

PQI – 3303 – Fenômenos de Transporte III

Aula 9 - Adsorção

José Luís de Paiva

Departamento de Engenharia Química da EPUSP

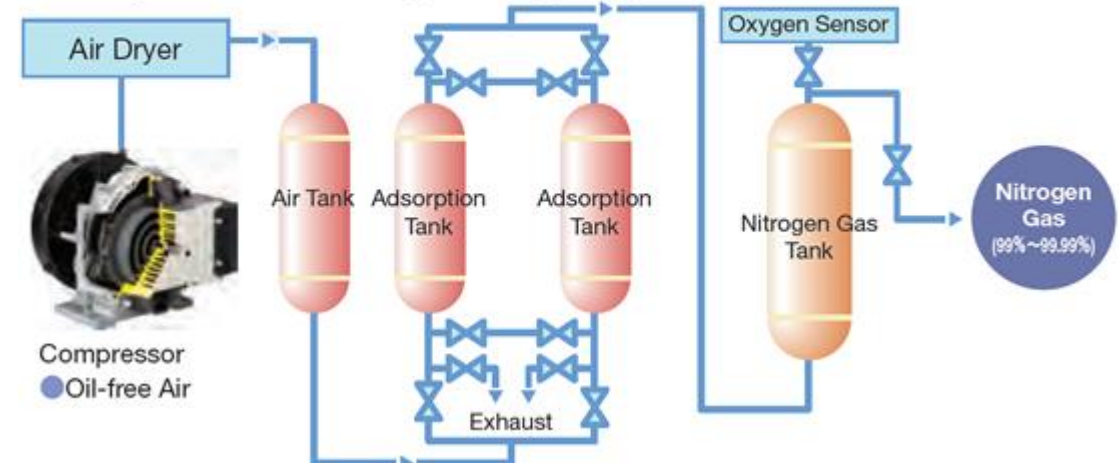
ADSORÇÃO



https://www.aiche.org/sites/default/files/images/webinar/shutterstock96238502_1.jpg

Nitrogen Generator Flow Chart

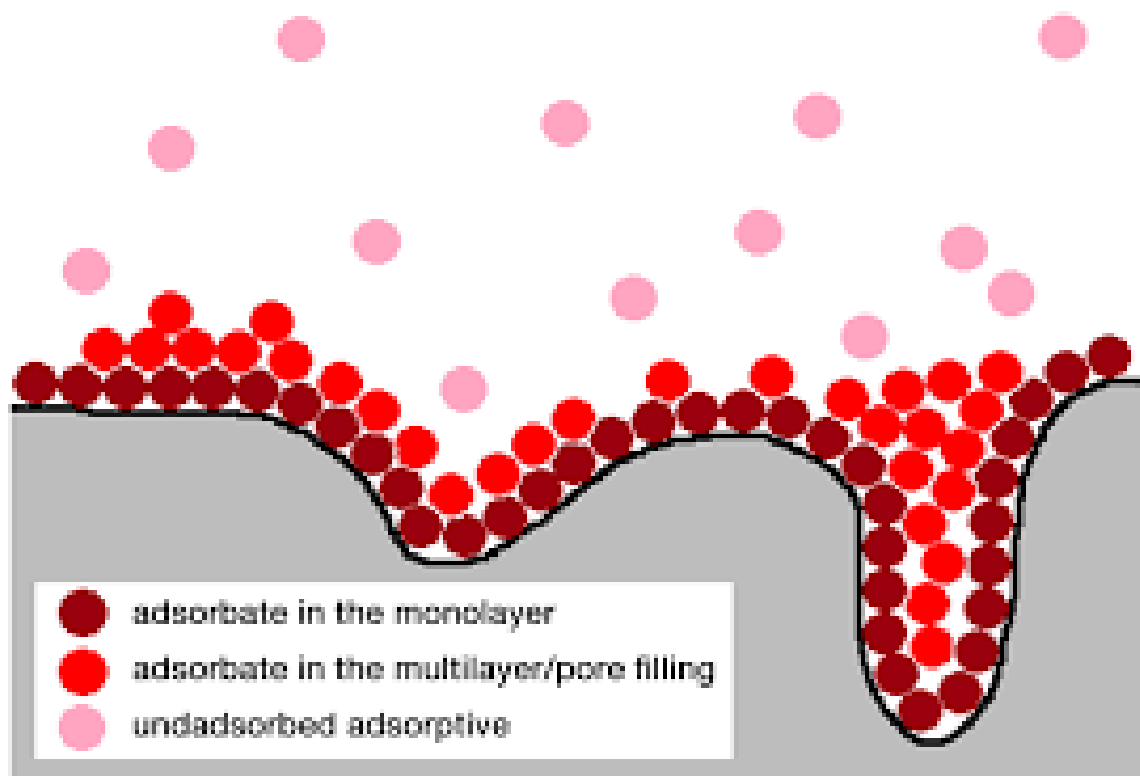
• PSA (Pressure Swing Adsorption)



https://www.hitachi-ies.co.jp/english/products/n2/psa/image/psa_01.png

ADSORÇÃO

Transferência de um soluto de uma fase para a superfície de outra fase por meio de forças intermoleculares. A fase na qual ocorre a adsorção é geralmente sólida, mas pode ser líquida. O soluto adsorvido é denominado adsorbato e o meio (tipicamente sólido) no qual é adsorvido é denominado adsorvente.



[BET Theory :: Anton Paar Wiki](https://wiki.anton-paar.com/BET-Theory)
wiki.anton-paar.com



https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/2/2d/Activated_Carbon.jpg/1280px-Activated_Carbon.jpg

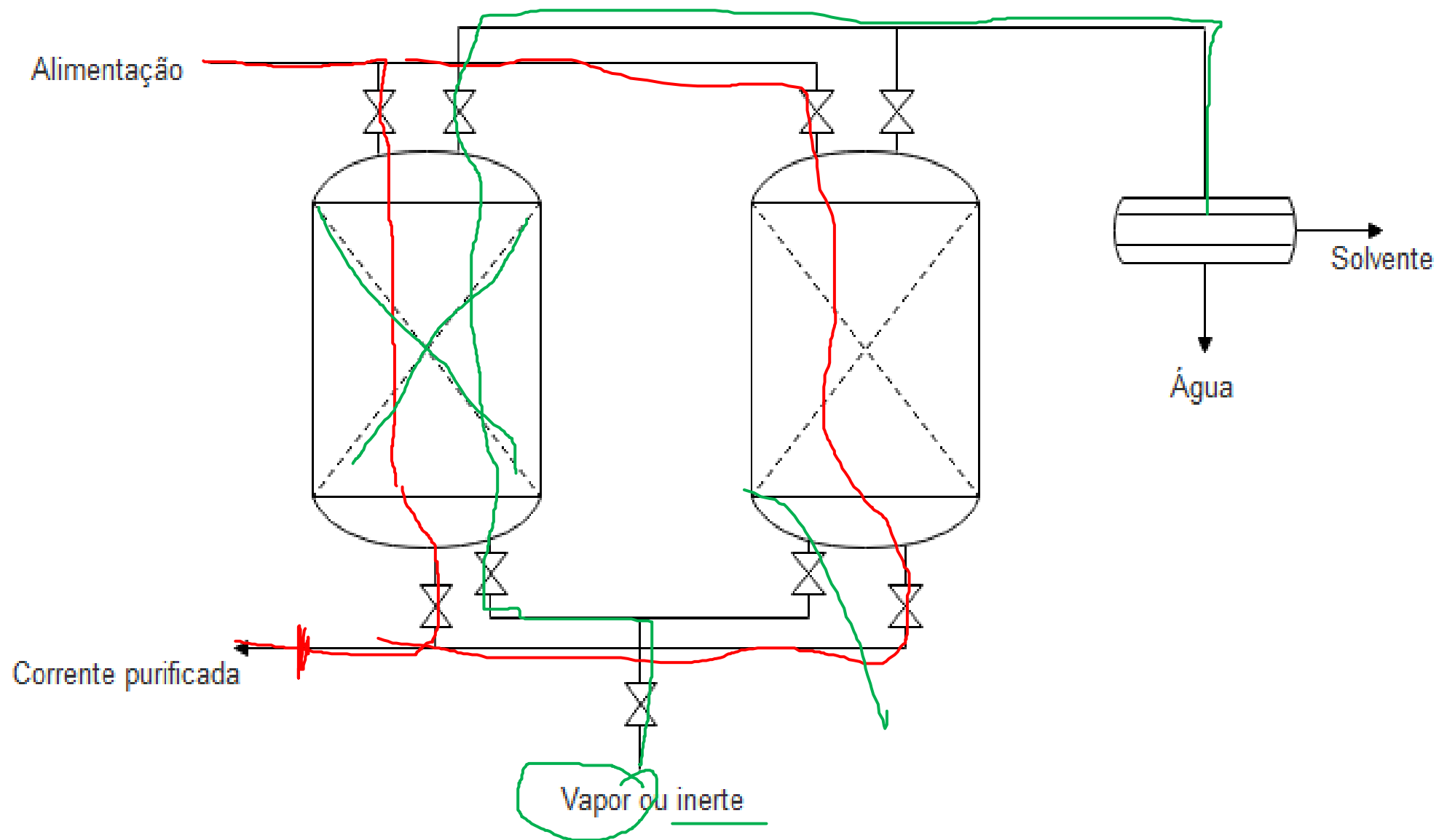
ADSORÇÃO

Operação de separação no qual um fluido permeia por um leito adsorvente de material sólido poroso, na forma de pequenas partículas porosas, que adsorve seletivamente componente(s) presente(s) na corrente de fluido.

O processo ocorre até a saturação desse leito que, posteriormente, deve ser substituído ou regenerado.

Trata-se de um processo em regime transiente, cujo desempenho depende essencialmente do equilíbrio entre o fluido e o sólido e das taxas de transferência de massa entre as fases.

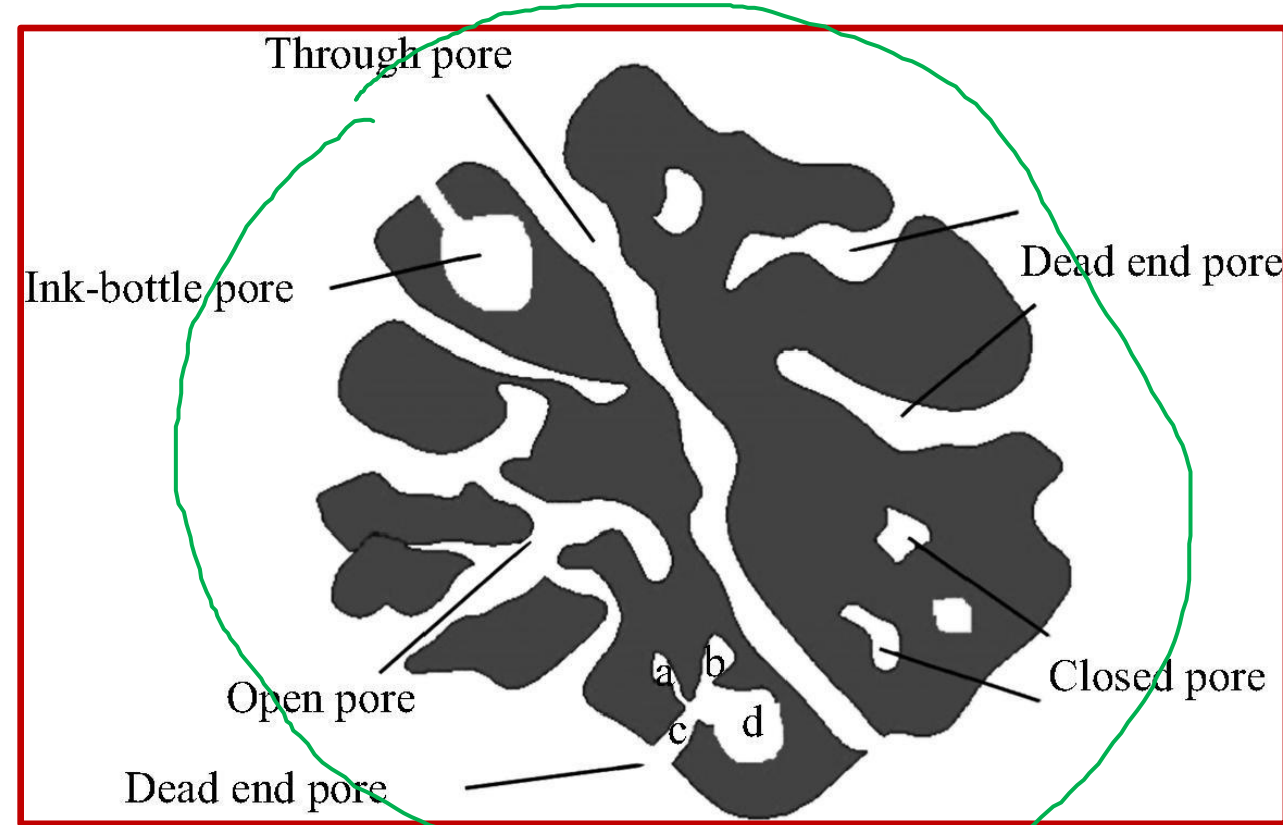
ADSORÇÃO



ADSORÇÃO

Fluido permeia por um leito adsorvente de material sólido poroso, na forma de pequenas partículas porosas, que adsorve seletivamente componente(s) presente(s) na corrente de fluido.

A área efetiva para adsorção em um sólido pode atingir 3000 m²/g.

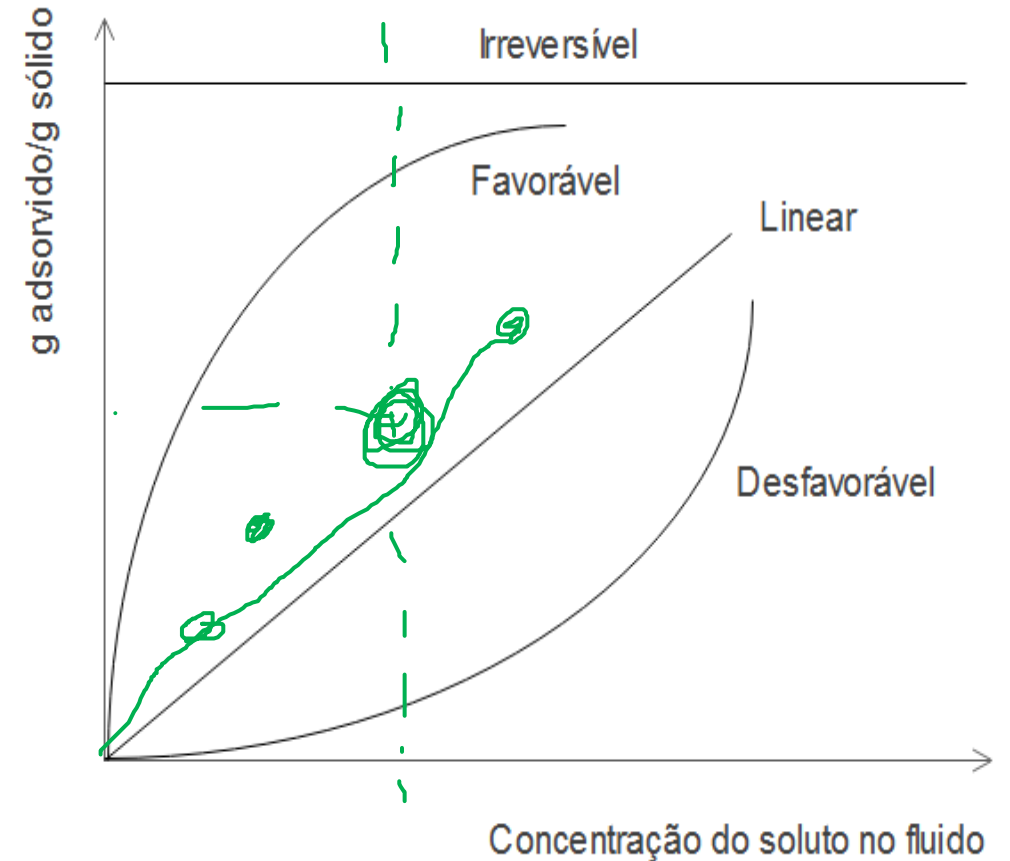


https://ars.els-cdn.com/content/image/1-s2.0-S2095268617300514-gr7_lrg.jpg

1. Isotermas de equilíbrio

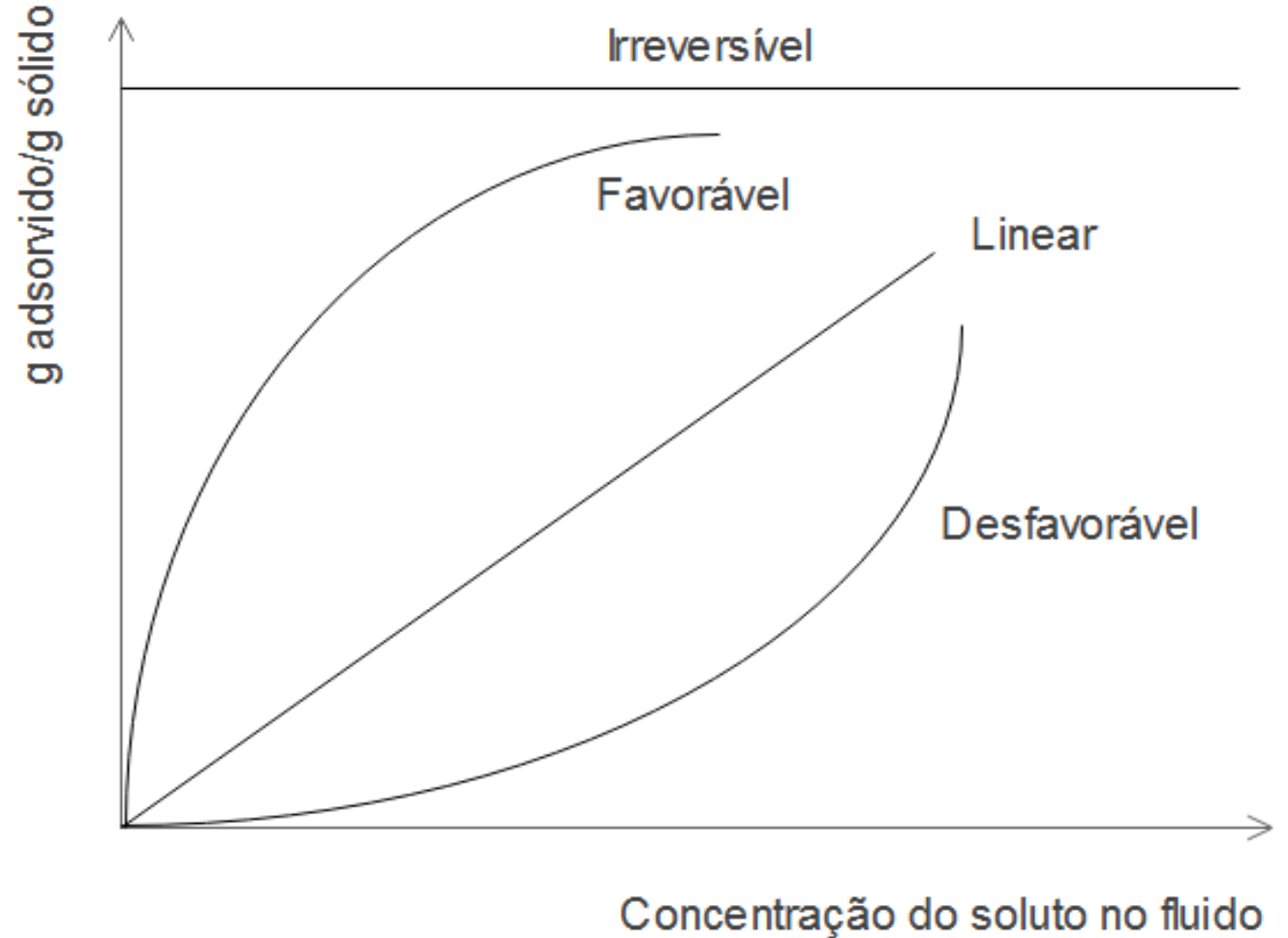
As isotermas de adsorção relacionam o equilíbrio do soluto no fluido com a concentração no adsorvente (sólido) a uma dada temperatura.

Para o fluido, as concentrações são geralmente expressas na forma de fração molar ou pressão parcial, no caso de gases, na forma de concentrações mássicas (mg/L ou $\mu\text{g/L}$), para líquidos. Para a fase adsorvente sólida, expressa-se como massa de adsorvido por massa de adsorvente inicial.



1. Isotermas de equilíbrio

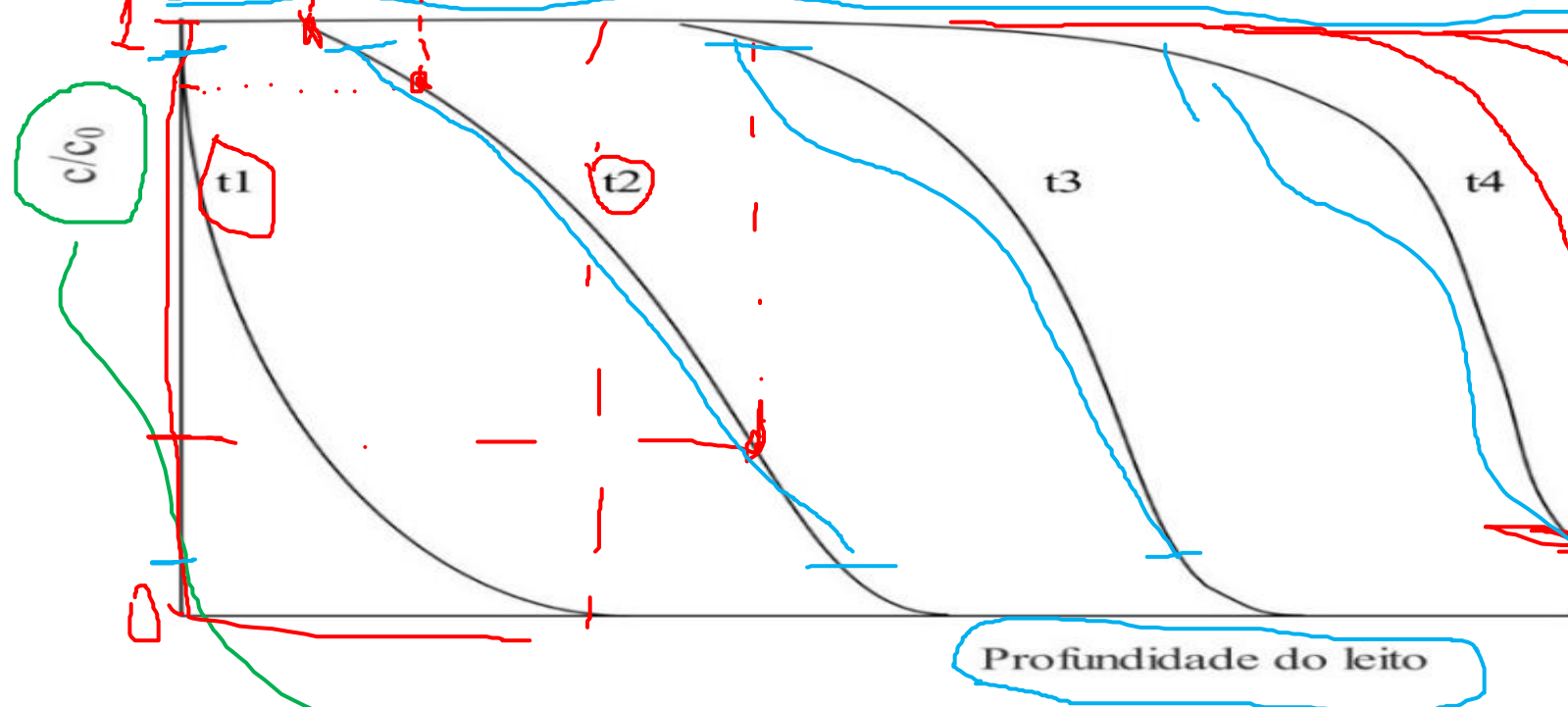
Os processos de adsorção geralmente são exotérmicos e desta forma afetam o equilíbrio fluido-sólido, que é função da temperatura.



Princípios de Adsorção

As concentrações das fases fluida e sólida em um leito fixo de adsorção mudam com o tempo e posição no leito. Inicialmente, a transferência de massa ocorre principalmente na entrada do leito, quando o fluido entra em contato com o adsorvente e, com o passar do tempo, tem-se deslocamento da zona de transferência ao longo do leito.

Perfil de concentração do soluto no fluido em função do tempo e posição no leito.

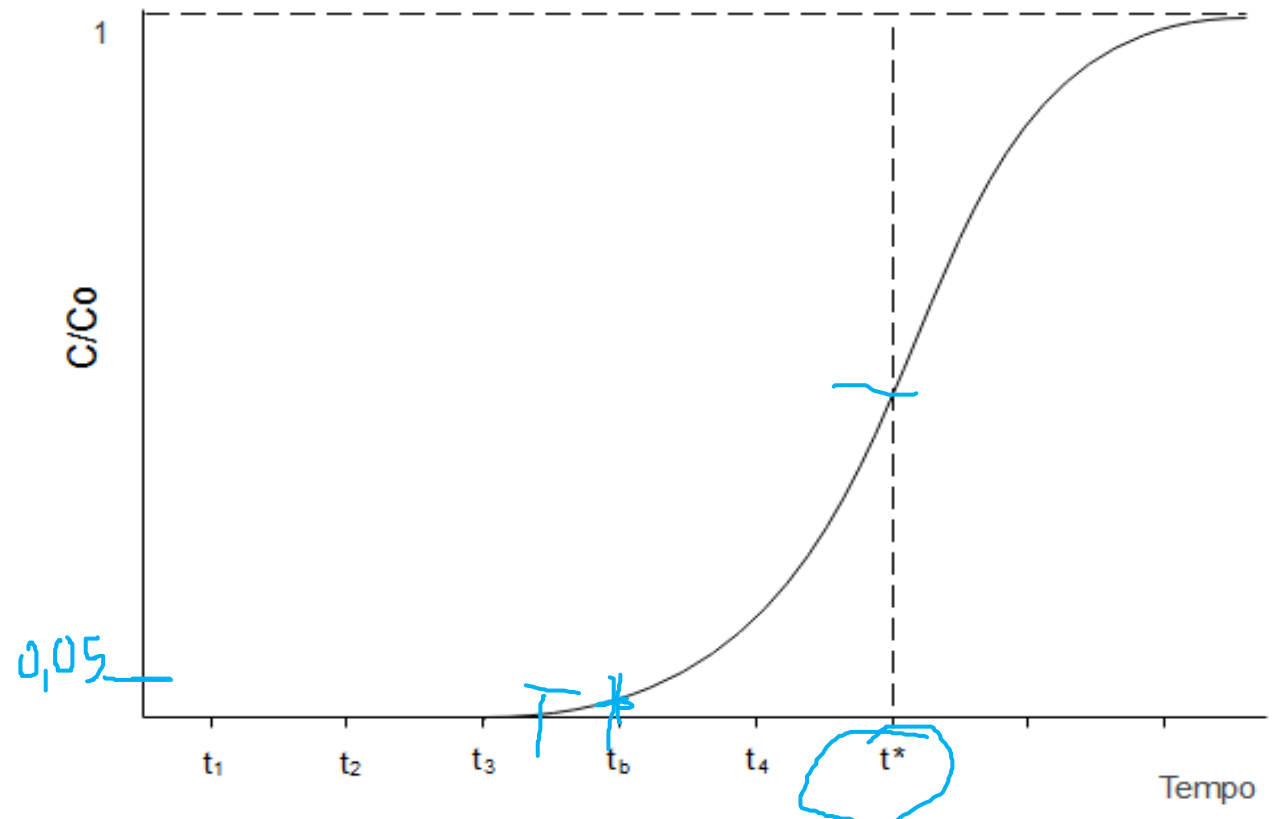


A Figura apresenta as curvas de concentração do soluto C no fluido em função do tempo de operação ($t_4 > t_3 > t_2 > t_1$) e da profundidade do leito, sendo C_0 a concentração de soluto na alimentação. No caso foram consideradas sistemas com isoterma de adsorção favoráveis.

A região onde ocorre uma variação significativa da concentração ($0,05 < C/C_0 < 0,95$) é denominada zona de transferência de massa.

3. Curva de ruptura (avanço) – “Breakthrough curve”

O perfil de concentração apresentado na no slide anterior pode ser utilizado para calcular a curva de concentração do fluido que sai do leito fixo em função do tempo, conforme mostrado na Figura 4, que é denominada curva de ruptura (avanço) - “*Breakthrough curve*”. Observa-se que para os tempos t_1 , t_2 e t_3 a concentração na saída é praticamente zero. Quando é alcançado t_b , ou “*break point*”, significa que a concentração na saída atingiu o valor limite permitido, e , portanto, a operação deve ser interrompida.



**Figura 4 – Curva de ruptura
ou “Breakthrough curve”**

3. Curva de ruptura (avanço) – “Breakthrough curve”

Por meio de balanço de massa, pode-se observar que a quantidade de material adsorvido até t_b é proporcional à área hachurada na Figura 5.

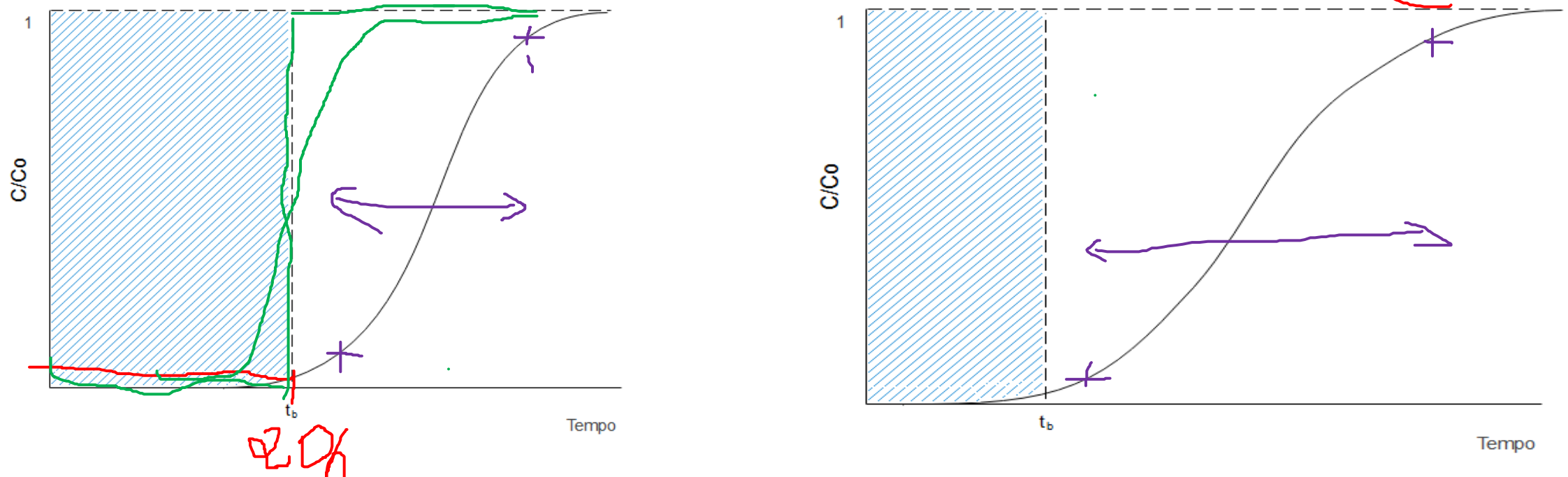
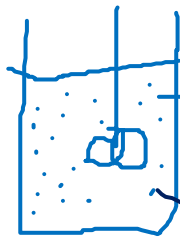
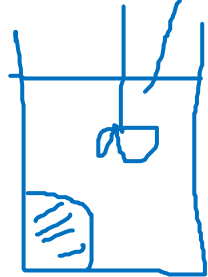


Figura 5 – Determinação da quantidade de material adsorvido; (a) Região de transferência de massa mais estreita; (b) Região de transferência de massa mais larga

(12.2.1 – Cussler – 2ª ed – adaptado) Uma solução colorida deve ser clarificada pela adsorção de 99 % do corante em carvão ativo. A massa de solução é 1000 kg e a fração mássica inicial de corante na solução é 0,0096. Sabe-se que a relação de equilíbrio é expressa por: $q = 2,75 \cdot y^{0,60}$, sendo q expresso em kg de corante/kg de sólido e y expresso em kg de corante/100kg de solvente. Determine a quantidade de carvão necessária para a operação de remoção em duas situações: a) operação batelada, b) operação em leito fixo considerando-se curva de ruptura (avanço) na forma de degrau. Respostas: 56 kg e 3,5 kg.



$$0,01 \times 0,0096 \times 1000 = 0,096$$

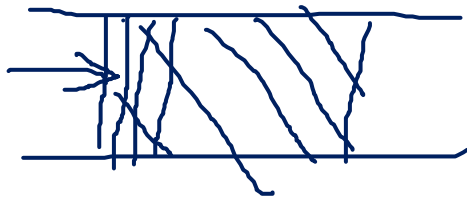
$$99,4$$

$$0,99 \times 9,6 = 9,504$$

$$\frac{9,7 \cdot 10^{-3} \text{ kg}}{100 \text{ kg}} = y$$

$$q = 0,17 \frac{\text{kg}}{\text{kg}}$$

$$56 = \frac{95}{0,17}$$



$$q = 2,68$$

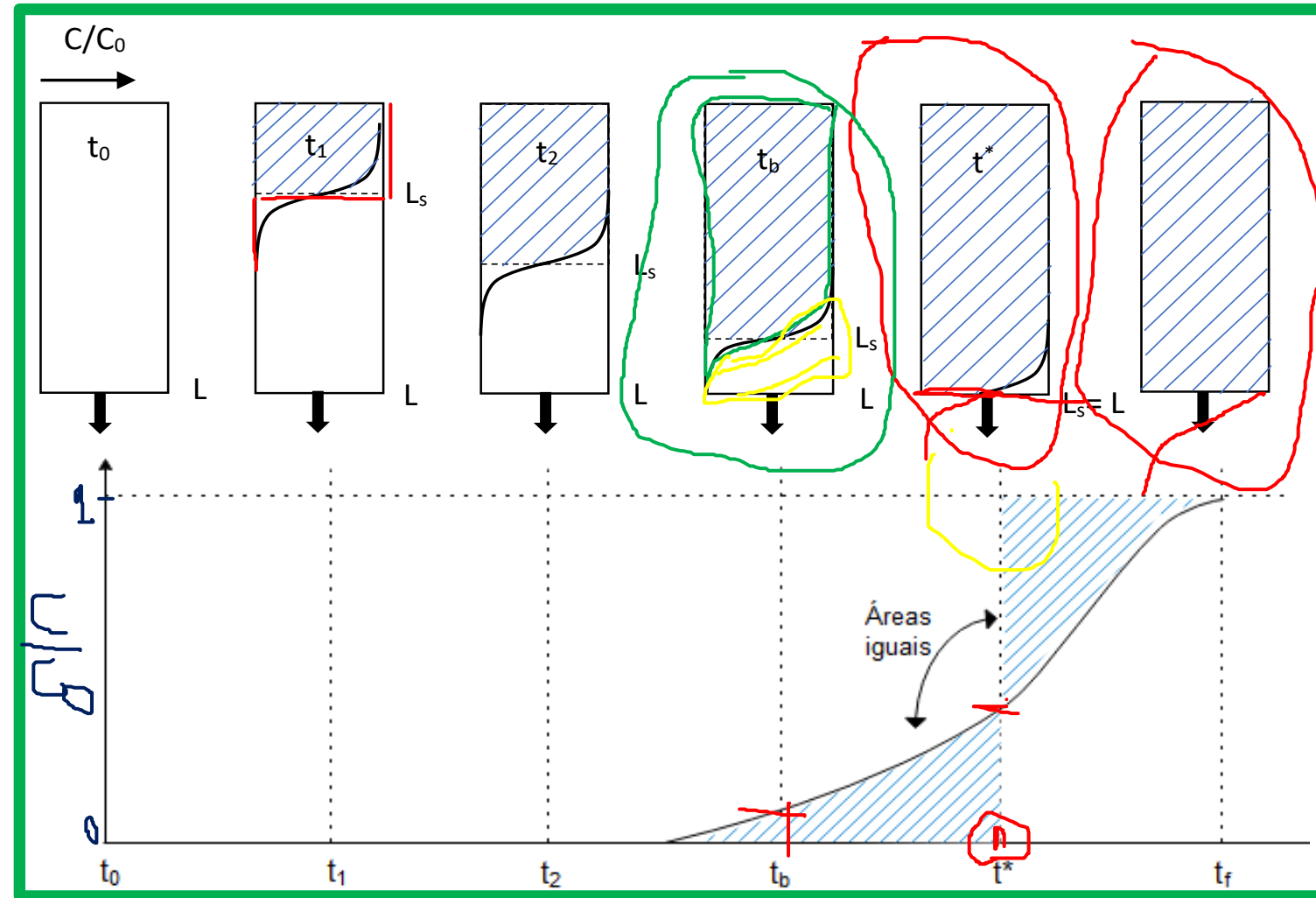
3. Curva de ruptura (avanço) – “Breakthrough curve”

Movimento da frente de adsorção através de um leito, inicialmente isento de soluto, ao longo do tempo.

t_b o instante no qual a frente de adsorção sai do leito

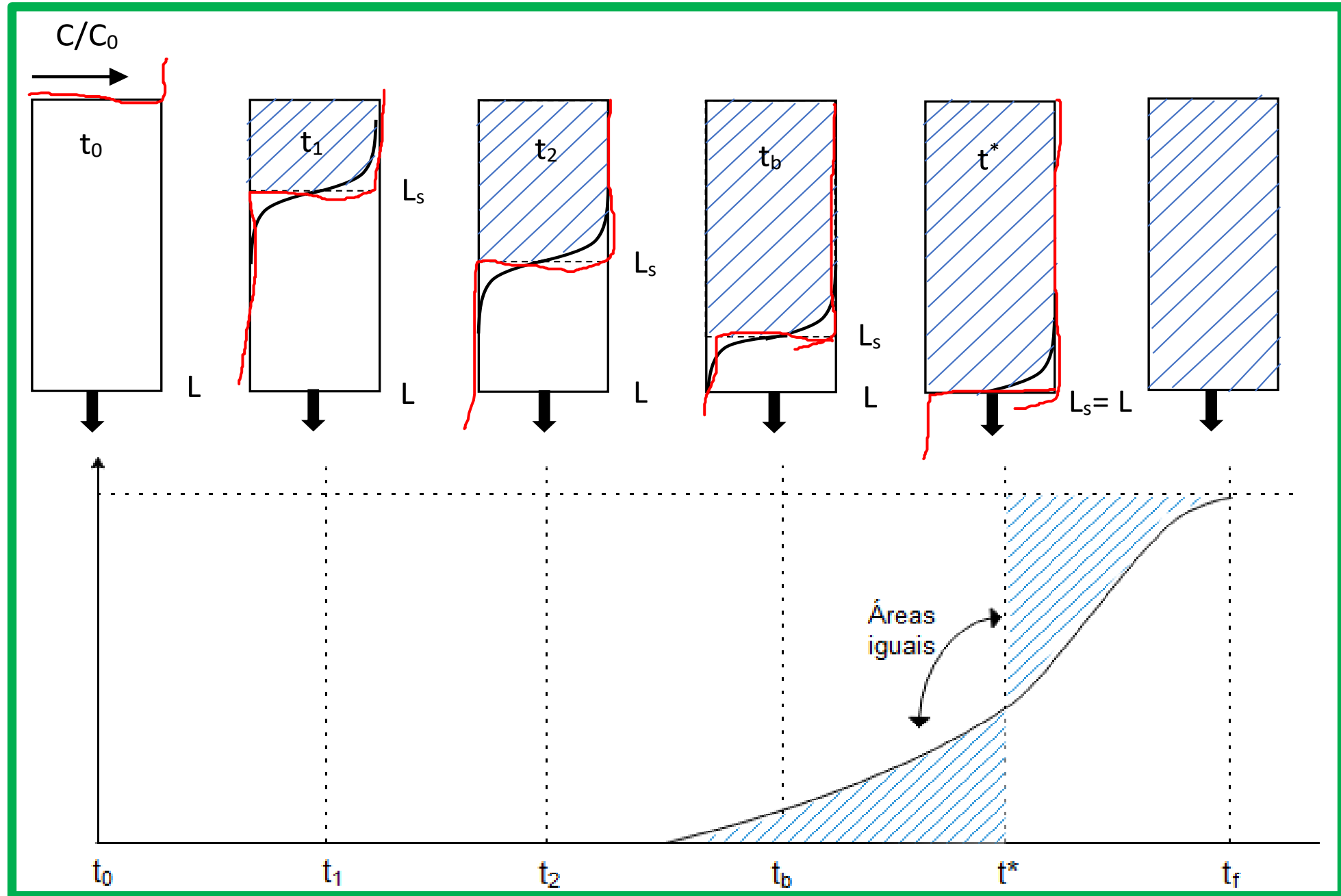
t^* tempo estequiométrico

t_f , instante em que o leito fica saturado.



Movimento da frente de adsorção em
leito fixo em função do tempo de processo

Curva de ruptura (avanço) "Breakthrough curve"

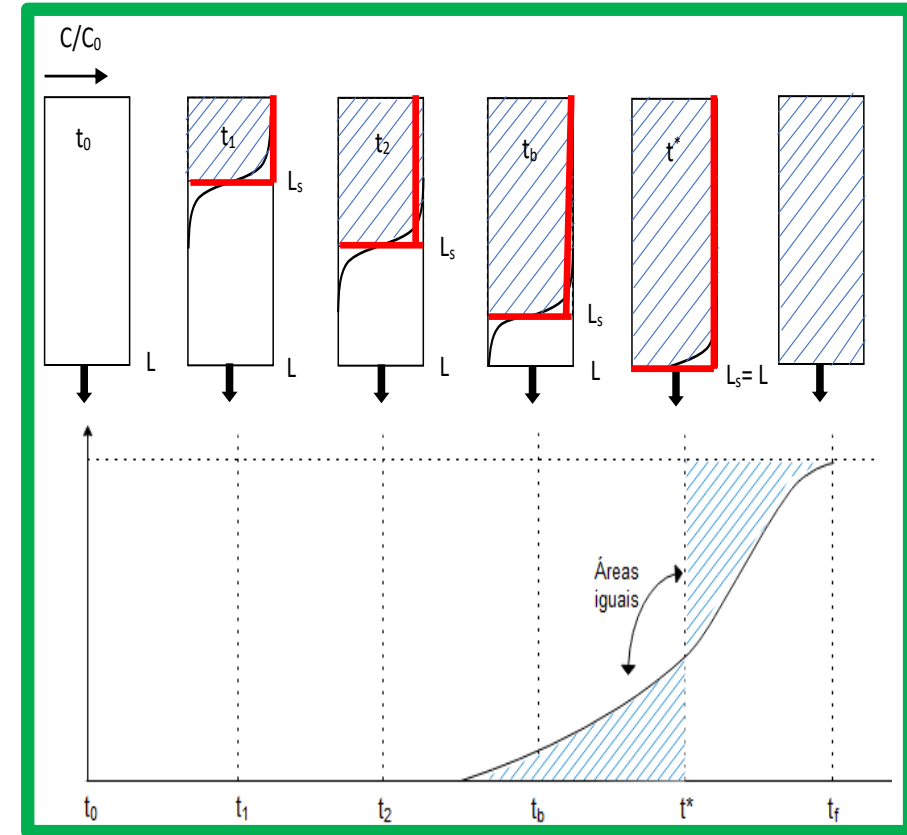


Tempo estequiométrico

O tempo estequiométrico é calculado pelo balanço de massa, considerando-se que todo o soluto alimentado é imediatamente adsorvido no leito, isto é, sem limitação no transporte de massa, que corresponde a uma curva de ruptura ideal na forma de degrau.

A vazão de soluto alimentada, F_A , é expressa em função da velocidade superficial, u_0 , da concentração na alimentação, C_0 , e da área transversal do leito, A .

$$F_A = u_0 C_0 A$$



Tempo estequiométrico

$$F_A = u_0 C_0 A$$

Todo o soluto alimentado até o tempo estequiométrico é adsorvido no leito, sendo a concentração inicial no leito W_0 e a saturação com concentração W_{sat} .

O tempo estequiométrico t^* é dado pela equação 3.

Sendo: L a profundidade e ρ_b a densidade “bulk” do leito.

$$F_A t^* = u_0 C_0 A t^* = L A \rho_b (W_{sat} - W_0) \quad (2)$$

$$t^* = \frac{L \rho_b (W_{sat} - W_0)}{u_0 C_0} \quad (3)$$

4. "Scale-up"

Para separações por adsorção, o comprimento do leito não empregado (LUB) é calculado pela diferença entre o comprimento total do leito (L) e o comprimento da frente estequiométrica (L_s):

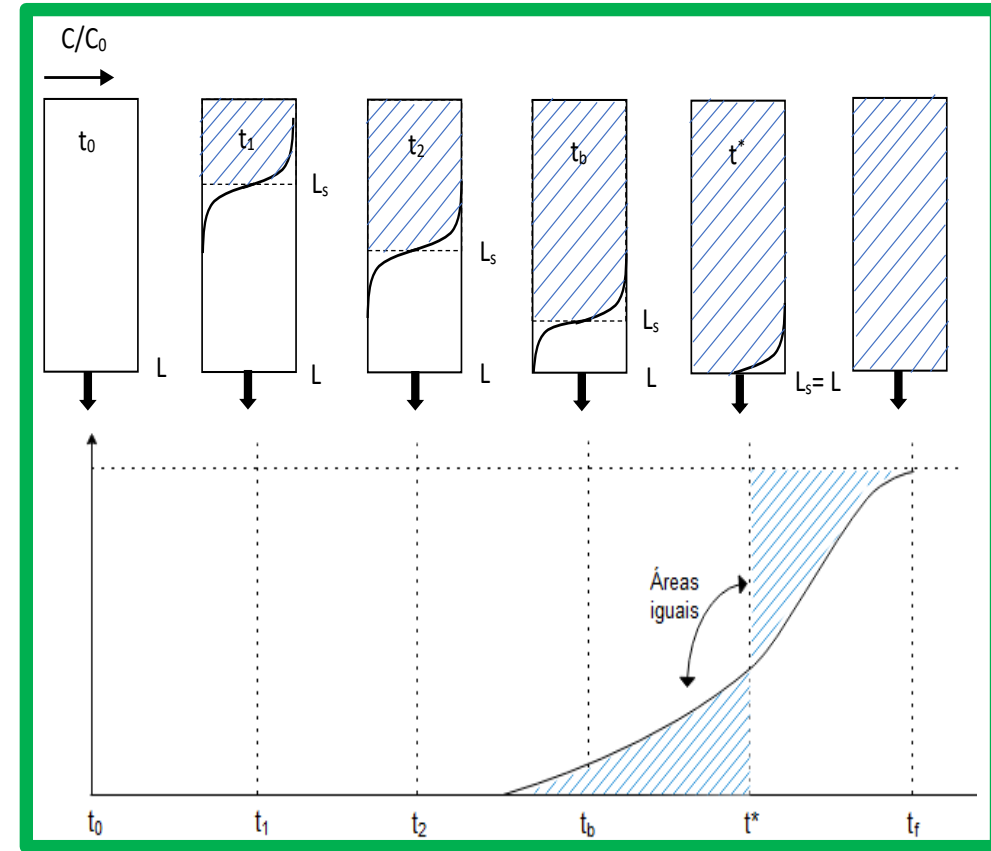
$$LUB = L - L_s \quad (4)$$

A velocidade da frente de avanço é calculada pela Equação 5, em que u' é a velocidade da frente de ruptura e t é o tempo do processo.

$$L_s = u't \quad (5)$$

Para o instante $t_b \Rightarrow L_s = u't_b$

Para o instante $t^* \Rightarrow L_s = L = u't^* \Rightarrow u' = \frac{L}{t^*}$



4. "Scale-up"

$$L_s = u't \quad (5)$$

Para o instante $t_b \Rightarrow L_s = u't_b$

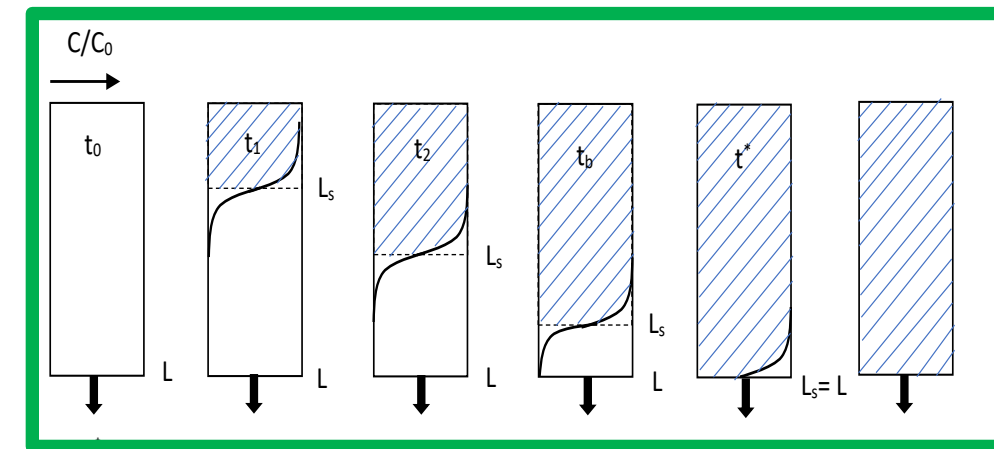
Para o instante $t^* \Rightarrow L_s = L = u't^* \Rightarrow u' = \frac{L}{t^*}$

A partir de $LUB = L - L_s$, tem-se o tempo de "break point" :

$$LUB = L - L_s = u'(t^* - t_b) = \frac{L}{t^*} (t^* - t_b) \quad (6)$$

$$t_b = t^* \left(1 - \frac{LUB}{L}\right) \quad (7)$$

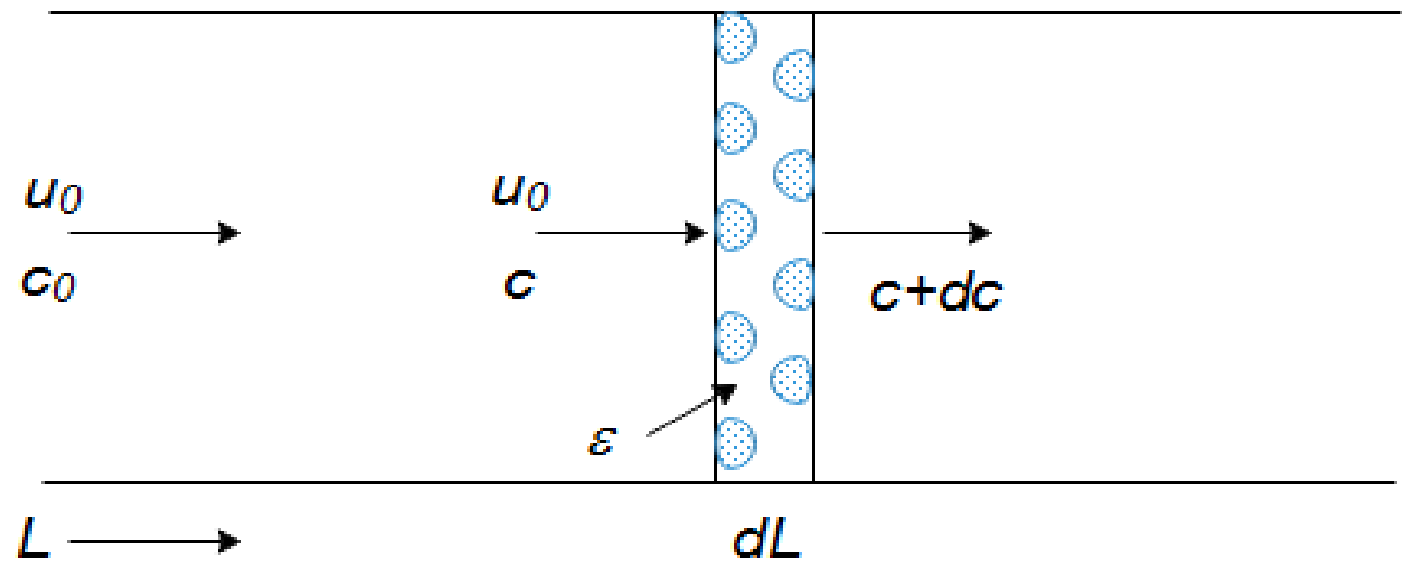
Para o "scale up", considera-se que o LUB independe do comprimento do leito. Usualmente, ensaios experimentais são realizados para a determinação do LUB.



5. Equacionamento da adsorção em leito

Para a modelagem, serão adotadas as seguintes hipóteses: escoamento pistonado, leito uniforme, processo isotérmico, escoamento incompressível e fluido diluído.

Elemento de volume de leito $dV = AdL$, de profundidade $dz = dL$. C é a concentração de soluto no fluido. $\varepsilon = V_{\text{fluido}}/V_{\text{leito}}$ é a porosidade do leito. L é o comprimento do leito.



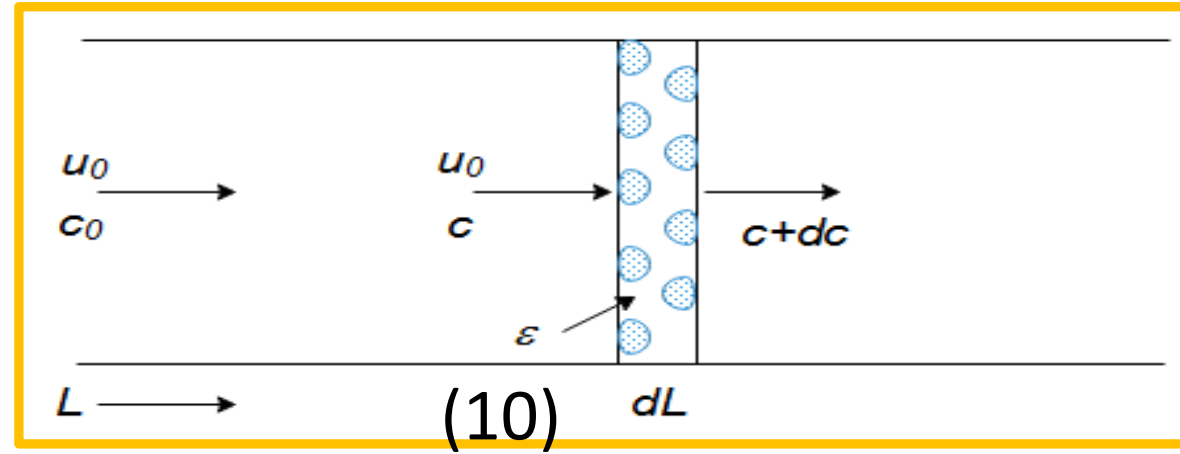
Balanco de massa diferencial para uma seção do leito fixo de adsorção.

Balanço de massa do soluto no fluido:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \text{div}(c\vec{v}) = 0 \quad (8)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \vec{v} \text{grad} c + \dot{m}_A = 0 \quad (9)$$

$$\text{Velocidade } v = \frac{u_0}{\varepsilon}$$



$$\text{Taxa de adsorção volumétrica } \dot{m}_A = \frac{m_{\text{adsorvida}}}{\Delta t V_{\text{fluido}}} \quad (11)$$

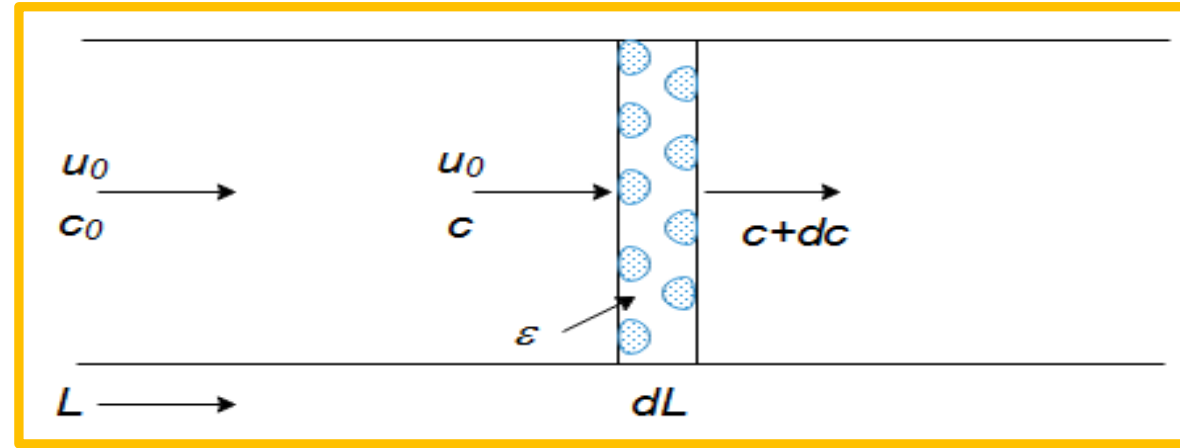
Aumento de concentração adsorvida =

$$\Delta W = \frac{m_{\text{adsorvida}}}{\rho_p V_{\text{sólido}}} = \frac{m_{\text{adsorvida}}}{\rho_p (1-\varepsilon) V_{\text{leito}}} \quad (12)$$

ρ_p = densidade da partícula e W = massa adsorvida/massa de sólido

As taxas de adsorção na superfície e poros do sólido adsorvente estão relacionadas por:

Balço de massa do soluto no fluido:



$$\Delta W = \frac{m_{\text{adsorvida}}}{\rho_p V_{\text{sólido}}} = \frac{m_{\text{adsorvida}}}{\rho_p (1-\varepsilon) V_{\text{leito}}} \quad (12)$$

ρ_p = densidade da partícula e W = massa adsorvida/massa de sólido

Taxas de adsorção na superfície e poros do sólido estão relacionadas por:

$$\dot{m}_A \Delta t V_{\text{fluido}} = \Delta W \rho_p (1 - \varepsilon) V_{\text{leito}} \quad (13)$$

$$\dot{m}_A = \rho_p \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial W}{\partial t} \quad (14)$$

Balço de massa do soluto no fluido:

$$\dot{m}_A = \rho_p \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial W}{\partial t} \quad (14)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \vec{v} \text{grad} C + \dot{m}_A = 0 \quad (9)$$

Substituindo-se (14) em (9) :

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + (1 - \varepsilon) \rho_p \frac{\partial W}{\partial t} = -u_0 \frac{\partial C}{\partial z} \quad (15)$$

O termo $\frac{\partial C}{\partial t}$ geralmente é desprezível em relação aos demais termos.

Transporte de massa

A taxa de soluto A adsorvida por volume de leito é definida pela velocidade de transferência de massa:

$$\dot{m}_A \varepsilon = \rho_p (1 - \varepsilon) \frac{\partial W}{\partial t} = K_c a (C - C^*) \quad (16)$$

C^* = concentração de equilíbrio do soluto na superfície do sólido com concentração média W ,

área específica de transferência de massa =

$$a = \frac{6(1-\varepsilon)}{D_p \phi_s} \quad (17)$$

Transporte de massa

O coeficiente global de transferência de massa (K_c) depende dos coeficientes externo ($k_{c,ext}$) e interno ($k_{c,int}$).

O externo está associado à difusão do soluto no fluido até a superfície de adsorção externa, enquanto o interno refere-se à difusão interna na partícula e é de difícil determinação, pois diminui com o tempo. Um cálculo aproximado do coeficiente global pode ser expresso por:

$$\frac{1}{K_c} = \frac{1}{k_{c,ext}} + \frac{1}{k_{c,int}} \quad (18)$$

Transporte de massa

$$\frac{1}{K_c} = \frac{1}{k_{c,ext}} + \frac{1}{k_{c,int}} \quad (18)$$

Uma estimativa do coeficiente interno é:

$$k_{c,int} = \frac{10D_{ef}}{D_p} \quad (19)$$

Sendo: D_p o diâmetro da partícula e D_{ef} a difusividade efetiva, que é função da porosidade da partícula, diâmetro dos poros, tortuosidade e do tipo de soluto. Para gases, uma estimativa é $D_{ef} \approx D_{AB}/10$.

O coeficiente de transferência externo pode ser calculado a partir de correlações de leito fixo, como p.e., a Equação 20.

$$Sh = 1,17 Re^{0,585} Sc^{1/3} \quad (20)$$

Balanço diferencial de massa e transferência de massa:

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + (1 - \varepsilon) \rho_p \frac{\partial W}{\partial t} = -u_0 \frac{\partial C}{\partial z} \quad (15)$$

$$\dot{m}_A \varepsilon = \rho_p (1 - \varepsilon) \frac{\partial W}{\partial t} = K_c a (C - C^*) \quad (16)$$

As Equações 15 e 16 podem ser resolvidas para diferentes formas de isotermas e todas as soluções envolvem o cálculo do tempo adimensional (τ) e o número de unidades de transferência (N), expressos pelas Equações 21 e 22:

$$\tau = \frac{u_0 c_0 \left(t - \frac{L\varepsilon}{u_0} \right)}{\rho_p (1 - \varepsilon) L (W_{sat} - W_0)} \quad (21)$$

$$N = \frac{K_c a L}{u_0} \quad (22)$$

Balanço diferencial de massa e transferência de massa:

$$\tau = \frac{u_0 c_0 \left(t - \frac{L\varepsilon}{u_0} \right)}{\rho_p (1 - \varepsilon) L (W_{sat} - W_0)} \quad (21)$$

$$N = \frac{K_c a L}{u_0} \quad (22)$$

O termo $L\varepsilon/u_0 \ll t$, assim, a Equação 21 resulta em:

$$\tau = \frac{u_0 c_0 t}{\rho_p (1 - \varepsilon) L (W_{sat} - W_0)} = \frac{t}{t^*} \quad (23)$$

Para resistência à transferência de massa desprezível, tem-se $\tau \simeq 1$.

5.1. Isoterma de adsorção irreversível

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + (1 - \varepsilon) \rho_p \frac{\partial W}{\partial t} = -u_0 \frac{\partial C}{\partial z} \quad (15)$$

$$\dot{m}_A \varepsilon = \rho_p (1 - \varepsilon) \frac{\partial W}{\partial t} = K_c a (C - C^*) \quad (16)$$

No processo com isoterma de adsorção irreversível, a concentração de equilíbrio no fluido é praticamente zero ($C^* \simeq 0$) e a solução das Equações 15 e 16 é:

$$K_c a (C - 0) = -u_0 \frac{\partial C}{\partial L} \quad (24)$$

Integrando-se:

$$\ln \frac{C}{C_0} = -\frac{K_c a L}{u_0} = -N \quad (25)$$

5.1. Isoterma de adsorção irreversível

$$\ln \frac{C}{C_0} = -\frac{K_c a L}{u_0} = -N \quad (25)$$

O perfil de concentração do fluido mantém-se constante até que o trecho inicial do leito atinja a saturação. A figura ilustra este comportamento e a saturação do trecho inicial do leito ocorre a partir do instante t_1 .

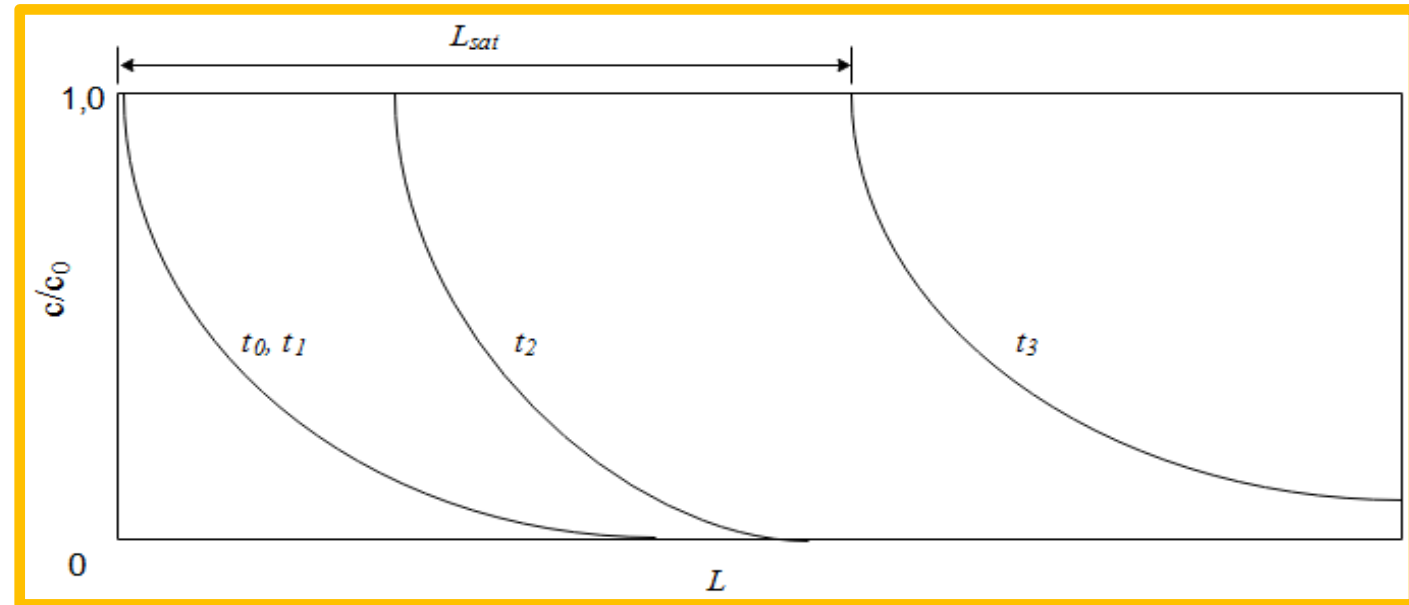


Figura 8 - Perfil de concentração para adsorção irreversível

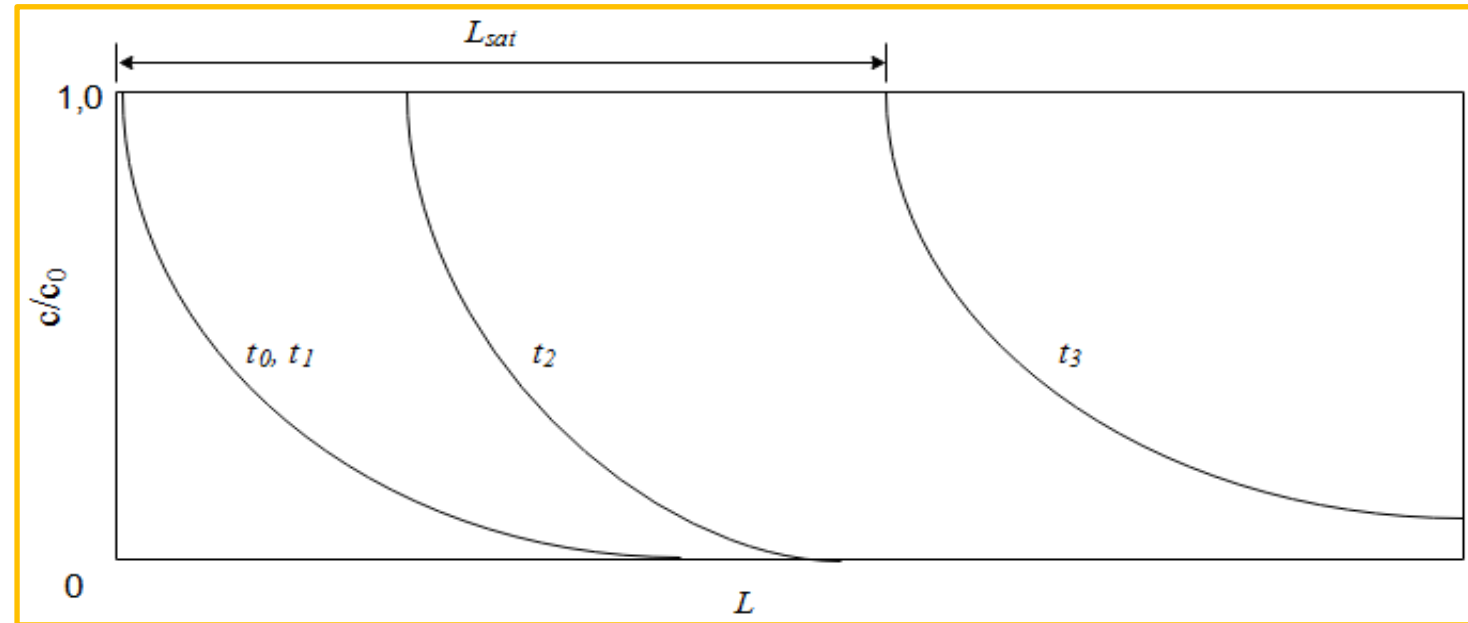
5.1. Isoterma de adsorção irreversível

$$\ln \frac{C}{C_0} = -\frac{K_c a L}{u_0} = -N \quad (25)$$

O tempo para saturação do início do leito e a velocidade da frente da zona de transferência podem ser calculados pelas Equações 26 e 27, supondo-se $W_0 = 0$.

$$t_1 = \frac{W_{sat} \rho_p (1-\varepsilon)}{K_c a c_0} \quad (26)$$

$$v_z = \frac{u_0 c_0}{\rho_p (1-\varepsilon) W_{sat}} \quad (27)$$



5.1. Isoterma de adsorção irreversível

O “break point” é dado pela Equação 28, impondo-se $C/C_0 = 0,05$ (ou equivalente).

$$\ln \frac{C}{C_0} = \frac{-K_c a (L - L_{sat})}{u_0} \quad (28)$$

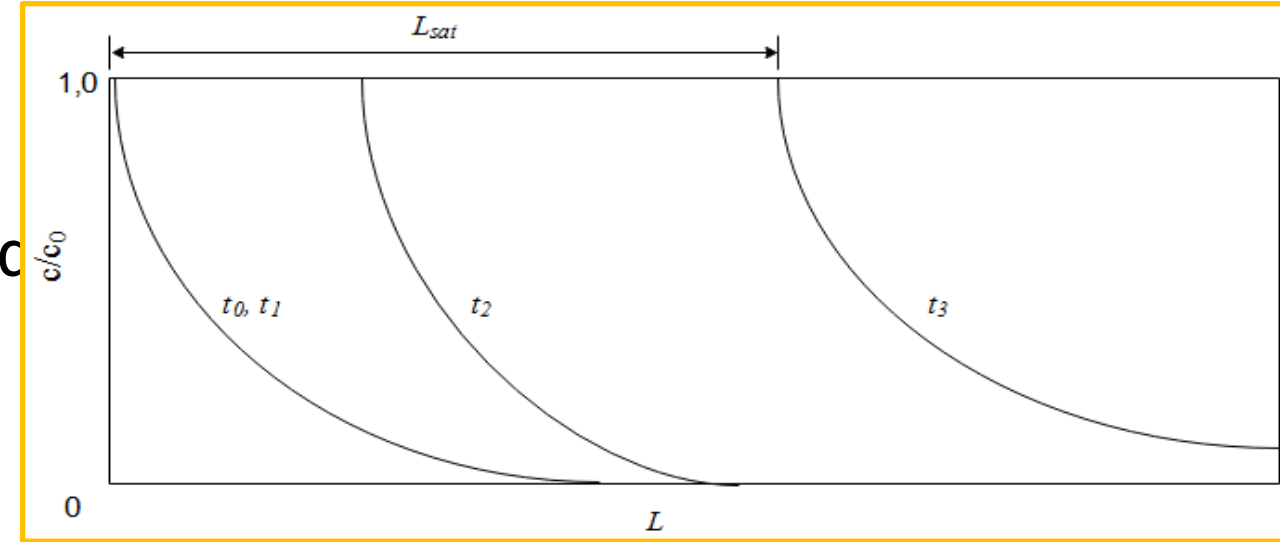
L_{sat} é o comprimento do leito saturado calculado por (26) e (27).

$$L_{sat} = v_z (t - t_1) \quad (29)$$

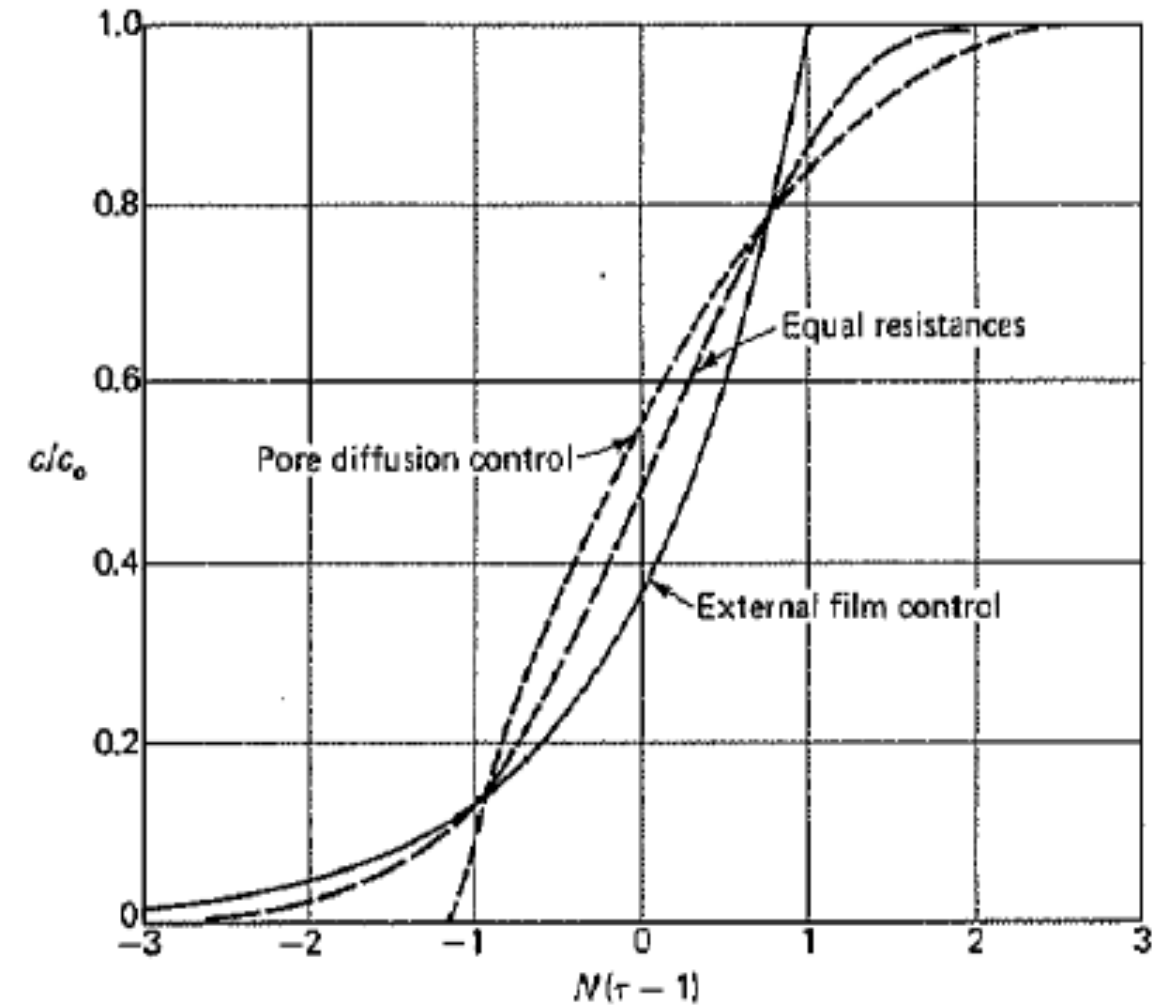
$$L_{sat} = \frac{u_0 C_0}{\rho_p (1 - \varepsilon) \omega_{sat}} \left[t - \frac{W_{sat} \rho_p (1 - \varepsilon)}{K_c a C_0} \right] \quad (30)$$

Substituindo-se (30) em (28) e adimensionalizando-se:

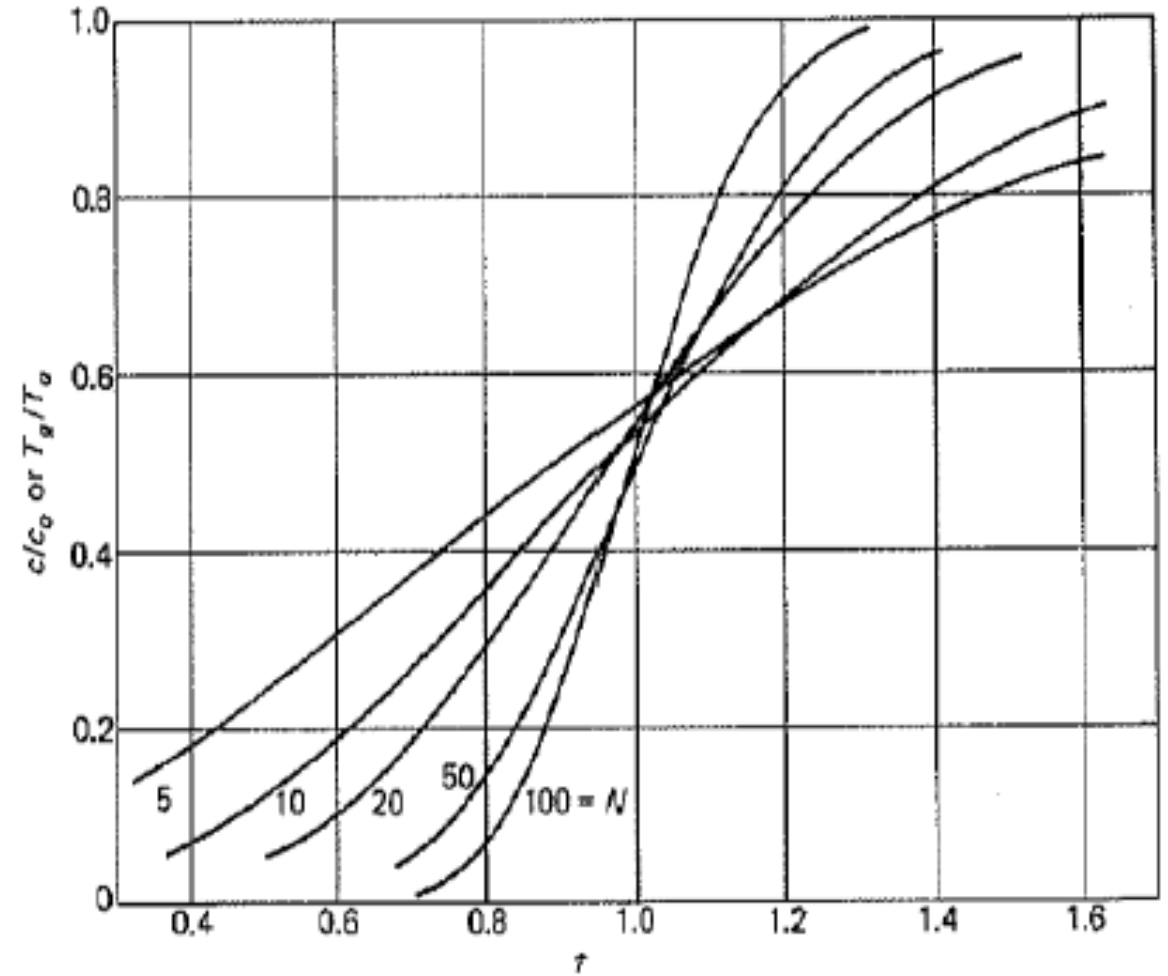
$$\ln \frac{C}{C_0} = N(\tau - 1) - 1 \quad (31)$$



5.2. Isotermas de adsorção irreversível e linear



Isoterma de adsorção irreversível



Isoterma de adsorção linear