



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
DOUTORADO MULTINSTITUCIONAL EM ENGENHARIA QUÍMICA
UFBA/UNIFACS

DIEGO ANGELO DE ARAÚJO GOMES

ADSORÇÃO DE N-PARAFINAS NA FAIXA DE C10 A C13 SOBRE
MATERIAIS MICROPOROSOS

Salvador
2014

DIEGO ANGELO DE ARAÚJO GOMES

**ADSORÇÃO DE N-PARAFINAS NA FAIXA DE C10 A C13 SOBRE
MATERIAIS MICROPOROSOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Área de concentração: Processos reacionais e de separação

Orientadores: Prof^o Dr. Luiz Antônio Magalhães Pontes e Prof^a Dra. Silvana Mattedi

Salvador
2014

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho primeiramente a Deus, pela força e apoio espiritual para superar todos os obstáculos que surgiram ao longo do curso. À minha esposa pelo companheirismo e ajuda incondicional em todas as etapas do curso. À minha filha, a pequena Angelina, pelos momentos de distração e alegria. À minha mãe pelo conforto de seus conselhos e ensinamentos através de nossas conversas e à minha irmã.

AGRADECIMENTOS

Nesta página gostaria de agradecer a algumas pessoas, dentre as muitas que me ajudaram na realização deste trabalho.

À minha esposa Geraldine Nóbrega, a minha mãe Maria Erione e minha irmã Thaissa Gomes pelo apoio familiar.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Luiz Pontes e Prof^a Dra. Silvana Mattedi, pela orientação em todas as etapas do meu trabalho científico, compreensão e amizade.

Aos membros da banca por terem aceitado o convite.

Ao Prof. Dr. Osimar e à Prof^a Dra. Maritza, bem como aos alunos de graduação e pós-graduação do laboratório de catálise da UFAL, pelo suporte nos experimentos.

Ao Laboratório de Óptica e Materiais – OptMa do Instituto de Física Universidade Federal de Alagoas pela realização das análises de MEV.

À Prof^a Dra. Soraia e aos demais professores, técnicos e bolsistas do laboratório e grupo de pesquisa de catálise e polímeros (GCP) do Instituto de Química da UFBA.

Ao Prof. Dr. Moisés da Universidade Federal do Ceará pelo apoio na realização dos experimentos, bem como toda a equipe de bolsistas e funcionários do GPSA - Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção.

Aos bolsistas de graduação em engenharia química da UFBA e da UNIFACS que me ajudaram nos experimentos.

Ao Prof. Iran, da UNIFACS, pela ajuda nas análises de cromatografia.

Aos demais professores, alunos e bolsistas do laboratório de catálise e ambiente da Universidade Salvador – UNIFACS e da Universidade Federal da Bahia.

Ao IFRN Campus Mossoró pela oportunidade de me afastar das atividades da instituição durante sete meses.

Ao meu amigo Esly César pelo apoio durante a estadia em Salvador.

A todos que de alguma maneira fizeram parte da realização deste trabalho.

RESUMO

Na Refinaria Landulpho Alves (BA) existe uma unidade de separação de parafinas lineares de correntes de refino que utiliza o processo de adsorção em fase vapor e a zeólita 5A como adsorvente. A tecnologia é da Union Carbide - Processo ISOSIV. Poucas são as plantas que funcionam atualmente com esta tecnologia no mundo. O processo ISOSIV foi, posteriormente, substituído por outros de maior eficiência e, desde então, não passou por aperfeiçoamentos. As empresas que possuem plantas de separação de parafinas com esta tecnologia devem buscar suas melhorias industriais, visando manter a qualidade e a competitividade de seus produtos. Diante desta problemática, esse trabalho avaliou as propriedades de adsorção de n-parafinas na faixa de C10 a C13 sobre o $\text{AlPO}_4\text{-17}$ e o SAPO-18, em substituição a zeólita 5A, visando maior capacidade de adsorção e seletividade. Os adsorventes foram sintetizados pelo método hidrotérmico e caracterizados por difração de raios-X, fluorescência de raios-X, análise termogravimétrica, adsorção de N_2 e microscopia eletrônica de varredura. Os ensaios de adsorção foram divididos em dois grupos: equilíbrio e cinético. Os experimentos de equilíbrio foram realizados através da técnica de adsorção em banho finito, enquanto que no estudo cinético utilizou-se a técnica ZLC (coluna de comprimento zero). As isotermas de adsorção se ajustaram ao modelo clássico de Langmuir. De maneira geral, a capacidade de adsorção diminuiu com o comprimento da cadeia do hidrocarboneto entre n-C10 e n-C13. O $\text{AlPO}_4\text{-17}$ apresentou maior capacidade de adsorção para todas as parafinas estudadas, em comparação ao SAPO-18 e a zeólita NaCaA. A entalpia de adsorção apresentou valores entre 19 e 39 kJ/mol. A difusividade, medida em três temperaturas diferentes, aumentou entre n-C10 e n-C12 e caiu para o n-C13. Esse comportamento sugere a ocorrência do efeito janela. A energia de ativação, estimada a partir das difusividades, apresentou comportamento inverso ao da difusividade. Diante dos resultados, o $\text{AlPO}_4\text{-17}$ tem potencial para ser utilizado como adsorvente no processo de separação de n-parafinas.

Palavras-chave: Adsorção. Parafinas. $\text{AlPO}_4\text{-17}$. ZLC. Zeólita NaCaA. SAPO-18.

ABSTRACT

In the Landulpho Alves refinery (BA) there is a separation process of linear paraffins from petroleum feed by vapor phase adsorption on zeolite 5A. The technology of 5A molecular sieve adsorption is the Isosiv by Union Carbide. Later, other technologies were developed and since then the ISOSIV process was not improved. The companies with this technology should seek industrial improvements to maintain the quality and competitiveness of their products. In this way, the present study evaluated the adsorption properties of n-paraffins in the range C10 to C13 using $\text{AlPO}_4\text{-17}$ and SAPO-18 as adsorbents alternative to replace the zeolite 5A, aiming improve the adsorption capacity and selectivity. The adsorbents were synthesized by hydrothermal method and characterized by XRD, XRF, TG, N_2 adsorption at 77 K and SEM. The adsorption experiments were divided into two groups: kinetic and equilibria. The equilibrium experiments were performed by bath adsorption, while the kinetic was performed using the ZLC technique (column zero length). The adsorption isotherms of linear alkanes, C10 - C13, at temperatures ranging between 298 K and 333 K, followed the Langmuir model. The adsorption capacity decreased with the length of the hydrocarbon chain between n-C10 and n-C13. The $\text{AlPO}_4\text{-17}$ showed higher adsorption capacity for all paraffins studied, compared to SAPO-18 zeolite and NaCaA. The adsorption enthalpy estimated by Arrhenius equation lies between 19 and 39 kJ/mol. The estimated diffusion coefficients increased with the chain length from n-C10 to n-C12 with decay at n-C13. This suggests the existence of a diffusional window effect. From measurements of diffusion at three different temperatures, the activation energy was estimated by Arrhenius equation. It was observed that if a molecule has a high mobility, the activation energy is small. Given the results, the $\text{AlPO}_4\text{-17}$ has the potential to be used as adsorbent in the of n-paraffins separation process.

Keywords: Adsorption. Paraffins. $\text{AlPO}_4\text{-17}$. ZLC. Zeolite NaCaA. SAPO-18.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Comparação do tamanho de poros de diferentes estruturas de rede.	27
Figura 2.2. Estrutura da zeólita A.	28
Figura 2.3. MEV dos cristais da zeólitas 5A. (a) amostra sem ligante. (b) amostra com ligante.	30
Figura 2.4. Estrutura do $\text{AlPO}_4\text{-17}$	31
Figura 2.5. Vista ao longo do eixo cristalográfico “a”, com prismas hexagonais anexados a cavidade cancrinite no centro.	31
Figura 2.6. Estrutura do SAPO-18 (AEI).	32
Figura 2.7. DRX da zeólita 5A.	33
Figura 2.8. MEV da zeólita 5A.	34
Figura 2.9. Difusividade e energia de ativação da difusão.	35
Figura 3.1. Procedimento de Síntese do $\text{AlPO}_4\text{-17}$	45
Figura 3.2. Reator utilizado para a calcinação do $\text{AlPO}_4\text{-17}$	47
Figura 3.3. (a) Difratoograma de raios-X do SAPO-18 (b) padrão do IZA.	48
Figura 3.4. Análise termogravimétrica do SAPO-18.	49
Figura 3.5. Adsorção de nitrogênio a 77K sobre o SAPO-18.	49
Figura 3.6. Ajuste da isoterma de adsorção do N_2 a 77K sobre o SAPO-18 através do modelo BET.	50
Figura 3.7. t-plot da isoterma de N_2 a -196 °C sobre o SAPO-18.	51
Figura 3.8. Difração de raios-X da zeólita NaA.	52
Figura 3.9. Comparação da difração de raios-X da zeólita NaA com o padrão do IZA.	53
Figura 3.10. Difração de Raios-X das amostras de $\text{AlPO}_4\text{-17}$ segundo identificação da Tabela 3.7.	54
Figura 3.11. Comparação entre o DRX do $\text{AlPO}_4\text{-17}$ sintetizado e o padrão estabelecido pelo International Zeolite Association para duas estruturas: PIPERIDINE E ERI.	55
Figura 3.12. DRX do $\text{AlPO}_4\text{-17}$ antes da calcinação.	55
Figura 3.13. DRX do $\text{AlPO}_4\text{-17}$ após a calcinação.	56
Figura 3.14. Análise Termogravimétrica (TG) do $\text{AlPO}_4\text{-17}$	56
Figura 3.15. Isoterma de adsorção e dessorção de N_2 sobre o $\text{AlPO}_4\text{-17}$ a 77K.	57
Figura 3.16. Tipos de Histerese.	58
Figura 3.17. Ajuste da isoterma de adsorção do N_2 a 77 K sobre o $\text{AlPO}_4\text{-17}$ através do modelo BET.	59

Figura 3.18. t-plot da isoterma de N ₂ a 77 K sobre o AlPO ₄ -17.	60
Figura 3.19. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do AlPO ₄ -17.	61
Figura 4.1. Sistema experimental de adsorção em banho finito.	63
Figura 4.2. Isotherma de adsorção do n-undecano sobre a zeólita NaCaA ajustada pelo modelo de Langmuir.	65
Figura 4.3. Isotherma de adsorção do n-undecano sobre o SAPO-18 ajustada pelo modelo de Langmuir.	66
Figura 4.4. Isotherma de adsorção do n-undecano sobre o AlPO ₄ -17 ajustada pelo modelo de Langmuir.	66
Figura 4.5. Isotherma de adsorção do n-dodecano sobre a zeólita NaCaA ajustada pelo modelo de Langmuir.	67
Figura 4.6. Isotherma de adsorção do n-dodecano sobre o SAPO-18 ajustada pelo modelo de Langmuir.	67
Figura 4.7. Isotherma de adsorção do n-dodecano sobre o AlPO ₄ -17 ajustada pelo modelo de Langmuir.	68
Figura 4.8. Isotherna de adsorção do n-decano sobre o AlPO ₄ -17.	70
Figura 4.9. Isotherma de adsorção do n-undecano sobre o AlPO ₄ -17.	71
Figura 4.10. Isotherna de adsorção do n-dodecano sobre o AlPO ₄ -17.	71
Figura 4.11. Isotherna de adsorção do n-tridecano sobre o AlPO ₄ -17.	72
Figura 5.1. Junta de 1/8in utilizada como coluna de leito fixo no experimento ZLC.	77
Figura 5.2. Aparato ZLC (Coluna de comprimento zero).	78
Figura 5.3. Curva ZLC para n-dodecano a 150°C e vazão de purga de 60 mL/min.	79
Figura 5.4. Curva de dessorção do n-decano a 200 °C e duas vazões de purga.	81
Figura 5.5. Ajuste linear do gráfico ln (C/C0) x t do n-decano a 200 °C e duas vazões de purga.	81
Figura 5.6. Curva de dessorção do C12 sobre o AlPO ₄ -17 a 150 °C em duplicata.	82
Figura 5.7. Curvas de dessorção do n-decano sobre o AlPO ₄ -17 a 150 °C, 175 °C, 200 °C e Vazão de purga igual a 60 mL/min.	83
Figura 5.8. Curvas de dessorção do n-undecano sobre o AlPO ₄ -17 a 150 °C, 175 °C, 200 °C e Vazão de purga igual a 60 mL/min.	83
Figura 5.9. Curvas de dessorção do n-dodecano sobre o AlPO ₄ -17 a 150 °C, 175 °C, 200 °C e Vazão de purga igual a 60 mL/min.	84
Figura 5.10. Curvas de dessorção do n-tridecano sobre o AlPO ₄ -17 a 150 °C, 175 °C, 200 °C e Vazão de purga igual a 60 mL/min.	84

Figura 5.11. $\ln D \times 1/T$ para o cálculo da energia de ativação das parafinas lineares sobre o $AlPO_4-17$	86
Figura 5.12. Tendência da Difusividade $\times n^\circ$ de carbonos a três temperaturas diferentes... ..	86
Figura 5.13. Coeficientes de difusão em função do comprimento da cadeia a várias temperaturas para uma zeólita tipo sílica com estrutura ERI.	87
Figura 5.14. Esquema da estrutura do $AlPO_4-17$ (ERI).	88
Figura 5.15. Vista frontal dos oito anéis que formam a abertura de poro do $AlPO_4-17$	89
Figura 5.16. Esquema da molécula de n-parafina dentro de uma zeólita com estrutura ERI.....	89
Figura 5.17. Tendência da Difusividade $\times n^\circ$ de carbonos a três temperaturas diferentes para a zeólita NaCaA.....	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Massa dos materiais precursores da síntese da zeólita NaA.....	44
Tabela 3.2. Massa dos reagentes utilizados na síntese da zeólita NaA.	44
Tabela 3.3. Massa dos reagentes utilizadas para a síntese do $\text{AlPO}_4\text{-17}$	45
Tabela 3.4. Distribuição do gel de síntese nos cadinhos de Teflon.....	46
Tabela 3.5. Parâmetros do modelo BET.....	50
Tabela 3.6. Parâmetros do modelo t-plot da isoterma de N_2 a 77 K sobre o SAPO-18. 51	
Tabela 3.7. Fluorescência de Raios-X da zeólitas NaCaA.	53
Tabela 3.8. Distribuição do gel de síntese nos cadinhos de Teflon.....	54
Tabela 3.9. Parâmetros Modelo BET	60
Tabela 3.10. Parâmetros do poro do $\text{AlPO}_4\text{-17}$	60
Tabela 4.1. Dados das isotermas do n-undecano sobre os adsorventes estudados.....	68
Tabela 4.2. Dados das isotermas do n-dodecano sobre os adsorventes estudados.....	69
Tabela 4.3. Valores de q_m (g/g) para o n-undecano e n-dodecano sobre a zeólita NaCaA SAPO-18 e $\text{AlPO}_4\text{-17}$	69
Tabela 4.4. Dados da isoterma de n-decano sobre o $\text{AlPO}_4\text{-17}$	70
Tabela 4.5. Dados da isoterma de n-undecano sobre o $\text{AlPO}_4\text{-17}$	71
Tabela 4.6. Dados da isoterma de n-dodecano sobre o $\text{AlPO}_4\text{-17}$	72
Tabela 4.7. Dados da isoterma de n-tridecano sobre o $\text{AlPO}_4\text{-17}$	72
Tabela 4.8. Capacidade máxima de adsorção, q_m , para as parafinas estudadas sobre o $\text{AlPO}_4\text{-17}$	73
Tabela 4.9. Constante de Langmuir, k, para as n-parafinas estudadas sobre o $\text{AlPO}_4\text{-17}$	74
Tabela 4.10. Calor de Adsorção das parafinas lineares sobre o $\text{AlPO}_4\text{-17}$	74
Tabela 5.1. Parâmetros do ajuste linear da curva de dessorção do n-decano a 200 °C. .	81
Tabela 5.2. Parâmetros do ajuste linear da curva de dessorção do n-dodecano a 200 °C.....	82
Tabela 5.3. Difusividades e energia de ativação de n-parafinas na faixa de C10 a C13 sobre o $\text{AlPO}_4\text{-17}$	85
Tabela 5.4. Comprimento das parafinas lineares de C10 a C13.....	88

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	14
1.1. Introdução	15
1.2. Objetivo	17
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
2.1. Adsorção	19
2.1.1. Adsorção sobre sólidos heterogêneos.....	20
2.2. Termodinâmica de Adsorção.....	21
2.2.1. Relações clássicas de equilíbrio: calor de adsorção	23
2.3. Estrutura das zeólitas	26
2.3.1. Zeólita 5A	28
2.3.2. $\text{AlPO}_4\text{-17}$	30
2.3.3. SAPO-18.....	32
2.3.4. Caracterização dos adsorventes	33
2.4. Difusão em materiais microporosos	35
2.4.1. Difusão intracristalina.....	35
2.4.2. Auto difusão versus transporte difusivo	36
2.4.3. Estudo de difusão através da técnica ZLC	37
2.4.3.1. Modelo Matemático.....	39
3. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES	42
3.1. Materiais e Métodos.....	43
3.1.1. Síntese do SAPO-18	43
3.1.2. Síntese da zeólita NaCaA	43
3.1.3. Síntese do $\text{AlPO}_4\text{-17}$	45
3.1.4. Caracterização dos adsorventes	47
3.2. Resultados e Discussões	48
3.2.1. SAPO-18.....	48
3.2.2. Zeólita NaCaA	52
3.2.3. $\text{AlPO}_4\text{-17}$	53
4. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE N-PARAFINAS NA FAIXA DE C10 A C13 SOBRE OS ADSORVENTES	62
4.1. Materiais e métodos.....	63
4.1.1. Determinação do Calor de Adsorção.....	64

4.2.	Resultados e Discussão	65
4.2.1.	Isotermas de adsorção de C11 e C12 sobre os adsorventes.....	65
4.2.2.	Determinação da entalpia de adsorção de C10 a C13 sobre o $AlPO_4-17$.	70
5.	DIFUSÃO DE N-PARAFINAS NA FAIXA DE C10 A C13 SOBRE O ALPO-17 UTILIZANDO A TÉCNICA ZLC	76
5.1.	Materiais e métodos	77
5.1.1.	Difusão através da Técnica de ZLC (<i>Zero Length Column</i> = Coluna de Comprimento Zero)	77
5.1.2.	Análise das curvas de Dessorção	78
5.2.	Resultados e Discussões	79
5.2.1.	Experimento ZLC	79
5.2.2.	Curvas de Dessorção	80
6.	CONCLUSÕES	91
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

- UOP – Universal Oil Company
- MOLEX – Processo para separação de n-parafinas desenvolvido pela UOP
- RLAM – Refinaria Landulpho Alves
- ISOSIV - **I**somer separation by molecular **S**ieves
- LAB – Alquilbenzeno linear
- LAS – Alquilbenzeno sulfonado
- ALPO – Aluminofosfato
- SAPO – Silicoaluminofosfato
- ERI – Erionite
- CHA – Chabazite
- LTA – Linde type A
- SOD – Sodalite
- FAU – Faujasite
- AEL – AIPO-11
- AST – AIPO-16
- ATO – AIPO-31
- VFI – VPI-5
- IUPAC – The International Union of Pure and Applied Chemistry
- DRX – Difração de Raios-X
- PFM-NMR – Pulsed-field gradient-nuclear magnetic resonance
- FRX – Fluorescência de Raios-X
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- TG – Análise Termogravimétrica
- C – concentração de adsorbato na fase fluida (g de adsorbato/g de solução)
- C_0 – concentração inicial de adsorbato na fase fluida (g de adsorbato/g de solução)
- D – difusividade intracristalina (m^2/s)
- T = Temperatura
- ° = Condição padrão
- F – fluxo de gás de purga (cm^3/min)
- ΔH – calor de adsorção (kJ/mol)
- ΔG – energia livre de Gibbs (kJ/mol)
- ΔS – entropia (kJ/mol)

k – constante do modelo de Langmuir
 μ - potencial químico
 K – constante adimensional da lei de Henry
 L – parâmetro adimensional definido na Equação 2.28
 L - coeficiente fenomenológico de Onsager
 J – Fluxo de difusão
 E_a – energia de ativação (kJ/mol)
 q_m – capacidade máxima de adsorção (g/g)
 q – concentração da fase adsorvida (g de adsorbato/g de adsorvente)
 q_0 – concentração da fase adsorvida inicial (g de adsorbato / g de adsorvente)
 r – coordenada radial (cm)
 R_c – raio do cristal do adsorvente (cm)
 R – constante geral dos gases (J/mol*K)
 t – tempo (s)
 t_0 – tempo inicial (s)
 β_n – raiz da Equação 2.27
 V_s – Volume de adsorvente (cm³)
 V_f – Volume da fase gás (cm³)
 V_m – Volume da monocamada de N₂
 P – pressão de N₂ (mmHg)
 P_0 – pressão de vapor do N₂ a 77K.

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. Introdução

No município de São Francisco do Conde, no estado da Bahia, encontra-se instalada a primeira refinaria nacional de petróleo e, atualmente, a segunda maior em capacidade de produção: a refinaria Landulpho Alves - RLAM. Dentre as unidades de processo instaladas, existe a planta de separação de n-parafinas da fração de petróleo rica em querosene. Esse processo consiste no uso de zeólitas sintéticas, altamente seletivas, que adsorvem as parafinas lineares e excluem as parafinas ramificadas, os naftênicos e aromáticos. As parafinas lineares na faixa de C10 a C13 são recuperadas, em seguida, a partir do uso de dessorvente. Uma das aplicações das parafinas consiste na produção de alquilbenzeno linear (LAB). Dentre as tecnologias disponíveis para a produção do LAB, a desidrogenação catalítica das parafinas lineares na faixa de C10 a C13 é uma das mais utilizadas atualmente, correspondendo a 89% da produção mundial (Rivera et al., 2011; Lira e Tailleur, 2012). A desidrogenação produz n-olefinas que reagem com o benzeno para produzir o alquilbenzeno linear. O LAB, por sua vez, é utilizado na produção do linear alquilbenzeno sulfonado (LAS), que é uma importante matéria-prima para a produção de detergentes biodegradáveis (Tejero et al., 2012). A DETEN Química, empresa localizada no pólo petroquímico de Camaçari (BA), utiliza as parafinas lineares obtidas na RLAM para a produção do LAB.

A RLAM é a única refinaria existente no país que produz as parafinas lineares. Sua tecnologia, denominada processo IsoSiv (separação de isômeros por peneiras moleculares) foi desenvolvida pela Union Carbide Corporation e depois licenciada pela Universal Oil Company (UOP) (Broughton, 1968). A primeira planta foi operada no Texas (EUA) em 1961. Posteriormente, o processo IsoSiv foi substituído por outros de maior eficiência, tais como o MOLEX, desenvolvido pela UOP e que utiliza um leito móvel simulado (Seidel et al., 1979). Desde então, o processo ISOSIV não passou por nenhum aperfeiçoamento e as empresas que possuem esta tecnologia devem buscar suas melhorias industriais, visando manter a qualidade e a competitividade de seus produtos.

Apesar dos adsorventes utilizados no processo de separação de n-parafinas serem bastante conhecidos, nos últimos anos novos materiais e novas rotas de síntese foram desenvolvidos, incluindo SAPOs e AIPO's. Vários autores também vem estudando novas rotas de síntese e modificações na estrutura da zeólita 5A, dentre elas a utilização de ligantes orgânicos durante a síntese, afim de melhorar a cristalinidade e

consequentemente a capacidade de adsorção (Fatin et al., 2013; Rivera et al., 2011; Melo e Riella, 2010; Tounsi et al., 2009; Shams e Mirmohammadi, 2007).

Os AIPOs apresentam estruturas tridimensionais neutras, formadas por tetraedros AlO_4^- e PO_4^- alternados e, por essa razão, não possuem capacidade de troca iônica. Apesar de possuírem estruturas eletricamente neutras, exibem propriedades fracamente ácidas, pois os sítios ácidos resultam apenas de defeitos na estrutura. Tal característica seria muito importante para o processo de separação de n-parafinas porque minimizaria a formação de coque. Um dos problemas do uso da zeólita 5A é o envelhecimento provocado justamente pela formação de coque (Bülow e Struve, 1994).

Os silicoaluminofosfatos cristalinos (SAPO-n) correspondem à outra nova classe de sólidos inorgânicos com muitas aplicações na área de catálise, trocadores iônicos e peneiras moleculares. Os SAPOs possuem a rede do cristal carregada negativamente com compensação de cargas associada ao cátions nos poros e sítios ácidos de Bronsted. A estrutura é formada por dois anéis conectados de seis tetraedros com átomos de Si/Al/P (D6Rs) ligados pelo oxigênio, que estão organizados em camadas idênticas. Devido à presença de cátions e a diferença de eletronegatividade entre os átomos de Si, Al e P na rede, esses materiais exibem propriedades tanto de aluminofosfatos quanto de zeólitas (Lok et al., 1984).

Desta forma, torna-se relevante avaliar a potencialidade de novos adsorventes para uso no processo de separação de n-parafinas de correntes de refino. Materiais tais como zeólitas, AIPO's e SAPO's devem ser estudados visando melhorar a capacidade de adsorção e a seletividade do adsorbato. A utilização desses materiais pode aumentar a capacidade de produção da refinaria com ganho econômico.

O presente manuscrito está dividido em seis capítulos assim intitulados: introdução e objetivos, fundamentação teórica, síntese e caracterização dos adsorventes, isotermas de adsorção de n-parafinas na faixa de C10 a C13 sobre os adsorventes, difusão de n-parafinas na faixa de C10 a C13 sobre o AlPO_4-17 e conclusões. Os capítulos 3, 4 e 5 tratam dos experimentos realizados no trabalho, incluindo em cada capítulo a metodologia experimental, resultados e discussão. Esse formato de apresentação do manuscrito foi adotado para facilitar a leitura.

1.2. Objetivo

Geral

O presente trabalho tem como objetivo principal o estudo das propriedades de adsorção de n-parafinas, na faixa de C10 a C13, sobre o $\text{AlPO}_4\text{-17}$ e SAPO-18 , em comparação à zeólita NaCaA .

Específicos

1. Sintetizar o SAPO-18 , $\text{AlPO}_4\text{-17}$ e a zeólita NaCaA pelo método hidrotérmico.
2. Caracterizar os adsorventes através da Difração de Raios-X, Adsorção de Nitrogênio a 77 K, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise Termogravimétrica (TG) e Fluorescência de Raios-X (FRX).
3. Construir as isotermas de adsorção de n-parafinas sobre os adsorventes estudados.
4. Escolher o melhor adsorvente para a separação de n-parafinas entre $\text{AlPO}_4\text{-17}$ e SAPO-18 , baseado na caracterização e isotermas.
5. Avaliar as propriedades termodinâmicas de adsorção de n-parafinas (C10 a C13) sobre o adsorvente escolhido.
6. Avaliar a difusão dos hidrocarbonetos (C10 a C13) sobre o adsorvente escolhido através da técnica ZLC e comparar com dados da literatura da zeólita NaCaA .

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O objetivo deste capítulo consiste em apresentar os fundamentos teóricos relacionados ao tema da tese, adsorção de n-parafinas sobre materiais microporosos, incluindo uma abordagem teórica das técnicas experimentais utilizadas. Além disso, as contribuições de diversos trabalhos da literatura também serão apresentadas durante a discussão de todos os tópicos, constituindo um estado da arte.

2.1. Adsorção

A adsorção é uma operação de transferência de massa, onde moléculas de uma fase fluida (gás, vapor ou líquido) se concentram espontaneamente sobre uma superfície sólida. Esta é uma propriedade fundamental da matéria, tendo sua origem nas forças atrativas entre as moléculas. Denomina-se adsorvente o material em cuja superfície se produz o fenômeno da adsorção; adsorvivo, o fluido em contato com o adsorvente; e adsorbato as espécies químicas retidas pelo adsorvente (Ruthven, 1984).

A interação entre adsorbato e a superfície do adsorvente resulta da existência de forças atrativas não compensadas na superfície do sólido. Conforme a natureza das forças envolvidas, podemos distinguir dois tipos de adsorção, adsorção física e adsorção química. Na adsorção física, ou fisissorção, os efeitos atrativos que ocorrem entre o substrato e o adsorbato são relativamente fracos, envolvendo principalmente interações de Van der Waals, sendo um processo reversível, não específico, que ocorre normalmente com a deposição de mais de uma camada de adsorbato.

A adsorção ativada, ou quimissorção, resulta de uma interação muito mais intensa entre a substância adsorvida e o sólido adsorvente. Neste tipo de adsorção ocorre uma significativa transferência de elétrons, equivalente a da formação de uma ligação química entre o sorbato e a superfície sólida. Tais interações são mais fortes e mais específicas do que as forças da adsorção física e são obviamente limitadas à cobertura monocamada. A adsorção química é dita não-dissociativa quando a molécula é adsorvida sem fragmentação. Quando há dissociação da molécula em um ou mais fragmentos que se ligam a superfície o processo é denominado dissociativo (Figueiredo e Ribeiro, 1987).

2.1.1. Adsorção sobre sólidos heterogêneos

O conceito de superfície heterogênea está de acordo com conceitos gerais da teoria do estado sólido. Finos cristais de vários tamanhos produzem grãos de diferentes formas e tamanhos. Além de rachaduras, fissuras e outros defeitos na superfície dos sólidos cuja existência pode ser detectada por vários métodos de observação, a heterogeneidade é causada por distúrbios na estrutura do cristal correspondendo a diferenças entre a estrutura de rede ideal e real. A heterogeneidade pode ser causada por impurezas cuja presença pode afetar significativamente as propriedades da superfície dos adsorventes, particularmente catalisadores. A heterogeneidade da superfície tem uma importante função na adsorção sobre sólidos cristalinos, não-cristalinos, não-porosos, mesoporosos e macroporosos. Contudo, a principal fonte da heterogeneidade dos sólidos microporosos é sua estrutura de poros complexa que contém microporos de diferentes dimensões e formas. A distribuição de microporos constitui a principal fonte da heterogeneidade da estrutura de microporos. Por outro lado, a distribuição da energia potencial de adsorção e distribuição do tamanho de microporos avaliados da parte de baixa pressão das isotermas de adsorção são as principais características da estrutura e heterogeneidade energética de materiais microporosos e nanoporosos.

Defeitos e distúrbios na estrutura do sólido e, então, em sua superfície provocam interações entre as moléculas adsorvidas e essa superfície varia em diferentes pontos. Isso significa que o valor da energia de adsorção depende de qual área da superfície a adsorção está ocorrendo. Na área dada, o valor da energia de adsorção é constante e teorias elementares de adsorção são aplicadas. Então, os processos que ocorrem sobre toda a superfície heterogênea podem ser considerados, em uma primeira aproximação, como resultado da soma de processos independentes que ocorrem em áreas específicas da superfície ou centros ativos (Dabrowski, 2001).

Nas décadas de 1970 e 1980 houveram também estudos desenvolvidos de adsorção de misturas de gases sobre superfícies de sólidos heterogêneos (Jaroniec e Madey, 1988). Esse fenômeno é subjacente a um número extremamente importante de processos de certa significância como, por exemplo, separação e purificação de misturas em escala de laboratório e industrial (Yang, 1997). Apesar do progresso que tem sido feito no melhoramento de novas técnicas para a medida de adsorção de misturas de gases, eles ainda demandam muito tempo experimental. Por outro lado, medida de isotermas monocomponente pode ser feita facilmente e rapidamente por diversas

técnicas de adsorção. Então, a predição do equilíbrio de adsorção de misturas de gases a partir do conhecimento das isotermas monocomponente é de grande importância e representa o principal desafio para a teoria de adsorção de misturas de gases sobre superfícies de sólidos. Em muitos processos tecnológicos importantes é essencial o conhecer o equilíbrio de adsorção da mistura de gases, que correspondem a uma variedade de regimes tecnológicos também. Embora, sendo em princípio possível, na prática é impossível obter o conhecimento necessário do equilíbrio de adsorção da mistura de gases a partir de medidas de adsorção. Esses resultados de ambos os experimentos são necessários e, de fato, naqueles processos tecnológicos importantes o regime físico pode mudar rapidamente. É importante usar um método rápido para calcular o equilíbrio de adsorção de misturas de gases. Então, não é surpresa que na modelagem de processos de separação industriais para gases por processos de adsorção, equações de isotermas muito simples tem sido aplicadas para descrever a dinâmica de separação de gases (Dabrowski, 2001).

2.2. Termodinâmica de Adsorção

A abordagem termodinâmica para o estudo de equilíbrio é muito ampla e pode ser aplicada ao processo de adsorção como para qualquer outra fase em equilíbrio. A única consideração geral que está implícita em tal abordagem é que a camada adsorvida pode ser tratada como uma fase distinguível do ponto de vista termodinâmico. Isto é, em geral correto, embora a localização exata do ponto de equilíbrio seja um pouco incerta. É possível adotar duas perspectivas diferentes, mas consistentes, na aplicação dos princípios da termodinâmica para o equilíbrio de adsorção. A camada da superfície, formada por adsorvente mais adsorbato, pode ser considerada como uma fase única tendo propriedades gerais de uma solução. Alternativamente, se as propriedades termodinâmicas e geométricas do adsorvente podem ser tratadas independentemente da temperatura e pressão do gás ambiente e da concentração de moléculas adsorvidas, o adsorvente pode ser considerado termodinamicamente inerte. Sob essas condições, as moléculas adsorvidas podem ser tratadas com uma fase distinta e o efeito do adsorvente está limitado à criação de uma força de campo.

Diaz et al., (2005) estudaram propriedades de adsorção (entalpia de adsorção e energia livre de adsorção) de vários hidrocarbonetos sobre zeólitas 13X e 5A através de cromatografia gasosa inversa. Efeitos paralelos entre o diâmetro molecular sobre a

entalpia de imersão e parâmetro específicos de interação foram encontrados para uma série de hidrocarbonetos com o mesmo número de átomos de carbono. Para compostos polares, o momento dipolar apresenta uma função chave na relação entre dados calorimétricos e cromatográficos.

Duerinck et al., (2014) determinaram as propriedades de adsorção de C5 a C10 e de isoalcanos sobre as estruturas metal-orgânicas UiO-66, UiO-66-Me e UiO-66-NO₂ através cromatografia de pulso de fase gasosa. A análise dos valores de entalpia, entropia, energia livre de Gibbs e constante de Henry, revelaram uma dependência incomum no comportamento da adsorção com o comprimento da cadeia de alcanos lineares e ramificados, causados pela estrutura complexa da rede do UiO-66. A estrutura do UiO-66 é formada por cavidades tetraédricas pequenas e octaédricas grandes. Foi mostrado que a um determinado comprimento de cadeia (C6 e C7 para alcanos lineares), saltos distintos nos valores de entalpia de adsorção, entropia e constante de Henry foram observados. Essa mudança no comportamento da adsorção ocorre a um tamanho de molécula que coincida com as dimensões da cavidade tetraédrica. A adsorção seletiva surge devido a efeitos de aprisionamento e é função da forma e tamanho da molécula.

Na pesquisa realizada por Shams e Ahi (2013), nanocristais de zeólitas 5A foram sintetizados através da técnica de nanoemulsão ultrassônico. Os efeitos do ultrassom sobre a morfologia e modificações no tamanho dos cristais foram investigados. As amostras foram submetidas a um teste de adsorção em batelada usando uma mistura de hidrocarbonetos rica em parafinas lineares na faixa de C10 a C13 e parafinas ramificadas. As propriedades de adsorção foram estudadas através de cromatografia gasosa. Os resultados mostraram um aumento na capacidade de adsorção de 15% em relação à zeólita 5A comercial.

Miano (1996) estudou a adsorção de hidrocarbonetos lineares sobre a zeólita 5A através da técnica de cromatografia gasosa inversa. As isotermas de adsorção foram determinadas para parafinas na faixa de C6 a C16 e o comportamento seguiu o padrão de Langmuir. Foi encontrado que o calor de adsorção aumenta linearmente com o número de carbono.

Rivera et al., (2011) empregaram um ácido natural clinoptilolite (AZH-1) na adsorção e separação de n-parafinas. A estabilidade estrutural das amostras de AZH-1 após o tratamento ácido aplicado foi demonstrada. Experimentos de adsorção de nitrogênio indicaram que a amostra tem distribuição de poros homogênea e um

considerável volume de microporos. A técnica de cromatografia gasosa inversa a diluição infinita foi utilizada no estudo de adsorção e separação de n-parafinas sobre o AZH-1 e os resultados demonstraram a capacidade desse material na adsorção de n-parafinas.

A partir dos experimentos de adsorção, os dados termodinâmicos fornecerão informações importantes sobre as interações entre as parafinas lineares (C10 a C13) e os adsorventes estudados. A seguir, serão apresentadas as equações que relacionam as propriedades termodinâmicas (energia livre de Gibbs, ΔG ; entalpia de adsorção, ΔH ; entropia, ΔS).

2.2.1. Relações clássicas de equilíbrio: calor de adsorção

Seja qual for o ponto de vista adotado para a fase adsorvida, a condição para o equilíbrio entre a fase adsorvida e a fase gasosa ambiente é dada por:

$$\mu_s = \mu_g \quad (2.1)$$

onde μ_s é o potencial químico na fase sólida e μ_g é o potencial químico na fase gasosa. Esta relação é também aplicável quando a adsorção ocorre de uma fase líquida, tendo em vista que, no equilíbrio, os potenciais químicos das espécies adsorvidas nas três fases devem ser iguais. Assumindo uma fase vapor ideal, podemos escrever:

$$\mu_s = \mu_g = \mu_g^0 + RT \ln \left(\frac{p}{p^0} \right) \quad (2.2)$$

onde μ_g^0 é o potencial químico padrão da fase vapor, isto é, o potencial químico a uma pressão de referência p^0 . Diferenciando a uma concentração da fase adsorvida constante (q) e aplicando a relação de Gibbs-Helmholtz, obtém-se:

$$\frac{\partial(\mu/T)}{\partial T} = -\frac{\bar{H}}{T^2} \quad (2.3)$$

$$\frac{-\bar{H}_s}{T^2} = \frac{-\bar{H}_g^0}{T^2} + R \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_q \quad (2.4)$$

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_q = \frac{\bar{H}_g^0 - \bar{H}_s}{RT^2} = \frac{H_g - \bar{H}_s}{RT^2} = \frac{-\Delta H_s}{RT^2} \quad (2.5)$$

como para uma fase vapor ideal a entalpia molar parcial, \bar{H}_g^0 , é independente da composição e idêntica a entalpia molar, H_g , o valor da mudança de entalpia é dada por $-\Delta H_s = H_g - \bar{H}_s$ que, muitas vezes, é referida como calor isostérico de adsorção. Os valores de \bar{H}_s e ΔH_s são, geralmente, funções da concentração da fase adsorvida q .

Se a diferença na capacidade calorífica do adsorbato, nas fases adsorvida e vapor, pode ser negligenciada, ΔH_s é independente da temperatura e a Equação 2.5 pode ser integrada diretamente, fornecendo:

$$\ln p = \text{constante} - \frac{\Delta H_s}{RT} \quad (2.6)$$

Assumindo que a aproximação acima relativa à capacidade calorífica é válida, o gráfico de $\ln p \times 1/T$ pode fornecer a variação de entalpia ΔH_s . Quanto menor o valor de ΔH_s , maior será a interação entre o adsorbato e o adsorvente (Bilgic e Ays, 2003). Essa relação será utilizada para avaliar a interação entre as parafinas lineares (C10 a C13) e o aluminofosfato $\text{AlPO}_4\text{-17}$, a partir dos dados da isoterma de adsorção.

A variação na entalpia (ΔH_s) é também o calor que pode ser transferido ao ambiente sob condições isotérmicas e isobáricas, quando uma quantidade diferencial de adsorbato passa da fase vapor para a fase adsorvida.

Da definição de entalpia tem-se, para uma fase vapor ideal:

$$H_g = U_g + PV = U_g + RT \quad (2.7)$$

Em que U_g corresponde à energia interna molar na fase gasosa e, como o volume da fase adsorvida é irrelevante quando comparado com o vapor, tem-se:

$$\bar{U}_s \approx \bar{H}_s, \quad -\Delta H_s = U_g - \bar{U}_s + RT \quad (2.8)$$

como $\mu = \bar{H} - T\bar{S}$, da Eq. 2.1, no equilíbrio, obtém-se:

$$\bar{S}_s - \bar{S}_g = \frac{\bar{H}_s - H_g}{T} \quad (2.9)$$

A entropia parcial molar de uma fase vapor ideal é dada por:

$$\bar{S}_g = S_g^o - R \ln \frac{p}{p^o} \quad (2.10)$$

onde S_g^o é a entropia molar da fase vapor no estado padrão a pressão p^o . A entropia molar parcial da fase adsorvida pode ser calculada diretamente de uma isoterma de equilíbrio experimental através de (Ruthven, 1984):

$$\bar{S}_s - S_g^o = \frac{\bar{H}_s - H_g}{T} - R \ln \frac{p}{p^o} \quad (2.11)$$

Os parâmetros termodinâmicos podem ser calculados usando as isotermas de Langmuir. Quando os valores da constante de Langmuir (k) se comportam linearmente com a temperatura é possível aplicar a equação de van't Hoff para o cálculo destes valores. De acordo com a expressão:

$$k = K'_0 e^{\frac{-\Delta H_0}{RT}} \quad (2.12)$$

onde R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), ΔH é a entalpia de adsorção (kJ mol^{-1}), K'_0 é o fator pré-exponencial da equação de Clausius-Clapeyron e T é a temperatura da solução (em Kelvin). As mudanças na energia livre de Gibbs (ΔG^o), entalpia (ΔH^o) e entropia (ΔS^o) são obtidas utilizando as seguintes expressões:

$$\Delta G^o = -RT \ln k \quad (2.13)$$

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T \Delta S^o \quad (2.14)$$

Da igualdade entre as equações (2.13) e (2.14) obtém-se:

$$\ln k = \frac{-\Delta H^o}{RT} + \frac{\Delta S^o}{R} \quad (2.15)$$

Valores positivos de ΔH^o indicam que o processo de adsorção é de natureza endotérmica e valores negativos de ΔG^o , que diminuem com o elevação da temperatura, indicam que o fenômeno foi espontâneo e que esta espontaneidade aumenta com a temperatura. Valores positivos da entropia (ΔS^o) refletem a afinidade do material

adsorvente com relação ao adsorbato e sugerem algumas mudanças estruturais no adsorbato e adsorvente (Tümsek e Inel, 2003).

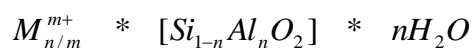
Verifica-se frequentemente que o calor de adsorção diminui à medida que aumenta a quantidade adsorvida (Miano, 1996). Isto significa que a superfície não é homogênea e que os centros mais ativos são ocupados em primeiro lugar.

Dubbeldam e Smit (2003) estudaram através de dinâmica molecular o comportamento anormal da adsorção de alcanos lineares sobre zeólitas com estrutura Erionite (ERI), Chabazite (CHA) e Linde type A (LTA). Foi observado que para uma determinada faixa de comprimento de cadeia, o calor de adsorção diminui com o comprimento da cadeia.

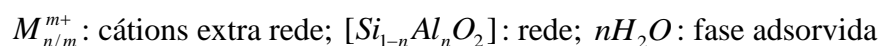
2.3. Estrutura das zeólitas

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos com estrutura tridimensional composta por canais e cavidades com dimensões comparáveis às moléculas orgânicas. Os elementos estruturais básicos das zeólitas são os tetraedros TO_4 (onde o átomo “T” pode ser Al, Si). Cada átomo T localiza-se no centro do tetraedro e os átomos de oxigênio no vértice dos tetraedros. Estes são unidos entre si pelo átomo de oxigênio, ou seja, cada átomo de oxigênio é compartilhado por dois tetraedros. Os tetraedros TO_4 são chamados de unidades de construção primária da zeólita. Estes tetraedros se combinam as unidades de construção secundária. As unidades de construção secundária mais simples são o anel de quatro tetraedros e de seis tetraedros. Em alguns casos, a estrutura da zeólita pode ser considerada em termos de unidades de poliedros, tal como o octaedro truncado (Scott et al., 2003).

A composição da zeólita apresenta basicamente três componentes:



Em que:



Os cátions extra-rede são íons facilmente trocáveis e dão origem ao estudo da química de troca-iônica desses materiais. A inovação no estudo das zeólitas está relacionada à sua microporosidade que, por sua vez, é resultado da topologia da rede.

A quantidade de Al dentro da rede pode variar ao longo de uma ampla faixa, com $\text{Si/Al} = 1$ a ∞ . Lowenstein (1954) propôs que o limite inferior de $\text{Si/Al} = 1$ da rede da zeólita surge porque a localização do tetraedro AlO_4^- adjacente não é favorecida devido a repulsão eletrostática entre as cargas negativas. A composição da rede depende das condições de síntese. Modificações na síntese que inserem Si ou Al dentro da rede também foram desenvolvidas. À medida que a taxa Si/Al da rede aumenta, a estabilidade hidrotérmica bem como a hidrofobicidade aumenta (Weitkamp, 2000).

Tipicamente, nas zeólitas sintetizadas, a água presente durante a síntese ocupa os espaços internos. A fase adsorvida e os cátions orgânicos fora da rede podem ser removidos por tratamento térmico ou oxidação, tornando o espaço intracristalino disponível. A característica que as zeólitas possuem de manter a integridade estrutural após perder água, tornam-nas diferentes de outros hidratos porosos, como o CaSO_4 . A Figura 2.1 mostra o tamanho dos anéis das redes normalmente estudadas. A natureza cristalina da rede assegura que as aberturas do poro são uniformes em todo o cristal, ao ponto de poder separar facilmente moléculas com diferenças dimensionais menores que 1 Angstrom, dando origem ao nome de peneiras moleculares.

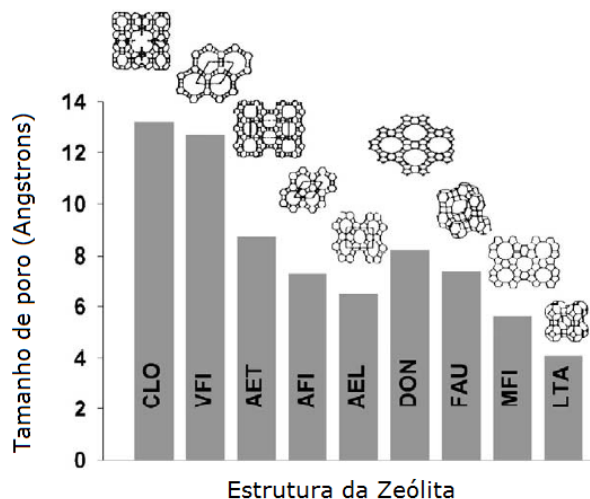


Figura 2.1. Comparação do tamanho de poros de diferentes estruturas de rede (Fonte: Scott et al., 2003).

Apesar da existência natural das zeólitas ter sido observada há séculos, o campo da ciência e tecnologia das zeólitas só cresceu rapidamente na década de 1950, após a descoberta de métodos para a síntese industrial em larga escala de zeólitas pela Union Carbide. Outros elementos, como B, Ge, Zn, P e elementos de transição, podem também

ser incorporados dentro da rede e são referidos como peneiras moleculares cristalinas. Dyer (1988) propôs o termo *zeotypes* para representar esses materiais. Aluminofosfatos (AlPOs) tem uma rigorosa alternância de unidades de AlO^{2-} e PO^{2+} , e a rede é neutra, organofílica e não é ácida (Tuel et al., 2005). A alternância de Al e P resulta na falta de estruturas com um número ímpar de anéis. A substituição de P por Si dá origem ao silicoaluminofosfato (SAPOs), com habilidades de troca de cátion. Cátions metais podem também ser introduzidos dentro da rede, incluindo íons metais de transição como Co, Fe, Mn, e Zn (Kladis et al., 2003).

A seguir serão apresentadas características dos três adsorventes microporosos utilizados neste trabalho: Zeólita 5A, AlPO_4 -17 e SAPO-18.

2.3.1. Zeólita 5A

Zeólitas sintéticas comerciais tipo A formam estruturas de poros tridimensionais construídas pela ligação dos tetraedros $[\text{SiO}_4]^{4-}$ e $[\text{AlO}_4]^{5-}$, onde cada oxigênio do tetraedro é dividido com o próximo tetraedro. Deste modo, os tetraedros são unidos entre si por meio de átomos de oxigênio comuns, para formar blocos de construção idênticos que se repetem dando origem ao esqueleto cristalino (Melo e Riella, 2010). Esses materiais são extensivamente estudados porque apresentam aplicações na indústria como trocadores iônicos, peneiras moleculares e catalisadores. A alta concentração de sítios ativos ácidos permite seu uso na área de catálise (Asakura et al., 2011). A Figura 2.2 apresenta a estrutura desse tipo de material. A célula unitária apresenta as seguintes dimensões: $a = 11,919 \text{ \AA}$, $b = 11,919 \text{ \AA}$ e $c = 11,919 \text{ \AA}$.

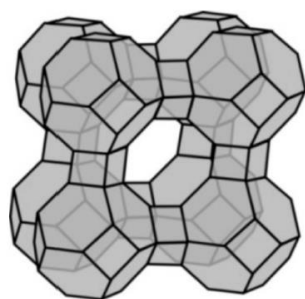


Figura 2.2. Estrutura da zeólita A.

Em princípio, a síntese das zeólitas tipo A é muito simples; processos genéricos incluem a preparação de quatro ingredientes básicos: sílica, alumina, *templates*

(direcionadores orgânicos) e agentes para promoção da nucleação. Esses componentes básicos são misturados em proporções apropriadas para formar uma espécie de lama ou gel, e em seguida tem o pH ajustado. O contato da zeólita tipo A com uma solução diluída de um sal solúvel, no qual se deseja realizar uma troca, resulta em uma troca iônica. Por exemplo, na preparação da zeólita 5A, a zeólita NaA (4A) é trocada pelo cátion cálcio usando uma solução diluída de cloreto de cálcio a temperaturas moderadas. Existe ainda a possibilidade de troca pelo cátion K, através de uma solução de cloreto de potássio, dando origem a zeólita 3A. Depois da troca iônica, a zeólita é misturada com um ligante para formar os *pellets* ou formas extrudadas. Dependendo da fonte, tipos de ingredientes usados e das condições da síntese existem diversas rotas para fabricar a zeólita 5A disponíveis na literatura. Como resultado de pesquisas e atividades desenvolvidas no setor industrial, os métodos de preparação e processos de fabricação para a zeólita 5A são aumentados anualmente. Shams e Mirmohammadi (2007) e Melo e Riella (2010) realizaram a síntese da zeólita 5A a partir do caulim (argilomineral). Tounsia et al., (2009), sintetizaram a zeólita 5A utilizando areia da Tunísia e fragmentos de alumínio. Shams e Ahi (2013) sintetizaram nanocristais de zeólitas 5A usando kaolin através da técnica de nanoemulsão ultrassônica. Khan et al., (2010), sintetizaram a zeólita A utilizando pó de alumínio e metassilicato de sódio e avaliaram a influência da cristalização na acidez da superfície.

A síntese pode ser realizada pelo uso de diversos ingredientes básicos e condições de reação. As propriedades mecânicas e físico-químicas são determinadas pela adição de ligantes no último passo de fabricação. Os processos de formação na fabricação da zeólita são ainda considerados uma arte e necessitam de atenção especial. Por exemplo, muito pouco é conhecido sobre os possíveis efeitos da alteração da sequência de eventos da síntese e a influência dos aditivos que são usados sobre o comportamento reológico das pastas, que são preparadas para formar os pellets de zeólita, grânulos ou extrudados. Também, informações sobre possíveis efeitos de diferentes aditivos e ligantes sobre a qualidade e propriedades da zeólita sobre sua forma final, em diferentes aplicações, é escassa; e efeitos da utilização desses tipos de aditivos sobre a microestrutura da zeólita na sua forma final não é bem entendida. Entretanto, Sun et al., (2008), investigaram o efeito do ligante na adsorção de n-parafinas sobre zeólitas 5A. Diferentes propriedades de adsorção foram encontradas para a zeólita 5A com e sem ligante. Comparada com a zeólita sem ligante, a zeólita com ligante mostrou baixa capacidade de adsorção, altos fatores de coalescência das

curvas características e baixo calor de adsorção para n-parafinas. Os experimentos de adsorção e as análises de microscopia eletrônica de varredura (Figura 2.3) indicaram que a influência do ligante na capacidade de adsorção de n-parafinas sobre a zeólita 5A, pode ser atribuída à diluição e aos efeitos de bloqueio dos poros dos cristais pelo ligante.

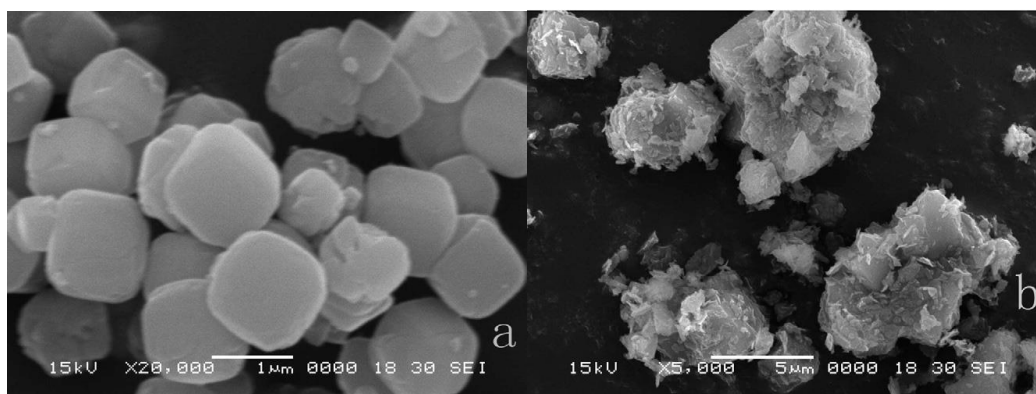


Figura 2.3. MEV dos cristais da zeólitas 5A. (a) amostra sem ligante. (b) amostra com ligante (Fonte: Sun et al., 2008).

O ligante pode modificar a interação polar entre adsorbato e adsorventes e, deste modo, afetar as curvas características. A diminuição do calor de adsorção é principalmente devido à adsorção de algumas moléculas de adsorbato sobre a superfície do ligante.

Desde a década de 1950, a zeólita 5A vem sendo utilizada nesse processo. Porém, artigos vêm sendo publicados com o intuito de sintetizar esses materiais por rotas cada vez mais econômicas, bem como a aplicação de novos materiais, tais como aluminofosfatos e silicoaluminofosfatos.

2.3.2. $\text{AlPO}_4\text{-17}$

A descoberta dos AlPOs trouxe um avanço para os tradicionais materiais microporosos, ou seja, estruturas não somente limitadas a átomos de Al e Si, elementos de rede não somente delimitadas por anéis de 12 átomos e unidades de construção primárias não somente limitadas por tetraedros. Os AlPOs reportados abrangem uma vasta gama de estruturas e composições, dentre as quais algumas são semelhantes às zeólitas de estrutura ERI e SOD, por exemplo. Em termos de propriedades

eletrostáticas, elas podem ser classificadas em duas categorias principais: AIPOs de estrutura neutra com razão Al/P = 1 e AIPOs de estrutura aniônica com razão Al/P < 1 (Tuel et al., 2005). A composição expressa como óxido é representada por $xR \cdot Al_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot yH_2O$ onde R é o template.

Algumas das peneiras moleculares de aluminofosfatos são materiais que apresentam poros muito pequenos. Por exemplo, o $AlPO_4-17$ e o $AlPO_4-18$ tem um diâmetro de poro de 0,46 nm, permitindo que seja aplicado no processo de separação de n-parafinas, já que com esse diâmetro é possível adsorver as parafinas lineares e excluir aromáticos, naftênicos e isoparafinas.

Os cristais do $AlPO_4-17$ estão na forma de prismas hexagonais alongados, revelando a simetria da célula unitária, conforme mostrado na Figura 2.4. A célula unitária apresenta as seguintes dimensões: $a = 13,054 \text{ \AA}$, $b = 13,054$ e $c = 15,175 \text{ \AA}$.

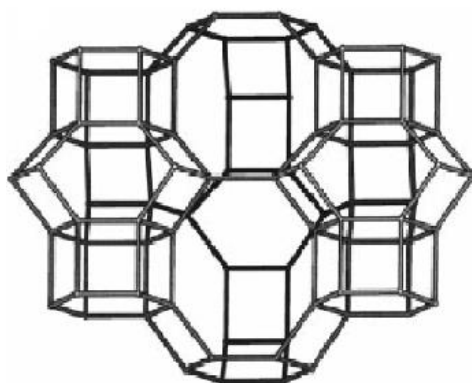


Figura 2.4. Estrutura do $AlPO_4-17$ (Fonte: Attfield e Sleight, 1998).

O $AlPO_4-17$ apresenta estrutura análoga a zeólita ERI, sendo formada por tetraedros alternados de AlO_4^- e PO_4^- . A estrutura é construída a partir de cavidades cancrinite e prismas hexagonais alternados ao longo do eixo cristalográfico c , conforme mostrado na Figura 2.5.

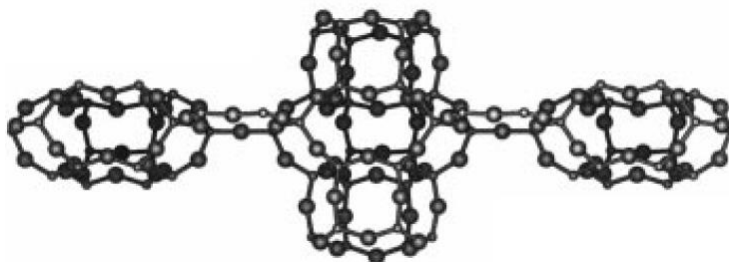


Figura 2.5. Vista ao longo do eixo cristalográfico “a”, com prismas hexagonais anexados a cavidade cancrinite no centro (Fonte: Attfield e Sleight, 1998).

2.3.3. SAPO-18

Os SAPOs apresentam diversidade estrutural e variação na composição, dentre as quais encontram-se algumas semelhantes aos aluminossilicatos, como as estruturas CHA, LEV, FAU, ERI, SOD e LTA, bem como semelhantes aos aluminofosfatos AFI, AEL, AST, ATO e VFI. A composição é representada por $0-0,3R.xSiO_2.yAl_2O_3.zP_2O_5$. (Corrêa et al., 1995). A estabilidade térmica e o tamanho de poro são semelhantes aos do aluminofosfatos. A composição é formada através da substituição do silício dentro da rede do aluminofosfato. Essa substituição pode ocorrer via substituição do (i) silício pelo alumínio, (ii) silício pelo fósforo e (iii) substituição simultânea de dois átomos de silício por um alumínio e um fósforo. Estudos reportados na literatura indicam que a substituição ocorre pelos dois últimos mecanismos. Deste modo, algumas estruturas apresentam rede aniônica com carga negativa acoplada a cátions trocáveis e sítios ácidos ativos de Bronsted (Lok et al., 1984).

O SAPO-18 é formado quando Si é incorporado à estrutura do $AlPO_4-18$ durante a síntese pelo método hidrotérmico e na presença do direcionador orgânico. Apresenta estrutura do tipo AEI conforme mostrado na Figura 2.6. A substituição do Si tetravalente pelo P pentavalente conduz a formação de sítios ácidos de Bronsted (Martis et al., 2013). A célula unitária apresenta as seguintes dimensões: $a = 13,675 \text{ \AA}$, $b = 13,675 \text{ \AA}$ e $c = 14,767 \text{ \AA}$.

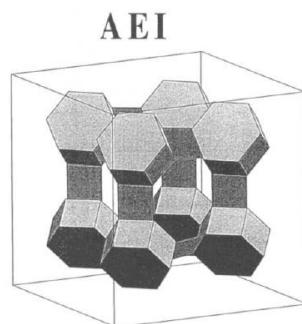


Figura 2.6. Estrutura do SAPO-18 (AEI) (Fonte: Wendelbo et al., 1996).

Apesar de ser muito utilizado na reação de conversão de metanol em olefina (Chen et al., 2012; Muñoz et al., 2012), o SAPO-18 apresenta potencial para ser utilizado no processo de separação de n-parafinas, por apresentar diâmetro de poro de 0,43 nm (Chen et al., 1994).

No próximo item serão discutidos alguns fundamentos de caracterização de materiais microporosos.

2.3.4. Caracterização dos adsorventes

Neste tópico serão abordadas as análises de caracterização importantes para avaliação de materiais microporosos no processo de separação de n-parafinas: difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, análise termogravimétrica e adsorção de nitrogênio a 77K.

A difração de raios-X é o método mais comum para determinar a estrutura da zeólita bem como sua pureza e cristalinidade. A Figura 2.7 apresenta a difração de raios-X de várias amostras de zeólita 5A.

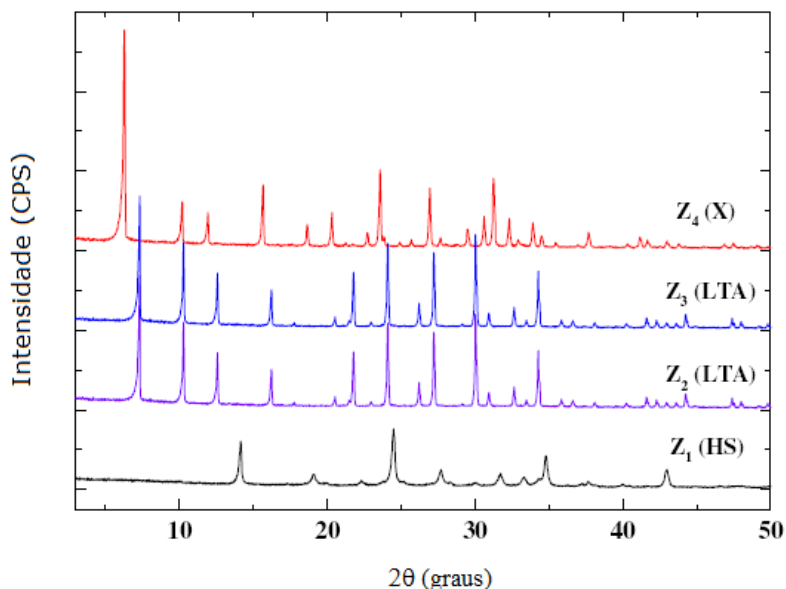


Figura 2.7. DRX da zeólita 5A (Fonte: Tounsi et al., 2009).

A partir de uma breve análise é possível observar a cristalinidade e a microporosidade do material de acordo com o padrão dos picos.

A microscopia eletrônica de varredura é o método utilizado para determinar o tamanho e a morfologia dos cristalitos do adsorvente. A Figura 2.8 apresenta uma análise de MEV da zeólita 5A.

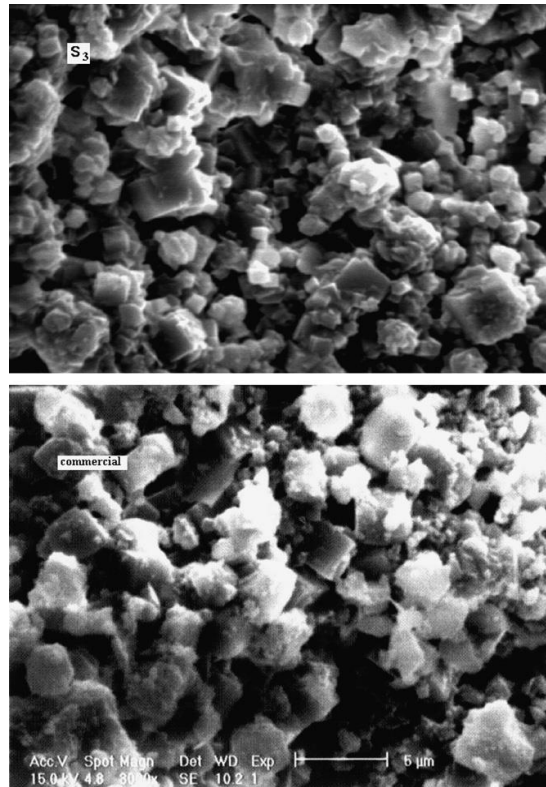


Figura 2.8. MEV da zeólita 5A (Fonte: Shams e Mirmohammadi, 2007).

A Figura 2.8 compara a estrutura, morfologia e tamanho dos cristalitos de duas amostras de zeólita 5A: uma sintetizada em laboratório (S3) e outra comercial.

A adsorção de um gás por um sólido pode ser, em princípio, realizada para fornecer informações importantes sobre a superfície e estrutura de poros do sólido. Na prática poucos adsorbatos têm essa finalidade, sendo o nitrogênio a 77K o mais comum.

A isoterma do tipo II indica que o sólido é não poroso, enquanto que o tipo IV é característico de um sólido mesoporoso. Para ambos os tipos de isoterma é possível calcular a área superficial específica, desde que certas complicações estejam ausentes.

Na verdade, o método mais utilizado na atualidade para a determinação da área superficial de sólidos finamente divididos baseia-se na adsorção de nitrogênio no seu ponto de ebulição. A partir da isoterma do tipo IV, a distribuição do tamanho dos poros pode também ser avaliada. Isothermas do tipo I são características de adsorventes microporosos. A interpretação de tal isoterma para a determinação da área superficial é duvidosa, embora seja possível obter uma estimativa do total de volume de microporos.

Isothermas do tipo III e V são características de sistemas onde a interação adsorvente-adsorbato é muito fraca, e são menos comuns do que os dos outros três tipos. Isothermas do tipo III são indicativos de um sólido não poroso e alguns cuidados

devem ser tomados na estimativa da área superficial específica. Mas as isotermas do tipo V oferecem pouca ou nenhuma possibilidade de avaliação da superfície do sólido ou de distribuição de tamanhos de poros.

2.4. Difusão em materiais microporosos

Atualmente, diferentes técnicas experimentais e teóricas estão disponíveis na literatura para o estudo da difusão em zeólitas. Esses métodos podem ser divididos em macroscópicos e microscópicos, dependendo das condições em que se deseja estudar o processo difusivo. Nesse capítulo, será realizado um breve resumo sobre algumas técnicas disponíveis na literatura.

2.4.1. Difusão intracristalina

A difusão de moléculas através dos poros de zeólitas é muito diferente da difusão na fase gasosa. Nos gases, a difusão é controlada por interações (ou colisões) entre as moléculas devido ao movimento provocado pela variação de concentração. Como os líquidos e os gases formam um meio isotrópico, diferentes propriedades como taxa de colisão média, taxa de colisão e o percurso livre médio podem ser calculadas usando a teoria cinética, baseado nas leis da mecânica clássica. Teorias mais sofisticadas que também consideram as interações intermoleculares, vibração e rotação das moléculas e efeitos quânticos estão atualmente disponíveis na literatura e são capazes de descrever o comportamento de vários sistemas. A difusão de moléculas nos poros pode ser classificada em diferentes regimes, dependendo do diâmetro do poro (Figura 2.9).

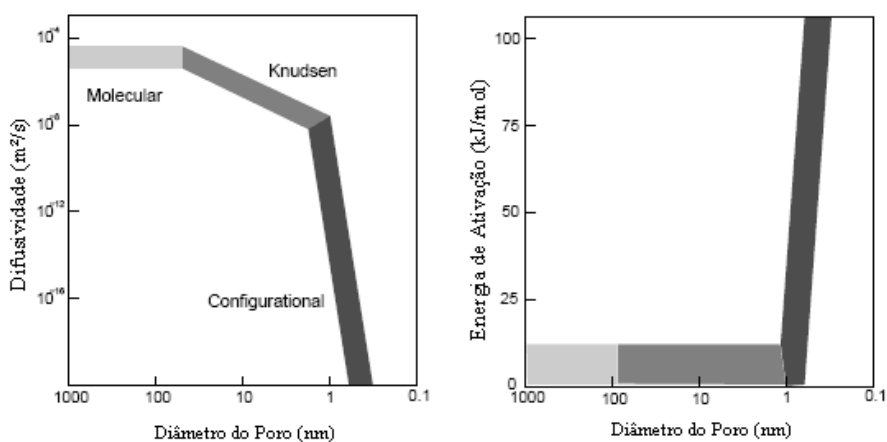


Figura 2.9. Difusividade e energia de ativação da difusão (Fonte: Thomas e Crittenden, 1998).

Para diâmetro de poros grande, da ordem de 1 μm ou maior, geralmente chamados de macroporo, colisões entre as moléculas ocorrem muito mais frequentemente que colisões com as paredes. O mecanismo de difusão dominante é a difusão molecular e as constantes de difusão dos gases são aproximadamente $10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$. Como o tamanho dos poros diminui, o número de colisões com as paredes aumentam até se tornar menor que o percurso livre médio (distância média viajada por molécula entre duas colisões) das moléculas de gás. Nesse momento, o transporte é caracterizado pela difusão de Knudsen e a mobilidade se inicia a depender das dimensões do poro. Quando o tamanho de poros torna-se comparável ao tamanho das moléculas, estas serão continuamente sensíveis às interações com as paredes. A difusão nos microporos da zeólita geralmente ocorre nesse regime e é chamada de difusão configuracional.

O mecanismo pelo qual as moléculas se movem através dos poros no regime configuracional é comparado à difusão superficial das moléculas adsorvidas sobre a superfície. Devido à pequena distância entre as moléculas e as paredes do poro, as moléculas estão mais ou menos fisicamente ligadas a elas e o mecanismo é comparado à difusão superficial. A difusividade nesse regime dependerá do diâmetro do poro, da estrutura da parede do poro, das interações entre os átomos da superfície, da natureza e forma do adsorbato e do caminho dos canais conectados. Como resultado, é muito difícil obter equações generalizadas relacionadas às propriedades acima mencionadas com os coeficientes de difusão encontrados para esse sistema. Os valores desses coeficientes mais adiante alcançam uma enorme faixa de 10^{-8} a $10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$ (Dabrowski, 2001). Comparado com a fase gasosa, a difusividade das moléculas dentro dos canais da zeólita é então reduzida, e uma dependência muito mais forte com a temperatura é frequentemente observada. O fato das partículas terem um movimento através da rede do poro também introduz efeitos de correlação, podendo aumentar a dependência com a concentração.

2.4.2. Auto difusão versus transporte difusivo

As bases da teoria da difusão foram previstas por Fick no século XIX. Em outra dimensão, o fluxo de certas espécies pode ser relacionado ao gradiente de concentração de acordo com a 1ª lei de Fick.

$$J = -D_t \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (2.16)$$

Em que C é a concentração, x é a coordenada espacial e D_t é o coeficiente de difusão. O coeficiente de difusão é então definido como a constante de proporcionalidade entre a taxa de fluxo e o gradiente de concentração. Apesar da equação acima ser um ponto de partida inicial, ela não contempla a verdadeira força motriz da difusão. A difusão nada mais é que uma manifestação macroscópica da tendência do sistema em alcançar o equilíbrio. A força motriz deveria ser o gradiente do potencial químico μ . A partir da termodinâmica, a equação de Onsager pode ser derivada:

$$J = -L \left(\frac{\partial \mu}{\partial x} \right) \quad (2.17)$$

Em que L é o coeficiente fenomenológico de Onsager. Essa equação na verdade identifica a causa do fluxo difusivo e comprovará ser útil quando for necessário relacionar o transporte difusivo com a auto-difusão.

Assumindo a concentração independente do coeficiente de difusão, a equação 2.17 pode ser transformada na equação de difusão conhecida como segunda lei de Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D_t \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) \quad (2.18)$$

Essa equação dar uma mudança de concentração em um elemento de volume finito com o tempo. A difusividade pode ser é assumida isotrópica em todo o cristal e D_t é independente da direção em que as partículas se difundem (Schuring, 2002).

2.4.3. Estudo de difusão através da técnica ZLC

A técnica de coluna de comprimento zero, ZLC, vem sendo amplamente utilizada no estudo de difusão de hidrocarbonetos sobre zeólitas e outros adsorventes. Artigos trabalhos importantes têm sido publicados sobre o assunto nos últimos anos.

Lima et al., (2008) realizaram um estudo cinético de parafinas lineares em cristais de zeólita Beta usando a técnica ZLC (coluna de comprimento zero) visando um melhor entendimento de propriedades catalíticas. Os experimentos foram realizados

com diferentes fluxos de dessorção e temperatura. Os valores de difusividade, estimados usando o modelo transiente da difusão de Fick, foram baixos quando comparados com outros publicados, na literatura, para zeólitas com abertura de poros similar. Isso indica a provável influência da difusividade extracristalina devido ao tamanho muito pequeno dos cristais da zeólita Beta e também dos efeitos térmicos muito pronunciados nos experimentos. As taxas de dessorção das parafinas na zeólita Beta foram muito rápidas quando comparadas com aquelas condições similares obtidas com a zeólita HUSY. O comprimento difusional muito curto e a provável mesoporosidade intracristalina na zeólita Beta, pode facilitar a cinética das moléculas através dos poros e então melhorar a reação de isomerização dos alcanos.

Guandi e Brandani (2006) aplicaram a técnica ZLC para investigar a cinética de alcanos lineares (do n-hexano ao tetradecano) em amostras de zeólita NaCaA. Os valores de difusividade encontrados diminuem com o comprimento da cadeia do n-hexano ao n-undecano, aumentam levemente entre o n-undecano e o n-tridecano e eventualmente aumenta no tetradecano. A tendência de diminuição inicial é similar aos estudos prévios da técnica ZLC, apesar dos valores serem um pouco altos para alcanos de longa cadeia molecular. Os valores encontrados estão bem próximos dos resultados obtidos com a análise PFG-NMR e tem tendências qualitativas similares, mas não mostram boa concordância na comparação com os recentes resultados de NSE (Nêutron Spin Echo). A diferença entre os dados de ZLC, diluição infinita e técnicas microscópicas não pode ser atribuída à intrusão de resistências superficiais desde que experimentos de carregamento parcial fornecem evidências claras que as medidas são controladas por difusão interna. A energia de ativação dos alcanos lineares em zeólita NaCaA compreende-se no intervalo de 20 a 26 kJ/mol.

Liu et al., (2013) investigaram as propriedades de difusão de n-parafinas sobre os mesoporos da zeólita 5A através do método ZLC. A constante de tempo difusional (D_{eff}/R^2) aumentou com a mesoporosidade nas zeólitas entre 308 K e 398 K, enquanto que a energia de ativação diminuiu com o aumento do volume de mesoporos. Os valores de difusividade efetiva das n-parafinas nos mesoporos da zeólita 5A foram geralmente maiores que nos microporos das amostras de zeólita 5A.

Laredo et al., (2013) estudaram a difusão de 20 parafinas lineares e ramificadas através de peneira molecular de carbono (CMS) utilizando a técnica ZLC. Como um típico material microporoso com diâmetro de poro abaixo de 0,6 nm, a difusividade efetiva diminuiu com o aumento do número de carbono para a mesma família de

hidrocarbonetos. Contudo, comparando hidrocarbonetos com o mesmo número de carbonos, a difusividade efetiva aumentou com o aumento do número de ramificações. Nesse caso, a fisissorção de diferentes alcanos sobre o CMS pode ser resultado de diferentes modos de adsorção. Cada modo depende do número de carbonos dentro e fora da cavidade do poro e das interações entre esses hidrocarbonetos ramificados e as paredes de carbono.

2.4.3.1. Modelo Matemático

A técnica ZLC foi desenvolvida por Eic e Ruthven (1988), assumindo difusão de Fick e operação isotérmica para partículas de adsorventes esféricas e uniformes em condições de equilíbrio linear. O método está baseado em um processo de adsorção em fase vapor sobre um leito fixo de comprimento infinitesimal, de maneira que o sistema possa ser considerado uma célula perfeitamente misturada.

Balanco material na fase fluida:

$$V_s \frac{dq}{dt} + V_f \frac{dC(t)}{dt} + FC(t) = 0 \quad (2.19)$$

Balanco material na fase sólida:

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

Em que V_s e V_f são, respectivamente, o volume do adsorvente e da fase fluida, F é a vazão volumétrica do fluido, D é a difusividade intracristalina, r é a coordenada radial no cristal e C , a concentração na fase fluida. As condições de contorno são mostradas nas Equações 2.21 e 2.22.

$$t \leq 0, \quad q = q_0 = KC_0 \quad (2.21)$$

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

A Equação 2.22 considera que a resistência à transferência de massa no filme externo é rápida o bastante para assegurar que, nas condições de purga, a concentração de adsorbato é muito baixa na superfície do cristal. A validade dessa consideração pode ser verificada usando diferentes gases de purga (He e N₂) (Lima et al., 2008). Desde que haja equilíbrio na superfície do cristal ($r = R$), a equação 2.19 pode ser escrita como outra condição de contorno no balanço material da fase sólida (Equação 2.23).

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

Na Equação 2.19 o termo referente ao acúmulo na fase fluida é negligenciado para sistemas gasosos, já que é bastante pequeno quando comparado ao termo de acúmulo da fase adsorvida (Brandani e Ruthven, 1996). Assim, as equações 2.19 e 2.23 tornam-se:

$$V_s \frac{dq}{dt} + FC(t) = 0 \quad (2.24)$$

$$r = R, \quad -D \frac{\partial q}{\partial r}(R, t) - \frac{1}{3} \frac{F}{V_s} \frac{R}{K} q(R, t) = 0 \quad (2.25)$$

Obtém-se a solução da curva de dessorção 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 2.26.

$$\frac{C}{C_0} = 2L \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp\left(-\frac{\beta_n^2 Dt}{R^2}\right)}{[\beta_n^2 + L(L-1)]} \quad (2.26)$$

Em que, β é encontrado através das raízes da Equação 2.27:

$$\beta_n \cot \beta_n + L - 1 = 0 \quad (2.27)$$

E,

$$L = \frac{1}{3} \frac{FR^2}{KV_s D} = \frac{1}{3} \frac{R^2}{KD} \frac{\text{Vazão de Purga}}{\text{Volume do Cristal}} \quad (2.28)$$

Em que: K é a constante adimensional da lei de Henry e R^2/D é a constante de tempo difusional. Observa-se, através da Equação 2.28, que 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, é utilizada para averiguar a consistência dos resultados.

O valor do parâmetro L indica, também, se o processo de transferência de massa é controlado pelos efeitos de equilíbrio ou cinética. De acordo com Hufton et al., (1995), o processo de transporte é controlado pelo equilíbrio se $L < 1$. Já 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 é igual a 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 dos poros) são as etapas controladoras do processo.

A modelagem matemática apresentada foi originalmente proposta por Eic e Ruthven (1988). No entanto, a literatura sobre a modelagem do método ZLC é extensa, abrangendo os seguintes temas: método ZLC como traçador (Brandani et al., 1995); partículas adsorventes com poros bidispersos (Brandani, 1996; Silva e Rodrigues, 1996); efeitos de calor (Brandani et al., 1998); difusividade de transportes em misturas (Brandani et al., 2000); efeito da distribuição do tamanho dos cristais nos experimentos ZLC (Ducan e Möller, 2002); medidas de equilíbrio em fase gasosa para sistemas mono e multicomponente (Brandani et al., 2003; Brandani e Ruthven, 2003); efeitos combinados de resistência na superfície e difusão interna (Ruthven e Vidoni, 2012).

3. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

3.1. Materiais e Métodos

Neste tópico serão abordados os procedimentos de síntese e caracterização dos adsorventes abordados: zeólita NaCaA, SAPO-18 e AlPO₄-17.

Os seguintes equipamentos foram utilizados durante o procedimento de síntese: Balança Analítica SHIMADZU AY 220, Centrífuga para tubos modelo Quimis, Agitador IKA RW 20 Digital, Estufa microprocessada para esterilização e secagem (Professional Line Sterilifer - 200 °C) e Estufa Ethiktechnology.

3.1.1. Síntese do SAPO-18

O SAPO-18 foi sintetizado pelo método hidrotérmico utilizando como reagentes: pseudoboehmita (Sasol, 72% de pureza); ácido fosfórico (Merck, 85% de pureza); sílica fumed (Sigma Aldrich); etildiisopropilamina como direcionador orgânico (Alfa Aesar) e água destilada. Os reagentes foram adicionados em proporções estequiométricas de modo a se obter uma mistura reacional com a seguinte composição: 1,60 C₈H₁₉N: 0,40 SiO₂: Al₂O₃: 0,9 P₂O₅: 50 H₂O (Chen, 1994). O gel de síntese foi mantido sob agitação vigorosa para garantir a homogeneidade e em banho de gelo, a fim de diminuir perdas por evaporação do etildiisopropilamina provocada pelo aumento de temperatura. Em seguida, a mistura foi submetida a um pré-aquecimento em autoclave a 195 °C durante 8 dias. Após a cristalização, a amostra obtida foi lavada por filtração a vácuo até a água de lavagem atingir pH neutro. O filtrado foi condicionado em estufa pré-aquecida a 55°C por mais 16 horas (Silva, 1999).

A calcinação do SAPO-18 foi realizada em uma mufla pré-aquecida a 500°C durante 20 horas (Silva, 1999). A taxa de aquecimento utilizada foi de 5 °C min⁻¹ sob o fluxo de N₂ de 60 mL min⁻¹, sendo em seguida substituído por ar sintético, mantendo-se a mesma vazão e temperatura.

3.1.2. Síntese da zeólita NaCaA

Inicialmente foi sintetizada a forma sódica da zeólita A pelo método hidrotérmico utilizando os seguintes reagentes: aluminato de sódio (54% de Al₂O₃; 41% Na₂O; 5% H₂O); sílica aerosil; hidróxido de sódio (57,5%) e água destilada. A relação molar utilizada para o cálculo das quantidades dos reagentes utilizados na síntese da

zeólita NaCaA foi de: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$; $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 2,25$; $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 30$ (Shams e Mirmohammadi, 2007). De acordo com a relação molar e a composição dos reagentes, as massas dos componentes e conseqüentemente dos reagentes, foram calculadas como mostrado nas Tabelas 3.1 e 3.2. O hidróxido de sódio foi dissolvido em água destilada e, em seguida, o aluminato de sódio e a sílica aerosil foram adicionados lentamente, mantendo-se agitação constante e temperatura entre 70 e 80°C, durante três horas. A agitação e o aquecimento foram interrompidos após a formação do gel de síntese e o mesmo permaneceu em repouso durante 72 horas para o processo de nucleação. Para o processo de cristalização, o gel de síntese foi submetido a um novo procedimento de agitação a temperatura de 90° C por mais 3,5 horas. O cristal da zeólita NaA, precipitado no fundo do recipiente, foi separado através de filtração, submetido a lavagens sucessivas até o filtrado atingir pH menor que 11 e secado em estufa a 150°C durante 12h. O material obtido foi conduzido a um processo de troca iônica com uma solução de cloreto de cálcio 1M, por um período de 24h a temperatura ambiente. Mais adiante, a solução de cloreto de cálcio foi substituída por uma mais nova e mantida a 70 °C durante mais 4h. Separou-se os cristais da zeólita NaCaA através de filtração a vácuo. (Shams e Mirmohammadi, 2007).

Tabela 3.1. Massa dos materiais precursores da síntese da zeólita NaA.

Componente	Razão Molar	M. Molar (g/mol)	Mols do componente (mols)	Massa do componente (g)
Na ₂ O	4,5	61,98	0,0460	2,8521
Al ₂ O ₃	1,0	101,96	0,0102	1,0426
SiO ₂	2,0	60,08	0,0205	1,2287
H ₂ O	135,0	18,02	1,3805	24,8765

Tabela 3.2. Massa dos reagentes utilizados na síntese da zeólita NaA.

Reagente utilizado	Massa (g)
NaOH	3,5834
Aluminato de Sódio	1,9308
Aerosil	1,2287
H ₂ O	24,7800

3.1.3. Síntese do $\text{AlPO}_4\text{-17}$

O aluminofosfato $\text{AlPO}_4\text{-17}$ foi sintetizado segundo o método hidrotérmico utilizando os seguintes reagentes: - catapal B alumina (Boehmite) 72% fornecido pela Sasol como fonte de Al_2O_3 ; ácido ortofosfórico 85% fornecido pela Merck como fonte de P_2O_5 ; direcionador orgânico ciclohexilamina (CHA) 99% fornecido pela Merck e água destilada.

As massas utilizadas dos reagentes durante a síntese foram baseadas nas quantidades molares estabelecidas pela composição reacional: $1,0 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1,0 \text{ P}_2\text{O}_5 : 1,0 \text{ CHA} : 50 \text{ H}_2\text{O}$ (Attfield e Sleight, 1998). A Tabela 3.3 apresenta essas quantidades.

Tabela 3.3. Massa dos reagentes utilizadas para a síntese do $\text{AlPO}_4\text{-17}$.

Reagentes	Massa Teórica (g)	Massa Real (g)	Horário de Adição	pH
H_2O	185,838	185,87	-	-
Al_2O_3	23,367	23,391	06:30	-
P_2O_5	52,838	52,861	08:30	1,53
CHA	22,957	22,993	10:30	3,59
Massa Gel (g)		285		

A Figura 3.1 apresenta o esquema utilizado na síntese do $\text{AlPO}_4\text{-17}$. As massas dos reagentes mostradas no esquema estão apresentadas na Tabela 1.

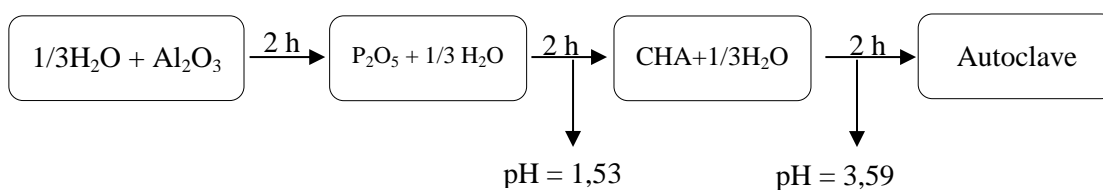


Figura 3.1. Procedimento de Síntese do $\text{AlPO}_4\text{-17}$.

Primeiramente $1/3$ da massa de água a ser utilizada mais a quantidade de Al_2O_3 foram colocadas no vaso reacional e permaneceram sob agitação constante durante 20 minutos. Em seguida, o ácido ortofosfórico mais $1/3$ de água foram adicionados ao sistema reacional e permaneceram sob agitação por mais duas horas. Ao final desse período, o pH foi medido com papel indicador. Mais adiante, o direcionador orgânico ciclohexilamina com o restante da água foram adicionados à mistura reacional. A

mistura foi agitada por mais duas horas e no término desse período outra medida de pH foi realizada. O gel de síntese obtido foi separado em 8 cadinhos de teflon para o acompanhamento do processo de cristalização em estufa a temperatura de 195 °C, durante 7 dias. A Tabela 3.4 apresenta a distribuição da mistura reacional nos cadinhos de teflon.

Tabela 3.4. Distribuição do gel de síntese nos cadinhos de Teflon.

Antes da Cristalização (Estufa)			
Autoclave	Peso Cadinho (g)	Massa Gel (g)	Temperatura de Síntese (°C)
1	201,29	9,91	195
2	204,05	8,42	
3	202,68	9,09	
4	203,00	9,32	
5	202,33	9,03	
6	200,57	11,39	
7	660,51	105,49	
8	655,41	105,70	

Após o processo de cristalização, os cadinhos foram retirados da estufa e pesados para determinar o rendimento da síntese e outra medida de pH foi realizada. Finalmente, os cristais obtidos do $\text{AlPO}_4\text{-17}$ foram lavados exaustivamente com água destilada através do processo de centrifugação. O conteúdo de cada cadinho foi adicionado em tubos de centrifugação juntamente com água destilada. Os tubos de centrifugação foram colocados em uma centrífuga durante 10 min para promover a separação dos cristais da água de lavagem. Após a centrifugação, a água de lavagem foi substituída e os tubos foram novamente colocados na centrífuga por mais dez minutos. Esse processo de lavagem foi repetido quatro vezes. Após a lavagem, os cristais foram adicionados em placas de petri e secados em estufa durante 24 horas. Após a secagem, a amostra foi calcinada para retirar o direcionador orgânico dos poros do cristal. Utilizou-se um reator com fluxo vertical como mostrado na Figura 3.2.

O processo de calcinação foi realizado a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, até atingir a temperatura de 500 °C, sob fluxo de N_2 a 100 mL/min. Após 1h a 500 °C, substituiu-se o fluxo de N_2 por ar sintético a mesma vazão, permanecendo por mais 6h.

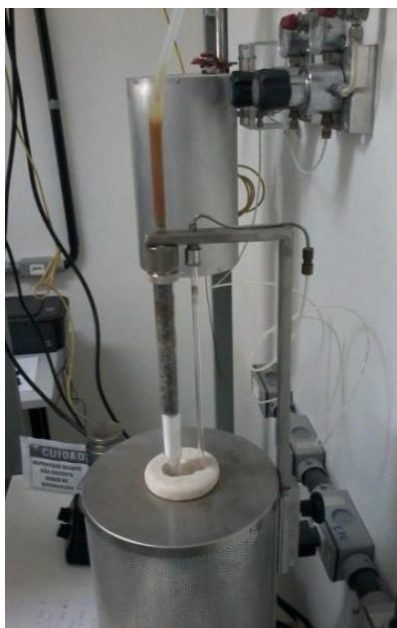


Figura 3.2. Reator utilizado para a calcinação do $\text{AlPO}_4\text{-17}$.

3.1.4. Caracterização dos adsorventes

Os adsorventes foram caracterizados através de Difração de Raios-X (DRX), Fluorescência de Raios-X (FRX), Análise Termogravimétrica (TG) e Adsorção de N_2 a 77K para medição de área superficial. Os ensaios de caracterização foram realizados no laboratório de catálise da Universidade Federal de Alagoas.

As análises de DRX foram realizadas em um difratômetro de raios X XRD – 6000 SHIMADZU utilizando um tubo de cobre (radiação $K\alpha$) com um ângulo de varredura entre 5 e 50° com uma velocidade de 2 graus por min.

As medidas de adsorção de N_2 a 77K foram realizadas no medidor de área superficial Micromeritics, modelo ASAP-2020. A massa de adsorvente utilizada na análise foi de 0,2 g aproximadamente.

Para varredura completa dos elementos dos adsorventes foi realizada uma análise de Fluorescência de Raios-X (FRX) no equipamento Shimadzu modelo XRF-1800. A técnica de FRX foi empregada utilizando pastilhas prensadas de ácido bórico com o material a ser analisado.

O estudo de decomposição térmica foi realizado através da análise termogravimétrica (TG) em um equipamento SHIMADZU DTG-60H Simultaneous DTA-TG. Para realização desse ensaio, estabeleceu-se uma taxa de aquecimento de 5 °C/min até a temperatura máxima 1000 °C.

A análise de MEV foi realizada em um equipamento Shimadzu, modelo SSX-550 Superscan. O metalizador utilizado na preparação da amostra foi o Sanyu Electron, modelo Quick Coater SC-701A. A corrente durante o processo de metalização foi de 10 mA durante 6 minutos com alvo de ouro. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Óptica e Materiais – OPTMA, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas.

3.2. Resultados e Discussões

Neste tópico serão apresentadas e discutidas as caracterizações realizadas nos adsorventes estudados.

3.2.1. SAPO-18

A Figura 3.3 compara o resultado da análise de difração de raios-X do SAPO-18 com o padrão do IZA (International Zeolite Association). A amostra obtida pelo método hidrotérmico apresentou boa cristalinidade, visto que, os picos característicos têm alta intensidade e encontram-se coerentes com o padrão estabelecido na literatura (IZA). Os picos extras observados estão relacionados com os dois tipos de células unitárias que formam a estrutura do SAPO-18 (Chen et al., 1994).

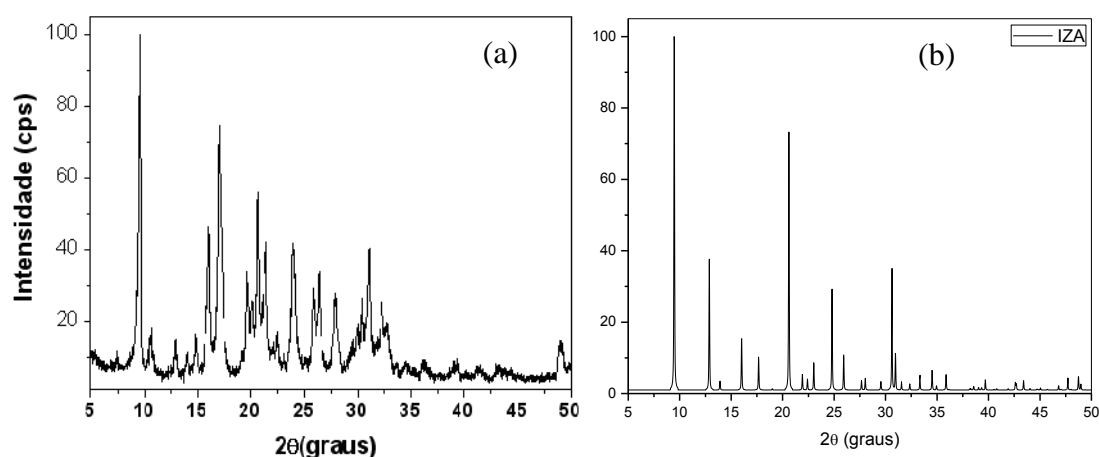


Figura 3.3. (a) Difratoograma de raios-X do SAPO-18 (b) padrão do IZA.

A Figura 3.4 apresenta a análise termogravimétrica do SAPO-18. Entre 0 e 100 °C foi verificada a perda de água adsorvida (evento I). Foi possível determinar que a 400°C ocorre uma perda de massa relativa de 13,68% referente ao “*template*”; o

direcionador orgânico (evento II). A análise termogravimétrica também garantiu a utilização do SAPO-18 como adsorvente no processo de separação de n-parafinas sem danos na sua estrutura cristalina, com uma temperatura de ativação de 350 °C.

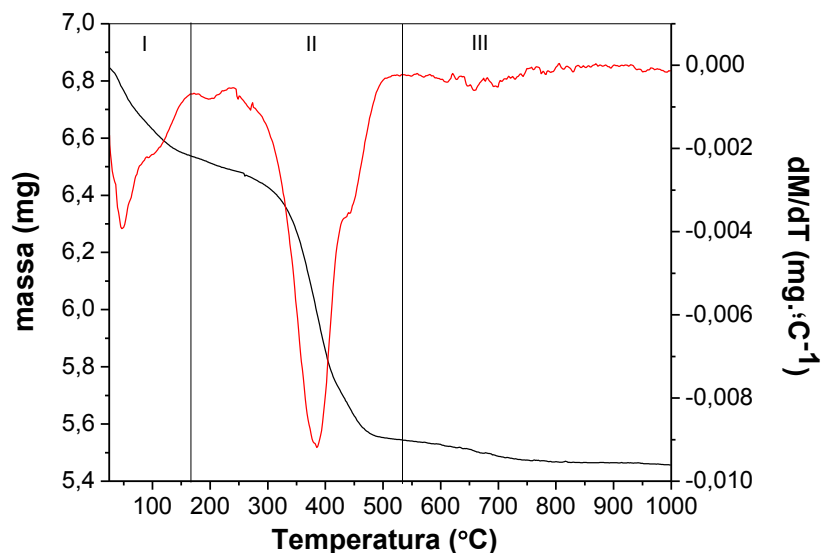


Figura 3.4. Análise termogravimétrica do SAPO-18.

A Figura 3.5 representa a isoterma de adsorção de nitrogênio a 77K sobre o SAPO-18.

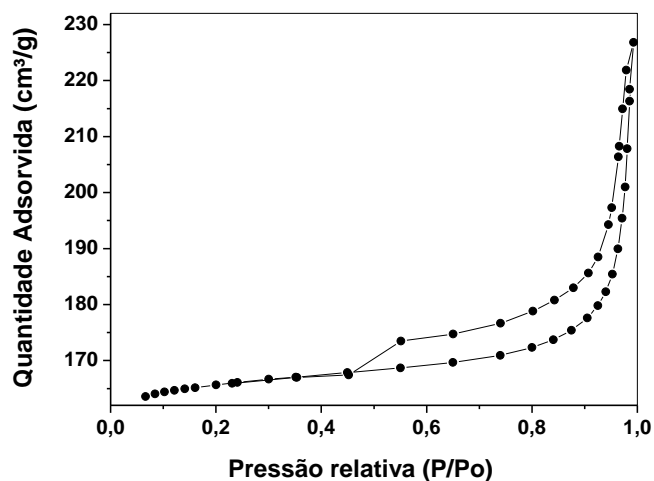


Figura 3.5. Adsorção de nitrogênio a 77K sobre o SAPO-18.

O formato da isoterma de adsorção do nitrogênio sobre a superfície do SAPO-18 corresponde a um comportamento típico de materiais microporosos (Gregg e Sing, 1982). A região da isoterma de adsorção da Figura 3.5, compreendida entre os valores de P/P_0 de 0 e 0,2 (baixas pressões), é caracterizada pela adsorção em monocamada. Já

o comportamento a médias pressões é característico da adsorção em multicamadas, como é mostrado na região da isoterma com baixa inclinação, no intervalo de P/P_0 de 0,4 a 0,8. Na região de altas pressões relativas não existe qualquer adsorção limitante, evidenciando o fato do adsorvente não possuir estrutura mesoporosa bem definida. A presença da histerese está associada ao processo de condensação capilar nos mesoporos.

Utilizou-se o modelo BET na determinação da área superficial do SAPO-18. A Figura 3.6 apresenta a isoterma de adsorção de nitrogênio ajustada através do modelo BET.

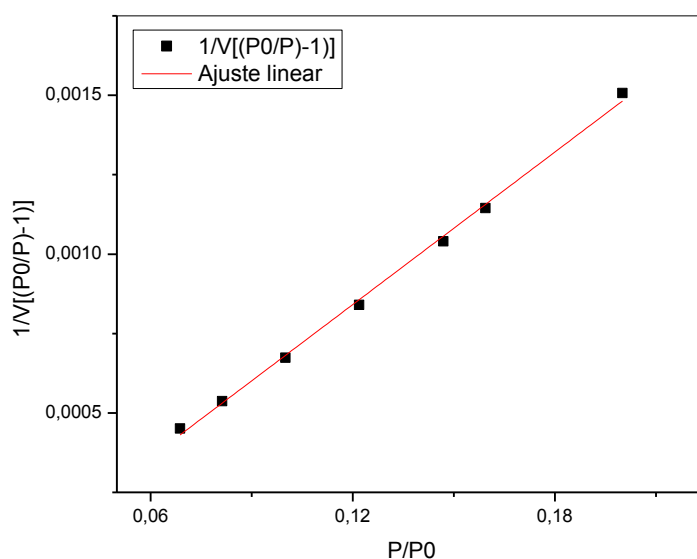


Figura 3.6. Ajuste da isoterma de adsorção do N_2 a 77K sobre o SAPO-18 através do modelo BET.

A Tabela 3.5 apresenta os parâmetros do modelo BET obtidos após o ajuste apresentado na Figura 3.6.

Tabela 3.5. Parâmetros do modelo BET.

Coef. linear	Coef. angular	V_m (cm^3/g)	St (m^2/g)	C
-1,197E-4	0,00801	127	551	-66

Por se tratar de um material microporoso, os dados da isoterma de N_2 a 77 K sobre o SAPO-18 foram ajustados pelo método t-plot, conforme mostrado na Figura 3.7.

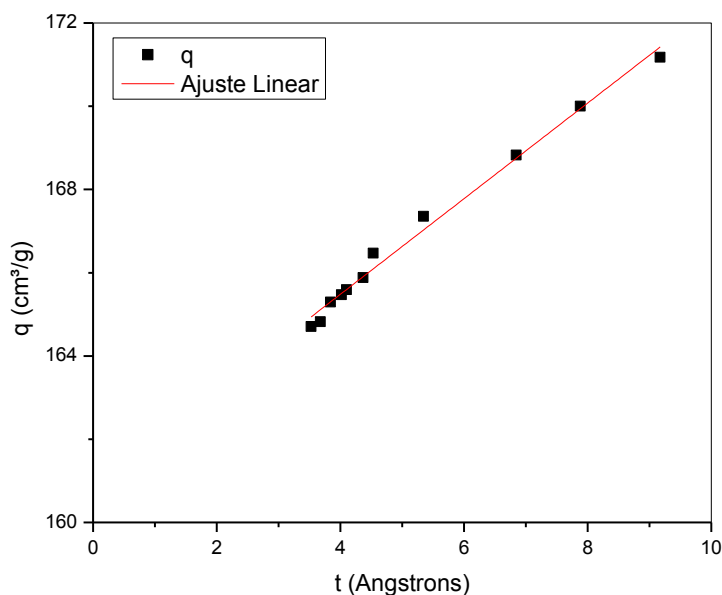


Figura 3.7. t-plot da isoterma de N₂ a -196 °C sobre o SAPO-18.

Os parâmetros obtidos a partir do ajuste do método t-plot (Lippens e De Boer, 1965) estão mostrados na Tabela 3.6.

Tabela 3.6. Parâmetros do modelo t-plot da isoterma de N₂ a 77 K sobre o SAPO-18.

Coefficiente de correlação (R ²)	0,9894
Inclinação	1,1485
Coefficiente linear	160,89
Área superficial externa (m ² /g)	18
Área superficial total (BET) (m ² /g)	552
Área do microporo (m ² /g)	534
Volume de microporo (cm ³ /g)	0,249

Para o cálculo da espessura t foi utilizada a Equação 3.1 (Harkins e Jura, 1944).

$$t = \left[\frac{13,99}{0,034 - \log\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right]^{0,5} \quad (3.1)$$

A área superficial externa foi calculada a partir do coeficiente angular, α , conforme apresentado na Equação 3.2.

$$S(m^2/g) = \alpha * 15,47 \quad (3.2)$$

Já o volume dos microporos foi obtido a partir do coeficiente linear, i , através da Equação 3.3.

$$V_{MP} = i * 0,001547 \text{ (cm}^3\text{)} \quad (3.3)$$

Finalmente, a área de microporos foi calculada a partir da Equação 3.4.

$$\text{Área de microporos} = \text{Área total (BET)} - \text{Área superficial externa} \quad (3.4)$$

3.2.2. Zeólita NaCaA

A Figura 3.8 apresenta o difratograma de difração de raios-X da zeólita NaA.

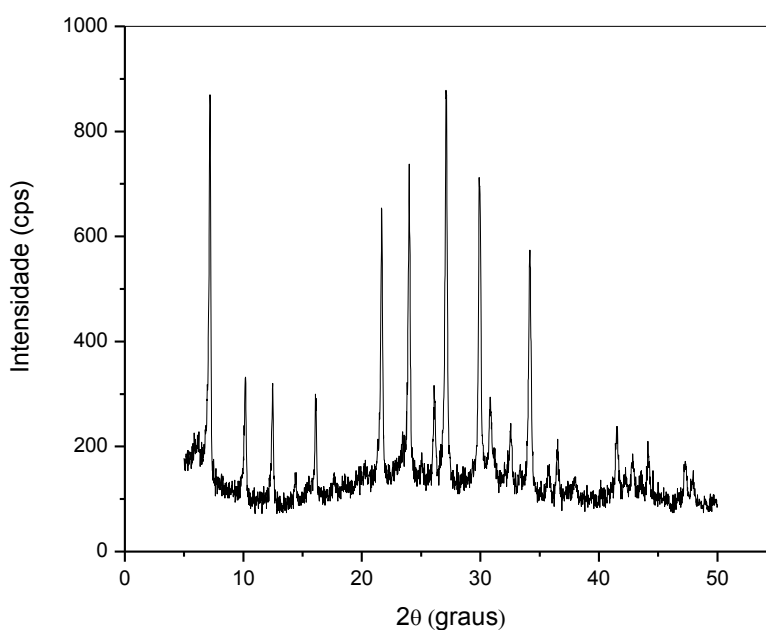


Figura 3.8. Difração de raios-X da zeólita NaA.

A ausência de picos extras e a alta intensidade confirmam que a estrutura é pura e cristalina. Os picos são característicos da estrutura da zeólita NaA, conforme apresentado na literatura (Sun et al., 2008; Tounsia et al., 2009; Reed e Breck, 1956; Gramlich e Meier, 1971) e na Figura 3.9, onde os picos são comparados com o padrão estabelecido pelo IZA.

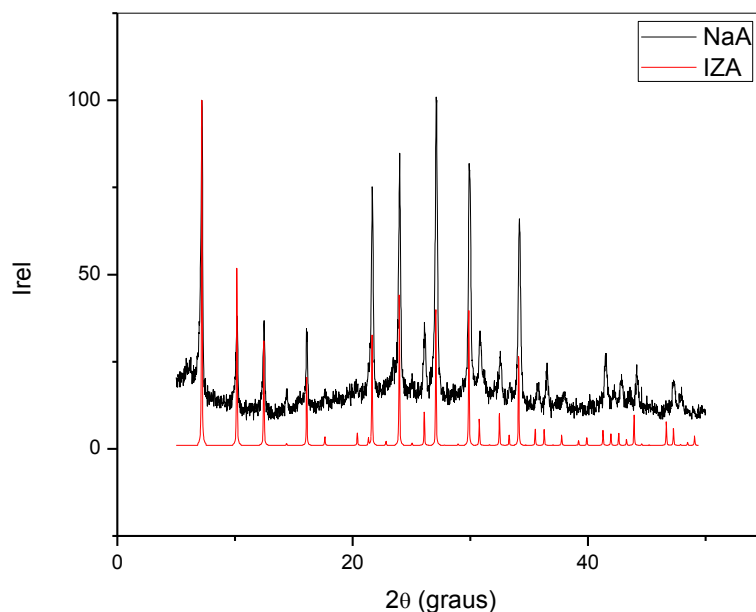


Figura 3.9. Comparação da difração de raios-X da zeólita NaA com o padrão do IZA.

Após a troca iônica, realizou-se a análise de fluorescência de raios-X para avaliar a troca iônica de parte dos íons sódio por íons cálcio. A composição da zeólita NaCaA é mostrada na Tabela 3.7. O percentual de troca iônica está de acordo com os valores encontrados na literatura (Shams e Mirmohammadi, 2007).

Tabela 3.7. Fluorescência de Raios-X da zeólitas NaCaA.

<i>Componente</i>	<i>Percentual em peso (%)</i>
SiO ₂	46,95
Al ₂ O ₃	38,49
CaO	11,7
Na ₂ O	2,17
TiO ₂	0,39
Fe ₂ O ₃	0,19
K ₂ O	0,09

3.2.3. AlPO₄-17

A Tabela 3.8 apresenta as massas do cadinho após a cristalização. O gel de síntese foi dividido em 8 cadinhos para acompanhamento da cristalização e reprodutibilidade da síntese.

Tabela 3.8. Distribuição do gel de síntese nos cadinhos de Teflon.

Após a Cristalização (Estufa)					
Amostra	Tempo de cristalização (h)	Massa do cadinho (g)	pH	Massa obtida (g)	Rendimento (%)
1	2	-		1,652	16,67
2	4	212,48	6-7	1,388	16,48
3	6	211,71	7	1,320	14,52
4	12	212,14	6-7	1,406	15,08
5	24	211,28	6-7	1,572	17,41
6	48	211,81	6-7	1,605	14,09
7	168				
8	168				

A Figura 3.10 apresenta a difração de raios-X para cada amostra segundo identificação proposta na Tabela 3.8.

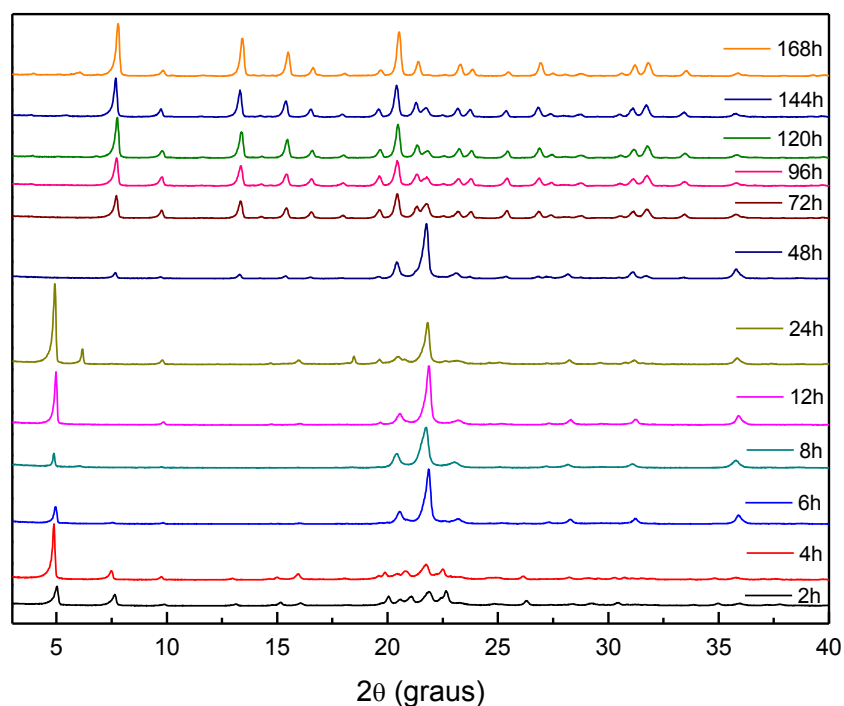


Figura 3.10. Difração de Raios-X das amostras de AlPO₄-17 segundo identificação da Tabela 3.7.

A partir de uma breve análise da Figura 3.10, é possível constatar que a estrutura se formou com praticamente 72 horas de cristalização. A Figura 3.11 compara a

estrutura do $\text{AlPO}_4\text{-17}$ com duas estruturas presentes na International Zeolite Association (IZA): PIPERIDINE e ERI.

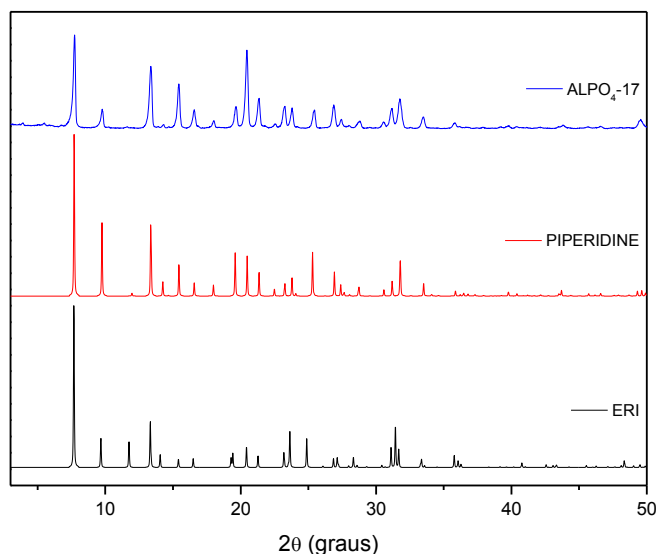


Figura 3.11. Comparação entre o DRX do $\text{AlPO}_4\text{-17}$ sintetizado e o padrão estabelecido pelo International Zeolite Association para duas estruturas: PIPERIDINE E ERI.

O $\text{AlPO}_4\text{-17}$ possui estrutura erionite conforme trabalhos publicados na literatura (Tuel et al., 2005; Attfield e Sleight, 1998). A estrutura piperidine observada na Figura 3.11 é proveniente do direcionador orgânico, que é fragmentado durante o processo de cristalização e incorporado à estrutura do $\text{AlPO}_4\text{-17}$. A ausência de extra picos e a alta intensidade observada no espectro indicam que a fase é pura e altamente cristalina.

A Figura 3.12 apresenta o DRX da amostra de $\text{AlPO}_4\text{-17}$ antes da calcinação, enquanto que a Figura 3.13 apresenta o DRX do $\text{AlPO}_4\text{-17}$ após a calcinação.

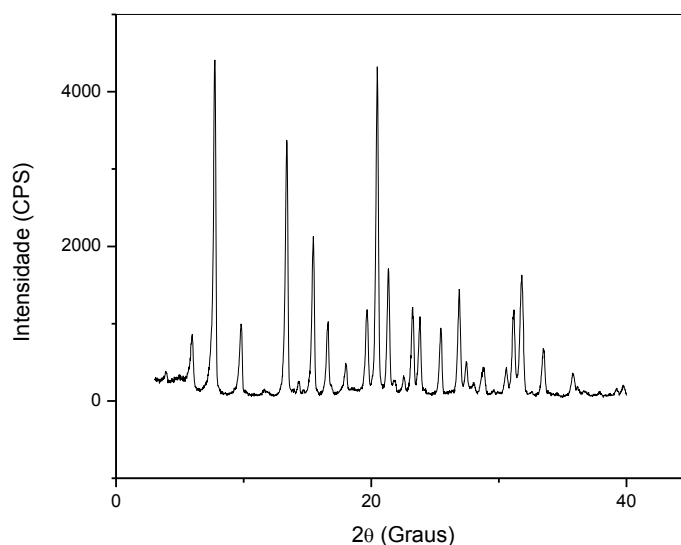


Figura 3.12. DRX do $\text{AlPO}_4\text{-17}$ antes da calcinação.

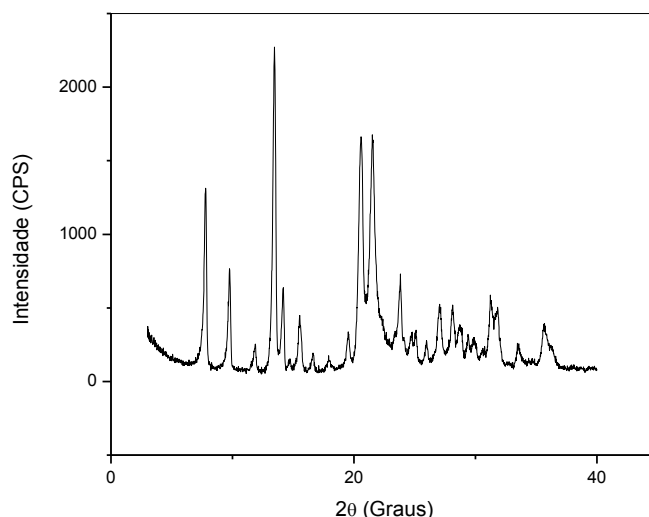


Figura 3.13. DRX do $\text{AlPO}_4\text{-17}$ após a calcinação.

A calcinação é necessária para retirar o direcionador orgânico, proveniente da síntese, dos microporos do adsorvente para seu posterior uso como peneira molecular. Em contrapartida, esse processo de calcinação pode danificar a estrutura cristalina do material, impossibilitando seu uso como adsorvente em processos de adsorção. Para verificar se houve algum dano à estrutura, uma análise de DRX após a calcinação foi realizada e o resultado está mostrado nas Figuras 3.12 e 3.13. Analisando essas Figuras, constata-se que após ser submetido ao processo de calcinação, o $\text{AlPO}_4\text{-17}$ conservou sua cristalinidade e consequentemente a estrutura. Isso é crucial para o uso posterior do adsorvente. Comparando as duas figuras, percebe-se uma sensível queda na intensidade dos picos. Esse comportamento é normal após uma calcinação.

A Figura 3.14 apresenta o resultado da análise termogravimétrica.

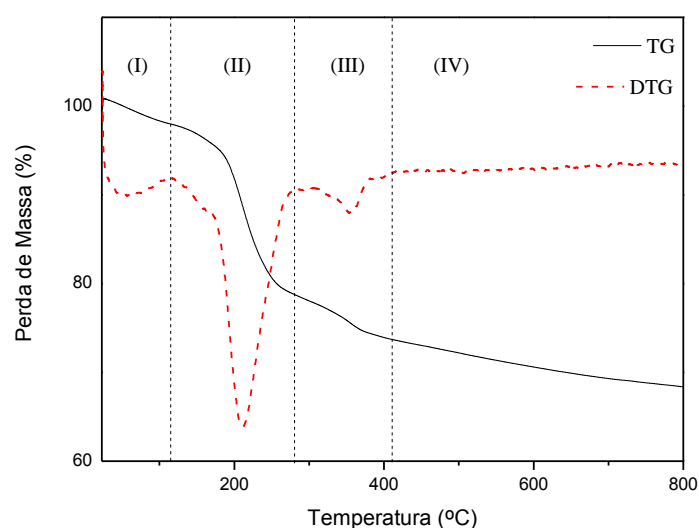


Figura 3.14. Análise Termogravimétrica (TG) do $\text{AlPO}_4\text{-17}$.

A linha cheia no representa o gráfico de TG x Temperatura (°C) em função do percentual de massa, enquanto que a linha pontilhada em vermelho representa o gráfico DTG x Temperatura (°C). Para uma melhor discussão da perda de massa do $\text{AlPO}_4\text{-17}$ durante a análise, o gráfico foi subdividido em quatro eventos: I, II, III e IV. Durante o experimento a perda de amostra total foi de aproximadamente 30%, dos quais podem ser atribuídos em sua maioria à perda de água e direcionador orgânico. O evento I é caracterizado pela perda de água. No evento II, entre 100 e 300 °C, aproximadamente, observa-se a perda de direcionador orgânico proveniente da síntese. O evento III mostra a mudança de fase e a partir do evento IV não se observa mais alterações na estrutura do $\text{AlPO}_4\text{-17}$. A análise termogravimétrica é realizada com a amostra logo após a síntese e antes da calcinação. As condições a serem utilizadas na calcinação são escolhidas após essa análise. Conclui-se da Figura 3.12 que o $\text{AlPO}_4\text{-17}$ pode ser aplicado no processo de separação de n-parafinas de correntes de refino, já que se mostrou estável termicamente mesmo a temperaturas superiores a 400°C.

Após a TG, o $\text{AlPO}_4\text{-17}$ foi calcinado no esquema apresentado na Figura 3.2 e analisado através de adsorção de N_2 a 77 K. A Figura 3.15 apresenta a isoterma de adsorção e dessorção de N_2 a 77K sobre o $\text{AlPO}_4\text{-17}$.

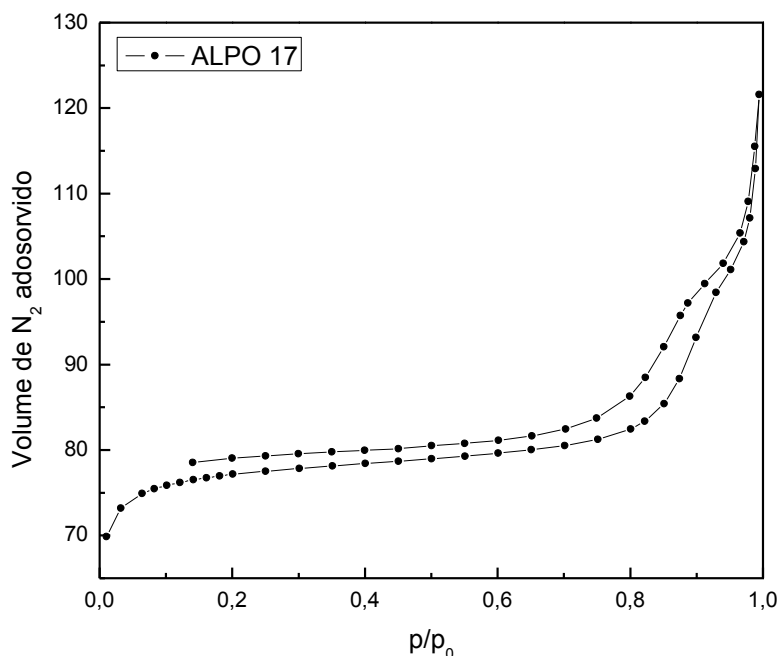


Figura 3.15. Isoterma de adsorção e dessorção de N_2 sobre o $\text{AlPO}_4\text{-17}$ a 77K.

A característica da isoterma indica que a adsorção ocorreu nos microporos. O perfil da isoterma de dessorção está relacionado a problemas de difusão encontrados em

adsorventes com poros estreitos, tais como o $\text{AlPO}_4\text{-17}$. A histerese observada na Figura 3.15 está associada à condensação capilar na região de mesoporosos. A classificação da IUPAC para isotermas de adsorção engloba quatro tipos de histerese, designados como H1, H2, H3 e H4, conforme ilustrado na Figura 3.16. Os tipos H3 e H4 não exibem qualquer adsorção limitante em altas pressões relativas, evidenciando o fato de que os adsorventes não possuem estruturas mesoporosas bem definidas. A Figura 3.15 apresenta comportamento semelhante ao tipo H3.

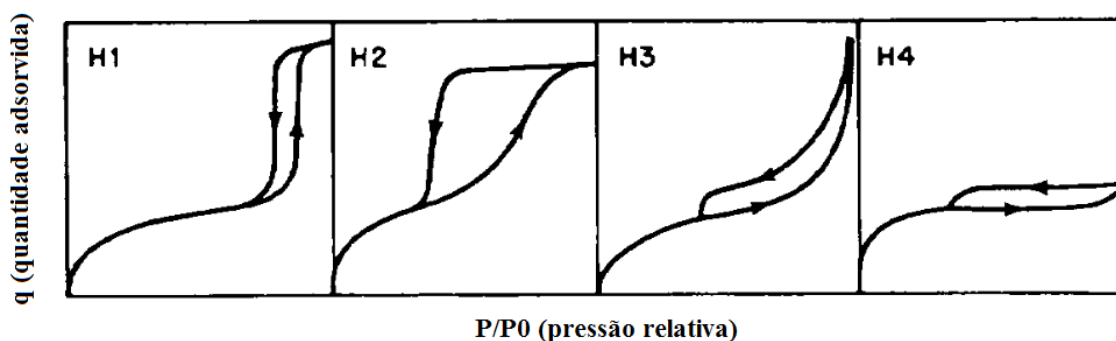


Figura 3.16. Tipos de Histerese (Fonte: Gregg e Sing, 1982).

Na região da isoterma de adsorção, da Figura 3.15, chamada de “joelho” compreendida entre os valores de P/P_0 de 0 e 0,1, caracterizados por baixas pressões, indica a adsorção em monocamada. Já o comportamento a médias pressões é característico da adsorção em multicamadas, como é mostrado na região da isoterma no intervalo de P/P_0 de 0,3 a 0,7. A região compreendida entre os valores de P/P_0 de 0,7 a 1 (altas pressões) é caracterizada pela condensação capilar. Utilizou-se o modelo de adsorção em multicamadas BET (Equação 3.5) para o cálculo da área superficial do $\text{AlPO}_4\text{-17}$.

$$\frac{1}{V[(P_0/P)-1]} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (3.5)$$

O modelo é avaliado através do gráfico $1/V[(P_0/P)-1] \times P/P_0$. A Figura 3.17 apresenta essa validação. Em todas as superfícies o modelo BET perde a exatidão no comportamento da adsorção de multicamada acima das pressões relativas $P/P_0 = 0.5$

(início da *condensação capilar* do qual preenche os poros com o adsorbato líquido). Por esse motivo o gráfico foi plotado usando os dados no intervalo de P/P_0 de 0,0641 a 0,2.

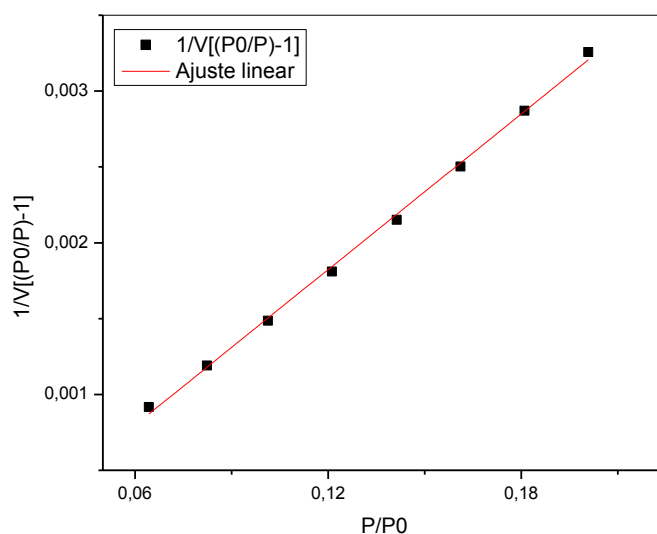


Figura 3.17. Ajuste da isoterma de adsorção do N_2 a 77 K sobre o $AlPO_4-17$ através do modelo BET.

O modelo BET foi ajustado com um coeficiente de correlação de 0,99795. De acordo com a Equação 3.5:

$$\text{Coef. Angular } s = \frac{C-1}{V_m C} \quad \text{Coef. Linear } i = \frac{1}{V_m C}$$

$$\text{Resolvendo para } V_m: \quad V_m = \frac{1}{s+i}$$

A área superficial total, S_t , é calculada através da Equação 3.6:

$$S_t = \frac{V_m L_{Av} A_m}{M_v} \quad (3.6)$$

Em que:

Número de Avogadro: $L_{av} = 6.022 \times 10^{23}$

Área molecular do N_2 : $A_m = 0.162 \text{ nm}^2$

Volume molar para gás ideal: $M_v = 22\,414 \text{ mL}$

Os resultados estão mostrados na Tabela 3.9. O $AlPO_4-17$ apresentou uma área superficial de $258 \text{ m}^2/\text{g}$.

Tabela 3.9. Parâmetros do Modelo BET.

i	s	V_m (cm ³ /g)	St (m ² /g)	C
-2,285E-04	1,71E-02	59,27	258	-73,84

Por se tratar de um material microporoso, os dados da isoterma de N₂ a 77 K sobre o AlPO₄-17 foram ajustados pelo método t-plot (Lippens e De Boer, 1965), conforme mostrado na Figura 3.18. Os parâmetros do ajuste do modelo t-plot estão apresentados na Tabela 3.10.

Tabela 3.10. Parâmetros do poro do AlPO₄-17.

Volume do microporo (cm ³ /g)	0,107
Área do microporo (m ² /g)	229,0
Área superficial externa (m ² /g)	29,00
Coefficiente de correlação (R ²)	0,9914
Coefficiente angular	1,88
Coefficiente linear	69,00
Área superficial total (BET) (m ² /g)	258,0

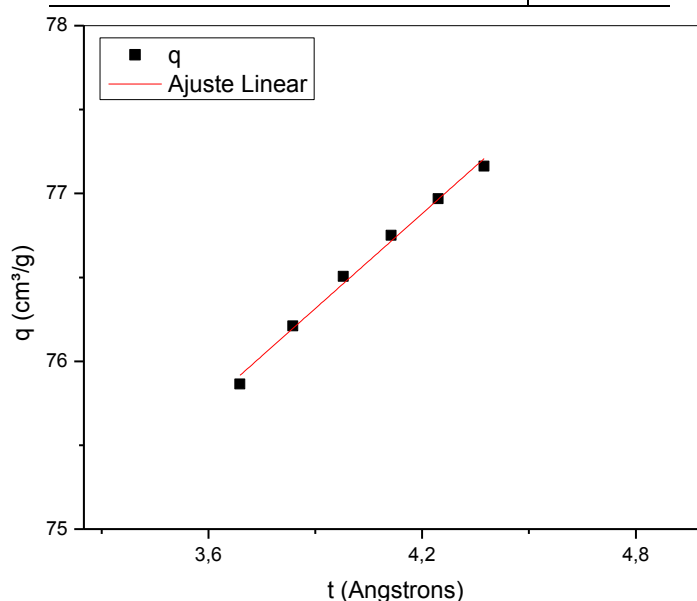


Figura 3.18. t-plot da isoterma de N₂ a 77 K sobre o AlPO₄-17.

Para o cálculo da espessura t foi utilizada a Equação 3.1 (Harkins e Jura, 1944). As Equações 3.2, 3.3 e 3.4 foram utilizadas para o cálculo dos parâmetros do modelo t-plot.

A Figura 3.19 apresenta as imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do AlPO₄-17. A partir da Figura 3.17, observa-se a estrutura, a forma e o

tamanho dos cristalitos. O material apresenta comportamento homogêneo, sendo possível estimar o diâmetro médio dos cristalitos para ser usado na determinação da difusividade das parafinas lineares. A determinação foi baseada na análise do MEV com a escala utilizada na resolução da imagem e o valor estimado compreende-se no intervalo de 5 a 8 μm .

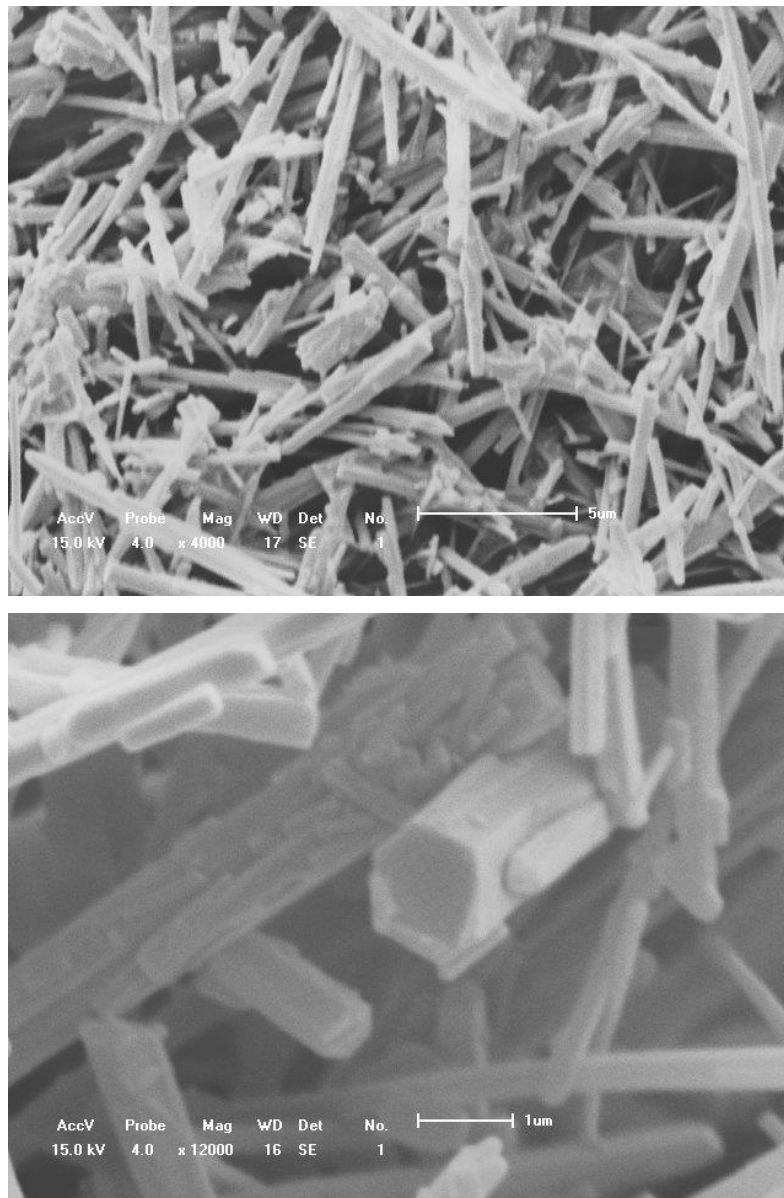


Figura 3.19. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do AlPO₄-17.

4. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE N-PARAFINAS NA FAIXA DE C10 A C13 SOBRE OS ADSORVENTES

4.1. Materiais e métodos

Para a determinação dos dados de equilíbrio de adsorção de n-parafinas na faixa de n-C10 a n-C13 sobre a zeólita NaCaA, SAPO-18 e $\text{AlPO}_4\text{-17}$, os seguintes reagentes foram utilizados: n-decano 99% de pureza (Merck), n-undecano 99% de pureza (Merck), n-dodecano 99% de pureza (Merck), n-tridecano 99% de pureza (Merck) como adsorbato e ciclohexano 99% de pureza (Merck), 2,2-4 trimetilpentano 99 % de pureza (Sigma-Aldrich) como adsortivo. Os experimentos foram realizados utilizando, como adsorventes, amostras de SAPO-18, $\text{AlPO}_4\text{-17}$ e zeólita NaCaA sintetizadas em laboratório, conforme metodologia explicada e discutida no capítulo 3. Na etapa de pré-tratamento as amostras foram condicionadas em estufa modelo quimis durante 4 horas, a 200 ° C, para eliminar qualquer umidade que pudesse interferir nos resultados. Amostras de adsorvente (0,05 g) foram colocadas em vials selados com septo para evitar perdas por evaporação, contendo em torno de 1 g de solução (n-parafina e adsortivo), conforme mostrado na Figura 4.1. As soluções iniciais foram preparadas com concentrações diferentes de n-parafina variando de 2 a 35%. Os recipientes permaneceram em repouso durante 24 horas em banho termostático a temperatura controlada. O ciclohexano e o 2,2,4-trimetilpentano foram escolhidos como adsortivos para representar a fase da mistura sem afinidade pela superfície dos adsorventes, já que o diâmetro cinético dessas moléculas é maior que o diâmetro do poro dos três adsorventes. Após o equilíbrio ser atingido, alíquotas da solução em equilíbrio com o adsorvente, contendo 0,5µL foram coletadas e injetadas em um cromatógrafo a gás HP 5890 series II equipado com detector FID e coluna capilar do tipo OV1. As análises foram realizadas em triplicata com erro de no máximo 5%. Calculou-se a quantidade de n-parafina adsorvida nos adsorventes por meio do balanço de massa (Equação 4.1) (Chempath *et al.*, 2004).

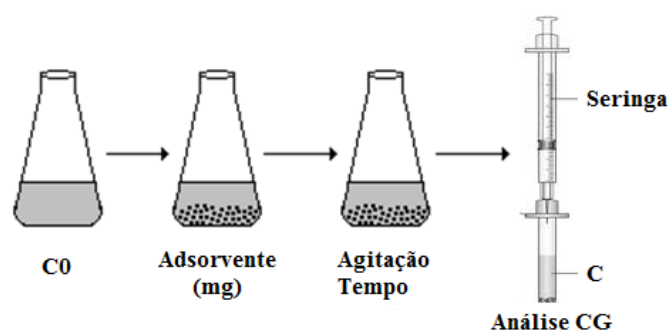


Figura 4.1. Sistema experimental de adsorção em banho finito.

$$q = \frac{m_{solução}*(C_0 - C)}{m_{Adsorvente}} \quad (4.1)$$

Em que:

C_0 é a concentração inicial de parafina/adsorativo (g de parafina/g de solução); C é a concentração de equilíbrio de parafina/adsorativo (g de parafina/g de solução) após o equilíbrio ter sido alcançado; $m_{solução}$ é a massa total de parafina/adsorativo; $m_{Adsorvente}$ é a massa de adsorvente utilizada para obtenção dos dados de equilíbrio.

O modelo de Langmuir (Equação 4.2) foi utilizado para ajustar os dados de equilíbrio de adsorção das parafinas sobre os adsorventes (Ruthven, 1984).

$$q = \frac{q_m * k * C}{(1 + k * C)} \quad (4.2)$$

Em que:

q é a quantidade adsorvida (g de parafina/g de adsorvente); q_m é a capacidade máxima de adsorção (g de parafina/g de adsorvente); k é a constante de equilíbrio e C é a concentração de equilíbrio.

4.1.1. Determinação do Calor de Adsorção

Para determinação da entalpia de adsorção, as isotermas de adsorção foram determinadas em quatro temperaturas diferentes: 298 K, 309 K, 321 K 333 K e ajustadas mediante a utilização do modelo de Langmuir (Equação 4.2). Utilizou-se a constante de equilíbrio (K) para o cálculo do calor de adsorção (ΔH) através da relação de van't Hoff. A forma integrada dessa relação está mostrada na Equação 4.3.

$$k = K_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (4.3)$$

Onde: K é a constante de equilíbrio da isoterma de Langmuir; ΔH é a calor de adsorção; R é a constante dos gases; T é a temperatura, em Kelvin.

Linearizando a Equação 4.3 e plotando $\ln k$ em função de $1/T$, foi possível calcular o calor de adsorção através do coeficiente angular da reta (Equação 4.4).

$$\ln k = \ln K_0 - \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (4.4)$$

4.2. Resultados e Discussão

4.2.1. Isotermas de adsorção de C11 e C12 sobre os adsorventes

Esse estudo foi realizado com o intuito de escolher qual adsorvente, entre SAPO-18 e AlPO_4 -17, seria escolhido para a continuação do estudo de adsorção de parafinas. O cicloexano foi utilizado como adsorvente nos ensaios realizados com a zeólita NaCaA e o SAPO-18, enquanto que o 2,2,4-trimetilpentano foi utilizado para o AlPO_4 -17.

As Figuras 4.2, 4.3 e 4.4 apresentam a isoterma de adsorção do n-undecano sobre a zeólita NaCaA, SAPO-18 e AlPO_4 -17, respectivamente, ambas obtidas em fase líquida a temperatura de 25 °C.

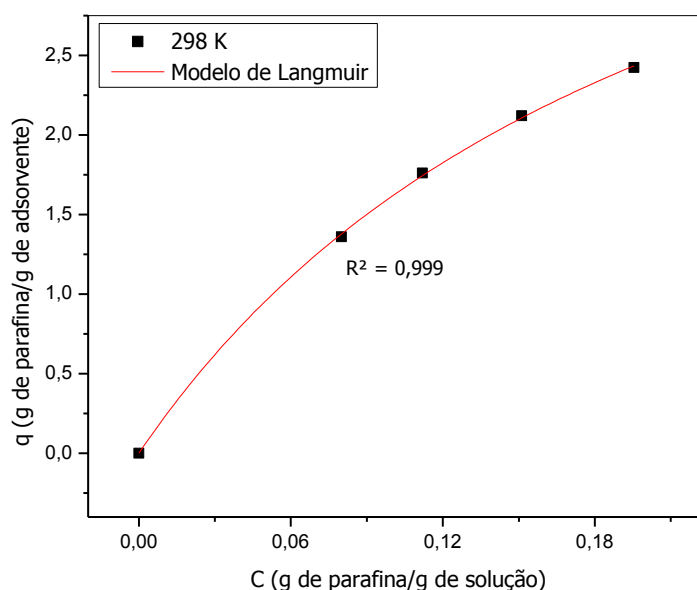


Figura 4.2. Isoterma de adsorção do n-undecano sobre a zeólita NaCaA ajustada pelo modelo de Langmuir.

As isotermas apresentadas foram determinadas em temperatura ambiente para a zeólita NaCaA e para o SAPO-18. Observa-se que a forma das isotermas de adsorção das parafinas sobre o SAPO-18 apresenta comportamento semelhante ao da zeólita NaCaA. Essa semelhança de comportamento se deve, em parte, às características da

estrutura dos materiais. Como o processo de adsorção nesse caso é de origem física regido pelo mecanismo de peneiramento molecular e os adsorventes SAPO-18, AlPO_4 -17 e zeólita NaCaA, apresentam aproximadamente o diâmetro de poro compatível com o processo, tal comportamento é esperado.

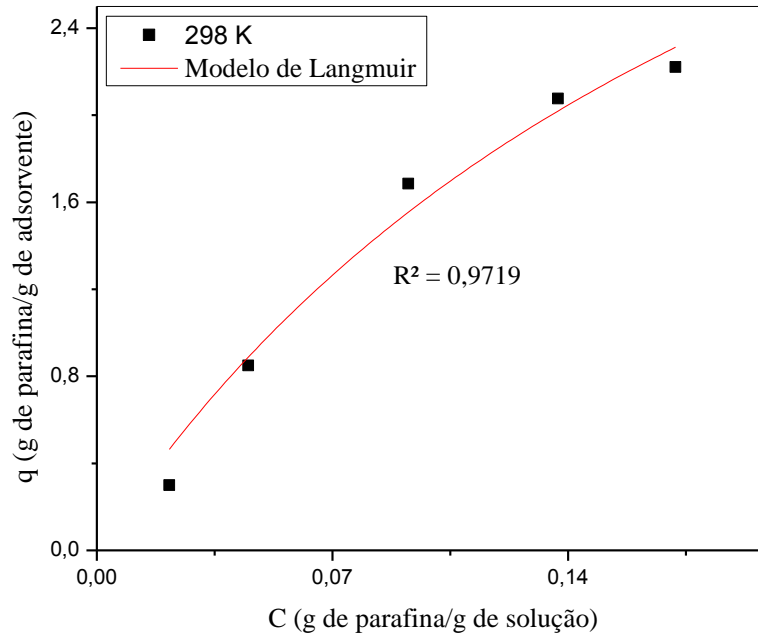


Figura 4.3. Isoterma de adsorção do n-undecano sobre o SAPO-18 ajustada pelo modelo de Langmuir.

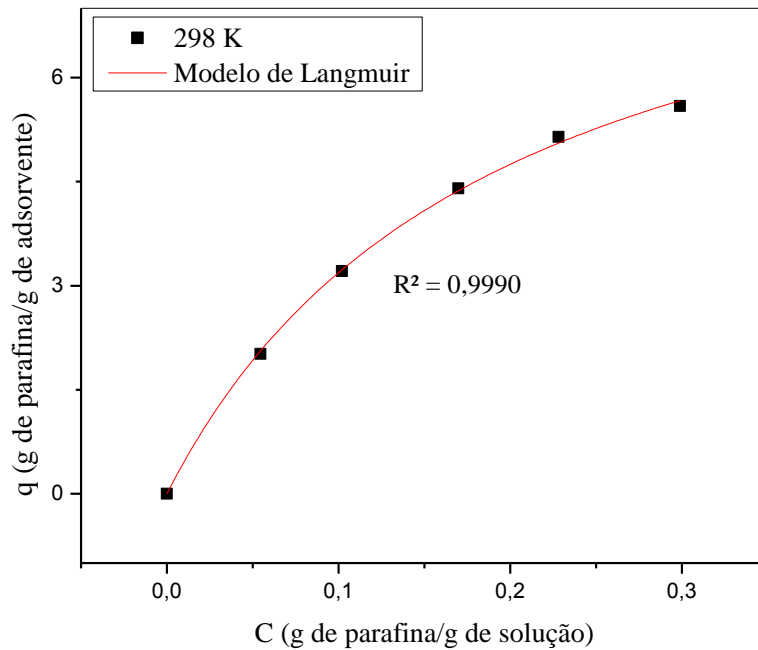


Figura 4.4. Isoterma de adsorção do n-undecano sobre o AlPO_4 -17 ajustada pelo modelo de Langmuir.

O mesmo pode ser dito para as isotermas do n-dodecano apresentadas nas Figuras 4.5, 4.6 e 4.7.

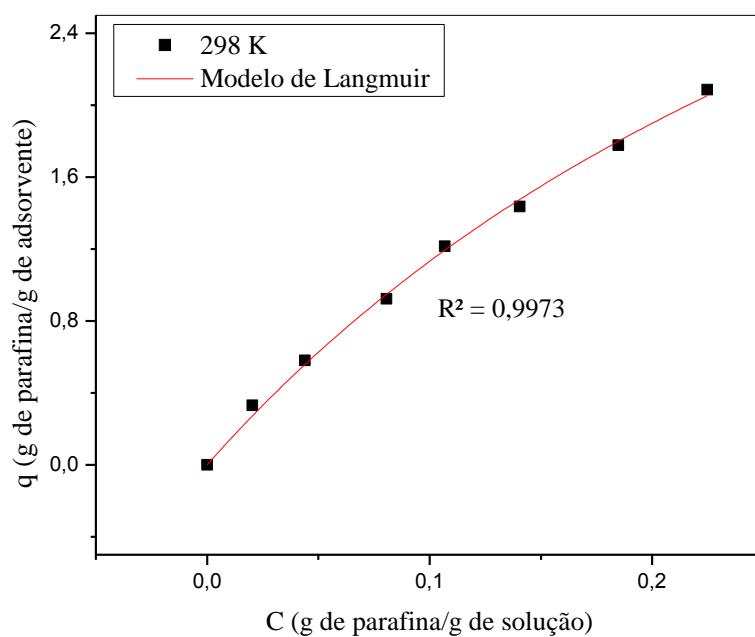


Figura 4.5. Isoterma de adsorção do n-dodecano sobre a zeólita NaCaA ajustada pelo modelo de Langmuir.

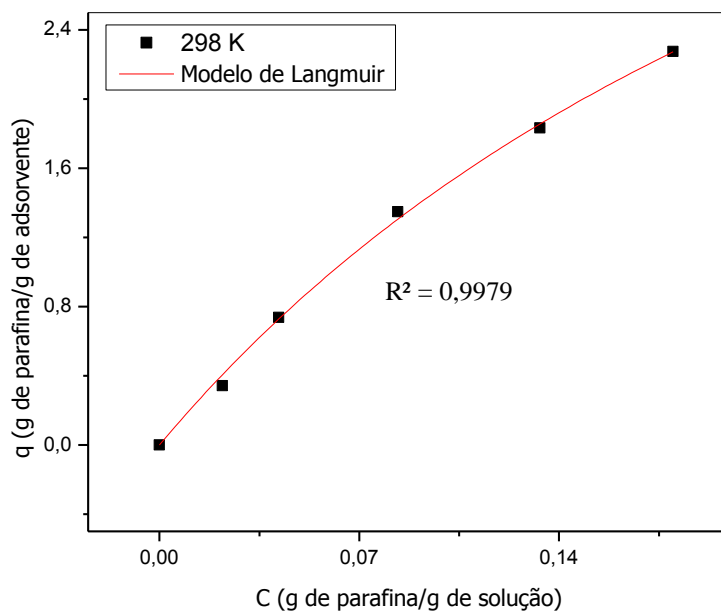


Figura 4.6. Isoterma de adsorção do n-dodecano sobre o SAPO-18 ajustada pelo modelo de Langmuir.

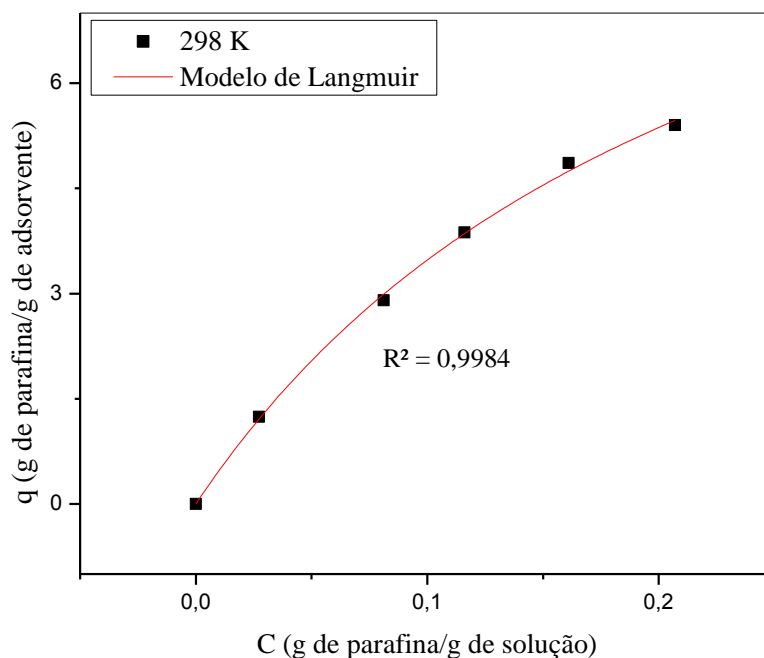


Figura 4.7. Isoterma de adsorção do n-dodecano sobre o $\text{AlPO}_4\text{-17}$ ajustada pelo modelo de Langmuir.

As Tabelas 4.1 e 4.2 apresentam os dados das isotermas do n-undecano e n-dodecano sobre os adsorventes.

Tabela 4.1. Dados das isotermas do n-undecano sobre os adsorventes estudados.

NaCaA		SAPO-18		AlPO ₄ -17	
C (%)	q (g/g)	C (%)	q (g/g)	C (%)	q (g/g)
0,080	1,360	0,021	0,300	0,054	2,018
0,112	1,760	0,045	0,850	0,102	3,207
0,151	2,120	0,092	1,686	0,169	4,402
0,195	2,424	0,137	2,076	0,228	5,145
		0,172	2,222	0,298	5,590

O algoritmo utilizado na regressão não linear dos dados das isotermas de adsorção foi baseado no método Gauss-Newton. As isotermas foram ajustadas pelo modelo clássico de Langmuir, conforme a Equação 4.2.

Tabela 4.2. Dados das isotermas do n-dodecano sobre os adsorventes estudados.

NaCaA		SAPO-18		AlPO ₄ -17	
C (%)	q (g/g)	C (%)	q (g/g)	C (%)	q (g/g)
0,020	0,331	0,022	0,342	0,027	1,242
0,044	0,581	0,042	0,737	0,081	2,902
0,081	0,923	0,083	1,349	0,116	3,870
0,107	1,215	0,133	1,833	0,161	4,860
0,140	1,436	0,180	2,275	0,207	5,400
0,184	1,778				
0,225	2,086				

O mesmo procedimento descrito para as isotermas do n-undecano foi realizado para o n-dodecano. A Tabela 4.3 apresenta o comparativo dos valores de q_m para as duas parafinas e os três adsorventes.

Tabela 4.3. Valores de q_m (g/g) para o n-undecano e n-dodecano sobre a zeólita NaCaA SAPO-18 e AlPO₄-17.

	NaCaA	SAPO-18	AlPO ₄ -17
n-undecano	5,19	5,36	9,32
n-dodecano	5,90	6,35	11,75

Observa-se a partir da Tabela 4.3 que a capacidade máxima de adsorção das parafinas foi maior para o AlPO₄-17, comprovando assim o potencial desse adsorvente para ser aplicado no processo de separação de n-parafinas de correntes de refino. O SAPO-18 também apresentou um bom resultado comparado a zeólita NaCaA. Entretanto, sua acidez é maior que a do AlPO₄-17 e essa característica não é interessante para o processo de separação de n-parafinas (Corrêa et al., 1995). A acidez provoca uma redução na capacidade de adsorção do adsorvente devido à formação de coque, causada pela interação com os aromáticos e naftênicos presentes na fração de querosene (Bülow e Struve, 1994). Na próxima seção, a entalpia de adsorção das parafinas na faixa de C10 a C13 será avaliada sobre o AlPO₄-17 que foi o adsorvente escolhido nesse estudo preliminar.

4.2.2. Determinação da entalpia de adsorção de C10 a C13 sobre o AlPO₄-17

Para a determinação das propriedades termodinâmicas, as isotermas de adsorção de n-parafinas na faixa de C10 a C13 foram preparadas em quatro temperaturas: 298 K, 309 K, 321 K e 333 K. As temperaturas foram escolhidas em função da limitação do nosso sistema experimental para trabalhar com temperaturas elevadas. O 2,2,4 trimetilpentano foi escolhido como adsorativo por evaporar menos que o cicloexano nas temperaturas acima da ambiente. Como os vials permanecem em equilíbrio durante 24h, mesmo selados, a evaporação do cicloexano interfere nos experimentos. Por esse motivo, ele foi substituído pelo 2,2,4 trimetilpentano.

As isotermas de adsorção das n-parafinas na faixa de C10 a C13 sobre o AlPO₄-17 estão representadas nas Figuras 4.8 a 4.11, enquanto que os dados estão apresentados nas Tabelas 4.4 a 4.7.

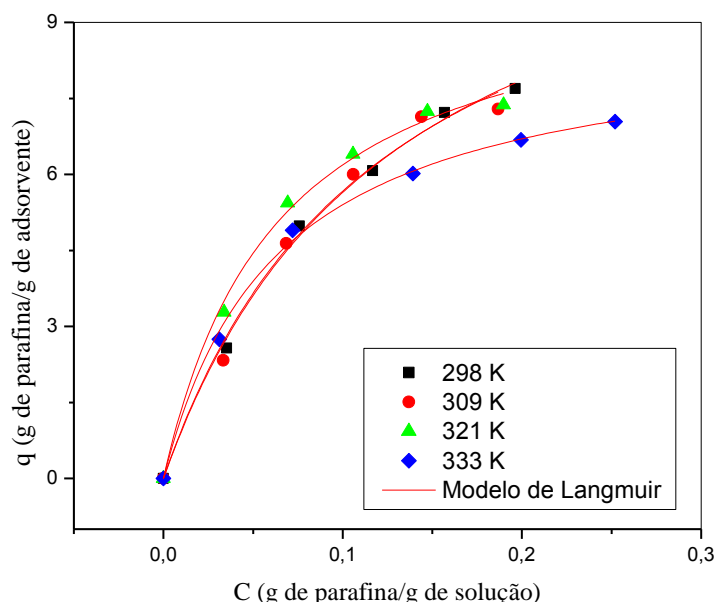


Figura 4.8. Isoterna de adsorção do n-decano sobre o AlPO₄-17.

Tabela 4.4. Dados da isotermas de n-decano sobre o AlPO₄-17.

298 K		309 K		321 K		333 K	
C (%)	q (g/g)	C (%)	q (g/g)	C (%)	q (g/g)	C (%)	q (g/g)
0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00
0,035	2,57	0,033	2,33	0,033	3,28	0,031	2,75
0,076	4,98	0,069	4,64	0,069	5,44	0,072	4,90
0,117	6,08	0,106	6,00	0,106	6,40	0,139	6,02
0,157	7,22	0,144	7,14	0,147	7,24	0,199	6,68
0,196	7,69	0,187	7,29	0,189	7,37	0,252	7,04

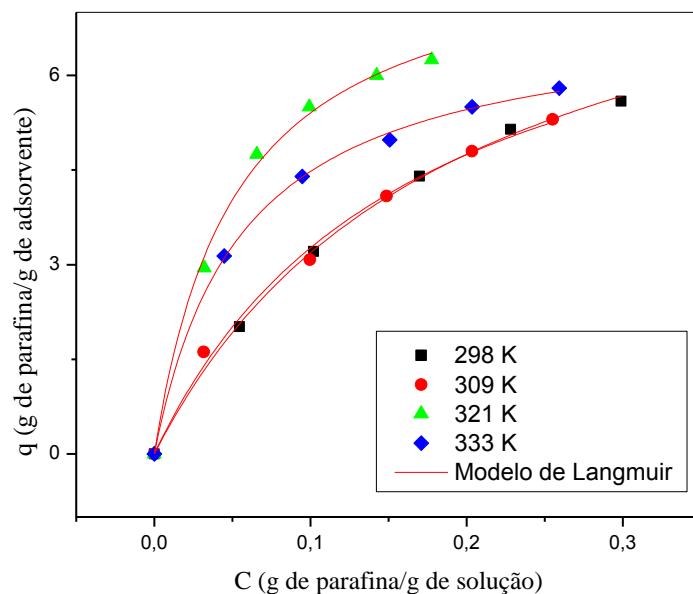


Figura 4.9. Isoterma de adsorção do n-undecano sobre o $\text{AlPO}_4\text{-17}$.

Tabela 4.5. Dados da isoterma de n-undecano sobre o $\text{AlPO}_4\text{-17}$.

298 K		309 K		321 K		333 K	
C (%)	q (g/g)	C (%)	q (g/g)	C (%)	q (g/g)	C (%)	q (g/g)
0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00
0,054	2,02	0,032	1,62	0,032	2,95	0,045	3,14
0,102	3,21	0,099	3,08	0,066	4,75	0,095	4,40
0,169	4,40	0,149	4,09	0,099	5,50	0,151	4,98
0,228	5,16	0,204	4,80	0,142	6,00	0,204	5,50
0,299	5,59	0,255	5,30	0,178	6,25	0,259	5,80

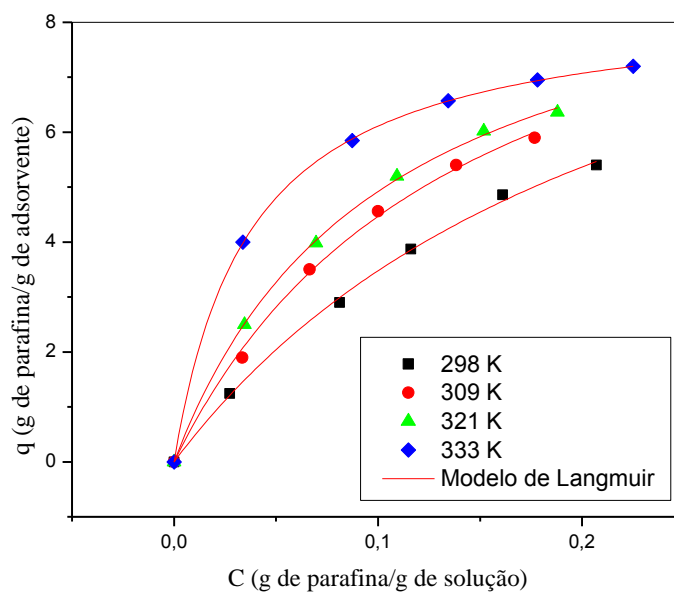


Figura 4.10. Isoterma de adsorção do n-dodecano sobre o $\text{AlPO}_4\text{-17}$.

Tabela 4.6. Dados da isoterma de n-dodecano sobre o $\text{AlPO}_4\text{-17}$.

298 K		309 K		321 K		333 K	
C (%)	q (g/g)	C (%)	q (g/g)	C (%)	q (g/g)	C (%)	q (g/g)
0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00
0,027	1,24	0,033	1,89	0,035	2,49	0,033	4,00
0,081	2,90	0,066	3,50	0,069	3,99	0,087	5,85
0,116	3,87	0,100	4,56	0,109	5,20	0,134	6,57
0,161	4,86	0,138	5,40	0,152	6,02	0,178	6,95
0,207	5,40	0,177	5,90	0,188	6,37	0,225	7,20

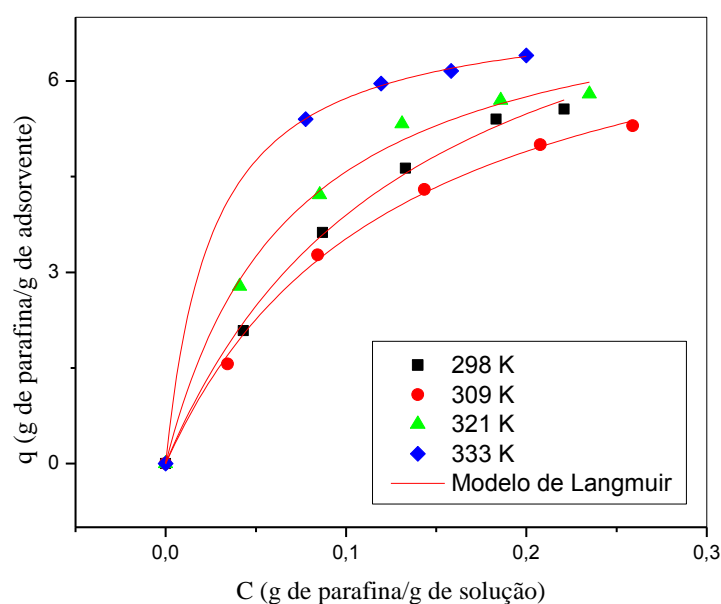


Figura 4.11. Isoterma de adsorção do n-tridecano sobre o $\text{AlPO}_4\text{-17}$.

Tabela 4.7. Dados da isoterma de n-tridecano sobre o $\text{AlPO}_4\text{-17}$.

298 K		309 K		321 K		333 K	
C (%)	q (g/g)	C (%)	q (g/g)	C (%)	q (g/g)	C (%)	q (g/g)
0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00	0,000	0,00
0,043	2,08	0,034	1,56	0,041	2,78	0,078	5,40
0,087	3,63	0,084	3,27	0,085	4,22	0,119	5,96
0,133	4,63	0,144	4,30	0,131	5,33	0,158	6,16
0,183	5,40	0,208	5,00	0,186	5,70	0,200	6,40
0,221	5,56	0,259	5,30	0,235	5,80		

O 2,2,4-Trimetilpentano foi utilizado como adsorvente por não ter interação com o adsorvente, já que o diâmetro cinético da molécula é maior que o diâmetro do poro do adsorvente. Como o mecanismo de adsorção desse processo é o de peneiramento

molecular, o 2,2,4-trimetilpentano pode ser utilizado como adsorvivo. O formato de todas as isotermas segue o modelo proposto por Langmuir, normalmente encontrado na literatura para adsorção de parafinas sobre superfícies heterogêneas. Trabalhos anteriores utilizando a zeólita 5A como adsorvente também apresentaram esse comportamento (Shams e Mirmohammadi, 2007; Sun et al., 2008). A Tabela 4.8 apresenta a capacidade máxima de adsorção, q_m , para cada parafina, determinada através do ajuste das isotermas pelo modelo de Langmuir (Equação 4.2). As curvas ajustadas estão apresentadas no Apêndice I.

Tabela 4.8. Capacidade máxima de adsorção, q_m , para as parafinas estudadas sobre o $AlPO_4-17$.

T(K)	C10	C11	C12	C13
298	12,95	9,31	11,75	9,23
309	12,65	8,66	10,82	8,01
321	10,18	8,21	9,95	7,74
333	8,83	6,99	8,39	7,21

O resultado mostra que a capacidade de adsorção diminui, para cada espécie, com o aumento da temperatura, indicando que a adsorção é desfavorável para a entalpia negativa. O aumento da temperatura do sistema provoca uma redução na energia de fisissorção (Dubbeldam e Smit, 2003). Também é possível observar que o n-decano apresentou maior capacidade de adsorção, por apresentar o menor comprimento de cadeia. Estudos reportados na literatura (Miano, 1996) mostram que a partir de C8, a adsorção começa a se tornar parcial dentro do poro. Entretanto, a molécula do n-dodecano apresentou um valor de q_m maior que C11, sugerindo um efeito par-ímpar na adsorção de n-parafinas na faixa de C10-C13 sobre o $AlPO_4-17$. Esse efeito está associado à geometria do poro que acomoda melhor o n-dodecano. Esse comportamento será mais discutido no capítulo 4. O n-tridecano apresentou a menor capacidade de adsorção por apresentar o maior comprimento de cadeia.

A Tabela 4.9 apresenta as constantes do modelo de Langmuir obtidas a partir do ajuste das isotermas apresentadas nas Figuras 4.8 a 4.11.

Tabela 4.9. Constante de Langmuir, k, para as n-parafinas estudadas sobre o AlPO₄-17.

T(K)	C10	C11	C12	C13
298	7,73	5,20	4,20	7,31
309	8,13	6,05	7,03	7,85
321	15,52	17,83	9,79	14,46
333	15,77	19,26	26,80	38,64

A Tabela 4.10 apresenta os valores de entalpia de adsorção determinados experimentalmente para todas as parafinas segundo a relação proposta pela Equação 4.4.

Tabela 4.10. Calor de Adsorção das parafinas lineares sobre o AlPO₄-17.

Parafina	ΔH (kJ/mol)
C10	-18
C11	-32
C12	-44
C13	-41

Observou-se, a partir da Tabela 4.10, um aumento na entalpia de adsorção de C10 a C12 e uma queda em C13. Sabe-se que o processo de adsorção de n-parafinas sobre materiais microporosos heterogêneos é físico e exotérmico. Quanto maior o calor de adsorção maior será a afinidade do adsorbato pela superfície do adsorvente. Adsorventes constituídos de poros com dimensões próximas do diâmetro da molécula, parcialmente adsorvida, exercem interações adsorbato-adsorvente repulsivas ao invés de atrativas. Tal cenário provoca o aumento da entalpia de adsorção (Dubbeldam e Smith, 2003). Já a queda observada para o n-C13 é uma evidência do efeito janela. Essa teoria, proposta por Gorring (1973) e discutida por outros autores (Maesen et al., 2006; Jobic et al., 2004), é muito utilizada para explicar o comportamento anômalo da difusividade de n-parafinas sobre adsorventes que apresentam diâmetro de poro abaixo de 4,5 nm.

Apesar do efeito janela ser mais pronunciado na cinética, ele também exerce influência no equilíbrio de adsorção. Alguns autores da literatura relataram que as moléculas de n-parafinas de C10 a C13 não se adsorvem completamente, como acontece nas moléculas menores (Dubbeldam e Smith, 2003). A parte não adsorvida pode permanecer na solução ou se adsorver novamente. O comportamento oscilatório observado na capacidade máxima de adsorção, mostrada na Tabela 4.8, é reflexo desse cenário. De maneira geral, observou-se uma queda na capacidade máxima de adsorção com o aumento da cadeia.

**5. DIFUSÃO DE N-PARAFINAS NA FAIXA DE C10 A C13
SOBRE O ALPO-17 UTILIZANDO A TÉCNICA ZLC**

5.1. Materiais e métodos

5.1.1. Difusão através da Técnica de ZLC (*Zero Length Column = Coluna de Comprimento Zero*)

Os experimentos ZLC foram realizados no Laboratório de Captura e Adsorção de CO₂ da Universidade Federal do Ceará. A Figura 5.1 apresenta um esquema do aparato utilizado nos Experimentos ZLC, este sistema foi utilizado por Lima et al. (2008). O sistema consiste de uma camada curta da zeólita empacotada entre dois discos sinterizados que estão dentro de uma junta de 1/8 in, como mostrado na Figura 5.1, localizada dentro do forno de um Cromatógrafo a Gás (VARIAN CG 3800) equipado com detector tipo FID. A junta está conectada diretamente ao detector e a uma válvula multivias que interliga o sistema de injeção da solução a ser adsorvida e ao gás de arraste. Antes da saturação do leito, a coluna ZLC precisa ser ativada durante 3h com fluxo de N₂ a 300 °C, com o intuito de eliminar a umidade e outras substâncias que podem estar adsorvidas. Após esse período, a válvula multivias é acionada para trocar o fluxo de N₂ pelo fluxo da parafina a ser adsorvida. A parafina é colocada em uma vidraria imersa em um banho termostaticado com temperatura controlada. O fluxo de N₂ passa por essa vidraria e arrasta a parafina, conforme esquematizado na Figura 5.2. As condições do experimento são ajustadas para que a solução esteja diluída. As concentrações de saída da coluna ZLC estão sendo medidas constantemente até o término do experimento. Quando o leito estiver saturado, a válvula multivias mais uma vez troca o fluxo de solução por gás de arraste, a fim de realizar a dessorção. A curva de dessorção é monitorada em termos de concentração de parafina na saída da coluna versus tempo.



Figura 5.1. Junta de 1/8in utilizada como coluna de leito fixo no experimento ZLC.

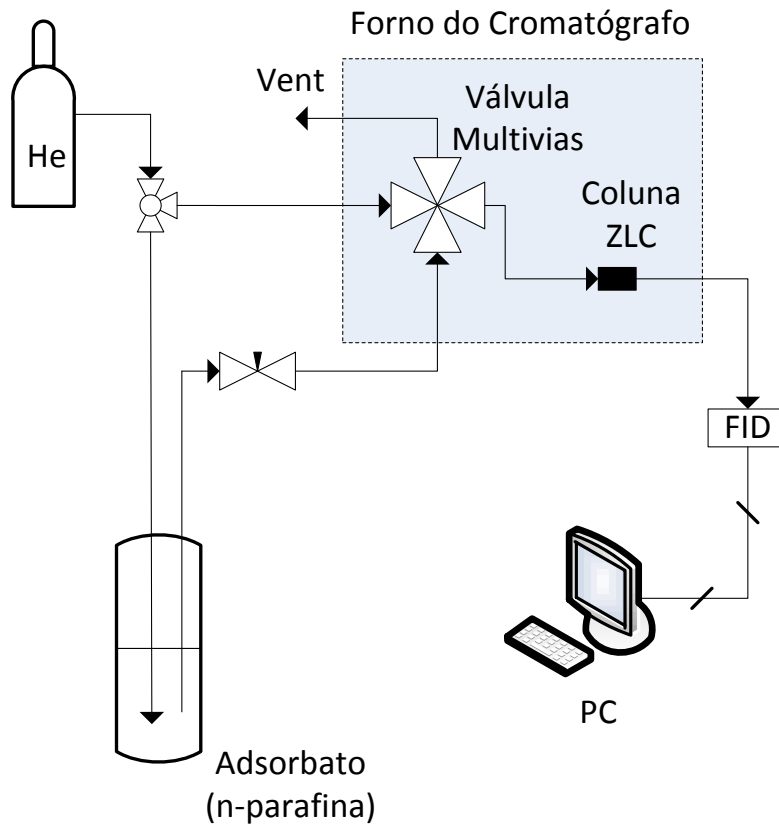


Figura 5.2. Aparato ZLC (Coluna de comprimento zero).

5.1.2. Análise das curvas de Dessorção

A determinação das difusividades de transporte em um sólido microporoso, por meio de 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 curtos. A análise de tempos longos consiste em avaliar a região da cauda da curva de dessorção e realizar ajuste linear da mesma de acordo com a adequada modelagem matemática.

Abaixo do regime de controle difusional ($L \gg 1$), a Equação 2.26 pode ser adequadamente aproximada para o primeiro termo do somatório, como mostrado na Equação 5.1 (Cavalcante et al., 1997).

$$\frac{C}{C_0} = \frac{2L}{\beta_1^2 + L(L-1)} \exp\left(-\frac{\beta_1^2 Dt}{R^2}\right) \quad (5.1)$$

Conseqüentemente, a regressão de $\ln (C/C_0)$ versus t fornecerá, através dos coeficientes linear e angular, os parâmetros L e D/R^2 . Brandani e Ruthven (1996) têm apresentado uma discussão detalhada da análise dos experimentos ZLC para sistemas em fase gasosa. É necessário operar acima da velocidade mínima de gás para alcançar condições que aumente a sensibilidade das isotermas. Pelo menos, duas vazões de gás diferentes serão utilizadas para garantir que as condições de equilíbrio realmente tenham sido alcançadas. No caso do controle cinético, a assintótica linear de duas velocidades de gás diferentes deverá fornecer inclinações paralelas com uma rápida taxa de fluxo tendo a menor interseção.

O passo inicial do experimento ZLC consiste em equilibrar a amostra do adsorvente ($\text{AlPO}_4\text{-17}$) com uma corrente de alimentação contendo uma concentração de adsorbato. O tempo requerido para alcançar o equilíbrio a um valor de L alto é dado aproximadamente por $0,416 R^2/D$ (Brandani e Ruthven, 1996). É importante que a saturação esteja bem estabelecida antes da coluna ser purgada com o gás de arraste. O equilíbrio incompleto pode conduzir a valores de difusividade incorretos.

5.2. Resultados e Discussões

5.2.1. Experimento ZLC

A Figura 5.3 apresenta uma curva característica obtida através do experimento ZLC. O experimento foi realizado a 150°C e com uma vazão de purga de N_2 de 60 mL/min, utilizando n-dodecano como adsorbato e o $\text{AlPO}_4\text{-17}$ como adsorvente.

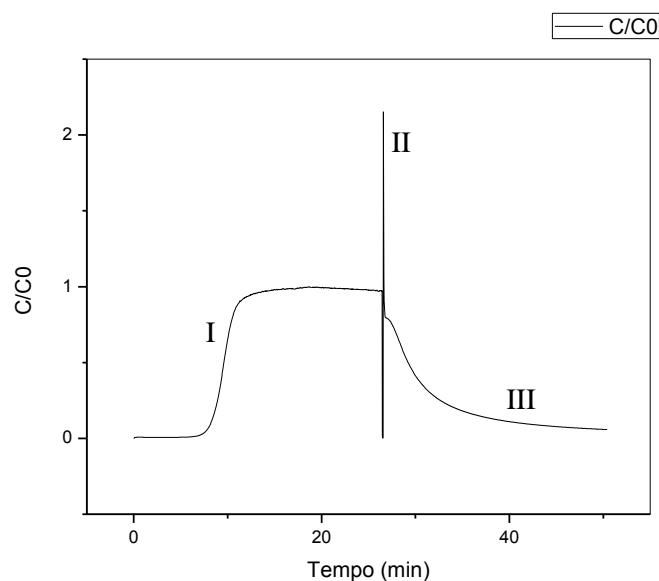


Figura 5.3. Curva ZLC para n-dodecano a 150°C e vazão de purga de 60 mL/min.

O experimento ZLC é composto por duas fases: (I) uma de saturação do leito com concentração a diluição infinita de parafina e outra de (III) dessorção do leito com uma determinada vazão de purga de N_2 ou He. Na Figura 5.3, essas fases estão bem definidas. A concentração no início do experimento, até aproximadamente 8 min, é zero porque o leito conseguiu adsorver completamente o n-dodecano da corrente. À medida que o leito começou a saturar, o valor de C/C_0 subiu rapidamente conforme mostrado na Figura 5.3, no intervalo de 10 a 12 min aproximadamente. Quando o leito saturou, a concentração de entrada atingiu um valor igual ao de saída e, conseqüentemente, o valor de C/C_0 é igual a 1. O sinal foi estabilizado até 27 min. Neste momento a válvula de alimentação foi fechada e a de purga de N_2 aberta para dar início ao experimento de dessorção. Essa troca é identificada na Figura 5.3 por meio da linha reta no tempo de 26 min aproximadamente (II).

O experimento ZLC foi realizado para o n-decano, n-undecano, n-dodecano e n-tridecano a três temperaturas diferentes: 150 °C, 175 °C e 200 °C. A massa de parafina utilizada em cada experimento foi de aproximadamente 2 mg. As difusividades foram determinadas a partir da análise das curvas de dessorção, conforme procedimento que será apresentado no próximo tópico.

5.2.2. Curvas de Dessorção

Antes da determinação das difusividades, foi necessário checar se os experimentos ZLC estavam de acordo com as restrições impostas pelo modelo proposto.

A Figura 5.4 apresenta a curva de dessorção do n-decano a 200 °C e a duas vazões de purga (N_2), F, diferentes: 20 mL/min e 60 mL/min. A solução analítica do modelo ZLC, apresentada na Equação 5.1, é válida quando o processo de adsorção é controlado pelo regime cinético e não o de equilíbrio. Desta forma, as condições experimentais terão que garantir tal restrição do modelo. Observa-se na Figura 5.4 que as curvas estão paralelas e com inclinação similar, indicando que a difusividade intracristalina é independente da vazão de purga (Gunadi e Brandani, 2006). A constante de tempo difusional, D/R^2 foi estimada a partir do gráfico $\ln(C/C_0) \times t$, como mostrado na Figura 5.5.

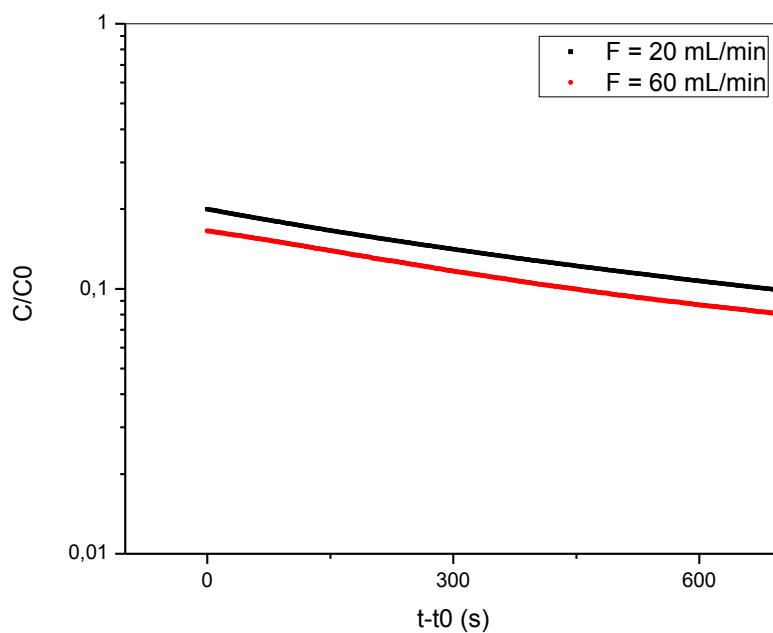


Figura 5.4. Curva de desorção do n-decano a 200 °C e duas vazões de purga.

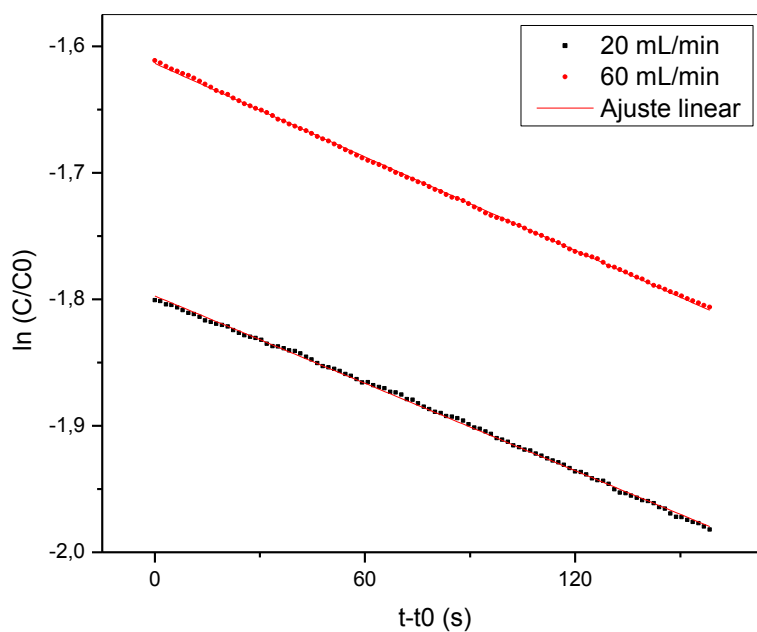


Figura 5.5. Ajuste linear do gráfico $\ln(C/C_0) \times t$ do n-decano a 200 °C e duas vazões de purga.

Tabela 5.1. Parâmetros do ajuste linear da curva de desorção do n-decano a 200 °C.

F (mL/min)	Correlação (R ²)	Coef. Angular	Coef. Linear	D/R ²	Erro (%)
20	0,99912	-0,00115	-1,7974	1,17E-04	6,5
60	0,99962	-0,00123	-1,6136	1,25E-04	

A partir dos resultados apresentados na Tabela 5.1, observa-se mais uma vez que a constante de tempo difusional (D/R^2) independe da vazão de purga, F. Diante do perfil das curvas de dessorção apresentadas na Figura 5.4 e dos valores mostrados na Tabela 5.1, constata-se que os experimentos estão em conformidade com o controle de regime cinético.

A Figura 5.6 mostra o gráfico $\ln(C/C_0)$ x t das curvas de dessorção do n-C12 sobre o $AlPO_4-17$ a 150 °C e em duplicata.

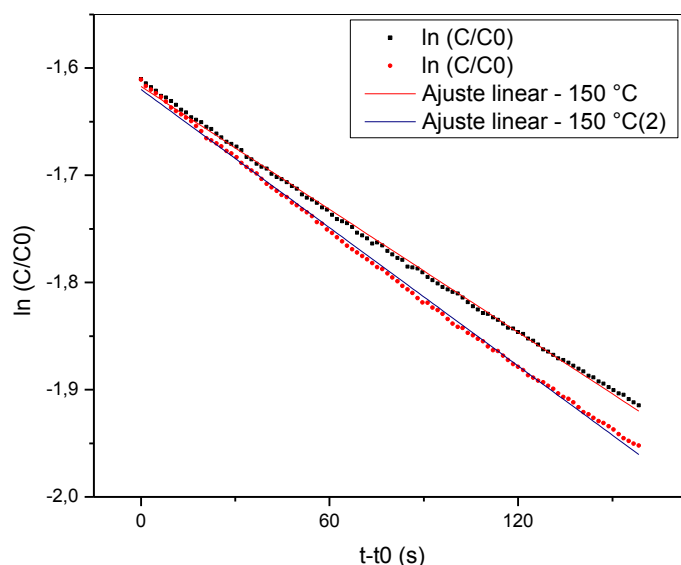


Figura 5.6. Curva de dessorção do C12 sobre o $AlPO_4-17$ a 150 °C em duplicata.

A partir da Equação 5.1, é possível calcular os parâmetros D/R^2 conforme apresentado na Tabela 5.2.

Tabela 5.2. Parâmetros do ajuste linear da curva de dessorção do n-dodecano a 200 °C.

T (°)	Correlação (R ²)	Coef. Angular	Coef. Linear	D/R ²	Erro (%)
150	0,9987	-1,91E-03	-1,61715	1,9E-04	11
150 (2)	0,9986	-2,15E-03	-1,61988	2,2E-04	

Diante dos resultados apresentados na Tabela 5.2, observa-se que o erro experimental entre as curvas é muito baixo.

Como todas as restrições impostas ao uso do método ZLC na determinação da difusividade intracristalina já foram discutidas, as Figuras 5.7 a 5.10 apresentam as curvas de dessorção, ajustadas através da Equação 5.1, para as parafinas lineares na faixa de n-C10 a n-C13 sobre o $AlPO_4-17$ a três temperaturas diferentes.

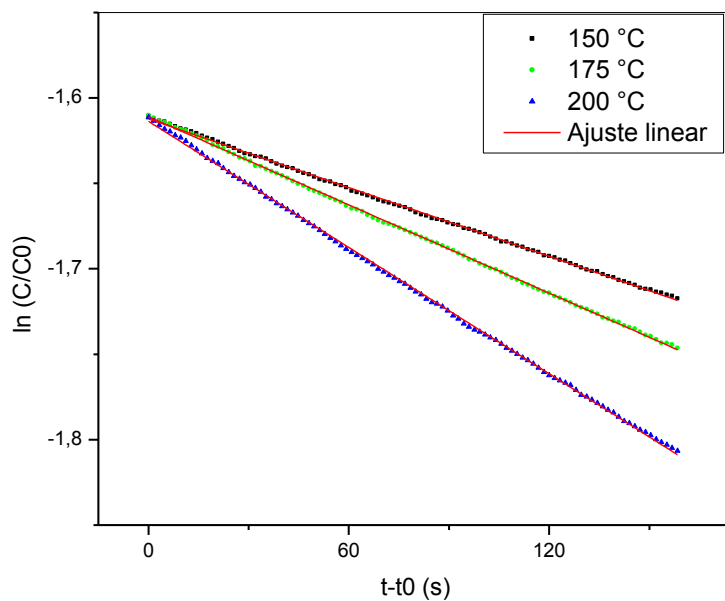


Figura 5.7. Curvas de dessorção do n-decano sobre o $\text{AlPO}_4\text{-17}$ a 150 °C, 175 °C, 200 °C e Vazão de purga igual a 60 mL/min.

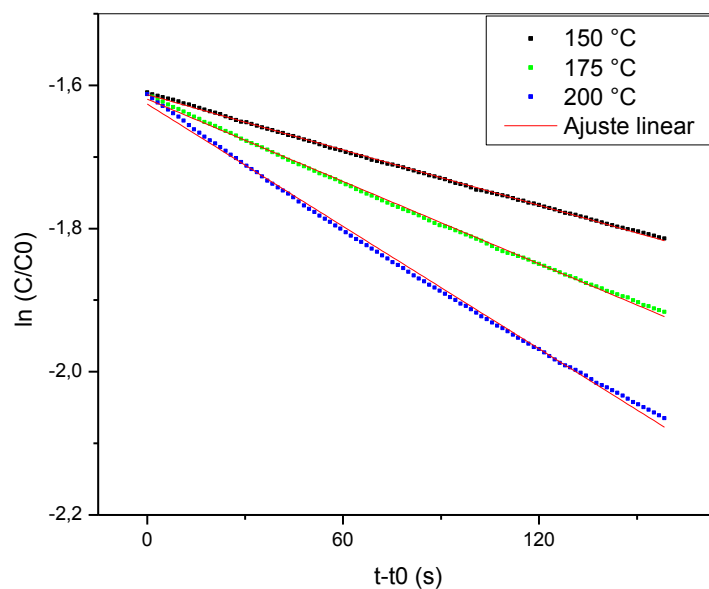


Figura 5.8. Curvas de dessorção do n-undecano sobre o $\text{AlPO}_4\text{-17}$ a 150 °C, 175 °C, 200 °C e Vazão de purga igual a 60 mL/min.

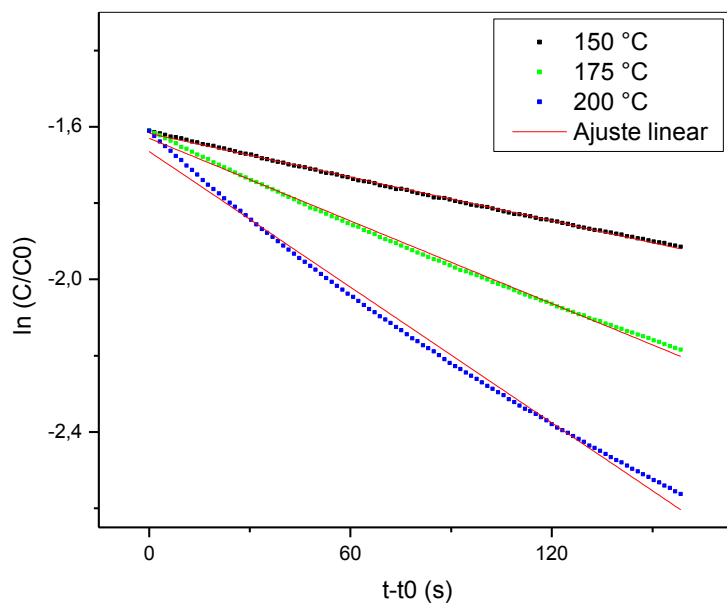


Figura 5.9. Curvas de desorção do n-dodecano sobre o $\text{AlPO}_4\text{-17}$ a $150\text{ }^\circ\text{C}$, $175\text{ }^\circ\text{C}$, $200\text{ }^\circ\text{C}$ e Vazão de purga igual a 60 mL/min .

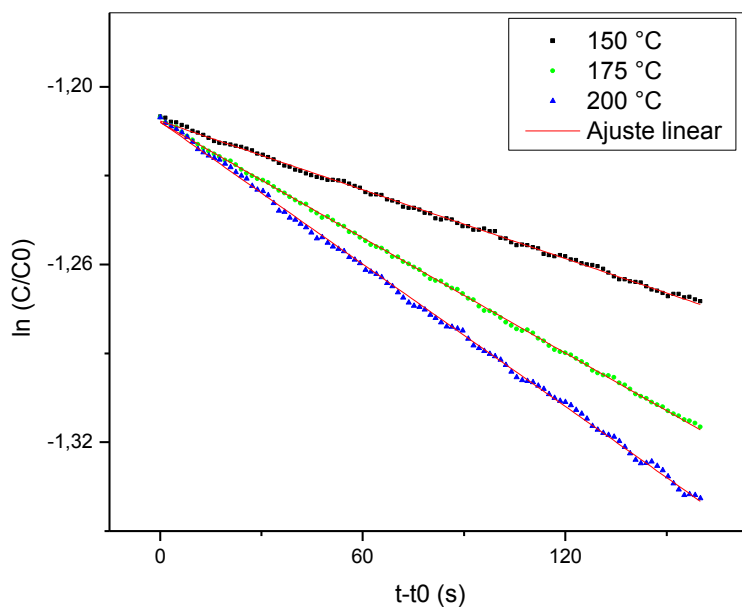


Figura 5.10. Curvas de desorção do n-tridecano sobre o $\text{AlPO}_4\text{-17}$ a $150\text{ }^\circ\text{C}$, $175\text{ }^\circ\text{C}$, $200\text{ }^\circ\text{C}$ e Vazão de purga igual a 60 mL/min .

Aplicando a Equação 5.1 nos dados apresentados nas Figuras 5.7 a 5.10, a constante de tempo difusional (D/R^2) foi calculada. Considerando o valor do raio do cristalito do $\text{AlPO}_4\text{-17}$ igual a $8\text{ }\mu\text{m}$, como mostrado nas imagens de MEV da Figura 3.17, as difusividades foram estimadas.

Já que as medidas de difusão foram obtidas a três temperaturas diferentes, estimou-se a energia de ativação de cada parafina, por meio da Equação de Arrhenius (Equação 5.2).

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5.2)$$

O gráfico $\ln D \times 1/T$ foi plotado (Figura 5.11) e, a partir do coeficiente angular, o parâmetro E_a/R foi obtido. Considerando a constante geral dos gases, R , igual a 8,314 J/mol*K, a energia de ativação foi estimada.

A Tabela 5.3 apresenta as difusividades e a energia de ativação das parafinas lineares na faixa de C10 a C13 sobre o AlPO_4 -17.

Tabela 5.3. Difusividades e energia de ativação de n-parafinas na faixa de C10 a C13 sobre o AlPO_4 -17.

Parafina	Temperatura (°C)	$D \times 10^{14}$ (m ² /s)	E_a (kJ/mol)
C10	200	1,02	-28,49
C10	175	0,75	
C10	150	0,44	
C11	200	1,05	-19,07
C11	175	0,80	
C11	150	0,59	
C12	200	1,85	-21,46
C12	175	1,45	
C12	150	0,97	
C13	200	0,52	-24,34
C13	175	0,42	
C13	150	0,25	

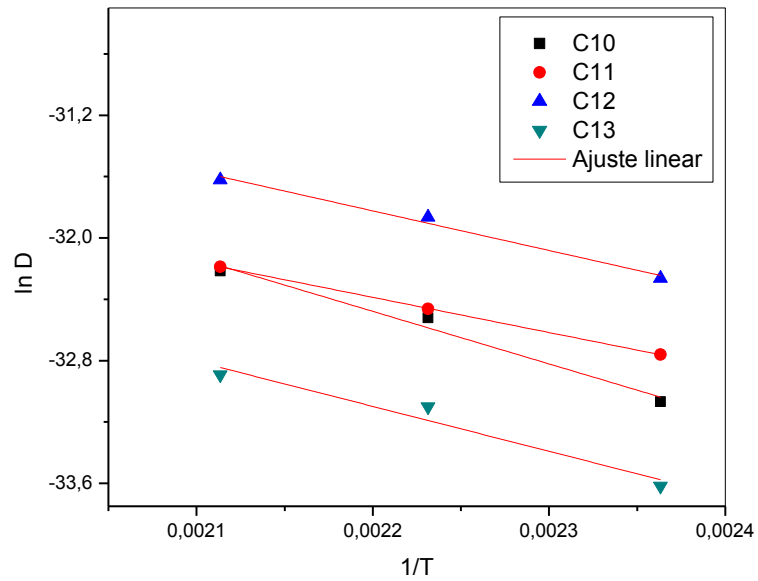


Figura 5.11. $\ln D \times 1/T$ para o cálculo da energia de ativação das parafinas lineares sobre o $\text{AlPO}_4\text{-17}$.

A Figura 5.12 apresenta a tendência do coeficiente de difusão versus o número de carbonos para as parafinas lineares a três temperaturas diferentes para o $\text{AlPO}_4\text{-17}$. Os dados utilizados no gráfico foram extraídos da Tabela 5.2.

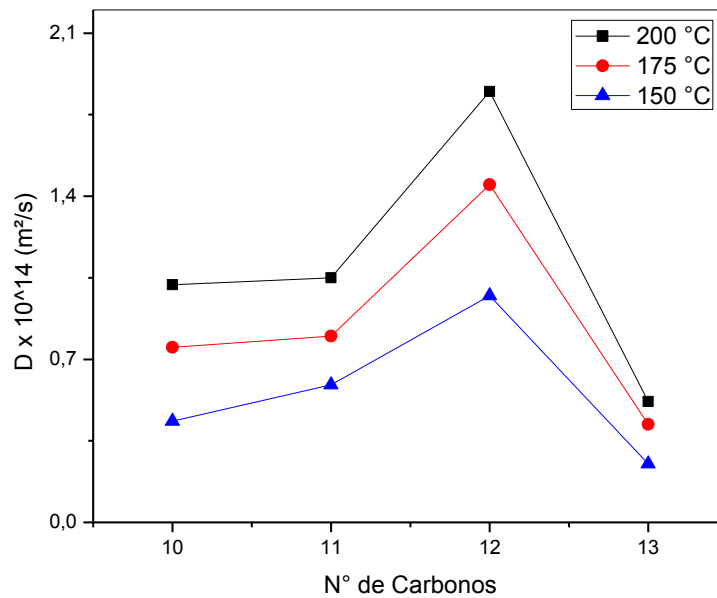


Figura 5.12. Tendência da Difusividade $\times n^\circ$ de carbonos a três temperaturas diferentes.

O comportamento observado na Figura 5.11 também foi encontrado por Dubbeldam e Smith (2003) na difusão de parafinas lineares sobre zeólita tipo sílica com estrutura erionite, conforme mostrado na Figura 5.13.

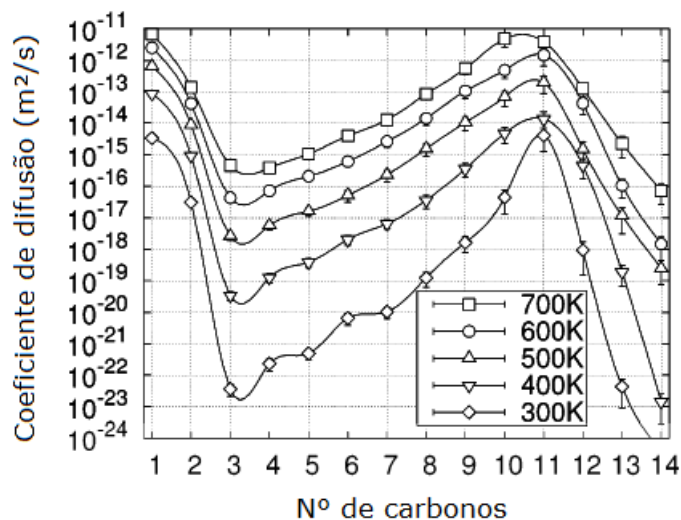


Figura 5.13. Coeficientes de difusão em função do comprimento da cadeia a várias temperaturas para uma zeólita tipo sílica com estrutura ERI (Fonte: Dubbeldam e Smith, 2003).

Analisando a Tabela 5.3 e a Figura 5.12, é possível observar que a difusividade aumenta entre C10 e C12 e diminui para o C13. Tal comportamento é diferente para as parafinas lineares de cadeia curta onde normalmente se espera que o coeficiente de difusão diminua com o comprimento da cadeia carbônica (Vavlitis et al., 1981). Gorring (1973) propôs que esse cenário é característico da difusão de moléculas longas em muitas zeólitas e que está associado à geometria e dimensão do cristal. Gorring (1973) utilizou em seus experimentos uma zeólita tipo sílica com estrutura erionite (ERI - classificação proposta pela associação internacional de zeólitas – IZA) e foi observada a existência de uma transição do comportamento da difusão entre C8, correspondente a um valor mínimo da difusividade e C12 onde foi encontrado o valor máximo. Acima de C12, o coeficiente de difusão volta a diminuir. Esse cenário indica que a zeólita ERI apresenta uma cavidade capaz de facilitar o transporte de certas moléculas com um determinado comprimento de cadeia crítica, podendo ser curta ou longa. Esse fenômeno é chamado de “efeito janela”. O esquema da estrutura do AlPO_4-17 apresentado na Figura 5.14, ajuda a interpretar esse fenômeno. As cavidades do AlPO_4-17 são formadas por cilindros com comprimento de 13 Angstroms. O comprimento do n-octano (12,82

Angstroms) corresponde exatamente ao comprimento da cavidade da estrutura da zeólita tipo ERI (13 angstroms) representada na Figura 5.14 pelo eixo “c”. Esse aprisionamento leva a molécula a possuir uma baixa mobilidade porque a mesma está muito ajustada dentro da cavidade. As moléculas maiores que o n-octano apresentam um comprimento maior que a cavidade, conforme mostrado na Tabela 5.4.

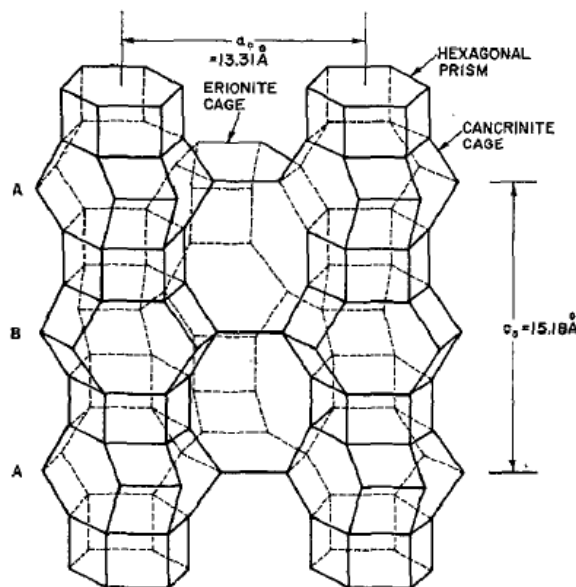


Figura 5.14. Esquema da estrutura do $\text{AlPO}_4\text{-17}$ (ERI). Fonte: Goring (1973)

Tabela 5.4. Comprimento das parafinas lineares de C10 a C13.

n-Parafina	Comprimento (Angstrom)
C10	15,34
C11	16,60
C12	17,86
C13	19,12

Sendo assim, elas assumem uma configuração em que parte da molécula se estende através, de pelo menos, um dos oito anéis que formam a cavidade. A Figura 5.15 mostra um esquema desses oito anéis. A Figura 5.16 apresenta um esquema da molécula de n-parafina dentro das cavidades do adsorvente, conforme discutido nas simulações por dinâmica molecular realizadas por Dubbeldam e Smith (2003). Essa extensão da molécula resulta em um aumento na mobilidade da molécula dentro da estrutura e, conseqüentemente o coeficiente de difusão. A difusão entre C10 e C12 aumenta porque

à medida que o comprimento da cadeia cresce a fração da molécula que se estende através dos anéis também aumenta.

Quando a n-parafina se orienta através dos anéis, na estrutura ERI, seu comprimento é reduzido pelo $\cos 30^\circ$, já que os anéis estão orientados a 30° do plano perpendicular à direção do eixo cristalográfico “a”. Ou seja, o comprimento apresentado na Tabela 5.8 é reduzido quando a parafina se orienta através dos anéis. Aplicando o $\cos 30^\circ$ para o C12 e C13, os comprimentos são reduzidos para 15,5 e 16,7 Angstroms, respectivamente. Ou seja, a molécula do n-dodecano representa o limite, já que o comprimento do eixo cristalográfico é de 15,2 Angstrom, como apresentado na Figura 5.14. O C13 já não consegue se estender através dos anéis e, como consequência, observa-se uma queda em seu coeficiente de difusão.

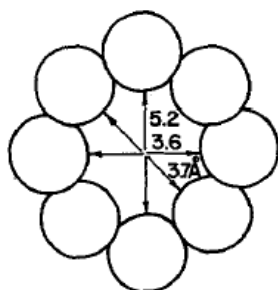


Figura 5.15. Vista frontal dos oito anéis que formam a abertura de poro do $\text{AlPO}_4\text{-17}$ (Fonte: Goring, 1973).

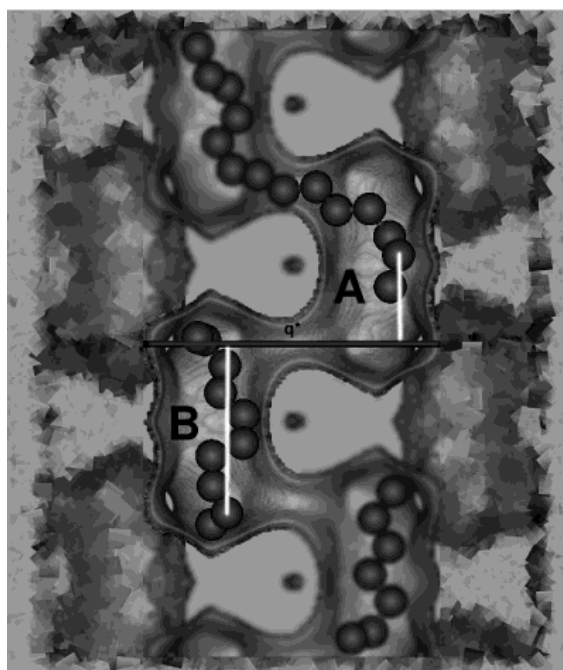


Figura 5.16. Esquema da molécula de n-parafina dentro de uma zeólita com estrutura ERI (Fonte: Dubbeldam e Smit, 2003).

A interpretação da energia de ativação, apresentada na Tabela 5.3, reforça a ocorrência do efeito janela. Foi observado que, de maneira geral, a energia de ativação aumentou entre n-C10 e n-C12 e caiu para o n-C13. Essa tendência é inversa a da difusividade. Foi discutido no capítulo 4 que adsorventes constituídos por poros com dimensões próximas ao diâmetro da molécula, parcialmente adsorvida, exercem interações adsorbato-adsorvente repulsivas ao invés de atrativas. A energia de ativação é relacionada com a energia de barreira provocada pelas forças repulsivas envolvidas na penetração das moléculas adsorvidas nas cavidades dos adsorventes. Deste modo, observa-se que quanto maior a mobilidade da molécula menor será a energia de ativação.

A Figura 5.17 apresenta a tendência da difusividade versus o número de carbonos para a zeólita NaCaA.

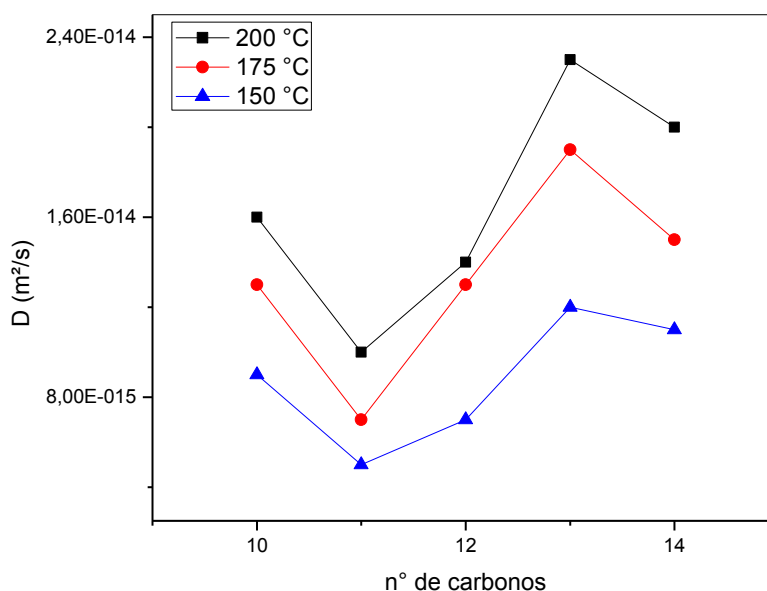


Figura 5.17. Tendência da Difusividade x nº de carbonos a três temperaturas diferentes para a zeólita NaCaA (Fonte: Gunadi e Brandani, 2006).

Esses dados foram obtidos por Gunadi e Brandani (2006) através da técnica ZLC a três temperaturas diferentes: 150, 175 e 200 °C. Como observado na Figura 5.17, a difusividade de parafinas lineares apresentou a mesma tendência observada para o AlPO₄-17. A difusividade aumentou entre C11 e C13. A energia de ativação apresentou valores entre 20 e 26 kJ/mol.

6. CONCLUSÕES

As caracterizações confirmaram a estrutura e condicionaram os materiais para os experimentos de equilíbrio e cinética.

As isotermas de adsorção se ajustaram ao modelo de Langmuir. A capacidade máxima de adsorção das n-parafinas sobre o $\text{AlPO}_4\text{-17}$ foi maior que o SAPO-18 e a zeólita NaCaA. A capacidade de adsorção diminuiu com o aumento de temperatura para todas as parafinas. A partir dos dados publicados nesse trabalho e da literatura, observa-se que a adsorção de alcanos lineares com cadeia a partir de n-C8 é parcial em adsorventes com janelas menores que 0,45 nm. A entalpia de adsorção aumentou entre C10 e C12 e caiu para C13.

As difusividades das parafinas lineares na faixa de C10 a C13 sobre o $\text{AlPO}_4\text{-17}$ foram determinadas através da técnica ZLC, que é um dos métodos mais utilizados na literatura. As condições do experimento foram ajustadas a fim de garantir o controle do processo pelo regime cinético. As difusividades apresentaram um comportamento compatível com a teoria do “efeito janela” proposta por Gorring (1973). A difusividade apresentou um aumento entre C10 e C12, seguido de uma queda para o C13. O trabalho realizado por Dubbeldam and Smit (2003) também observou esse comportamento. A energia de ativação apresentou comportamento inverso ao da difusividade. Ou seja, quanto maior a mobilidade da molécula menor a energia de ativação.

Apesar do efeito janela ser mais pronunciado no comportamento da difusividade, evidências também foram observadas nos experimentos de equilíbrio apresentados e discutidos no Capítulo 4. Os valores da capacidade de adsorção apresentaram um efeito oscilatório entre C10 e C13, enquanto que o calor de adsorção apresentou uma queda para o n-C13.

Os resultados apresentados nesse trabalho e por outros da literatura corroboram a existência do efeito janela na difusão de parafinas lineares sobre adsorventes que apresentam janelas menores que 0,45 nm, tais como zeólitas com estrutura ERI, CHA, AFX, LTA e os aluminofosfatos análogos. A posição de mínimo e máximo dependerá das dimensões de cada cristal.

Outra vantagem do $\text{AlPO}_4\text{-17}$ em relação à zeólita 5A e SAPO-18 está relacionada com a baixa afinidade dos aromáticos e parafinas ramificadas pela sua superfície, reflexo da estrutura neutra e acidez muito baixa. A acidez do $\text{AlPO}_4\text{-17}$ está associada apenas a deformações na estrutura.

Os dados apresentados nesse trabalho mostraram o potencial do $\text{AlPO}_4\text{-17}$ para ser aplicado no processo de separação de n-parafinas de correntes de refino.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASAKURA, N.; HIROKANE, T.; HOSHIDA, H.; YAMADA, H. Molecular sieves 5A as an acidic reagent: the discovery and applications. *Tetrahedron Letters*, 52, p. 534–537, 2011.

ATTFIELD, M. P.; SLEIGHT, A. W. Exceptional Negative Thermal Expansion in $\text{AlPO}_4\text{-17}$. *Chem. Mater*, 10, p. 2013–2019, 1998.

BILGIC, C.; AYS, E. K. Evaluation of the thermodynamic parameters for the adsorption of some hydrocarbons on alumina and molecular sieves 3A and 5A by inverse gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1006, p. 281–286, 2003.

BRANDANI, S.; CAVALCANTE, C.; GUIMARÃES, A.; RUTHVEN, D. Heat Effects in ZLC Experiments. *Adsorption*, 4, p. 275–285, 1998.

BRANDANI, S.; JAMA, M.; RUTHVEN, D. M. Counterdiffusion of p-Xylene/Benzene and p-Xylene/o-Xylene in Silicalite Studied by the Zero-Length Column Technique. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, p. 821–828, 2000.

BRANDANI, S.; RUTHVEN, D. M. Analysis of ZLC desorption curves for gaseous Systems. *Adsorption*, 2, p. 133–143, 1996.

BRANDANI, F.; DOUGLAS RUTHVEN, D. Measurement of Adsorption Equilibria by the Zero Length Column (ZLC) Technique Part 2: Binary Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, p. 1462–1469, 2003.

BRANDANI, F.; RUTHVEN, D.; COE, C. G. Measurement of Adsorption Equilibrium by the Zero Length Column (ZLC) Technique Part 1: Single-Component Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, p. 1451–1461, 2003.

BROUGHTON, B. Molex: case history of a process. *Chem Eng Prog*, 64, p. 60–65, 1968.

BÜLOW, M.; STRUVE, P. Sorption Kinetic Investigation of NaCaA-type Zeolite Ageing. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 87, p. 551–561, 1994.

CAVALVANTE, C. L.; BRANDANI, S.; RUTHVEN, D. M. Evaluation of the main diffusion path in zeolites from ZLC desorption curves. *Zeolites*, 18, p. 282-285, 1997.

CHEMPATH, S.; DENAYER, J. F. M.; DE MEYER, K. M. A.; BARON, G. V.; SNURR, R. Q. Adsorption of Liquid-Phase Alkane Mixtures in Silicalite: Simulations and Experiment. *Langmuir*, 20, p. 150-156, 2004.

CHEN, D.; MOLJORD, K.; A. HOLMEN. A methanol to olefins review: Diffusion, coke formation and deactivation on SAPO type catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials*, 164, p. 239–250, 2012.

CHEN, J. SAPO-18 catalysts and their Bronsted acid sites. The Royal Institution of Great Britain. London, 1994.

CHEN, J.; THOMAS, J. M.; WRIGHT, P. A. Silicoaluminophosphate number eighteen (SAPO- 18): a new microporous solid acid catalyst. *Catalysis Letters*, 28, p. 241-248, 1994.

CORRÊA, M. L. S.; WALLAU, M.; SCHUCHARDT, U. Zeólitas do tipo ALPO: Síntese, caracterização e propriedades catalíticas. *Química Nova*, 19, p. 43-50, 1995.

CRANK, J. The Mathematics of Diffusion, 2nd ed., Oxford University Press, Oxford, 1979.

DABROWSKI, A. Adsorption: from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93, p. 135-224, 2001.

DÍAZ, E.; ORDÓÑEZ, S.; VEJA, A.; COCA, J. Adsorption characterization of different volatile organic compounds over alumina, zeolites and activated carbon using inverse gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1049, p. 139-146, 2005.

DUBBELDAM, D.; SMIT, B. Computer Simulation of Incommensurate Diffusion in Zeolites: Understanding Window Effects. *J. Phys. Chem. B*, 107, p. 12138-12152, 2003.

DUERINCK, T.; JOERI, F.; DENAYER, M. Unusual chain length dependent adsorption of linear and branched alkanes on UiO-66. *Adsorption*, 20, p. 251–259, 2014.

DUNCAN, W. L.; MÖLLER, K. P. The effect of a crystal size distribution on ZLC experiments. *Chemical Engineering Science*, 57, p. 2641-2652, 2002.

DYER, A. An Introduction to Zeolite Molecular Sieves, John Wiley and Sons, Chichester, 1988, p. 1.

EIC, M.; RUTHVEN, D. M. *Zeolites*, 8, 40, 1988.

FATIN, A.; HASAN, P. X.; RANJEET, K. S.; PAUL, A. W. Zeolite monoliths with hierarchical designed pore network structure: Synthesis and performance. *Chemical Engineering Journal*, 223, p. 48–58, 2013.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. *Catálise heterogênea*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

GORRING, R. L. Diffusion of Normal Paraffins in Zeolite T: Occurrence of Window Effect. *Journal of Catalysis*, 31, p. 13-26, 1973.

GRAMLICH, V.; MEIER, W. M. The crystal structure of hydrated NaA: A detailed refinement of a pseudosymmetric zeolite structure. *Z. Kristallogr.*, 133, p. 134-149, 1971.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. 2^a Ed. London: Academic Press. 1982.

GUNADI, A.; BRANDANI, S. Diffusion of linear paraffins in NaCaA studied by the ZLC method. *Microporous and Mesoporous Materials*, 90, p. 278–283, 2006.

HARKINS, W. D.; JURA, G. An Absolute Method for the Determination of the Area of a Finely Divided Crystalline Solid. *J. Am. Chem. Soc.*, 66, p. 1362-1366, 1944.

HUFTON, J. R.; BRANDANI, S.; RUTHVEN, D. M. *Zeolites*, 1995, 15, 624-631.

JARONIEC, M.; MADEY, R. Physical Adsorption on Heterogeneous Solids. Elsevier, 1988.

JOBIC, H.; MÉTHIVIER, A.; EHLERS, G.; FARAGO, B.; HAEUSSLER, W. Accelerated Diffusion of Long-Chain Alkanes between Nanosized Cavities. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, p. 364-366, 2004.

KHAN, G. M. A.; ARAFAT, S. M. Y.; REZA, M. N.; RAZZAQUE, S. M. A.; ALAM, M. S. Linde Type-A zeolite synthesis and effect of crystallization on its surface acidity. *Indian Journal of Chemical Technology*, 17, p. 303-308, 2010.

KLADIS, C.; BHARGAVA, S. K.; AKOLEKAR, D. B. Interaction of probe molecules with active sites on cobalt, copper and zinc-exchanged SAPO-18 solid acid catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 203, p. 193–202, 2003.

LAREDO, G. C.; CASTILLO, J.; MARROQUIN, J. O. Gas-phase diffusion of linear and multi-branched alkanes on a carbon molecular sieve by the ZLC method. *Separation and Purification Technology*, 103, p. 36–42, 2013.

LIMA, P. M.; GONÇALVES, C. V.; CAVALCANTE JR, C. L.; CARDOSO, D. Sorption kinetics of linear paraffins in zeolite BEA nanocrystals. *Microporous and Mesoporous Materials*, 116, p. 352-357, 2008.

LIPPENS, B. C.; DE BOER, J. H. Studies on Pore Systems in Catalysts V – The t Method. *Journal of Catalysis*, 4, p. 319-323, 1965.

LIRA, A.; TAILLEUR, R. G. Dehydrogenation of C12–C14 paraffins on PtCu/meso-structured Al₂O₃ catalyst for LAB production: Process simulation. *Fuel*, 97, p. 49–60, 2012.

LIU, Z.; FAN, W.; XU, Z.; MA, J.; LI, R. Diffusion of *n*-alkanes in mesoporous 5A zeolites by ZLC method. *Adsorption*, 19, p. 201–208, 2013.

LOK, B. M.; MESSINA, C. A.; PATTON, R. L.; GAJEK, R. T.; CANNAN, T. R.; FLANIGEN, E. M. Silicoaluminophosphate Molecular Sieves: Another New Class of Microporous Crystalline Inorganic Solids. *J. Am. Chem. Soc.*, 106, p. 6092-6093, 1984.

LOWENSTEIN, W. The distribution aluminium in the tetrahedral of silicalites and aluminates. *Am. Mineralogist*, 39, p. 92-96 (1954).

MAESEN, T. L. M.; BEERDSEN, E.; CALERO, S.; DUBBELDAM, D.; SMIT, B. Understanding cage effects in the *n*-alkane conversion on zeolites. *Journal of Catalysis*, 237, p. 278–290, 2006.

MARTIS, M.; SMITH, A. J.; TANG, C.; PARKER, J. E.; HYDE, T. I.; WATSON, M. J.; BAUCHEREL, X.; KOHARA, S.; WAKIHARAF, T.; SANKAR, G. Tracking the structural changes in pure and heteroatom substituted aluminophosphate, AIPO-18, using synchrotron based X-ray diffraction techniques. *Chem. Phys*, 15, p. 11766, 2013.

MELO, C. R.; RIELLA, H. G. Síntese de zeólita tipo NaA a partir de caulim para obtenção de zeólita 5A através de troca iônica. *Cerâmica*, 56, p. 340-346, 2010.

MIANO, F. Adsorption of hydrocarbon vapour mixtures onto zeolite 5A. *Colloids and Surfaces: Physicochemical and Engineering Aspects*, 110, p. 95-104, 1996.

MUÑOZ, T. A.; ÁLVAREZ, C. M.; SASTRE, E. E. Synthesis of sapo-34 and sapo-18 with enhanced properties for the methanol transformation to olefins. *Av. cien. ing.*: 3(2), p. 47-56, 2012.

REED, T. B.; BRECK, D.W. Crystalline zeolites. II. Crystal structures of synthetic zeolite, type A. *J. Am. Chem. Soc.*, 78, p. 5972-5977, 1956.

RIVERA, A.; FARÍAS, T.; MÉNORVAL, L. C.; AUTIÉ-CASTRO, G.; YEE-MADEIRA, H.; CONTRERAS, J. L.; AUTIÉ-PÉREZ, M. Acid natural clinoptilolite:

Structural properties against adsorption/separation of n-paraffins. *Journal of Colloid and Interface Science*, 360, p. 220–226, 2011.

RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. John Wiley & Sons. 1984.

RUTHVEN, D. M.; VIDONI, A. ZLC diffusion measurements: Combined effect of surface resistance and internal diffusion. *Chemical Engineering Science*, 71, p. 1–4, 2012.

SCHURING, D. Diffusion in zeolites: towards a microscopic understanding. Technische Universiteit, Eindhoven, 2002.

SCOTT, M.; AUERBACH, K. A.; CARRADO, P. K. D. Handbook of Zeolite Science and Technology, CRC Press, 2003.

SEIDEL, G.; WELKER, J.; ERMISCHER, W.; WEHNER, K. The state of development regarding the production of n-paraffins of medium chain length according to the PAREX process. *Chem Tech*, Leipzig, Germany, 31, 8, p. 405–9, 1979.

SHAMS, K.; AHI, H. Synthesis of 5A zeolite nanocrystals using kaolin via nanoemulsion- ultrasonic technique and study of its sorption using a known kerosene cut. *Microporous and Mesoporous Materials*, 180, p. 61-71, 2013.

SHAMS, K.; MIRMOHAMMADI, S. J. Preparation of 5A zeolite monolith granular extrudates using kaolin: Investigation of the effect of binder on sieving/adsorption properties using a mixture of linear and branched paraffin hydrocarbons. *Microporous and Mesoporous Materials*, 106, p. 268–277, 2007.

SILVA, A.O.S. Síntese, caracterização e propriedades catalíticas de aluminofosfatos contendo nióbio. Dissertação (Mestrado). UFRN, Natal, 1999.

SUN, H.; BENXIAN, S.; JICHANG, L. N-Paraffins adsorption with 5A zeolites: The effect of binder on adsorption equilibria. *Separation and Purification Technology*, 64, p. 135–139, 2008.

TEJERO, J. L. B.; ALMEIDA, J. L. G.; SERRANO, I. L. Process to obtain a highly soluble linear alkylbenzenesulfonate. US 8158819 B2. 2012.

THOMAS, W. J.; CRITTENDEN, B. Adsorption Technology and Design. Elsevier Science & Technology Books, 1998.

TOUNSI, H.; MSEDDEI, S.; DJEMEL, S. Preparation and characterization of Na-LTA zeolite from Tunisian sand and aluminum scrap. *Physics Procedia*, 2, p. 1065–1074, 2009.

TUEL, A.; LORENTZ, C.; GRAMLICH, V.; BAERLOCHER, C. AIPO-ERI, an aluminophosphate with the ERI framework topology: characterization and structure of the as-made and calcined rehydrated forms. *C. R. Chimie*, 8, p. 531–540, 2005.

TÜMSEK, F.; INEL, O. Evaluation of the thermodynamic parameters for the adsorption of some n-alkanes on A type zeólita crystals by inverse gas chromatography. *Chemical Engineering Journal*, p. 57-66, 2003.

VAVLITIS, A. P.; RUTHVEN, D. M.; LOUGHLIN, K. F. Sorption of n-pentane, n-octane, and n-decane in 5A zeolite crystals. *J. Colloid Interface Science*, 84, p. 526-531, 1981.

WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. *Solid State Ionics*, 131, p. 175–188, 2000.

WENDELBO, R.; AKPORIAYE, D.; ANDERSEN, A.; DAHL, I. M.; MOSTAD, H. B. Synthesis, characterization and catalytic testing of SAPO-18, MgAPO-18, and ZnAPO-18 in the MTO reaction. *Applied Catalysis A: General*, 142, p. 197-207, 1996.

YANG, R. T. Gas Separation by Adsorption Processes, Imperial College Press, London, 1997.

APÊNDICE A: ISOTERMAS DE N-PARAFINAS NA FAIXA DE C10 A C13 SOBRE O $\text{AlPO}_4\text{-17}$ AJUSTADAS ATRAVÉS DO MODELO DE LANGMUIR

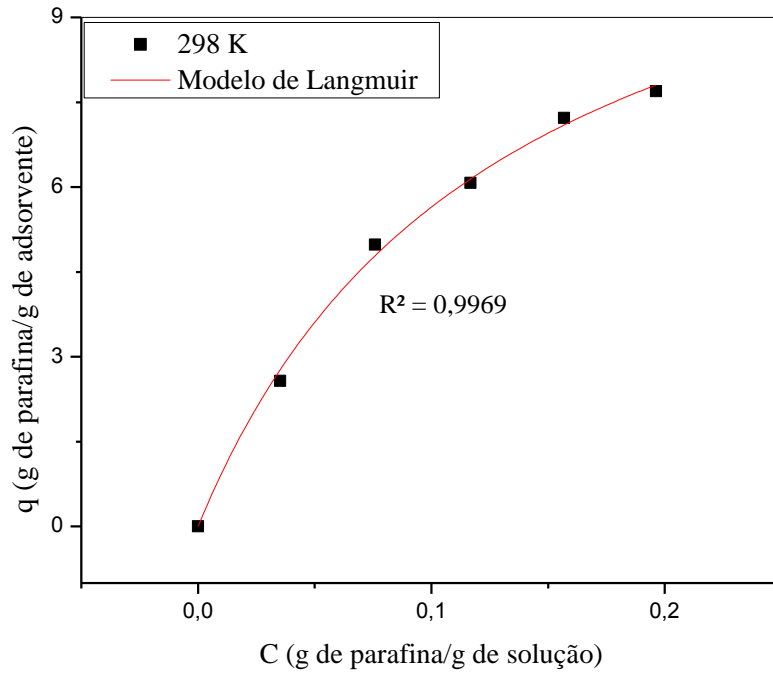


Figura A.1. Isotherma do C10 sobre o AlPO₄-17 a 298K ajustada através do modelo de Langmuir.

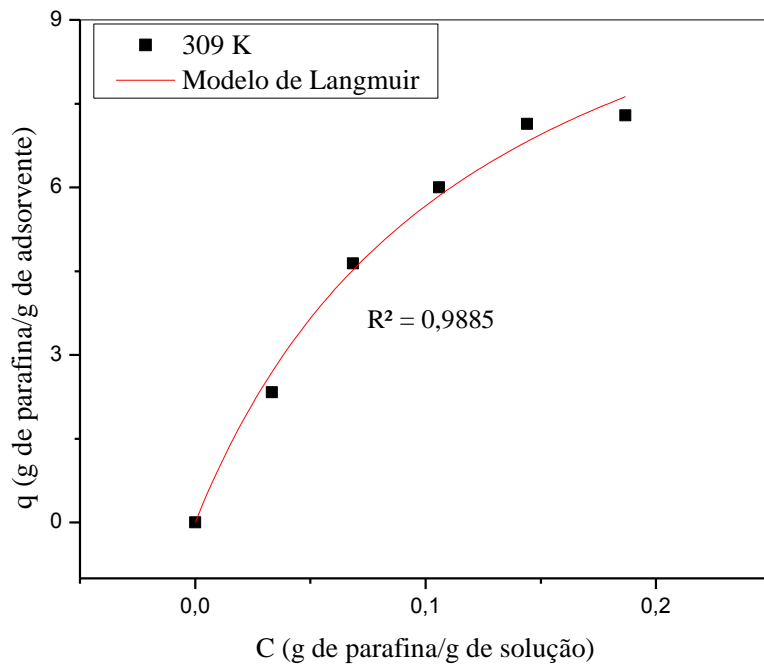


Figura A.2. Isotherma do C10 sobre o AlPO₄-17 a 309K ajustada através do modelo de Langmuir.

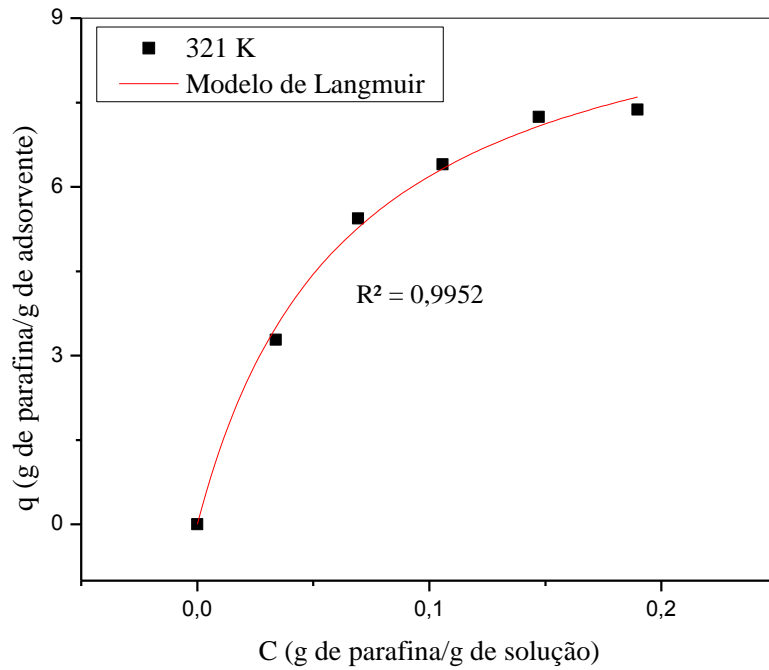


Figura A.3. Isotherma do C10 sobre o AlPO₄-17 a 321K ajustada através do modelo de Langmuir.

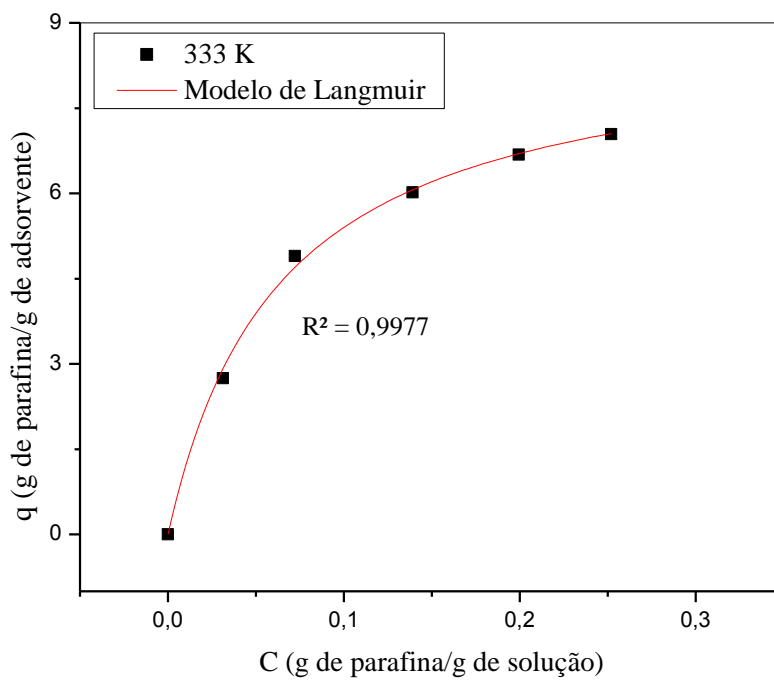


Figura A.4. Isotherma do C10 sobre o AlPO₄-17 a 333K ajustada através do modelo de Langmuir.

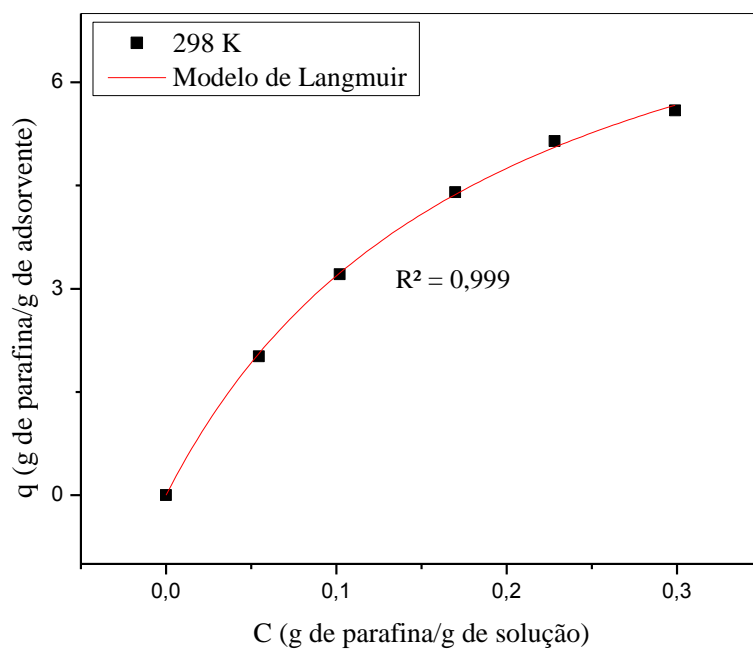


Figura A.5. Isotherma do C11 sobre o AlPO₄-17 a 298K ajustada através do modelo de Langmuir.

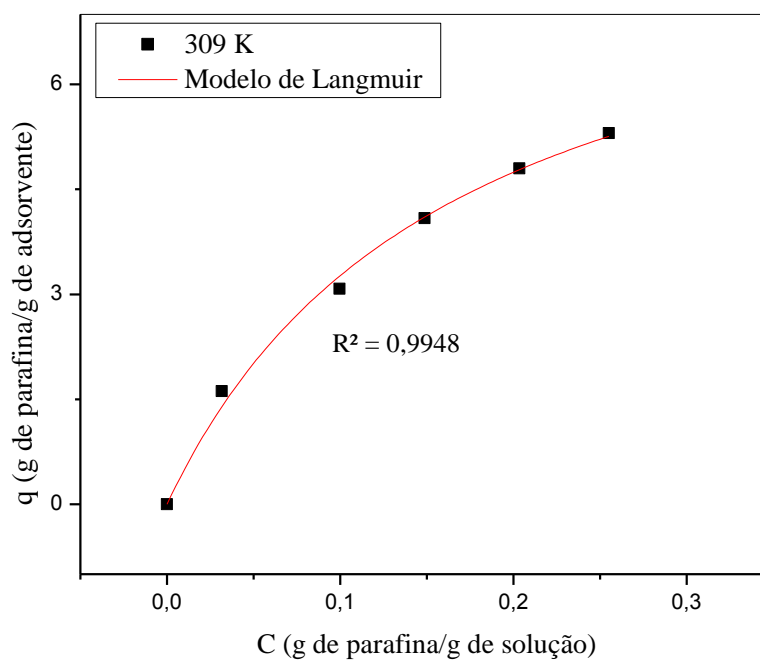


Figura A.6. Isotherma do C11 sobre o AlPO₄-17 a 309K ajustada através do modelo de Langmuir.

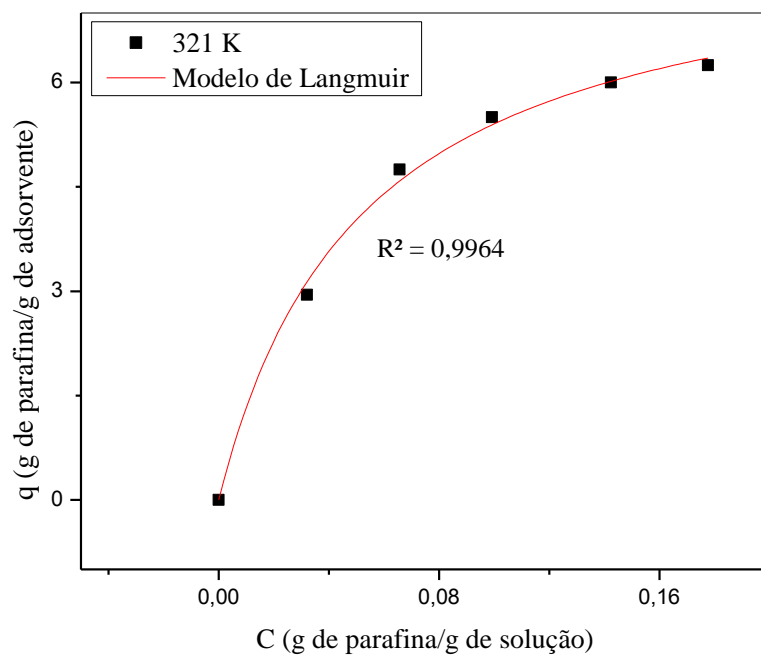


Figura A.7. Isotherma do C11 sobre o AlPO₄-17 a 321K ajustada através do modelo de Langmuir.

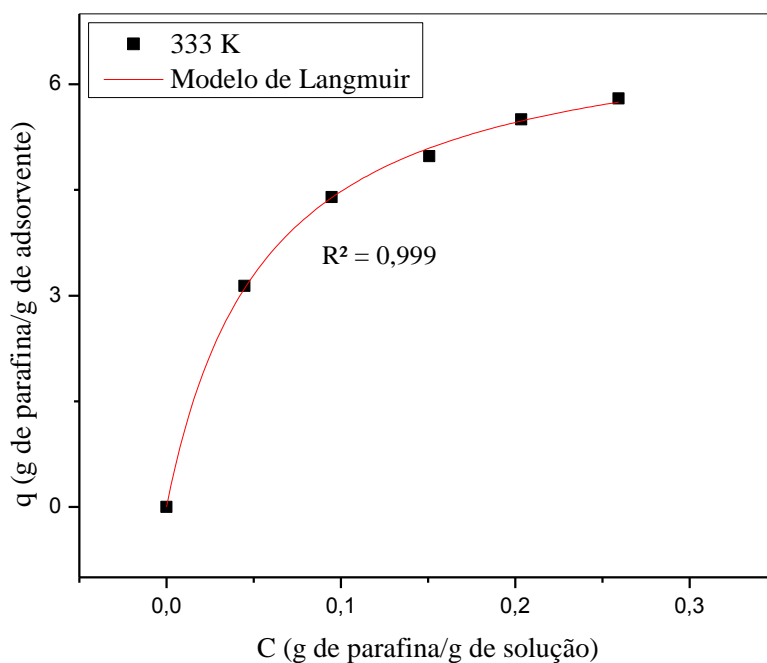


Figura A.8. Isotherma do C11 sobre o AlPO₄-17 a 333K ajustada através do modelo de Langmuir.

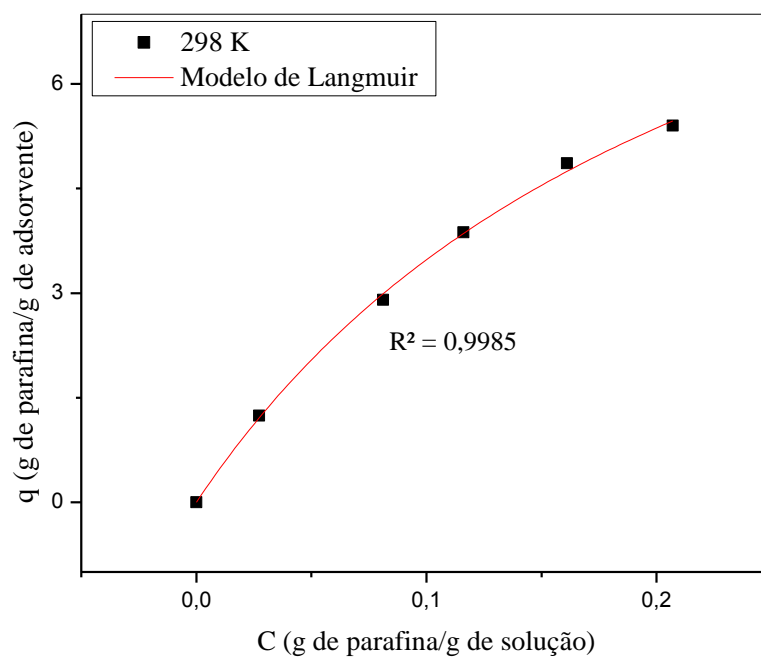


Figura A.9. Isotherma do C12 sobre o AlPO₄-17 a 298K ajustada através do modelo de Langmuir.

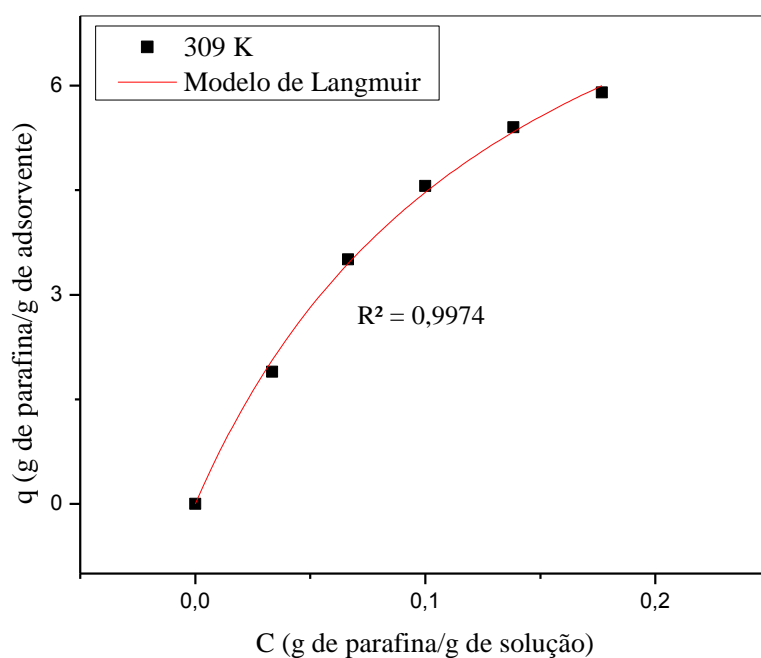


Figura A.10. Isotherma do C12 sobre o AlPO₄-17 a 309K ajustada através do modelo de Langmuir.

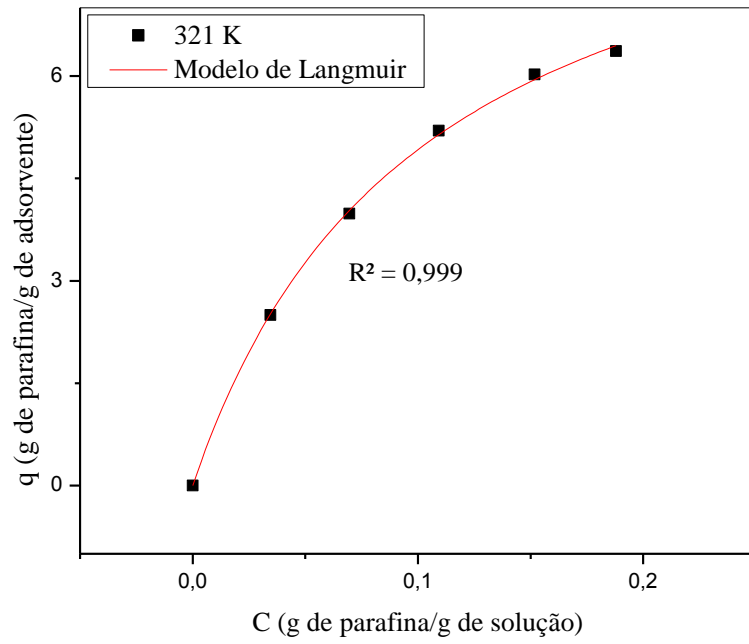


Figura A.11. Isotherma do C12 sobre o AlPO₄-17 a 321K ajustada através do modelo de Langmuir.

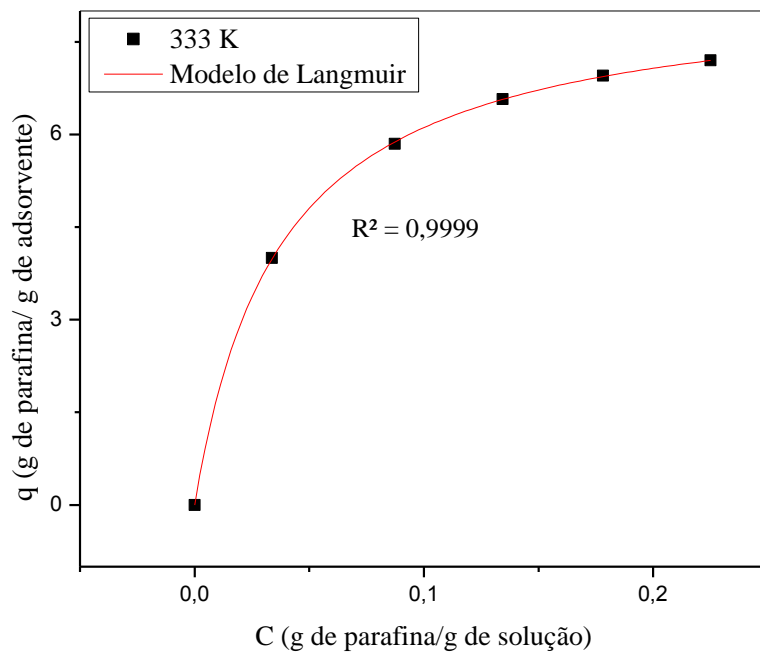


Figura A.12. Isotherma do C12 sobre o AlPO₄-17 a 333K ajustada através do modelo de Langmuir.

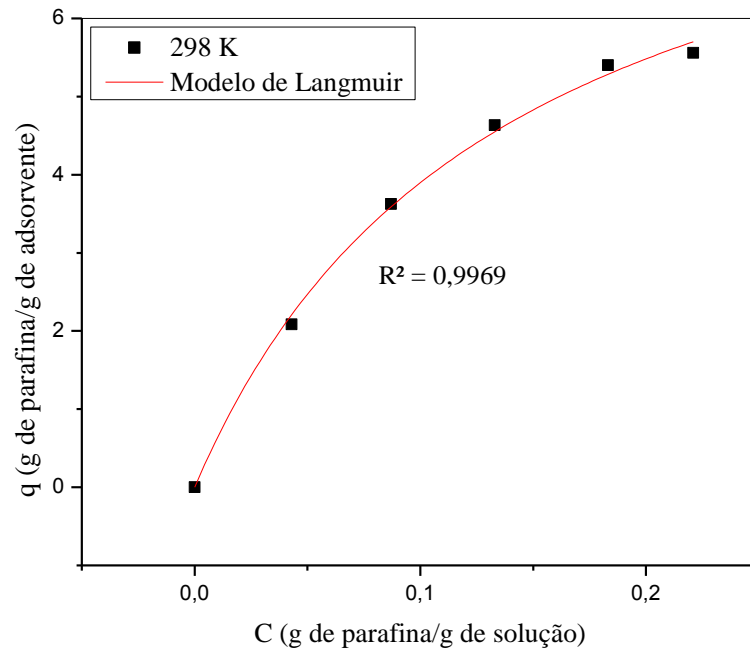


Figura A.13. Isotherma do C13 sobre o AlPO₄-17 a 298K ajustada através do modelo de Langmuir.

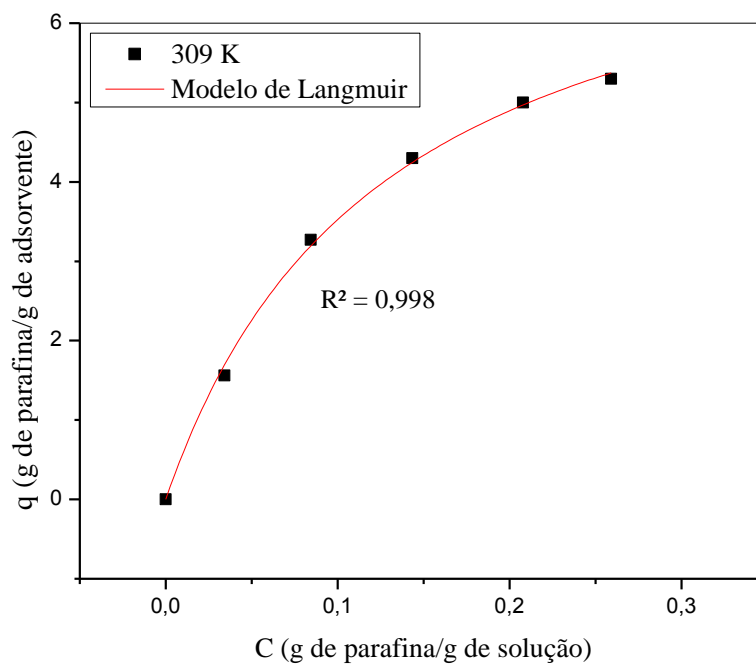


Figura A.14. Isotherma do C13 sobre o AlPO₄-17 a 309K ajustada através do modelo de Langmuir.

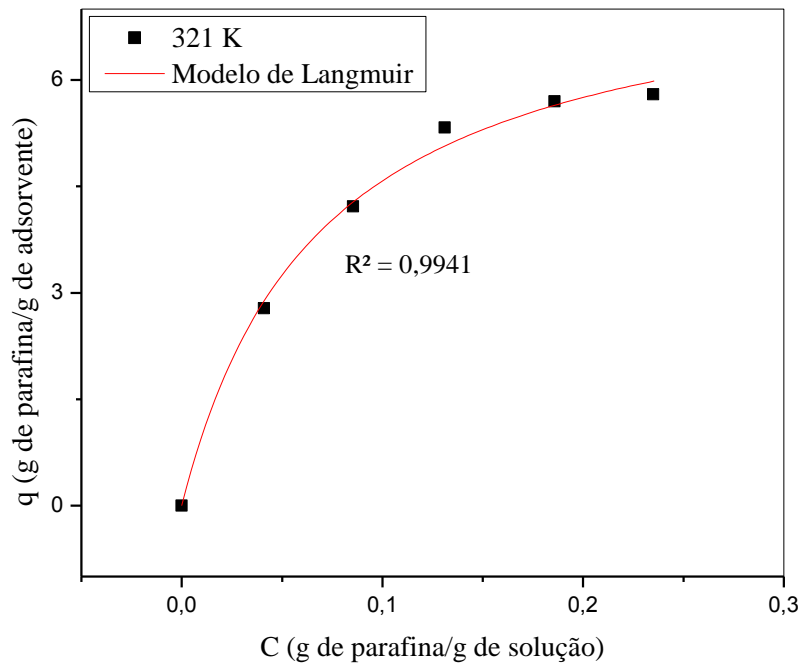


Figura A.15. Isotherma do C13 sobre o AlPO₄-17 a 321K ajustada através do modelo de Langmuir.

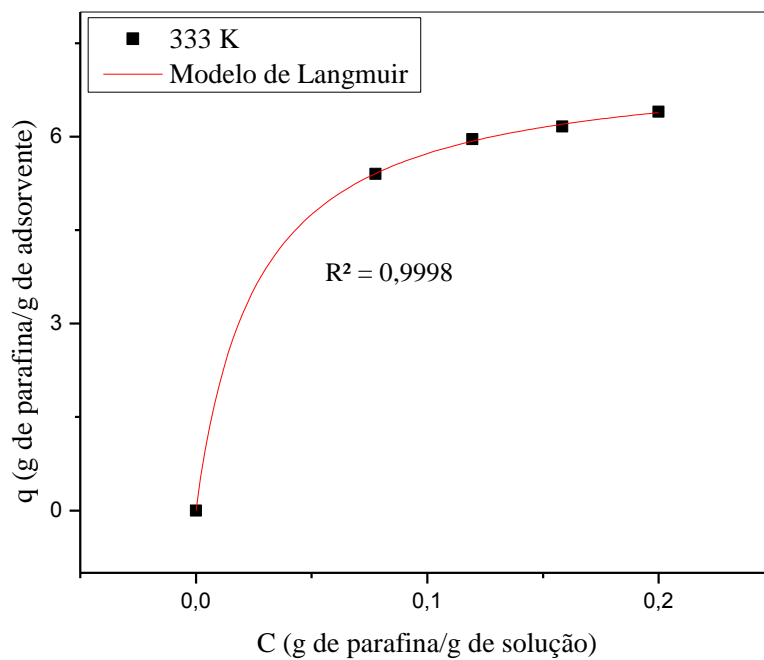


Figura A.16. Isotherma do C13 sobre o AlPO₄-17 a 333K ajustada através do modelo de Langmuir.

APÊNDICE B: MEV do ALPO₄-17

