

# ESTUDO CINÉTICO PARA ADSORÇÃO DO SISTEMA UNDECANO/ISODODECANO EM ZEÓLITA 5 A

Amon de Abreu Brito\*

Orientador: Luiz Antonio Magalhães Pontes\*\*

## **Resumo**

*Parafinas lineares com elevada pureza apresentam grande importância para a indústria química e petroquímica uma vez que são utilizadas para a produção do linear alquil benzeno (LAB), o qual é empregado na fabricação de detergentes biodegradáveis. A produção das parafinas lineares está baseada na adsorção seletiva em zeólitas 5A, separando-as das parafinas ramificadas cíclicas e compostos aromáticos. A escolha da zeólita 5A como adsorvente está baseada na sua capacidade de adsorção. Desta forma, o presente trabalho de pesquisa consiste em verificar a influência das variáveis de entrada (concentração inicial de  $C_{11}$ , quantidade de adsorvente, temperatura e agitação) na cinética de adsorção do undecano em zeólita 5A. Os resultados ilustraram uma influência negativa da temperatura nos valores de capacidade de adsorção da zeólita 5A.*

## **Introdução**

Os campos de petróleo do estado da Bahia apresentam uma característica bastante peculiar devido ao elevado teor de hidrocarbonetos lineares. Característica esta, não observada em nenhum outro petróleo existente nas grandes regiões produtoras do país. Esta qualidade excepcional torna a RLAM (Refinaria Landulpho Alves), a única refinaria brasileira a produzir especialidades parafínicas.

---

Durante o refino deste tipo de petróleo, ocorre a separação de diferentes correntes, sendo uma delas, rica em parafinas lineares, a qual apresenta um maior valor de mercado que os combustíveis produzidos na mesma faixa de destilação.

A separação das parafinas lineares das ramificadas e aromáticas constitui um processo importante e de grande interesse para a indústria petroquímica, para a obtenção de produtos com um maior valor agregado. O principal objetivo é a recuperação das parafinas lineares, com elevado teor de pureza, para serem utilizadas na produção do linear alquibenzeno (LAB), empregado na fabricação de detergentes biodegradáveis. As n-parafinas são utilizadas também em acabamentos de superfície, lama de perfuração de poços de petróleo, indústrias de alimentos, fabricação de velas, aditivos, embalagens de produtos alimentícios, entre outros.

Existem vários processos de separação que são utilizados para a separação das parafinas lineares, como por exemplo: a destilação, a extração líquido-líquido e a cristalização fracionada. Nos últimos 20 anos, o processo de separação baseada na adsorção seletiva tem tido uma grande importância comercial. Neste processo os alcanos lineares são separados de outras moléculas, como as parafinas aromáticas e ramificadas pela adsorção seletiva em peneira molecular do tipo 5A [1]

Os materiais adsorventes utilizados na separação das parafinas lineares são as peneiras moleculares microporosas, com dimensões de poros entre 4,2 Å e 4,6 Å. As moléculas lineares de parafinas possuem dimensões de poros de 4,2 Å sendo então adsorvidas por estes materiais. As moléculas ramificadas, cíclicas e compostos aromáticos, por possuírem diâmetro de poros maiores que 4,6 Å serão excluídas [1, 2].

Embora muitos estudos sobre a separação das parafinas lineares das ramificadas e compostos aromáticos por adsorção já tenham sido realizados, os materiais adsorventes utilizados atualmente apresentam razoável estabilidade térmica ao processo. Dessa forma, a obtenção de dados cinéticos destes materiais torna-se importante, de forma a compará-los com novos materiais que poderão ser desenvolvidos, em substituição aos anteriores, bem como obtenção dos parâmetros difusionais existentes.

Desta forma, o presente trabalho de pesquisa tem como objetivo principal, verificar o efeito das variáveis de entrada: concentração de parafina  $C_{11}$ , quantidade de material adsorvente, temperatura e agitação, sobre a cinética de adsorção da zeólita 5A para a parafina  $C_{11}$ , avaliando a capacidade de adsorção deste material.

## *Experimental*

Antes da utilização ou reutilização de um material adsorvente nos testes cinéticos, procedia-se ao tratamento térmico da peneira molecular, o qual tinha como finalidade a eliminação da água ou outros componentes adsorvidos em experimentos anteriores. Para a realização deste tratamento, uma amostra de zeólita 5A era colocada dentro de uma mufla, sem corrente de ar, a uma temperatura inicial de 100°C, com aumento de 100°C a cada hora até 500°C, permanecendo por 4 horas. Em seguida, a amostra era colocada em um dessecador até atingir a temperatura ambiente.

A n parafina utilizada neste trabalho foi: Undecano (Alfa Aesar, 99%), juntamente com o inerte, Isododecano (Merck, 99,5%).

Tendo como objetivo um estudo mais abrangente das variáveis de entrada sobre a cinética de adsorção da parafina C<sub>11</sub>, em zeólita 5A de maneira organizada, com um número mínimo de experimentos, foi realizado um planejamento fatorial experimental. As variáveis de entrada estudadas foram: concentração de parafina, quantidade de material adsorvente, temperatura e rotação do sistema experimental. As condições experimentais foram definidas de acordo com [3].

O planejamento fatorial experimental utilizado foi do tipo 2<sup>4</sup> com a realização de 2 experimentos no ponto central, para garantir a reprodutibilidade dos dados experimentais, uma vez que repetições fidedignas dos experimentos permitem a obtenção de uma estimativa da variabilidade em função do erro experimental.

Os testes para a obtenção dos dados cinéticos adsorção foram realizados em fase líquida. As amostras a serem analisadas eram preparadas em frascos volumétricos, de 25 mL, com tampa apropriada, os quais continham uma mistura líquida de 20 mL de parafina diluída em um componente inerte, juntamente com uma quantidade determinada do adsorvente,. Após a preparação das amostras, estas eram colocadas em um banho termostatizado com controle de temperatura e rotação, o que permitiu a obtenção simultânea de vários pontos experimentais.

Em intervalos de tempos regulares, amostras da solução eram retiradas com o auxílio de seringas e analisadas por cromatografia gasosa, utilizando um cromatógrafo VARIAN, modelo CP 3800, com coluna capilar de metil-silicone.

Os resultados da quantidade de n-parafina adsorvida na fase sólida foram obtidos pela aplicação de um balanço de massa, conforme descrito na equação 1 [4].

$$q = \frac{M_f}{M_s} \left[ \frac{C - C_0}{C} \right]$$

Onde  $C_0$  é a concentração inicial da parafina  $C_{11}$ , na solução de Isododecano,  $C$  a concentração final,  $M_f$  é a massa da solução e  $M_s$  é a massa do adsorvente utilizado.

### ***Planejamento Fatorial Experimental***

Tendo como objetivo um estudo mais abrangente das variáveis de entrada sobre a cinética de adsorção da parafina  $C_{11}$ , em zeólita 5A de maneira organizada, com um número mínimo de experimentos, foi realizado um planejamento fatorial experimental. As variáveis de entrada estudadas foram: concentração de parafina, quantidade de material adsorvente, temperatura e rotação do sistema experimental. As condições experimentais foram definidas de acordo com [3].

O planejamento fatorial experimental utilizado foi do tipo  $2^4$  com a realização de 2 experimentos no ponto central, para garantir a reprodutibilidade dos dados experimentais, uma vez que repetições fidedignas dos experimentos permitem a obtenção de uma estimativa da variabilidade em função do erro experimental.

A Tabela 1 ilustra os valores reais e níveis das variáveis de entrada que foram utilizados para realização dos experimentos.

**Tabela 1** – Valores reais e níveis dos fatores estudados para o planejamento fatorial  $2^2$  mais 2 experimentos no ponto central para obtenção dos dados cinéticos.

<b>Variáveis de entrada</b>	<b>Nível (-1)</b>	<b>Nível (0)</b>	<b>Nível (+1)</b>
Concentração de parafina $C_{11}$ (%)	10	20	30
Quantidade de zeólita utilizada (g)	1,0	3,0	5,0
Temperatura do experimento (°C)	30	45	60
Rotação do sistema (rpm)	90	100	110

Os testes para a obtenção dos dados cinéticos adsorção foram realizados em fase líquida. As amostras a serem analisadas eram preparadas em frascos volumétricos, de 25

mL, com tampa apropriada, os quais continham uma mistura líquida de 20 mL de parafina diluída em um componente inerte, juntamente com uma quantidade determinada do adsorvente. Após a preparação das amostras, estas eram colocadas em um banho termostatizado com controle de temperatura e rotação, o que permitiu a obtenção simultânea de vários pontos experimentais.

Em intervalos de tempos regulares, amostras da solução eram retiradas com o auxílio de seringas e analisadas por cromatografia gasosa, utilizando um cromatógrafo VARIAN, modelo CP 3800, com coluna capilar de metil-silicone.

Os resultados da quantidade de n-parafina adsorvida na fase sólida foram obtidos pela aplicação de um balanço de massa, conforme descrito na equação 1 [4].

$$q = \frac{M_f}{M_s} \left[ \frac{C - C_0}{C} \right] \quad (1)$$

Onde  $C_0$  é a concentração inicial da parafina C11, na solução de Isododecano,  $C$  a concentração final,  $M_f$  é a massa da solução e  $M_s$  é a massa do adsorvente utilizado.

## ***Resultados e Discussão***

A Tabela 2 ilustra os valores obtidos para a análise de variância (ANOVA), calculados mediante a utilização de um programa estatístico, para todas as parafinas estudadas.

**Tabela 2** – Análise de variância (ANOVA) para zeólita 5A.

<b>Parâmetros do modelo</b>	<b>Valores</b>
% de variância explicada	99,14
Coefficiente de correlação	99,56
Teste F calculado (Fc)	579,74
Teste F tabelado (Ft)	3,29
Teste F (Fc/Ft)	176,21

Uma análise de significância estatística dos valores observados na Tabela 2 é um fator importante, uma vez que os dados experimentais são utilizados para produzir um modelo empírico, através da regressão. Pelos valores observados na Tabela 2 verificou-se que, o sistema em estudo apresentou um elevado valor de % de variância explicada,

ou seja, uma menor quantidade de resíduos, mostrando assim, um bom ajuste ao modelo matemático aplicado [5,6].

O teste F foi utilizado para investigar se o modelo proposto explica uma quantidade significativa de variação nos valores experimentais. O valor do teste F obtido a partir dos dados experimentais deve ser maior que o valor do teste F tabelado para que o modelo seja significativo, ou seja, válido estatisticamente, como foi o caso apresentado na Tabela 2, mostrando que o modelo linear encontrado (ao nível de 95% de confiança) foi estatisticamente significativo e altamente preditivo, conforme [5,6].

Através da regressão dos dados experimentais, foi possível obter um modelo matemático linear codificado para o sistema experimental analisado. Este modelo pode ser representado por uma equação empírica como a ilustrada na Equação 4.

$$q = \mathbf{10,80} + 0,15*C - 0,05*Q - \mathbf{5,58*T} - 0,075*R + 0,15*C*Q - 0,20*C*T - 0,025*C*R - 0,05*Q*T + 0,175*Q*R + 0,125*T*R$$

Onde q (g/100g) representa a capacidade de adsorção para cada parafina estudada, após 3,0 horas de experimento, para garantir a saturação total do material. C (%) é a concentração de parafina C11, Q, (g), é a quantidade de zeólita, T (°C) é a temperatura e R (rpm) a rotação do sistema experimental.

Os dados em negrito, na equação 2, foram os valores estatisticamente significativos ao nível de 95% de confiança. Como esperado, a única variável que apresentou influência sobre a cinética de adsorção da parafina C11 em zeólita 5A foi a temperatura do sistema experimental. A variável rotação não apresentou influência significativa nos resultados experimentais, dentro da faixa de observação estudada.

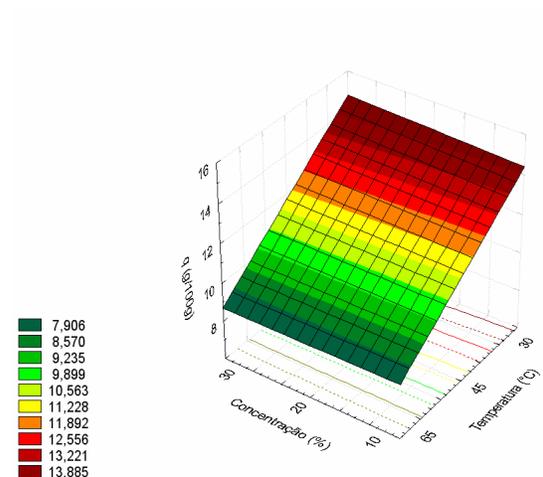
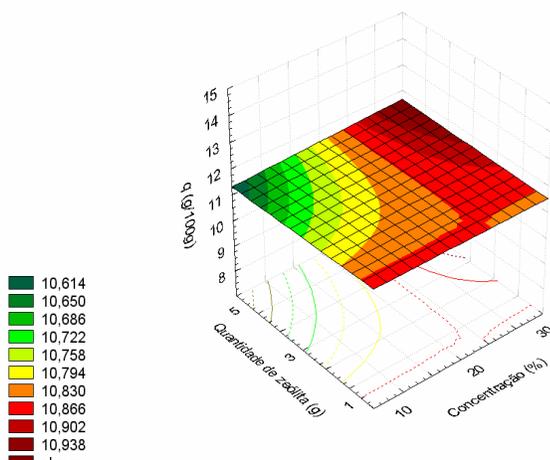
As Figuras 1 (A), (B), (C), (D) (E) e (F) ilustram as superfícies de resposta obtidas para a adsorção do undecano em zeólita 5A.

As Figuras 1 (A), (B) e (C) ilustram os efeitos da concentração de parafina C11 com a quantidade de material adsorvente, temperatura e rotação sistema experimental. Verificou-se que um aumento da concentração de n-parafina de 10% para 30%, provocou um aumento os valores de capacidade de adsorção de 0,75.

Na Figura 1(B) verificou-se que um aumento da temperatura do sistema de 30°C para 60°C causou uma diminuição de 3,92 nos valores de capacidade de adsorção da zeólita 5A. Este comportamento já esperado, pois uma vez que a adsorção é um processo exotérmico, obedece a equação de van't Hoff, a qual mostra uma relação consistente entre a constante de equilíbrio (k) e a temperatura. Este comportamento já foi observado nas isotermas de equilíbrio [7]

Na Figura 1 (C) verificou-se que a rotação do sistema experimental não apresentou influência significativa, dentro da faixa de operação estudada. Maiores valores de capacidade de adsorção foram obtidos quando se trabalhou com elevadas concentrações da parafina C11, em torno de 30%.

Nas Figuras 1 (D), (E) verificou-se os efeitos da quantidade de zeólita com a temperatura do sistema e com a rotação respectivamente. Pode-se observar, e como já comentado, um aumento da temperatura causou uma diminuição na capacidade de adsorção do material e quando se tem menores quantidade de adsorvente, tem-se saturações mais rápido do material.



(A)

(B)

(C)

(D)

(E)

(F)

**Figura 1.** Influência das variáveis de entrada sobre a cinética de adsorção da parafina C<sub>11</sub> em zeólita 5A. (A) efeito da concentração de parafina e da quantidade de zeólita; (B) efeito da concentração de parafina e da temperatura; (C) efeito da concentração de parafina e da rotação; (D) efeito da quantidade de zeólita e da temperatura; (E) efeito da quantidade de zeólita e da rotação e (F) efeito da temperatura e da rotação.

## ***Conclusões***

Através dos experimentos foi possível verificar a influência dos parâmetros: concentração de parafina, quantidade de material adsorvente, temperatura e rotação do sistema experimental; sobre os valores de capacidade de adsorção da parafina C11 em zeólita 5A. Diante destes resultados, observa-se uma diminuição dos valores de capacidade de adsorção da parafina C11 com o aumento da temperatura do sistema. Este comportamento pode ser explicado pela natureza exotérmica do processo de adsorção, uma vez que o aumento da temperatura do meio favorece o deslocamento do equilíbrio para a fase líquida do sistema.

Os resultados obtidos neste trabalho servirão para comparação com os resultados obtidos utilizando outros materiais adsorventes, de forma a obter o material mais adequado para a separação de parafinas lineares, bem como determinação dos coeficientes difusionais envolvidos no processo de adsorção.

## ***Agradecimentos***

Os autores agradecem a PETROBRAS, ao CNPq e a FAPESB pelo apoio financeiro ao projeto

## ***Referências***

1. Miano, F., Colloids Surf., A. 1996, 110, 95.
2. Eder, F., Lercher, A. J. Phys. Chem, 1996, 100, 16460.
3. Sundstrom, D. W., Krautz, F. G. J. Chem. Eng. Data, 1968, 13, 2.
4. Carmo, M. J., Gubulin, J. C.; Bra. J. Chem. Eng. Data, vol 14, nº 3, 1997.
5. Barros Neto, B.; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E. Planejamento e Otimização de Experimentos. 1.ed., v.1. Campinas-SP: Editora da UNICAMP, 1995.

6. Barros Neto, B.; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E. Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria. 1.ed., v.1. Campinas-SP: Editora da UNICAMP, 2001.
7. Santos, E. G; Sobrinho, E. V; Urbina, M. M.; Pontes, L. A. M.; VI Encontro Brasileiro sobre Adsorção, 2006.

---

\*Aluno do 6º semestre de Engenharia Química e Bolsista de Iniciação Científica (IC) do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)

\*Doutor em Engenharia Química– coordenador de pesquisa extensão (unifacs)