

Aos meus Pais e à Ivone

Agradecimentos

Ao Professor Doutor José Silva, pela oportunidade concedida, acompanhamento científico, dedicação e amizade demonstrada ao longo deste trabalho.

Ao Eng. Patrick Bárcia pelo apoio na parte experimental, pelos úteis conselhos e conhecimentos transmitidos.

À Ivone pelas ideias dadas na resolução de alguns problemas, pela disponibilidade, acompanhado de um pedido de desculpas pela ausência e tempo roubado.

Aos meus pais, pela paciência, pedindo desculpas pelas ausências prolongadas.

A todos os colegas do LSRE pela amizade, incentivo e energia positiva, o que contribuiu para um bom ambiente no laboratório.

Ao LSRE e à Escola Superior de Tecnologia e de Gestão do Instituto Politécnico de Bragança pelas facilidades concedidas na realização deste trabalho.

Finalmente, agradeço aos elementos constituintes do júri pela sua disponibilidade para a avaliação deste trabalho.

- Este documento foi produzido em \LaTeX

“MOFs are strategic materials for the present and the future, whose applications will touch most of the aspects of solid state science, in their physical and biologic dimensions. It is impossible to predict the limits of this new field of science. It is so huge, the number of possibilities is so immense that only one thing is sure: the only limit is the imagination of scientists. . . ”

Gerard Férey

in *Genesis and Applications of Active Metal-Organic Frameworks,*
ESF Exploratory Workshop,
Dourdan, 2007

Resumo

A separação dos isómeros de xileno é um problema clássico da indústria petroquímica devido à sua ligação directa à produção de PET. A destilação é uma das formas possíveis de remover o o-xileno, mas falha para os restantes alquilaromáticos devido aos pontos de ebulição serem muito próximos. Além da cristalização, a qual possui uma pobre eficiência, a adsorção é largamente usada, sendo operado industrialmente em leito móvel simulado (SMB). Como adsorventes nesses processos são usados os zeólitos X e Y, permutados com catiões, tal como o Na^+ , K^+ e Ba^{2+} .

Os metal-organic frameworks (MOFs) são uma nova classe de materiais cristalinos e recebem actualmente bastante interesse devido às suas potencialidades para serem aplicados como adsorventes. O carácter maioritariamente orgânico da superfície interna dos MOFs oferece um potencial sem precedentes para melhorar e ajustar a afinidade para adsorbatos aromáticos.

Este trabalho representa um dos primeiros estudos acerca do uso de MOFs na separação por adsorção em fase gasosa dos isómeros de xileno. Neste trabalho, apresenta-se um estudo detalhado do equilíbrio de adsorção mono- e multicomponente dos isómeros de xileno e do etilbenzeno no MOF $\text{Zn}(\text{BDC})(\text{Dabco})_{0.5}$. Os resultados obtidos, indicam que o MOF em estudo apresenta duas categorias de sítios activos de adsorção e que a forma como as moléculas se empacotam na estrutura microporosa do sólido pode ser determinante na separação. Além da baixa selectividade, o valor elevado das entalpias de adsorção, comparativamente aos zeólitos, é prejudicial do ponto de vista da operação de processos adsorptivos.

Palavras-chave: metal-organic framework, separação dos isómeros de xileno, equilíbrio de adsorção, adsorção multicomponente

Abstract

The separation of mixed C₈ alkylaromatic compounds is one of the most challenging issues in the chemical industry because of its direct link with PET manufacture. Distillation is only feasible for the removal of o-xylene; it fails for the other C₈ alkylaromatic compounds because of the similarity of their boiling points. Besides crystallization, which has a poor efficiency, adsorption is widely used and is operated industrially in simulated moving bed processes. Zeolites X and Y exchanged with cations such as Na⁺, K⁺ e Ba²⁺ are used in such processes.

Metal-organic frameworks (MOFs) are a new class of microporous crystalline materials and currently receive much attention in regard to adsorption applications. The mainly organic character of the inner surface of MOFs offers unprecedented potential for enhancing and fine-tuning the affinity for aromatic adsorbates.

This work represents one of the first uses of MOFs in the separation by adsorption of xylene isomers under vapor conditions. This work reports a detailed experimental study of single and multicomponent adsorption equilibrium of xylene isomers and ethylbenzene in the MOF Zn(BDC)(Dabco)_{0.5}. The results arising from this study lead us to conclude that the MOF has two categories of adsorption sites and that the stacking of the molecules in the microporous structure is crucial in the separation. Besides the poor selectivity, the high value of the adsorption enthalpy of aromatics in this MOF, in comparison to zeolites, is not beneficial with respect to the operation of adsorption processes.

Keywords: metal-organic framework, xylene isomers separation, adsorption equilibrium, multicomponent adsorption

Conteúdo

Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	xii
Lista de Abreviações	xiii
1 Introdução	1
1.1 Motivação	1
1.1.1 A Importância da Separação dos Isômeros de Xileno e do Etilbenzeno	1
1.1.2 O <i>para-</i> , <i>meta-</i> e <i>orto-</i> xileno	2
1.2 Processos para a Separação dos Isômeros de Xileno	3
1.2.1 Leito Móvel Simulado (SMB)	3
2 Estado da Arte	5
2.1 A Adsorção	5
2.2 Zeólitos	6
2.2.1 Separação em Zeólitos	6
2.3 Membranas	11
2.4 Simulação Molecular	13
2.5 Metal-Organic Frameworks: MOFs	13
2.5.1 Separação em MOFs	15
3 Equilíbrio de Adsorção de Componentes Puros	16
3.1 Isotérmicas Derivadas da Equação de Gibbs	16
3.1.1 Equação de Langmuir	16
3.1.2 Equação de Nitta	18
3.2 Equações Empíricas	18
3.2.1 Equação de Sips	18
3.2.2 Equação de Toth	19
3.2.3 Equação de Unilan	19
3.3 Calor Isotérico de Adsorção	20

4	Equilíbrio de Adsorção Multicomponente	21
4.1	Extensão das Isotérmicas de Adsorção de Componentes Puros para Sistemas Multicomponente	21
5	Cromatografia Frontal	23
5.1	Adsorção em Leito Fixo	23
5.2	Experiências de Breakthrough	24
6	Secção Experimental	26
6.1	Caracterização dos Isómeros de Xileno e do Etilbenzeno	26
6.2	Caracterização do Metal Organic Framework em estudo	27
6.3	Descrição Experimental	28
6.3.1	Procedimento Experimental	28
7	Resultados Experimentais	32
7.1	Experiências de Componentes Puros	32
7.1.1	Curvas de Ruptura (“Breakthrough”)	32
7.1.2	Isotérmicas de Adsorção	37
7.2	Experiências Multicomponente	42
7.2.1	Curvas de Ruptura (“Breakthrough”) Quaternárias	42
7.2.2	Isotérmicas de Adsorção	48
7.2.3	Curvas de Ruptura (“Breakthrough”) Binárias	50
8	Modelização dos Dados Experimentais	54
8.1	Modelização das Isotérmicas de Componentes Puros	54
8.2	Entalpias de Adsorção a Diluição Infinita e Constantes de Henry	59
8.3	Calor Isostérico de Adsorção	63
8.4	Modelização das Isotérmicas Multicomponente	67
9	Conclusões	69
A	Derivação dos Modelos de Calor Isostérico de Adsorção	71
A.1	Calor Isostérico do Modelo de Sips	71
A.2	Calor Isostérico do Modelo de Toth	73
A.3	Calor Isostérico do Modelo Unilan	74
A.4	Calor Isostérico do Modelo Dual Site Langmuir	75
A.4.1	Determinação dos Limites do Modelo de Calor Isostérico de Adsorção de Dual-Site Langmuir	75
	Bibliografia	77

Lista de Figuras

1.1	Diagrama esquemático do processo PAREX da UOP.	4
2.1	Representação esquemática do processo de adsorção.	5
2.2	Representação esquemática da estrutura do zeólito Y e da abertura dos poros.	7
2.3	Isotérmicas do <i>p</i> -xileno em silicalite.	8
2.4	Isotérmicas de adsorção mono-componente no zeólito BaX (●, <i>p</i> -xileno; ■, <i>m</i> -xileno; ▲, <i>p</i> -dietilbenzeno).	9
2.5	Estrutura do ZSM-5 e abertura dos poros.	10
2.6	Comparação das isotérmicas de adsorção dos xilenos em CoAlPO ₄ -5 a 69 °C. (■ <i>para</i> -xileno; ● <i>meta</i> -xileno; ▲ <i>orto</i> -xileno).	10
2.7	Isotérmicas de adsorção do <i>p</i> -xileno nos zeólitos CLINA e CLIDA. (CLINA) clinoptilolite natural; (CLIDA) clinoptilolite desaluminado.	11
2.8	Representação de SBUs inorgânicas que ocorrem commumente em metais carboxilatos incluindo (a) a “paddlewheel” quadrada, com dois sites terminais ligantes, (b) o aglomerado octaédrico de acetato de zinco básico e (c) trímero trigonal prismático, com três sites terminais ligantes. Exemplos de SBUs orgânicas incluem as bases conjugadas do (d) quadrado “tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin”, (e) “tetrahedral adamantane-1,3,5,7-tetracarboxylic acid”, e (f) “trigonal 1,3,5-tris(4-carboxyphenyl)benzene”. Os metais estão representados pelas esferas azuis, os carbonos pelas esferas pretas, o oxigénio pelas esferas encarnadas e o azoto pelas esferas verdes.	14
2.9	Curvas de breakthrough multicomponente.	15
5.1	Exemplo de uma frente estequiométrica para a adsorção em leito fixo ideal.	24
5.2	Representação esquemática de uma curva de breakthrough experimental e da quantidade adsorvida (q_0).	25
6.1	Representação tridimensional dos isómeros de xileno e etilbenzeno.	26
6.2	Perspectiva tridimensional das intersecções dos dois tipos de canais na estrutura cristalina de raios-X do Zn(BDC)(Dabco) _{0.5}	27

6.3	Diagrama esquemático do equipamento experimental para a medição das breakthrough em análise mono- (a) e multi-componente (b). (Chr) coluna cromatográfica; (Col) coluna empacotada com o adsorvente; (EPC) controlador de pressão electrónico; (FID) detector de chama ionizante; (IP) porta de injeção; (MFC) controlador de fluxo mássico; (PC) computador; (S) seringa; (SL) loops de recolha de amostras; (SP) bomba de seringa; (V1) válvula de quatro vias; (V2) válvula de seis vias.	29
6.4	Visão real da instalação experimental. Da esquerda para a direita observa-se o colector de amostras (SRI model 110), o controlador de fluxo mássico (MFC), o cromatógrafo gasoso (SRI model 8610c) com a bomba de seringa acoplada (modelo SP100i da World Precision Instrument), seguido finalmente do computador que recolhe os dados e envia ordens aos controladores do GC.	30
6.5	Visão real dos fornos do cromatógrafo gasoso (SRI model 8610c). No forno da esquerda pode visualizar-se a coluna de aço-inox empacotada com o MOF, a qual direcciona o seu efluente para o colector de amostras (pela manga encarnada inferior). No forno da direita pode observar-se a coluna cromatográfica, a qual recebe as amostras provenientes do loops (pela manga encarnada superior) enviando o seu efluente para o detector FID (dispositivo que se encontra encostado à parede lateral direita do forno da direita).	30
6.6	Visão real do interior do colector de amostras (SRI model 110).	31
6.7	Visão real do detector FID (flame ionization detector). Este detector é ideal para sistemas contendo hidrocarbonetos.	31
7.1	Curva de breakthrough experimental do etilbenzeno a 175 °C mostrando as diversas perturbações em degrau positivas efectuadas.	34
7.2	Esquema representativo do cálculo das áreas para determinar a quantidade adsorvida.	35
7.3	Influência da temperatura nas curvas de breakthrough de componentes puros.	36
7.4	Comparação das Curvas de Ruptura dos Ísomer de Xileno e do Etilbenzeno.	36
7.5	Isotérmicas de componentes puros do p-xileno a três temperaturas diferentes.	37
7.6	Isotérmicas de componentes puros do etilbenzeno a três temperaturas diferentes.	38
7.7	Isotérmicas de componentes puros do m-xileno a três temperaturas diferentes.	38
7.8	Isotérmicas de componentes puros do o-xileno a três temperaturas diferentes.	39
7.9	Comparação das isotérmicas de componentes puros dos quatro compostos aromáticos a 125°C.	40
7.10	Comparação das isotérmicas de componentes puros dos quatro compostos aromáticos a 150°C.	40
7.11	Comparação das isotérmicas de componentes puros dos quatro compostos aromáticos a 175°C.	41
7.12	Influência da temperatura na selectividade.	41
7.13	Procedimento experimental para a determinação do equilíbrio de adsorção multicomponente.	42
7.14	Exemplo de uma análise cromatográfica de uma amostra colectada ao longo de uma experiência de breakthrough quaternária.	43

7.15	Deconvolução dos picos cromatográficos da figura 7.14.	43
7.16	Curva de breakthrough quaternária experimental para uma mistura equimolar de pX/mX/oX/EB à temperatura de 125 °C e à pressão total de mistura de 0.016 bar.	45
7.17	Curva de breakthrough quaternária experimental para uma mistura equimolar de pX/mX/oX/EB à temperatura de 125 °C e à pressão total de mistura de 0.037 bar.	45
7.18	Curva de breakthrough quaternária experimental para uma mistura equimolar de pX/mX/oX/EB à temperatura de 150 °C e à pressão total de mistura de 0.016 bar.	46
7.19	Curva de breakthrough quaternária experimental para uma mistura equimolar de pX/mX/oX/EB à temperatura de 150 °C e à pressão total de mistura de 0.037 bar.	46
7.20	Curva de breakthrough quaternária experimental para uma mistura equimolar de pX/mX/oX/EB à temperatura de 175 °C e à pressão total de mistura de 0.016 bar.	47
7.21	Curva de breakthrough quaternária experimental para uma mistura equimolar de pX/mX/oX/EB à temperatura de 175 °C e à pressão total de mistura de 0.037 bar.	47
7.22	Comparação das isotérmicas de adsorção multicomponente quaternárias a 125 °C.	48
7.23	Comparação das isotérmicas de adsorção multicomponente quaternárias a 150 °C.	49
7.24	Comparação das isotérmicas de adsorção multicomponente quaternárias a 175 °C.	49
7.25	Curva de breakthrough binária experimental para uma mistura equimolar de mX/EB à temperatura de 175 °C e à pressão total de mistura de 0.103 bar.	50
7.26	Curva de breakthrough binária experimental para uma mistura equimolar de oX/EB à temperatura de 175 °C e à pressão total de mistura de 0.103 bar.	51
7.27	Curva de breakthrough binária experimental para uma mistura equimolar de mX/oX à temperatura de 175 °C e à pressão total de mistura de 0.103 bar.	51
7.28	Curva de breakthrough binária experimental para uma mistura equimolar de pX/EB à temperatura de 175 °C e à pressão total de mistura de 0.103 bar.	52
7.29	Curva de breakthrough binária experimental para uma mistura equimolar de pX/mX à temperatura de 175 °C e à pressão total de mistura de 0.103 bar.	52
7.30	Curva de breakthrough binária experimental para uma mistura equimolar de pX/oX à temperatura de 175 °C e à pressão total de mistura de 0.103 bar.	53
8.1	Efeito do grau de enchimento nos poros. A azul estão representados os canais largos (0.75 × 0.75 nm) e a verde os canais estreitos (0.38 × 0.47 nm). A intersecção entre os dois corresponde às janelas nas quais os grupos substituintes dos anéis aromáticos podem penetrar.	55
8.2	Comparação do ajuste de vários modelos de isotérmicas de adsorção aos dados experimentais do equilíbrio de adsorção do pX.	57
8.3	Comparação do ajuste de vários modelos de isotérmicas de adsorção aos dados experimentais do equilíbrio de adsorção do mX.	58
8.4	Comparação do ajuste de vários modelos de isotérmicas de adsorção aos dados experimentais do equilíbrio de adsorção do oX.	58
8.5	Comparação do ajuste de vários modelos de isotérmicas de adsorção aos dados experimentais do equilíbrio de adsorção do EB.	59

8.6	Gráfico semi-log de p/q em função de q da equação virial para o pX e simulação dos mesmos com as isotérmicas DSL e Toth.	61
8.7	Gráfico semi-log de p/q em função de q da equação virial para o mX e simulação dos mesmos com as isotérmicas DSL e Toth.	61
8.8	Gráfico semi-log de p/q em função de q da equação virial para o oX e simulação dos mesmos com as isotérmicas DSL e Toth.	62
8.9	Gráfico semi-log de p/q em função de q da equação virial para o EB e simulação dos mesmos com as isotérmicas DSL e Toth.	62
8.10	Varição do calor isostérico de adsorção com a quantidade adsorvida para os isómeros de xileno e etilbenzeno. A representação mostrada na figura é obtida a partir do modelo DSL ajustado.	65
8.11	Varição do calor isostérico de adsorção com a quantidade adsorvida para os isómeros de xileno e etilbenzeno. A representação mostrada na figura é obtida a partir do modelo Sips ajustado.	65
8.12	Varição do calor isostérico de adsorção com a quantidade adsorvida para os isómeros de xileno e etilbenzeno. A representação mostrada na figura é obtida a partir do modelo Toth ajustado.	66
8.13	Varição do calor isostérico de adsorção com a quantidade adsorvida para os isómeros de xileno e etilbenzeno. A representação mostrada na figura é obtida a partir do modelo Unilan ajustado.	66
8.14	Ajuste das isotérmicas de adsorção experimentais dos isómeros de xileno e etilbenzeno a 125 °C com o modelo DSL.	67
8.15	Ajuste das isotérmicas de adsorção experimentais dos isómeros de xileno e etilbenzeno a 150 °C com o modelo DSL.	68
8.16	Ajuste das isotérmicas de adsorção experimentais dos isómeros de xileno e etilbenzeno a 175 °C com o modelo DSL.	68

Lista de Tabelas

1.1	Composições de equilíbrio e propriedades físicas dos isômeros de xileno e do etilbenzeno.	3
6.1	Diâmetros cinéticos dos compostos presentes no sistema.	26
7.1	Condições operatórias para experiências realizadas em leito fixo com componentes aromáticos puros (C_8H_{10}) e quantidades adsorvidas.	33
7.2	Condições operatórias para experiências realizadas em leito fixo com misturas quaternárias equimolares (C_8H_{10}) e quantidades adsorvidas.	44
7.3	Condições operatórias para experiências realizadas em leito fixo com misturas binárias equimolares (C_8H_{10}) e quantidades adsorvidas.	50
8.1	Parâmetros obtidos para os modelos de isotérmicas (Langmuir, Sips, Toth, Nitta, Unilan e DSL) para a adsorção dos isômeros de xileno e do etilbenzeno no MOF e, os desvios absolutos médios entre os modelos e os dados experimentais.	56
8.2	Entalpias de adsorção a diluição infinita e constantes de Henry para os isômeros de xileno e etilbenzeno no MOF a partir do modelo DSL.	60
8.3	Selectividades entre os isômeros do xileno e etilbenzeno, baseadas nas constantes de Henry a 125, 150 e 175 °C, obtidas pelo modelo DSL.	60
8.4	Desvios absolutos médios entre as previsões e os dados experimentais.	67

Lista de Abreviações

Simbologia

b = Constante de afinidade (bar^{-1})

b_0 = Factor de frequência da constante de afinidade (bar^{-1})

BTEX = Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos

d_k = Diâmetro cinético (nm)

DMT = Dimetil Tereftalato

DSL = Dual-site Langmuir

EB = Etilbenzeno

EPC = “Electronic pressure controller”

FID = “Flame ionization detector”

GCMC = Grande canónico Monte Carlo

h = Sinal simulado na deconvolução de picos cromatográficos (mV)

H = Altura máxima de um pico cromatográfico (mV)

MFC = “Mass flow controller”

MIL = “Materiaux Institut Lavoisier”

MOF = “Metal-organic framework”

mX = meta-xileno

n = Parâmetro da equação de Nitta

oX = o-xileno

P = Pressão parcial (bar)

PBT = Polibuteno de tereftalato

PET = Polietileno de tereftalato

PPT = Polipropileno de tereftalato

PTA = Ácido tereftálico purificado

pX = p-xileno

q = Quantidade de adsorbato adsorvida no adsorvente ($\text{g}/100\text{g}_{ads}$)

q_s = Capacidade de saturação do adsorvente ($\text{g}/100\text{g}_{ads}$)

R = Constante dos gases ideais ($\text{J}/\text{mol}/\text{K}$)

s = Parâmetro de heterogeneidade da equação de Sips

s_0 = Coeficiente que quantifica o grau de enviesamento de picos cromatográficos

s_1 = Coeficiente que quantifica o grau de enviesamento de picos cromatográficos

s_2 = Coeficiente que quantifica o grau de enviesamento de picos cromatográficos

SBU = “Secondary building unit”

SMB = “Simulated moving bed”

T = Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)

t = Tempo (min)

t_R = Tempo relativo à altura máxima de um pico cromatográfico (min)

UOP = “Universal oil productd”

$ZSM - 5$ = “Zeolite socony mobil-five”

Letras Gregas

α = Constante da equação da dependência do parâmetro de heterogeneidade de Sips e Toth

ΔH_0 = Entalpia de adsorção a diluição infinita (KJ/mol)

ΔH_{st} = Calor isostérico de adsorção (KJ/mol)

Δq = Desvio absoluto médio

ε_b = Porosidade do leito

θ = Fracção adsorvida ($\text{g}/100\text{g}_{ads}$)

Índices Inferiores

i = Componente ou contador

j = Componente ou contador

k = Componente ou contador

s = Saturação

Índices Superiores

C = Relativo aos canais largos do MOF

J = Relativo aos canais estreitos do MOF

Capítulo 1

Introdução

1.1 Motivação

Os isómeros xilenos são usados à escala industrial como solventes ou intermediários na produção de vários derivados. O isómero mais importante é o p-xileno, que depois de oxidado a ácido tereftálico é usado na produção de poliésteres. O uso de filmes e fibras de poliéster está a expandir-se rapidamente (Deckman et al., 2007).

As fontes usadas para a produção de xilenos (reformado catalítico, pirólise da gasolina e dismutação do tolueno) contêm uma mistura de isómeros de xileno e etilbenzeno. A separação destes é um problema clássico da indústria petroquímica uma vez que devido aos pontos de ebulição serem muito próximos a separação por destilação é impraticável e economicamente inviável (Minceva and Rodrigues, 2005b).

A adsorção selectiva tem-se apresentado como uma alternativa aos processos convencionais de separação, atendendo às exigências actuais de eficiência e baixos custos energéticos e ambientais. O maior interesse da indústria petroquímica está na separação e purificação dos isómeros do xileno, utilizando a adsorção seletiva sobre zeólitos.

Recentemente, surgiram novos materiais porosos análogos aos zeólitos, denominados por “metal organic frameworks” (MOFs). Ao contrário dos materiais porosos zeolíticos, os poros dos MOFs podem ser sistematicamente variados o que representa uma excelente característica para o desenvolvimento de novos materiais para adsorção selectiva (Bárcia et al., 2007b).

1.1.1 A Importância da Separação dos Isómeros de Xileno e do Etilbenzeno

A palavra xilenos refere-se ao grupo de três derivados do benzeno, que engloba o *orto*-, *meta*- e *para*-xileno, todos isómeros do dimetilbenzeno. Os xilenos encontram-se nos gases do coque, nos gases obtidos pela destilação seca da madeira (daí o seu nome: *xilon* significa madeira em grego) e no petróleo. Os xilenos são incolores, com um odor perfumado e agradável mas com propriedades tóxicas, podendo causar dores de cabeça, diminuir a coordenação muscular, tonturas e mudanças no sentido de equilíbrio. Em elevados

níveis podem causar irritação na derme, dificuldade na respiração, problemas nos pulmões, no fígado e nos rins, podendo mesmo provocar a morte em casos extremos. Os isómeros do xileno são usados em grande escala como solventes industriais ou como intermediários para muitos derivados (Deckman et al., 2007).

1.1.2 O *para*-, *meta*- e *orto*-xileno

O *para*- xileno

O *para*-xileno ou mais comumente *p*-xileno (pX) é um hidrocarboneto aromático, baseado num anel benzénico com dois substituintes de metilo. O “*p*” significa *para* e identifica a localização dos grupos metilo que no caso do pX se encontram nas posições 1 e 4 respectivamente. A sua designação segundo a IUPAC é 1,4-dimetilbenzeno. Dos três isómeros, o pX é o que tem maior mercado, devido principalmente à indústria moderna de poliésteres. O pX é usado principalmente para a produção de ácido tereftálico purificado (PTA) e ésteres de tereftalato, tais como o dimetil tereftalato (DMT), o qual é usado para conceber vários polímeros como o polietileno tereftalato (PET), polipropileno tereftalato (PPT) ou polibuteno tereftalato (PBT). Diferentes graus de PET são usados para numerosos e populares bens de consumo, tais como, filmes, fibras sintéticas e garrafas plásticas para bebidas. PPT e PBT podem ser usados para fazer produtos similares com diferentes propriedades (Deckman et al., 2007). O dímero do pX, di-*p*-xileno, quando polimerizado forma o *Parylene* (Beach, 1975) que é o nome comercial do poli(*para*-xileno). Na electrónica, a deposição química do vapor do *Parylene* a baixa pressão forma uma fina camada de revestimento adaptativo. O revestimento de *Parylene* tem uma elevada resistividade eléctrica e resiste à penetração da humidade. Um dos usos mais recentes do *Parylene* é em aplicações medicinais proporcionando uma barreira inerte contra a humidade, substâncias químicas, bio-fluidos e bio-gases. Tem também um alto nível de bio-compatibilidade que é necessária para implantes e outras aplicações a longo prazo. É usado como dieléctrico em alguns condensadores de alto desempenho para medições precisas. Tem também usos na preservação de arquivos de papel.

O *meta*- e *orto*-xileno

O *m*-xileno (mX) é um hidrocarboneto aromático, baseado num anel benzénico com dois substituintes de metilo nas posições 1 e 3 no anel aromático. A sua designação segundo a IUPAC é 1,3-dimetilbenzeno. A nível comercial, o interesse neste isómero deve-se ao seu uso na produção de ácido iso-ftálico ou ácido benzeno-1,3-dicarboxílico, que é um ácido dicarboxílico aromático de fórmula química $C_6H_4(COOH)_2$. É um isómero do ácido ftálico e ácido tereftálico e pode ser obtido pela oxidação do mX com o ácido crómico. O ácido iso-ftálico é usado como copolímero para alterar as propriedades do polietileno tereftalato (PET), tornando o PET mais adequado para o fabrico de garrafas de refrigerantes (Deckman et al., 2007).

No outro isómero, *o*-xileno (oX), a diferença reside nos dois substituintes de metilo estarem nas posições 1 e 2 no anel aromático. A sua designação segundo a IUPAC é 1,2-dimetilbenzeno. O oX é amplamente usado na produção de ácido ftálico, podendo ser este obtido por oxidação catalítica do oX com oxigénio. O ácido ftálico na sua forma anidra é usado vastamente na indústria para a produção de tinturas, insecticidas, plastificantes e farmacêuticos, tendo também uso na química analítica.

1.2 Processos para a Separação dos Isómeros de Xileno

A separação dos isómeros do xileno é um problema clássico na indústria petroquímica devido aos seus pontos de ebulição serem muito semelhantes. Os primeiros processos de separação foram baseados em extracção por solvente e por cristalização (Minceva and Rodrigues, 2003). As matérias-primas utilizadas para a produção de xileno (reformado catalítico, pirólise da gasolina, dismutação do tolueno) contêm uma mistura de isómeros de xileno e etilbenzeno (EB). As composições típicas de equilíbrio destes compostos na alimentação à unidade de separação são mostradas na tabela 1.1 (Minceva and Rodrigues, 2005b).

A destilação fraccionada é um método comum usado em diversas instalações industriais para separar substâncias químicas, utilizando a propriedade física do ponto de ebulição. Pode ser aplicada para a separação do oX e eventualmente do EB mas não para a separação do pX. No entanto, é muitas vezes difícil usar esta tecnologia tão convencional, como o é a destilação fraccionada, para separar o EB e os diferentes isómeros do xileno eficientemente e economicamente. Isto acontece porque os pontos de ebulição dos quatro aromáticos se situam numa gama muito estreita de 8 °C, de 136 °C a 144 °C (ver tabela 1.1).

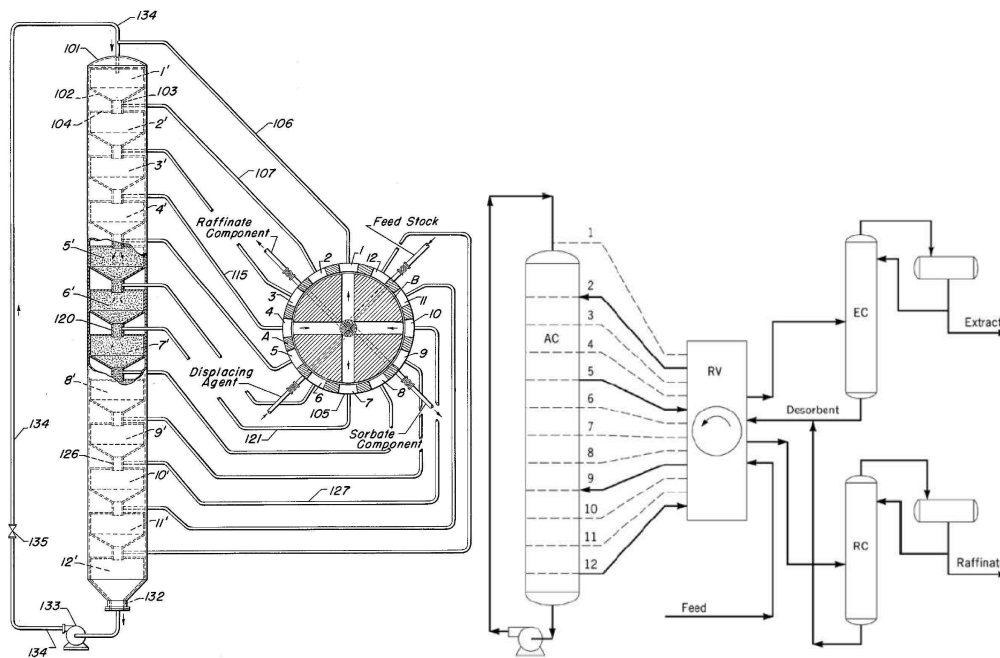
Tabela 1.1: Composições de equilíbrio e propriedades físicas dos isómeros de xileno e do etilbenzeno.

compostos C ₈	composição mássica %	ponto de ebulição (°C)	ponto de fusão (°C)
etilbenzeno	14.0	136	-95
<i>meta</i> -xileno	49.7	139	-48
<i>orto</i> -xileno	12.7	144	-25
<i>para</i> -xileno	23.6	138	13

Os pontos de ebulição do pX e mX têm apenas 1 °C de intervalo. Como resultado, seriam necessários grandes equipamentos, consumo energético significativo e/ou ciclos substanciais, de forma a obter separações de xilenos efectivas e satisfatórias. Não obstante, vários métodos e processos, outros que não a simples destilação fraccionada, foram desenvolvidos e testados para separar estes compostos aromáticos C₈ e alguns são praticados com sucesso à escala industrial. Exemplos incluem cristalização fraccionada, adsorção e combinações destas. A cristalização fraccionada num cristalizador tira partido das diferenças significativas entre os pontos de fusão e solubilidades dos compostos aromáticos C₈.

1.2.1 Leito Móvel Simulado (SMB)

A nível de adsorção, é utilizada a tecnologia SMB (Simulated Moving Bed chromatography), que surgiu em 1971, ano em que a UOP (Universal Oil Products) comercializou a primeira unidade Parex (Broughton and Gerhold, 1961), o SMB surgiu como uma tecnologia de separação contínua em contra-corrente de pX da mistura de aromáticos C₈. A recuperação típica de pX por etapa é de 95 % em SMB comparativamente a somente 60-65 % na cristalização (Otani et al., 1973). Este aumento na separação deve-se a um arranjo colunas/válvulas, que é utilizado para prolongar indefinidamente a fase estacionária. A figura 1.1 esquematiza o processo.



(a) Broughton and Gerhold (1961).

(b) Ruthven (1984b).

Figura 1.1: Diagrama esquemático do processo PAREX da UOP.

O processo é operado com um leito de adsorvente fixo em vez de móvel, sendo o processo em contracorrente simulado movendo a localização da alimentação, dessorvente e produtos na coluna por meio de uma válvula rotativa. A coluna está dividida em 12 segmentos, cada um com distribuidores de fluxos adequados para permitir a introdução da alimentação ou a remoção dos produtos.

Na posição indicada na figura 1.1(b), as linhas 2 (dessorvente), 5 (extracto), 9 (alimentação) e 12 (refinado) estão operacionais enquanto que todas as outras linhas (tracejado) estão fechadas. Quando a válvula rotativa é accionada para a próxima posição, o dessorvente passa a entrar no ponto 3, o extracto sai no ponto 6, a alimentação entra no ponto 10 e o refinado sai no ponto 1. As diferentes secções da coluna funcionam como leitos separados de modo que ao mover os pontos de entrada da alimentação e de saída dos produtos o sistema se torne equivalente a um sistema de leito móvel no qual o adsorvente se move em contracorrente em relação ao fluido.

Vários investigadores têm dedicado especial atenção à simulação e optimização do SMB (Azevedo and Rodrigues, 1999; Minceva and Rodrigues, 2002, 2003, 2005a, 2007).

Capítulo 2

Estado da Arte

2.1 A Adsorção

A capacidade de sólidos porosos adsorverem reversivelmente grandes quantidades de vapor foi reconhecido no século XVIII e as primeiras experiências foram realizadas por Scheele e Fontana (McBrain, 1932) mas a aplicação prática desta propriedade para projectos industriais de grande escala a nível de processos de separação e purificação é relativamente recente (Ruthven, 1984b).

O uso da adsorção como um meio de separar misturas em duas ou mais correntes, cada uma enriquecida com um composto de valor acrescentado, os quais se querem recuperar, deu os primeiros passos concretos na década de 50. Os primeiros exemplos neste campo deram-se nessa década com o processo Arosorb para a recuperação de hidrocarbonetos aromáticos (Davis et al., 1952) e com uma variedade de processos. Nos inícios da década de 60, foi usada a adsorção para separar parafinas lineares de isómeros ramificados e cíclicos. Durante a década de 70, deu-se um aumento significativo na variedade e escala destes processos. Na figura 2.1 pode observar-se um esquema de um processo de adsorção.

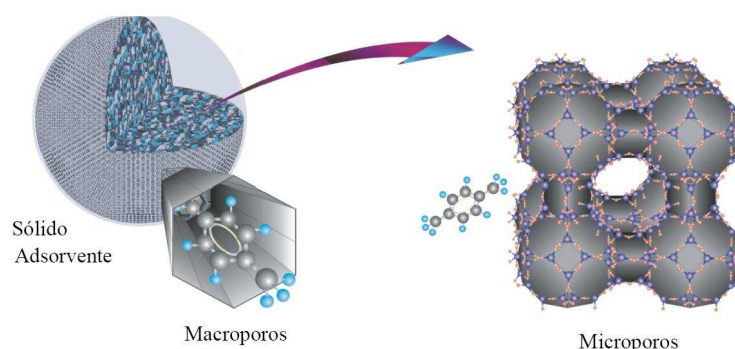


Figura 2.1: Representação esquemática do processo de adsorção.

O incentivo económico deu-se com a escalada dos custos energéticos, o que tornou a separação por destilação de compostos com pontos de ebulição próximos dispendiosa e não rentável. Para tais misturas

é geralmente possível encontrar um adsorvente, para o qual o factor de separação é muito maior que a volatilidade relativa, de modo que a separação por adsorção seja mais económica. No entanto, para desenvolver um processo adsorptivo, à escala industrial, é necessário ter disponível um adsorvente apropriado em quantidades elevadas e a custo reduzido. Isto estimulou a investigação fundamental em adsorção e levou ao desenvolvimento de novos adsorventes.

2.2 Zeólitos

Os zeólitos são aluminossilicatados cristalinos porosos da família dos sólidos microporosos, denominados por peneiros moleculares. O termo peneiro molecular refere-se à propriedade particular destes materiais, que consiste na capacidade de reter selectivamente moléculas por um processo de exclusão baseado no tamanho destas. Esta capacidade deve-se à sua estrutura porosa altamente regular de dimensões moleculares.

A estrutura de um zeólito consiste na organização tetraédrica de SiO_4 e AlO_4 , reunidos em diversos arranjos através de átomos de oxigénio partilhados, formando uma malha aberta contendo poros de dimensões moleculares nos quais podem penetrar moléculas.

Cada átomo de alumínio introduz uma carga negativa na estrutura, a qual deve ser equilibrada por um catião permutável. Os catiões permutáveis desempenham um papel importante na determinação das propriedades adsorptivas. A razão Si/Al nunca é inferior a 1 não existindo um limite superior, tendo sido já preparados análogos puros de sílica com a estrutura de zeólitos. As propriedades adsorptivas mostram uma transição sistemática de peneiros ricos em alumínio, os quais têm uma elevada afinidade com a água e outras moléculas polares. As sílicas microporosas como é o caso da silicalite, são essencialmente hidrofóbicas e adsorvem *n*-parafinas preferentemente à água (Ruthven, 1984b).

2.2.1 Separação em Zeólitos

A separação da fracção de C_8 , constituída pelo *m*-, *o*-, *p*-xileno e etilbenzeno, constitui um problema realmente desafiador da engenharia química. Foram desenvolvidos vários processos baseados na separação por cristalização (Othmer, 1965) e na extracção por solvente na presença de HF-BF_3 (Davis et al., 1971; Herrin and Martel, 1971). Como estas técnicas envolviam enormes custos energéticos, tornando-as não rentáveis, Broughton and Gerhold (1961) desenvolveram na UOP um processo de enorme sucesso, baseado na adsorção em zeólitos em fase líquida.

Mais tarde, foram lançadas duas patentes (Carrà et al., 1983; Santacesaria et al., 1982) reivindicando que a separação dos isómeros de xileno pode ser realizada vantajosamente em fase gasosa usando o zeólito Y permutado com potássio. A vantagem da separação em fase gasosa pode ser atribuída às taxas de transferência de massa que são muito maiores do que na fase líquida, ao passo que a capacidade de adsorção e a selectividade não são afectadas significativamente por esta transformação (Seko et al., 1980). Além disso, a porosidade externa do leito de adsorção está preenchida com vapor, o qual possui uma densidade mil

vezes inferior que os líquidos correspondentes. Como consequência, a separação é melhor do que em fase líquida e são necessárias menores quantidades de dessorvente (Santacesaria et al., 1985).

Zeólito Y

Santacesaria et al. (1985), estudaram a adsorção em fase gasosa do mX e pX, no zeólito Y (faujasite) (figura 2.2) permutado com potássio, e determinaram os parâmetros de equilíbrio de adsorção bem como o regime cinético.

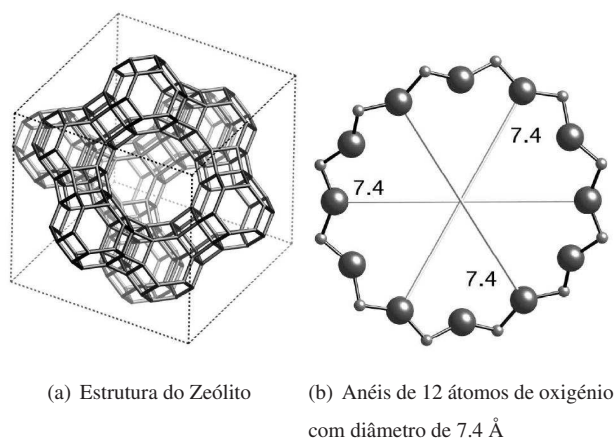


Figura 2.2: Representação esquemática da estrutura do zeólito Y e da abertura dos poros.

Estes autores concluíram, num trabalho posterior (Storti et al., 1985), que o dessorvente mais adequado à separação de misturas contendo pX, mX e EB é o isopropilbenzeno.

Foram também comparados os processos em fase líquida e gasosa, por Morbidelli et al. (1986), comparando dados obtidos por modelos matemáticos com dados experimentais, constatando estes que quando é usado um dessorvente apropriado e o mesmo adsorvente é usado em ambos casos, o processo em fase gasosa é muito mais eficiente, devido ao aumento da taxa de transferência de massa e à diminuição da dispersão axial.

Cerca de uma década mais tarde, Bellat et al. (1995), estudaram a adsorção selectiva em fase gasosa do pX e mX nos zeólitos: NaY, KY e BaY. O objectivo destes autores foi o de encontrar um catião de compensação e condições termodinâmicas adequadas para uma separação óptima dos isómeros de xileno, tendo estes dado uma particular atenção aos efeitos da pressão e da temperatura.

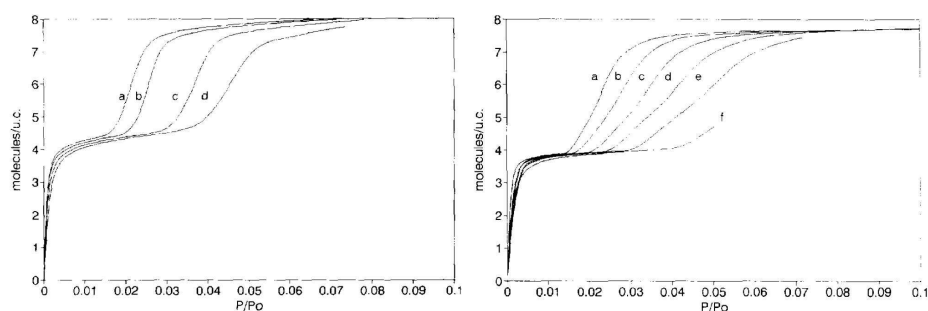
Na continuação deste trabalho, Bellat and Simonot-Grange (1995), modelizaram o equilíbrio de adsorção de pX e mX puros nos zeólitos NaY, KY e BaY, concluindo que as isotérmicas dos zeólitos NaY e KY são descritas com exactidão pela lei de Henry (pressões baixas) e pelo modelo de Langmuir (com o mX o modelo de Fowler (Fowler, 1935) também é válido mas o modelo de Langmuir não é tão preciso). As isotérmicas no zeólito BaY só são descritas com precisão com o modelo DR (Dubinin et al., 1947) (Dubinin-Radushkevich). Outro estudo particularmente interessante foi realizado por Cottier et al. (1997),

que estudaram a adsorção gasosa de pX e mX (BaY e NaY). Deste estudo concluíram que a selectividade do zeólito Y depende não só do catião permutável mas também da composição da mistura a separar. O resultado mais surpreendente obtido por estes autores foi que conseguem ser adsorvidos selectivamente pelo BaY apesar das curvas mono-componente do pX e mX serem sobreponíveis.

Silicalite

Outros materiais fortemente estudados são os zeólitos tipo-MFI. Gélin et al. (1995), mediram as isotérmicas de adsorção na gama entre os 50-80 °C usando uma técnica gravimétrica de quasi-equilíbrio (técnica que possibilita a obtenção de milhares de pontos para descrever uma isotérmica). Usaram como adsorventes duas amostras de silicalite (puro SiO₂): CBV1 e SIL. Obtiveram os resultados apresentados nas figuras 2.3(a) e 2.3(b).

Todas as curvas apresentam a forma característica observada por Olson and Kokotailo (1981), verifica-se um patamar intermédio para um loading de 4 moléculas/u.c. (célula unitária), exibindo uma rápida subida para um segundo patamar a 7.7 moléculas/u.c. (capacidade máxima desses dois materiais). De referir ainda que em MFI 8 moléculas/u.c.= 1.4 mmol/g= 14.86 g/100 g_{ads} (para os xilenos). Este efeito é devido ao arranjo especial do *p*-xileno no empacotamento.



(a) Amostra CBV1. 50 (a), 55 (b), 65 (c) e 70 °C (d). (b) Amostra SIL. 50 (a), 55 (b), 60 (c), 65 (d), 70 (e) e 75 °C (f).

Figura 2.3: Isotérmicas do *p*-xileno em silicalite.

Talu et al. (1989), verificaram claramente que o patamar intermédio atenua com o abaixamento da temperatura, sendo quase imperceptível a 20 e 30 °C.

Zeólito X

Outro material em foco na separação dos xilenos é o zeólito BaX. Mellot et al. (1995), estudaram a adsorção gasosa do *p*- e *m*-xileno em BaX, usando as técnicas de termogravimetria, calorimetria diferencial e por difracção de neutrões.

Segundo estes autores a forte afinidade do zeólito para com os xilenos pode ser atribuída ao catião Ba²⁺. A 150 °C o zeólito adsorve mais *m*-xileno do que *p*-xileno, sendo a diferença devido à interacção específica entre o MX e o adsorvente devido ao momento dipolar das moléculas de MX. Estes autores

concluíram que o facto do loading ser o mesmo para os dois isómeros até cerca de 2 moléculas/ α -cage se deve a que a entalpia de adsorção é da mesma magnitude na gama de 0-2 moléculas/ α -cage. Tournier et al. (2001), focaram o equilíbrio de adsorção dos xilenos e *p*-dietilbenzeno num zeólito BaX pré-hidratado por termogravimetria (isotérmicas mono-componente) e por um método cromatográfico (adsorção de misturas binárias e ternárias em fase líquida) para 130 e 175 °C (figuras 2.4(a) e 2.4(b)).

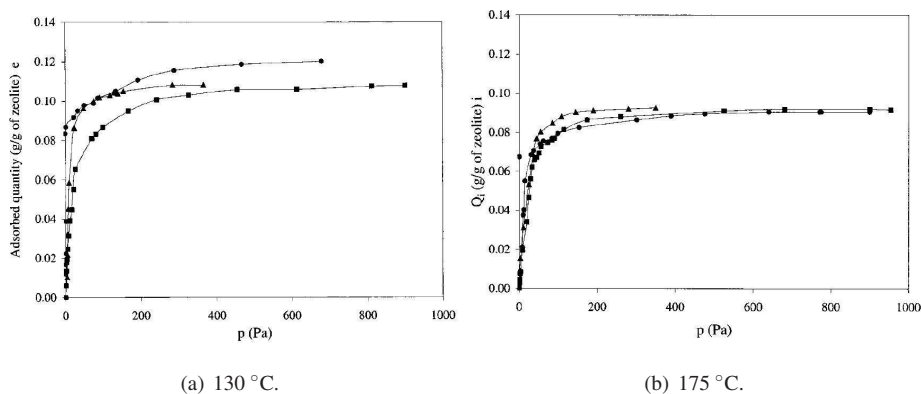


Figura 2.4: Isotérmicas de adsorção mono-componente no zeólito BaX (●, *p*-xileno; ■, *m*-xileno; ▲, *p*-dietilbenzeno).

A adsorção mono-componente mostra que não existem diferenças significativas entre os dois isómeros. A afinidade do adsorvente para com os isómeros é praticamente a mesma, sendo que as isotérmicas a 175 °C estão quase sobrepostas.

Zeólito ZSM-5

Um dos zeólitos com maior gama de aplicabilidade é o zeólito ZSM-5 (Argauer and Landolt, 1972) (Zeolite Socony Mobil-five). É um zeólito com elevado teor em sílica, com a razão Si/Al variando entre as centenas e os milhares.

A estrutura do zeólito forma uma rede de canais interconectados tridimensional (figura 2.5), que lhe proporcionam propriedades específicas, tornando-o um zeólito versátil e valioso na indústria petroquímica moderna.

O ZSM-5 é um zeólito de poros médios contendo dois tipos de canais, foi provado que este zeólito é um catalisador importante para diversos processos catalíticos (Scott, 1980; Chang, 1983, 1984; Kaeding et al., 1984; Chen et al., 1989). As suas principais aplicações encontram-se no processo MTG (methanol to gasoline), reforma da nafta, como aditivo no FCC (fluidized catalytic cracking) e no processamento do BTX (benzeno, tolueno e xileno).

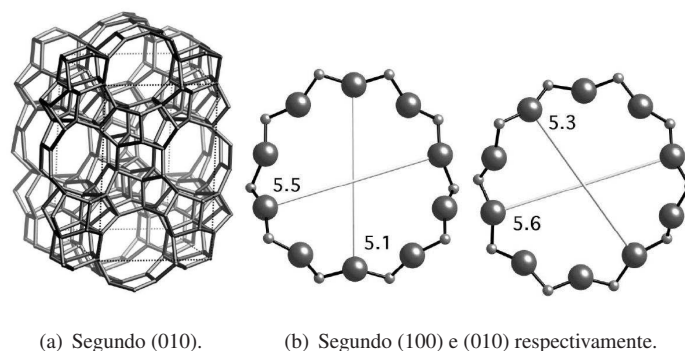


Figura 2.5: Estrutura do ZSM-5 e abertura dos poros.

Foi também provada a sua importância como adsorvente em numerosos processos (Dessau, 1980). Namba et al. (1997), estudaram a adsorção competitiva em fase líquida dos três isômeros com o zeólito ZSM-5 permutado com H^+ e Na^+ . A versão permutada com H^+ , HZSM-5, exibe uma elevada selectividade em relação ao PX (comumente chamada de *para*-selectividade), decrescendo esta com o aumento da temperatura. Quando permutado com Na^+ , NaZSM-5, a *para*-selectividade é melhorada, mas a quantidade total adsorvida dos três isômeros diminui em relação ao HZSM-5, devido a que o catião Na^+ reduz ligeiramente não só o volume dos poros como também a dimensão efectiva destes. A adsorção/difusão no zeólito ZSM-5 foi extensivamente estudada em fase gasosa e líquida (Ruthven, 1984a,b; Choudhary and Srinivasan, 1986; Karger and Ruthven, 1989; Choudhary et al., 1997; Rudzinski et al., 1997; Takaishi et al., 1998; Brandani et al., 2000; Ruthven, 2007). Neste material, Olson and Kokotailo (1981) obtiveram resultados interessantes.

Zeólitos Aluminofosfatos

Os zeólitos aluminofosfatos, tais como o $AlPO_4-5$ e $AlPO_4-11$ são também referidos como *orto*-selectivos (Barthomeuf and Demallmann, 1990; Chiang et al., 1991). Liu et al. (2004), mediram as isotérmicas de adsorção dos xilenos no zeólito $AlPO_4-5$ permutado com Co^{2+} , $CoAlPO_4-5$, por análise gravimétrica inteligente a $69^\circ C$. As isotérmicas do pX e mX permanecem acima da do oX em toda a gama de pressões investigada como se pode verificar pela figura 2.6.

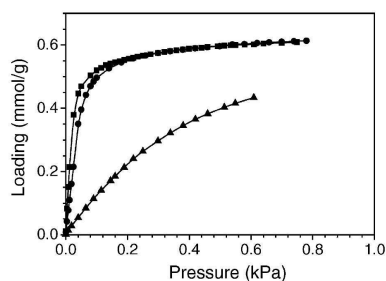


Figura 2.6: Comparação das isotérmicas de adsorção dos xilenos em $CoAlPO_4-5$ a $69^\circ C$. (■ *para*-xileno; ● *meta*-xileno; ▲ *orto*-xileno).

Apesar das diferenças na forma, tamanho e polaridade entre o *p*- e *m*-xileno, estes dois isómeros são adsorvidos de uma forma semelhante

Clinoptilolites

Recentemente, um grupo de investigadores (Hernández et al., 2005) estudou um dos zeólitos naturais mais abundantes, o clinoptilolite. Este zeólito é membro da família dos Heulandite, tendo uma razão Si/Al ≥ 4 . Estes investigadores estudaram a adsorção do benzeno, tolueno e *p*-xileno (BTX) num clinoptilolite na gama de temperaturas entre 125-225 °C, por cromatografia gasosa inversa. Na figura 2.7 podem observar-se as isotérmicas de adsorção do *p*-xileno em três amostras de clinoptilolites.

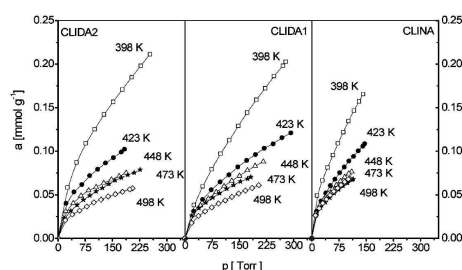


Figura 2.7: Isotérmicas de adsorção do *p*-xileno nos zeólitos CLINA e CLIDA. (CLINA) clinoptilolite natural; (CLIDA) clinoptilolite desaluminado.

Pode concluir-se da figura 2.7 que o loading, mesmo a pressões parciais elevadas, é baixo comparativamente com o dos zeólitos abordados, havendo pouca diferença entre o CLIDA1 e CLIDA2, os quais diferem apenas no volume microporoso (dez vezes maior para o CLIDA2).

2.3 Membranas

Os processos de separação por membranas são uma família de processos de separação que se baseiam no uso de membranas artificiais. Ao longo dos últimos 30 anos, as membranas começaram a ser utilizadas em vários processos industriais como agentes de separação de componentes. A sua aplicabilidade tem-se alargado com o tempo e actualmente os processos de separação por membranas são utilizados em áreas tão diversas como a separação de gases, a dessalinização da água do mar ou a hemodiálise. As tecnologias de separação por membranas beneficiaram o desenvolvimento de novos tipos de membranas mais selectivas e mais permeáveis e tornaram-se mais competitivas. Em muitas áreas de actividade, estas tecnologias têm custos de capital e de funcionamento inferiores aos dos processos de separação clássicos.

O conceito de processo de separação por membrana é simples. Como primeira aproximação, a separação por membrana pode ser considerada como uma questão de tamanho molecular. As moléculas pequenas passam com maior facilidade, através dos pequenos poros da membrana, ficando as moléculas maiores retidas. Algumas moléculas maiores também passam pela membrana, de modo que a separação não é perfeita (Foust et al., 1982). Um processo de separação por membranas é eficiente se a velocidade de

permeado e a selectividade da membrana forem elevadas. A velocidade de permeado é igual ao volume de líquido que atravessa a membrana por unidade de área e por unidade de tempo.

Membranas Zeolíticas

As membranas zeolíticas são uma classe relativamente recente de membranas, com distintos tamanhos de poros e permeabilidades. Nos últimos anos, vários grupos de investigação têm sintetizado membranas zeolíticas com propriedades para a separação gasosa interessantes.

Estas membranas pelas suas características intrínsecas oferecem um futuro prometededor na separação de misturas gasosas. As membranas zeolíticas são sintetizadas por um método de crescimento de cristais zeolíticos “in situ” num suporte mesoporoso cerâmico. Também foram reportadas sínteses hidrotermais de filmes depositados em diferentes tipos de suporte (cerâmico, teflon, vidro vycor).

As membranas zeolíticas incluem, ordenadas por ordem decrescente do tamanho dos poros, tipo-Y (Geus et al., 1993), tipo-MFI (Yan et al., 1995), tipo-A (Bai et al., 1995) e tipo-P (Vroon et al., 1996). A maior parte dos trabalhos publicados são dedicados a membranas de tipo-MFI (Mastufuji et al., 2000; Xomeritakis et al., 2001; Yuan et al., 2004; Noack et al., 2005; Tarditi et al., 2006; Gu et al., 2006).

Membranas Poliméricas e Cerâmicas

As membranas poliméricas (orgânicas), também chamadas membranas de segunda geração, são produzidas a partir de polímeros sintéticos. Vários investigadores têm dedicado o seu tempo a estudá-las na separação dos isómeros de xileno. Chen et al. (2000) estudaram a separação dos isómeros do xileno por pervaporação numa membrana de PVA (álcool de polivinilo) preenchida com β -CD (β -ciclodextrina), Kusumocahyo et al. (2004), também investigaram a pervaporação dos isómeros de xileno mas através de membranas ácidas poliacrílicas contendo ciclodextrinas e Lue and Liaw (2006) dedicaram-se ao estudo da separação dos isómeros usando membranas compósitas de poliuretano-zeólito (ZSM). Estes últimos obtiveram resultados que superam outros materiais em termos de permeabilidade e selectividade. A principal desvantagem é a necessidade de uma grande área de membrana polimérica, devido ao reduzido fluxo de gases que passam através da membrana, tornando o método dispendioso.

Além das membranas poliméricas, também têm sido alvo de estudo as membranas cerâmicas (Takaba and Way, 2003) (inorgânicas), estas surgiram em 1980 na França e nos Estados Unidos, sendo também denominadas por membranas de terceira geração. Embora estas membranas possuam custo bem mais elevado do que as membranas orgânicas, são de grande utilidade, pois possuem grande resistência mecânica, suportando altas pressões (20 bar) e temperaturas superiores a 400 °C. Os materiais cerâmicos despertaram grande interesse pelo facto de permitirem a formação de estruturas microporosas bem variadas, caracterizadas por elevadas resistências térmica e química, embora confirmam às membranas desvantagens como pouca flexibilidade na configuração e custo elevado.

2.4 Simulação Molecular

A necessidade de obter uma detalhada visão sobre o comportamento dos sistemas zeólito/adsorbato à escala molecular, instou vários grupos a realizar estudos de simulação molecular, usando técnicas moleculares dinâmicas (Schrimpf et al., 1995), e simulações Monte Carlo canónico (Pellenq et al., 1996) ou grande canónico (Kitagawa et al., 1996). A técnica de simulação de Monte Carlo grande canónico (GCMC) adapta-se bem a estudos de adsorção, sendo as isotérmicas de adsorção obtidas directamente da simulação. Como primeiro passo para o estudo das misturas, é possível usar a teoria das soluções adsorvidas (Myers and Prausnitz, 1965) ou modelos estatísticos (Ruthven and Goddard, 1986) para prever as isotérmicas de co-adsorção a partir das isotérmicas monocomponente.

Recentemente vários investigadores têm dedicado a sua atenção à simulação molecular da adsorção dos isómeros de xileno em diversos materiais, sendo a maior parte dos estudos direccionados para os zeólitos tipo-Y, uma vez que entre todas as estruturas zeolíticas naturais e sintéticas inventariadas (Meiers and Olson, 1978) o zeólito tipo-Y é dos mais importantes a nível industrial. Foram publicados vários artigos relativos a esse material (Pellenq et al., 1996; Lachet et al., 1999, 2001) e mais recentemente, Lucena et al. (2005), fizeram a simulação molecular da adsorção dos xilenos em $\text{AlPO}_4\text{-5}$ e $\text{AlPO}_4\text{-11}$.

2.5 Metal-Organic Frameworks: MOFs

Ao longo das últimas décadas, têm sido descritos um número interminável de sólidos que contêm iões metálicos ligados por espécies moleculares. Esta compilação de compostos tem vindo a ser denominada variadamente por “metal-organic frameworks”, polímeros de coordenação, materiais orgânico-inorgânico híbridos e análogos orgânicos dos zeólitos, com inevitável sobreposição (Li et al., 1998; Aoyama, 1998; Moulton and Zawarotko, 2002; Hagrman et al., 1999). Cada termo transporta consigo a sua própria conotação de acordo com o composto que envolve, e algumas tentativas foram feitas na literatura de forma a elucidar as suas definições (Férey, 2001; Janiak, 2003). Algumas distinções podem ser feitas baseadas na composição; sólidos construídos a partir de grandes aglomerados inorgânicos conectados com pequenos ligantes, são frequentemente distinguidos dos compostos com catiões metálicos isolados ligados por orgânicos concebidos elaboradamente.

Para um sólido ser rotulado de “metal-organic framework”, deve exibir os termos inerentes implicados por esse termo: fortes ligações conferindo robustez, unidades ligantes disponíveis para modificação por síntese orgânica, e uma estrutura geometricamente bem definida. Esta última propriedade implica posteriormente que esses sólidos sejam altamente cristalinos, o qual é um importante critério para estabelecer com precisão a relação estrutura-propriedades. Um resultado estimulante desta colecção de estruturas cristalinas em constante incremento é a oportunidade de decompor a desconcertante complexidade que frequentemente possuem e de procurar por tendências em matéria de conectividade (Wells, 1977; O’Keeffe et al., 2000; Robson, 2000).

Similarmente à síntese de copolímeros orgânicos, os blocos de construção de um MOF são cuidadosamente escolhidos de forma a que as propriedades sejam retidas e exibidas pelo material produzido. Atendendo a que a natureza e a concentração de monómeros num polímero orgânico determina a sua processabilidade, características físicas e ópticas, é a conectividade da rede de unidades de construção que determina enormemente as propriedades dos MOFs. Consequentemente, a síntese de MOFs não requer somente a selecção e/ou preparação dos desejados módulos, mas também alguma previsão de como eles vão estar juntos no sólido final. De forma a facilitar o processo de previsão da estrutura, foi adoptado da análise de estrutura dos zeólitos, o conceito de unidades de construção secundárias (secondary building units-SBUs) como entidades estruturais (Meiers and Olson, 1978). Estas são figuras geométricas simples representando os aglomerados inorgânicos que estão ligados conjuntamente pelo componente orgânico (tipicamente linear) para formar o esqueleto. Podem ser observados na figura 2.8¹ alguns exemplos de SBU's que são comumente encontradas em MOFs. O sucesso de uma SBU no “design” da estrutura baseia-se no direccionamento e rigidez das ligações, as quais se devem manter fiáveis durante o processo de “montagem”.

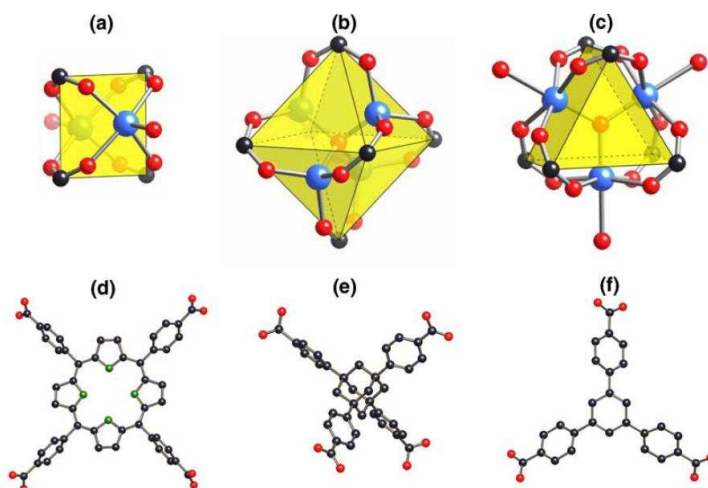


Figura 2.8: Representação de SBUs inorgânicas que ocorrem comumente em metais carboxilatos incluindo (a) a “paddlewheel” quadrada, com dois sites terminais ligantes, (b) o aglomerado octaédrico de acetato de zinco básico e (c) trímico trigonal prismático, com três sites terminais ligantes. Exemplos de SBUs orgânicas incluem as bases conjugadas do (d) quadrado “tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin”, (e) “tetrahedral adamantane-1,3,5,7-tetracarboxylic acid”, e (f) “trigonal 1,3,5-tris(4-carboxyphenyl)benzene”. Os metais estão representados pelas esferas azuis, os carbonos pelas esferas pretas, o oxigénio pelas esferas encarnadas e o azoto pelas esferas verdes.

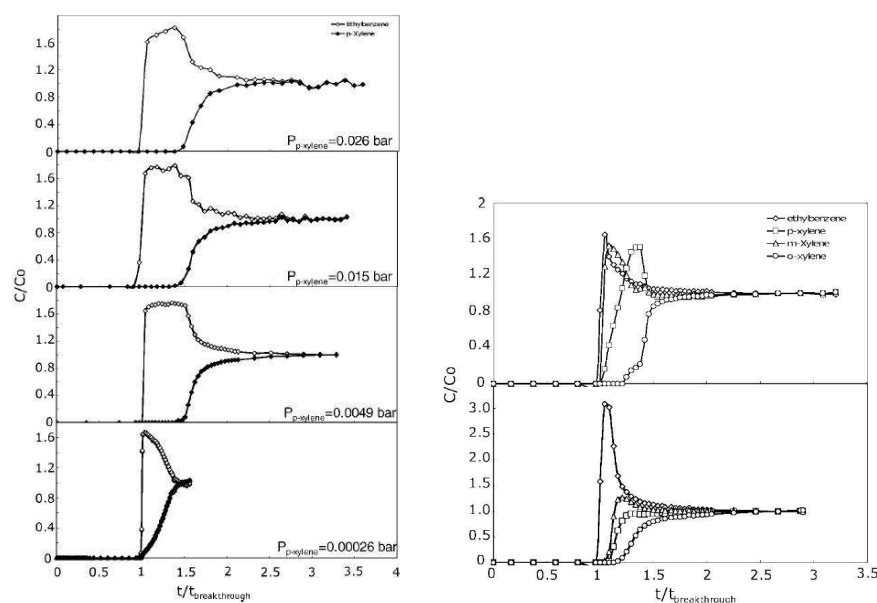
Os MOFs têm suscitado o interesse da comunidade científica devido às suas potencialidades para o armazenamento de gás, separação, e catálise heterogénea. Ao contrário dos materiais porosos zeolíticos, cujos poros estão delimitados por esqueletos óxidos tetraédricos e, portanto, difíceis de serem ajustados, os poros dos MOFs podem ser sistematicamente variados pela escolha criteriosa dos metais constituintes das

¹Imagem retirada de (Rowseell and Yaghi, 2004)

SBU e/ou colmatando ligantes orgânicos. Esta excelente característica é significativamente importante para o desenvolvimento de novos materiais funcionais para a separação de gases, os quais se baseiam na adsorção selectiva, principalmente pelos efeitos da exclusão de tamanhos, os quais são caracterizados por moléculas mais pequenas poderem atravessar os canais microporosos enquanto que as moléculas maiores são bloqueadas.

2.5.1 Separação em MOFs

O carácter essencialmente orgânico da superfície interna dos MOFs oferece um potencial sem precedentes para o aumento e melhoramento da afinidade dos compostos aromáticos. Por exemplo, o para-xileno é selectivamente incluído dentro do 2,6-naftaleno dicarboxilato de zinco durante a sua síntese (Devi et al., 2004). Foram também observadas afinidades diferentes para o *p*- e *m*-xileno num MOF de tereftalato de zinco (Huang et al., 2003). O uso de MOFs para a desafiadora e difícil tarefa de separar os isómeros de xileno é muito reduzido, encontrando-se somente na literatura estudos relativos ao grupo de Alaerts et al. (2007), os quais efectuaram estudos em fase líquida (Alaerts et al., 2007), obtendo resultados bastante promissores. Estes conseguiram a primeira utilização bem sucedida de MOFs como adsorvente selectivo para a separação de *p*-xileno/*m*-xileno e *p*-xileno/etilbenzeno. Utilizaram três MOFs distintos, tendo obtido os melhores resultados com o MOF denominado por MIL-47² (tereftalato de vanádio (IV) microporoso). Recentemente, este grupo de investigação realizou um estudo em fase gasosa com o mesmo MOF (Finsy et al., 2008), não conseguindo obter resultados tão bons como os da fase líquida. Estes concluíram que a selectividade aumenta com o grau de enchimento dos poros, ou seja, com o aumento do número de moléculas presentes nos poros, a forma como estas se ordenam dentro destes torna-se importantes (ver figura 2.9). Como resultado, a selectividade está fortemente dependente da pressão e temperatura.



(a) Efeito da pressão parcial na separação de misturas binárias de EB/pX a 110 °C .

(b) Curvas de breakthrough quaternárias a 70 °C, base, e a 110 °C, topo.

Figura 2.9: Curvas de breakthrough multicomponente.

²Material sintetizado no Institut Lavoisier, MIL = Matériaux Institut Lavoisier

Capítulo 3

Equilíbrio de Adsorção de Componentes Puros

A informação relativa ao equilíbrio de adsorção é a informação mais importante na compreensão de um processo adsorptivo. Independentemente da quantidade de componentes presentes num determinado sistema, o equilíbrio de adsorção dos componentes puros é o ingrediente essencial para o conhecimento de como esses componentes se acomodam no interior do sólido adsorvente. Esta informação pode ser usada no estudo cinético de adsorção de componentes puros, no equilíbrio de adsorção de sistemas multicomponente, e posteriormente, na cinética de adsorção de sistemas multicomponente (Duong, 1998).

3.1 Isotérmicas Derivadas da Equação de Gibbs

3.1.1 Equação de Langmuir

Teoria Básica

Langmuir (1918) foi a primeira pessoa a propôr uma teoria coerente sobre a adsorção em superfícies planas baseado num ponto de vista cinético, isto é, existe um processo contínuo de “bombardeamento” de moléculas para a superfície e uma correspondente evaporação (dessorção) destas de forma a manter uma taxa de acumulação nula à superfície no equilíbrio.

Os pressupostos da teoria de Langmuir são os seguintes:

1. A superfície é homogénea, sendo a energia constante em todos os sites
2. A adsorção na superfície é localizada, isto é, os átomos ou moléculas adsorvidas são adsorvidas em sites localizados e definidos
3. Cada site só pode acomodar uma única molécula ou átomo, o qual não deve interferir com as moléculas ou átomos vizinhos

A teoria de Langmuir é baseada num princípio cinético, isto é, a taxa de adsorção é igual à taxa de dessorção à superfície. A equação 3.1 representa a famosa equação de Langmuir. A equação apresentada está escrita em termos da quantidade adsorvida.

$$q = q_s \frac{bP}{1 + bP} \quad (3.1)$$

onde

$$b = b_0 \exp\left(\frac{\Delta H_0}{RT}\right) \quad (3.2)$$

A letra q simboliza a quantidade adsorvida ($g/100g_{ads}$), q_s simboliza a quantidade máxima adsorvida correspondente à saturação da monocamada, b representa a constante de afinidade e é dependente da temperatura e P representa a pressão parcial do adsorbato.¹

Outra forma de apresentar a equação de Langmuir é em termos da fracção adsorvida (θ).

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP} \quad (3.3)$$

A isotérmica de Langmuir nem sempre é verificada, devido principalmente ao pressuposto que o calor de adsorção é igual para todos os sítios activos da superfície. Normalmente, o calor de adsorção diminui à medida que a superfície satura, o que significa que a superfície não é homogénea e que os sítios de adsorção mais activos são preenchidos prioritariamente.

Os parâmetros da equação de Langmuir podem ser obtidos através da equação 3.4.

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_s b P} + \frac{1}{q_s} \quad (3.4)$$

Derivações a Partir do Modelo Ideal de Langmuir

Dual-Site Langmuir (DSL)

Em muitos sistemas, o modelo ideal de Langmuir devolve uma apropriada resposta acerca do comportamento do sistema a baixas pressões, mas falha na região da saturação, onde os efeitos da interacção molecular se tornam pronunciados. Podem ocorrer desvios devido, quer à heterogeneidade dos sítios activos, quer à interacção entre as moléculas adsorvidas.

Um dos desvios imputado à heterogeneidade energética é o do modelo Dual-Site Langmuir (DSL), equação 3.5, a qual distingue duas categorias de sítios activos no sólido, seguindo cada sítio activo um comportamento “langmuiriano”.

$$q = q_s^C \frac{b^C P}{1 + b^C P} + q_s^J \frac{b^J P}{1 + b^J P} \quad (3.5)$$

¹Nos modelos apresentados nas secções 3.1.1, 3.1.2, 3.2.1, 3.2.2 e 3.2.3, as constantes b e q_s têm o mesmo significado físico do apresentado nesta secção

Onde b^C e b^J são as constantes de afinidade de cada sítio activo e q_s^C e q_s^J são as capacidades máximas de adsorção de monocamada de cada tipo de sítios activos, a sigla C é relativo aos canais grandes do MOF onde todas as moléculas conseguem penetrar, enquanto que a sigla J é relativa às janelas que se abrem nas intersecções dos canais grandes com os canais mais pequenos, nos quais os isómeros não conseguem entrar (penetrando somente os substituintes de metilo).

3.1.2 Equação de Nitta

Nitta et al. (1984) formulou uma teoria que considera a formação de uma única camada de adsorção com a possibilidade de adsorver em mais do que um sítio activo. É uma extensão da equação de Langmuir e é baseada na termodinâmica estatística.

A equação de Nitta, equação 3.6, introduz um parâmetro adicional em relação ao modelo de Langmuir, esse parâmetro, n , é relativo à distribuição das moléculas adsorvidas sobre os sítios activos. Para sistemas onde a interacção adsorbato-adsorbato é fraca, a equação de Nitta toma a seguinte forma:

$$nbP = \frac{\theta}{(1 - \theta)^n} \quad (3.6)$$

A equação 3.6 reduz-se à equação de Langmuir quando $n = 1$. Para sistemas em que exista uma forte interacção entre as moléculas adsorvidas, o modelo de Nitta incorpora um quarto parâmetro. Esta equação produz bons resultados quando aplicada na adsorção de hidrocarbonetos e dióxido de carbono em carvão activado e zeólitos.

3.2 Equações Empíricas

3.2.1 Equação de Sips

De forma a resolver o problema do contínuo incremento da quantidade adsorvida com o aumento da pressão na equação de Freundlich, Sips (1948) propôs uma equação similar à equação de Freundlich mas com um limite finito a pressões elevadas.

$$q = q_s \frac{(bP)^{1/s}}{1 + (bP)^{1/s}} \quad (3.7)$$

A equação 3.7 assemelha-se na forma à equação de Langmuir. A diferença entre estas reside no parâmetro adicional s . Quando este parâmetro é igual a um, recupera-se a equação de Langmuir. O parâmetro s caracteriza a heterogeneidade do sistema, este é geralmente maior do que a unidade e quanto maior for, mais heterogéneo é o sistema. Apesar de possuir um limite finito a pressões elevadas, esta equação tem como limitação não ser válida na zona de baixas pressões (zona de Henry).

3.2.2 Equação de Toth

Uma das equações empíricas mais usadas é a de Toth, dado que apresenta um limite finito a altas pressões e é válida a pressões baixas. Este modelo assenta nos seguintes pressupostos:

1. Formação de uma única camada de adsorção
2. Considera a heterogeneidade da superfície do adsorvente
3. Admite interacção entre as moléculas adsorvidas

A equação de Toth adopta a seguinte forma:

$$q = q_s \frac{bP}{[1 + (bP)^t]^{1/t}} \quad (3.8)$$

O parâmetro t é normalmente inferior à unidade e traduz a heterogeneidade do sistema e quanto mais se desvia da unidade, mais heterogéneo é o sistema. Quando $t = 1$, a equação de Toth reduz-se à equação de Langmuir.

A equação de Toth é bastante usada para o ajuste de dados de adsorção de hidrocarbonetos, óxidos de carbono e álcoois sobre carvão activado e zeólitos.

3.2.3 Equação de Unilan

Como já foi referido na secção 3.1.1, a equação de Langmuir não descreve sempre os dados experimentais, devendo-se esse facto à complexidade dos sólidos, os quais não são tão homogéneos como é assumido. De forma a contabilizar a heterogeneidade da superfície, é introduzida uma distribuição energética. É assumido que a distribuição da energia é uniforme (o termo Unilan provém de “uniform distribution and Langmuir local isotherm”).

A equação de Unilan é a seguinte:

$$q = \frac{q_s}{2u} \ln \left(\frac{1 + \bar{b}P \exp(u)}{1 + \bar{b}P \exp(-u)} \right) \quad (3.9)$$

onde

$$\bar{b} = b_0 \exp \left(\frac{\bar{E}}{RT} \right) \quad (3.10)$$

e

$$\bar{E} = \frac{E_{max} + E_{min}}{2} \quad e \quad u = \frac{E_{max} - E_{min}}{2RT} \quad (3.11)$$

O parâmetro u caracteriza a heterogeneidade da superfície, quanto maior for esse parâmetro, maior é a heterogeneidade do sistema. Se $u = 0$, a equação de Unilan reduz-se à equação de Langmuir e nesse limite a gama de distribuição de energia é zero. Ao contrário da maioria dos modelos empíricos, esta equação apresenta um correcto comportamento, tanto a elevadas como a baixas pressões.

3.3 Calor Isotérico de Adsorção

Uma das grandezas básicas em estudos de adsorção é o calor isotérico de adsorção, o qual é a razão entre a alteração infinitesimal da entalpia no adsorbato e a alteração infinitesimal na quantidade adsorvida. A informação relativa ao calor libertado é importante em estudos cinéticos, uma vez que quando é libertado calor na adsorção, a energia libertada é parcialmente absorvida pelo sólido adsorvente e parcialmente dissipada para o circundante. A porção absorvida pelo sólido aumenta a temperatura da partícula sendo este aumento na temperatura que diminui a cinética de adsorção uma vez que esta é controlada pela taxa de arrefecimento da partícula no decurso da adsorção. Assim, o conhecimento do calor isotérico de adsorção é essencial no estudo de cinéticas de adsorção.

O calor isotérico pode ou não variar com a quantidade adsorvida e é calculado pela seguinte equação termodinâmica de van't Hoff:

$$\frac{\Delta H_{st}}{RT^2} = - \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_q \quad (3.12)$$

Capítulo 4

Equilíbrio de Adsorção

Multicomponente

Quando dois ou mais adsorbatos existem num sistema com a possibilidade de ocupar a mesma superfície do adsorvente, a adsorção apresenta-se como multicomponente, tornando as isotérmicas mais complexas. Neste caso, as interações que ocorrem entre as diferentes espécies de adsorbato existentes são de fundamental importância. Devido à dificuldade de se obter dados experimentais, mesmo para sistemas multicomponente mais simples, as informações necessárias sobre o equilíbrio multicomponente são na grande maioria dos casos, conseguidos a partir de isotérmicas monocomponentes.

4.1 Extensão das Isotérmicas de Adsorção de Componentes Puros para Sistemas Multicomponente

Para estender a análise a dois ou mais componentes são apresentados de seguida alguns modelos.

Equação Multicomponente de Langmuir

Apresenta-se aqui a extensão da Equação de Langmuir para sistemas que contenham N espécies. Os pressupostos desta extensão são os mesmos da equação monocomponente.

A equação 4.1 é apresentada explicitamente em ordem à quantidade adsorvida.

$$q = q_s \frac{b_i P_i}{1 + \sum_{j=1}^N b_j P_j} \quad (4.1)$$

Esta equação é conhecida na literatura como a equação de Langmuir extendida e devolve a quantidade adsorvida pela espécie “i” no sistema multicomponente. A equação multicomponente de Langmuir só é termodinamicamente consistente se as capacidades de saturação forem iguais para todas as espécies.

Equação Multicomponente DSL

Tal como o modelo de Langmuir, o modelo Dual-Site Langmuir pode também ser extendido directamente a partir do modelo monocomponente.

$$q = q_{s_i}^C \frac{b_i^C P_i}{1 + \sum_{j=1}^N b_j^C P_j} + q_{s_i}^J \frac{b_i^J P_i}{1 + \sum_{j=1}^N b_j^J P_j} \quad (4.2)$$

Esta equação incute um carácter heterogéneo energeticamente, distinguindo duas categorias de sítios activos no sólido, seguindo cada sítio activo um comportamento “langmuiriano”.

Equação Multicomponente de Sips

A conclusão tirada da equação de Langmuir não se pode aplicar directamente a outros modelos de isotérmicas. Por exemplo, não se pode fazer uma extensão directa da equação monocomponente de Sips para sistemas multicomponente.

A forma correcta de prever um sistema multicomponente com a equação de Sips é usando a seguinte equação:

$$q_i = q_s \frac{b_i P_i (\sum_{k=1}^N b_k P_k)^{1/s-1}}{1 + (\sum_{k=1}^N b_k P_k)^{1/s}} \quad (4.3)$$

Equação Multicomponente de Nitta

Como já se mostrou na secção 3.1.2, o modelo de Nitta admite que uma molécula possa ocupar mais do que um único sítio activo. Para sistemas multicomponente, Nitta et al. sugeriram a seguinte equação que descreve o equilíbrio de adsorção do componente “i” no sistema.

$$n_i b_i P_i = \frac{\theta_i}{\left(\sum_{j=1}^N \theta_j\right)^{n_i}} \quad (4.4)$$

Capítulo 5

Cromatografia Frontal

A cromatografia frontal é um tipo de cromatografia na qual a amostra é introduzida continuamente na coluna. Os componentes da amostra migram através da coluna a diferentes velocidades e eventualmente irrompem em várias frentes. Somente o composto menos retido sai da coluna puro, podendo ser por isso isolado, todos os outros componentes saem da coluna como regiões mistas. O cromatograma resultante de uma experiência de cromatografia frontal denomina-se como curva de breakthrough, curva de ruptura ou “frontalgrama”.

A forma exacta de uma curva de breakthrough é determinada principalmente pela subjacente forma funcional da isotérmica de equilíbrio, mas factores secundários, tais como a difusão e cinéticas de transferência de massa também têm influência. A capacidade da coluna é um parâmetro fulcral na cromatografia frontal uma vez que determina quando a coluna está saturada com o adsorbato, deixando por isso de conseguir adsorver mais moléculas. A partir desse instante a mistura flui pela coluna com a composição inicial.

5.1 Adsorção em Leito Fixo

A adsorção em leito fixo é frequentemente usada para a purificação de gases e para a separação “bulk”. Considerando uma corrente fluida contendo um componente adsorvível que passa através de um leito fixo de adsorvente, e atendendo aos seguintes pressupostos:

1. Resistência à transferência de massa interna e externa reduzida
2. Fluxo Pistão
3. Inicialmente o adsorvente está livre de adsorbato
4. A isotérmica de adsorção inicia-se na origem

Atinge-se então instantaneamente o equilíbrio de adsorção entre o fluido e o adsorvente, resultando numa onda de choque ou mais comumente chamado, frente estequiométrica (figura 5.1).

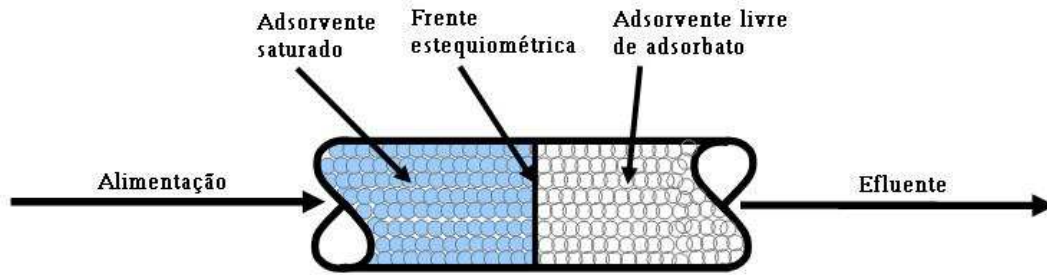


Figura 5.1: Exemplo de uma frente estequiométrica para a adsorção em leito fixo ideal.

A montante da frente de choque o adsorvente está saturado com o adsorbato e a concentração de soluto no fluido corresponde à concentração de entrada na coluna (concentração da alimentação). Na região a montante, o adsorvente está “esgotado” ou saturado, enquanto que a jusante da frente estequiométrica e à saída da coluna, a concentração do soluto na fase fluida ainda é nula, continuando o adsorvente livre de adsorbato.

Após um certo tempo, denominado por tempo estequiométrico, a frente estequiométrica atinge o topo do leito, aumentando a concentração do fluido à saída da coluna até ao valor da concentração de entrada.

Um factor importante na adsorção em leito fixo é o tamanho e forma das partículas do adsorvente. Essas partículas quando empacotadas, formam um leito com uma porosidade interparticular média denominada por ε_b , sendo definida pela equação 5.1.

$$\varepsilon_b = \frac{\text{volume de vazios entre as partículas}}{\text{volume total do leito}} \quad (5.1)$$

Num leito mal empacotado, ε_b pode variar consideravelmente em diferentes partes da coluna, levando a uma distribuição irregular do fluxo ou à formação de canais preferências “by-pass” (“*channelling effects*”), o que conduz a um decréscimo na separação (Wank, 1990).

5.2 Experiências de Breakthrough

Ao longo de cada experiência de breakthrough, dá-se a adsorção do adsorbato nos poros do adsorvente até ao instante em que o leito começa a saturar. A partir desse momento, o detector acoplado à saída da coluna começa a registar um sinal relativo à concentração de soluto na corrente de saída. O sinal aumenta de forma relativamente brusca até ser atingido um novo estado de equilíbrio, o qual corresponde ao instante em que a concentração de saída da coluna é igual à concentração da alimentação à coluna.

Deste registo, obtém-se um cromatograma semelhante ao da figura 5.2.

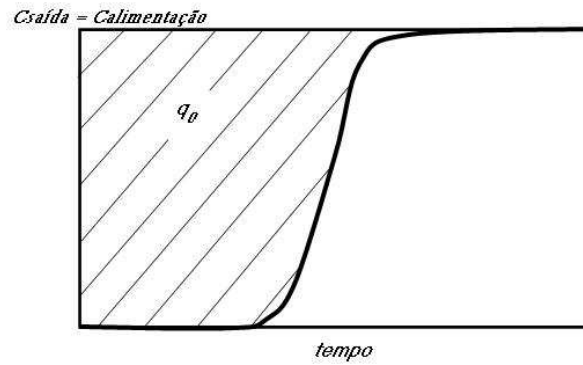


Figura 5.2: Representação esquemática de uma curva de breakthrough experimental e da quantidade adsorvida (q_0).

Neste tipo de experiências é necessário estabelecer uma relação entre o sinal recolhido pelo detector e a concentração efectiva, efectuando para isso uma calibração. Devido à imensa quantidade de pontos experimentais recolhidos ao longo de uma breakthrough, a quantidade adsorvida pode ser determinada com grande rigor recorrendo a um método simples de integração numérica como o é o método dos trapézios. Na figura 5.2, a quantidade adsorvida corresponde à área a sombreado.

Capítulo 6

Secção Experimental

6.1 Caracterização dos Isómeros de Xileno e do Etilbenzeno

Como já foi referido na secção 1.1, os xilenos são derivados do benzeno e compreendem o *orto*-, *meta*- e *para*-xileno, todos isómeros do dimetilbenzeno. O etilbenzeno tem a mesma fórmula química (C_8H_{10}), possuindo como diferença relativamente aos isómeros de xileno um substituinte de etilo, em vez dos dois de metilo.

Na figura 6.1, pode constatar-se melhor a diferença estrutural destes, visualizando a estrutura tridimensional desses quatro compostos.

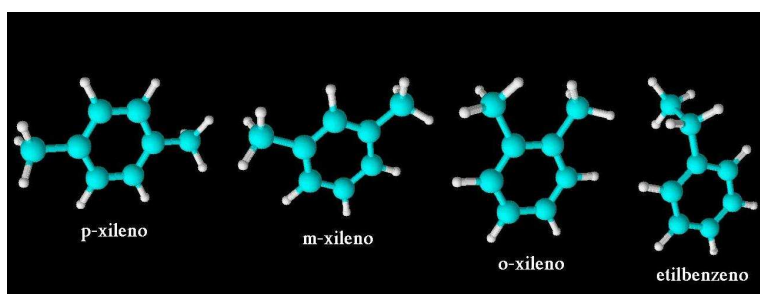


Figura 6.1: Representação tridimensional dos isómeros de xileno e etilbenzeno.

O facto de terem configurações diferentes, nomeadamente nos substituintes ligados ao anel benzênico, estes compostos possuem diâmetros cinético diferentes, como se pode ver na tabela 6.1.

Tabela 6.1: Diâmetros cinéticos dos compostos presentes no sistema.

composto	diâmetro cinético, d_k (nm)
<i>para</i> -xileno	0.67
<i>meta</i> -xileno	0.71
<i>orto</i> -xileno	0.74
etilbenzeno	0.67

Os reagentes usados na execução deste trabalho são de qualidade analítica, tendo-se adquiridos tanto o pX como o oX e o EB à Merck ($\geq 99\%$) e o mX à Alfa Aesar ($\geq 99\%$).

6.2 Caracterização do Metal Organic Framework em estudo

O adsorvente usado neste trabalho é um MOF microporoso tridimensional de fórmula química: $\text{Zn}(\text{BDC})(\text{Dabco})_{0,5}$ ¹, possuindo dois tipos de canais concorrentes.

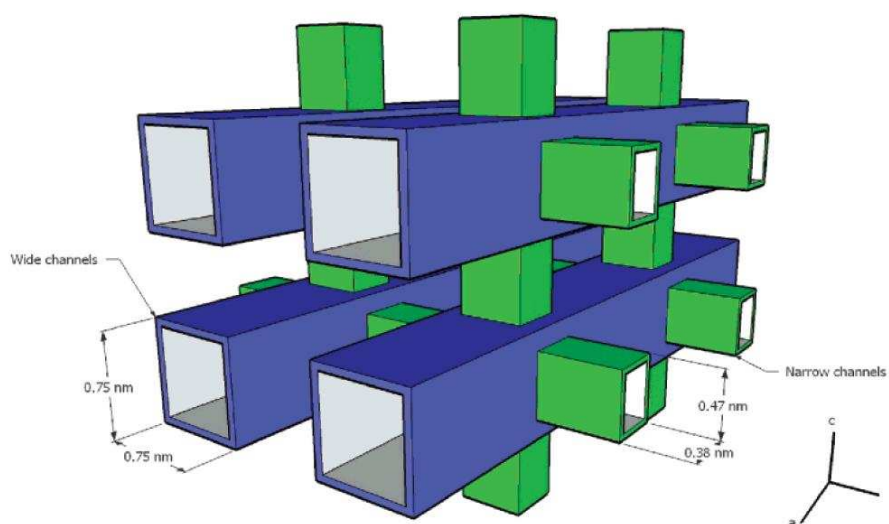


Figura 6.2: Perspectiva tridimensional das interseções dos dois tipos de canais na estrutura cristalina de raios-X do $\text{Zn}(\text{BDC})(\text{Dabco})_{0,5}$.

Este MOF foi fornecido e sintetizado pelo Professor Doutor B. Chen² de acordo com Dybtsev et al. (2004), isto é, aquecendo uma solução de dimetilformamida (DMF) de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, ácido tereftálico (ou 1,4-ácido benzenodicarboxilato, H_2bdc) e 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano (Dabco) a 110°C durante dois dias, obtém-se o produto cristalino usado neste trabalho.

Neste MOF tridimensional, existem dois tipos de canais concorrentes, um segundo o eixo *a* com uma abertura de cerca de $0,75 \times 0,75$ nm, e um outro, segundo o eixo *b* e *c* com uma abertura de cerca de $0,38 \times 0,47$ nm, (ver figura 6.2)³. Este trabalho representa a primeira utilização do MOF $\text{Zn}(\text{BDC})(\text{Dabco})_{0,5}$ na difícil separação dos isómeros de xileno.

Activação do MOF

Um facto a ter em conta é que este material tem de ser tratado previamente antes de poder ser usado num leito como adsorvente, isto porque este MOF é recebido numa solução com o líquido mãe, devido a este ser muito sensível à humidade. Essa solução deve posteriormente sofrer uma filtração a vácuo e ao

¹BDC = 1,4-ácido benzenodicarboxilato; Dabco = 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano

²Departamento de Química - The University of Texas Pan-American

³Retirado de Bácia et al. (2007b)

sólido retido é-lhe evacuado todo o solvente que contém, em condições de vácuo máximo e à temperatura de 160 °C durante 24 h numa estufa de vácuo. Finda esta etapa, o MOF é finalmente empacotado na coluna, cuidadosamente misturado com lã de vidro, de forma a evitar grandes quedas de pressão e efeitos de “channelling”.

6.3 Descrição Experimental

6.3.1 Procedimento Experimental

Na figura 6.3⁴ é mostrado um diagrama esquemático do equipamento experimental configurado para medir as curvas de breakthrough.

O gás de arrasto usado neste trabalho experimental é o hélio, sendo introduzido no sistema em duas correntes diferentes. Em experiências de componentes puros, figura 6.3a, a primeira linha (linha 1) passa através de um controlador de pressão electrónico (electronic pressure controller-EPC), de maneira a eliminar qualquer efeito de flutuação de pressão aquando dos fenómenos de adsorção e dessorção, enquanto que a segunda linha de entrada no sistema (linha 2) passa através de um controlador de fluxo mássico (mass flow controller-MFC). Os compostos aromáticos são introduzidos continuamente no sistema pela acção de uma bomba de seringa (SP) pela porta de injeção (IP), sendo diluídos com a corrente de hélio proveniente da linha 2. Todas as linhas (desde a porta de injeção até ao detector FID⁵) são controladas termicamente de forma a garantir uma temperatura estável e evitar a condensação dos xilenos nas tubagens.

A coluna de adsorção (Col), consiste numa coluna de aço inoxidável com 4.6 mm de diâmetro interno e 100 mm de comprimento da Varian, empacotada com MOF. Resumidamente, para os estudos de adsorção de componentes puros, na saturação, a linha 2 é enviada directamente para a coluna empacotada com MOF via linha 3, sendo a corrente enviada posteriormente para o detector FID, sendo o sinal recolhido continuamente num computador (PC), enquanto que a corrente pura de hélio é direccionada para uma saída (VENT). Para a dessorção, a válvula V1 é accionada sendo a corrente de hélio puro direccionada para a coluna empacotada e a linha 2 direccionada para uma saída.

Para as experiências multi-componente (figura 6.3b), o procedimento é semelhante. Durante a saturação, a saída da coluna passa através de uma válvula de seis vias (V1), passando posteriormente por um colector de amostras com 10 loops (SL) de 100 µL cada, termicamente controlado. A linha 3 volta a passar pela válvula V1, sendo enviada para a válvula V2 e de seguida para o detector. Esta configuração permite recolher amostras ao longo da curva de breakthrough. Após a saturação, ambas as válvulas são actuadas e a composição de cada loop é analisada por cromatografia (Chr) numa coluna própria para a análise de misturas BTEX⁶ (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), enquanto que a corrente de hélio efectua a dessorção da coluna.

⁴Retirado de Bárcia et al. (2006)

⁵Flame ionization detector

⁶A análise é efectuada numa coluna empacotada de 2 metros e diâmetro interno de 1/8”, adquirida à SRI

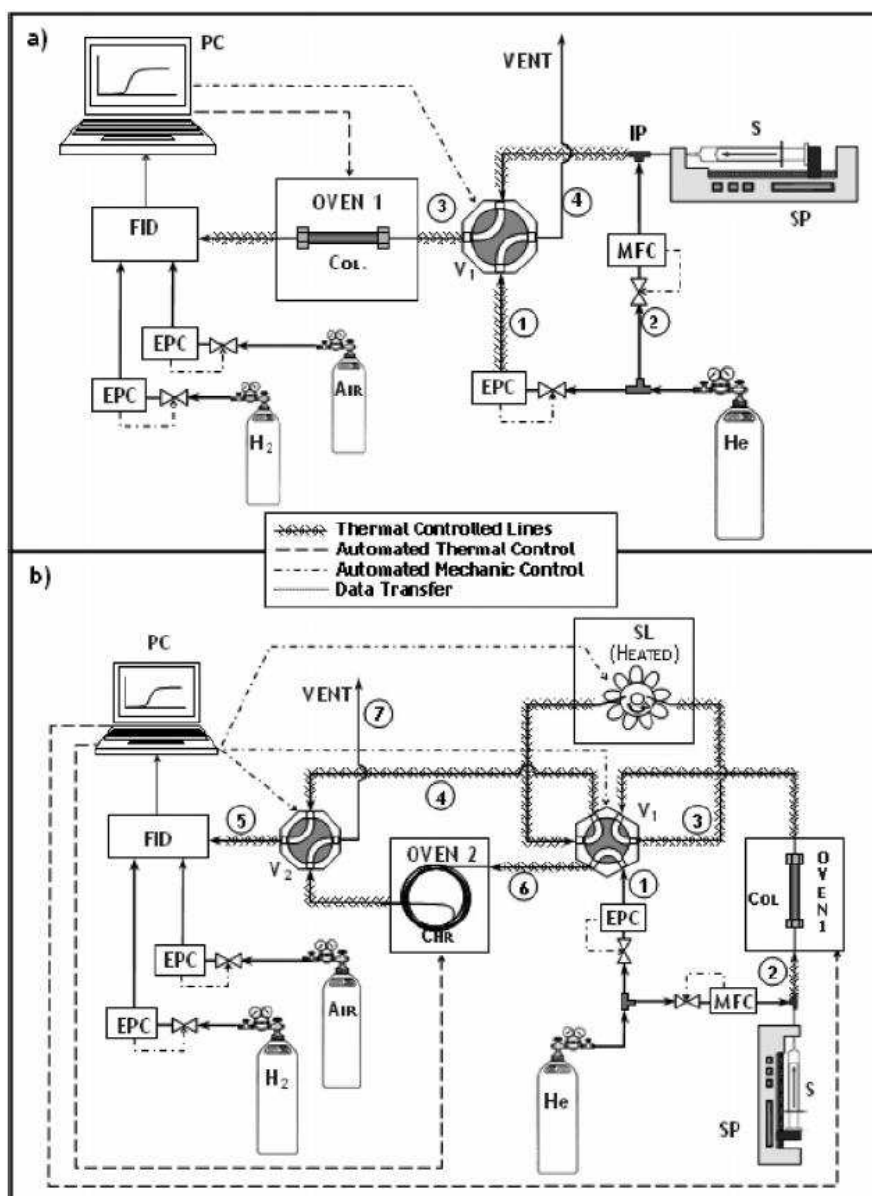


Figura 6.3: Diagrama esquemático do equipamento experimental para a medição das breakthrough em análise mono- (a) e multi-componente (b). (Chr) coluna cromatográfica; (Col) coluna empacotada com o adsorvente; (EPC) controlador de pressão electrónica; (FID) detector de chama ionizante; (IP) porta de injeção; (MFC) controlador de fluxo mássico; (PC) computador; (S) seringa; (SL) loops de recolha de amostras; (SP) bomba de seringa; (V1) válvula de quatro vias; (V2) válvula de seis vias.

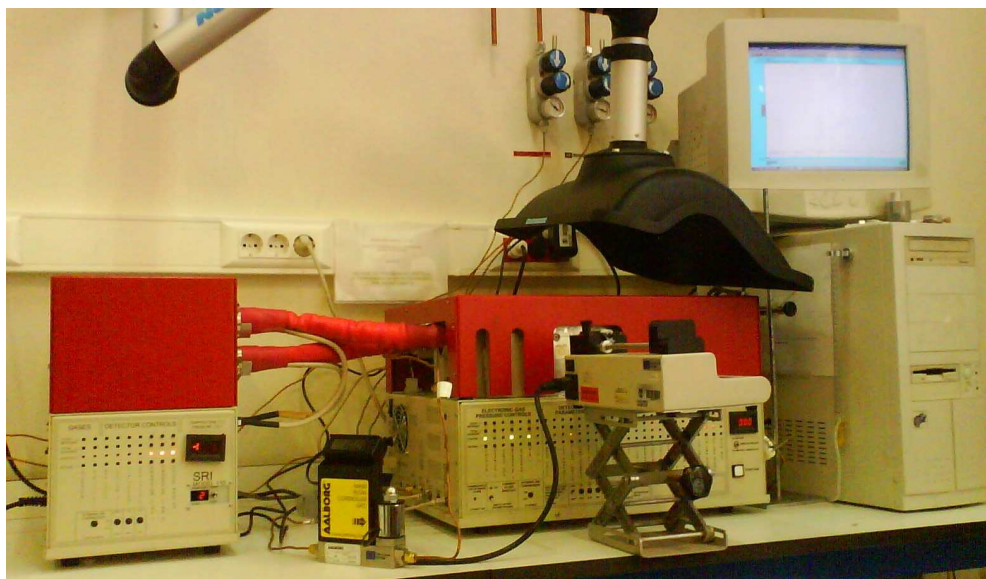


Figura 6.4: Visão real da instalação experimental. Da esquerda para a direita observa-se o colectador de amostras (SRI model 110), o controlador de fluxo mássico (MFC), o cromatógrafo gasoso (SRI model 8610c) com a bomba de seringa acoplada (modelo SP100i da World Precision Instrument), seguido finalmente do computador que recolhe os dados e envia ordens aos controladores do GC.

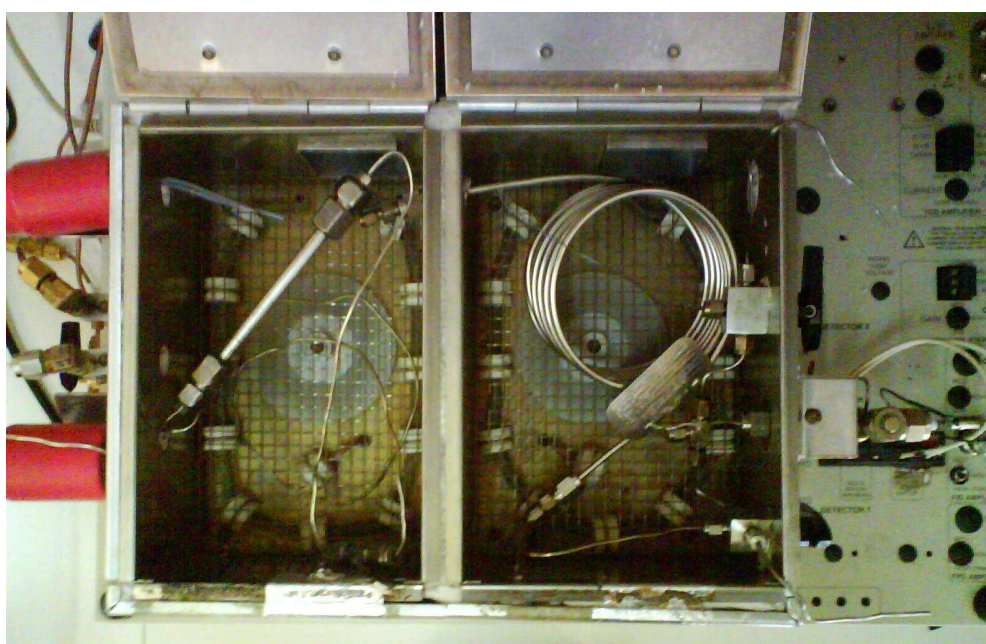


Figura 6.5: Visão real dos fornos do cromatógrafo gasoso (SRI model 8610c). No forno da esquerda pode visualizar-se a coluna de aço-inox empacotada com o MOF, a qual direcciona o seu efluente para o colectador de amostras (pela manga encarnada inferior). No forno da direita pode observar-se a coluna cromatográfica, a qual recebe as amostras provenientes do loops (pela manga encarnada superior) enviando o seu efluente para o detector FID (dispositivo que se encontra encostado à parede lateral direita do forna da direita).

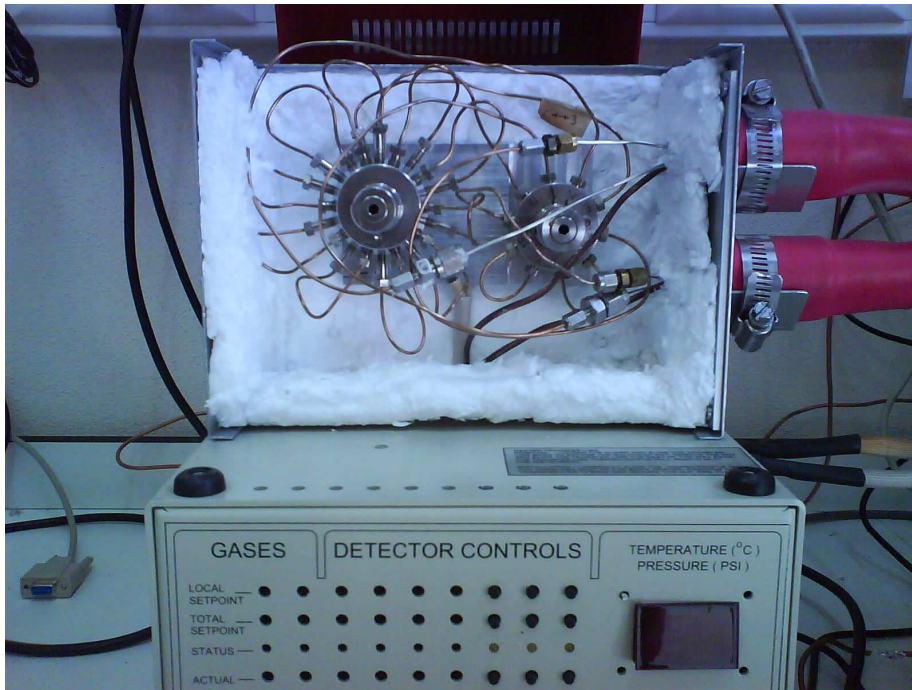


Figura 6.6: Visão real do interior do coletor de amostras (SRI model 110).

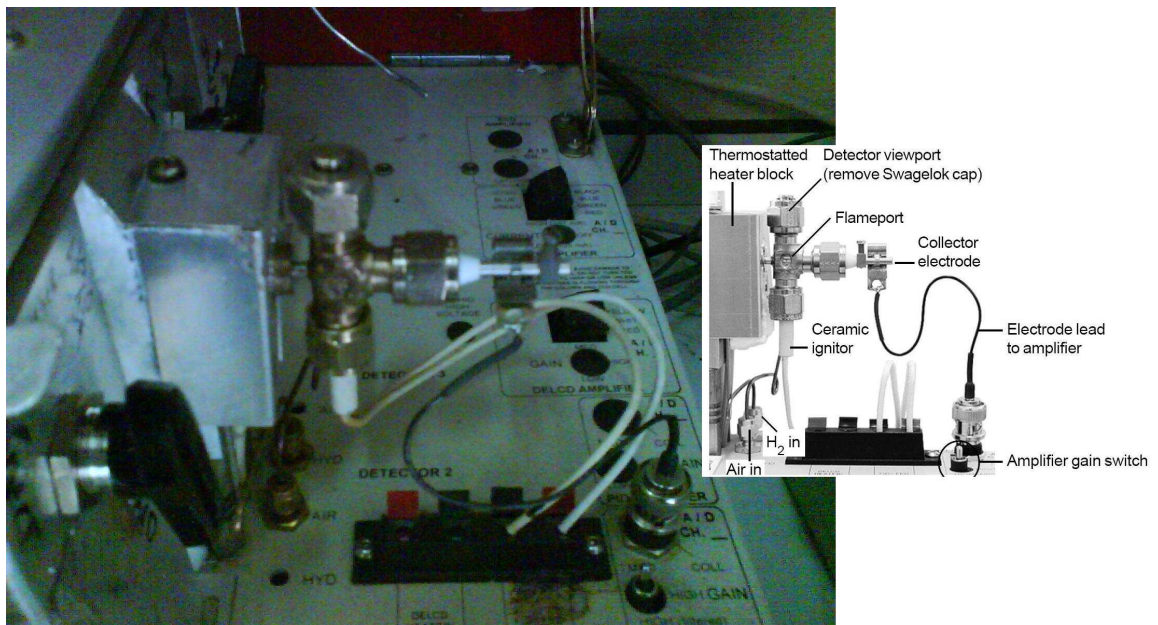


Figura 6.7: Visão real do detector FID (flame ionization detector). Este detector é ideal para sistemas contendo hidrocarbonetos.

Capítulo 7

Resultados Experimentais

7.1 Experiências de Componentes Puros

O primeiro passo na caracterização de um adsorvente para um processo de separação específico passa pela medição do equilíbrio de adsorção de componentes puros. Nesta secção, são apresentados os resultados obtidos para as experiências de adsorção de componentes puros de pX, mX, oX e EB no MOF $\text{Zn(BDC)(Dabco)}_{0.5}$.

7.1.1 Curvas de Ruptura (“Breakthrough”)

Para conseguir obter as isotérmicas de adsorção, é necessário efectuar experiências de breakthrough, de forma a conseguir determinar a quantidade adsorvida de cada componente para uma determinada pressão parcial deste.

Tanto os isómeros de xileno como o etilbenzeno são introduzidos continuamente no sistema através da acção de uma bomba de seringa (a seringa usada em todas as experiências é uma Hamilton 1.0 mL), as experiências foram realizadas a 125, 150 e 175 °C, variando-se a pressão parcial de cada composto entre 0.003 e 0.100 bar.

Na tabela 7.1, pode observar-se a informação completa acerca das experiências de componentes puro, nomeadamente, o composto em estudo, a pressão parcial, a temperatura, o caudal de componentes aromáticos e quantidade adsorvida para cada experiência.

É de salientar que a massa de MOF empacotado na coluna foi igual para todas as experiências de componentes puros, tendo sido empacotados 613.3 mg de MOF na coluna. A quantidade adsorvida foi calculada da forma referida na secção 5.2, ou seja, pela integração numérica da curva pelo método dos trapézios.

De referir que as experiências de breakthrough foram realizadas em steps, de modo a concluir com maior brevidade os estudos, uma vez que o intervalo de tempo entre cada ciclo de adsorção-dessorção é bastante elevado.

Tabela 7.1: Condições operatórias para experiências realizadas em leito fixo com componentes aromáticos puros (C₈H₁₀) e quantidades adsorvidas.

Temperatura °C	Pressão Parcial bar	Caudal de He mL/min	Caudal de C ₈ H ₁₀ μmol/min	Quantidade Adsorvida g/100g _{ads}	run
<i>etilbenzeno</i>					
125	0.003	40	5.441	23.678	1
	0.006	80	10.883	27.654	2
	0.016	10	6.906	30.658	3
	0.037	10	16.334	32.734	4
	0.081	10	36.751	34.374	5
	0.102	10	46.640	34.809	6
150	0.003	40	5.441	13.678	7
	0.006	80	10.883	20.263	8
	0.016	10	6.906	22.855	9
	0.037	10	16.334	26.515	10
	0.081	10	36.751	28.531	11
	0.103	10	46.640	29.207	12
175	0.003	40	5.441	5.600	13
	0.006	80	10.883	11.737	14
	0.016	10	6.906	14.662	15
	0.037	10	16.334	21.154	16
	0.081	10	36.751	25.283	17
	0.102	10	46.640	26.770	18
<i>m-xileno</i>					
125	0.003	40	5.413	24.057	19
	0.006	80	10.827	27.140	20
	0.016	10	6.767	30.947	21
	0.037	10	16.241	32.443	22
	0.081	10	36.543	33.799	23
	0.102	10	47.371	34.229	24
150	0.003	40	5.413	13.706	25
	0.006	80	10.827	19.688	26
	0.016	10	6.767	23.261	27
	0.038	10	16.241	26.293	28
	0.081	10	36.543	28.084	29
	0.102	10	47.371	28.590	30
175	0.003	40	5.413	6.035	31
	0.006	80	10.827	11.077	32
	0.016	10	6.767	15.648	33
	0.037	10	16.241	21.922	34
	0.080	10	36.543	25.390	35
	0.102	10	47.371	26.685	36
<i>o-xileno</i>					
125	0.003	40	5.513	26.754	37
	0.006	80	11.027	28.851	38
	0.016	10	6.895	31.113	39
	0.038	10	16.549	32.149	40
	0.082	10	37.235	33.220	41
	0.104	10	48.268	33.583	42
150	0.003	40	5.513	16.412	43
	0.006	80	11.027	23.102	44
	0.016	10	6.895	25.444	45
	0.038	10	16.549	27.651	46
	0.082	10	37.235	29.057	47
	0.104	10	48.268	29.498	48
175	0.003	40	5.513	8.133	49
	0.006	80	11.027	13.837	50
	0.016	10	6.895	16.644	51
	0.038	10	16.549	21.894	52
	0.082	10	37.235	24.014	53
	0.104	10	48.268	24.584	54
<i>p-xileno</i>					
125	0.003	40	5.392	22.391	55
	0.006	80	10.785	25.917	56
	0.016	10	6.740	30.150	57
	0.037	10	16.177	32.140	58
	0.080	10	36.399	33.886	59
	0.102	10	47.183	34.363	60
150	0.003	40	5.392	11.980	61
	0.006	80	10.785	18.433	62
	0.016	10	6.740	22.441	63
	0.037	10	16.177	25.969	64
	0.080	10	36.399	28.316	65
	0.102	10	47.183	29.013	66
175	0.003	40	5.392	5.168	67
	0.006	80	10.785	9.978	68
	0.016	10	6.740	12.123	69
	0.037	10	16.177	18.578	70
	0.080	10	36.399	22.156	71
	0.102	10	47.183	23.130	72

Experiências em “Step”

Como já foi referido anteriormente, as breakthrough foram realizadas em steps de forma a reduzir-se consideravelmente a duração dos estudos de adsorção. Basicamente, este tipo de experiência não é mais do que a realização de experiências de breakthrough consecutivas, nas quais apenas se altera a concentração de adsorbato num determinado instante na corrente afluyente ao sistema, permitindo assim a determinação de uma isotérmica num só dia(exceptuando os dois últimos pontos a pressões parciais mais baixas de compostos aromático).

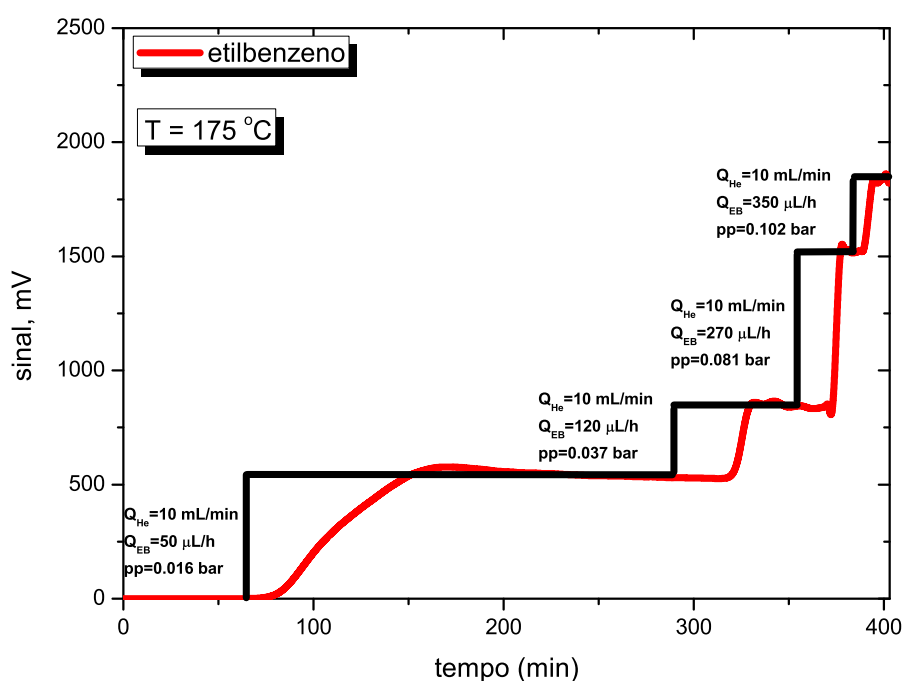


Figura 7.1: Curva de breakthrough experimental do etilbenzeno a 175 °C mostrando as diversas perturbações em degrau positivas efectuadas.

A figura 7.1 exemplifica o mecanismo das experiências em step. a linha a preto simboliza os degraus positivos no caudal de aromáticos. De maneira a ser mais fácil e obter maior rigor nas perturbações efectuadas, é fixado o caudal de hélio ao longo de todas as perturbações da breakthrough, uma vez que as perturbações no caudal de compostos aromáticos na bomba de seringa repercutem-se imediatamente, enquanto que se as perturbações fossem no controlador de fluxo mássico levariam mais tempo a sentir-se, devido à dinâmica do controlador ser mais lenta. Para efeitos de cálculo da quantidade adsorvida é essencial ter especial atenção no caudal de componente aromático a utilizar. Por exemplo, para o cálculo da quantidade adsorvida à pressão parcial de EB de 0.016 bar, o caudal de EB a utilizar é de 50 $\mu\text{L/h}$, enquanto que para o cálculo da quantidade adsorvida à pressão parcial de 0.037 bar, o panorama altera-se, ou seja, o caudal de EB a usar não é 120 $\mu\text{L/h}$ mas sim $120 - 50 = 70\mu\text{L/h}$, que corresponde à perturbação realmente efectuada.

Na figura 7.2 pode observar-se um esquema representativo do cálculo das áreas.

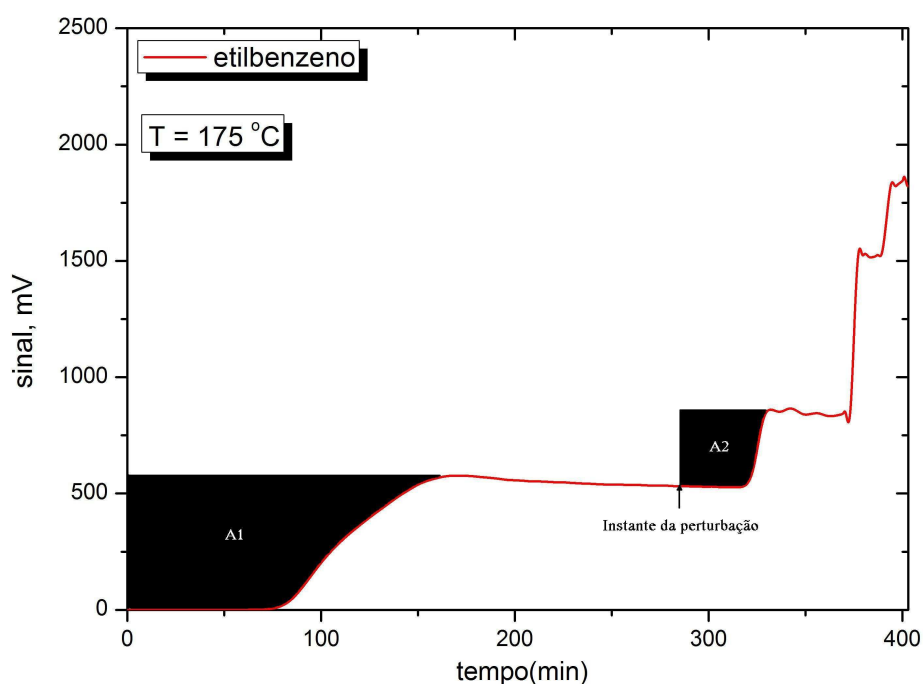


Figura 7.2: Esquema representativo do cálculo das áreas para determinar a quantidade adsorvida.

Com o auxílio da figura 7.2, pode facilmente perceber-se a maneira de calcular a quantidade adsorvida a diferentes pressões parciais de adsorbato, nas experiências em step.

Tomando como exemplo a figura referida anteriormente, a quantidade adsorvida de EB a 0.016 bar é igual à área $A1$ ($q_{EB\ 0.016bar} = A1$), enquanto que a quantidade adsorvida de EB a 0.037 bar é igual à soma de $A1$ com $A2$ ($q_{EB\ 0.017bar} = A1 + A2$). Para as restantes pressões parciais o procedimento de cálculo é o mesmo.

Influência da Temperatura nas Curvas de Breakthrough de Componentes Puros

Na figura 7.3 pode observar-se a influência da temperatura nas curvas de breakthrough monocomponente à pressão de 0.016 bar.

Como seria de esperar, nas mesmas condições operatórias, o aumento da temperatura provoca uma saturação mais rápida do adsorvente, o que significa uma menor quantidade adsorvida. De referir que a figura 7.3 é relativa ao EB mas que o mesmo comportamento se encontra patente nas breakthrough dos outros compostos.

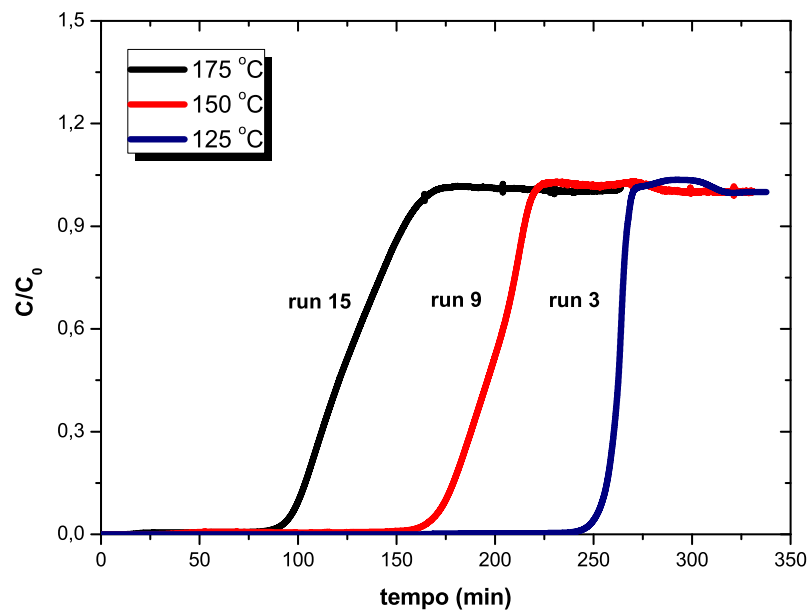


Figura 7.3: Influência da temperatura nas curvas de breakthrough de componentes puros.

Comparação das Curvas de Ruptura dos Ísomer de Xileno e do Etilbenzeno

Na figura 7.4 podem comparar-se as curvas de breakthrough monocomponente à pressão de 0.016 bar e 175 °C dos vários compostos presentes no estudo.

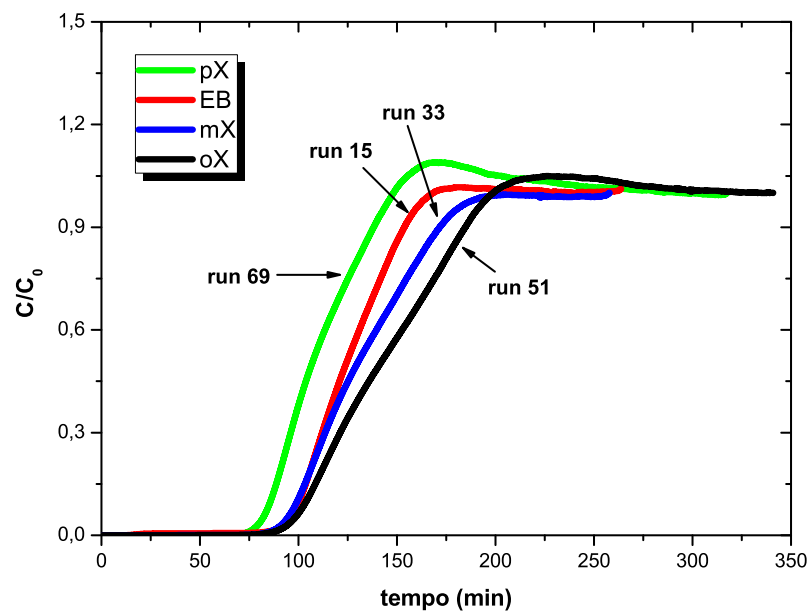


Figura 7.4: Comparação das Curvas de Ruptura dos Ísomer de Xileno e do Etilbenzeno.

Verifica-se que não existem muitas diferenças relativamente aos tempos de retenção dos quatro compostos, saindo pela ordem $pX \rightarrow EB \rightarrow mX \rightarrow oX$. Esta ordem de saída não está de acordo com os pontos de ebulição dos compostos, que seria, $EB \rightarrow pX \rightarrow mX \rightarrow oX$. Com este resultado prevê-se que não exista muita selectividade na separação multicomponente.

7.1.2 Isotérmicas de Adsorção

Representando num referencial os valores da quantidade adsorvida (loading) em função da pressão parcial de cada composto, obtêm-se as isotérmicas de adsorção.

Isotérmicas de Adsorção do p-xileno

A figura 7.5 representa as isotérmicas de adsorção do pX a três temperaturas diferentes.

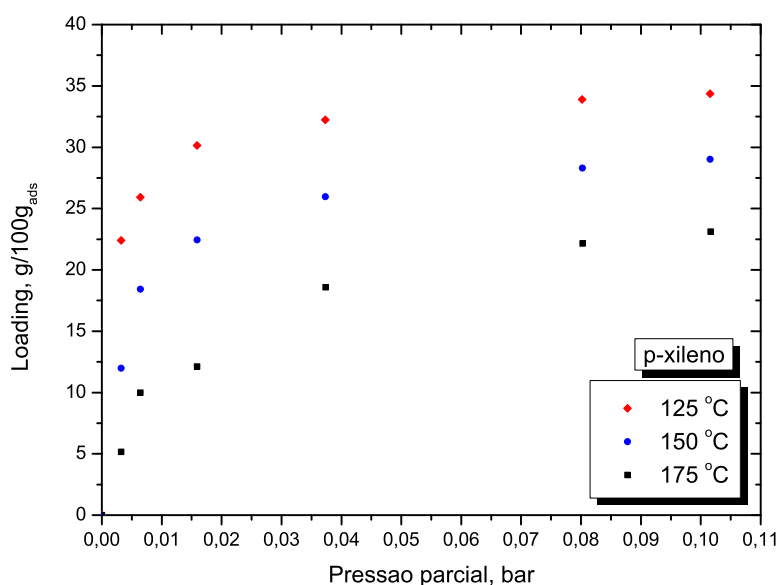


Figura 7.5: Isotérmicas de componentes puros do p-xileno a três temperaturas diferentes.

Observando as isotérmicas de adsorção chega-se à conclusão que estas são do tipo I, segundo a classificação da IUPAC. Outro aspecto a ter em conta, verificado pela observação das isotérmicas, é o facto da quantidade de adsorção dos isómeros de xileno e do etilbenzeno ser bastante superior à evidenciada nos zeólitos (aproximadamente o dobro da capacidade de adsorção do zeólito Y).

Pela observação das figuras 7.6, 7.7 e 7.8, pode observar-se também que não existem diferenças assinaláveis entre as isotérmicas de adsorção dos quatro compostos aromáticos.

Isotérmicas de Adsorção do Etilbenzeno

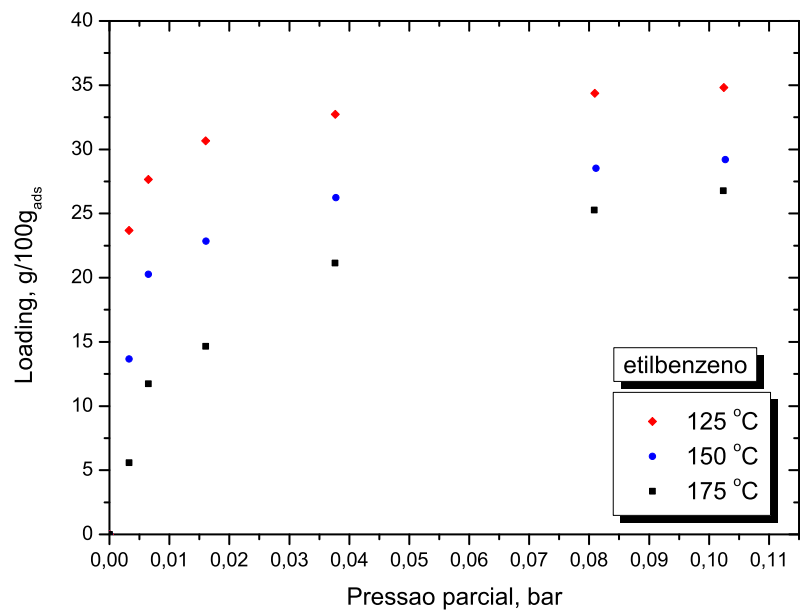


Figura 7.6: Isotérmicas de componentes puros do etilbenzeno a três temperaturas diferentes.

Isotérmicas de Adsorção do m-xileno

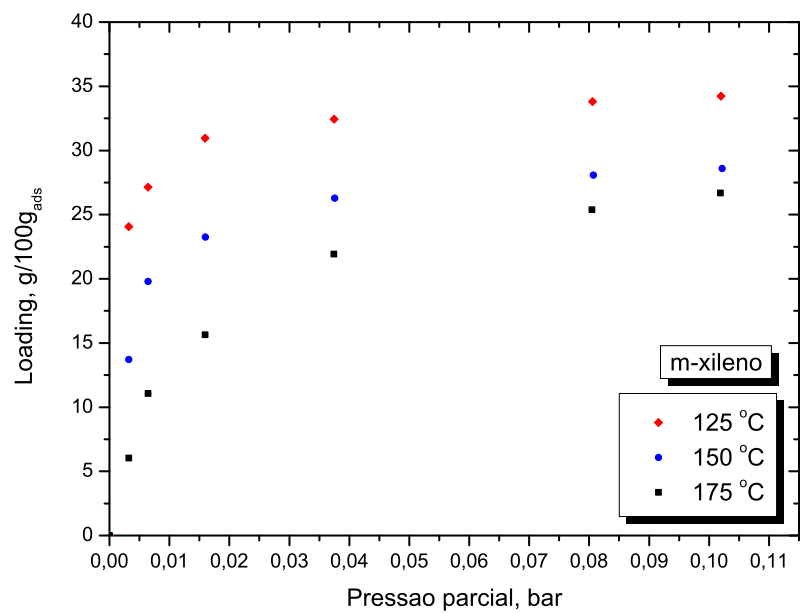


Figura 7.7: Isotérmicas de componentes puros do m-xileno a três temperaturas diferentes.

Isotérmicas de Adsorção do o-xileno

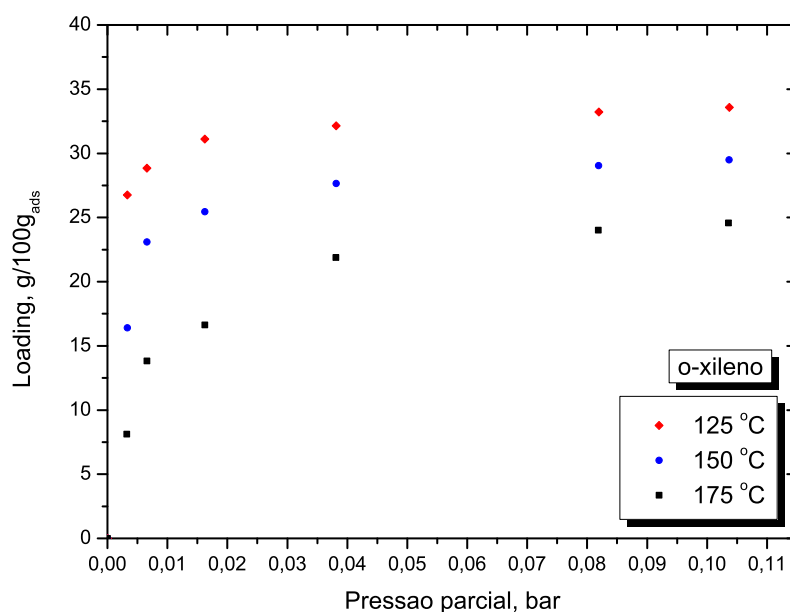


Figura 7.8: Isotérmicas de componentes puros do o-xileno a três temperaturas diferentes.

Comparação das Isotérmicas de Adsorção

Pela observação das figuras 7.9, 7.10 e 7.11, comprova-se que a selectividade é muito baixa, parecendo no entanto existir um aumento da selectividade com o aumento de temperatura, fenómeno evidenciado também por Finsy et al. (2008). Observa-se que são obtidas elevadas capacidades de adsorção, atingindo-se valores de quase 35 g/100g_{ads} a 125 °C. O maior valor de quantidade adsorvida foi obtido para o EB, seguindo-se o pX, o mX e finalmente o oX (contrariamente a Finsy et al. (2008), os quais observaram a seguinte ordem, pX→oX→mX→EB). Outra particularidade que se pode retirar é o facto que a 125 °C se poder observar que os quatro compostos parecem estar quase a atingir a capacidade de saturação do MOF, uma vez que parece ter-se atingido um patamar entre os dois últimos pontos, pelo que a capacidade máxima de adsorção não deverá ser muito superior à dos últimos pontos.

Como seria de esperar, as isotérmicas tornam-se cada vez menos abruptas com o aumento da temperatura, observando-se um efeito interessante com a variação da temperatura, a ordem relativa à quantidade adsorvida de cada composto é diferente, por exemplo, a 175 °C, a ordem é EB→mX→oX→pX, verificando-se que relativamente a 125 °C, só o EB mantém a mesma posição (Finsy et al. (2008) verificaram um efeito semelhante). A diferença entre o composto mais adsorvido e o menos adsorvido acentua-se com o aumento da temperatura. Pode ser então concluído que a elevadas temperaturas, a forma como as moléculas se empacotam na estrutura microporosa do MOF pode melhorar a separação (“packing effects”).

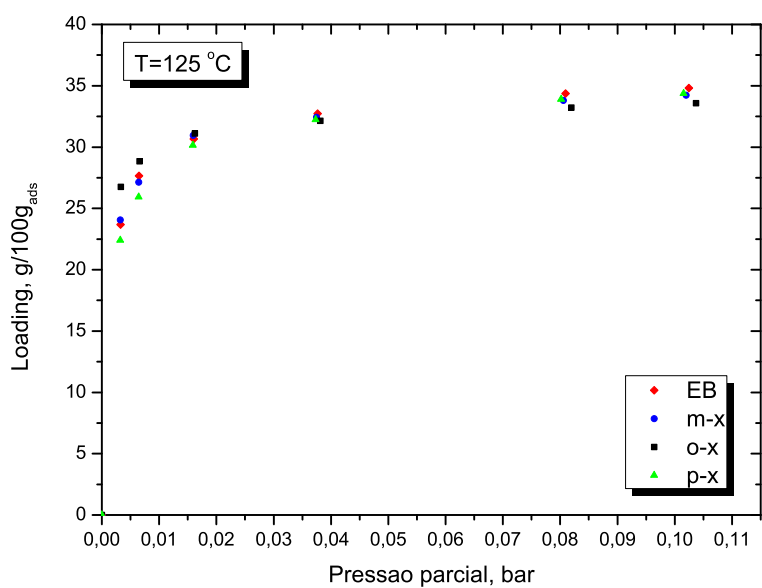


Figura 7.9: Comparação das isotérmicas de componentes puros dos quatro compostos aromáticos a 125°C.

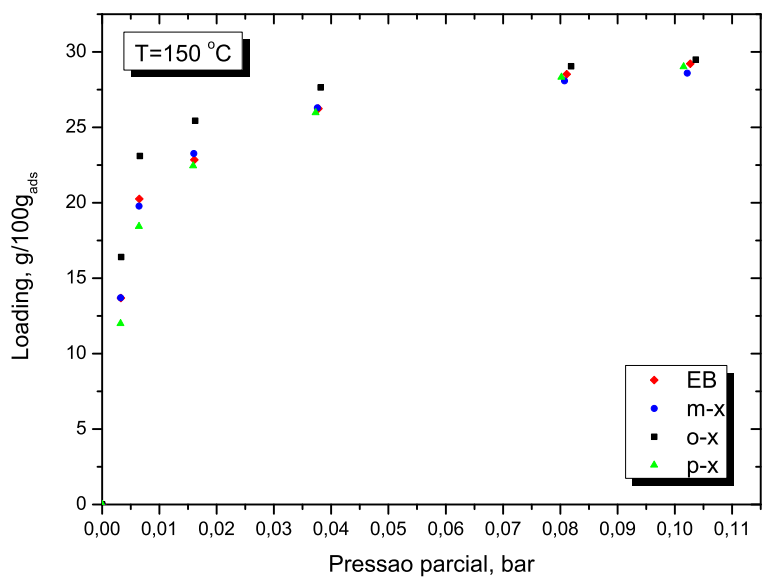


Figura 7.10: Comparação das isotérmicas de componentes puros dos quatro compostos aromáticos a 150°C.

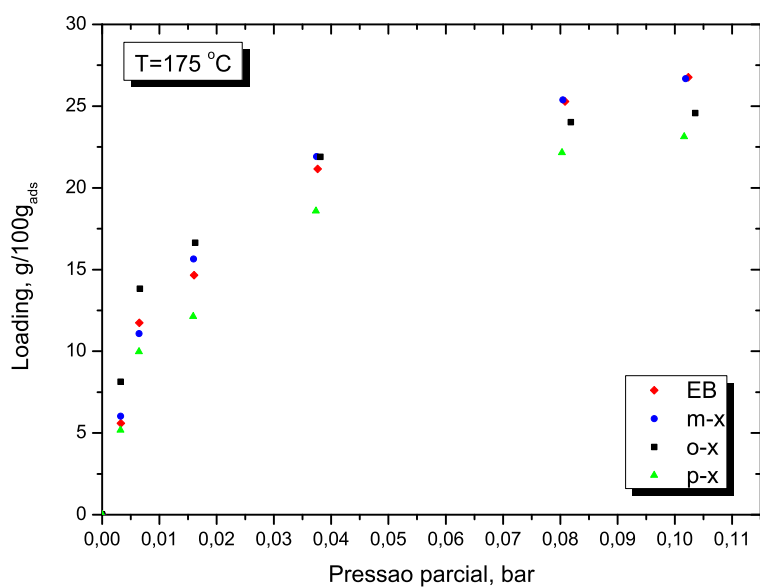


Figura 7.11: Comparação das isotérmicas de componentes puros dos quatro compostos aromáticos a 175°C.

Influência da Temperatura na Selectividade

Pode verificar-se com maior facilidade o referido anteriormente pela análise da figura 7.12.

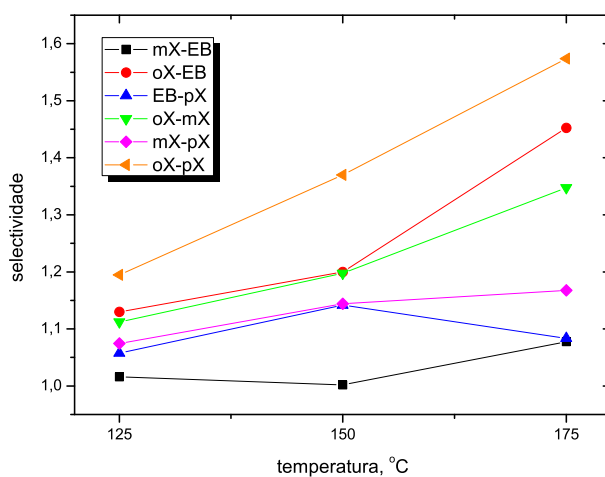


Figura 7.12: Influência da temperatura na selectividade.

É bastante claro que a selectividade aumenta com o aumento da temperatura como referido na secção anterior. A figura 7.12 é relativa a uma pressão parcial de adsorbato de 0.003 bar. Nas restantes pressões parciais, observa-se o mesmo efeito do aumento da selectividade com a temperatura.

7.2 Experiências Multicomponente

Após a realização do estudo do equilíbrio de adsorção de componentes puros é usual passar-se para os estudos de adsorção multicomponente de forma a completar o estudo e verificar se o sistema se comporta da mesma forma. Tal como para as experiências de adsorção de componentes puros, para obter as isotérmicas de adsorção multicomponente, é necessário primeiro realizar experiências de breakthrough e determinar a quantidade adsorvida de cada composto. As experiências multicomponente foram realizadas de acordo com o descrito na secção 6.3.1. Foram alimentadas ao sistema misturas equimolares de xilenos e etilbenzeno.

7.2.1 Curvas de Ruptura (“Breakthrough”) Quaternárias

Análise Cromatográfica dos “Loops” e Deconvolução dos Picos Cromatográficos

Como já referido na secção 6.3.1, para se obter uma curva de ruptura multicomponente, é necessário recolher amostras, em instantes estratégicos, ao longo de toda a experiência de breakthrough e, analisar a composição de cada amostra (só é possível colectar 9 amostras) numa coluna cromatográfica apropriada. A figura 7.13 mostra um esquema representativo para a medição das curvas de breakthrough multicomponente que consiste na medição em contínuo da concentração do efluente da coluna empacotada com MOF e colectar amostras nas partes mais importantes da curva. Pela análise cromatográfica da composição de cada loop, obtém-se a curva de breakthrough multicomponente.

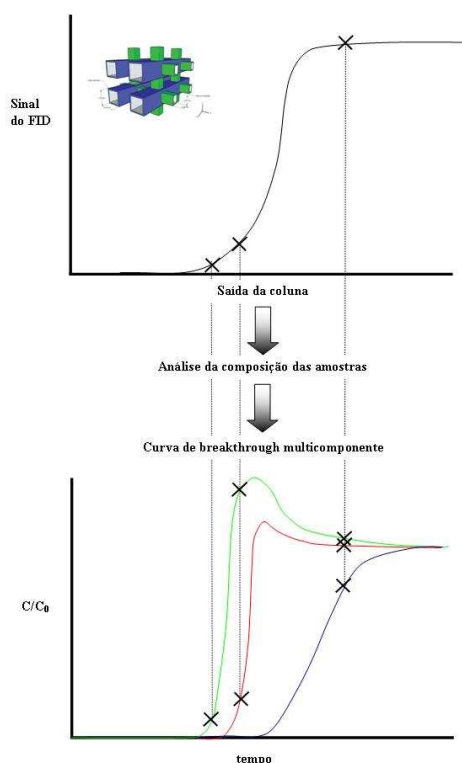


Figura 7.13: Procedimento experimental para a determinação do equilíbrio de adsorção multicomponente.

Na análise dos loops, e após a optimização das condições operatórias da análise cromatográfica, constatou-se que a coluna não consegue uma separação perfeita da mistura pX/mX/oX/EB, mostrando também que esta separação é deveras um desafio, obtendo-se picos com perda de resolução (ver figura 7.14, isto é, a parte final de um pico coincide com a parte inicial do pico seguinte, o que se não fosse resolvido levaria a uma incorrecta determinação das composições dos loops. De referir que na figura 7.14 a ordem de saída é EB→pX→mX→oX, estando curiosamente de acordo com os pontos de ebulição dos compostos.

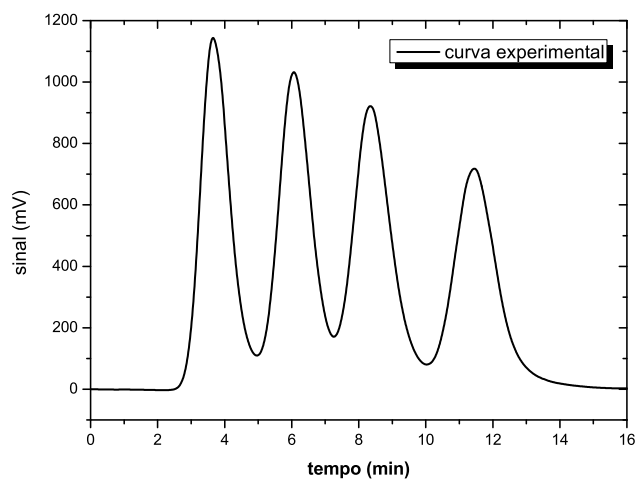


Figura 7.14: Exemplo de uma análise cromatográfica de uma amostra colectada ao longo de uma experiência de breakthrough quaternária.

De forma a contornar esta contrariedade, usou-se um modelo que faz a deconvolução dos picos cromatográficos (Lapasió et al., 1997), obtendo-se a figura 7.15.

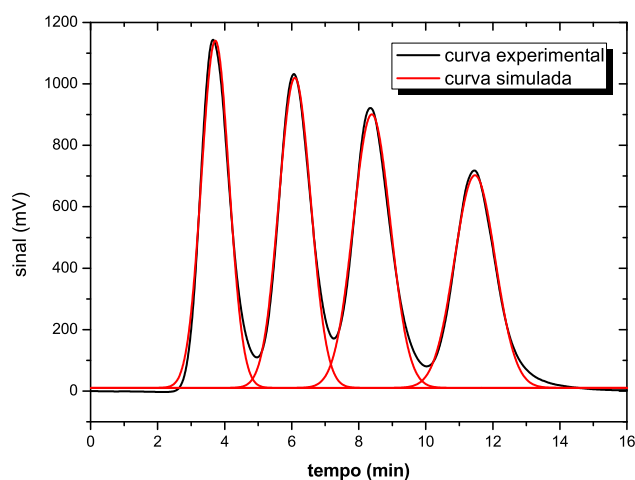


Figura 7.15: Deconvolução dos picos cromatográficos da figura 7.14.

As curvas a vermelho da figura 7.15 representam curvas simuladas pelo seguinte modelo:

$$h(t) = H e^{-((1/2)([t-t_R]/[s_0+s_1(t-t_R)+s_2(t-t_R)^2])} \quad (7.1)$$

Na equação 7.1, t representa o tempo, H e t_R são a altura e tempo, respectivamente, correspondentes ao máximo do pico, equanto que s_0 , s_1 e s_2 representam coeficientes que quantificam o enviesamento dos picos. É de salientar, que o modelo simula um único pico, pelo que a figura 7.15 representa quatro simulações.

Na tabela 7.2, pode observar-se a completa informação acerca das experiências multicomponente quaternárias. De salientar que foram medidos somente dois pontos por isotérmica devido à falta de tempo, por isso mediu-se um ponto a baixa e outro a alta pressão parcial de mistura, de forma a verificar a influência da pressão parcial na separação. A massa de MOF empacotado na coluna para as experiências multicomponente foi de 640.0 mg.

Tabela 7.2: Condições operatórias para experiências realizadas em leito fixo com misturas quaternárias equimolares (C_8H_{10}) e quantidades adsorvidas.

Temperatura °C	Caudal de He mL/min	Caudal de C_8H_{10} $\mu\text{mol/min}$				Pressão total da mistura	Quantidade Adsorvida g/100g _{ads}				run
		pX	mX	oX	EB		pX	mX	oX	EB	
125	10	1.69	1.69	1.69	1.69	0.016	5.7	6.5	10.5	5.9	q_1
125	10	1.18	1.18	1.18	1.18	0.104	6.7	7.2	12.0	6.8	q_2
150	10	1.69	1.69	1.69	1.69	0.016	4.6	5.2	7.5	4.8	q_3
150	10	1.19	1.19	1.19	1.19	0.103	5.5	6.5	10.0	5.9	q_4
175	10	1.69	1.69	1.69	1.69	0.016	2.9	3.6	5.0	3.0	q_5
175	10	1.19	1.19	1.19	1.19	0.103	4.9	6.2	8.9	5.2	q_6

As figuras 7.16, 7.17, 7.18, 7.19, 7.20 e 7.21, mostram a separação de misturas equimolares de pX/mX/oX/EB a três temperaturas diferentes. Novamente, pode observar-se que existe um ligeiro efeito da temperatura na selectividade.

Verifica-se, tal como no estudo de componentes puros, que a selectividade do MOF para com os compostos aromáticos não é muito animadora, mas todavia, não se encontra disponível nenhum exemplo de separação em fase gasosa dos isómeros de xileno em MOFs com melhores resultados (o único existente (Finsy et al., 2008)) obtém uma separação sensivelmente igual a esta.

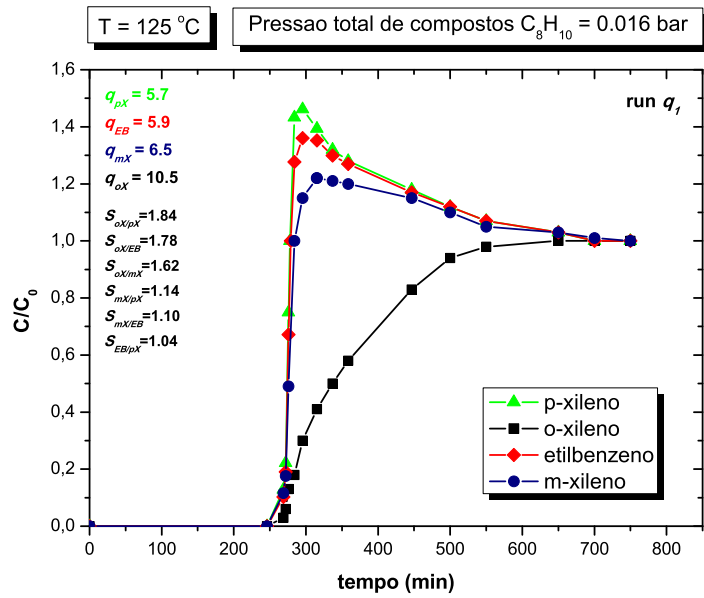


Figura 7.16: Curva de breakthrough quaternária experimental para uma mistura equimolar de pX/mX/oX/EB à temperatura de 125 °C e à pressão total de mistura de 0.016 bar.

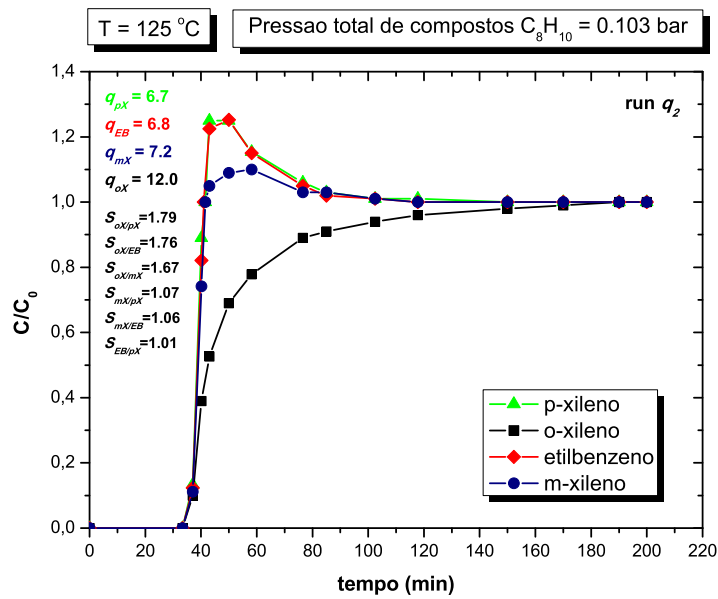


Figura 7.17: Curva de breakthrough quaternária experimental para uma mistura equimolar de pX/mX/oX/EB à temperatura de 125 °C e à pressão total de mistura de 0.037 bar.

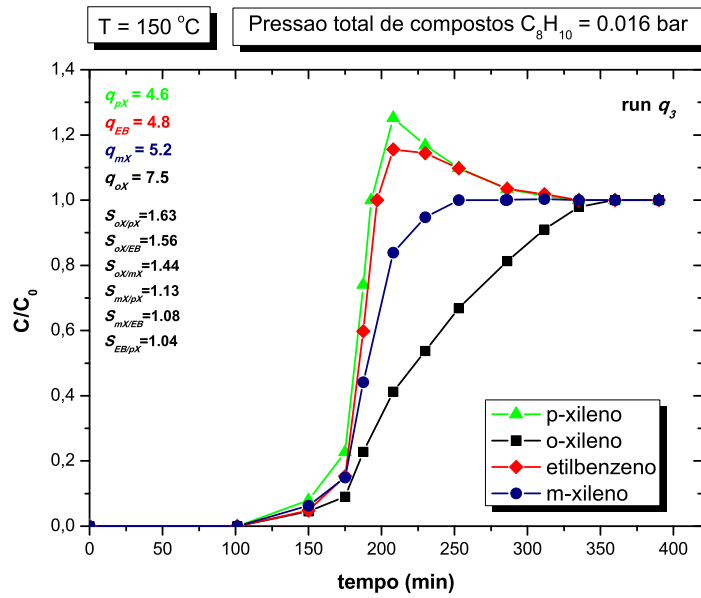


Figura 7.18: Curva de breakthrough quaternária experimental para uma mistura equimolar de pX/mX/oX/EB à temperatura de 150 °C e à pressão total de mistura de 0.016 bar.

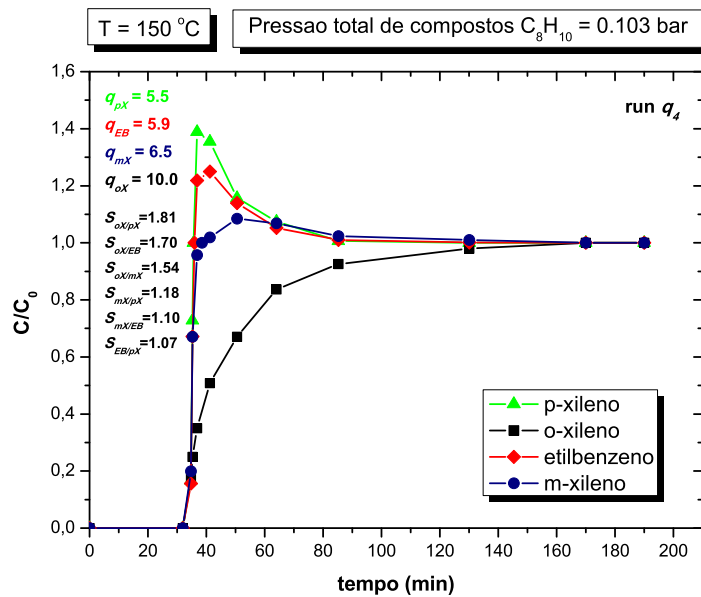


Figura 7.19: Curva de breakthrough quaternária experimental para uma mistura equimolar de pX/mX/oX/EB à temperatura de 150 °C e à pressão total de mistura de 0.037 bar.

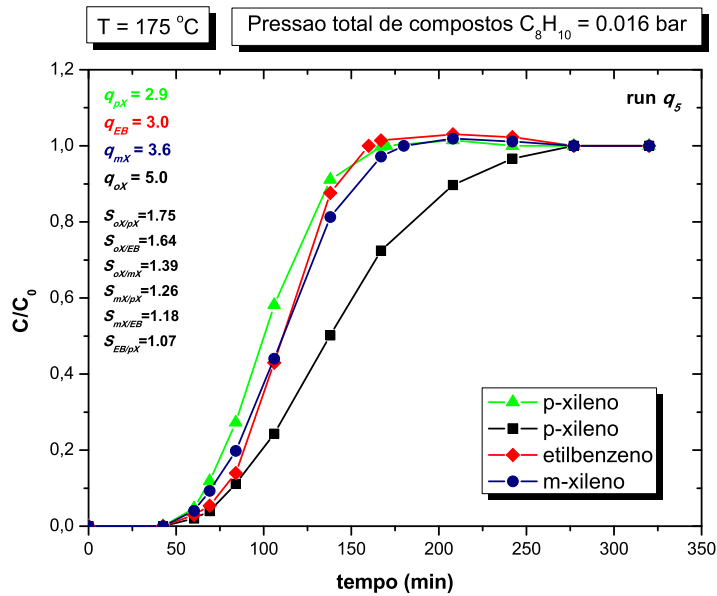


Figura 7.20: Curva de breakthrough quaternária experimental para uma mistura equimolar de pX/mX/oX/EB à temperatura de 175 °C e à pressão total de mistura de 0.016 bar.

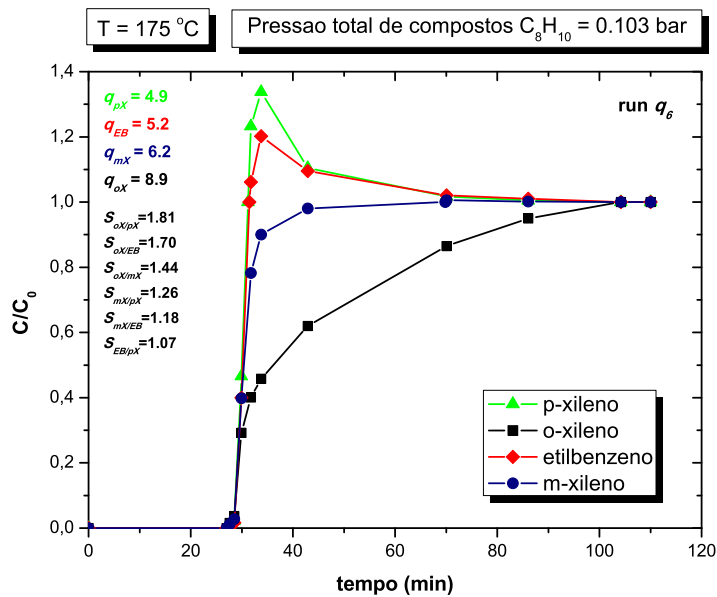


Figura 7.21: Curva de breakthrough quaternária experimental para uma mistura equimolar de pX/mX/oX/EB à temperatura de 175 °C e à pressão total de mistura de 0.037 bar.

Constata-se que todas as curvas de ruptura terem um comportamento bastante abrupto deste o momento em que os compostos começam a sair. A única excepção, é a figura 7.20, a qual evidencia uma certa dispersão, não afectando esta a qualidade da separação. Outra situação a ter em conta, contrariamente ao estudo de componentes puros, é o facto da temperatura não afectar a ordem de saída dos compostos

aromáticos. O composto menos retido é o pX, seguido do EB, do mX e do oX (composto mais retido), não estando de acordo com nenhuma ordem de saída verificada nos estudos monocomponente nem com a ordem dos pontos de ebulição dos compostos. Um facto curioso é o desta ordem estar de acordo com os diâmetros cinéticos, o que pode indicar que as forças de van der Waals se fazem sentir mais o oX, que é o composto com maior diâmetro cinético. Tal como nas breakthrough monocomponentes, o aumento de temperatura provoca uma saturação mais rápida do adsorvente e, por conseguinte, uma menor quantidade adsorvida.

7.2.2 Isotérmicas de Adsorção

Após simular todos os picos (4 picos/loop \times 9 loops/breakthrough \times 6 breakthrough = 216 simulações), calculado todas as composições de cada loop e calculado as quantidades adsorvida, é possível representar a quantidade adsorvida em função da pressão parcial de cada componente. Pode observar-se que as isotérmicas multicomponente (figuras 7.22, 7.23 e 7.24) não se encontram tão próximas umas das outras contrariamente ao estudo monocomponente, o que indica que as interações entre as moléculas diferentes de adsorbato podem desempenhar um papel importante na separação. Outra conclusão que se pode tirar é o facto da temperatura praticamente não influenciar a separação, isto é, apesar de como previsto, a quantidade adsorvida aumentar com a diminuição da temperatura, a selectividade parece não variar. O que parece influenciar a selectividade é a pressão parcial, uma vez que a selectividade aumenta (ligeiramente) com o aumento da pressão parcial, o que pode indicar que o espaço livre nos poros é crítico, ou seja, é necessário um eficiente empacotamento das moléculas para ocupar por inteiro o volume disponível de poros, o que poderá indiciar os efeitos de empacotamento (“packing effects”), já referidos anteriormente.

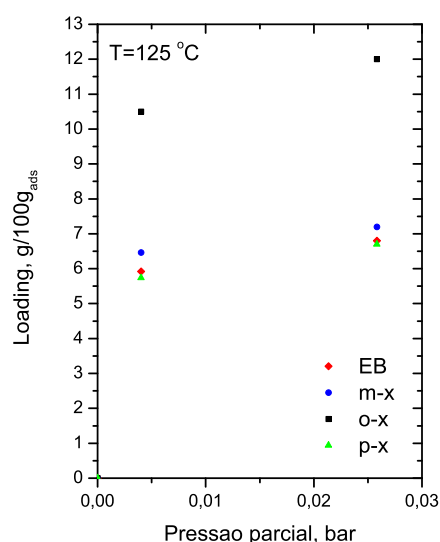


Figura 7.22: Comparação das isotérmicas de adsorção multicomponente quaternárias a 125 °C.

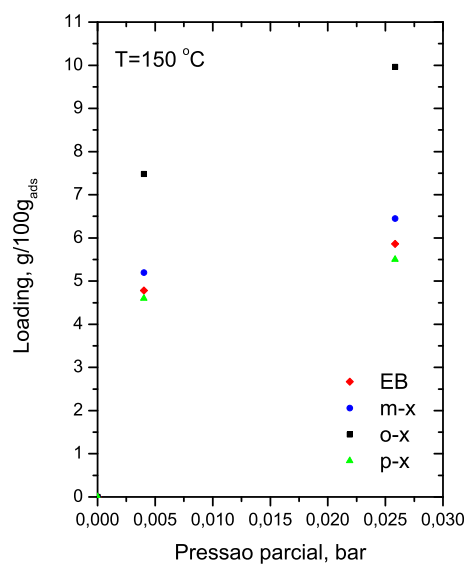


Figura 7.23: Comparação das isotérmicas de adsorção multicomponente quaternárias a 150 °C.

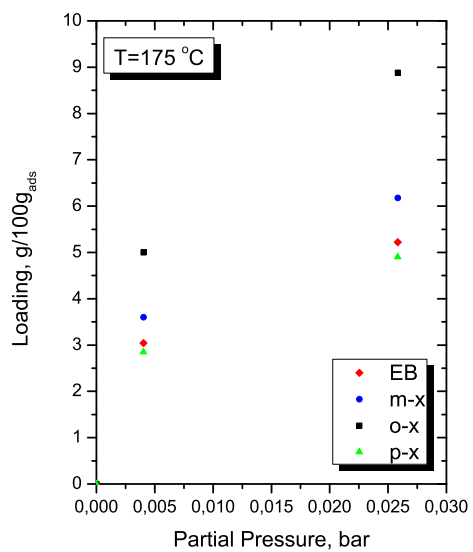


Figura 7.24: Comparação das isotérmicas de adsorção multicomponente quaternárias a 175 °C.

7.2.3 Curvas de Ruptura (“Breakthrough”) Binárias

Na tabela 7.3, pode observar-se a completa informação acerca das experiências de adsorção multicomponente binárias. De salientar que foi realizada uma experiência para cada mistura binária possível, para verificar se existe alguma diferença em relação às misturas quaternárias.

Tabela 7.3: Condições operatórias para experiências realizadas em leito fixo com misturas binárias equimolares (C_8H_{10}) e quantidades adsorvidas.

Temperatura °C	Caudal de He mL/min	Caudal de C_8H_{10} $\mu\text{mol}/\text{min}$				Pressão total da mistura	Quantidade Adsorvida g/100g _{ads}				run
		pX	mX	oX	EB		pX	mX	oX	EB	
175	10	-	23.6	-	23.6	0.103	-	12.4	-	10.8	b_1
175	10	-	23.8	-	23.8	0.104	-	-	15.1	9.3	b_2
175	10	-	23.8	23.8	-	0.104	-	11.9	13.4	-	b_3
175	10	23.8	-	23.8	-	0.104	8.2	-	15.5	-	b_4
175	10	23.6	-	-	23.8	0.104	9.8	-	-	11.2	b_5
175	10	23.5	23.5	-	-	0.103	10.1	12.7	-	-	b_6

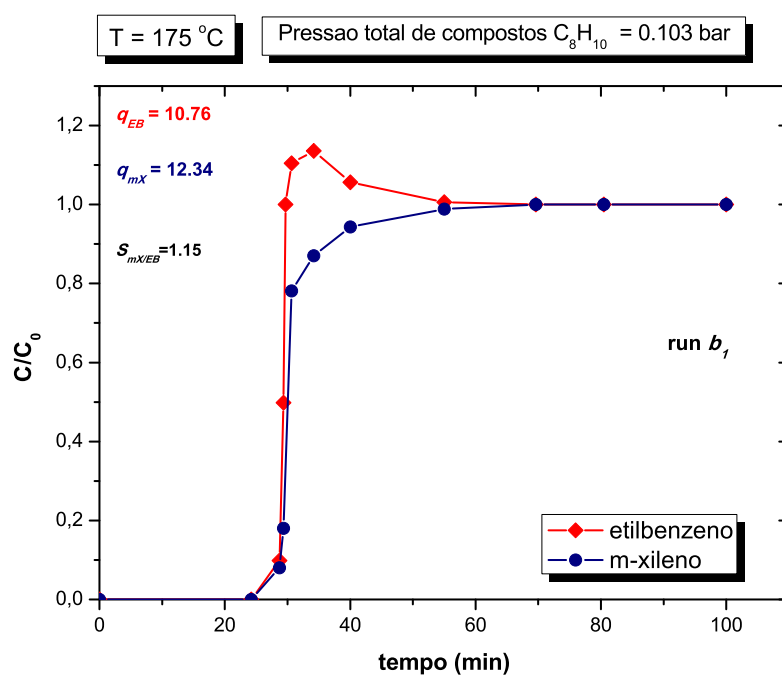


Figura 7.25: Curva de breakthrough binária experimental para uma mistura equimolar de mX/EB à temperatura de 175 °C e à pressão total de mistura de 0.103 bar.

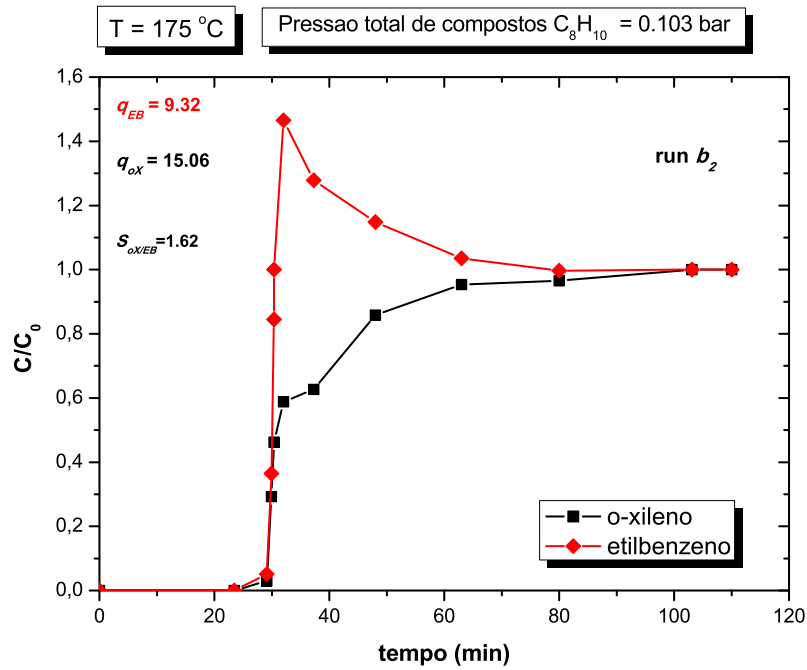


Figura 7.26: Curva de breakthrough binária experimental para uma mistura equimolar de oX/EB à temperatura de 175 °C e à pressão total de mistura de 0.103 bar.

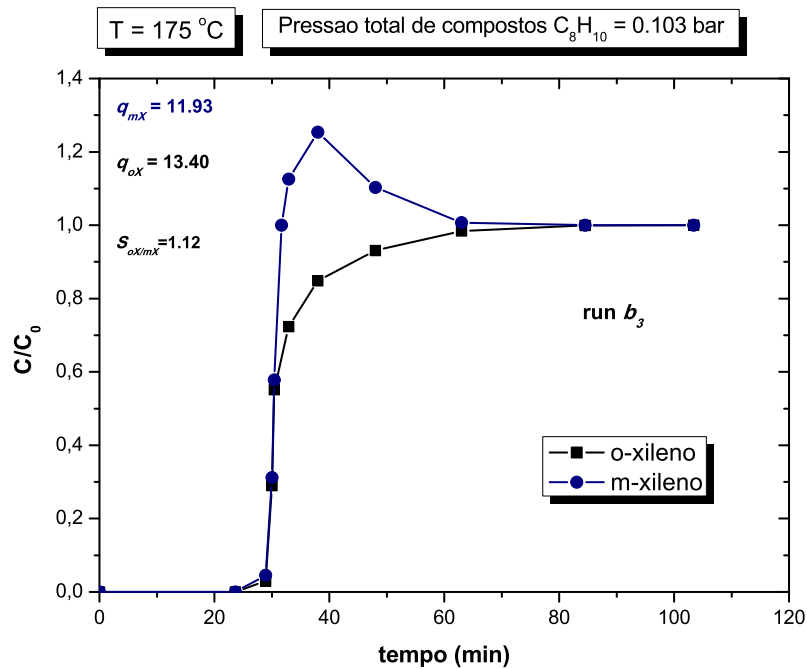


Figura 7.27: Curva de breakthrough binária experimental para uma mistura equimolar de mX/oX à temperatura de 175 °C e à pressão total de mistura de 0.103 bar.

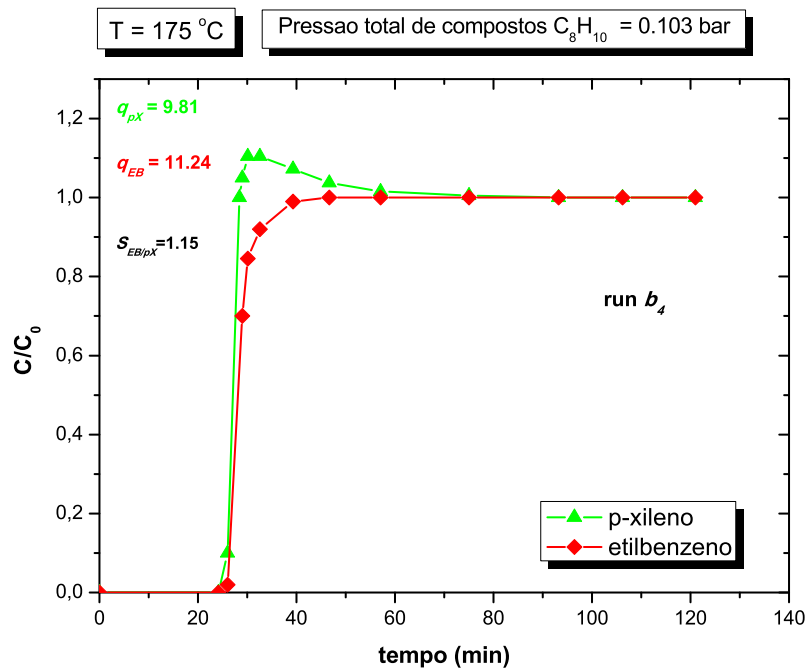


Figura 7.28: Curva de breakthrough binária experimental para uma mistura equimolar de pX/EB à temperatura de 175 °C e à pressão total de mistura de 0.103 bar.

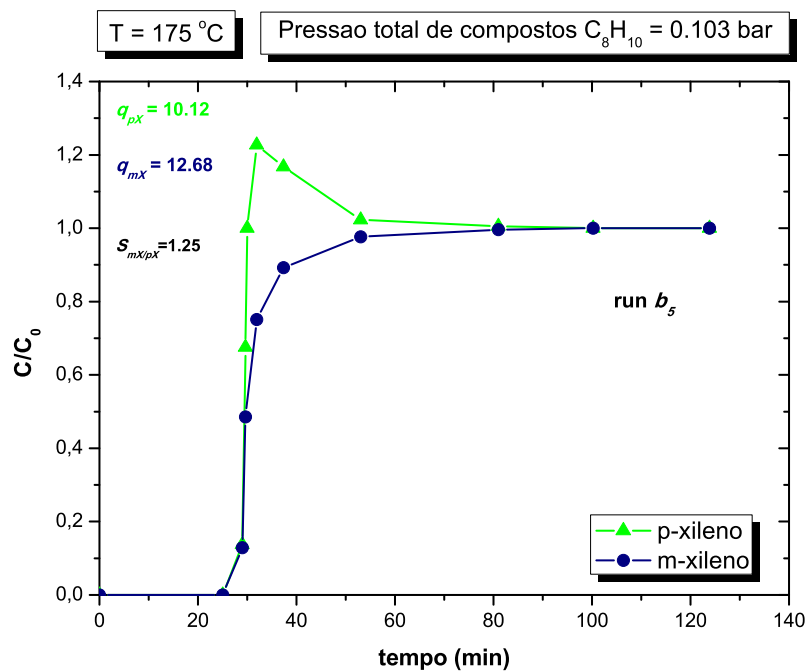


Figura 7.29: Curva de breakthrough binária experimental para uma mistura equimolar de pX/mX à temperatura de 175 °C e à pressão total de mistura de 0.103 bar.

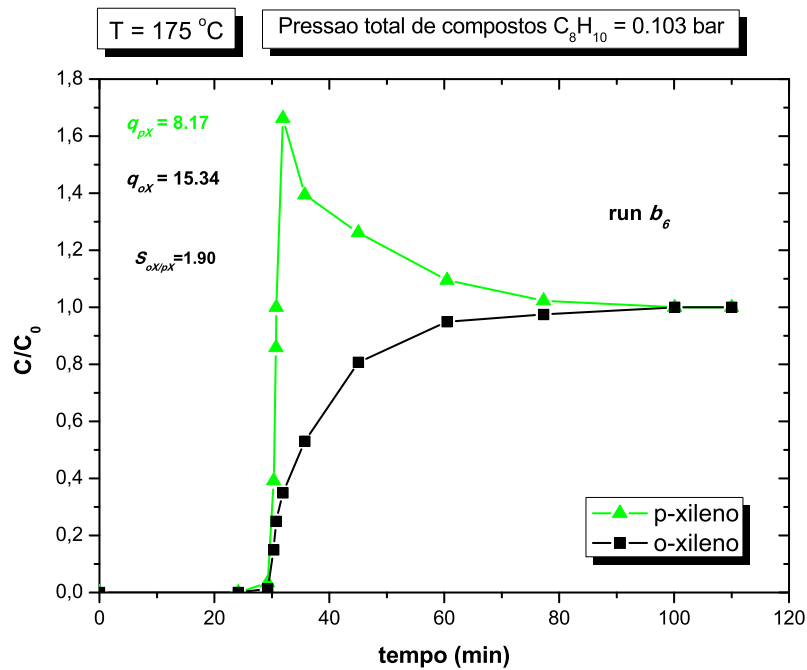


Figura 7.30: Curva de breakthrough binária experimental para uma mistura equimolar de pX/oX à temperatura de 175 °C e à pressão total de mistura de 0.103 bar.

Das curvas de breakthrough obtidas, pode-se concluir que mais uma vez a separação é muito reduzida. Em todas as misturas os compostos saem ao mesmo tempo e o máximo de separação é obtido para a mistura pX/oX, tal como para as experiências quaternárias. Outra característica que se repete, é o facto de todos os componentes apresentarem curvas de ruptura bastante abruptas, com excepção do oX. Em suma, destes estudos multicomponente, pode retirar-se como informação que a separação depende ligeiramente da temperatura e pressão parcial, sendo esta última a mais preponderante na eficiência da separação.

Capítulo 8

Modelização dos Dados Experimentais

8.1 Modelização das Isotérmicas de Componentes Puros

Foram usados seis modelos de isotérmicas para interpretar os dados de equilíbrio de adsorção, nomeadamente, Langmuir, Sips, Toth, Nitta, Unilan e Dual-Site Langmuir. O ajuste foi realizado recorrendo a um optimizador não-linear do Excel (solver). Estes ajustes também poderiam ter sido efectuados com os códigos de programas em Matlab 5.1, concebidos por Duong (1998).

Como já foi mencionado anteriormente, a larga duração das experiências, contribuiu para a medição de um reduzido número de pontos experimentais. Este facto tornou o ajuste dos modelos de isotérmicas de adsorção aos dados experimentais bastante complicado. De referir que em todos os modelos, foi adoptado o mesmo valor de capacidade máxima de adsorção, de forma a manter alguma consistência entre os modelos.

Na tabela 8.1, são mostrados os parâmetros obtidos após o ajuste para todos os modelos e todos os compostos presentes no sistema em estudo. As figuras 8.2, 8.3, 8.4 e 8.5, representam o ajuste dos seis modelos de isotérmicas para o pX, mX, oX e EB respectivamente. Observando atentamente os ajustes, verifica-se que exceptuando o modelo de Langmuir, todos os restantes modelos descrevem razoavelmente a maioria dos dados de equilíbrio. As causas prováveis para este ajuste ser mais fraco podem ser devidas ao facto dos pressupostos em que o modelo assenta não poderem ser assumidos para este sistema em estudo, isto é, os sítios activos podem não possuir todos a mesma energia, as moléculas adsorvidas podem influenciar a adsorção das outras moléculas da vizinhança, as moléculas podem ocupar mais do que um sítio activo.

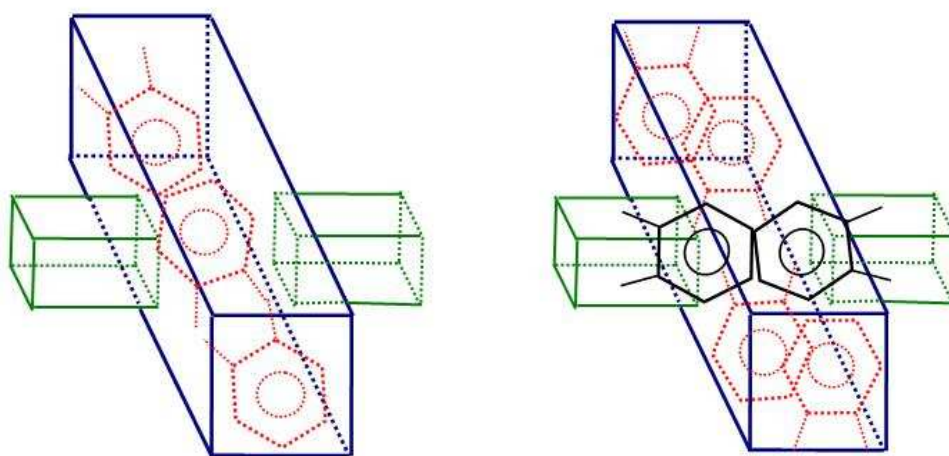
A interpretação dos parâmetros das outras isotérmicas ajuda a justificar estas lacunas nos pressupostos da isotérmica de Langmuir. Pelos modelos de Sips, Toth e Unilan, verifica-se que o sistema é heterogéneo, uma vez que os parâmetros de heterogeneidade associados ao sistema diferem da unidade. Relativamente à isotérmica de Nitta, pode-se constatar que o parâmetro n é diferente da unidade pelo que a distribuição de moléculas de adsorbato sobre a superfície do adsorbente não é uniforme, ou seja, existem sítios activos que são ocupados preferencialmente relativamente a outros energeticamente inferiores e as moléculas podem

ocupar mais do que um sítio de adsorção ao mesmo tempo.

O melhor ajuste é obtido pelo modelo de Dual-Site Langmuir. Esse modelo, por exemplo, já foi usado para descrever o equilíbrio de adsorção de alcanos em MFI (Smit and Krishna, 2003; Krishna and Baur, 2003) e em zeólito Beta (Bárcia et al., 2007a). O modelo DSL distingue duas categorias de sítios de adsorção, cada um seguindo um comportamento “langmuiriano”.

Neste sistema em estudo, pensa-se que um dos sítios activos possa ser os canais largos (C), enquanto que o outro tipo de sítios activos possa ser as janelas que se abrem nas intersecções dos canais estreitos (0.38×0.47 nm) com os canais largos (0.75×0.75 nm).

Na figura 8.1, pode observar-se uma possível disposição dos isómeros na estrutura microporosa do MOF. Como o diâmetro cinético dos compostos é maior do que a abertura dos canais estreitos, os compostos não conseguem penetrar no interior desses canais na totalidade, pensando-se que somente os substituintes de metilo e parte do anel benzénico possam entrar parcialmente no interior dos canais estreitos. Isto vai de encontro com o obtido para o modelo de Nita (uma molécula pode ocupar mais do que um sítio activo) e justifica o uso do modelo DSL.



(a) Possível disposição dos compostos aromáticos na estrutura microporosa do MOF a baixo loading. O composto exemplificado é o o-xileno.

(b) Possível disposição dos compostos aromáticos na estrutura microporosa do MOF num alto grau de enchimento dos poros. As molécula de oX representadas a preto representam a possível penetração dos grupos de metilo e parte do anel benzénico no interior das janelas dos canais estreitos.

Figura 8.1: Efeito do grau de enchimento nos poros. A azul estão representados os canais largos (0.75×0.75 nm) e a verde os canais estreitos (0.38×0.47 nm). A intersecção entre os dois corresponde às janelas nas quais os grupos substituintes dos anéis aromáticos podem penetrar.

Tabela 8.1: Parâmetros obtidos para os modelos de isotérmicas (Langmuir, Sips, Toth, Nitta, Unilan e DSL) para a adsorção dos isômeros de xileno e do etilbenzeno no MOF e, os desvios absolutos médios entre os modelos e os dados experimentais.

Parâmetros	etilbenzeno												m-xileno												o-xileno												p-xileno											
	Langmuir			Sips			Toth			Nitta			Unilan			DSL			Langmuir			Sips			Toth			Nitta			Unilan			DSL														
	Langmuir	Sips	Toth	Langmuir	Sips	Toth	Langmuir	Sips	Toth	Nitta	Unilan	DSL	Langmuir	Sips	Toth	Langmuir	Sips	Toth	Nitta	Unilan	DSL	Langmuir	Sips	Toth	Langmuir	Sips	Toth	Nitta	Unilan	DSL																		
q_s	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36																	
$-\Delta H$	77.5	97.6	107.7	102.6	90.6	-	74.0	97.5	110.3	96.6	86.6	-	77.7	103.0	122.9	96.1	110.4	-	79.5	105.8	101.8	106.5	98.9	-	27.2	-	-	-	-	-	-																	
q_s^c	-	-	-	-	-	29.0	-	-	-	-	28.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-																	
$-\Delta H_1$	-	-	-	-	-	84.6	-	-	-	-	83.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-																	
q_s^d	-	-	-	-	-	7.0	-	-	-	-	7.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-																	
$-\Delta H_2$	-	-	-	-	-	187.9	-	-	-	-	210.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-																	
H	171.2	332.0	1500.8	467.5	305.8	353.9	166.7	353.2	1701.4	416.6	285.7	387.1	248.4	613.0	11372.5	437.3	716.3	696.4	149.5	360.9	1262.0	349.7	262.4	338.5	-	-	-	-	-	-	-																	
b	475.6	922.1	4168.8	1298.5	849.4	-	463.1	981.1	4726.2	1157.2	793.6	-	690.0	1702.8	31590.4	1214.8	1989.8	-	415.3	1002.4	3505.6	971.3	728.8	-	-	-	-	-	-	-	-																	
b^c	-	-	-	-	-	1208.7	-	-	-	-	1340.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-																	
b^f	-	-	-	-	-	47.7	-	-	-	-	41.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-																	
s	-	1.7	-	-	-	-	-	1.7	-	-	-	-	-	2.0	-	-	-	-	-	1.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-																	
t	-	-	0.6	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-	-	0.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-	-																	
n	-	-	-	2.0	-	-	-	-	2.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.0	-	-	-	-																	
u	-	-	-	-	2.9	-	-	-	-	-	2.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-																	
Δq	0.39	0.28	0.23	0.33	0.12	0.08	0.49	0.22	0.15	0.20	0.21	0.10	0.67	0.32	0.05	0.25	0.36	0.38	0.42	0.31	0.25	0.35	0.08	0.11	-	-	-	-	-	-	-																	
H	43.0	58.2	219.5	74.9	60.7	77.5	44.5	61.9	237.7	74.3	60.9	87.0	62.1	97.6	1268.0	78.7	99.9	136.8	36.2	54.7	205.2	52.3	44.9	71.0	-	-	-	-	-	-	-																	
b	119.3	161.6	609.8	208.0	168.6	-	123.6	172.0	660.4	206.3	169.1	-	172.6	271.0	3522.2	218.5	277.5	-	100.5	151.8	569.9	145.2	124.7	-	-	-	-	-	-	-	-																	
b^c	-	-	-	-	-	266.8	-	-	-	-	303.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-																	
b^f	-	-	-	-	-	1.7	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-																	
s	-	1.7	-	-	-	-	-	1.7	-	-	-	-	-	2.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-																	
t	-	-	0.6	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-	-	-	0.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-																	
n	-	-	-	2.0	-	-	-	-	2.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-																	
u	-	-	-	-	2.9	-	-	-	-	-	2.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-																	
Δq	1.26	0.39	1.99	0.57	0.59	0.30	1.29	0.41	0.39	0.60	0.68	0.17	1.30	0.45	0.40	0.54	0.52	0.40	1.13	0.38	0.29	0.31	0.37	0.23	-	-	-	-	-	-	-																	
H	12.6	12.4	39.8	14.7	14.4	20.2	13.8	13.2	41.4	16.1	15.4	23.2	18.1	19.1	180.6	17.1	17.4	32.3	10.2	12.2	40.9	9.7	9.4	17.8	-	-	-	-	-	-	-																	
b	34.9	34.4	110.5	40.9	40.1	-	38.2	36.6	114.9	44.6	42.8	-	50.4	53.0	501.6	47.6	48.2	-	28.5	28.4	113.5	26.8	26.0	-	-	-	-	-	-	-	-																	
b^c	-	-	-	-	-	69.7	-	-	-	-	81.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-																	
b^f	-	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-	0.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-																	
s	-	1.5	-	-	-	-	-	1.5	-	-	-	-	-	1.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-																	
t	-	-	0.6	-	-	-	-	0.6	-	-	-	-	-	-	0.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.6	-	-	-	-																	
n	-	-	-	2.0	-	-	-	-	2.0	-	-	-	-	-	-	2.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.0	-	-	-																	
u	-	-	-	-	2.9	-	-	-	-	-	2.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-																	
Δq	0.87	0.50	0.31	0.38	0.41	0.45	0.80	0.43	0.18	0.25	0.32	0.26	1.38	0.40	0.30	0.53	0.38	0.36	0.97	0.33	0.27	0.36	0.29	0.43	-	-	-	-	-	-	-																	
Σq	2.52	1.17	2.54	1.28	1.13	0.83	2.59	1.05	0.72	1.04	1.21	0.54	3.35	1.17	0.75	1.32	1.26	1.15	2.53	1.02	0.81	1.03	0.74	0.78	-	-	-	-	-	-	-																	

Do ajuste do modelo DSL, conclui-se que o site com menor capacidade de adsorção é o site relativo às janelas (*J*), o que era de prever uma vez que no outro site todas as moléculas conseguem penetrar. Outra observação que pode ser retirada é que a afinidade das moléculas para o site relativo aos canais largos (*C*) é maior do que para o site *J*, o que significa que o site *J* é o primeiro a ser ocupado pelas moléculas, existindo preferência das moléculas de adsorbato em adsorver nesses sites.

Relativamente às entalpias de adsorção, estas são bastante próximas umas das outras, pelo que pX, mX, oX e EB interagem com sensivelmente a mesma intensidade com a estrutura do MOF. De realçar ainda que estes valores de entalpia de adsorção são consideravelmente mais elevados que os documentados para os mesmos compostos no MOF MIL-47 por Finsy et al. (2008). O facto desses valores de entalpia serem tão elevados não é benéfico no que diz respeito à operação de processos adsorptivos, visto que a regeneração do adsorvente não seria eficiente energeticamente.

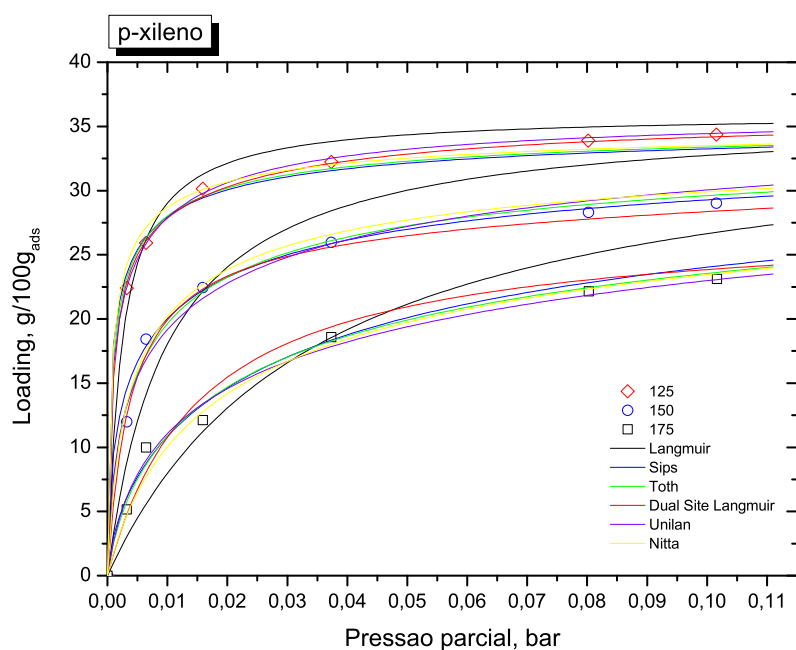


Figura 8.2: Comparação do ajuste de vários modelos de isotérmicas de adsorção aos dados experimentais do equilíbrio de adsorção do pX.

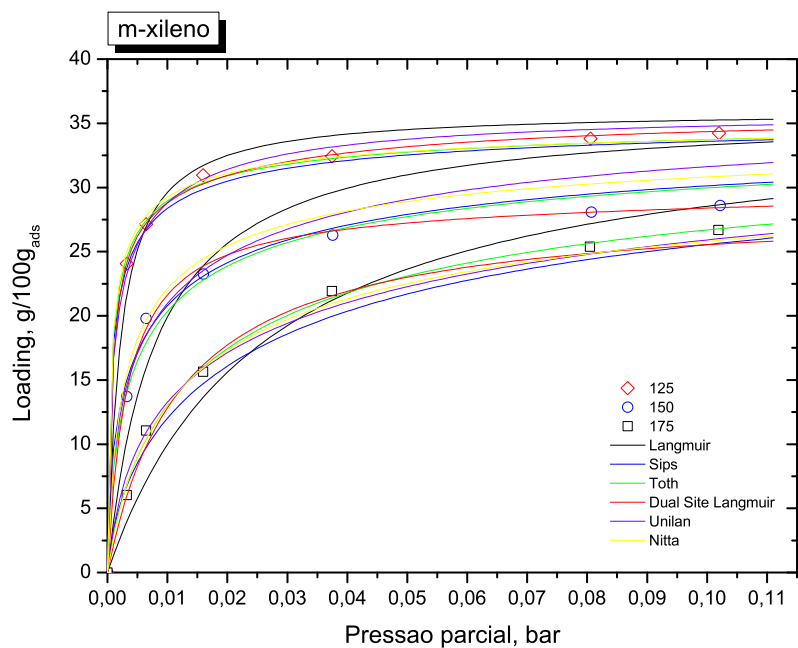


Figura 8.3: Comparação do ajuste de vários modelos de isotérmicas de adsorção aos dados experimentais do equilíbrio de adsorção do mX.

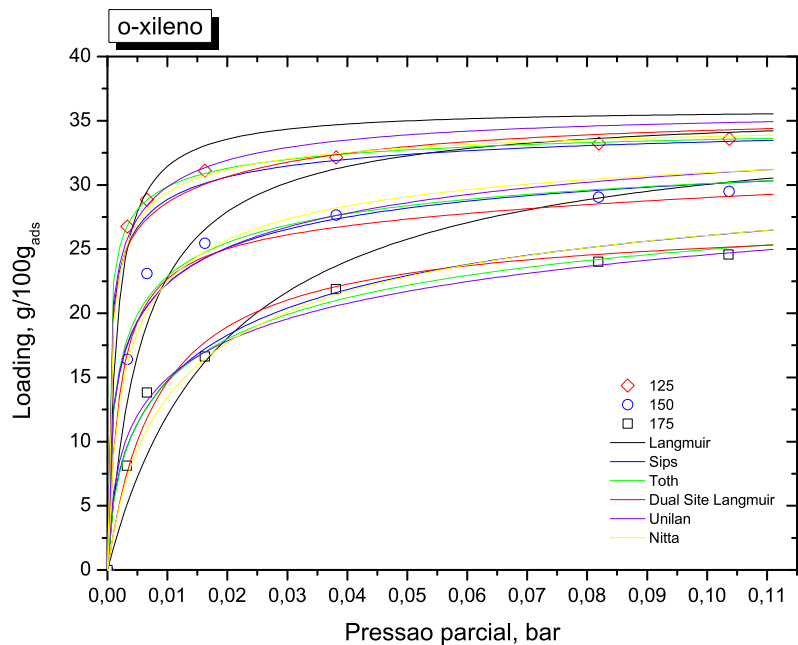


Figura 8.4: Comparação do ajuste de vários modelos de isotérmicas de adsorção aos dados experimentais do equilíbrio de adsorção do oX.

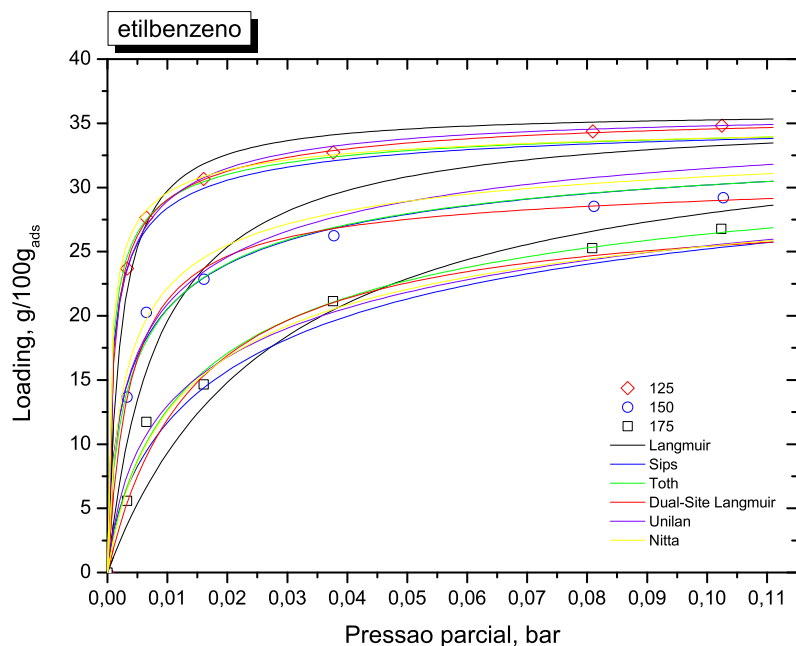


Figura 8.5: Comparação do ajuste de vários modelos de isotérmicas de adsorção aos dados experimentais do equilíbrio de adsorção do EB.

8.2 Entalpias de Adsorção a Diluição Infinita e Constantes de Henry

De forma a melhor entender o comportamento de adsorção, os dados de equilíbrio foram representados em termos da equação virial, isto é, de forma a se obterem as constantes de Henry H , que podem fornecer informação útil sobre os processos adsorptivos, são representados semi-log plots de p/q em função de q . As figuras 8.6, 8.7, 8.8 e 8.9 mostram essa representação, juntamente com os modelos DSL e Toth.

Verifica-se mais uma vez um bom ajuste por parte do modelo DSL, enquanto que a equação virial não ajusta tão bem os dados. Uma das causas para a equação virial não ajustar os dados pode ser devido à adsorção das moléculas ser muito forte, dificultando o ajuste a baixa pressão (Ruthven, 1984b). Uma vez que o modelo DSL é o que parece melhor descreve os dados, foram consideradas como mais consistentes as constantes de Henry obtidas por este modelo. Extrapolando os dados para a origem (zero coverage), obtêm-se as constantes de Henry. A tabela 8.2 mostra claramente que a afinidade para com o adsorvente, em termos de constantes de Henry, decresce na seguinte ordem: $oX > mX > EB > pX$. Daqui pode-se concluir que o isómero com maior afinidade com o sólido é o oX , sendo o que possui menos afinidade o pX .

Esta ordem está de acordo com a ordem de saída dos componentes nas curvas de breakthrough multi-componente. Isto pode ser explicado com base na estrutura do adsorvente e devido ao oX ser a molécula que consegue ser mais adsorvida nos sites J , devido possivelmente, aos substituintes de metilo poderem

entrar os dois simultaneamente nas janelas, uma vez que o grupo metilo se encontra na posição 1-2 do anel aromático (ver figura 8.1. A disposição dos grupos de metilo dos outros isómeros (encontram-se mais afastados) deve permitir somente a entrada de um único grupo metilo, o que explica a menor capacidade de adsorção do site J para o pX, mX e EB em relação ao oX.

Da tabela 8.3, observa-se que as selectividades baseadas nas constantes de henry estão de acordo com os resultados obtidos e que estas aumentam com o aumento da temperatura, exceptuando a do oX em relação aos restantes, que apresenta uma ligeira diminuição. O facto das selectividades baseadas as constantes de Henry serem semelhantes às realmente obtidas nas experiências multicomponente, indica que a adsorção se deve a mecanismos físicos, nomeadamente, forças de van der Waals.

Tabela 8.2: Entalpias de adsorção a diluição infinita e constantes de Henry para os isómeros de xileno e etilbenzeno no MOF a partir do modelo DSL.

Temperatura (°C)	H (g/g _{ads} bar)			
	p-xileno	etilbenzeno	m-xileno	o-xileno
125	338.5	353.9	387.1	696.4
150	71.0	77.5	87.0	136.8
175	17.8	20.2	23.2	32.3
ΔH_0 (kJ/mol)	87.0	84.6	83.3	91.0

Tabela 8.3: Selectividades entre os isómeros do xileno e etilbenzeno, baseadas nas constantes de Henry a 125, 150 e 175 °C, obtidas pelo modelo DSL.

Temperatura (°C)	$H_i/H_{p-xileno}$			
	p-xileno	etilbenzeno	m-xileno	o-xileno
125	1.00	1.04	1.14	2.02
150	1.00	1.08	1.21	1.91
175	1.00	1.12	1.28	1.78

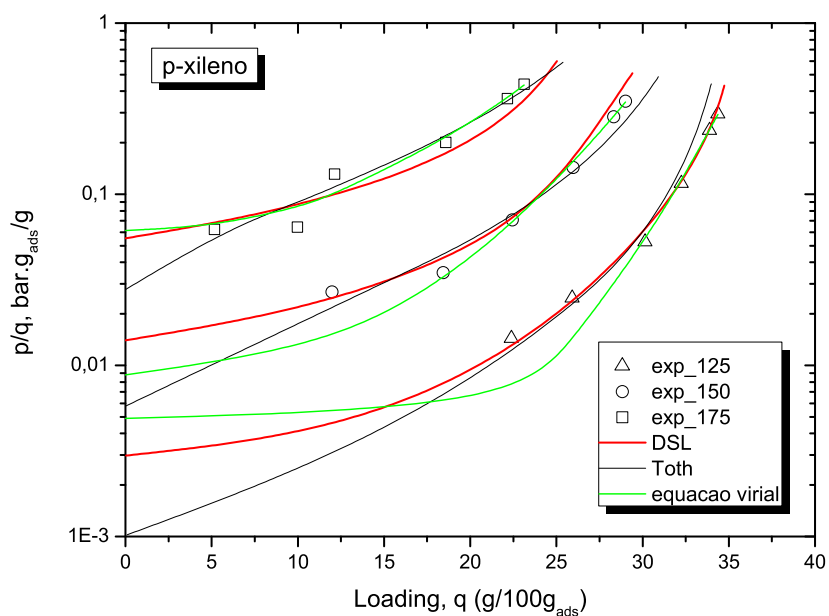


Figura 8.6: Gráfico semi-log de p/q em função de q da equação virial para o pX e simulação dos mesmos com as isotérmicas DSL e Toth.

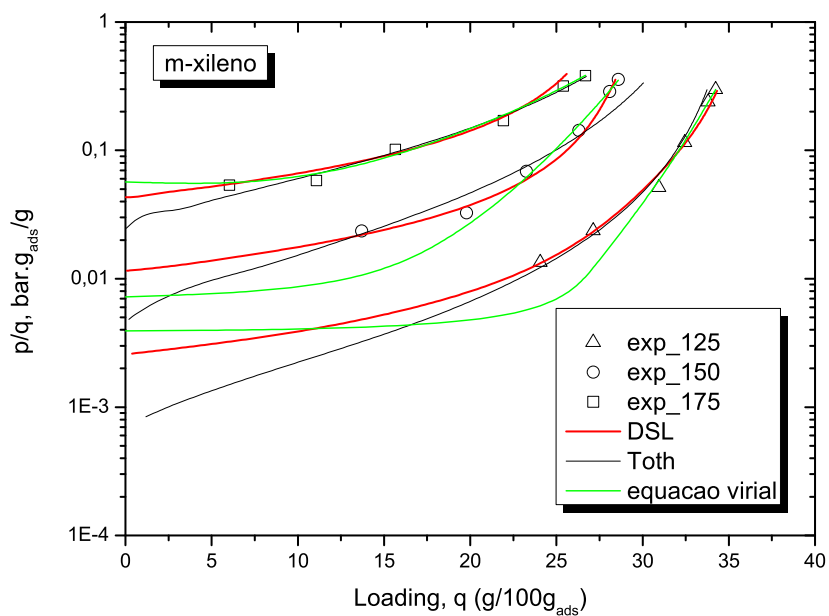


Figura 8.7: Gráfico semi-log de p/q em função de q da equação virial para o mX e simulação dos mesmos com as isotérmicas DSL e Toth.

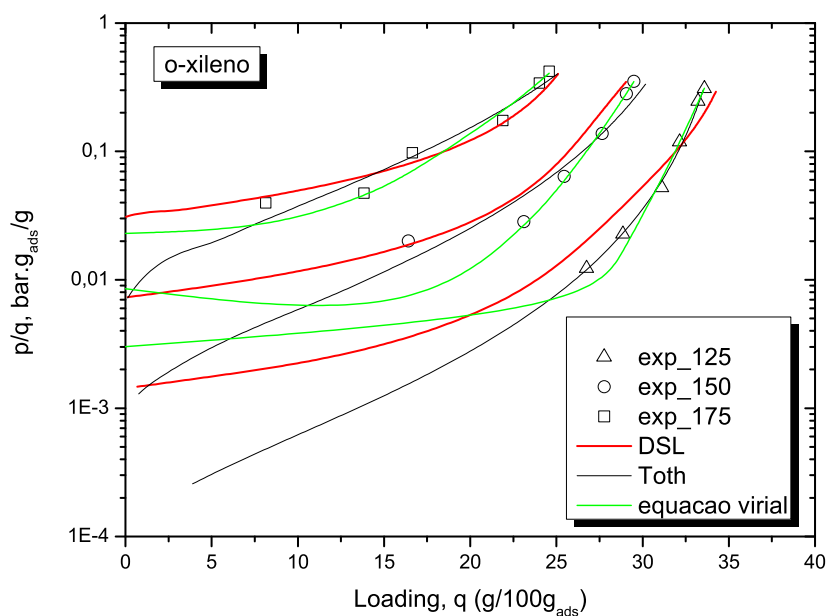


Figura 8.8: Gráfico semi-log de p/q em função de q da equação virial para o oX e simulação dos mesmos com as isotérmicas DSL e Toth.

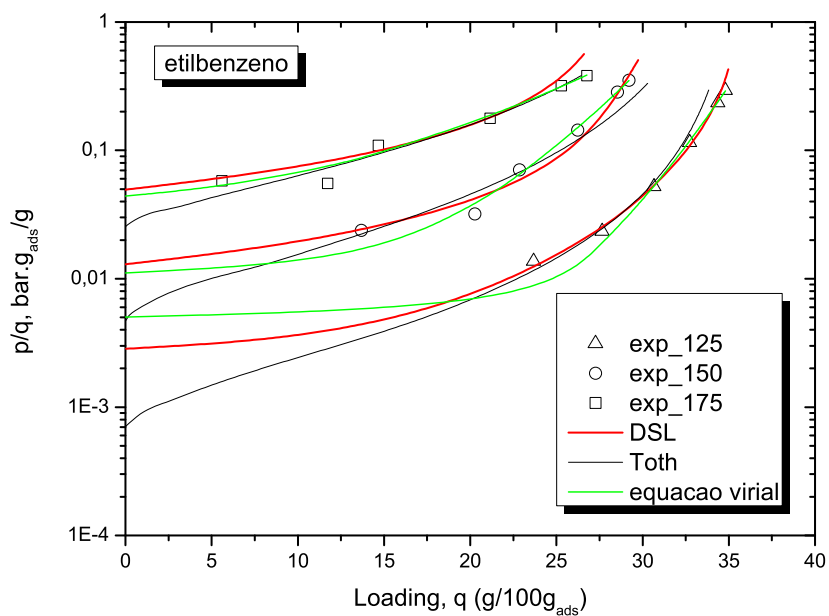


Figura 8.9: Gráfico semi-log de p/q em função de q da equação virial para o EB e simulação dos mesmos com as isotérmicas DSL e Toth.

8.3 Calor Isostérico de Adsorção

No estudo do equilíbrio de adsorção, é importante avaliar a influência da quantidade adsorvida no valor do calor isostérico de adsorção, ΔH_{st} (equação 3.12).

As figuras 8.10, 8.11, 8.12 e 8.13, mostram a dependência do calor isostérico com o loading, para os isômeros de xileno e o etilbenzeno. Representaram-se as curvas para os modelos DSL, Sips, Toth e Unilan. Não foi representado o modelo de Langmuir por se conhecer de antemão que este não prevê a variação do calor isostérico com o loading, sendo esse valor constante.

As deduções dos modelos que permitem tais representações encontram-se no apêndice A e, são os seguintes:

Calor Isostérico de Adsorção de Sips

$$(-\Delta H) = \Delta H_0 - \alpha_s R T_0 \ln(bP) \quad (8.1)$$

Calor Isostérico de Adsorção de Toth

$$(-\Delta H) = \Delta H_0 - \frac{1}{t} (\alpha R T_0) \left[\ln(bP) - (1 + (bP)^t) \ln \left(\frac{bP}{(1 + (bP)^t)^{1/t}} \right) \right] \quad (8.2)$$

Calor Isostérico de Adsorção de Unilan

$$(-\Delta H) = \bar{E} + \frac{2(1 - \theta)}{bP} \left[\frac{(e^u + bP)(e^{-u} + bP)}{e^u - e^{-u}} \right] \left(\frac{\Delta E}{2} \right) - \left[\frac{2 + e^u bP + e^{-u} bP}{e^u - e^{-u}} \right] \left(\frac{\Delta E}{2bP} \right) \quad (8.3)$$

Calor Isostérico de Adsorção de Dual-Site Langmuir

$$(-\Delta H) = \frac{q_s^C b^C \Delta H_1 (1 + b^J P)^2 + q_s^J b^J \Delta H_2 (1 + b^C P)^2}{q_s^C b^C (1 + b^J P)^2 + q_s^J b^J (1 + b^C P)^2} \quad (8.4)$$

Relativamente à figura 8.10 (modelo DSL), observa-se que todas as curvas começam num patamar (na ordem dos valores das suas entalpias de adsorção a zero loading), aumentando gradualmente até ao valor de q_s^C . A partir desse ponto, dá-se um aumento abrupto, atingindo-se um novo patamar. É de realçar que o único modelo que de certa forma consegue prever a evolução do calor isostérico, é o modelo DSL, sendo o único que prevê a inflexão da curva e a tendência para um novo patamar. Os pontos experimentais evidenciam, de facto, esse comportamento, pelo que esta análise representa outra forma de validar o modelo DSL. Conclui-se que o valor do primeiro patamar corresponde à entalpia de adsorção a diluição infinita, que é a correspondente aos sites C , que são ocupados preferencialmente pelas moléculas. Quando o loading se aproxima da capacidade máxima de adsorção dos sites C , as moléculas começam a empacotar-se de forma diferente, preenchendo com os substituintes de metilo parte das janelas, o que faz “disparar” o valor do calor isostérico para outro patamar correspondente ao ΔH_2 . Este fenómeno pode ser demonstrado matematicamente, pela determinação dos limites do modelo de calor isostérico de adsorção (ver demonstração na secção A.4.1):

$$\lim_{P \rightarrow 0} (-\Delta H) = \Delta H_1 \quad (8.5)$$

$$\lim_{P \rightarrow \infty} (-\Delta H) = \Delta H_2 \quad (8.6)$$

Verifica-se, pela equação 8.5, que a baixas pressões parciais (baixo loading), o segundo termo da equação 8.4 é pouco significativo comparativamente ao primeiro termo, enquanto que a pressões mais elevadas, acontece o inverso, como se pode observar pela equação 8.6. Relativamente ao modelo de Sips, o calor isostérico não possui o mesmo significado, pois o valor da entalpia de adsorção a loading zero só é atingido quando $q/q_s = \theta = 1/2$. Constata-se que todas as curvas decrescem acentuadamente. Para o modelo de Toth, verifica-se que ao extrapolar as curvas para a origem se obtém a entalpia de adsorção a diluição infinita. Este, tal como Sips, apresenta curvas com um decrescimento acentuado. Finalmente, para o modelo Unilan, verifica-se que tal como para o modelo de Sips, atinge-se o valor da entalpia de adsorção a diluição infinita quando $\theta = 1/2$. As curvas, apesar de serem claramente decrescentes, não são tão acentuadas como as curvas de Sips e Toth, devido a que o modelo prevê uma distribuição mais uniforme da energia sobre a superfície.

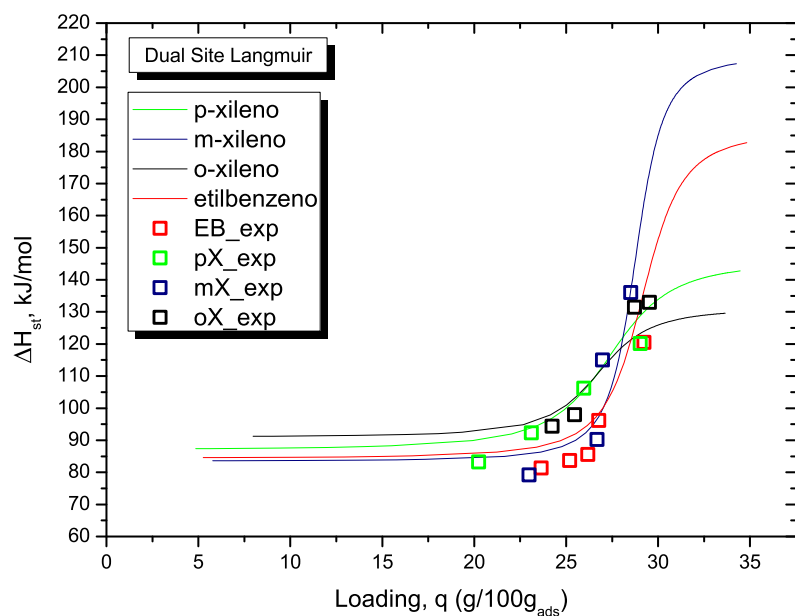


Figura 8.10: Variação do calor isostérico de adsorção com a quantidade adsorvida para os isômeros de xileno e etilbenzeno. A representação mostrada na figura é obtida a partir do modelo DSL ajustado.

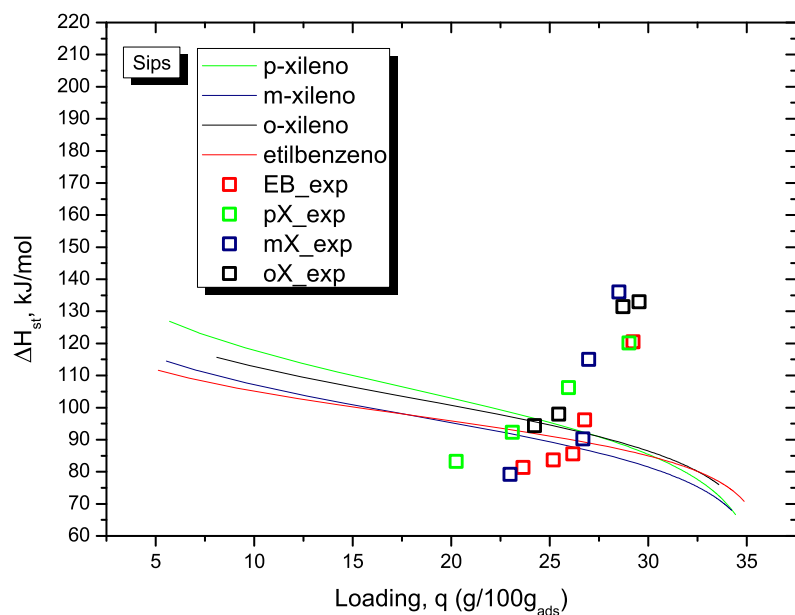


Figura 8.11: Variação do calor isostérico de adsorção com a quantidade adsorvida para os isômeros de xileno e etilbenzeno. A representação mostrada na figura é obtida a partir do modelo Sips ajustado.

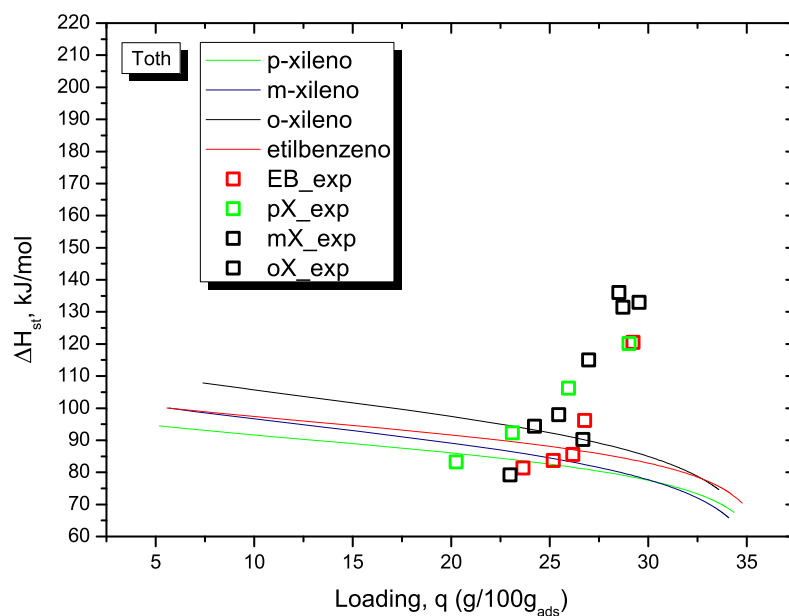


Figura 8.12: Variação do calor isostérico de adsorção com a quantidade adsorvida para os isômeros de xileno e etilbenzeno. A representação mostrada na figura é obtida a partir do modelo Toth ajustado.

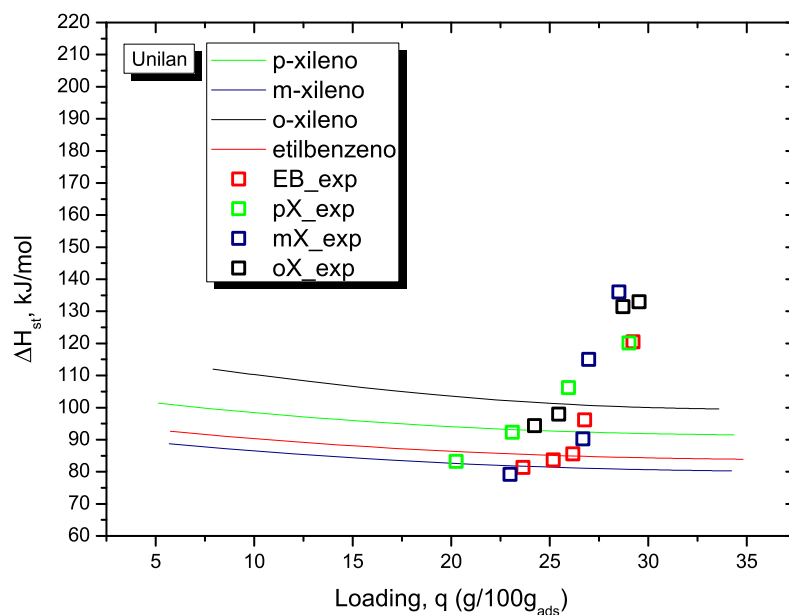


Figura 8.13: Variação do calor isostérico de adsorção com a quantidade adsorvida para os isômeros de xileno e etilbenzeno. A representação mostrada na figura é obtida a partir do modelo Unilan ajustado.

8.4 Modelização das Isotérmicas Multicomponente

Após obter os parâmetros otimizados do ajuste dos modelos para os dados de equilíbrio monocomponente, utilizam-se os modelos apresentados no capítulo 4 com os parâmetros otimizados.

Para ajustar as curvas multicomponente, optou-se por usar o modelo que melhor descreveu o equilíbrio de adsorção monocomponente, o modelo DSL.

Obtiveram-se as figuras 8.14, 8.15 e 8.16. Os desvios absolutos médios entre os modelos e os dados experimentais são apresentados na tabela 8.4. Observa-se que o ajuste é razoável e que a qualidade do ajuste aumenta com a diminuição da temperatura.

Tabela 8.4: Desvios absolutos médios entre as previsões e os dados experimentais.

	$\bar{\Delta}q_{125}$	$\bar{\Delta}q_{150}$	$\bar{\Delta}q_{175}$	$\Sigma \bar{\Delta}q$
mistura quaternária	0.67	0.71	0.54	1.92

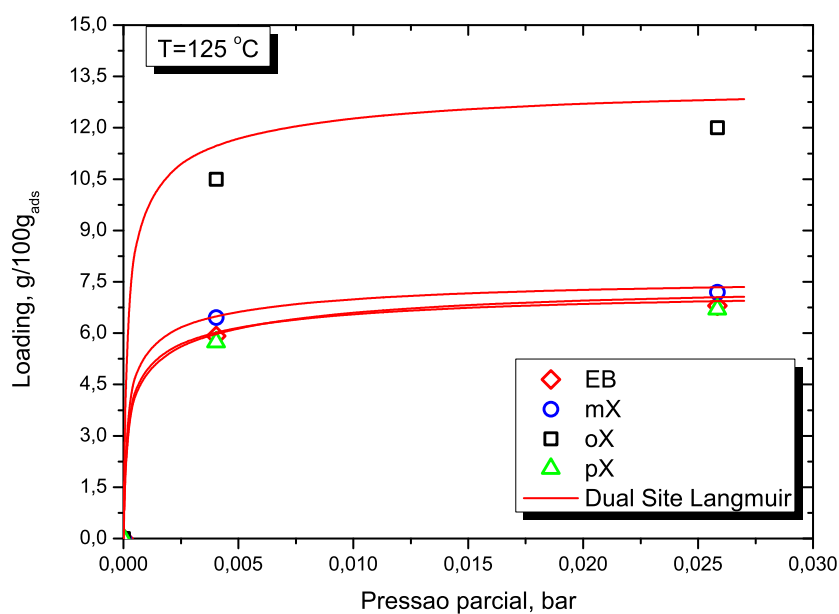


Figura 8.14: Ajuste das isotérmicas de adsorção experimental dos isômeros de xileno e etilbenzeno a 125 °C com o modelo DSL.

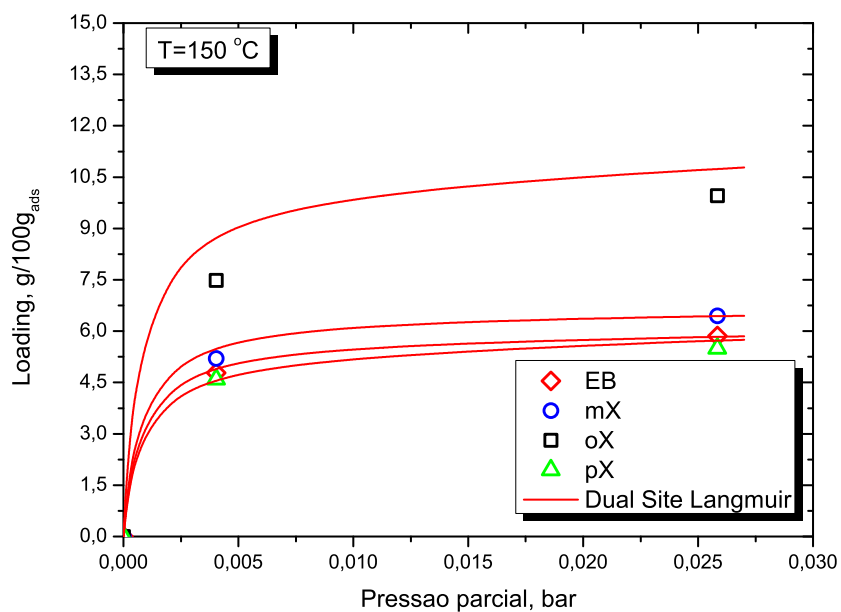


Figura 8.15: Ajuste das isotérmicas de adsorção experimentais dos isômeros de xileno e etilbenzeno a 150 °C com o modelo DSL.

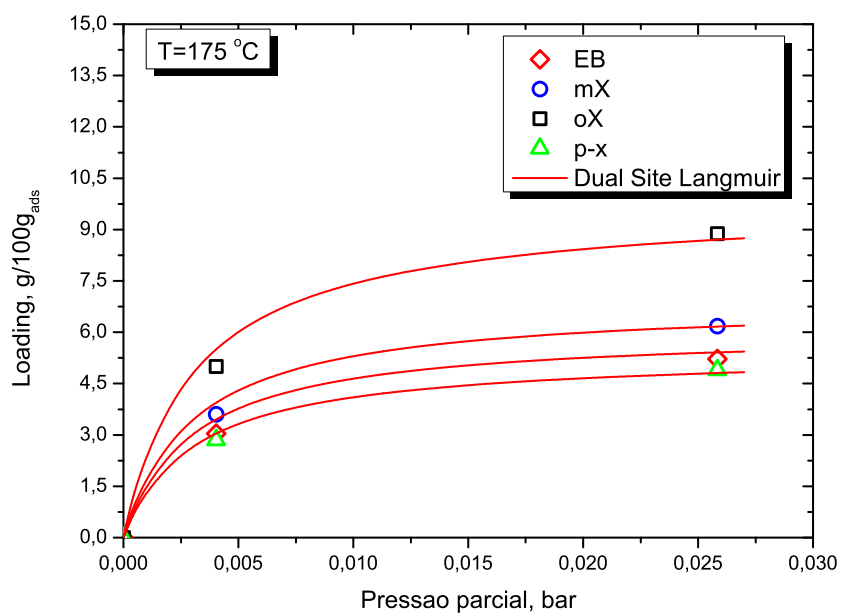


Figura 8.16: Ajuste das isotérmicas de adsorção experimentais dos isômeros de xileno e etilbenzeno a 175 °C com o modelo DSL.

Capítulo 9

Conclusões

Neste trabalho, apresentou-se um estudo detalhado do equilíbrio de adsorção dos isómeros de xileno e do etilbenzeno no MOF $\text{Zn(BDC)(Dabco)}_{0.5}$. Para tal, realizaram-se curvas de breakthrough para sistemas de componentes puros e para sistemas multicomponentes (binárias e quaternárias). Esses estudos levaram à medição das isotérmicas do equilíbrio de adsorção de componentes puros e multicomponente, e por conseguinte à determinação das selectividades.

Foram usados seis modelos de isotérmicas para interpretar os dados de equilíbrio de adsorção, nomeadamente, Langmuir, Sips, Toth, Nitta, Unilan e Dual-Site Langmuir. Notando-se que o melhor ajuste é obtido pelo modelo DSL. Exceptuando o modelo de Langmuir, que assenta em pressupostos muito simples, todos os restantes modelos descrevem o equilíbrio de adsorção razoavelmente. Os parâmetros obtidos a partir do ajuste dos modelos levam-nos a tirar algumas ilações:

- O sistema é heterogéneo, não sendo a distribuição energética igual em toda a superfície do sólido, sendo ocupados em primeiro lugar os sites mais energético;
- As moléculas podem ocupar mais do que um sítio activo ao mesmo tempo;
- Existe interacção entre as moléculas adsorvidas e as outras moléculas presentes na vizinhança.

O facto do modelo DSL ajustar bem os dados de equilíbrio, leva-nos a concluir que este MOF pode apresentar duas categorias de sítios de adsorção, cada um seguindo um comportamento “langmuiriano”. Um dos sítios activos são os canais largos C , enquanto que o outro tipo de sítios activos são as janelas J que se abrem nas intersecções dos canais estreitos (0.38×0.47 nm) com os canais largos (0.75×0.75 nm). Como o diâmetro cinético dos compostos é maior do que a abertura dos canais estreitos, os compostos não conseguem penetrar no interior desses canais na totalidade, pensando-se que somente os substituintes de metilo e parte do anel benzênico possam entrar parcialmente no interior dos canais estreitos. Isto vai também de encontro com o obtido para o modelo de Nita (uma molécula pode ocupar mais do que um sítio activo).

Pela equação virial, conclui-se que a afinidade das moléculas para com o adsorvente, em termos de constantes de Henry, decresce na seguinte ordem: $oX > mx > EB > pX$. Devido às selectividades baseadas nas constantes de Henry serem semelhantes às obtidas experimentalmente, pode dizer-se que a adsorção é física, devendo-se às forças de van der Waals. O facto do oX ser o composto mais retido pode ser explicado com o facto desse composto ser o que mais adsorve nos sítios activos J devido possivelmente, aos substituintes de metilo poderem entrar os dois em simultâneo nas janelas, uma vez que o grupo metilo se encontra na posição 1-2 do anel aromático, enquanto que para os outros isómeros só deve ser possível a entrada de um único grupo de metilo, devido a estes estarem mais afastados entre si. Observa-se também que a selectividade aumenta com o aumento da temperatura.

Foi observado que a temperatura e a pressão jogam um papel importante na adsorção das moléculas e na selectividade. O aumento da temperatura provoca uma diminuição da quantidade adsorvida, devido à saturação do adsorvente acontecer mais rapidamente, enquanto que o aumento da pressão parcial também favorece a selectividade, devido à forma como as moléculas se empacotam na estrutura microporosa do MOF. Verificou-se também que a capacidade de adsorção deste MOF é bastante superior à evidenciada nos zeólitos, em relação aos isómeros de xileno.

Relativamente às entalpias de adsorção, verifica-se que estas são bastante próximas umas das outras, pelo que pX , mX , oX e EB interagem com sensivelmente a mesma intensidade com a estrutura do MOF. O facto desses valores de entalpia serem tão elevados não é benéfico no ponto de vista da operação de processos adsorptivos, visto que a regeneração do adsorvente não seria eficiente energeticamente.

Seria interessante num futuro, efectuar um estudo do equilíbrio de adsorção num MOF com canais de dimensões mais favoráveis à separação estérica, ou seja, por separação por exclusão de tamanhos, de forma a potencializar a separação e, de forma a verificar se esse adsorvente seria mais eficiente energeticamente.

Apêndice A

Derivação dos Modelos de Calor Isostérico de Adsorção

A.1 Calor Isostérico do Modelo de Sips

A equação de Sips é:

$$q = q_s \frac{(bP)^{1/s}}{1 + (bP)^{1/s}} \quad (\text{A.1})$$

ou em termos de fracção adsorvida:

$$\theta = \frac{(bP)^{1/s}}{1 + (bP)^{1/s}} \quad (\text{A.2})$$

onde,

$$b = b_0 \exp\left(\frac{\Delta H_0}{RT}\right) \quad (\text{A.3})$$

podendo a constante de heterogeneidade variar com a temperatura,

$$\frac{1}{s} = \frac{1}{s_0} + \alpha \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \quad (\text{A.4})$$

O calor isostérico é obtido a partir da equação de van't Hoff:

$$\frac{\Delta H_{st}}{RT^2} = - \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_q \quad (\text{A.5})$$

De forma a facilitar a resolução, cria-se uma nova variável:

$$u = (bP)^{1/s} \quad (\text{A.6})$$

Ficando:

$$\theta = \frac{u}{1+u} \quad (\text{A.7})$$

Para loading constante, tem-se $d\theta = 0$ e, por conseguinte, $du = 0$, ficando a derivada total:

$$du = (bP)^{1/s} \ln(bP) d\left(\frac{1}{s}\right) + \frac{b}{s} (bP)^{1/s-1} dP + \frac{P}{s} (bP)^{1/s-1} db = 0 \quad (\text{A.8})$$

Usando a dependência com a temperatura das equações A.3 e A.4, obtém-se:

$$d\left(\frac{1}{s}\right) = \frac{\alpha T_0}{T^2} dT, \quad db = -b \frac{\Delta H_0}{RT^2} dT \quad (\text{A.9})$$

Substituindo as equações A.9 em A.8 e, após simplificar, obtém-se:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P\Delta H_0}{RT^2} - sP \ln(bP) \frac{\alpha T_0}{T^2} \quad (\text{A.10})$$

ou

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_0}{RT^2} - s \ln(bP) \frac{\alpha T_0}{T^2} \quad (\text{A.11})$$

Finalmente, substitui-se a equação A.11 na equação A.5 e, simplificando, obtém-se-se o calor isostérico de adsorção para o modelo de Sips.

$$(-\Delta H) = \Delta H_0 - \alpha s R T_0 \ln(bP) \quad (\text{A.12})$$

ou em termos de fracção adsorvida:

$$(-\Delta H) = \Delta H_0 - \alpha s^2 R T_0 \ln\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \quad (\text{A.13})$$

A.2 Calor Isostérico do Modelo de Toth

A equação de Toth é:

$$q = q_s \frac{bP}{[1 + (bP)^t]^{1/t}} \quad (\text{A.14})$$

ou em termos de fracção adsorvida:

$$\theta = \frac{bP}{[1 + (bP)^t]^{1/t}} \quad (\text{A.15})$$

onde

$$b = b_0 \exp\left(\frac{\Delta H_0}{RT}\right) \quad (\text{A.16})$$

podendo a constante de heterogeneidade variar com a temperatura,

$$t = t_0 + \alpha \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \quad (\text{A.17})$$

A equação A.15, pode também ser escrita da seguinte forma:

$$\theta^t = \frac{(bP)^t}{1 + (bP)^t} \quad (\text{A.18})$$

Sabendo a dependência de t e b com a temperatura:

$$d\left(\frac{1}{s}\right) = \frac{\alpha T_0}{T^2} dT, \quad db = -b \frac{\Delta H_0}{RT^2} dT \quad (\text{A.19})$$

Fazendo a diferenciação total da equação A.18 e tendo em conta a dependência de t e b com a temperatura, obtém-se:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\alpha T_0}{t T^2} \left(\frac{\theta^t \ln(\theta)(1 + (bP)^t)^2 - (bP)^t \ln(bP)}{b(bP)^{t-1}} \right) + \frac{P \Delta H_0}{RT^2} \quad (\text{A.20})$$

ou

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\alpha T_0}{t T^2} \left(\frac{\theta^t \ln(\theta)(1 + (bP)^t)^2 - (bP)^t \ln(bP)}{(bP)^t} \right) + \frac{\Delta H_0}{RT^2} \quad (\text{A.21})$$

Finalmente, substituindo a equação A.21 na equação de van't Hoff (equação A.5) e, simplificando, obtém-se a equação para o calor isostérico de adsorção de Toth.

$$(-\Delta H) = \Delta H_0 - \frac{1}{t} (\alpha RT_0) \left[\ln(bP) - (1 + (bP)^t) \ln \left(\frac{bP}{(1 + (bP)^t)^{1/t}} \right) \right] \quad (\text{A.22})$$

A.3 Calor Isostérico do Modelo Unilan

A equação de Unilan é:

$$q = \frac{q_s}{2u} \ln \left(\frac{1 + \bar{b}P \exp(u)}{1 + \bar{b}P \exp(-u)} \right) \quad (\text{A.23})$$

ou em termos de fracção adsorvida,

$$\theta = 12u \ln \left(\frac{1 + \bar{b}P \exp(u)}{1 + \bar{b}P \exp(-u)} \right) \quad (\text{A.24})$$

em que,

$$b = b_0 \exp \left(\frac{\bar{E}}{RT} \right) \quad (\text{A.25})$$

e

$$u = \frac{\Delta E}{2RT} = \frac{E_{max} - E_{min}}{2RT} \quad (\text{A.26})$$

A equação A.24 pode ser escrita da seguinte forma:

$$e^{2u(\theta-1)} = \frac{e^{-u} + bP}{e^u + bP} \quad (\text{A.27})$$

Fazendo a derivada total da equação A.27, obtém-se:

$$2(\theta - 1)e^{2u(\theta-1)} du + 2ue^{2u(\theta-1)} d\theta = - \frac{(2 + e^u bP + e^{-u} bP)}{(e^u + bP)^2} du + \frac{e^u - e^{-u}}{(e^u + bP)^2} d(bP) \quad (\text{A.28})$$

Sendo a fracção adsorvida constante ($d\theta = 0$), tem-se:

$$2(\theta - 1)e^{2u(\theta-1)} du + \frac{(2 + e^u bP + e^{-u} bP)}{(e^u + bP)^2} du = \frac{e^u - e^{-u}}{(e^u + bP)^2} d(bP) \quad (\text{A.29})$$

Das equações A.25 e A.26, obtém-se:

$$du = - \frac{\Delta E}{2RT^2} dT, \quad dbP = b dP - bP \frac{\bar{E}}{RT^2} dT \quad (\text{A.30})$$

Combinado as equações A.24, A.29, A.30 e A.5 obtém-se o calor isostérico da equação de Unilan:

$$(-\Delta H) = \bar{E} + \frac{2(1-\theta)}{bP} \left[\frac{(e^u + bP)(e^{-u} + bP)}{e^u - e^{-u}} \right] \left(\frac{\Delta E}{2} \right) - \left[\frac{2 + e^u bP + e^{-u} bP}{e^u - e^{-u}} \right] \left(\frac{\Delta E}{2bP} \right) \quad (\text{A.31})$$

A.4 Calor Isostérico do Modelo Dual Site Langmuir

A equação Dual-Site Langmuir é a seguinte:

$$q = q_s^C \frac{b^C P}{1 + b^C P} + q_s^J \frac{b^J P}{1 + b^J P} \quad (\text{A.32})$$

onde

$$b^C = b_0^C \exp\left(\frac{\Delta H_1}{RT}\right), \quad b^J = b_0^J \exp\left(\frac{\Delta H_2}{RT}\right) \quad (\text{A.33})$$

Tendo em atenção a dependência com a temperatura das equações A.33, fazendo a derivada total da equação A.32 e, após várias simplificações, obtém-se a seguinte expressão:

$$\left[\frac{q_s^C b^C}{(1 + b^C P)^2} + \frac{q_s^J b^J}{(1 + b^J P)^2} \right] dP - \left[\frac{q_s^C b^C P \Delta H_1}{RT^2 (1 + b^C P)^2} + \frac{q_s^J b^J P \Delta H_2}{RT^2 (1 + b^J P)^2} \right] dT = 0 \quad (\text{A.34})$$

Rearranjando, tem-se:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{1}{RT^2} \left[\frac{q_s^C b^C P \Delta H_1 (1 + b^J P)^2 + q_s^J b^J P \Delta H_2 (1 + b^C P)^2}{q_s^C b^C (1 + b^J P)^2 + q_s^J b^J (1 + b^C P)^2} \right] \quad (\text{A.35})$$

Como,

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{1}{P} \frac{dP}{dT} \quad (\text{A.36})$$

vem:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{1}{RT^2} \left[\frac{q_s^C b^C \Delta H_1 (1 + b^J P)^2 + q_s^J b^J \Delta H_2 (1 + b^C P)^2}{q_s^C b^C (1 + b^J P)^2 + q_s^J b^J (1 + b^C P)^2} \right] \quad (\text{A.37})$$

Substituindo a equação A.37 na equação A.5, tem-se o calor isostérico do modelo Dual-site Langmuir:

$$(-\Delta H) = \frac{q_s^C b^C \Delta H_1 (1 + b^J P)^2 + q_s^J b^J \Delta H_2 (1 + b^C P)^2}{q_s^C b^C (1 + b^J P)^2 + q_s^J b^J (1 + b^C P)^2} \quad (\text{A.38})$$

A.4.1 Determinação dos Limites do Modelo de Calor Isostérico de Adsorção de Dual-Site Langmuir

O limite inferior da equação A.38 acontece quando $P \rightarrow 0$.

$$\lim_{P \rightarrow 0} (-\Delta H) = \lim_{P \rightarrow 0} \frac{q_s^C b^C \Delta H_1 (1 + b^J P)^2 + q_s^J b^J \Delta H_2 (1 + b^C P)^2}{q_s^C b^C (1 + b^J P)^2 + q_s^J b^J (1 + b^C P)^2} = \frac{q_s^C b^C \Delta H_1 + q_s^J b^J \Delta H_2}{q_s^C b^C + q_s^J b^J} \quad (\text{A.39})$$

O limite superior acontece quando $P \rightarrow \infty$.

$$\lim_{P \rightarrow \infty} (-\Delta H) = \lim_{P \rightarrow \infty} \frac{q_s^C b^C \Delta H_1 (1 + b^J P)^2 + q_s^J b^J \Delta H_2 (1 + b^C P)^2}{q_s^C b^C (1 + b^J P)^2 + q_s^J b^J (1 + b^C P)^2} = \left(\frac{\infty}{\infty} \right) \quad (\text{A.40})$$

Levantando a indeterminação, fica:

$$\lim_{P \rightarrow \infty} (-\Delta H) = \frac{q_s^C b^C (b^J)^2 \Delta H_1 + q_s^J b^J (b^C)^2 \Delta H_2}{q_s^C b^C (b^J)^2 + q_s^J b^J (b^C)^2} \quad (\text{A.41})$$

Observando a tabela 8.1, pode constatar-se que $b^C \gg \gg b^J$ e que $q_s^C \gg q_s^J$, pelo que os limites do calor isostérico de adsorção do modelo DSL são:

$$\lim_{P \rightarrow 0} (-\Delta H) = \Delta H_1 \quad (\text{A.42})$$

$$\lim_{P \rightarrow \infty} (-\Delta H) = \Delta H_2 \quad (\text{A.43})$$

Bibliografia

- Alaerts, L., Kirschhock, E., Maes, M., van der Veen, M., Finsy, V., Depla, A., Martens, J., Baron, G., Jacobs, P., Denayer, J., and de Vos, D. (2007). Selective adsorption and separation of xylene isomers and ethylbenzene with the microporous vanadium(iv) terephthalate mil-47. *Angewandte Chemie-International Edition*, 46:4293–4297.
- Aoyama, Y. (1998). Functional organic zeolite analogues. *Topics Curr. Chem.*, 198:131.
- Argauer, R. and Landolt, G. (1972). Us patent 3,702,886: Crystalline zeolite zsm-5 and method of preparing the same.
- Azevedo, D. and Rodrigues, A. (1999). Design of a simulated moving bed in the presence of mass-transfer resistances. *AIChE Journal*, 45:956–966.
- Bai, C., Jia, M., Falconer, J., and Noble, R. (1995). Transport properties of alkanes through ceramic thin zeolite mfi membranes. *J. Membr. Sci.*, 105:79–87.
- Barthomeuf, D. and Demallmann, A. (1990). Adsorption of aromatics in nay and alpo4-correlation with the sorbent properties in separations. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29:1435–1438.
- Beach, W. (1975). Parylene and microelectronics. *Journal of the Electrochemical Society*, 122:C80–C80.
- Bellat, J. and Simonot-Grange, M. (1995). Adsorption of gaseous p-xylene and m-xylene on nay, ky and bay zeolites: Part2. modeling. enthalpies and entropies of adsorption. *Zeolites*, 15:219–227.
- Bellat, J., Simonot-Grange, M., and Jullian, S. (1995). Adsorption of gaseous p-xylene and m-xylene on nay, ky and bay zeolites: Part1. adsorption equilibria of pure xylenes. *Zeolites*, 15:124–130.
- Brandani, S., Jama, M., and Ruthven, D. (2000). Diffusion, sel-diffusion and counter-diffusion of benzene and p-xylene in silicalite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 35–36:283–300.
- Bárcia, P., Silva, J., and Rodrigues, A. (2006). Separation by fixed-bed adsorption of hexane isomers in zeolite beta pellets. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45:4316–4328.
- Bárcia, P., Silva, J., and Rodrigues, A. (2007a). Multicomponent sorption of hexane isomers in zeolite beta. *AIChE*, 53:1970–1981.
- Bárcia, P., Zapata, F., Silva, J., Rodrigues, A., and Chen, B. (2007b). Kinetic separation of hexane isomers by fixed-bed adsorption with a microporous metal-organic framework. *Journal of Physical Chemistry B*, 111:6101–6103.

- Broughton, D. and Gerhold, C. (1961). Us patent 2,985,589: Continuous sorption process employing fixed bed of sorbent and moving inlets and outlets.
- Carrà, S., Santacesaria, E., Morbidelli, M., Codignola, F., and Difiore, L. (1983). Us patent 4,368,347: Process for the separation of metaxylene from mixtures of aromatic hydrocarbons.
- Chang, C. (1983). *Hydrocarbons from Methanol*. Marcel Dekker, New York.
- Chang, C. (1984). Methanol conversion to light olefins. *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 26:323.
- Chen, H., Wu, L., Tan, J., and Zhu, C. (2000). Pva membrane filled β -cyclodextrin for separation of isomeric xylenes by pervaporation. *Chemical Engineering Journal*, 78:159–164.
- Chen, N., Garwood, W., and Dwyer, F. (1989). *Shape-Selective Catalysis in Industrial Applications*. Marcel Dekker, New York.
- Chiang, A., Lee, C., and Chang, Z. (1991). Adsorption and diffusion of aromatics in alpo4-5. *Zeolites*, 11:380–386.
- Choudhary, V., Nayak, V., and Choudhary, T. (1997). Single-component sorption/diffusion of cyclic compounds from their bulk liquid phase in h-zsm-5 zeolite. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36:1812–1818.
- Choudhary, V. and Srinivasan, K. (1986). Sorption and diffusion of benzene in h-zsm-5: Effect of si/al ratio, degree of cation exchange and pretreatment conditions. *Journal of Catalysis*, 102:328.
- Cottier, V., Bellat, J., and Simonot-Grange, M. (1997). Adsorption of p-xylene/m-xylene gas mixtures on bay and nay zeolites. coadsorption equilibria and selectivities. *Journal of Physical Chemistry B*, 101:4798–4802.
- Davis, W., Harper, J., and Weatherly, E. (1952). *Petroleum Refiner*, 31:109.
- Davis, W., Harper, J., and Weatherly, E. (1971). Catalyst/extracting agent separates xylene isomers. *Chemical Engineering*, 78:77.
- Deckman, H., Chance, R., McHenry, J., yi Ou, J., and Reinoso, J. (2007). Us patent 7,270,792 b2: Process for producing para-xylene.
- Dessau, R. (1980). Selective sorption capacity of zeolites. *ACS Symp. Ser.*, 135:123.
- Devi, R., Edgar, M., Gonzalez, J., Slawin, A., Tunstall, D., Grewal, P., Cox, P., and Wright, P. (2004). Structural studies and computer simulation of the inclusion of aromatic hydrocarbons in a zinc 2,6-naphthalene dicarboxylate framework compound. *Journal of Physical Chemistry B*, 108:535.
- Dubinina, M., Zaverina, E., and Radushkevich, L. (1947). Sorbtsiya i struktura aktivnykh uglei. 1. issledovante adsorbtsii organicheskikh parov. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 21:1351–1362.
- Duong, D. (1998). *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*. Imperial College Press, London.

- Dybtsev, D., Chun, H., and Kim, K. (2004). Rigid and flexible: A highly porous metal-organic framework with unusual guest-dependent dynamic behavior. *ANGEWANDTE CHEMIE-INTERNATIONAL EDITION*, 43:5033–5036.
- Finsky, F., Verelst, H., Alaerts, L., Vos, D., Jacobs, P., Baron, G., and Denayer, J. (2008). Pore-filling-dependent selectivity effects in the vapor-phase separation of xylene isomers on the metal-organic framework mil-47. *J. Am. Chem. Soc.*, 130:7110–7118.
- Foust, A., Wenzel, L., and Clump, C. (1982). *Princípios das Operações Unitárias*. Guanabara Dois, Rio de Janeiro.
- Fowler, R. (1935). A statistical derivation of langmuir's adsorption isotherm. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 31:260–264.
- Férey, G. (2001). Microporous solids: From organically templated inorganic skeletons to hybrid frameworks... ecumenism in chemistry. *CHEMISTRY OF MATERIALS*, 13:3084–3098.
- Geus, E., Bekkum, H., Bakker, W., and Moulijin, J. (1993). High temperature stainless steel supported zeolite (mfi) membranes: preparation, module concentration, and permeation experiments. *Microporous Materials*, 1:131–147.
- Gélin, P., Dutel, J., and Mentzen, B. (1995). p-xylene adsorption on silicalite measured by a quasi-equilibrium gravimetric technique. *Microporous Materials*, 4:283–290.
- Gu, X., Dong, J., Nenoff, T., and Ozokwelu, D. (2006). Separation of p-xylene from multicomponent vapor mixtures using tubular mfi zeolite membranes. *J. Membr. Sci.*, 280:624–633.
- Hagrman, P., Hagrman, D., and Zubieta, J. (1999). Organic-inorganic hybrid materials: From "simple" coordination polymers to organodiamine-templated molybdenum oxides. *ANGEWANDTE CHEMIE-INTERNATIONAL EDITION*, 38:2639–2684.
- Hernández, M., Corona, L., and González, A. (2005). Quantitative study of the adsorption of aromatic hydrocarbons (benzene, toluene, and p-xylene) on dealuminated clinoptilolites. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44:2908–2916.
- Herrin, G. and Martel, E. (1971). Japan-gas-chemical-company xylenes separation and isomerization process. *Chemical Engineer-London*, 253:319.
- Huang, L., Wang, H., and Chen, J. (2003). Synthesis, morphology control, and properties of porous metal-organic coordination polymers. *Microporous and Mesoporous Materials*, 58:105–114.
- Janiak, C. (2003). Engineering coordination polymers towards applications. *DALTON TRANSACTIONS*, 14:2781–2804.
- Kaeding, W., Braile, G., and Wu, M. (1984). Mobil catalysts for monomers. *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 26:597.
- Karger, J. and Ruthven, D. (1989). On the comparison between macroscopic and n.m.r. measurements of intra-crystalline diffusion in zeolites. *zeolites*, 9:267.

- Kitagawa, T., Tsunekawa, T., and Iwayama, K. (1996). Monte carlo simulations on adsorptions of benzene and xylenes in sodium- γ zeolites. *Microporous Materials*, 7:227–233.
- Krishna, R. and Baur, R. (2003). Modelling issues in zeolite based separation processes. *Sep. Purif. Technol.*, 33:213–254.
- Kusumocahyo, S., Kanamory, T., Sumaru, K., Iwatsubo, T., and Shinbo, T. (2004). Pervaporation of xylene isomer mixture through cyclodextrins containing polyacrylic acid membranes. *J. Membr. Sci.*, 231:127–132.
- Lachet, V., Boutin, A., Tavitian, B., and Fuchs, A. (1999). Molecular simulation of p-xylene and m-xylene adsorption in γ zeolite. single components and binary mixtures study. *Langmuir*, 15:8678–8685.
- Lachet, V., Buttefey, S., Boutin, A., Tavitian, B., and Fuchs, A. (2001). Molecular simulation of adsorption equilibria of xylene isomers mixtures in faujasite zeolites. a study of the cation exchange effect on adsorption selectivity. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3:80–86.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, 40:1403–1409.
- Lapasió, J., Baeza, J., and Coque, C. (1997). A model for the description, simulation and deconvolution of skewed chromatographic peaks. *Anal. Chem.*, 69:3822–3931.
- Li, H., Eddaoudi, M., Groy, T., and Taghi, O. (1998). Establishing microporosity in open metal-organic frameworks: Gas sorption isotherms for zn(bdc) (bdc = 1,4-benzenedicarboxylate). *J. Am. Chem. Soc.*, 120:8571–8572.
- Liu, J., Dong, M., Sun, Z., Qin, Z., and Wang, J. (2004). Sorption of xylenes in coalpo4-5 molecular sieves. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 247:41–45.
- Lucena, S., Pereira, J., and Cavalcante, C. (2005). Structural analysis and adsorption sites of xylenes in alpo₄-5 and alpo₄-11 using molecular simulation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 88:135–144.
- Lue, S. and Liaw, T. (2006). Separation of xylene mixtures using polyurethane-zeolite composite membranes. *Desalination*, 193:137–143.
- Mastufuji, T., Nishiyama, N., Matsukata, M., and Ueyama, K. (2000). Separation of butane and xylene isomers with mfi-type zeolitic membrane synthesized by a vapor-phase transport method. *J. Membr. Sci.*, 178:25–34.
- McBrain, J. (1932). *The Sorption of Gases and Vapours by Solids*. Routledge, London.
- Meiers, W. and Olson, D. (1978). Atlas of zeolite structures. *Structure comission of the international zeolite association*.
- Mellot, C., Simonot-Grange, M., Pilverdier, E., Bellat, J., and Espinat, D. (1995). Adsorption of gaseous p- or m-xylene in bax zeolite: correlation between thermodynamic and crystallographic studies. *Langmuir*, 11:1726–1730.

- Minceva, M. and Rodrigues, A. (2002). Modeling and simulation of a simulated moving bed for the separation of p-xylene. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41:3454–3461.
- Minceva, M. and Rodrigues, A. (2003). Influence of the transfer line dead volume on the performance of an industrial scale simulated moving bed for p-xylene separation. *Separation Science and Technology*, 38:1463–1497.
- Minceva, M. and Rodrigues, A. (2005a). Two-level optimization of an existing smb for p-xylene separation. *Computers and Chemical Engineering*, 29:2215–2228.
- Minceva, M. and Rodrigues, A. (2005b). Uop's parex: Modelling, simulation and optimization. *Enpromer 2005*, page 296.
- Minceva, M. and Rodrigues, A. (2007). Understanding and revamping of industrial scale smb units for p-xylene separation. *AIChE Journal*, 53:138–149.
- Morbideilli, M., Storti, G., and Carrà, S. (1986). Comparison of adsorption separation processes in the liquid and vapor phase. application to the xylene isomer mixture. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 25:89–95.
- Moulton, B. and Zawarotko, M. (2002). Coordination polymers: toward functional transition metal sustained materials and supermolecules. *CURR. OPIN. IN SOLID STATE MATER. SCI.*, 6:117.
- Myers, A. and Prausnitz, J. (1965). Thermodynamics of mixed-gas adsorption. *AIChE J.*, 11:121.
- Namba, S., Kim, J., Komatsu, T., and Yashima, T. (1997). Novel purification method of commercial o- and m-xylenes by shape selective adsorption on hzsm-5. *Microporous Materials*, 8:39–42.
- Nitta, T., Shigetomi, T., Kurooka, M., and Katayama, T. (1984). An adsorption-isotherm of multi-site occupancy model for homogeneous surface. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 17:39–45.
- Noack, M., Kolsh, P., Seefeld, V., Toussaint, P., Georgi, G., and Caro, J. (2005). Influence of si/al on the permeation properties of mfi-membranes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 79:329–337.
- O'Keeffe, M., Eddaoudi, M., Li, H., Reineke, T., and Yaghi, O. (2000). Frameworks for extended solids: Geometrical design principles. *JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY*, 152:3–20.
- Olson, D. and Kokotailo, G. (1981). Crystal-structure and structure-related properties of zsm-5. *Journal of Physical Chemistry*, 85:2238–2243.
- Otani, S., Akita, S., Iwamura, T., Kanaoka, M., Matsumura, K., Noguchi, Y., Sando, K., Mori, T., Takeuchi, I., Tsuchiya, T., and Yamamoto, T. (1973). Us patent 3,761,533: Separation process of components of feed mixture utilizing solid sorbent.
- Othmer, K. (1965). *Encyclopedia of Chemical Technology*. Wiley, New York.
- Pellenq, R., Tavittian, B., Espinat, D., and Fuchs, A. (1996). Grand canonical monte carlo simulations of adsorption of polar and nonpolar molecules in nay zeolite. *Langmuir*, 12:4768–4783.

- Robson, R. (2000). A net-based approach to coordination polymers. *JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY-DALTON TRANSACTIONS*, 21:3735–3744.
- Rowsell, J. and Yaghi, O. (2004). Metal-organic frameworks: a new class of porous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 73:3–14.
- Rudzinski, W., Michalek, J., and Szabelski, P. (1997). Adsorption of aromatics in zeolite zsm-5: A thermodynamic-calorimetric study based on the model of adsorption on heterogeneous adsorption sites. *Langmuir*, 13:1095–1103.
- Ruthven, D. (1984a). Intra-crystalline diffusion in zeolites and carbon molecular sieves. *AIChE Symp. Ser.*, 21:233.
- Ruthven, D. (1984b). *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. John Wiley & Sons, New York.
- Ruthven, D. (2007). Diffusion of aromatic hydrocarbon in silicalite/hzsm-5. *Adsorption*, 13:225–230.
- Ruthven, D. and Goddard, M. (1986). Sorption and diffusion of c-8 aromatic-hydrocarbons in faujasite type zeolites .1. equilibrium isotherms and separation factors. *Zeolites*, 6:275–282.
- Santacesaria, E., Codignola, F., Gelosa, D., and Carrà, S. (1982). Sisas pat. ital. 21059a: Procedimento per la separazione di idrocarburi aromatici nei singoli componenti.
- Santacesaria, E., Gelosa, D., Danise, P., and Carrà, S. (1985). Separation of xylenes on y zeolite in the vapor phase. 1.determination of the adsorption equilibrium parameters and of the kinetic regime. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 24:78–83.
- Schrimpf, G., Tavittian, B., and Espinat, D. (1995). Computer-simulation of the structure, energetics, and diffusion properties of p-xylene in zeolite nay. *Journal of Physical Chemistry*, 99:10932–10941.
- Scott, J. (1980). *Zeolite Technology and Applications: Recent Advances*. Noyes Data, Park Ridge.
- Seko, M., Miyake, T., and Inada, K. (1980). Sieves for mixed xylenes separation. *Hydrocarbon Processing*, 60:133–138.
- Sips, R. (1948). On the structure of a catalyst surface. *Journal of chemical physics*, 16:490–495.
- Smit, B. and Krishna, R. (2003). Molecular simulation in zeolitic process design. *Chem. Eng. Sci.*, 58:557–568.
- Storti, G., Santacesaria, E., Morbidelli, M., and Carrà, S. (1985). Separation of xylenes on y zeolites in the vapor phase. 3. choice of the suitable desorbent. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 24:89–92.
- Takaba, H. and Way, J. (2003). Separation of isomeric xylenes using cyclodextrin-modified ceramic membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42:1243–1252.
- Takaishi, T., Tsutsumi, K., Chubachi, K., and Matsumoto, A. (1998). Adsorption induced phase transition of zsm-5 by p-xylene. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 94(4):601–608.

- Talu, O., Guo, C., and Haydurst, D. (1989). Heterogeneous adsorption equilibria with comparable molecule and pore sizes. *Journal of Physical Chemistry*, 93:7294–7298.
- Tarditi, A., Horowitz, G., and Lombardo, E. (2006). A durable zsm-5/ss composite tubular membrane for the selective separation of p-xylene from its isomers. *J. Membr. Sci.*, 281:692–699.
- Tournier, H., Barreau, A., Tavitian, B., and Roux, D. L. (2001). Adsorption equilibrium of xylene isomers and p-diethylbenzene on a prehydrated bax zeolite. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40:5983–5990.
- Vroon, Z., Keizer, K., Gilde, K., Verweij, H., and Burggraaf, A. (1996). Preparation and separation properties of silicalite composite membranes. *J. Membr. Sci.*, 113:293–300.
- Wank, P. (1990). *Rate Controlled Separations*. Elsevier Applied Science, London.
- Wells, A. (1977). *Three Dimensional Nets and Polyhedra*. Wiley, New York.
- Xomeritakis, G., Lai, Z., and Tsapatsis, M. (2001). Separation of xylene isomers vapors with oriented mfi membranes made by seeded growth. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40:544–552.
- Yan, Y., Davis, M., and Gavalas, G. (1995). Preparation of zeolite zsm-5 membranes by in-situ crystallization on porous α - Al_2O_3 . *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34:1652–1661.
- Yuan, W., Lin, Y., and Yang, W. (2004). Molecular sieving mfi-type zeolite membranes for pervaporation separation of xylene isomers. *J. Am. Chem. Soc.*, 126:4776–4777.