub>2</sub> e por isso estas parafinas tenderão, provavelmente, a se difundir mais rápido através do cristal quando na presença de CO<sub>2</sub> do que na presença de He (que não compete pelos sítios de adsorção).

Uma representação esquemática para a provável localização das parafinas (de cadeias curtas e longas) e CO<sub>2</sub> em silicalita é mostrada na Figura 4.19.



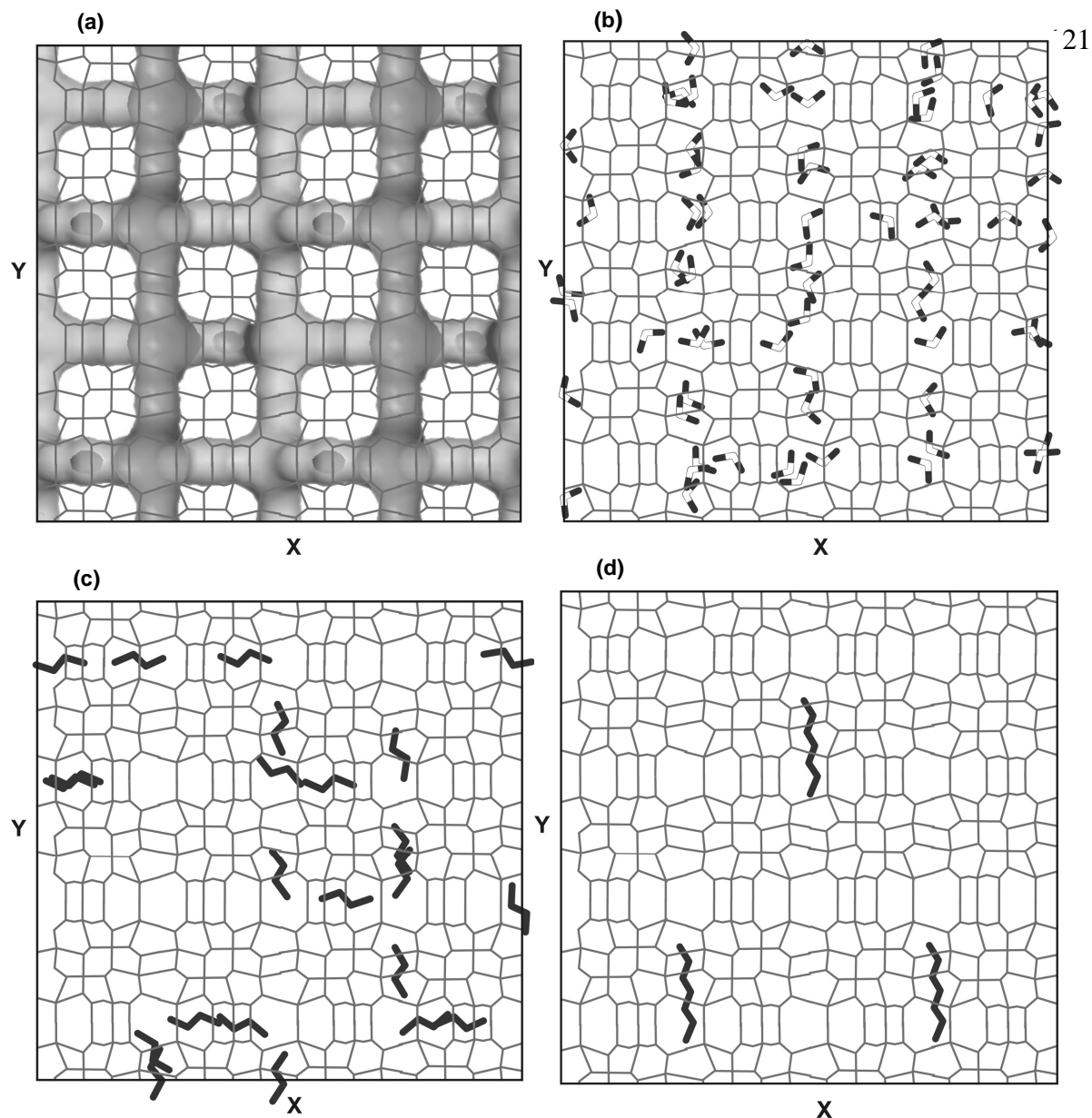


Figura 4.19 – Representação esquemática para a provável localização das parafinas (de cadeias curtas e longas) e  $\text{CO}_2$  em silicalita.

Na Figura 4.19 (a) tem-se a estrutura da zeólita MFI apresentando os canais retos, que são perpendiculares ao eixo x, e os canais tortuosos, que por sua vez são paralelos ao eixo x.

A Figura 4.19 (b) apresenta a posição da molécula de  $\text{CO}_2$  na estrutura MFI, mostrando a predominantemente pelos canais retos.

As Figuras 4.19 (c) e (d) correspondem à posição das moléculas de  $n\text{-C}_4$  e  $n\text{-C}_7$ , respectivamente. Observa-se que o  $n\text{-C}_4$  apresenta preferência pelos canais tortuosos, ao passo que o  $n\text{-C}_7$  está predominantemente nos canais retos.

#### 4.4 Medidas de difusão de parafinas lineares e ramificadas em zeólita beta

Para os estudos de difusão de parafinas lineares e ramificadas em zeólita beta iniciou-se, também, com a realização de testes quanto à influência do tipo de gás de purga. Em seguida apresenta-se a influência da vazão de purga na cinética de dessorção dos adsorbatos utilizados. O trabalho segue com o estudo da influência da temperatura e do diâmetro crítico das parafinas.

##### 4.4.1 Influência do tipo de gás de purga

Inicialmente, foram obtidas curvas de dessorção para o 2,3-dimetilbutano na temperatura de 200 °C, como mostra a Figura 4.20. Nestes experimentos, He e N<sub>2</sub> foram utilizados como gases de purga. Os gráficos revelam que a taxa de dessorção não varia com o tipo de gás de purga, indicando que a resistência à transferência de massa no filme externo a partícula pode ser desprezada.

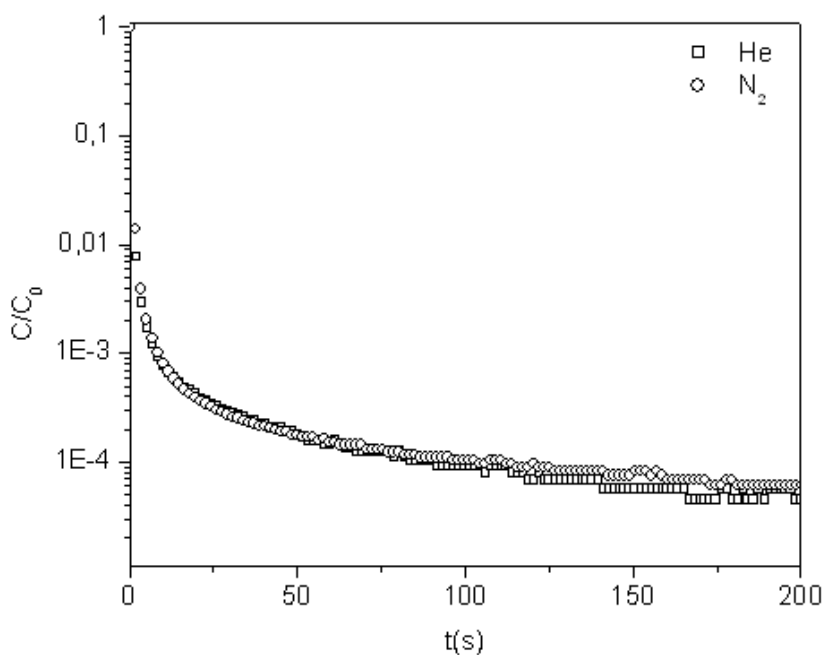


Figura 4.20 – Curva de dessorção para o 2,3-dimetilbutano em cristais de zeólita beta utilizando-se diferentes gases de purga (He e N<sub>2</sub>) na temperatura de 200 °C.

#### 4.4.2 Influência da vazão de purga na cinética de dessorção

Uma vez constatada a predominância do fenômeno difusivo intracristalino, pela variação do tipo de gás inerte, foram realizados testes para verificar a influência da vazão de purga na cinética de dessorção, em cristais de zeólita beta.

As curvas obtidas nas vazões de purga de 20 e 40 mL/min, nas temperaturas de 100, 150 e 200 °C, são mostradas nas Figuras 4.21, 4.22 e 4.23, respectivamente. Conforme já descrito anteriormente, a influência da vazão de purga, nestes estudos, se faz necessário para verificar se a difusividade intracristalina é independente da vazão de fluxo, sendo esta uma condição a ser obedecida pelos sistemas que são governados pela cinética do processo. Portanto, neste caso, as duas curvas de dessorção devem ser aproximadamente paralelas na região dos tempos longos.

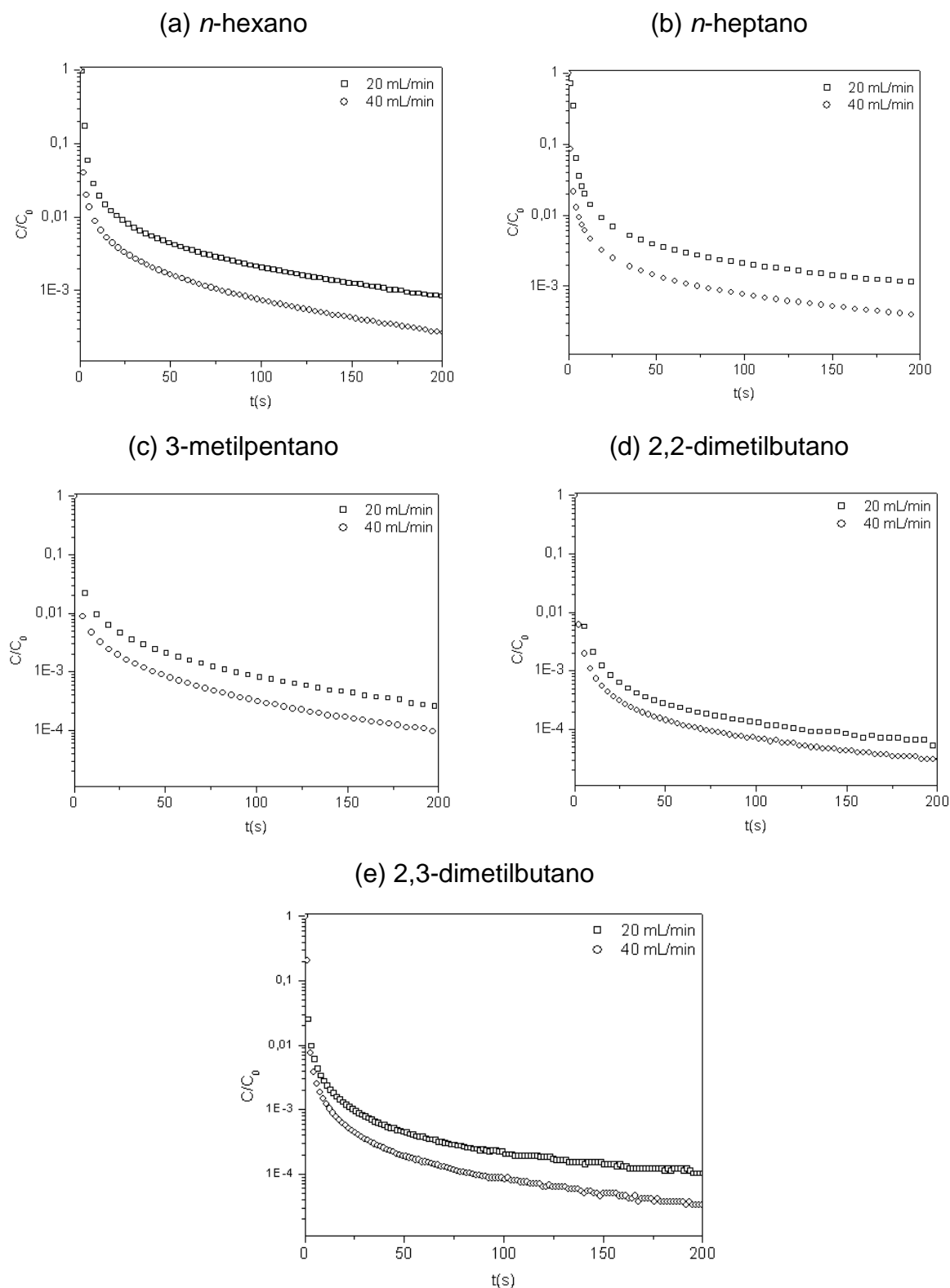


Figura 4.21 – Curvas de desorção obtidas nas vazões de purga de 20 e 40 mL/min na temperatura de 100 °C. Adsorbatos: (a) *n*-hexano, (b) *n*-heptano, (c) 3-metilpentano, (d) 2,2-dimetilbutano e (e) 2,3-dimetilbutano.

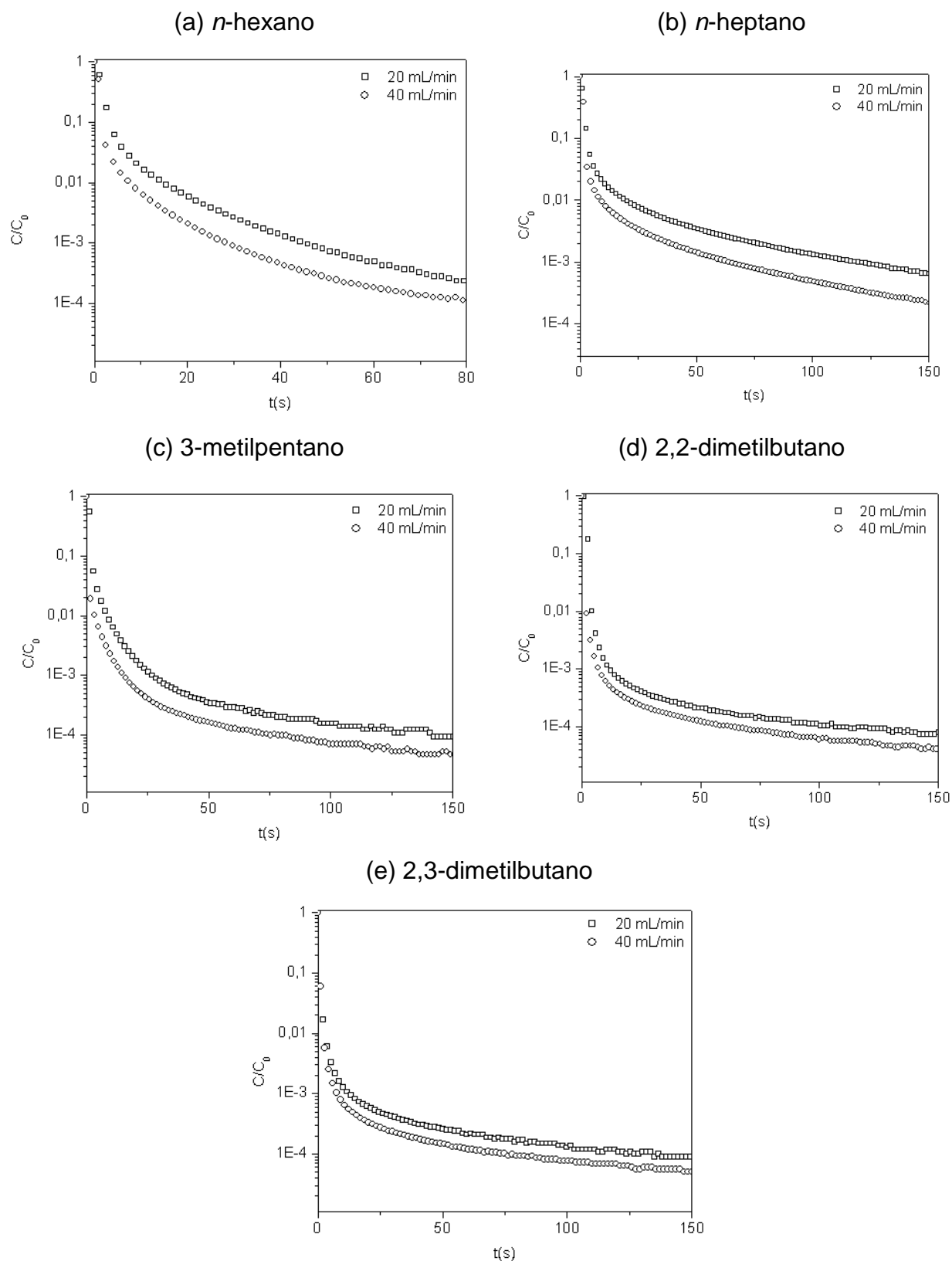


Figura 4.22 – Curvas de dessorção obtidas nas vazões de purga de 20 e 40 mL/min na temperatura de 150 °C. Adsorbatos: (a) *n*-hexano, (b) *n*-heptano, (c) 3-metilpentano, (d) 2,2-dimetilbutano e (e) 2,3-dimetilbutano.

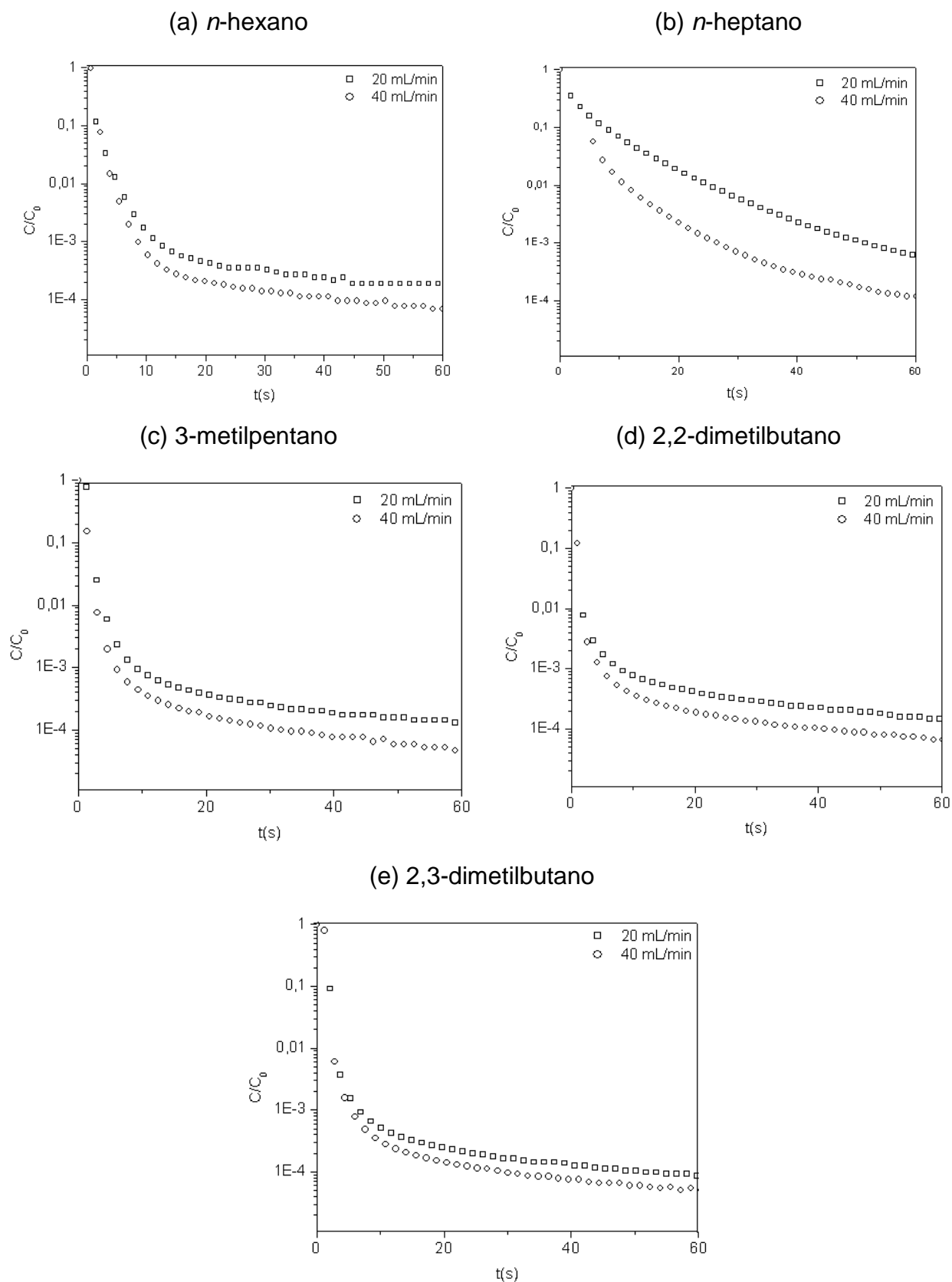


Figura 4.23 – Curvas de dessorção obtidas nas vazões de purga de 20 e 40 mL/min na temperatura de 200 °C. Adsorbatos: (a) *n*-hexano, (b) *n*-heptano, (c) 3-metilpentano, (d) 2,2-dimetilbutano e (e) 2,3-dimetilbutano.

Como mostrado nas Figuras 4.21, 4.22 e 4.23, a cinética da difusão através dos cristais de zeólita beta é mais rápida com a elevação das vazões de purga, confirmando, portanto, o comportamento esperado. Sobre as curvas de dessorção, observa-se que, na parte inicial da curva há uma rápida diminuição de concentração, seguida pelo decaimento exponencial da concentração com o tempo. A diminuição de concentração nos primeiros instantes da dessorção deve ocorrer devido a purga livre do sistema (tubulações e válvulas). No entanto, se o volume morto do sistema, é o menor possível, e a curva apresenta uma tão pronunciada diminuição de concentração no início da dessorção, dois distintos fatores podem apontados como responsáveis por este comportamento: a obtenção da linha base e a elevada concentração de adsorbato, na corrente gasosa.

Em relação à concentração de adsorbato, para os sistemas investigados, a pressão parcial destes na corrente gasosa variou entre 0,02 a 0,04 bar, como mostrado na Tabela 3.1. Embora não se tenha dados de equilíbrio para a adsorção em zeólita Beta, para confirmar a linearidade do sistema (Lei de Henry), os valores aqui apresentados estão com os dados de equilíbrio de zeólita Beta apresentados por Bárcial et al. (2005).

Nestes termos, identifica-se a possibilidade da obtenção da linha de base ter contribuído para o comportamento das curvas apresentadas.

#### 4.4.3 Determinação da difusividade intracristalina

As difusividades foram estimadas utilizando-se a análise dos tempos longos. Para cada temperatura, o valor de  $D/R^2$  corresponde ao valor médio obtido das corridas experimentais nas duas vazões utilizadas. A Tabela 4.3 apresenta os valores obtidos de  $D/R^2$ .

Tabela 4.3 – Valores de  $D/R^2$  ( $s^{-1}$ ) para os isômeros do *n*-hexano em cristais de zeólita beta nas temperaturas de 100, 150 e 200 °C.

Adsorbato	T (°C)	$D/R^2$ ( $s^{-1}$ )
<i>n</i> -C <sub>6</sub>	100	$1,04 \times 10^{-3}$
	150	$4,4 \times 10^{-3}$
	200	$15,0 \times 10^{-3}$
<i>n</i> -C <sub>7</sub>	100	$0,63 \times 10^{-3}$
	150	$1,5 \times 10^{-3}$
	200	$7,9 \times 10^{-3}$
3-MP	100	$1,2 \times 10^{-3}$
	150	$2,1 \times 10^{-3}$
	200	$3,0 \times 10^{-3}$
2,3-DMB	100	$0,79 \times 10^{-3}$
	150	$1,0 \times 10^{-3}$
	200	$2,5 \times 10^{-3}$
2,2-DMB	100	$4,9 \times 10^{-4}$
	150	$9,0 \times 10^{-4}$
	200	$12,2 \times 10^{-4}$

Observa-se, a partir da Tabela 4.3, que os valores das difusividades aumentam com a temperatura para todos os hidrocarbonetos. No que se refere à difusão das parafinas lineares, *n*-hexano e *n*-heptano, os resultados mostram que os valores de  $D/R^2$  para o *n*-hexano são mais elevados do que os referidos valores para



o *n*-heptano, em todas as temperaturas testadas. Estes resultados confirmam, portanto, que em geral, os valores de difusividade diminuem com o aumento da cadeia carbônica.

Para o cálculo da difusividade, a partir dos valores de  $D/R^2$ , faz-se necessário a utilização do valor referente ao raio da partícula do material adsorvente utilizado. No caso do presente estudo, conforme apresentado no Capítulo 4, a técnica de MEV foi aplicada com intuito de obter informações sobre a morfologia e as dimensões dos cristais de zeólita beta. No entanto, as micrografias obtidas indicaram a formação de grãos, para este tipo de material, que consistem em agregados de partículas. Como tais partículas são muito pequenas, não foi possível determinar a dimensão exata das mesmas.

Para determinar a difusividade, a partir dos valores da constante de tempo difusional (Tabela 4.3), tomaram-se como referência os valores de raio dos cristais de zeólita beta apresentados por Lima et al. (2008). Tais autores utilizaram a mesma amostra usada no presente trabalho (zeólita beta CP 814N – Zeolyst Company) e realizaram as seguintes análises para caracterização do material: Difração de Raios X; Microscopia Eletrônica de Alta Resolução (HRTEM - high-resolution transmission electron microscopy) e Difração de laser (Mastersize Malvern Microplus MAF 5001).

De maneira geral, a caracterização da amostra indicou que a zeólita beta estudada é formada por grãos, que são constituídos de partículas, sendo estas por sua vez, formadas de cristalitos. Pela técnica de Difração de Raios X, os autores obtiveram que o diâmetro médio dos cristalitos de zeólita beta foi de 14 nm. Segundo a análise de HRTEM, as micrografias mostraram que as partículas possuem diâmetro entre 100 nm e 200 nm. Por último, pela técnica de Difração de laser, obtiveram informação sobre a distribuição do diâmetro dos grãos de zeólita beta, que foi de aproximadamente 5000 nm.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 4.3 para a constante de tempo difusional ( $D/R^2$ ), e considerando-se os raios das partículas de zeólita beta conforme dados de Lima et al. (2008), apresentam-se os valores obtidos de difusividade na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Valores de difusividade (dados da literatura) para as parafinas lineares e ramificadas em zeólita beta.

Adsorbato	T (°C)	D ( $10^{-16}$ cm <sup>2</sup> /s) R= 7 nm	D ( $10^{-13}$ cm <sup>2</sup> /s) R= 100 nm	D ( $10^{-11}$ cm <sup>2</sup> /s) R= 2500 nm
<i>n</i> -C <sub>6</sub>	100	5,10	1,04	6,50
	150	21,60	4,40	27,5
	200	73,50	15,0	93,8
<i>n</i> -C <sub>7</sub>	100	3,90	0,63	3,94
	150	7,35	1,50	9,38
	200	38,70	7,90	49,4
3-MP	100	5,88	1,20	7,5
	150	10,30	2,10	13,1
	200	14,70	3,0	18,8
2,3-DMB	100	3,87	0,79	4,94
	150	4,90	1,0	6,25
	200	12,30	2,50	15,6
2,2-DMB	100	2,40	0,49	3,06
	150	4,41	0,90	5,63
	200	5,98	1,22	7,63

Os valores de difusividade foram comparados com dados da literatura para silicalita e zeólita beta (*pellets* e *cristais*), como mostra a Tabela 4.5. Dados de difusão de hidrocarbonetos em cristais de zeólita beta são praticamente inexistentes na literatura. A grande maioria das publicações, envolvendo a separação dos isômeros do *n*-hexano, está fundamentada na utilização de silicalita como adsorvente.

Tabela 4.5 – Valores de difusividade para as parafinas lineares e ramificadas em zeólita beta.

Adsorbato	T (°C)	D (cm <sup>2</sup> /s) (literatura)	
<i>n</i> -C <sub>6</sub>	100	7,63 x 10 <sup>-9</sup> (b)	
	135	2,21 x 10 <sup>-10</sup> (b)	
<i>n</i> -C <sub>7</sub>	200	5,61 x 10 <sup>-11</sup> (c)	
3-MP	100	1,30 x 10 <sup>-9</sup> (b)	
	135	4,71 x 10 <sup>-9</sup> (b)	
2,3-DMB	150	4,5 x 10 <sup>-10</sup> (a)	2,12 x 10 <sup>-10</sup> (b)
	200	2,5 x 10 <sup>-9</sup> (a)	1,5 x 10 <sup>-9</sup> (b)
2,2-DMB	150	9 x 10 <sup>-12</sup> (a)	

<sup>a</sup> Silicalita, Cavalcante e Ruthven (1995)

<sup>b</sup> Silicalita, Zhu et al. (2001)

<sup>c</sup> Cristais de zeólita beta, Lima et al. (2008).

Como pode ser observado na Tabela 4.5, em geral, os dados de difusividade são inferiores aos que são apresentados na literatura. Como cristais são muito pequenos, provavelmente, o processo é caracterizado pela influência de difusão extracristalina, sendo, portanto, a difusão dentro dos cristais muito rápida.

Os valores de  $D/R^2$  (s<sup>-1</sup>) e L obtidos das curvas experimentais foram utilizados para a obtenção das curvas teóricas, de acordo com a Equação 2.10 que representa a equação da solução geral para a dessorção. As Figuras 4.24 a 4.28 mostram as curvas experimentais plotadas juntamente com as curvas teóricas. De maneira geral, os valores de difusividade foram ajustados.

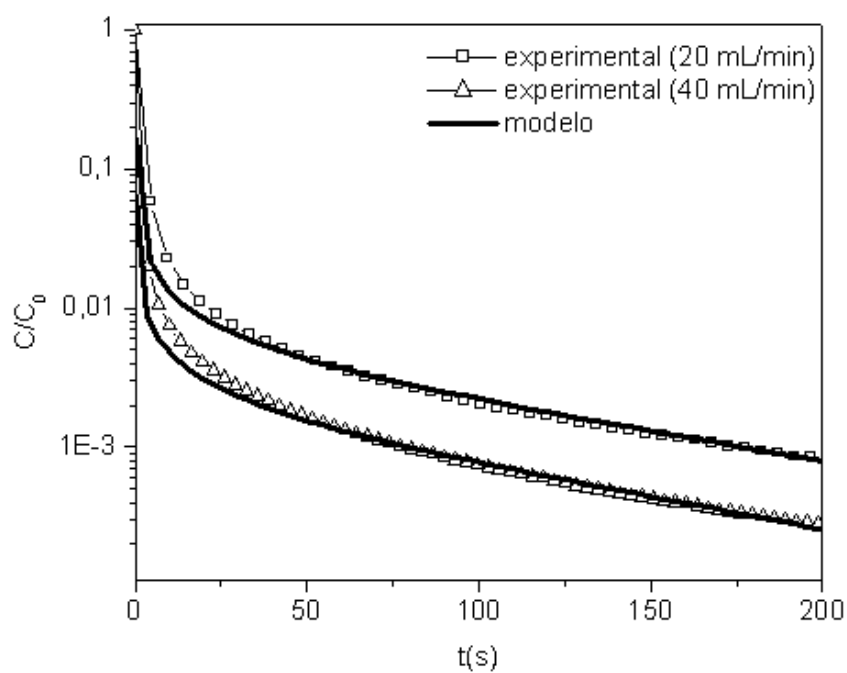


Figura 4.24 – Curvas de dessorção experimentais e teóricas obtidas a diferentes vazões. Sistema: *n*-hexano –  $T = 100\text{ °C}$ .

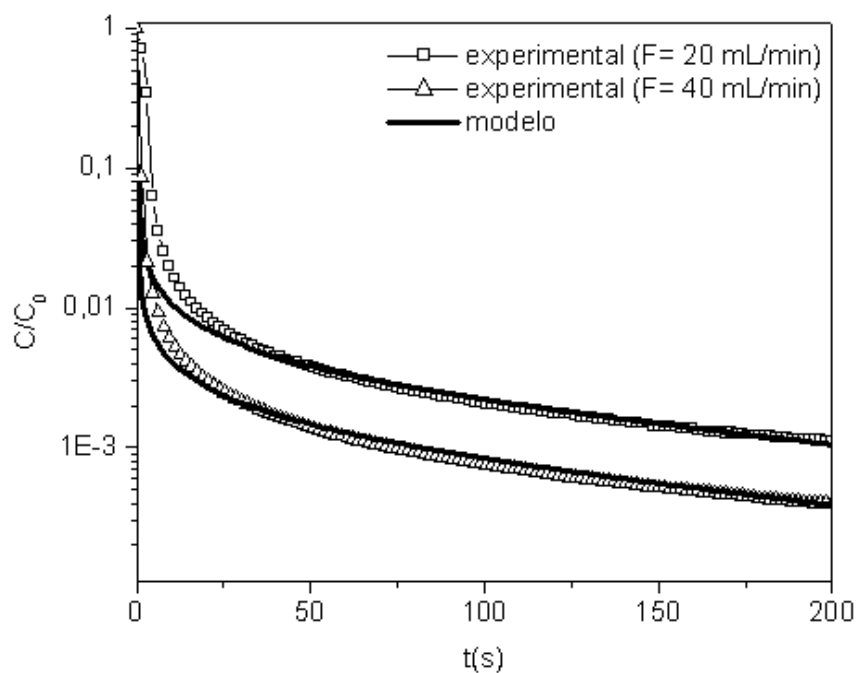


Figura 4.25 – Curvas de dessorção experimentais e teóricas obtidas a diferentes vazões. Sistema: *n*-heptano –  $T = 100\text{ °C}$ .

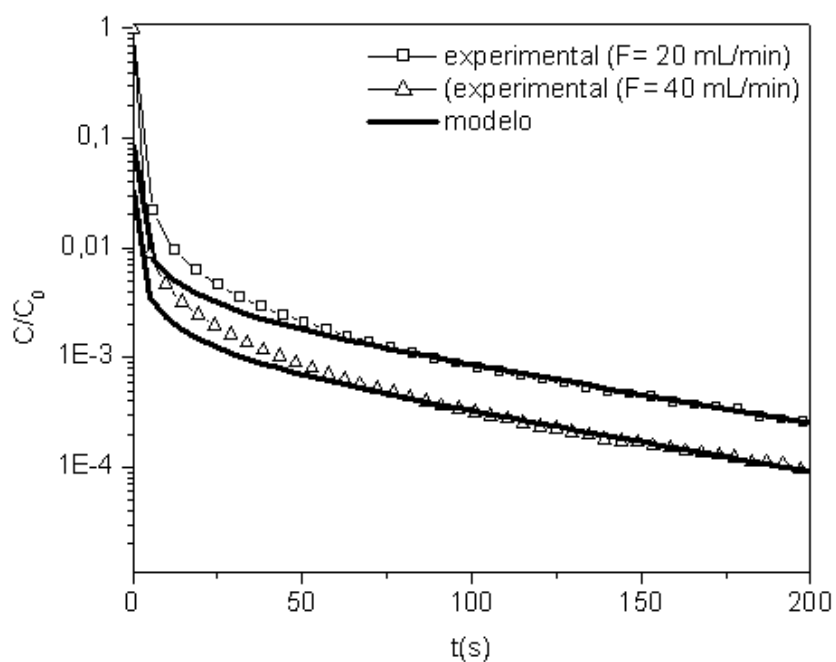


Figura 4.26 – Curvas de desorção experimentais e teóricas obtidas a diferentes vazões. Sistema: 3-MP –  $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

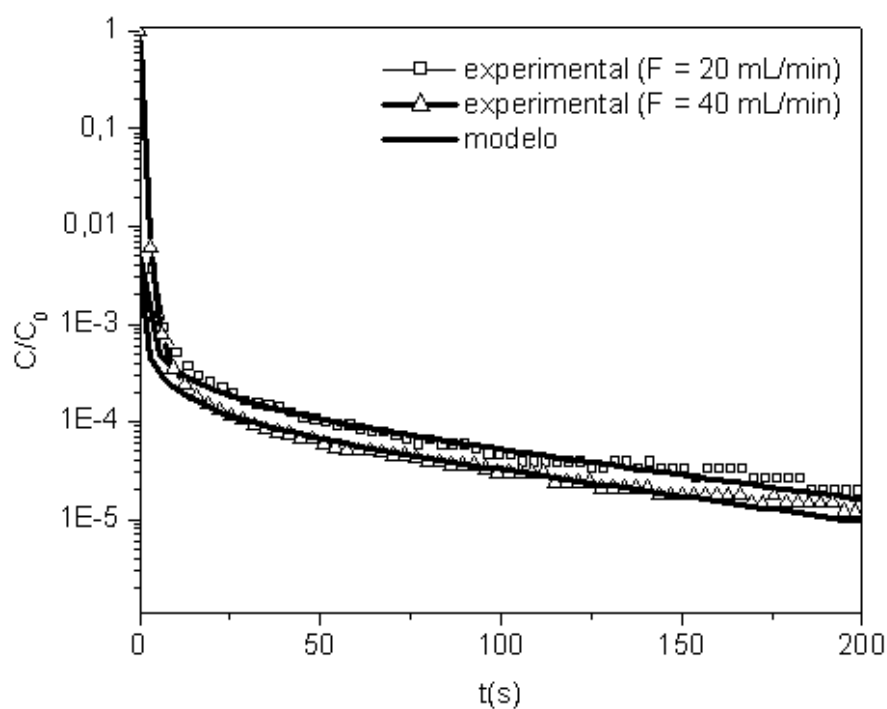


Figura 4.27 – Curvas de desorção experimentais e teóricas obtidas a diferentes vazões. Sistema: 2,2-DMB –  $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

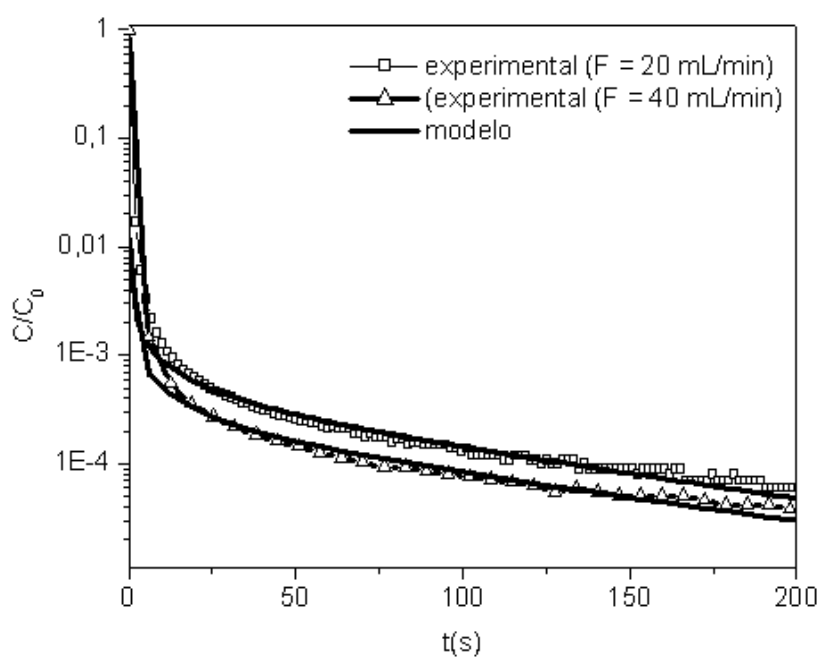


Figura 4.28 – Curvas de desorção experimentais e teóricas obtidas a diferentes vazões. Sistema: 2,3-DMB –  $T = 150^{\circ}\text{C}$ .

#### 4.4.4 Influência da temperatura

O efeito da temperatura sobre as propriedades difusivas foi estimado pela equação de Arrhenius (Equação 2.18). As Figuras 4.29 a 4.33 apresentam o ajuste linear da curva  $D/R^2$  versus  $1000/T$ .

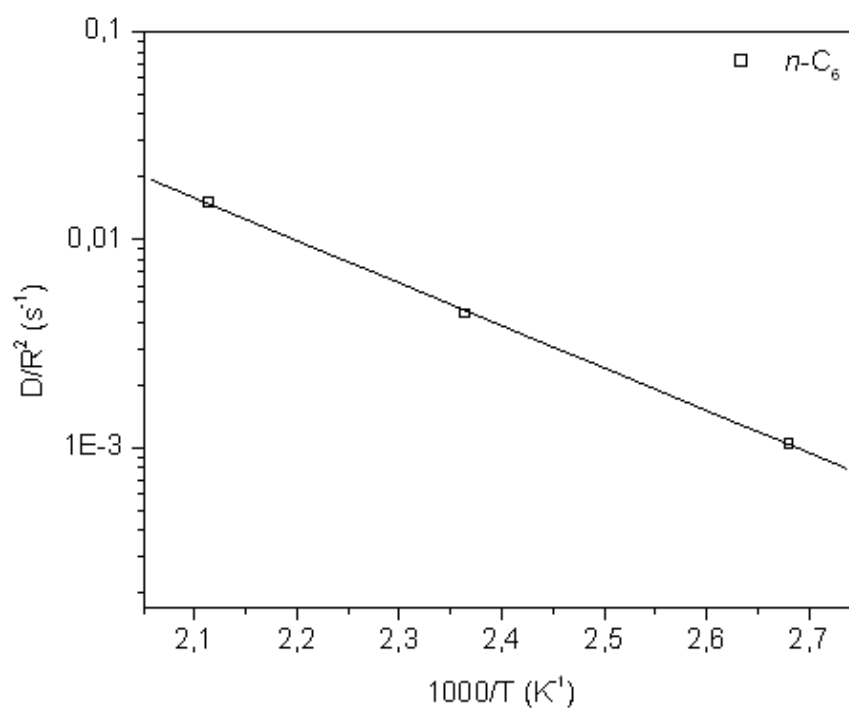


Figura 4.29 – Gráfico de Arrhenius para *n*-hexano em cristais de zeólita beta.

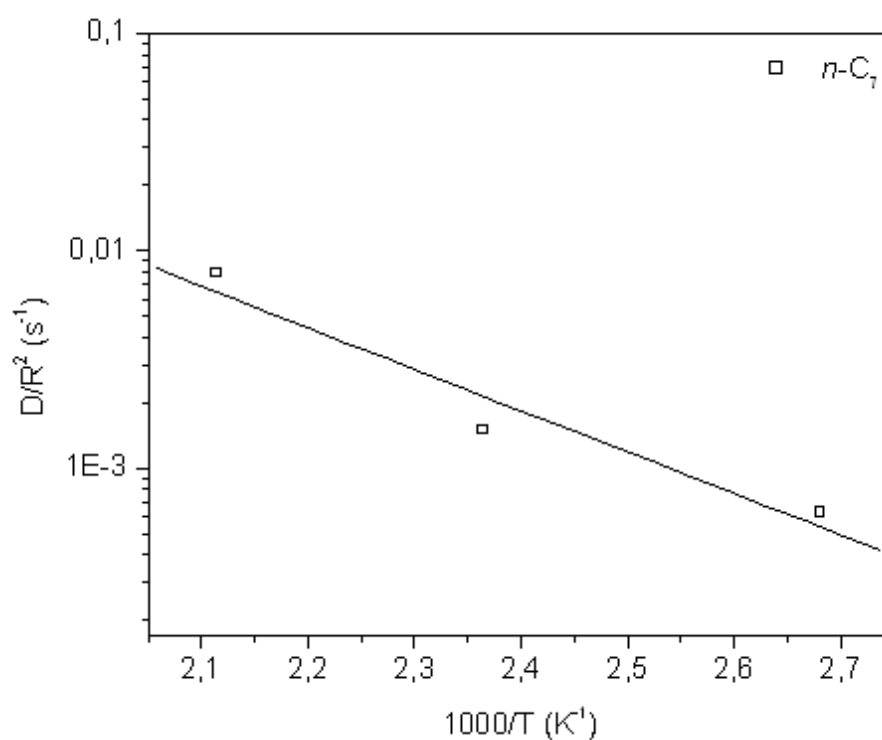


Figura 4.30 – Gráfico de Arrhenius para *n*-heptano em cristais de zeólita beta.

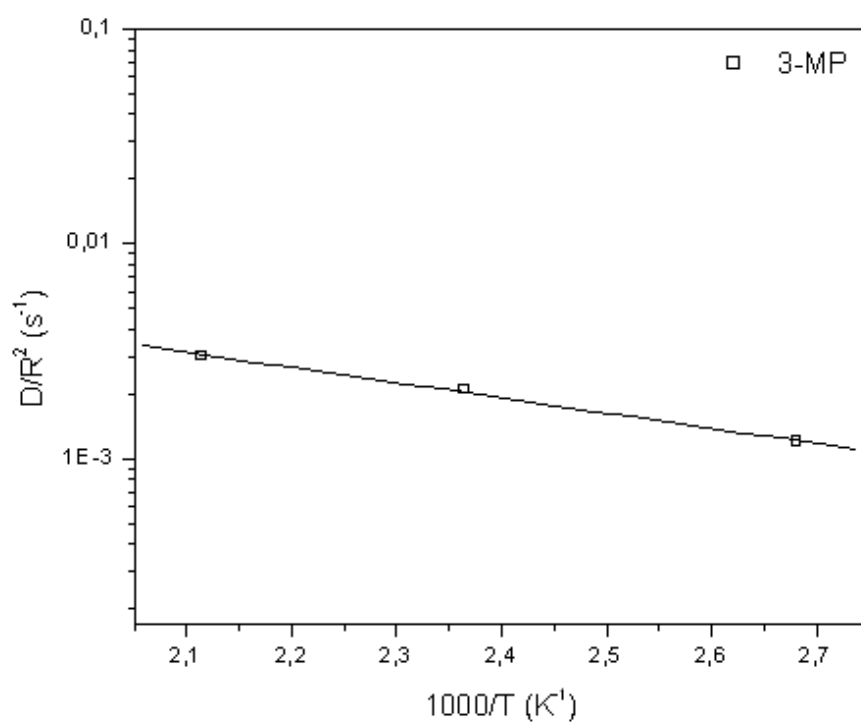


Figura 4.31 – Gráfico de Arrhenius para 3-metilpentano em cristais de zeólita beta.

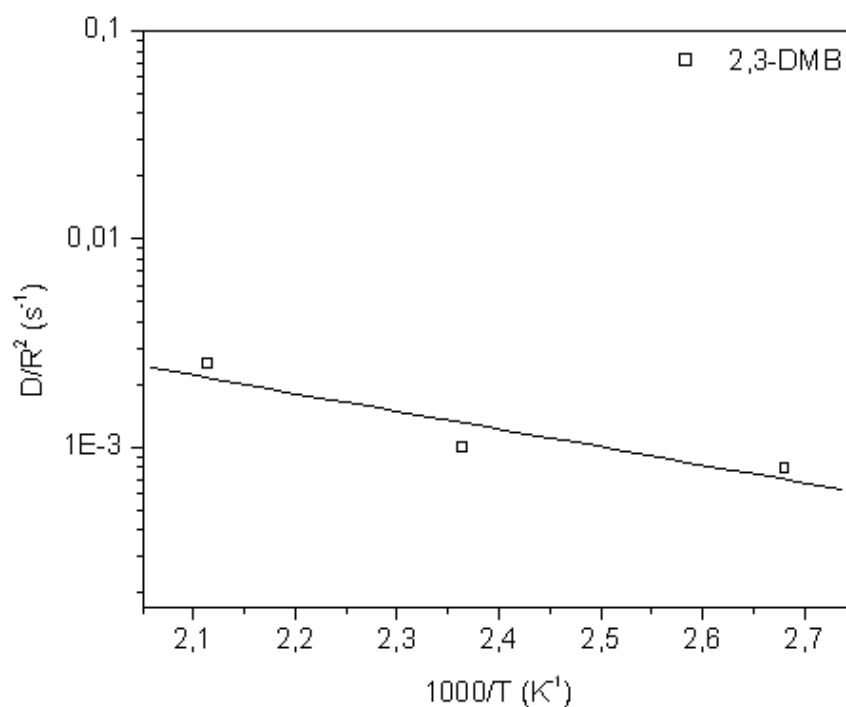


Figura 4.32 – Gráfico de Arrhenius para 2,3-dimetilbutano em cristais de zeólita beta.



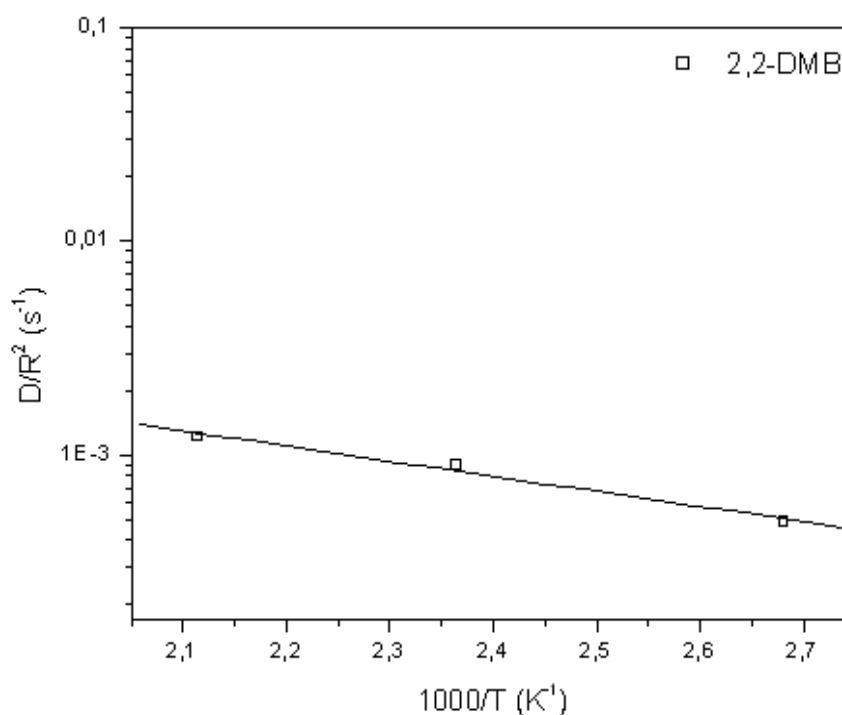


Figura 4.33 – Gráfico de Arrhenius para 2,2-dimetilbutano em cristais de zeólita beta.

A partir do ajuste linear da curva  $D/R^2$  versus  $1000/T$  (Figuras 4.29 a 4.33), obtém-se o valor da energia de ativação (Tabela 4.6).

Tabela 4.6 – Valores obtidos de energia de ativação para os experimentos com zeólita beta.

Adsorbato	$E_a$ (KJ/mol)
<i>n</i> -C <sub>6</sub>	39,1
<i>n</i> -C <sub>7</sub>	36
3-MP	13,4
2,3-DMB	16,4
2,2-DMB	13,5

A Tabela 4.6 mostra que os valores de energia de ativação para as parafinas lineares são maiores do que para as ramificadas. Bárcia et al., (2005), em seus estudos sobre a difusão dos isômeros do *n*-hexano em *pellets* de zeólita beta, também observou comportamento semelhante para a energia de ativação, embora

os valores obtidos sejam mais elevados: *n*-C<sub>6</sub> (58,1 KJ/mol), *n*-C<sub>7</sub> (54,7 KJ/mol), 3-MP (39,6 KJ/mol), 2,3-DMB (39,6 KJ/mol), 2,2-DMB (39,0 KJ/mol).

#### 4.4.5 Influência do diâmetro crítico das parafinas

No presente estudo, o comportamento da difusividade com o aumento do diâmetro crítico das moléculas de adsorbato deve ser analisado, uma vez que foram utilizados alcanos lineares e ramificados. Na Tabela 2.2 foram mostrados os valores dos diâmetros críticos das moléculas isômeras do *n*-hexano.

Nas Figuras 4.34 e 4.35 está ilustrada a variação da difusividade com o aumento do diâmetro crítico das parafinas, nas temperaturas de 150 e 200 °C, respectivamente. Os gráficos mostram que, nas temperaturas investigadas, a difusividade diminui com o aumento do diâmetro crítico da molécula de adsorbato.

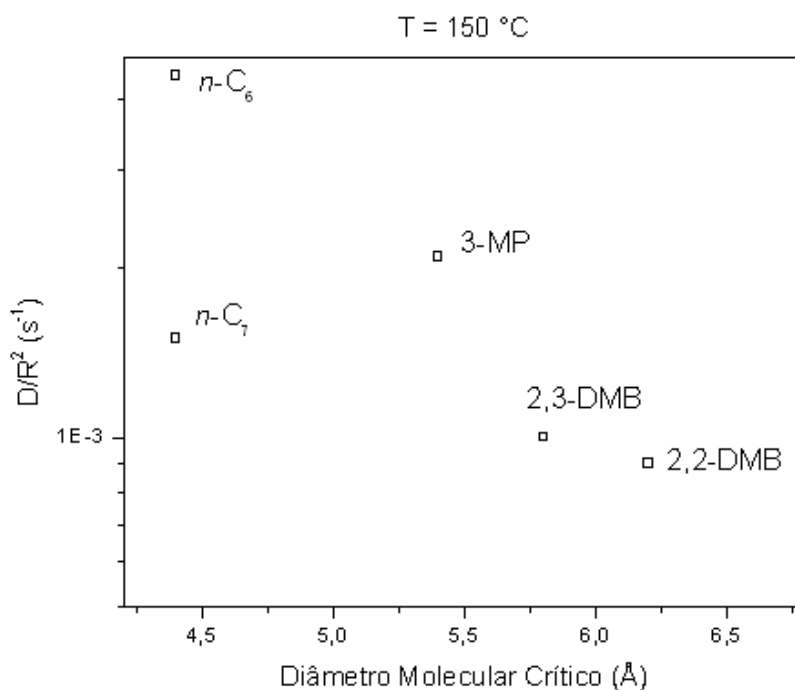


Figura 4.34 – Variação de  $D/R^2$  (s<sup>-1</sup>) com o diâmetro crítico na temperatura de 150 °C.

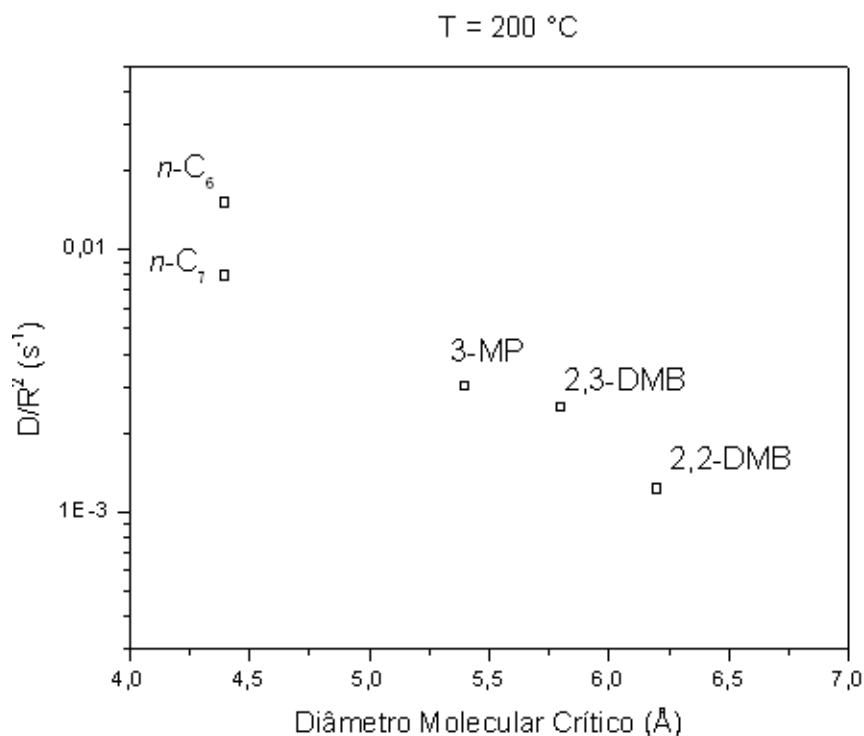


Figura 4.35 – Variação de  $D/R^2$  ( $s^{-1}$ ) com o diâmetro crítico na temperatura de 200 °C.

De acordo com os resultados apresentados, as difusividades obtidas a 150 e 200 °C seguiram, em geral, esta tendência, ou seja:  $D_{n-C_6} > D_{3MP} > D_{2,3DMB} > D_{2,2DMB}$ . Cavalcante e Ruthven (1995), ao estudarem a difusividade de moléculas lineares e ramificadas em silicalita, também obtiveram que a difusividade diminui com o aumento do diâmetro crítico das moléculas.

Para este estudo, em todas as temperaturas testadas, a difusividade para o 2,2-dimetilbutano apresentou o menor valor dentre os outros hidrocarbonetos. Zhu et al. (2001), ao investigar a difusão dos isômeros do *n*-hexano, em silicalita, também observaram que a mobilidade dos isômeros diminui com o aumento do grau de ramificação, tornando-se crítica para o 2,2-dimetilbutano.

Em geral, o comportamento da difusividade com o aumento do diâmetro crítico das parafinas sofre influência da estrutura da zeólita utilizada. Neste caso, o material utilizado foi a zeólita beta que possui em sua estrutura dois tipos distintos de canais, os retos e tortuosos, como foi visto na Figura 2.13.

Dessa forma, moléculas lineares, como o *n*-hexano podem acessar ambos os canais do adsorvente. Em contrapartida, com o aumento do grau de ramificação das parafinas, a acessibilidades das moléculas aos canais diminui o que

justifica a baixa difusividade para o 2,2-dimetilbutano, que apresenta o maior diâmetro crítico dentre os outros isômeros.

Em princípio, as moléculas de 2,2-dimetilbutano e 2,3-dimetilbutano podem acessar apenas os canais retos, enquanto que o 3-metilpentano e o *n*-hexano podem acessar ambos os canais, como mostra a Figura 4.36.

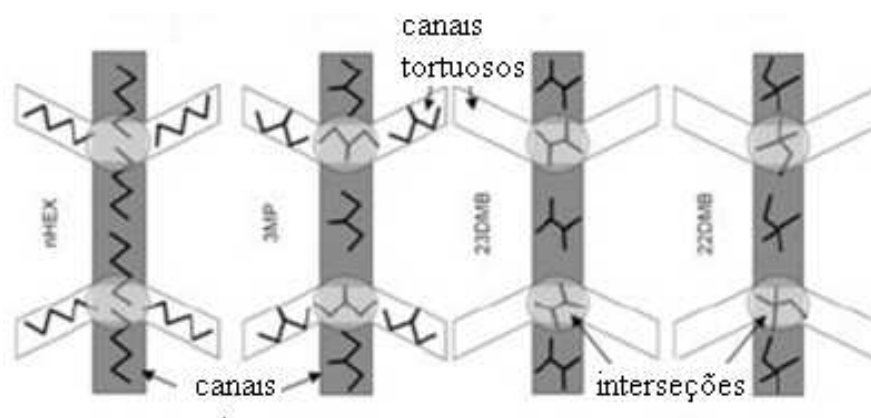


Figura 4.36 – Representação esquemática da localização dos isômeros do hexano na estrutura da zeólita beta (Bárcia et al., 2007).

#### 4.4.6 Avaliação do percurso difusional na estrutura da zeólita beta

Ao discorrer sobre o sistema de canais dos materiais zeolíticos (item 2.3.3.3), foram introduzidos os conceitos de difusão anisotrópica e isotrópica. O primeiro termo se aplica aos casos nos quais a difusão em uma das direções é predominante. O termo isotrópico, por sua vez, é característico de sistemas nos quais a difusão possa ser considerada constante em todas as direções.

Cavalcante et al. (1997) mostraram que a solução dos tempos curtos (Equação 2.40), para análise das curvas de dessorção obtidas pelo método ZLC, pode ser usada para avaliar o percurso difusional principal na estrutura cristalina, caracterizando como difusão isotrópica ou anisotrópica. De acordo com os autores, é possível distinguir entre os tipos de difusão, quanto à direcionalidade, tendo como base o valor do intercepto das curvas plotadas no gráfico  $C/C_0$  versus  $t^{-1/2}$ . Para a difusão isotrópica tem-se o gráfico de  $C/C_0$  versus  $t^{-1/2}$  produz um valor negativo para

o intercepto ( $-1/L$ ), enquanto que para o segundo caso a reta parte da origem dos eixos.

Com o intuito de avaliar o percurso difusional na estrutura da zeólita beta, aplicou-se o método descrito acima. A Figura 4.37 apresenta o gráfico de  $C/C_0$  versus  $t^{-1/2}$ . Os dados plotados são da dessorção de *n*-hexano na temperatura de 100 °C.

Conforme pode ser observado na Figura 4.37, as retas ajustadas às curvas interceptam o gráfico em valores de  $-1/L$ . De acordo com o método descrito anteriormente, este resultado indica que a difusão na zeólita beta é do tipo isotrópica.

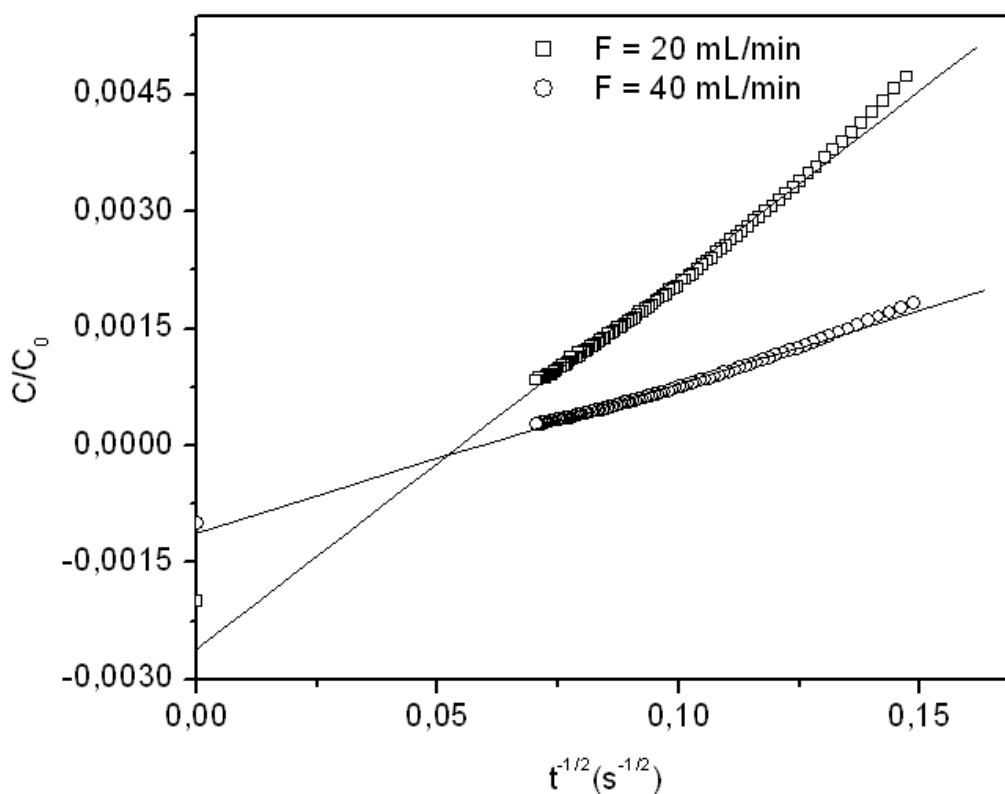


Figura 4.37 – Análise de tempos curtos para as curvas de dessorção de *n*-hexano em zeólita Beta na temperatura de 100 °C.

#### 4.5 Solução numérica referente à modelagem matemática do método ZLC

Em adição aos métodos simplificados de análise das curvas experimentais de dessorção, a solução numérica do modelo também permite a

estimação dos parâmetros D e L. Para tal, utilizou-se um pacote computacional (gPROMS – *General Process Modelling Simulation*), que corresponde a um *software* de resolução de sistemas e equações diferenciais parciais. Através da modelagem, o programa calcula as soluções a partir do método numérico selecionado.

Em relação ao método ZLC, o sistema de equações diferenciais parciais apresentados nas equações de balanço material, (Equação 2.24 para fase fluida e 2.25 para fase sólida), juntamente com as condições iniciais (Equação 2.26) e de contorno (Equação 2.27), foi implementado conforme sintaxe relativa ao gPROMS. No apêndice A apresenta-se a sintaxe padrão do gPROMS implementada para a resolução das equações que modelam o método ZLC.

Os tópicos seguintes apresentam os resultados obtidos de difusividade, para sistemas estudados neste trabalho, bem como estabelece comparação entre as curvas experimentais e teóricas.

#### 4.5.1 Determinação da difusividade

A partir da modelagem matemática apresentada no Capítulo 2, e utilizando o *software* gPROMS, foram determinados os valores de difusividade para sistemas (adsorvente/adsorbato) estudados neste trabalho. Os resultados referentes aos experimentos realizados com silicalita e zeólita beta são ilustrados pelos sistemas mostrados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Valores obtidos de difusividade pela solução numérica (software gPROMS).

Adsorvente	Adsorbato	F (mL/min)	D
silicalita	<i>n</i> -C <sub>6</sub>	40	5,2. 10 <sup>-13</sup> (m <sup>2</sup> /s)
		80	5,9. 10 <sup>-13</sup> (m <sup>2</sup> /s)
silicalita	<i>n</i> -C <sub>8</sub>	40	3,0. 10 <sup>-13</sup> (m <sup>2</sup> /s)
		80	4,2. 10 <sup>-13</sup> (m <sup>2</sup> /s)
beta	<i>n</i> -C <sub>6</sub>	20	0,8. 10 <sup>-10</sup> (cm <sup>2</sup> /s)
		40	0,7.10 <sup>-10</sup> (cm <sup>2</sup> /s)
beta	<i>n</i> -C <sub>7</sub>	20	4,0. 10 <sup>-11</sup> (cm <sup>2</sup> /s)
		40	4,6. 10 <sup>-11</sup> (cm <sup>2</sup> /s)
beta	3MP	20	6,8. 10 <sup>-11</sup> (cm <sup>2</sup> /s)
		40	11,0. 10 <sup>-11</sup> (cm <sup>2</sup> /s)

Os dados apresentados na Tabela 4.7 são, de maneira geral, concordantes em relação aos que foram obtidos, anteriormente, pelo método dos tempos longos (Tabela 4.1 para silicalita e Tabela 4.4 para zeólita beta). No entanto, para o sistema beta/3-MP, como pode ser observado na Tabela 4.7, a difusividade obtida na vazão de 40 mL/min mostrou-se mais elevada do que a obtida com F = 20 mL/min. Para este sistema, como será mostrado no próximo item, não houve um ajuste completo entre os dados experimentais e teóricos.

#### 4.5.2 Comparação entre as curvas de dessorção experimentais e teóricas

As Figuras 4.38 e 4.39 apresentam as curvas experimentais obtidas para os sistemas silicalita/*n*-hexano e silicalita/*n*-heptano. Junto aos pontos experimentais, tem-se, também, as respectivas curvas teóricas referentes à solução

do modelo matemático do método ZLC, obtida pela implementação do *software* gPROMS.

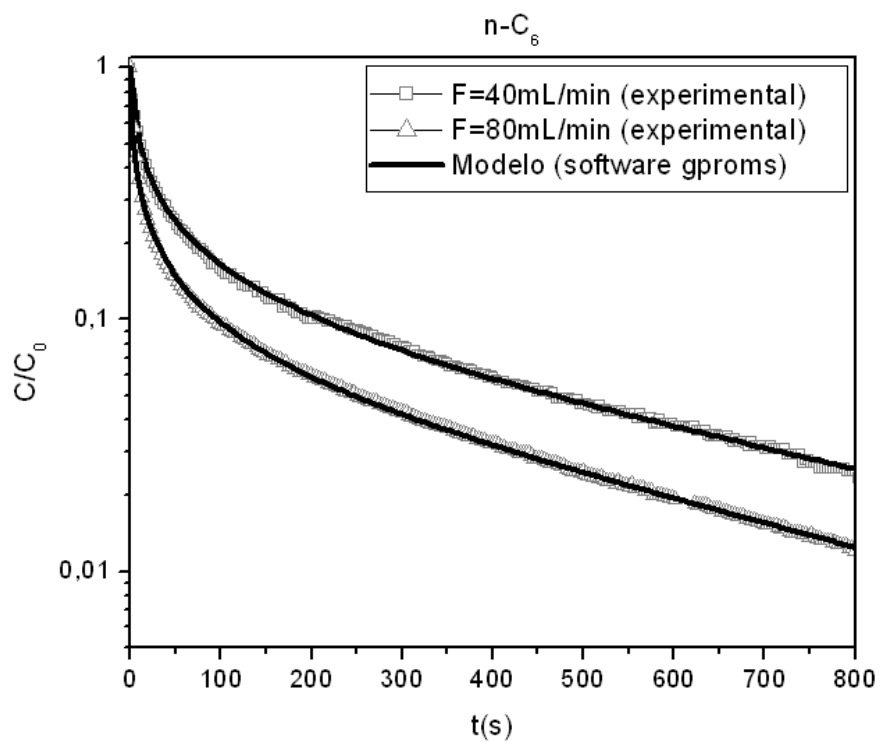


Figura 4.38 – Curvas de desorção experimental e teórica (*software* gPROMS). Adsorvente: silicalita. Adsorbato:  $n$ -hexano. Temperatura: 30 °C.

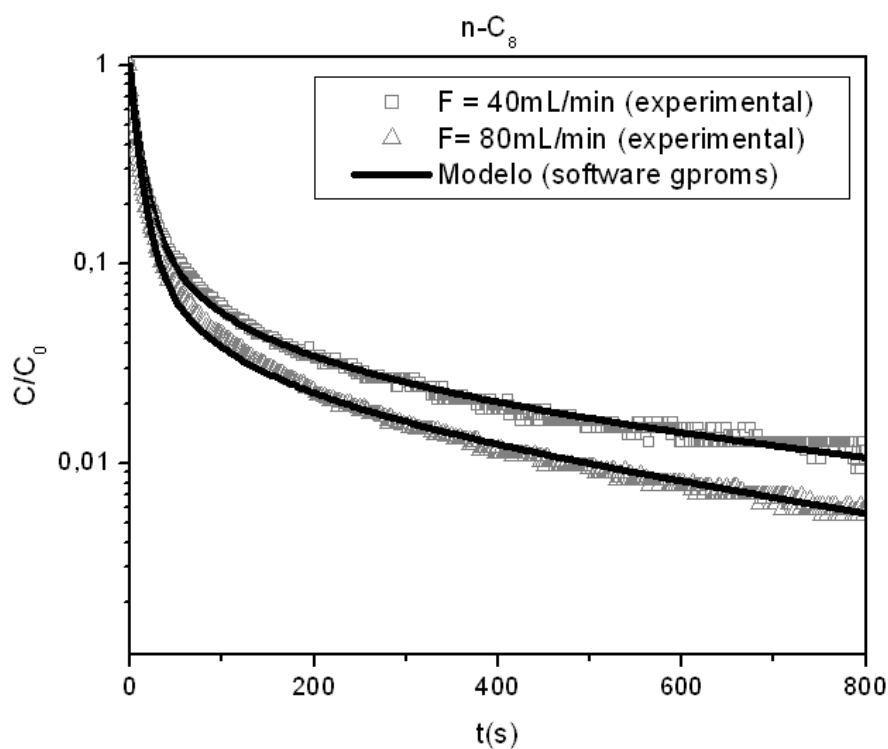




Figura 4.39 – Curvas de dessorção experimental e teórica (*software gPROMS*). Adsorvente: silicalita. Adsorbato: *n*-octano. Temperatura: 30 °C.

Como pode ser observado, nas Figuras 4.38 e 4.39, as curvas obtidas pelo modelo computacional se ajustaram bem aos dados experimentais.

A comparação entre as curvas experimentais e teóricas é também mostrada para estudos realizados com zeólita beta. As Figuras 4.40, 4.41 e 4.42 apresentam tais curvas, que são referentes aos adsorbatos: *n*-hexano, *n*-heptano e 3-metilpentano, respectivamente. De maneira geral, para estes casos, foi também observado um adequado ajuste entre o modelo e os dados experimentais.

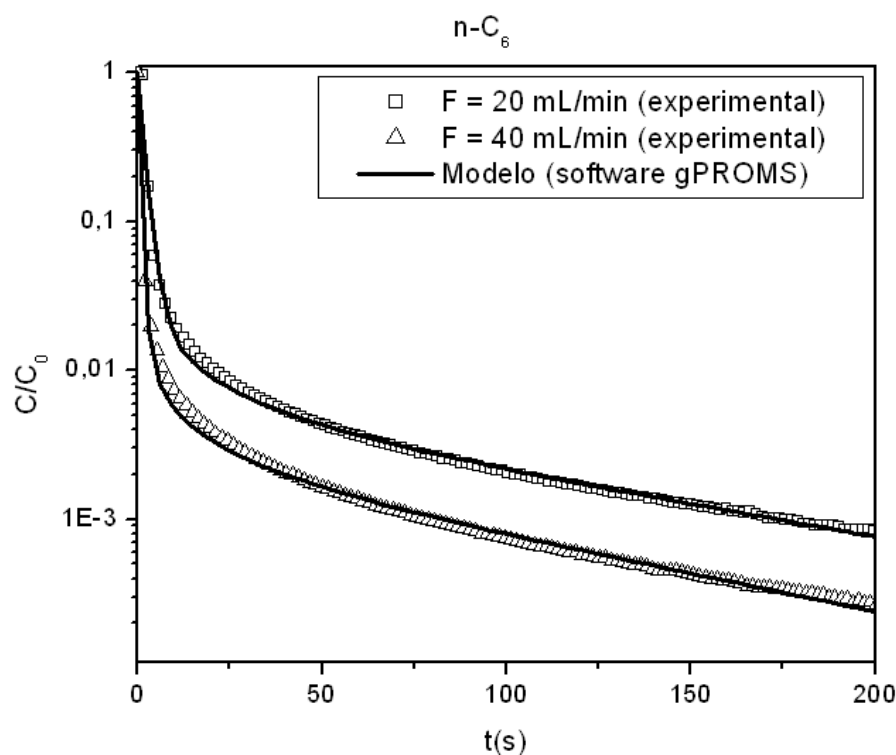


Figura 4.40 – Curvas de dessorção experimental e teórica (*software gPROMS*). Adsorvente: zeólita beta. Adsorbato: *n*-hexano. Temperatura: 100 °C.

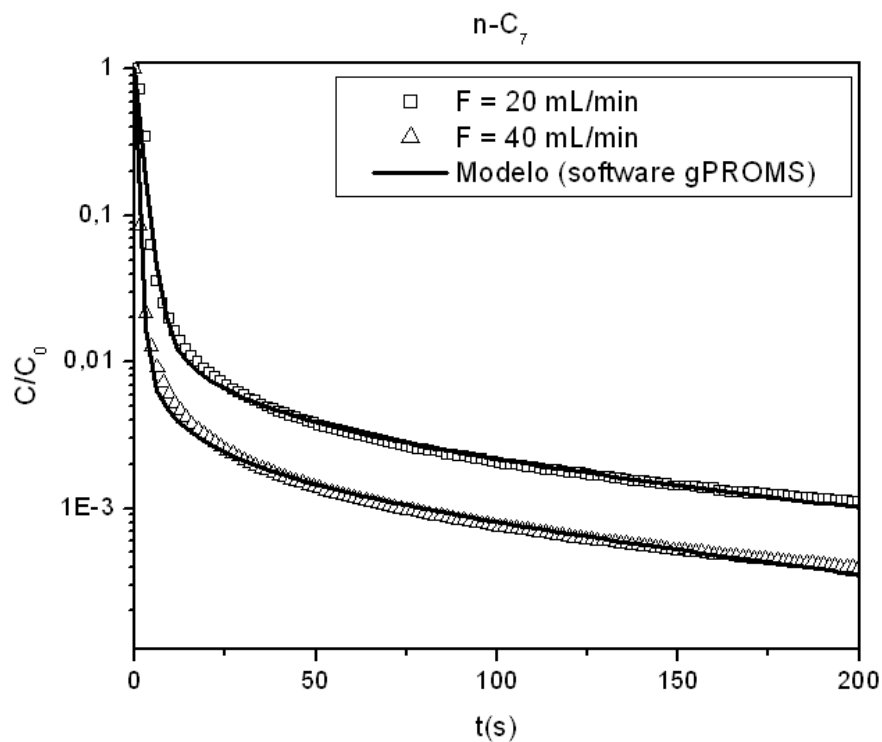


Figura 4.41 – Curvas de dessorção experimental e teórica (*software gPROMS*). Adsorvente: zeólita beta. Adsorbato: *n*-heptano. Temperatura: 100 °C.

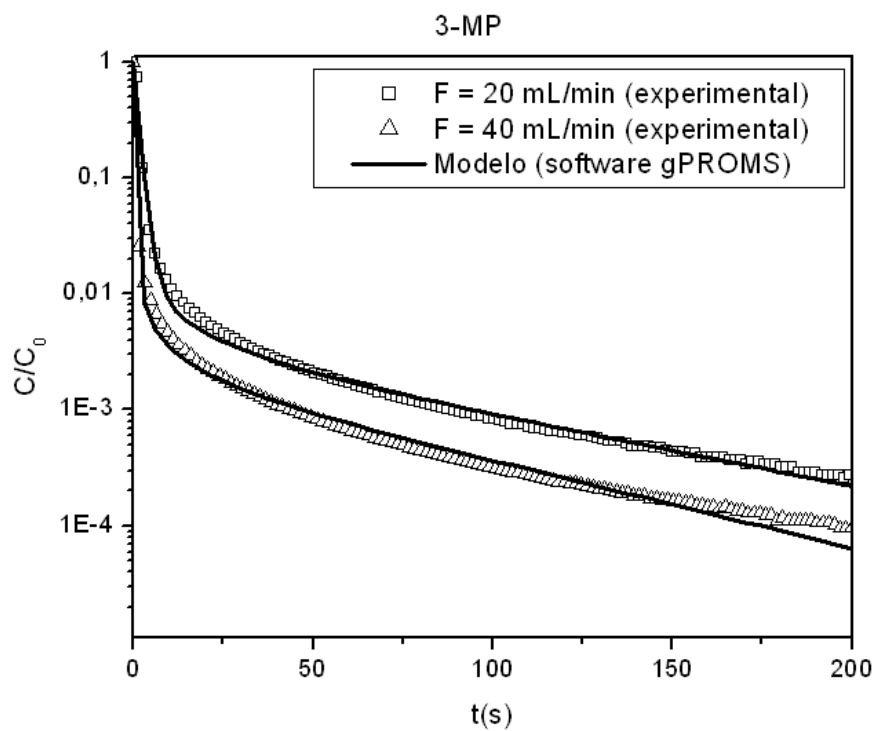


Figura 4.42 – Curvas de dessorção experimental e teórica (*software gPROMS*). Adsorvente: zeólita beta. Adsorbato: 3-metilpentano. Temperatura: 100 °C.

---

---

# CAPÍTULO 5

## CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

---

### 5.1 CONCLUSÕES

Conforme o objetivo geral do presente trabalho, estudos sobre a difusão de hidrocarbonetos em silicalita e zeólita beta foram realizados com a aplicação do método *ZLC*. A seguir são apresentadas as considerações finais sobre as diferentes etapas que compõem este trabalho.

#### ***Sobre a utilização do método ZLC para medidas de difusão intracristalina***

1. Com a utilização do método *ZLC* foi possível medir a difusividade de hidrocarbonetos nos sólidos porosos estudados. Cuidados especiais devem ser tomados quanto à implementação prática do aparato experimental, principalmente, no que diz respeito à redução do volume morto do sistema;
2. Antes da realização dos experimentos, testes devem ser realizados para verificar a ausência de resistência extracristalina, como por exemplo, a utilização de gases de purga diferentes e de cristais de tamanhos distintos. Para a verificação do volume morto do sistema, o teste deve ser realizado na ausência de material adsorvente;
3. Para cada sistema adsorvente/adsorbato devem ser realizadas corridas experimentais em pelos menos duas vazões distintas, de forma que o valor da

constante de tempo difusional  $D/R^2$  seja o valor médio obtido das curvas de dessorção nas duas vazões utilizadas;

4. O valor do parâmetro do L (Equação 2.33) é importante para verificar se as condições experimentais são adequadas para a determinação da difusividade, uma vez que L é diretamente proporcional à vazão de purga utilizada. Tal relação deve ser observada nas curvas de dessorção obtidas;

5. O parâmetro L também tem um importante papel nas medidas de difusividade. Em síntese, o valor de L pode ser utilizado para verificar se o processo de transporte é controlado pelos efeitos de equilíbrio ou cinética.

### ***Sobre a difusão de parafinas lineares em silicalita***

1. O método ZLC foi utilizado para o estudo do comportamento cinético de parafinas lineares (*n*-butano, *n*-hexano, *n*-octano e *n*-decano) em cristais de silicalita na temperatura de 30 °C;

2. As condições experimentais adequadas para os testes realizados com silicalita, foram confirmadas mediante a realização de corridas experimentais com diferentes gases de purga, que confirma a ausência de resistência extracristalina, assim como a realização de testes na ausência de adsorvente, que, por sua vez, traz informação sobre o volume morto do sistema utilizado;

3. A influência da vazão de purga foi analisada para os sistemas investigados (Silicalita/parafinas lineares). Os resultados obtidos podem ser considerados satisfatórios, pois a difusividade intracristalina mostrou-se ser independente da vazão de gás inerte utilizada;

4. Com a confirmação de que o processo de dessorção das parafinas lineares em silicalita é atribuído à difusão nos microporos, o valor da difusividade foi calculado segundo o método dos tempos longos de análise. Os resultados obtidos, de acordo

com o esperado, indicaram que a difusividade dos *n*-alcanos utilizados diminui com o aumento do número de átomos de carbono da molécula;

5. Os coeficientes de difusão obtidos no presente estudo foram comparados com dados da literatura. Para o mesmo método experimental (ZLC) os resultados apresentaram-se consistentes, o que não foi observado em relação aos outras técnicas experimentais (QENS, permeação em membrana e gravimetria);

6. As comparações entre os resultados obtidos pelos diferentes métodos experimentais confirmam as observações já encontradas na literatura, ou seja, os mais baixos valores de difusividade são tipicamente obtidos pelos métodos experimentais macroscópicos que caracterizam o transporte de massa e não o movimento molecular intrínseco, que por sua vez é oriundo dos métodos microscópicos de análise.

### ***Sobre a difusão de parafinas lineares em silicalita na presença de CO<sub>2</sub>***

1. O método ZLC foi, também, aplicado para o estudo da influência de CO<sub>2</sub> nas propriedades difusivas de *n*-parafinas (*n*-butano, *n*-hexano, *n*-octano e *n*-decano) em silicalita. Neste caso, a influência da vazão de purga foi, também, avaliada com a realização de experimentos em duas vazões distintas, o que mostrou-se satisfatório para todos os sistemas investigados;

2. O mesmo modelo matemático, aplicado para o cálculo da difusividade com silicalita, foi utilizado para a avaliação do coeficiente de difusão dos *n*-alcanos estudados na presença de CO<sub>2</sub>;

3. De acordo com os resultados obtidos, a presença de CO<sub>2</sub> parece não exercer influência significativa nas taxas de transporte intracristalino de hidrocarbonetos leves (*n*-C<sub>4</sub> e *n*-C<sub>6</sub>) em silicalita. Tais valores são próximos aos que foram obtidos utilizando He como gás inerte;

4. Para as moléculas de  $n\text{-C}_8$  e  $n\text{-C}_{10}$  o comportamento observado foi diferente, pois os valores de difusividades obtidos são maiores do que os valores obtidos previamente utilizando He como gás inerte. Tal fato foi explicado em termos da competição das moléculas (parafinas e  $\text{CO}_2$ ) pelos diferentes sítios de adsorção presentes na estrutura da silicalita. De maneira geral, as cadeias longas de hidrocarboneto e as moléculas de  $\text{CO}_2$  podem competir pelos canais retos da silicalita.

### ***Sobre a difusão de parafinas lineares e ramificadas em zeólita beta***

1. Estudos de difusão de parafinas lineares e ramificadas em cristais de zeólita beta foram apresentados neste trabalho. A consistência dos resultados obtidos foi avaliada pelos testes de variação do tipo de gás de purga, bem como, pela variação da vazão de purga. Em ambos os casos os resultados mostraram-se satisfatórios, sendo, portanto, a difusividade independente do tipo e da vazão de gás de purga;

2. A constância da difusividade com variação do tipo de gás inerte evidencia que a transferência de massa é controlada pela difusão intracristalina. Entretanto, foram obtidos baixos valores de difusividade, indicando que o processo pode sofrer, também, a influência da difusão extracristalina;

3. Com relação ao efeito da temperatura, conforme esperado, foi observado que os valores das difusividades aumentaram com a temperatura para todos os hidrocarbonetos. Porém, as energias de ativação calculadas para as parafinas lineares são maiores do que para as ramificadas;

4. O comportamento da difusividade com o aumento do diâmetro crítico das moléculas foi, também, investigado. Em geral, a seguinte tendência foi observada:  $D_{n\text{-C}_6} > D_{3\text{MP}} > D_{2,3\text{DMB}} > D_{2,2\text{DMB}}$ , confirmando que o aumento do grau de ramificação das parafinas exerce influência na acessibilidades das moléculas aos canais.

## 5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com a realização do presente trabalho, foram identificados temas que podem ser investigados de forma a dar continuidade aos estudos de medidas de difusão em materiais porosos. Nestes termos, apresentam-se as seguintes sugestões:

1. Desenvolver estudos de simulação molecular envolvendo a difusão de parafinas lineares na presença de  $\text{CO}_2$ , em condições semelhantes às aquelas que foram aplicadas nos testes experimentais com *ZLC*, para confirmar os aspectos da competição destas moléculas pelos diferentes tipos de canais da estrutura da silicalita;
2. Avaliar a influência da temperatura sobre as propriedades difusivas de alcanos lineares em silicalita na presença de gás inerte ( $\text{He}$ ) e  $\text{CO}_2$  pelo método *ZLC*;
3. Estudar o equilíbrio de adsorção de hidrocarbonetos lineares e ramificados em cristais de zeólita beta, visando à determinação de diferentes isotermas de adsorção para os sistemas investigados;
4. Investigar efeitos de resistência extracristalina na difusão de parafinas lineares e ramificadas em cristais de zeólita beta em experimentos de medidas de difusividade com o método *ZLC*;
5. Realizar estudos de determinação da difusividade de parafinas lineares e ramificadas com cristais de zeólita beta utilizando diferentes métodos experimentais, de forma a construir uma base de dados para este material de elevada importância para processos de catálise.

---

---

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

1. AL-KHATTAF, S.; LASA, H. The role of diffusion in alkyl-benzenes catalytic cracking. **Applied Catalysis A: General**, v. 226, p. 139 – 153, 2002.
2. ARAÚJO, R.S.; MAIA, D.A.S.; AZEVEDO, D.C.S.; CAVALCANTE JR, C.L.; CASTELLÓN, R.; LOPEZ, J. Assessment of surface acidity in mesoporous materials containing aluminum and titanium. **Applied Surface Science**, v.255, p.6205-6209, 2009.
3. ARIK, I. C.; DENAYER, J. F.; BARON, G. V. High-temperature adsorption of n-alkanes on ZSM-5 zeolites: influence of the Si/Al ratio and the synthesis method on the low-coverage adsorption properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 60, p.111-124, 2003.
4. ÁVILA, A. M.; BIDABEHRE, C. M.; SEDRAN, U. Diffusion and adsorption selectivities of hydrocarbons over FCC catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 132, p. 6 -75, 2007.
5. BANAS, K.; BRANDANI, F.; RUTHVEN, D. M.; STALLMACH, F.; KÄRGER, J. Combining macroscopic and microscopic diffusion studies in zeolites using NMR techniques. **Magnetic Resonance Imaging**, v. 23, p. 227–232, 2005.
6. BÁRCIA, P. S.; SILVA, J. A. C.; RODRIGUES, A. E. Adsorption equilibrium and kinetics of branched hexane isomers in pellets of BETA zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 79, p. 145-163, 2005.
7. BÁRCIA, P. S.; SILVA, J. A. C.; RODRIGUES, A. E. Multicomponent sorption of hexane isomers in zeolite BETA. **AIChE Journal**, v. 53, n.8, p.1970-1981, 2007.
8. BÁRCIA, P. S.; SILVA, J. A. C.; RODRIGUES, A. E. Separation by fixed-bed adsorption of hexane isomers in zeolite BETA pellets. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 45, n.8, p. 4316-4328, 2006.



9. BEKKUM, H.V.; FLANIGEN, E.M.; JANSEN, J.C. *Introduction to zeolite science and practice*. Hardcover: Elsevier Science, 1991.
10. BELLAT, J. P.; LEMAIRE, E.; SIMON, J. M. ; WEBER, G. Adsorption and coadsorption of 2-methylpentane and 2,2-dimethylbutane in a ZSM-5 zeolite. **Adsorption**, v. 11, p. 109-114, 2005.
11. BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. *Fenômenos de Transporte*. 2. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2004.
12. BOULICAUT, L.; BRANDANI, S.; RUTHVEN, D. M. Liquid phase sorption and diffusion of branched and cyclic hydrocarbons in silicalite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 25, p. 81-93, 1998.
13. BRANDANI, F.; RUTHVEN, D. M. Analysis of ZLC desorption curves for liquid systems. **Chemical Engineering Science**, v. 50, p. 2055 – 2059, 1995.
14. BRANDANI, F.; RUTHVEN, D. M. Measurement of adsorption equilibria by the zero length column (ZLC) technique part 2: binary systems. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 42, p. 1462 – 1469, 2003.
15. BRANDANI, F.; RUTHVEN, D. M.; COE, C. G. Measurement of adsorption equilibrium by the zero length column (ZLC) technique part 1: single-component systems. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 42, p. 1451 – 1461, 2003.
16. BRANDANI, S. Analytical solution for ZLC desorption curves with bi-porous adsorbent particles. **Chemical Engineering Science**, v. 51, p. 3283 – 3288, 1996.
17. BRANDANI, S. B.; JAMA, M.; RUTHVEN, D. M. Diffusion, self-diffusion and counter-diffusion of benzene and *p*-xylene in silicalite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 35-36, p. 283-300, 2000.
18. BRANDANI, S. Effects of nonlinear equilibrium on zero length column experiments. **Chemical Engineering Science**, v. 53, p. 2791 – 2798, 1998.
19. BRANDANI, S.; CAVALCANTE JR., C. L.; GUIMARÃES, A.; RUTHVEN, D. Heat effects in ZLC experiments. **Adsorption**, v. 4, p. 275 – 285, 1998.

20. BRANDANI, S.; HUFTON, J.; RUTHVEN, D. M. Self-diffusion of propane and propylene in 5A and 13X zeolite crystals studied by the tracer ZLC method. **Zeolites**, v. 15, p. 624-631, 1995.
21. BRANDANI, S.; JAMA, M. A.; RUTHVEN, D. M. ZLC measurements under non-linear conditions. **Chemical Engineering Science**, v. 55, p. 1205 – 1212, 2000.
22. BRANDANI, S.; RUTHVEN, D. M. Analysis of ZLC desorption curves for gaseous systems. **Adsorption**, v. 2, p. 133 – 143, 1996.
23. BRANDANI, S.; RUTHVEN, D. M.; KÄRGER, J. Diffusion in a unidimensional zeolite pore system: Propane in  $\text{AlPO}_4^{5-}$ . **Microporous Materials**, v. 8, p. 193 – 200, 1997.
24. BRANDANI, S.; RUTHVEN, D. M.; KÄRGER, M. Concentration dependence of self-diffusivity of methanol in NaX zeolite crystals. **Zeolites**, v. 15, p. 494 – 495, 1995.
25. BRANDANI, S.; XU, Z.; RUTHVEN, D. M. Transport diffusion and self-diffusion of benzene in NaX and CaX zeolite crystals studied by ZLC and tracer ZLC methods. **Microporous Materials**, v. 7, p. 323 – 331, 1996.
26. BRECK, D.W. *Zeolites molecular sieves: structure chemistry and use*. Hardcover: Ed. John Wiley & Sons Inc, 1974.
27. BROWN, T. L.; LEMAY JR., H. E.; BURSTEN, B. E.; BURDGE, J. R. *Química: a ciência central*. Tradução de: Robson Mendes Matos. 9. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall , 2005. Título original: Chemistry – The Central Science.
28. CALLISTER, William D. *Ciência e engenharia dos materiais: uma introdução*. 7. Ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2008.
29. CARO, J.; NOACK, M.; RICHTER-MENDAU, J.; MARLOW, F.; PETERSOHN, D.; GRIEPENTROG, M.; KORNATOWSKI. Selective sorption uptake kinetics of *n*-hexane on ZSM-5 – A new method for measuring anisotropic diffusivities. **J. Phys. Chem**, v. 97, p. 13685-13690, 1993.

30. CASTELLAN, G. *Fundamentos de físico-química*. Tradução de: Cristina Maria Pereira dos Santos e Roberto de Barros Farias. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1986. Título original: Physical-Chemistry.
31. CAVALCANTE JR, C. L. Hindered diffusion in silicalite and offretite-erionite zeolites. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – University of new Brunswick, 1993.
32. CAVALCANTE JR., C. L. Separação de misturas por adsorção: dos fundamentos ao processamento em escala comercial. Tese submetida a concurso público para professor titular do Departamento de Engenharia Química. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 1998.
33. CAVALCANTE JR, C. L. AZEVEDO, D. C. S.; SOUZA, I. G.; SILVA, C. M. Sorption and diffusion of p-xylene and o-xylene in aluminophosphate molecular sieve  $AlPO_4-11$ . *Adsorption*, v. 6, p. 53 – 59, 2000.
34. CAVALCANTE JR, C. L.; RUTHVEN, D. M. Adsorption of branched and cyclic paraffins in silicalite. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 34, p.185-191, 1995.
35. CAVALCANTE JR., C. L.; BRANDANI, S.; RUTHVEN, D.M. Evaluation of the main diffusion path in zeolites from ZLC desorption curves. **Zeolites**, v. 18, p. 282-285, 1997.
36. CAVALCANTE JR., C. L.; SILVA, N. M.; AGUIAR, E. F. S.; SOBRINHO, E. V. Diffusion of paraffins in dealuminated Y mesoporous molecular sieve. **Adsorption**, v. 9, p. 205 – 212, 2003.
37. CHEMPATH, S. ; DENAYER, J. F. M.; DeMEYER, K. M. A.; BARON, G. V.; SNURR, R. Q. Adsorption of liquid-phase alkane mixtures in silicalite: simulations and experiment. **Langmuir**, v. 20, p. 150 – 156, 2004.
38. CHEN, W-H.; ZHAO, Q.; LIN, H-P.; YANG, Y-S.; MOU, C-Y.; LIU, S-B. Hydrocracking in Al-MCM-41: diffusion effect. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 66, p. 209 - 218, 2003.
39. COSTA, A. F.; CERQUEIRA, H. S.; FERREIRA, J. M. M.; RUIZ, N. M. S.; MENEZES, S. M. C. BEA and MOR as additives for light olefins production. **Applied Catalysis A: General**, v. 319, p. 137 – 143, 2007.

40. CRANK, J. *The Mathematics of diffusion*. Oxford: Oxford University Press, 1979.
41. DA SILVA, F. A.; RODRIGUES, A. E. Adsorption equilibria and kinetics for propylene and propane over 13X and 4A zeolite pellets. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 38, p. 2051 – 2057, 1999.
42. DARDAS, Z.; SÜER, M.G.; MA, Y, H.; MOSER, W. R. A. A kinetic study of *n*-heptane catalytic cracking over a commercial Y-type zeolite under supercritical and subcritical conditions. **Journal of Catalysis**, v. 162, p. 327-338, 1996.
43. Data base of Zeolite Structure. Desenvolvido por International Zeolite Association – IZA. Disponível em <[www.iza-structure.org/databases](http://www.iza-structure.org/databases)>. Acesso em 20 jul. 2010.
44. DENAYER, J. F.; SOUVERIJNS, W. ; JACOBS, P. A. ; MARTENS, J. A. ; BARON, G. V. High-temperature low-pressure adsorption of branched C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> alkanes on zeolite Beta, ZSM-5, ZSM-22, zeolite Y and mordenite. **J. Phys. Chem. B**, v. 102, p. 4588-4597, 1998.
45. DO, D.D. *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*. London: Imperial College Press, 1998.
46. DUBREUIL, A. C.; JOLIMAITRE, E.; TAYAKOUT-FAYOLLE, M.. MÉTHIVIER, A. Measurement of monobranched alkane mobility in the silicalite framework in the presence of dibranched and linear molecules. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 47, p.2386-2390, 2008.
47. DUCAN, W. L.; MÖLLER, K. P. A “zero length“ criterion for ZLC chromatography. **Chemical Engineering Science**, v. 55, p. 5415 – 5420, 2000.
48. DUCAN, W. L.; MÖLLER, K. P. Diffusion in surface modified ZSM-5 studied using the ZLC method. **Adsorption**, v. 11, p. 259 – 273, 2005.
49. DUCAN, W. L.; MÖLLER, K. P. On the difusión of cyclohexane in ZSM-5 measured by zero length column chromatography. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 39, p. 2105 – 2113, 2000.

50. DUCAN, W. L.; MÖLLER, K. P. The effect of a crystal size distribution on ZLC experiments. **Chemical Engineering Science**, v. 57, p. 2641 – 2652, 2002.
51. DUNNEWIJK, J.; BOSCH, H.; HAAN, A. B. Adsorption kinetics of  $\text{CoCl}_2$  and  $\text{PPh}_3$  over macroreticular and gel type adsorbents by a generalized ZLC method. **Chemical Engineering Science**, v. 61, p. 4813 – 4826, 2006.
52. EIC, M.; GODDARD, M.; RUTHVEN, D. M. Diffusion of benzene in NaX and natural faujasite. **Zeolites**, v. 8, p. 327 – 331, 1988.
53. EIC, M.; RUTHVEN, D. M. A new experimental technique for measurement of intracrystalline diffusivity. **Zeolites**, v. 8, p. 40 – 45, 1988.
54. EIC, M.; RUTHVEN, D. M. Diffusion of linear paraffins and cyclohexane in NaX and 5A zeolite crystals. **Zeolites**, v. 8, p. 472 – 479, 1988.
55. EIC, M.; RUTHVEN, D. M. Intracrystalline diffusion of linear paraffins and benzene in silicalita studied by the ZLC method. In: Jacobs, P. A., van Santen, R. A. (eds.): *Zeolites: Facts, Figure, Future*, v. 49, p. 897- 905. Amsterdam: Elsevier, 1989.
56. FERREIRA, A. F. P.; MITTELMEIJER-HAZELEGER, M. C.; BLIEK, A. Can alkane isomers be separated? Adsorption equilibrium and kinetic data for hexane isomers and their binary mixtures on MFI. **Adsorption**, v. 13, p. 105-114, 2007.
57. FERREIRA, A. F. P.; MITTELMEIJER-HAZELEGER, M. C.; BLIEK, A.; MOUJILIN, J. A. Influence of Si/Al ratio on hexane isomers adsorption equilibria. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 111, p. 171-177, 2008.
58. FOGLER, H.S. *Elementos de engenharia de reações químicas*. 3. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2002.
59. FUNKE, H. H.; KOVALCHICK, M. G.; FALCONER, J. L.; NOBLE, R. D. Separation of hydrocarbon isomer vapors with silicalite zeolite membranes. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 35, p. 1575-1582, 1996.

60. GENER, I.; RIGOREAU, J.; JOLY, G.; RENAUD, A.; MIGNARD, S. Adsorption of linear and branched paraffins in silicalite: Thermodynamic and kinetic study. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 142, p. 1679-1686, 2002.
61. GRANDE, C. A.; SILVA, V. M. T. M.; GIGOLA, C.; RODRIGUES, A. E. Adsorption of propane and propylene onto carbon molecular sieve. **Carbon**, v. 41, p. 2533 – 2545, 2003.
62. GUINET, M.; RIBEIRO, F.R. *Zeolitos: um nanomundo ao serviço da catálise*. Lisboa: Ed. Fundação Calouste Gulbenkian, 2004.
63. GUMP, C. J.; NOBLE, R. D.; FALCONER, J. L. Separation of hexane isomers through nonzeolite pores in ZSM-5 zeolite membranes. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 38, p.2775-2781, 1999.
64. GUNADI, A.; BRANDANI, S. Diffusion of linear paraffins in NaCaA studied by the ZLC method. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 90, p. 278-283, 2006.
65. HAYHURST, D. T.; PARAVAR, A. R. Diffusion of C<sub>1</sub> to C<sub>5</sub> normal paraffins in Silicalite. **Zeolites**, v.8, p.27-29, 1988.
66. HOANG, V. T.; HUANG, Q.; EIC, M.; DO, T. O.; KALIAGUINE, S. Structure and diffusion characterization of SBA-15 materials. **Langmuir**, v. 21, p. 2051 – 2057, 2005.
67. HOANG, V. T.; HUANG, Q.; UNGUREANU, A.; EIC, M.; TRONG-ON, DO.; KALIAGUINE, S. Effect of the acid properties on the diffusion of C<sub>7</sub> hydrocarbons in UL-ZSM-5 materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 92, p. 117-128, 2006.
68. HUANG, L.; Huang, Q.; Xiao, H.; Eic, M. Al-MCM-48 as a potential hydrotreating catalyst support: II – Diffusion property study. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 114, p. 121-128, 2008.
69. HUDDERSMAN, K.; KLIMCZYK, M. Separation of branched isomers using zeolite molecular sieves. **AIChE Journal**, v. 42, p. 405 – 408, 1996.

70. HUFTON, J. R.; RUTHVEN, D. M. Diffusion of light alkanes in silicalite studied by the zero length column method. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 32, p. 2379-2386, 1993.
71. HUSSAIN, I.; TITLOYE, J. O. Molecular dynamics simulations of the adsorption and diffusion behavior of pure and mixed alkanes in silicalite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 85, p. 143-145, 2005.
72. ILIYAS, A.; EIC, M.; NIAKI, M. H. Z.; VASENKOV, S. Toward observation of single-file diffusion using the tracer zero length column method. **J. Phys. Chem. B.**, v. 112, p. 3821 – 3825, 2008.
73. JAMA, M. A.; DELMAS, M. P. F.; RUTHVEN, D. M. Diffusion of linear and branched C<sub>6</sub> hydrocarbons in silicalite studied by the wall-coated capillary chromatographic method. **Zeolites**, v. 18, p. 200 – 204, 1997.
74. JIANG, M.; EIC, M. Transport properties of ethane, butanes and their binary mixtures in MFI-type zeolite and zeolite-membrane samples. **Adsorption**, v. 9, p. 225-234, 2003.
75. JIANG, M.; EIC, M.; MIACHON, S.; DALMON, J. A.; KOCIRIK, M. Diffusion of n-butane, isobutane and ethane in a MFI-zeolite membrane investigated by gas permeation and ZLC measurements. **Separation and Purification Technology**, v. 25, p. 287-2295, 2001.
76. JOBIC, H. Diffusion of linear and branched alkanes in ZSM-5. A quasi-elastic neutron scattering study. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 158, p. 135 – 142, 2000.
77. JOBIC, H.; KÄRGER, J.; KRAUSE, C.; BRANDANI, S.; GUNADI, A.; METHIVIER, A. Diffusivities of n-alkanes in 5A zeolite measured by neutron spin echo, pulsed-field gradient NMR and zero length column techniques. **Adsorption**, v. 11, p. 403 – 407, 2005.
78. JOBIC, H.; PAOLI, H.; MÉTHIVIER, A.; EHLERS, G.; KÄRGER, J.; KRAUSE, C. Diffusion of n-hexane in 5A zeolite studied by the neutron spin-echo and pulsed-field gradient NMR techniques. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 59, p.113-121, 2003.

79. JOBIC, H.; SCHIMIDT, W.; KRAUSE, C. B.; KÄRGER, J. PFG NMR and QENS diffusion study of n-alkane homologues in MFI-type zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 90, p.299-306, 2006.
80. JOLIMAITRE, E.; TAYAKOUT-FAYOLLE, M.; JALLUT, C.; RAGIL, K. Determination of mass transfer and thermodynamic properties of branched paraffins in silicalite by inverse chromatography technique. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 40, p. 914-926, 2001.
81. KARGE, H. G. Infrared spectroscopic investigation of diffusion, co-diffusion and counter-diffusion of hydrocarbon molecules in zeolites. **C. R. Chimie**, v.8, p. 303-319, 2005.
82. KÄRGER, J.; FLEISCHER, G. NMR diffusion studies in heterogeneous systems. **Trends in analytical chemistry**, v. 13, p. 145 – 157, 1994.
83. KÄRGER, J.; Measurement of diffusion in zeolites – a never ending challenge? **Adsorption**, v. 9, p. 29-35, 2003.
84. KÄRGER, J.; RUTHVEN, D. M. Diffusion in zeolite and other microporous Solids. New York: John Wiley & Sons, 1992.
85. KÄRGER, J.; RUTHVEN, D. M. On the comparison between macroscopic and n.m.r measurements of intracrystalline diffusion in zeolites. **Zeolites**, v. 9, p. 267 – 281, 1989.
86. KORIABKINA, A. O.; JONG, A. M.; HENSEN, E. J. M.; VAN SANTEN, R. A. Concentration and temperature dependence of the diffusivities of n-hexane in MFI zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 77, p.119-129, 2005.
87. KRISHNA, R. Exploiting configurational entropy effects for separation of hexane isomers using silicalite-1. **Trans IchemE**, v. 79, p. 182-194, 2001.
88. KRISHNA, R.; PASCHEK, D. Permeation of hexane isomers across ZSM-5 zeolite membranes. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 39, p.2618-2622, 2000.



89. KRISHNA, R.; VAN BATEN, J. M.; Screening of zeolite adsorbents for separation of hexane isomers: A molecular simulation study. **Separation and Purification Technology**, v. 55, p. 246-255, 2007.
90. LIMA, M. P.; GONÇALVES, C. V.; CAVALCANTE JR., C. L. CARDOSO, D. Sorption kinetics of linear paraffins in zeolite BEA nanocrystals. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 116, p.352 - 357, 2008.
91. LEE, C. K.; ASHTEKAR, S.; GLADDEN, L. F.; BARRIE, P. J. Adsorption and desorption kinetics of hydrocarbons in FCC catalysts studied using a tapered element oscillating microbalance (TEOM). **Chemical Engineering Science**, v. 59, p. 1131 – 1138, 2004.
92. LOOS, J. B. W. P.; VERHEIJEN, P. J. T.; MOULIJN, J. A. Improved estimation of zeolite diffusion coefficients from zero length column experiments. **Chemical Engineering Science**, v. 55, p. 51 – 56, 2000.
93. MALEKIAN, A.; HOANG, V. T.; HUANG, Q.; EIC, M.; KALIAGUINE, S. Evaluation of the main diffusion path in novel micro-mesoporous zeolitic materials with the zero length column method. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 46, p. 5067 – 5073, 2007.
94. MÖLLER, A.; GUIMARÃES, A. P.; GLÄSER, R.; STAUDT, R. Uptake-curves for the determination of diffusion coefficients and sorption equilibria for n-alkanes on zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 125, p. 23-29, 2009.
95. PERRY, R.H.; GREEN, D. W. *Chemical Engineers Handbook*. 6. ed. New York: McGraw-Hill, 1984.
96. PEYUAN LI ; TEZEL, H .Adsorption separation of N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> gases by Beta zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 98, p. 94 – 101, 2007.
97. QIAO, S. Z.; BHATIA, S. K. Diffusion of n-decane in mesoporous MCM-41 silicas. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 86, p. 112-123, 2005.
98. QIAO, S. Z.; BHATIA, S. K. Diffusion of linear paraffins in nanoporous silica. **Ind. Eng. Chem. Res.**, vol. 44, p. 6477-6484, 2005.

99. RUTHVEN, D. M. Diffusion of aromatic hydrocarbons in silicalite/ZSM-5. **Adsorption**, v. 13, p. 225 – 230, 2007.
100. RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption and adsorption processes. New York: Ed. John Wiley & Sons, 1984.
101. RUTHVEN, D. M.; BRANDANI, F. ZLC response for systems with surface resistance control. **Adsorption**, v. 11, p. 31 – 34, 2005.
102. RUTHVEN, D. M.; DESISTO, W. J.; HIGGINS, S. Diffusion in a mesoporous silica membrane: validity of the Knudsen diffusion model. **Chemical Engineering Science**, v. 64, p. 3201-3203, 2009.
103. RUTHVEN, D. M.; HEINKE, L.; KÄRGER, J. Sorption kinetics for surface resistance controlled systems. Sorption kinetics for surface resistance controlled systems. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 132, p. 94-102, 2010.
104. SCHEMMERT, U.; KÄRGER, J.; WEITKAMP, J. Interference microscopy as a technique for directly measuring intracrystalline transport diffusion in zeolites. **Microporous and mesoporous materials**, v. 32, p. 101 – 110, 1999.
105. SCHMIDT, W.; WILCZOK.; WEIDENTHALER, C.; MEDENBACH, O.; GODDARD, R.; BUTH, G.; CEPÁK, A. Preparation and Morphology of pyramidal MFI single-crystal segments. **J. Phys. Chem. B**, v.111, p.13538 – 13543, 2007.
106. SILVA, J. A. C.; RODRIGUES, A. E. Analysis of ZLC technique for diffusivity measurements in bidisperse porous adsorbent pellets. **Gas. Sep. Purif.**, v. 10, p. 207-224, 1996.
107. SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. *Princípios de análise instrumental*. Tradução de: Ignez Caracelli, Paulo Isolani, Regina Helena Santos, Regina Helena Francisco. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. Título original: Principles of Instrumental Analysis.
108. SMITH; J, M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. *Introdução à termodinâmica da engenharia química*. Tradução de: Eduardo Mach Queiroz e Fernando Luz Pellegrini Pessoa. 5. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2000. Título original: Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics.

109. SOLOMONS, T. W. G.; FRYLE, C. B. *Química orgânica I*. Tradução de: Robson Mendes Matos. 8. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2005. Título original: Organic chemistry.
110. SONG, L.; SUN, Z.; DUAN, L.; GUI, J.; McDOUGALL, G. S. Adsorption and diffusion properties of hydrocarbons in zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 104, p. 115-128, 2007.
111. STALLMACH, F.; KÄRGER, J. The potentials of pulsed field gradient NMR for investigation of porous media. **Adsorption**, v. 5, p. 117-133, 1999.
112. SZCZYGIEL, J.; SZYJA, B. Computer simulated diffusion of C<sub>7</sub> hydrocarbons in microporous materials: molecular modeling. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 83, p. 85-93, 2005.
113. TALU, O.; SUN, M.S.; SHAH, D.B. Diffusivities of *n*-alkanes in silicalite by steady-state single-crystal membrane technique. **AIChE Journal**, v. 44, n. 3, p. 681-694, 1998.
114. TANCHOUX, N.; TRENS, P.; MALDONATO, D.; DI RENZO, F.; FAJULA, F. The adsorption of hexane over MCM-41 type materials. **Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 246, p.1 - 8, 2004.
115. TZOULAKI, D.; SCHMIDT, W.; WILCZOK, U.; KÄRGER, J. Formation of surface barriers on silicalite-1 crystal fragments by residual water vapour as probed with isobutane by interference microscopy. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 110, p. 72-76, 2008.
116. VALDÉS, M. G.; PÉREZ-CORDOVES, A. I.; DÍAZ-GARCÍA, M. E. Zeolites and zeolite-based materials in analytical chemistry. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 25, p. 24-30, 2006.
117. VROON, Z. A. E. P.; KEIZER, K.; GILDE, M. J.; VERWEIJ, H.; BURGGRAAF, A. J. Transport properties of alkanes through ceramic thin zeolite MFI membranes. **Journal of Membrane Science**, v.113, p. 293-300, 1996.
118. WEBB III, E. B.; GREY, G. S.; MONDELLO, M. Intracrystalline diffusion of linear and branched alkanes in the zeolites TON, EUO and MFI. **J. Phys. Chem. B**, v. 103, p. 4949-4959, 1999.

119. WEISZ, P. B. Zeolite – New Horizons in Catalysis. **Chem. Tech.**, v.3, p.498-505, 1973.
120. WEISZ, P. B. Molecular diffusion in microporous materials: formalisms and mechanisms. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 34, p. 2692 – 2699, 1995.
121. WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. **Solid State Ionics**, v. 131, p. 175-188, 2000.
122. WILKENHÖNER, U.; DUCAN, W. L.; MÖLLER, K. P.; VAN STEEN, E. Intracrystalline diffusivity of hydroxybenzenes in TS-1 and Al-free Ti-beta. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 69, p. 181-186, 2004.
123. WILLIAMS, B. A.; BABITZ, S. M.; MILLER, J. T.; SNURR, R. Q.; KUNG, H.H. The roles of acid strength and pore diffusion in the enhanced cracking activity of steamed Y zeolites. **Applied Catalysis A: General**, v. 177, p. 161-175, 1999.
124. WIRAWAN, S. K.; CREASER, D. CO<sub>2</sub> adsorption on silicalite-1 and cation exchanged ZSM-5 zeolites using a step change response method. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 91, p. 196-205, 2006.
125. WLOCH, J.; KORATOWSKI, J. Is diffusion controlled by crystal morphology? Inclusion of morphology to modelling the *n*-hexane diffusion in MFI-type zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 108, p. 303-310, 2008.
126. YANG, R. T. Adsorbents: fundamentals and applications. New Jersey: John Wiley & Sons, 2003.
127. YUE, X.; YANG, X. Molecular simulation study of adsorption and diffusion on silicalite for a benzene/CO<sub>2</sub> mixture. **Langmuir**, v. 22, p. 3138 – 3147, 2006.
128. ZABKA, M.; RODRIGUES, A. E. Measurement of pore diffusivity of R, S, -α-tetralol enantiomers in chiral adsorbent CHIRALPAK AD by zero length column method. **Separation and Purification Technology**, v. 57, p. 74 – 84, 2007.

129. ZAMAN, S. F.; LOUGHLIN, K. F.; AL-KHATTAF, S. S. Kinetics of desorption of 1,3 – diisopropylbenzene and 1,3,5 – triisopropylbenzene. 1. Diffusion in Y-zeolite crystals by the zero length column method. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 44, p. 2027 – 2035, 2005.
130. ZHU, W.; KAPTEIJN, F.; MOULIJN, J. A. Diffusion of linear and branched C<sub>6</sub> alkanes in silicalite-1 studied by the tapered element oscillating microbalance. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 47, p. 157-171, 2001.
131. ZHU, W.; KAPTEIJN, F.; MOULIJN, J. A. Separation modeling of linear and branched C<sub>6</sub> alkane permeation through silicalite-1 membranes. **Separation and Purification Technology**, v. 32, p. 223-230, 2003.
132. ZHU, W.; MALEKIAN, A.; EIC, M.; KAPTEIJN, F.; MOULIJN, J. A. Concentration-dependent diffusion of isobutane in silicalite-1 studied with the ZLC technique. **Chemical Engineering Science**, v. 59, p. 3827-3835, 2004.

---



---

# APÊNDICE A

## SINTAXE PADRÃO DO SOFTWARE gPROMS

---

No Apêndice A apresenta-se a sintaxe padrão do software gPROMS, implementada para a resolução das equações que modelam o método ZLC.

### 1. Definição dos parâmetros, variáveis e domínios

```

PARAMETER
  # Os parâmetros serão estimados
  # Gamma      AS REAL  # = 1/3*V1(KVs)
  # Elle       AS REAL  # = 1/3(F R^2)/(D KVs)
  # Dr         AS REAL  # = D/ro^2
  F           AS REAL

DISTRIBUTION_DOMAIN
  Radial      AS (0:1)

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

  # Parâmetros a serem estimados
  Gamma      AS NoType  # = 1/3*V1(KVs)
  Elle       AS NoType  # = 1/3(F R^2)/(D KVs)
  Dr         AS NoType  # = D/ro^2
  KVS       AS NoType

```

### 2. Condições iniciais e de contorno

```

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

```

### 3. Equações do balanço material

```

EQUATION
  Dr*Partial(Q(1), Radial) + Gamma*φC + Dr*Elle*C=0;
  FOR csi:= 0|+ TO 1|- DO
    φQ(csi)=Dr*(Partial(Q(csi),Radial,Radial) + 2/csi*Partial(Q(csi),Radial));
  END

  Qm=3*INTEGRAL(csi:=0:1;csi^2*Q(csi));

  KVS=F/(3*Dr*Elle*40);

```

## 4. Definição dos métodos numéricos

```
UNIT
  Column AS ZLC

SET
  WITHIN Column DO
    Radial:= [OCFEM,3,30];
    #Gamma:= 1;
    #Elle:= 10;
    #Dr:= 0.01;
    F:=40;
  END
EXPERIMENTS
sd40

ESTIMATE
Column.Dr
3.0E-4 : 1.0E-6 : 1.0

ESTIMATE
Column.Elle
50.0 : 2.0 : 500.0

ESTIMATE
Column.Gamma
2.0 : 1.0E-9 : 5.0

MEASUREMENT_GROUP
  HETEROSCEDASTIC (0.14 : 1.0E-6 : 3.0 ; 0.3 : 0.0 : 1.0)
  SENSOR
    Column.C
```

---

## APÊNDICE B

### DIFUSÃO DE *n*-HEXANO EM CRISTAIS DE NaCaA

---

Neste apêndice apresenta-se uma parte do desenvolvimento experimental do trabalho de pesquisa sobre difusão em materiais microporos, tendo sido utilizado o sistema *n*-hexano e zeólita NaCaA.

#### 1. DIFUSÃO DE *n*-HEXANO EM CRISTAIS DE ZEÓLITA NaCaA

Utilizou-se o método ZLC para a determinação da difusividade de *n*-hexano em cristais de zeólita NaCaA. A amostra utilizada consistiu de pequenos cristais de zeólita com tamanho médio de 15  $\mu\text{m}$ . Esta amostra foi sintetizada no Institut für physikalische Chemie und Electrochemie der Universität Hanover (Alemanha). A detalhada descrição da síntese e caracterização deste material encontra-se no trabalho de Möller et al. (2006). Antes da realização dos experimentos, a amostra foi regenerada através da passagem de uma corrente de gás inerte ( $\text{N}_2$ ) a 300  $^\circ\text{C}$ .

#### *Resultados*

As curvas de dessorção foram obtidas nas temperaturas de 100, 150, e 200  $^\circ\text{C}$ , nas vazões de purga de 30 e 50 mL/min. A Figura 1 ilustra as curvas obtidas para o adsorvente NaCaA. As corridas experimentais foram realizadas utilizando-se  $\text{N}_2$  como gás inerte.

Os valores da constante de tempo difusional ( $D/R^2$ ) e do parâmetro adimensional  $L$ , obtidos pela análise dos tempos longos, estão listados na Tabela 1



Tabela 1 - Parâmetros obtidos das curvas de desorção de *n*-hexano em cristais de zeólita NaCaA.

T (°C)	F (mL/min)	D/R <sup>2</sup>	L	D(m <sup>2</sup> /s)
100	30	4,98x10 <sup>-5</sup>	64	2,72x10 <sup>-15</sup>
	50	4,66x10 <sup>-5</sup>	100	
150	30	1,02x10 <sup>-4</sup>	57	5,6x10 <sup>-15</sup>
	50	0,95x10 <sup>-4</sup>	80	
200	30	1,36x10 <sup>-4</sup>	80	7,3x10 <sup>-15</sup>
	50	1,30x10 <sup>-4</sup>	111	

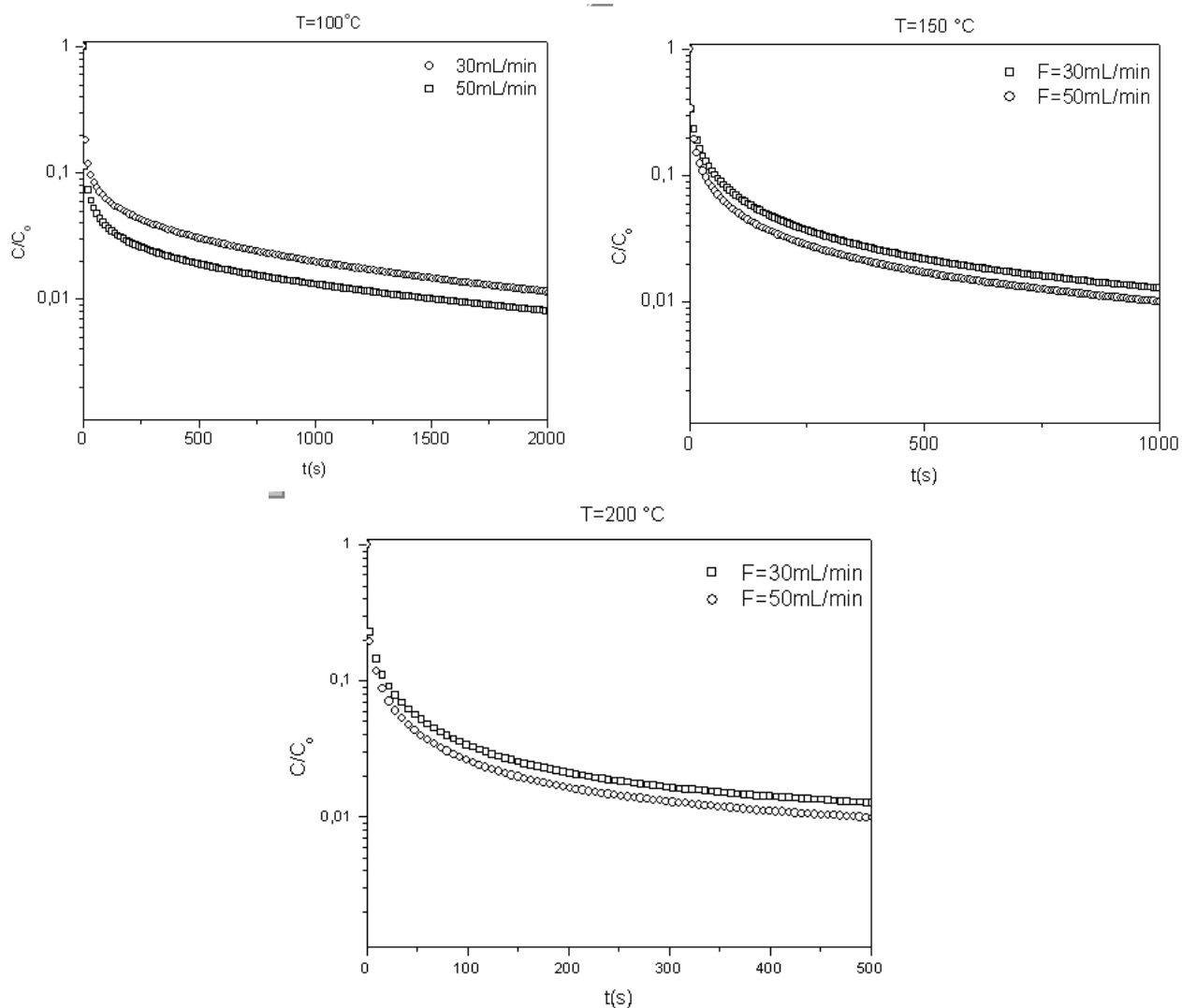


Figura 1- Curvas de desorção de *n*-hexano obtidas em diferentes vazões (F= 30 e 50 mL/min) e temperaturas (T= 100, 150 e 200 °C).

O efeito da temperatura sobre as propriedades difusivas foi estimado utilizando-se a equação de Arrhenius:  $D=D_0\exp(-E_a/RT)$ . De acordo com esta equação, a energia de ativação é obtida pelo ajuste linear da curva mostrada na Figura 2. O valor obtido para a energia de ativação, para este estudo, foi de 15 KJ/mol.

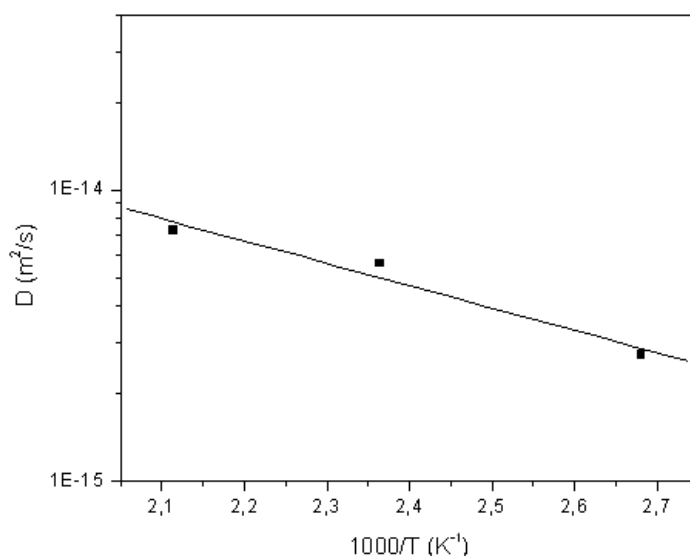


Figura 2 - Gráfico de Arrhenius para o *n*-hexano em zeólita NaCaA.

A Tabela 2 mostra dados da literatura para a difusividade de *n*-hexano em cristais de zeólita NaCaA. Os resultados mostram que os valores de difusividade obtidos neste trabalho são menores que os valores apresentados na literatura para o mesmo material.

Tabela 2 - Valores de difusividade para o *n*-hexano em cristais de zeólita NaCaA (Gunadi e Brandani, 2006).

<b>T(°C)</b>	<b>D (m<sup>2</sup>/s)</b>	<b>E<sub>a</sub> (KJ/mol)</b>
150	1,64x10 <sup>-13</sup>	
175	2,31x10 <sup>-13</sup>	22
200	3,22x10 <sup>-13</sup>	

Os valores obtidos dos parâmetros D e L foram confrontados com os valores estimados pelo programa de estimação de parâmetros (simulador gPROMS). A Figura 3 mostra as curvas experimentais juntamente com as curvas simuladas.

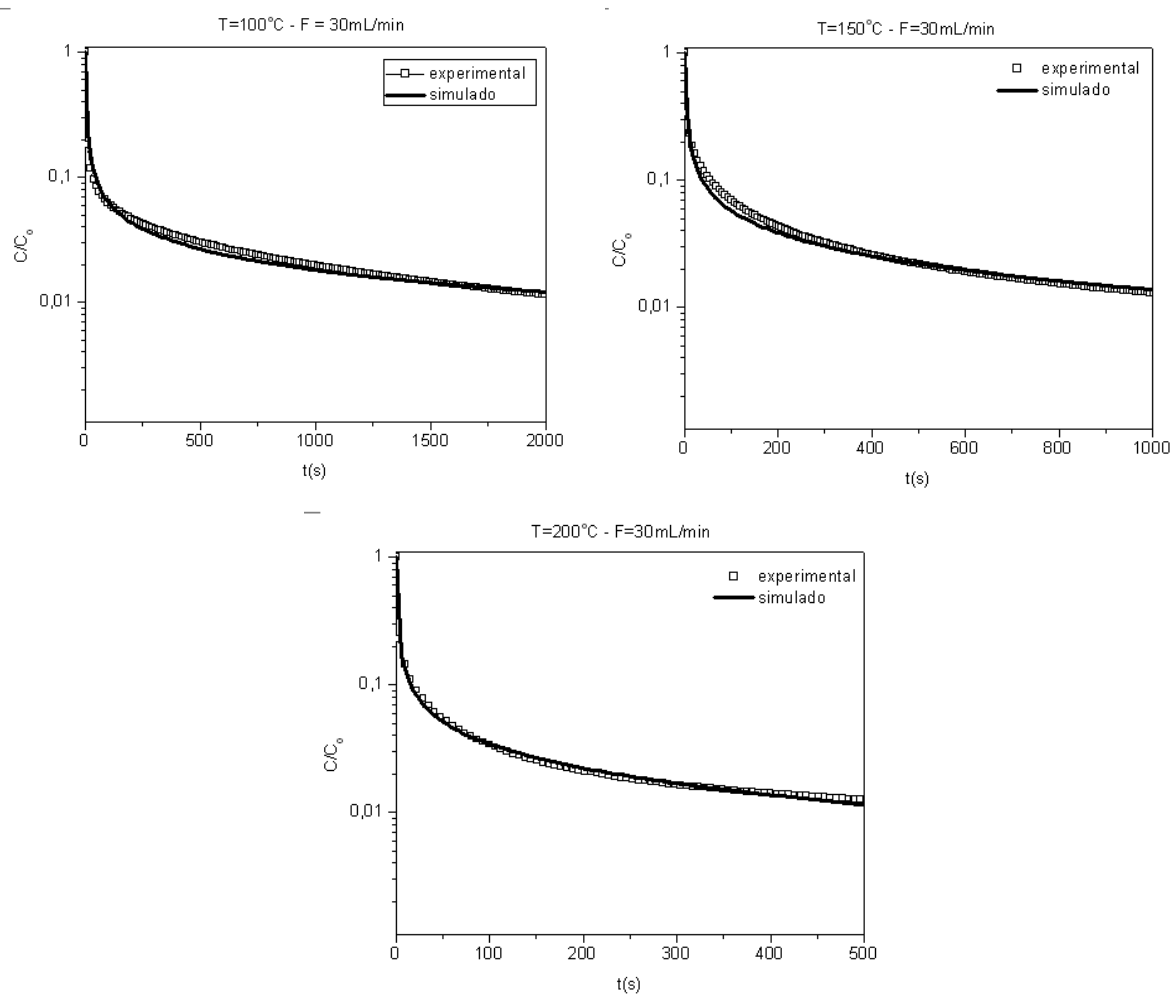


Figura 3 - Curvas experimentais e simuladas para a dessorção de *n*-hexano.

Observa-se que o modelo matemático do ZLC obtido pelo software gPROMS apresentou boa concordância com os pontos experimentais.

#### *Teste de reprodutibilidade*

A reprodutibilidade dos experimentos foi testada através da obtenção de curvas de dessorção de *n*-hexano em NaCaA a  $200^\circ\text{C}$ , utilizando-se  $\text{N}_2$  como gás inerte. Na Figura 4 pode ser observada a sobreposição das curvas, mostrando serem reprodutíveis os experimentos.

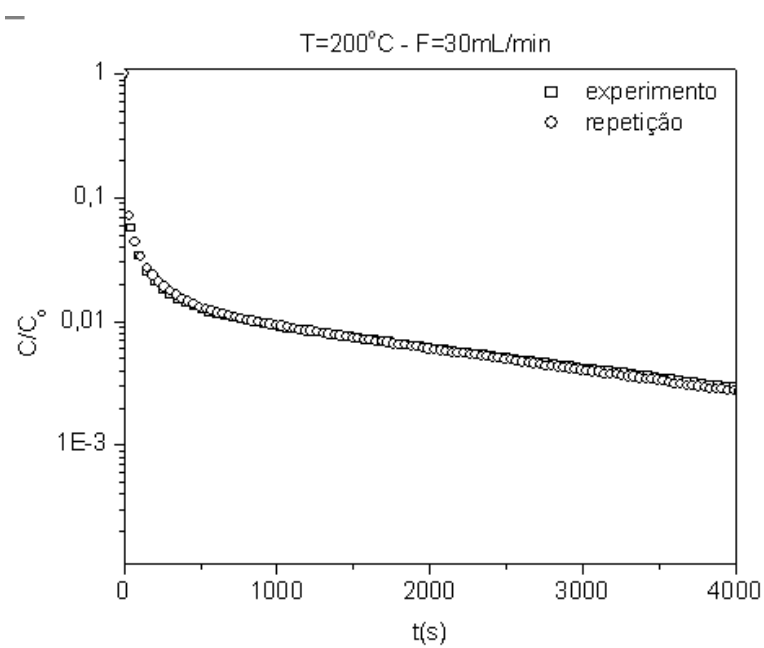


Figura 4 - Reprodutibilidade da curva de desorção do *n*-hexano a 200 °C .

---

---

# APÊNDICE C

## ADSORÇÃO DE ISÔMEROS AROMÁTICOS DE XILENOS (C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>) EM ZEÓLITA BaY

---

O Apêndice C traz a descrição de um estudo realizado sobre a adsorção de isômeros aromáticos de xileno (C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>) em zeólita BaY.

### 1. Introdução

A recuperação do *p*-xileno (1,4-dimetilbenzeno), a partir de uma mistura de aromáticos C<sub>8</sub> e outros hidrocarbonetos, corresponde a um processo de separação por adsorção seletiva de grande interesse industrial. Isso porque o *p*-xileno corresponde à matéria-prima básica para a produção de certas fibras sintéticas, resinas e plásticos.

Nesse sentido, o presente estudo está voltado para a avaliação de adsorventes usados para separação de *p*-xileno. Estes adsorventes, por sua vez, são utilizados em uma unidade de produção de *p*-xileno de uma petroquímica nacional. Para tal, foram coletadas amostras durante os últimos carregamentos das torres adsorvedoras.

A seguir tem-se a descrição das etapas para o desenvolvimento do trabalho:

- Caracterização dos adsorventes por Difração de Raios-X;
- Caracterização os adsorventes por Analisador de Área Superficial (*Autosorb*);
- Avaliação da seletividade dos adsorventes para *p*-xileno utilizando Método de Cromatografia em Headspace;

### 2. Materiais e Métodos

Adsorventes:

Foram utilizadas 4 amostras de adsorvente (2 de cada torre, selecionadas do carregamento de diferentes leitos ao longo de cada torre). A simbologia A, B, C e D corresponde à identificação das amostras.

#### Adsorbatos:

Os adsorbatos utilizados foram os isômeros aromáticos de xileno ( $C_8H_{10}$ ), cujas estruturas planas são apresentadas na Figura 1. Para a realização das análises utilizaram-se dois tipos de soluções de xilenos: p-xileno/o-xileno a 50% e uma mistura equimolar de p-xileno/m-xileno/o-xileno/etilbenzeno.

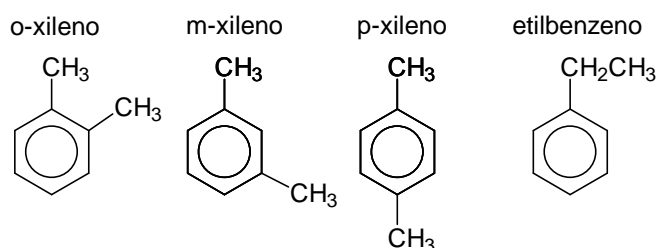


Figura 1 – Isômeros aromáticos de xileno

Antes da análise das soluções quanto à pureza, fez-se a injeção preliminar dos componentes puros para identificação de seus respectivos picos. A Tabela 1 agrupa os valores de pureza dos produtos o-xileno e p-xileno.

Tabela 1-Pureza dos produtos utilizados

<b>PRODUTOS</b>	<b>PUREZA (%)</b>
p-xileno (PX)	99,71
o-xileno (OX)	99,50

A solução p-xileno/o-xileno a 50% foi preparada em balança analítica eletrônica (precisão de 0,0001 e capacidade máxima de 210g) e, posteriormente, analisada por cromatografia. A Tabela 2 apresenta os valores de concentração obtidos por pesagem e por análise cromatográfica, bem como os desvios relativos obtidos.

Tabela 2 - Concentração da solução *PX/OX* – 50%

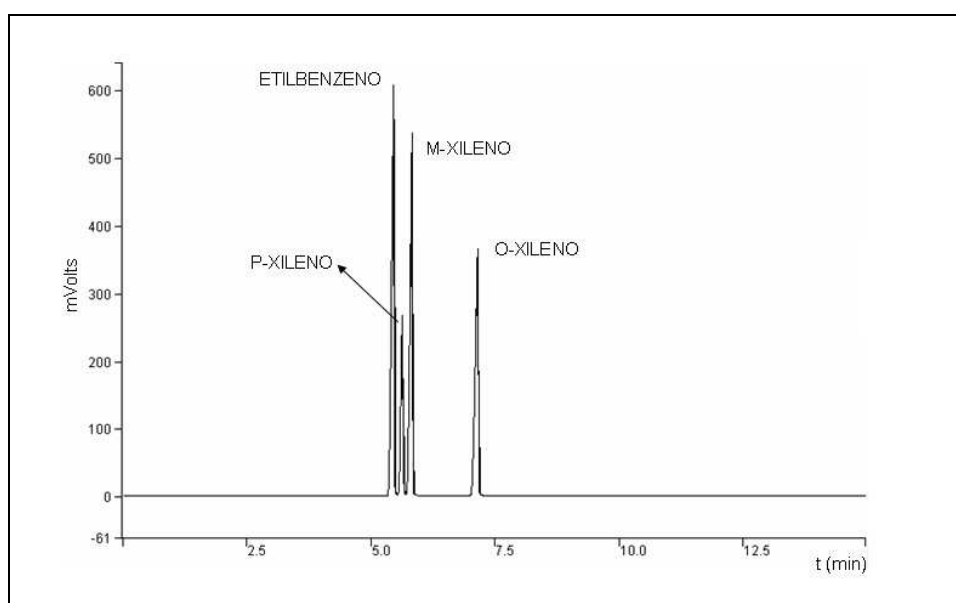
COMPONENTE	CONCENTRAÇÃO (% MÁSSICA)		$\Delta C^*(\%)$
	PESAGEM	CROMATOGRAFIA	
<i>PX</i>	50,02	50,21	0,38
<i>OX</i>	49,51	49,79	0,56

$$* \Delta C = 100x \frac{C_{\text{cromatografia}} - C_{\text{pesagem}}}{C_{\text{pesagem}}}$$

A solução equimolar p-xileno/m-xileno/o-xileno/etilbenzeno foi, também, analisada por cromatografia nas mesmas condições que a solução anterior (Tabela 3). Um cromatograma típico é mostrado na Figura 2.

Tabela 3 - Concentração da solução equimolar *EB/PX/MX/OX*

COMPONENTES	CONCENTRAÇÃO (% MÁSSICA)
etilbenzeno	25,13
p-xileno	24,98
m-xileno	24,88
o-xileno	25,01

Figura 2 – Cromatograma típico da solução *EB/PX/MX/OX*.

## Métodos

### CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A caracterização estrutural foi determinada pela aplicação da técnica de Difração de Raios-X. De forma ampla, a técnica de difração pelo método do pó se baseia em incidir uma radiação-X monocromática sobre a amostra e analisar a difração de raios-x que se produzirá quando o espaçamento entre as camadas dos átomos for da mesma magnitude que o comprimento de onda da radiação empregada, considerando uma distribuição regular dos centros de dispersão (Hriljac et al., 1993). A identificação das espécies a partir do difratograma se baseia na posição das linhas de difração e de suas intensidades relativas, sendo, portanto, o difratograma característico para cada material analisado (Treacy et al., 1996).

Os espectros de difração de raios-x foram obtidos usando um difratômetro de raios-x de pó Rigaku (DMAXB) com radiação de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418\text{\AA}$ ) e um monocromador de Grafite. Os espectros foram registrados para uma variação em ângulo  $2\theta$  entre  $5$  e  $50^\circ$  a um passo fixo de  $0,02^\circ$  a cada  $10$  segundos. Foi utilizado como porta-amostra um suporte de alumínio de forma a não difratar o feixe. As determinações experimentais foram realizadas no Laboratório de Raios-X do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará.

### CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES POR ANALISADOR DE ÁREA SUPERFICIAL

Os adsorventes também foram analisados por Analisador de Área Superficial. A análise textural por adsorção de  $\text{N}_2$  permite avaliar parâmetros importantes dos adsorventes sólidos e catalisadores, dentre estes a área específica, o volume de poros e a distribuição dos diâmetros de poro, através da análise de isotermas de adsorção de moléculas padrão (Ruthven, 1984). O adsorbato mais utilizado é o nitrogênio à sua temperatura de ebulição normal (77K).

Utilizou-se o aparelho *Autosorb-1*, modelo ASIMP.LP6 da *Quantachrome*. Através de isotermas de adsorção de  $\text{N}_2$ , obtidas a 77K, o equipamento fornece: a área específica calculada pela equação de B.E.T.; o volume de microporos pelo método Dubinin-Radushkevich (DR), o volume de mesoporos



determinados pelo método Barrett-Joyner-halenda (B.J.H) e o volume de poros cumulativos pelo método Saito-Foley (S.F). A análise textural foi realizada para todos os adsorventes estudados.

### MÉTODO CROMATOGRAFIA EM HEADSPACE

Para avaliar a seletividade utilizou-se o Método de Cromatografia em Headspace que permite a amostragem da fase vapor através de um acessório “*Headspace Sampler*” (HS) conectado a um cromatógrafo a gás (GC). O amostrador Headspace automatiza a retirada de amostra da fase vapor, bem como, padroniza as condições experimentais desta operação (Buarque, 1999).

A técnica da seletividade consiste em adicionar pequenas quantidades de uma mistura líquida de composição conhecida a uma quantidade fixa de adsorvente e medir a razão das frações molares obtidas na fase vapor ( $y_i/y_j$ ) equilibrada com as fases adsorvivo e adsorbato. Antes da saturação do sólido, a concentração da fase adsorvida ( $w$ ) será praticamente a mesma da mistura líquida inicialmente adicionada. Quando a quantidade de adsorbato líquido adicionado for exatamente aquela necessária para saturar completamente o adsorvente, a composição da fase adsorvida ( $w$  em equilíbrio) refletirá a afinidade relativa do adsorvente pelos vários componentes da mistura adicionada. Neste instante, a fase vapor ( $y$ ) estará em equilíbrio com a fase líquida ( $x$ ) que apareceu numa quantidade pequeníssima, e está em equilíbrio com a fase sólida saturada ( $w$ ). Assim, conhecida a razão de composições na fase vapor ( $y_i/y_j$ ) em equilíbrio, a correspondente razão na fase líquida ( $x_i/x_j$ ) pode ser determinada por relações de equilíbrio de fases:

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{y_1}{y_2} \times \frac{k_2}{k_1} \quad (1)$$

Conhecida a relação entre as frações molares dos componentes 1 e 2 na fase líquida, determina-se a seletividade pela relação

$$\alpha_{12} = \frac{z_1/z_2}{x_1/x_2} \quad (2)$$

Na equação acima  $z_1$  e  $z_2$  são as frações molares dos componentes 1 e 2 na fase adsorvida, que é, essencialmente, a mistura preparada e, portanto de composição conhecida.

#### Equipamentos:

Equipamentos utilizados nos experimentos: um acessório amostrador “Tekmar Dohrmann 7000 Headspace Sampler”, um cromatógrafo a gás “Varian CP 3380” (Figura 3). No forno do cromatógrafo, instalou-se uma típica coluna cromatográfica CP-WAX capilar com 25 metros de comprimento e 0,25 mm de diâmetro 0,2 $\mu$ m. O detector utilizado foi o de ionização de chama (FID) que possui alta sensibilidade para a determinação de composições infinitesimais com razoável precisão. Admitiu-se para o cromatógrafo os seguintes gases: nitrogênio como gás de arraste e gás de “make-up”, hidrogênio e ar sintético como gases de alimentação do detector FID.



Figura 3 – Sistema de análise Cromatografia *Headspace*

### Preparação das células de equilíbrio:

Em cada corrida experimental são utilizadas onze células de equilíbrio, sendo que numa destas é feito, um ensaio em branco (não há adsorvente), pretendendo-se avaliar o equilíbrio líquido-vapor (*ELV*) para aquela determinada mistura e temperatura.

As células de equilíbrio consistem de frascos de 20 mL (próprios ao uso no *HS*), contendo uma massa aproximadamente constante de adsorvente condicionado e quantidades gradativas de líquido para as soluções analisadas. No ensaio em branco, o frasco somente continha a solução adsorvivo numa quantidade, em geral, próxima de 1 g.

Nos experimentos de seletividade, procurou-se circundar o valor de 13% para a razão de massas adsorvivo/adsorvente, correspondente à cobertura total de adsorbato sem excesso de líquido (Torres, 1997).

Deste modo, massas do adsorvente logo após sua secagem eram rapidamente pesadas nos frascos, imediatamente vedados para evitar ganho de umidade, utilizando-se para isso, *caps* de alumínio e septos de borracha.

Em seguida, o líquido era adicionado através de uma seringa, que previamente pesados (seringa com líquido), davam pela diferença de peso, antes e depois da adição do líquido ao frasco, a massa do líquido adicionado.

Os frascos devidamente preenchidos com adsorbato e adsorvente são então colocados no interior do forno do *Headspace* para atingir a temperatura desejada no equilíbrio, ficando nestas condições por aproximadamente 24h. Depois de corrido este tempo, a fase vapor é amostrada pelo *headspace* e analisada pelo cromatógrafo a gás.

### Programação do *Headspace Sampler*.

A Tabela 4 sintetiza os parâmetros de programação do *HS* usados nas análises de equilíbrio efetuadas.

Tabela 4 – Programação do “*headspace sampler*”

Headspace sampler:	Tekmar Dohrmann-7000
Temperatura do forno (equilíbrio):	80°C,
Temperatura do loop de amostragem:	90 °C
Temperatura da linha de transferência:	100°C
Pressão do gás de arraste:	9,3 a 10,0 psig
Pressão no frasco:	4,8 a 5,0 psig
Tempo de injeção:	0,10 min
Tempo de pressurização:	0,20 min
Tempo de amostragem:	0,16 min
Tempo de equilíbrio no loop:	0,05 min
Agitação do carrossel do forno:	Sim (1 min)
Tempo de análise:	11,5 minutos

### Programação do Cromatógrafo a Gás

O cromatógrafo utilizado foi configurado e programado conforme sintetiza a Tabela 5

Tabela 5 – Programação do cromatógrafo.

Cromatógrafo:	Varian CP-3380
Coluna cromatográfica:	CP-WAX 52 CB - 25m – 0,25mm – 0,2µm
Gás de arraste:	N <sub>2</sub> (nitrogênio)
Pressão na cabeça da coluna:	5 psig
<i>Split</i> :	150 mL/min
Programação de temperatura do forno:	60°C (8 min) 125°C (20 min)
Temperatura do injetor:	250°C
Detetor:	Detetor de Ionização de Chama ( <i>FID</i> )
Temperatura do detetor	260°C
Vazões do detetor	H <sub>2</sub> (30 mL/min); N <sub>2</sub> (30 mL/min); Ar sintético (300 mL/min)

### 3. Resultados

#### DIFRAÇÃO DE RAIOS – X

A Figura 4 apresenta os difratogramas dos adsorventes estudados. Mediante o resultado da análise de Raios-X é possível identificar a zeólita ou o adsorvente cristalino, comparando o difratograma obtido com o correspondente difratograma do padrão. Também é possível detectar a presença de diferentes fases cristalinas. A Figura 5 ilustra o difratograma da amostra A juntamente com o do padrão

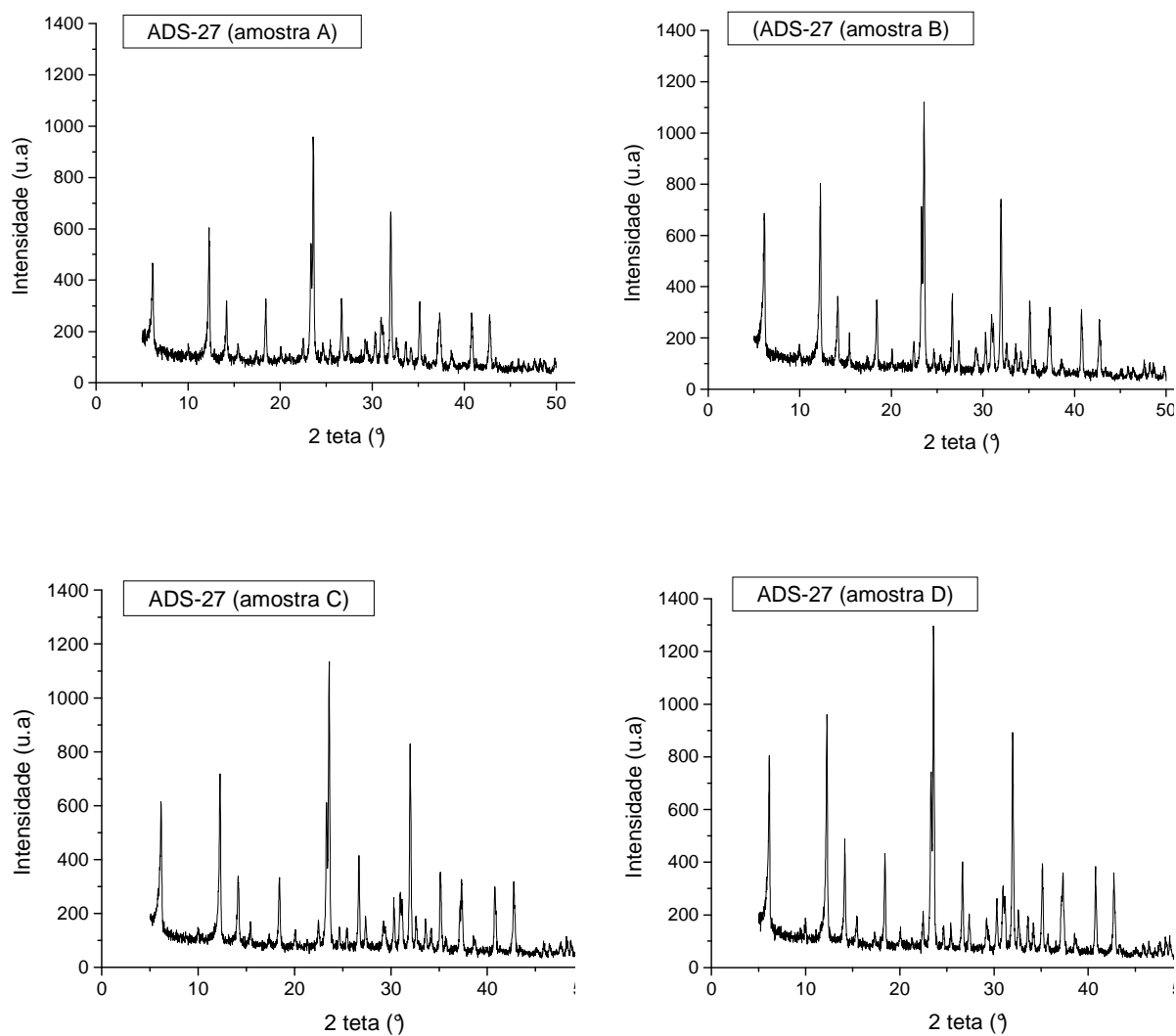


Figura 4 – Difratogramas de raios-X das amostras A, B, C e D.

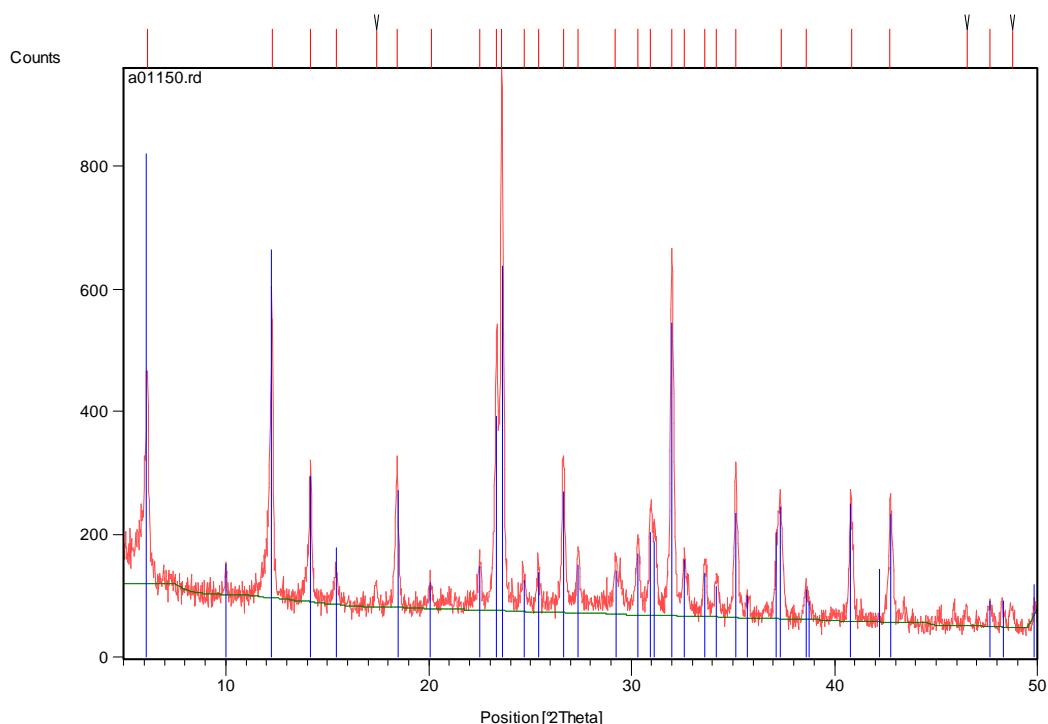


Figura 5 – Difratoograma da Amostra A.

De acordo com o difratograma, a amostra A é identificada pelos picos típicos dado pelos diferentes ângulos de reflexão ( $2\theta$ ) que caracterizam uma amostra de zeólita Y tendo bário como cátion de compensação. As outras amostras também apresentaram a mesma identificação. Dessa forma, cristalograficamente as amostras são muito semelhantes, mostrando uma boa uniformidade estrutural.

### CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES POR ANALISADOR DE ÁREA SUPERFICIAL

As análises das isotermas de nitrogênio a 77K realizadas com os adsorventes A, B, C e D encontram-se descritas na Tabela 6.

Tabela 6 – Resultados obtidos da caracterização textural dos adsorventes

Adsorvente	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Volume de Microporos (cm <sup>3</sup> /g)	Tamanho de Poros(Å)
A	313	0,31	7,0
B	389	0,43	6,6
C	309	0,34	6,9
D	330	0,31	7,4

Observa-se que os valores dos parâmetros estruturais apresentam uma diferença relativamente pequena.

### MÉTODO CROMATOGRAFIA EM HEADSPACE

As Figuras 6, 7, 8 e 9 apresentam os resultados de ensaios experimentais utilizando os adsorventes A, B, C e D, respectivamente, com composição equimolar da mistura líquida de o - xileno/p-xileno a 80°C. Para cada adsorvente foram plotados os resultados das corridas I e II. Segundo Cavalcante Jr. (1998), desvio máximo da fração mássica da fase vapor representa o ponto em que o adsorvente está totalmente saturado, mas nenhum excesso de líquido se apresenta. Este é o ponto utilizado para determinar a relação entre frações mássicas da fase líquida em equilíbrio com este vapor. A seletividade é calculada pela equação de  $\alpha_{ij}$  mostrada anteriormente.

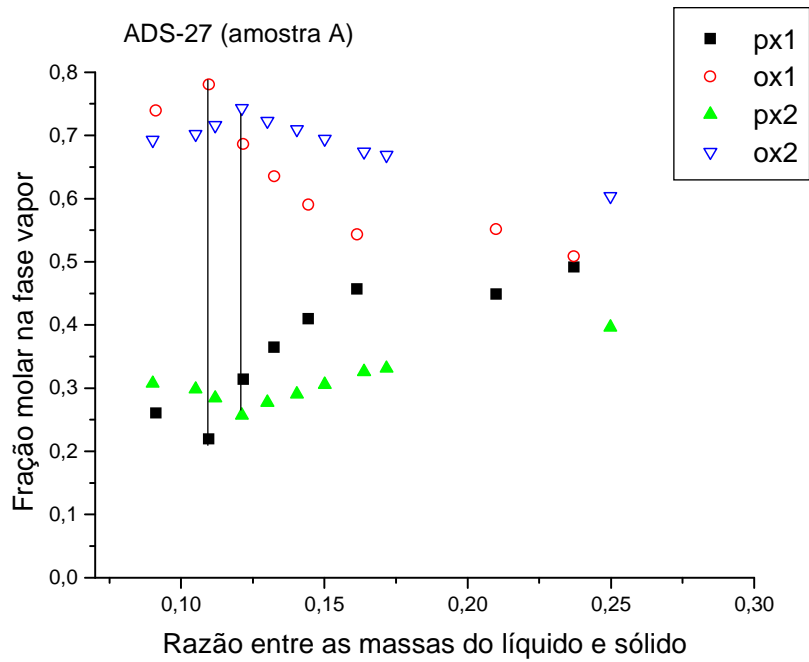


Figura 6 – Mistura binária PX/OX (amostra A) a 80°C .

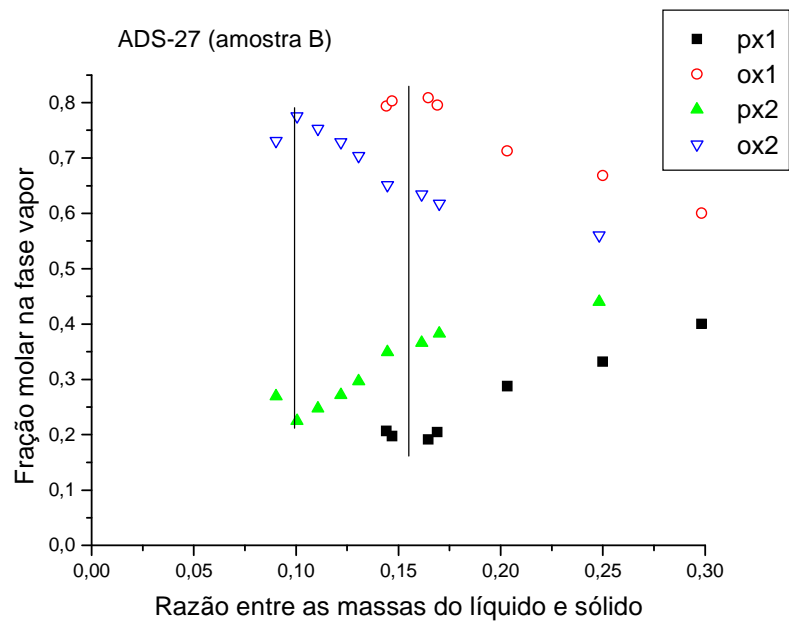


Figura 7 – Mistura binária PX/OX (amostra B) a 80°C .



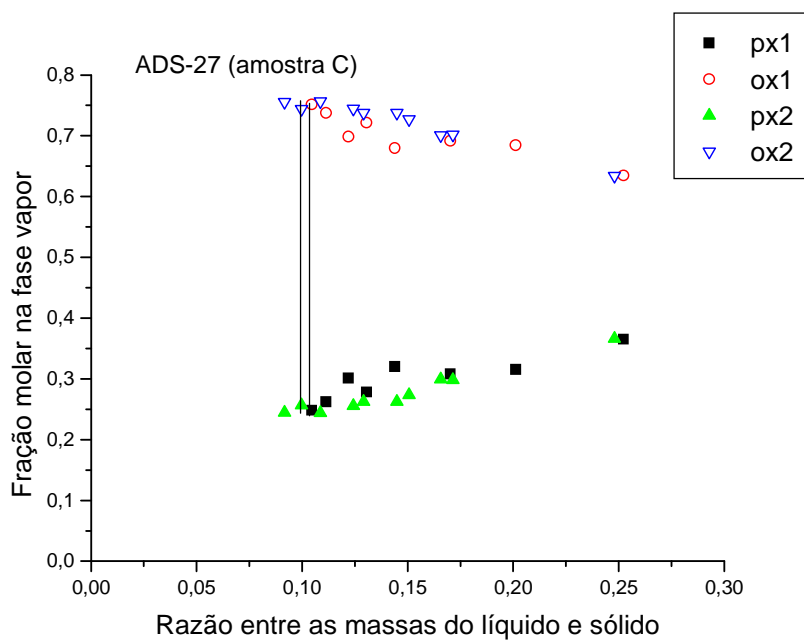


Figura 8 – Mistura binária PX/OX (amostra C) a 80°C .

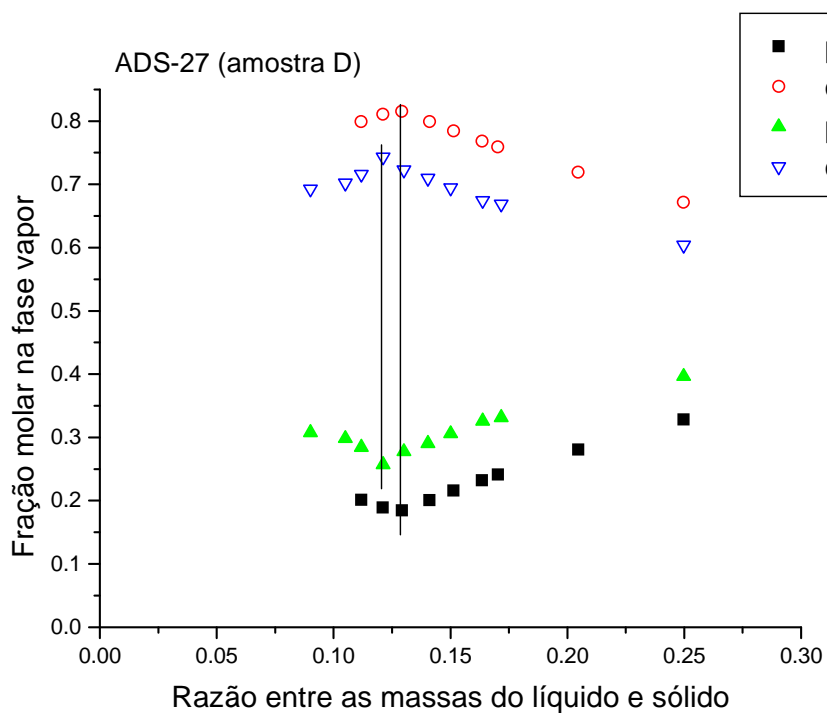


Figura 9 – Mistura binária PX/OX (amostra D) a 80°C .

Observa-se que o p-xileno é preferido pelos adsorventes na região de saturação, pois frações molares mínimas são obtidas numa dada razão entre líquido e adsorvente. As seletividades determinadas nos experimentos binários para os

adsorventes A, B, C e D estão resumidas na Tabela 7, bem como os valores médios. Pode-se perceber que as seletividades p-xileno/o-xileno mantêm-se em torno de uma média de 4,05.

Tabela 7 – Seletividade dos isômeros de xilenos (PX/OX)

Experimento	Seletividade ( $\alpha_{PX/OX}$ )			
	Amostra A	Amostra B	Amostra C	Amostra D
I	4,4	5,3	3,8	5,3
II	1,6	4,3	3,9	3,6
Valores Médios	<b>3,0</b>	<b>4,8</b>	<b>3,9</b>	<b>4,5</b>

Foram realizados os mesmos experimentos de seletividade com cada uma dos adsorventes estudados e a mistura quaternária equimolar de EB/PX/MX/OX (Figura 10,11,12 e 13).

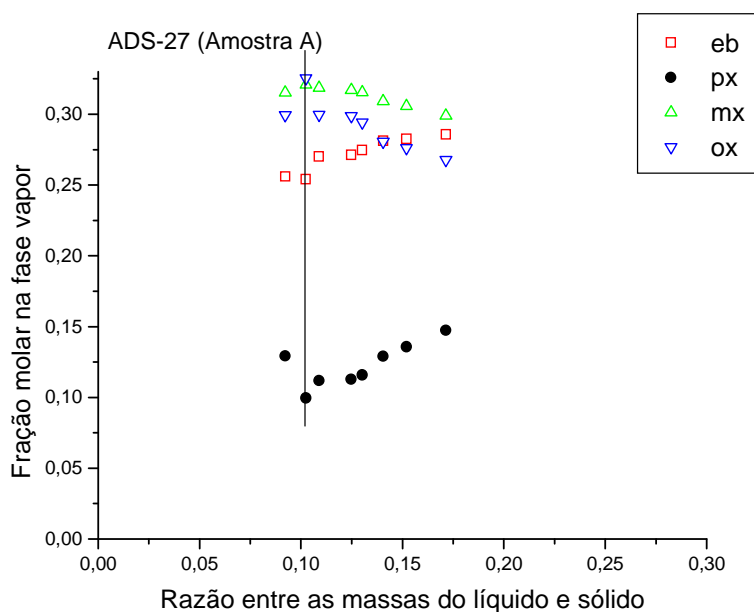


Figura 10 – Mistura quaternária EB/PX/MX/OX (amostra A) a 80°C.

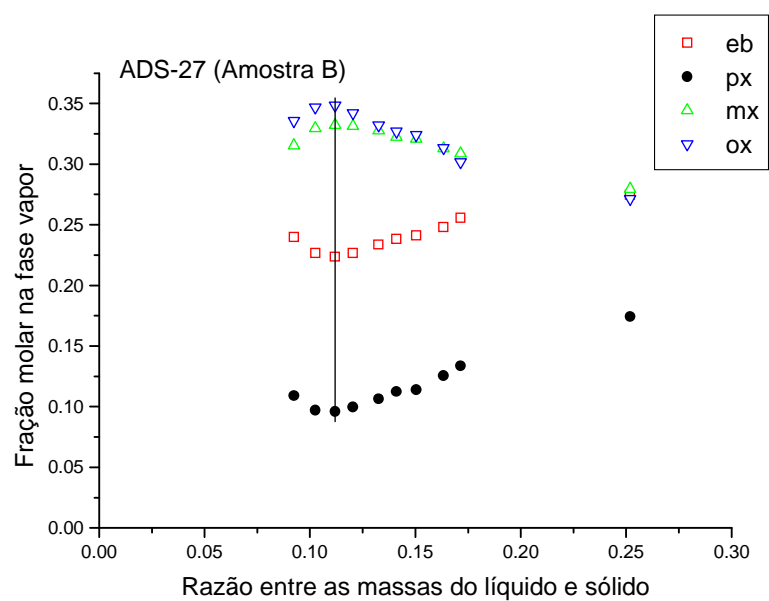


Figura 11 – Mistura quaternária EB/PX/MX/OX (amostra B) a 80°C

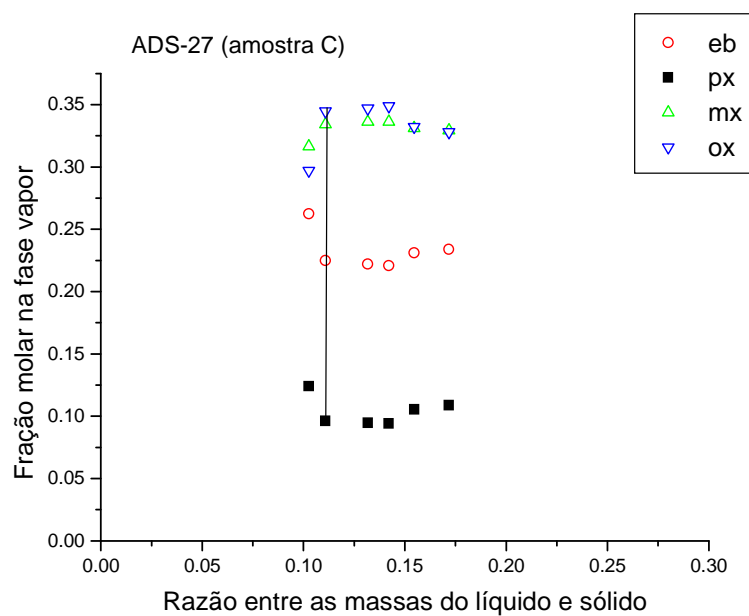


Figura 12 – Mistura quaternária EB/PX/MX/OX (amostra C) a 80°C.

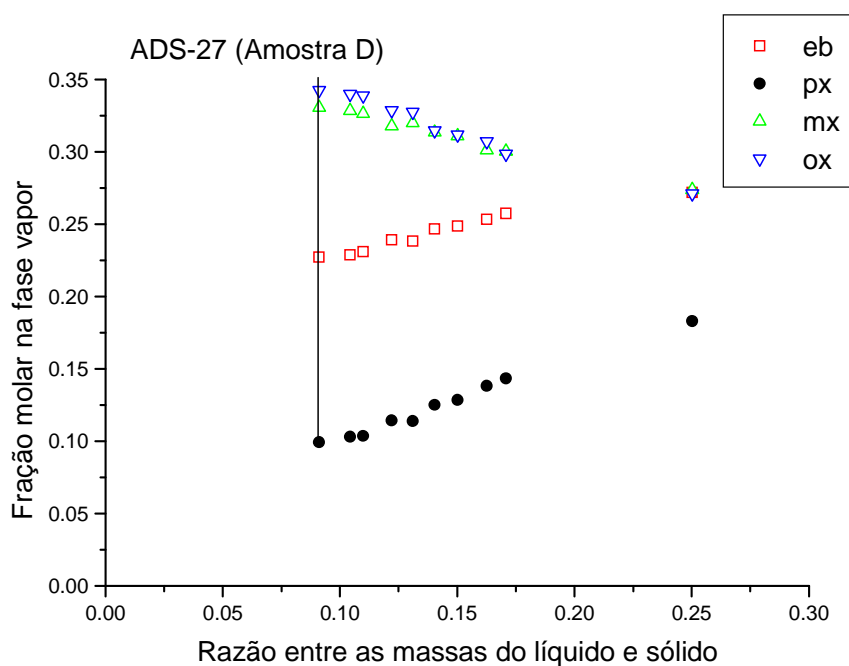


Figura 13 – Mistura quaternária EB/PX/MX/OX (amostra D) a 80°C

As seletividades referente aos experimentos acima encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8 – Seletividade dos isômeros de xilenos (PX/OX/MX/EB)

ADSORVENTE	$\alpha_{PX/MX}$	$\alpha_{PX/OX}$	$\alpha_{PX/EB}$
A	3,9	3,5	1,5
B	4,2	3,9	1,4
C	4,2	3,8	1,4
D	4,0	3,7	1,4

#### 4. Conclusões

Na análise geral dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se chegar às seguintes conclusões:

1. Através dos difratogramas de raios-X, os materiais estudados apresentaram uma única fase cristalina correspondente a zeólita Y tendo bário como cátion de compensação, conforme padrão encontrado na literatura;
2. De modo geral, as amostras apresentaram uniformidade quanto aos parâmetros de caracterização textural investigados;

3. As seletividades calculadas para sistemas binários (p-xileno/o-xileno) e quaternário (PX/MX/OX/EB) mostraram que as zeólitas estudadas possuem maior afinidade pelo p-xileno em relação ao o-xileno.

5. *Referências bibliográficas*

**BUARQUE, H.L.B.** *Adsorção Multicomponente de Xilenos em Zeólita Y no Equilíbrio*. Dissertação de mestrado em Engenharia Química. Natal: Universidade Federal do Rio Grande do Norte, **1999**.

**CAVALCANTE JR., C.L.** *Separação de Misturas por Adsorção: dos Fundamentos ao Processamento em Escala Comercial*. Tese submetida a Concurso Público para Professor Titular do Departamento de Engenharia Química. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, **1998**.

**HRILJAC, J.A.; EDDY, M.M.; CHEETHAM, A.K.** Powder Neutron Diffraction and <sup>29</sup>Si MAS NMR Studies of Siliceous Zeolite Y. *Journal of Solid State Chemistry*, v.106, p.66-72, **1993**.

**RUTHVEN, D.M.** *Principles of Adsorption and Adsorption Process*. New York: Wiley, **1984**.

**TORRES, A.E.B.** Relatório de Especialista Visitante. Projeto RHAE/CNPq 610.388/95-9. Camaçari: COPENE Petroquímica do Nordeste, **1997**.

**TREACY, M.M.J.; HIGGINS, J.B.; BALLMOOS.** *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, Edinburgh: Elsevier, **1996**.