

17 – ADSORÇÃO

São inúmeros os processos de separação e purificação que empregam o princípio da adsorção: indústrias farmacêutica e alimentícia, petroquímicas, etc. Tais processos se desenvolveram mais fortemente a partir de 1970, com o aparecimento de novos adsorventes, principalmente as zeolitas sintéticas (aluminossilicatos altamente porosos).

A adsorção é um fenômeno espontâneo em que as moléculas de um fluido (adsorvato) tendem a interagir e a se concentrar na superfície de um sólido (adsorvente) - pode ocorrer também sobre superfícies líquidas, geralmente em um processo exotérmico.

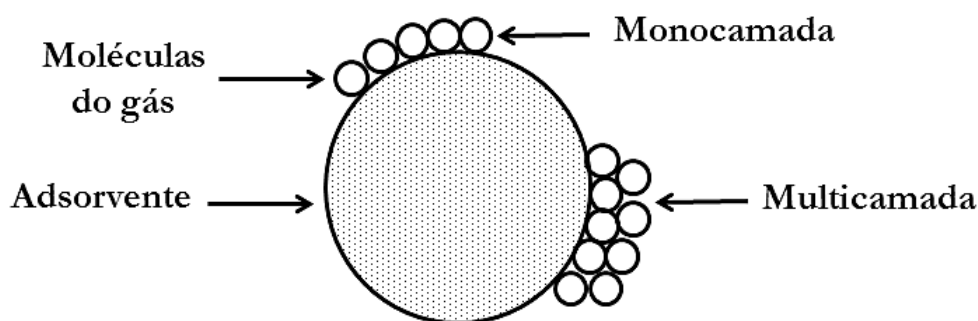
Os sólidos têm a habilidade de adsorver em sua superfície, preferencialmente, componentes específicos de uma mistura (gasosa ou líquida). Assim, esses componentes podem ser separados um do outro ou da mistura. A essa propriedade, dá-se o nome de seletividade.

A quantidade de moléculas (ou massa) que um adsorvente é capaz de reter (adsorver) é chamada de capacidade de adsorção (g de adsorvato/g de adsorvente; g-mol de adsorvato/g de adsorvente).

Podemos ter dois tipos de adsorção, dependendo da intensidade de interação entre o sólido e as moléculas adsorvidas.

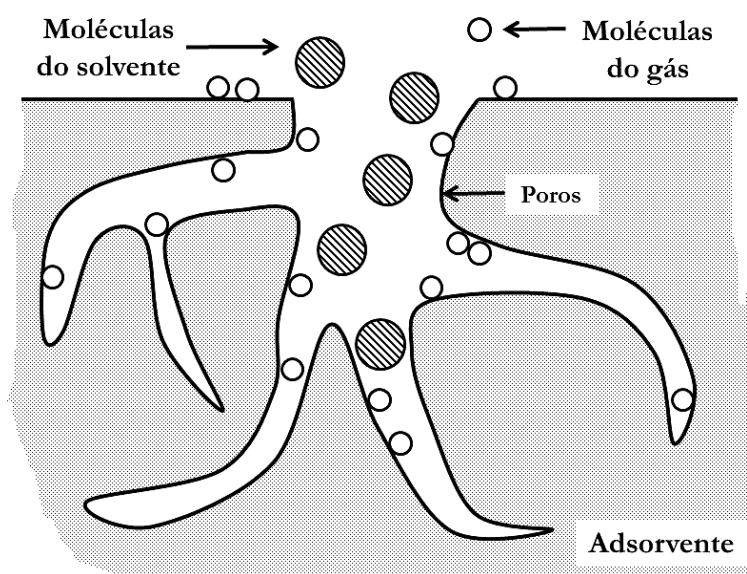
Tipo	Entalpia de adsorção
Adsorção física (fisissorção),	-8 kJ/g-mol e -20 kJ/g-mol
Adsorção química (quimissorção)	-40 kJ/g-mol e -800 kJ/g-mol.

As moléculas adsorvidas podem se acomodar sobre a superfície do adsorvente em uma única camada (monocamada) ou em várias camadas (multicamada).



Adsorventes

A primeira etapa para o desenvolvimento de um processo de separação por adsorção é a escolha de um adsorvente adequado, que possua seletividade, capacidade de adsorção e estabilidade química elevadas, com uma área superficial específica elevada (m^2/g ou m^2/m^3). O adsorvente deve ser altamente poroso, com poros de diâmetros reduzidos.



Macroporos:
diâmetro $> 500 \text{ \AA}$

Mesoporos:
diâmetro 20 a 500 \AA

Microporos:
diâmetros $< 20 \text{ \AA}$

$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$$

Adsorvente	Área superficial (m^2/m^3)	Diâmetro de poro (Å)
Carvão ativado	1.000 a 2.400	15 a 25
Alumina ativada	650 a 3.200	20 a 50
Sílica gel	750 a 2.400	10 a 20
Zeolita	1.200 a 3.200	4 a 13

Os adsorventes podem se apresentar em forma de pequenas esferas ou cilindros, escamas ou grânulos, com densidade entre 400 e 900 kg/m³, e com tamanho entre 2 e 6 mm.



Alumina



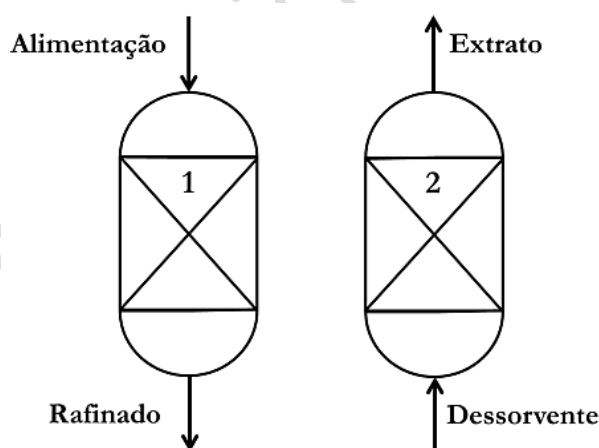
Carvão ativado



Zeolita

Processo de Separação

Os processos de adsorção operam, geralmente, através de um sistema cíclico no qual o adsorvente é submetido a uma etapa de adsorção, durante a qual as substâncias de interesse são adsorvidas, seguida de uma etapa de regeneração ou dessorção, na qual os componentes adsorvidos são removidos e o adsorvente é regenerado, ficando apto para uma nova etapa de adsorção. A esse tipo de operação, damos o nome de batelada cíclica.



Os equipamentos mais usuais são as colunas empacotadas (packed beds) ou de leito fixo, semelhantes às colunas de absorção.

Os processos em batelada cíclica utilizam dois ou mais leitos operando simultaneamente. Durante um ciclo, o leito (1) opera na adsorção, enquanto o leito (2), saturado após

o ciclo anterior, é regenerado (dessorção). A etapa de regeneração é fundamental para propiciar ciclos rápidos e permitir a utilização da capacidade máxima de adsorção efetiva do leito.

Os métodos de regeneração do adsorvente são basicamente:

- Aquecimento do leito (TSA - Termal Swing Adsorption);
- Redução da pressão interna da coluna, com temperatura constante (PSA - Pressure Swing Adsorption);
- Passagem de um gás inerte, com temperatura e pressão constantes (PGS - Purge Gas Stripping);
- Deslocamento químico (Displacement Desorption), que é a exposição a uma espécie química competitiva à espécie adsorvida, que se desloca, dando lugar a esta última, com temperatura e pressão constantes.

Isoterma de Adsorção

No processo de adsorção, após certo tempo de contato entre o adsorbato e o adsorvente, um estado de equilíbrio é atingido. A quantidade de moléculas adsorvidas pelo adsorvente é uma função da temperatura, da pressão e da natureza do adsorvente e do adsorbato.

A capacidade de adsorção de um adsorvente (q) é, geralmente, expressa como uma razão entre a massa de adsorbato adsorvida e a massa de adsorvente (g de adsorbato/g de adsorvente; mol de adsorbato/g de adsorvente).

Os dados de equilíbrio são dispostos em gráficos, as isotermas de adsorção, em que são dispostos a capacidade de adsorção em função da concentração do adsorbato no meio circundante, para diferentes temperaturas.

A quantidade adsorvida no equilíbrio é a máxima capacidade de adsorção do adsorvente nas condições de T , P e concentração, estipuladas.

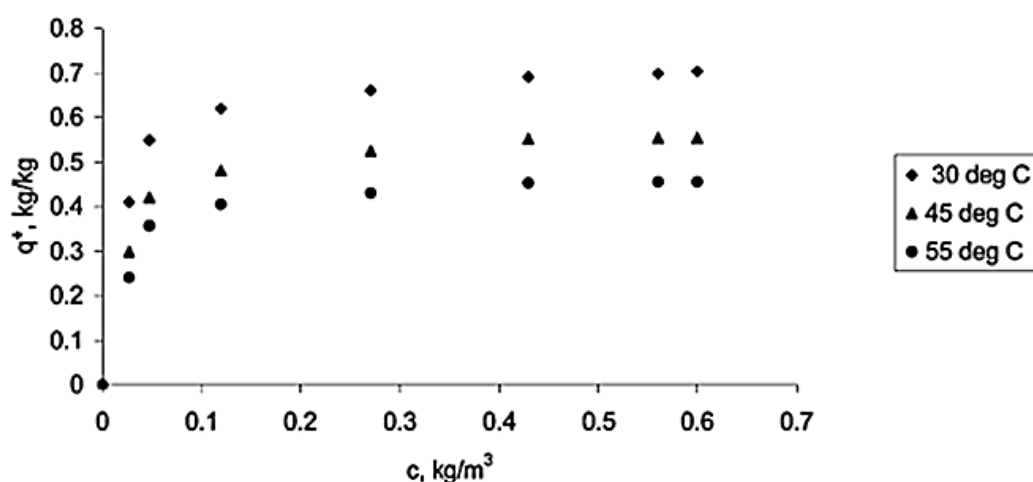


Figure 1. Ethyl acetate adsorption isotherms at different temperatures in activated carbon.

Dimensionamento de Adsorvedores de Leito Fixo

O dimensionamento de um adsorvedor para purificação de uma corrente gasosa ou de uma corrente líquida envolve a escolha do adsorvente e do método de regeneração, e do volume de adsorvente (volume do leito) necessário para a remoção desejada do poluente.

Dados experimentais são frequentemente utilizados e experimentos em escala de bancada são realizados para obtenção dos chamados parâmetros dinâmicos do processo, por meio de testes "breakthrough" ou testes de efluência.

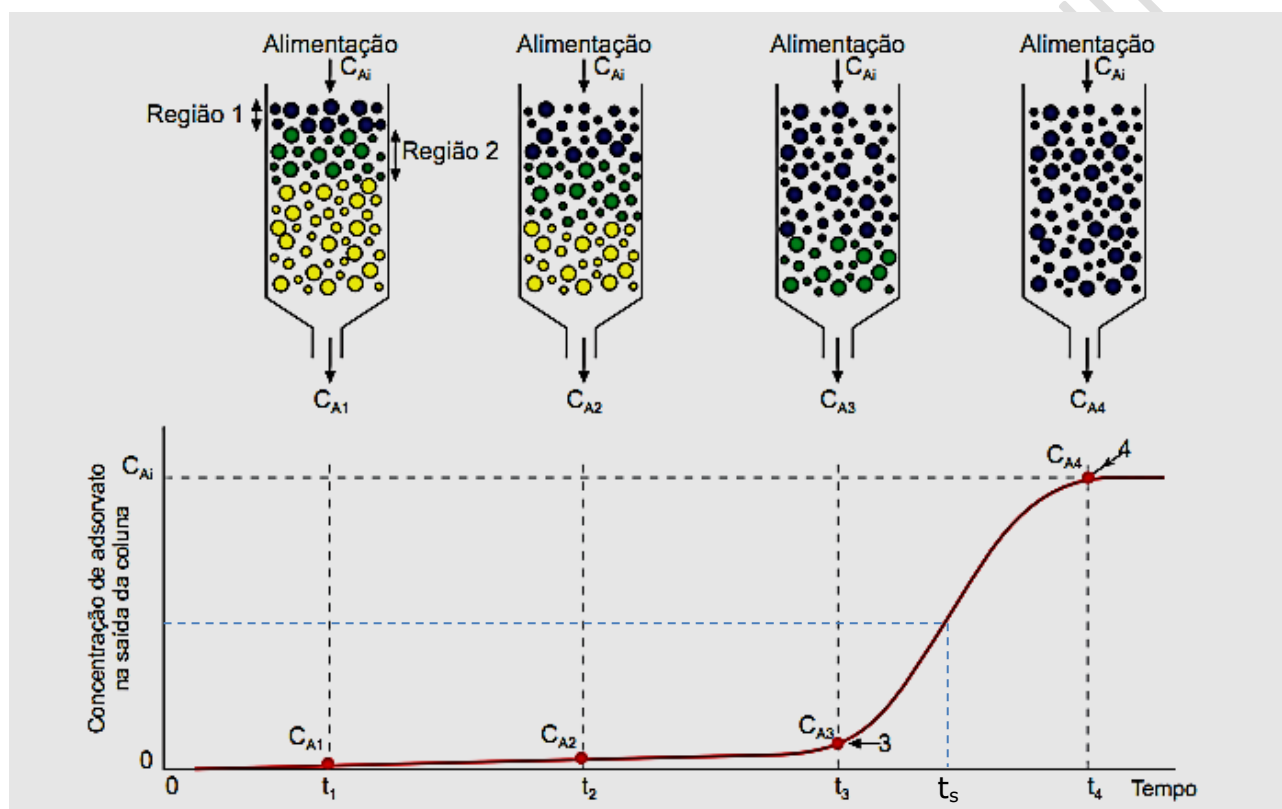
Testes de Efluência

Na adsorção em leito fixo, as concentrações do adsorvato no fluido e no sólido mudam com o tempo e com a posição no leito. Inicialmente, a transferência de massa ocorre próxima à entrada do leito, onde o fluido encontra o adsorvente pela primeira vez.

Após certo tempo, o sólido próximo à entrada se torna saturado e a transferência de massa se desloca para além

da entrada. Dessa maneira, a zona de transferência de massa (ZTM) "caminha" ao longo do leito, até a sua saída.

O teste de efluência consiste em medir o tempo de saturação de um leito adsorvedor, quando submetido a uma corrente, gasosa ou líquida, com uma concentração conhecida do poluente de interesse. Medindo-se a concentração do adsorbato na saída da coluna em função do tempo, teremos o perfil de concentração ou curva de efluência.



t_3 = tempo de efluência (t_b);

t_s = tempo de efluência estequiométrico.

O tempo de efluência, t_b , usualmente determinado em $C_A/C_{Ai} = 5\%$, marca o início da saída do adsorbato do leito e o tempo de efluência estequiométrico, t_s , determinado em $C_A/C_{Ai} = 50\%$, indica a saturação do leito.

A massa de adsorbato (m_a) retida no leito pode ser calculada a partir da curva de efluência:

$$m_a = x_{Ai} t_s \dot{V} \rho - \varepsilon V_{ol} \rho x_{Ai}$$

$$m_a = \rho x_{Ai} (t_s \dot{V} - \varepsilon V_{ol})$$

x_{Ai} = fração mássica do adsorbato no fluido (alimentação);

t_s = tempo de efluência estequiométrico;

\dot{V} = vazão volumétrica do fluido;

ρ = densidade do fluido;

ε = porosidade do leito.

V_{ol} = volume do leito.

Pode haver adsorbato retido na macroporosidade do adsorvente, mas que não está efetivamente adsorvido no sólido, assim devemos levar em consideração os macroporos do adsorvente, calculando a porosidade efetiva do leito, ε_f :

$$\varepsilon_f = \varepsilon + \varepsilon_a \frac{\rho_{emp}}{\rho_{ap}}$$

ε = porosidade do leito;

ε_a = porosidade do adsorvente;

ρ_{emp} = densidade de empacotamento do leito;

ρ_{ap} = densidade aparente do adsorvente.

A capacidade de adsorção do adsorvente pode então ser calculada:

$$q = \frac{x_{Ai} \rho}{m_{ads}} (t_s \dot{V} - \varepsilon_f V_{ol})$$

q = capacidade de adsorção (mol/g; kg/kg; g/g);

m_{ads} = massa de adsorvente no leito.

Massa de Adsorvente do Leito

Podemos calcular a massa de adsorvente necessária para um processo do tipo batelada cíclica, com ciclos de adsorção/dessorção:

$$m_{\text{ads}} = \frac{\dot{V}x_{\text{Ai}}\rho t_c}{q}$$

\dot{V} = vazão volumétrica do fluido;

q = capacidade de adsorção;

t_c = tempo de ciclo adsorção/dessorção.

Lukchis (1973) propõe um fator de correção:

$$m_{\text{ads}} = \frac{\dot{V}x_{\text{Ai}}\rho t_c}{q} \left[1 + \frac{(t_s - t_b)}{t_s} \right]$$

Dimensões da Coluna

Para o cálculo da área da seção da coluna, adota-se uma velocidade superficial, V :

$$0,4 < V < 0,6 \text{ m/s}$$

Assim:

$$A = \frac{\dot{V}}{V} \rightarrow D$$

$$\text{Recomenda-se: } 2 < L/D < 4 \rightarrow L$$

L = altura do leito;

D = diâmetro do leito.

Queda de Pressão

A equação de Ergun pode ser utilizada para a determinação da queda de pressão no leito empacotado:

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{150\mu V(1-\epsilon)^2}{d_p^2 \epsilon^3} + \frac{1,75\rho V^2(1-\epsilon)}{d_p \epsilon^3}$$

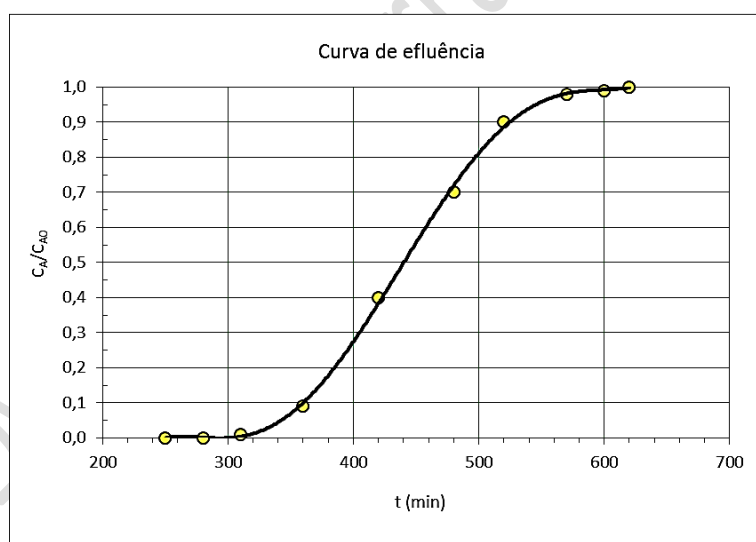
μ = viscosidade do fluido (kg/m.s);
 V = velocidade superficial do fluido (m/s);
 ε = porosidade do leito;
 d_p = diâmetro médio do adsorvente (m).

Recomenda-se:

$$2.000 < (\Delta P/L) < 7.000 \text{ Pascal/m}$$

Ex. Dados de teste de efluência para a adsorção de H_2S sobre carvão ativado são exibidos abaixo:

t (min)	C_A (ppm)	C_A/C_{A0}
250	0,0	0,00
280	0,0	0,00
310	2,7	0,01
360	24,3	0,09
420	108	0,40
480	189	0,70
520	243	0,90
570	264,6	0,98
600	267,3	0,99
620	270	1,00



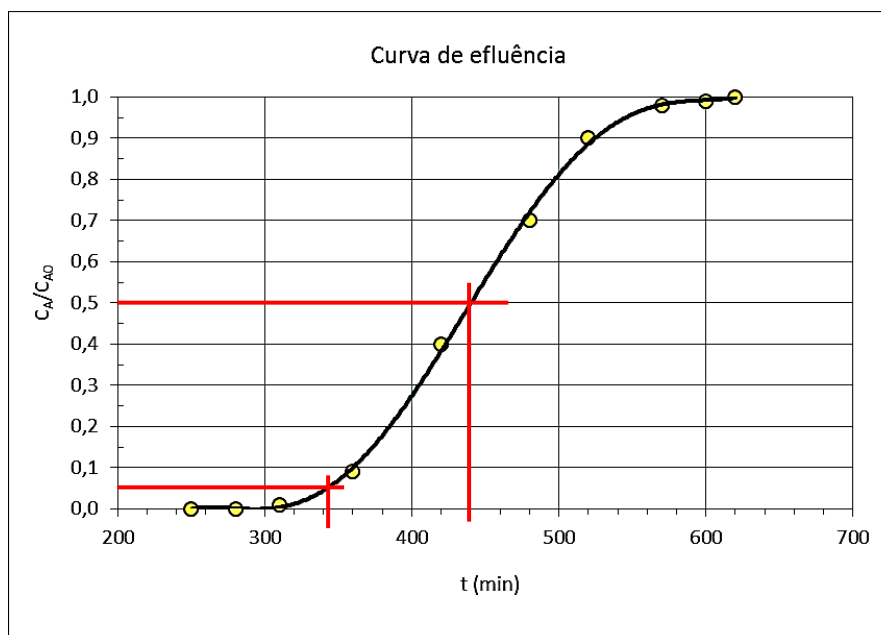
O teste foi realizado em uma coluna de leito fixo de 20 cm de altura e 2,2 cm de diâmetro, preenchida com 30 g de carvão ativado com diâmetro de 3 mm. A corrente gasosa continha ar seco e 270 ppm de H_2S , com uma vazão de $1.000 \text{ cm}^3/\text{min}$. A temperatura foi de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ e a pressão de 1 atm. A partir dos dados experimentais, dimensione uma coluna de adsorção para tratar $1.800 \text{ m}^3/\text{h}$ da mistura gasosa, com uso do mesmo adsorvente.

Densidade do adsorvente = $1,47 \text{ g/cm}^3$

Densidade aparente do adsorvente = $0,51 \text{ g/cm}^3$

Capacidade de adsorção do adsorvente:

$$q = \frac{x_{Ai}\rho}{m_{ads}} (t_s \dot{V} - \varepsilon_f V_{ol})$$



Do gráfico: $t_s = 440$ min; $t_b = 340$ min

Porosidade do leito:

$$\varepsilon = \frac{\text{Volume total do leito} - \text{Volume de partículas}}{\text{Volume total do leito}}$$

$$\text{Volume de partículas} = m_{ads} / \rho_{ap}$$

$$\varepsilon = \frac{\frac{\pi D^2}{4} L - \frac{m_{ads}}{\rho_{ap}}}{\frac{\pi D^2}{4} L} = 1 - \frac{4m_{ads}}{\pi D^2 L \rho_{ap}} = 1 - \frac{4 \times 30}{3,1416 \times 2,2^2 \times 20 \times 0,51} = 0,23$$

Porosidade do adsorvente:

$$\varepsilon_{ads} = 1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho_p} = 1 - \frac{0,51}{1,47} = 0,65$$

Porosidade efetiva do leito:

$$\varepsilon_f = \frac{\rho_{\text{emp}}}{\rho_{\text{ap}}} \varepsilon_{\text{ads}} + \varepsilon = \frac{(m_{\text{ads}}/V_{\text{ol}})}{\rho_{\text{ap}}} \varepsilon_{\text{ads}} + \varepsilon = \frac{(30/76)}{0,51} 0,65 + 0,23 = 0,73$$

Densidade do gás = 1,168 kg/m³ (ar 30 °C)

Cálculo da fração mássica do H₂S (x_{Ai}):

$$x_{\text{Ai}} = y_{\text{Ai}} \frac{M_{\text{H}_2\text{S}}}{M_{\text{mist}}}$$

M_{H₂S} = massa molar do H₂S;

M_{mist} = massa molar da mistura gasosa.

M_{H₂S} = 34 g/mol;

M_{mist} = 29 g/mol (massa molar média do ar).

$$x_{\text{Ai}} = \frac{270}{1 \times 10^6} \frac{34}{29} = 0,000317$$

$$q = \frac{x_{\text{Ai}} \rho}{m_{\text{ads}}} (t_s \dot{V} - \varepsilon_f V_{\text{ol}}) = \frac{0,000317 \times 1,168 \times 10^{-3}}{30} (440 \times 1000 - 0,73 \times 76) = 0,00543 \text{ g/g}$$

$$q = 5,43 \text{ mg/g}$$

Para a escala real:

$$m_{\text{ads}} = \frac{\dot{V} x_{\text{Ai}} \rho t_c}{q} \left[1 + \frac{(t_s - t_b)}{t_s} \right]$$

$$\dot{V} = 1.800 \text{ m}^3/\text{h} = 30 \text{ m}^3/\text{min} = 0,5 \text{ m}^3/\text{s}$$

$$t_c = t_s = 440 \text{ min}$$

$$m_{\text{ads}} = \frac{30 \times 0,000317 \times 1,168 \times 440}{0,00543} \left[1 + \frac{(440 - 340)}{440} \right]$$

$$m_{\text{ads}} = 1.104,6 \text{ kg}$$

Densidade de empacotamento = $0,4 \text{ g/cm}^3 = 400 \text{ kg/m}^3$

Volume do leito = $1.104,6/400 = 2,76 \text{ m}^3$

Adotar velocidade superficial = $0,4 \text{ m/s}$

$$A = \frac{0,5}{0,4} = 1,25 \text{ m}^2 \quad \rightarrow \quad D = 1,26 \text{ m}$$

Altura do leito (L) = $2,76/1,25 = 2,21 \text{ m}$

Queda de pressão:

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{150\mu V(1-\varepsilon)^2}{d_p^2 \varepsilon^3} + \frac{1,75\rho V^2(1-\varepsilon)}{d_p \varepsilon^3}$$

$$\mu = 1,853 \times 10^{-5} \text{ kg/ms}$$

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{150 \times 1,853 \times 10^{-5} \times 0,4(1-0,23)^2}{0,003^2 \times 0,23^3} + \frac{1,75 \times 1,168 \times 0,4^2(1-0,23)}{0,003 \times 0,23^3}$$

$$\frac{\Delta P}{L} = 6.019,8 + 6.899 = 12.918,8 \frac{\text{N/m}^2}{\text{m}}$$

A queda de pressão está acima do valor recomendado, para uma velocidade superficial mínima recomendada. Para diminuição da queda de pressão, uma velocidade superficial ainda menor poderia ser utilizada.