



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Escola de Engenharia de Lorena – EEL

OPERAÇÕES UNITÁRIAS III

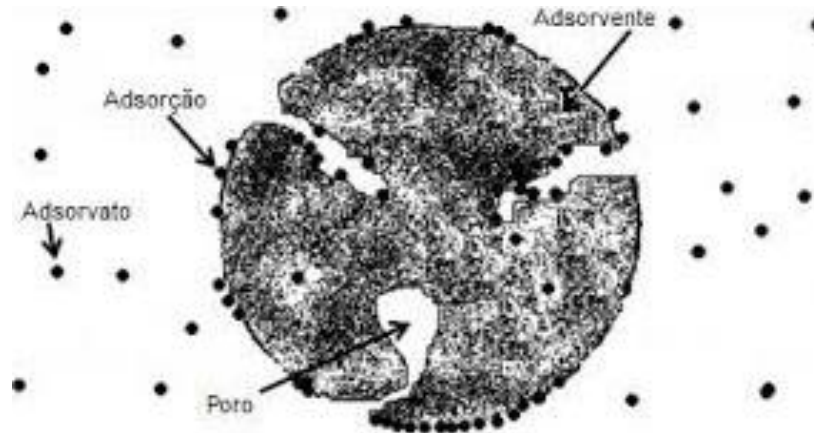
ADSORÇÃO

Layde Teixeira de Carvalho
Profa. Dra. Simone de Fátima Medeiros Sampaio

- A adsorção é um processo físico-químico de acumulação de um **soluto** em uma **superfície ou interface sólida**.
- A operação unitária associada ao fenômeno de adsorção envolve:
 - Fase fluida (líquida ou gasosa)
 - Fase sólida;
 - A transferência de massa ocorre entre o **soluto** da fase fluida para o **sítio de ligação** nas paredes da fase sólida.



- No processo de adsorção, duas espécies estão associadas.
- A espécie que fica retida na interface sólida, chamada de **ADSORVATO**;
- O sólido em que o adsorvato se acumula, chamado de **ADSORVENTE**.

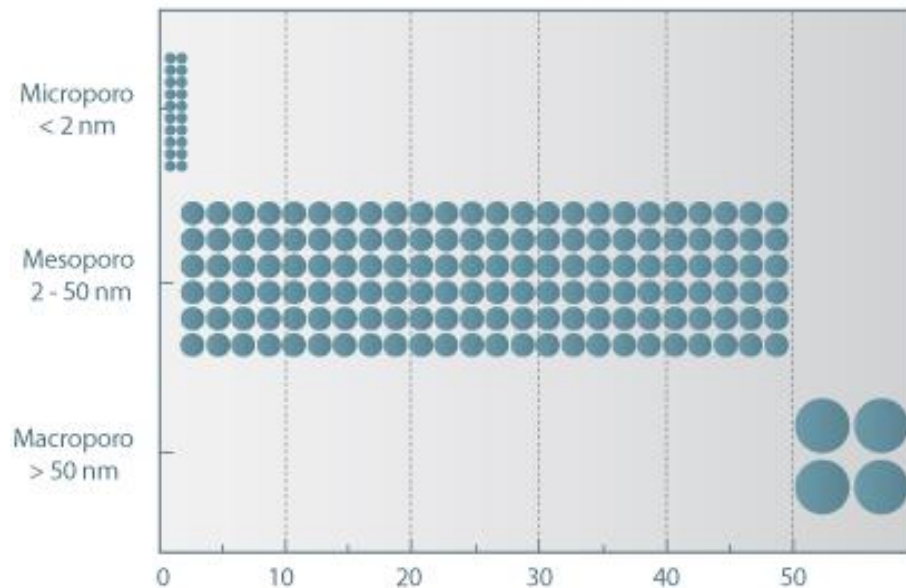


A área superficial de um adsorvente é um parâmetro fundamental no processo de adsorção, pois quanto **maior for a superfície, maior a área para a adsorção do material.**

A área superficial é proporcional à capacidade de adsorção

O tamanho dos poros determina a acessibilidade das moléculas à superfície interna do adsorvente

Além da área superficial, a resistência mecânica e densidade são parâmetros importantes na escolha de um adsorvente.



As interações podem ocorrer por diferentes mecanismos:

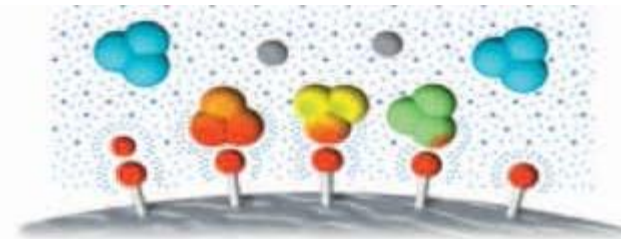
Afinidade



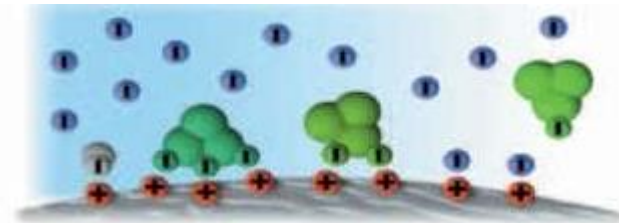
Separação por tamanho



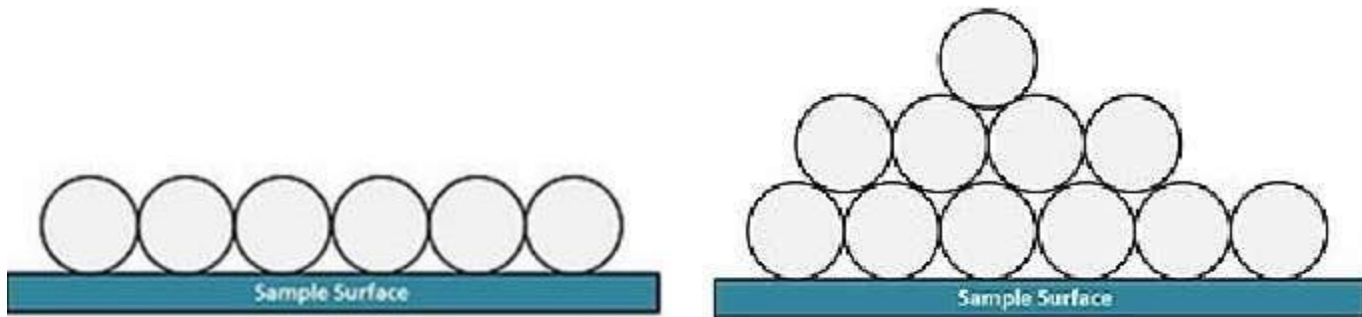
Polaridade

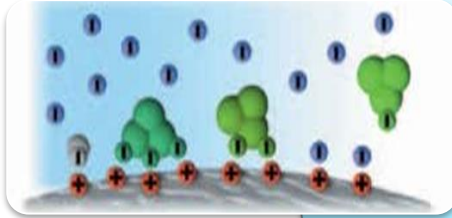


Afinidade eletrônica



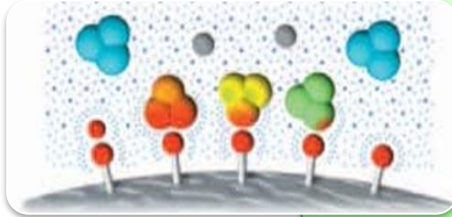
- A adsorção pode ocorrer tanto em monocamadas, quanto em multicamadas
 - Quando ocorrida em multicamadas, suas interações ocorrem de forma reversível, podendo resultar na dessorção do soluto.





Troca iônica

- **Força de atração eletrostática** entre um soluto com uma certa carga e pontos do adsorvente com carga oposta. Reversível.



Adsorção física

- **Força de Van Der Waals** entre a molécula adsorvida e a superfície interna dos poros do adsorvente. Pode ocorrer em qualquer ponto do adsorvente. É facilmente reversível e pouco específica



Adsorção química

- Ocorre devido a um reação **química** entre o soluto e adsorvente (quimissorção). Ocorre em pontos específicos (pontos ativos) do adsorvente. Não é reversível e é altamente específica

Bastante utilizada pelas indústrias química, farmacêutica, petrolífera e de alimentos.



Purificação de antibióticos, hormônios, anticorpos, vacinas e outros materiais biologicamente ativos.



Tratamentos de sucos de frutas (*remoção de limoneno, e melanoidinas*)



Vinhos e óleos vegetais (*desodorização e descoloração/ clarificação*)



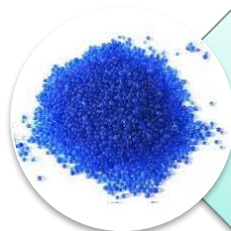
Tratamento de água para produção de bebidas (*remoção de cloro*);

Diversas aplicações dependendo do tipo de ligante



Carvão ativado:

- Decomposição térmica da madeira;
- Remoção de compostos orgânicos.



Sílica gel:

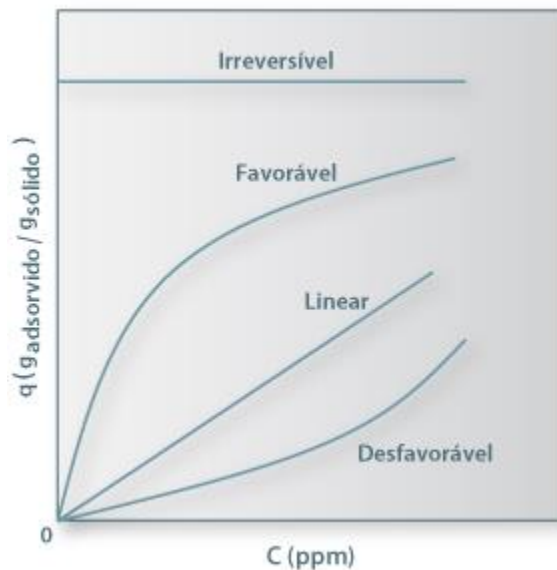
- Tratamento ácido de silicatos de sódio;
- Desidratação de gases e líquidos e fracionamento de hidrocarbonetos.



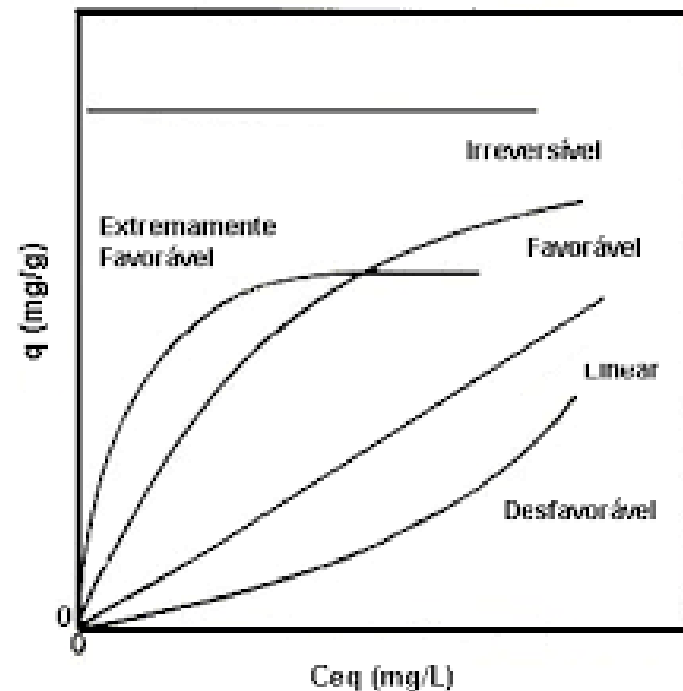
Resinas sintéticas:

- Polimerização de monômeros como celulose, glicose, estireno, ésteres acrílicos, acrilamida, etc.;

- O equilíbrio entre a **CONCENTRAÇÃO DO SOLUTO** na fase FLUIDA e na fase SÓLIDA depende da temperatura.
 - Geralmente o processo de adsorção ocorre em temperatura constante.
 - A função que fornece a variação da concentração do adsorvato é chamada de **isoterma de adsorção**.



- As **ISOTERMAS DE ADSORÇÃO** podem ser divididas em:
 - Favoráveis** - Efetivas no processo de adsorção em soluções diluídas.
 - Desfavoráveis** - Pouco efetivas em soluções diluídas. Para isso, necessitam de elevada carga de adsorvente ou de adsorvato.
 - Lineares** - Quantidade adsorvida é diretamente proporcional a concentração e soluto no fluido.
 - Irreversível** – Grande quantidade de soluto adsorvido, mas constante frente ao aumento do soluto no fluido.
- Uma isoterma favorável para adsorção será desfavorável para dessorção.



Dentre as isotermas favoráveis, tem-se:

Isoterma de Freundlich - equação empírica frequentemente utilizada em muitos sistemas de adsorção física. Sua equação baseia-se em:

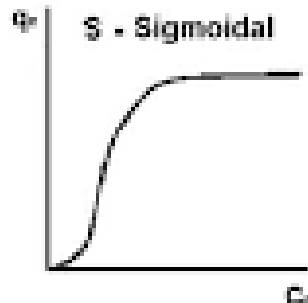
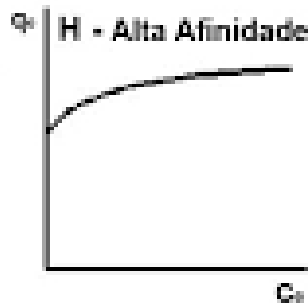
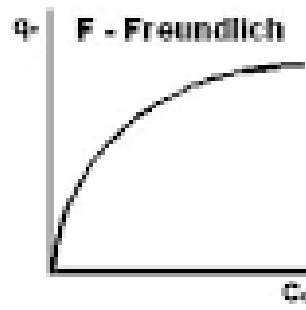
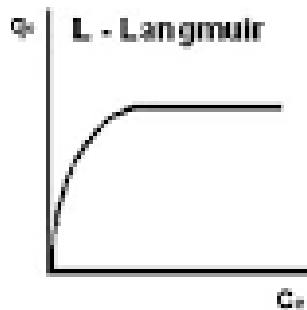
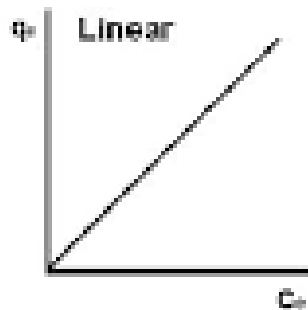
$$q_{eq} = k_F C_{eq}^{1/n} \longrightarrow \ln(q_{eq}) = \ln(k_F) + \frac{1}{n} \ln(C_{eq}) \longrightarrow 1/n < 1$$

Isoterma de Langmuir: mais comum e tem uma base teórica clara (*baseada em considerações cinéticas*).

Para essa isoterma, assume-se que existe um número fixo de sítios de adsorção; é formada apenas uma monocamada; a adsorção é reversível; cada sítio apenas pode reter uma molécula.

$$q_{eq} = \frac{q_{mac} k_L C_{eq}}{1 + k_L C_{eq}} \longrightarrow \frac{1}{q_{eq}} = \frac{1}{q_{max} k_L C_{eq}} + \frac{1}{q_{max}}$$

Exemplos de outras isotermas favoráveis



- Para a maioria dos sistemas de adsorção, o aumento na temperatura diminui a quantidade de soluto adsorvido pelo adsorvente.
- Isso é vantajoso, a adsorção ocorre à temperatura ambiente e assim a dessorção pode ser obtida pelo aumento da temperatura.

- Na prática, a adsorção pode ser realizada em batelada (modo descontínuo), semi-contínuo ou contínuo.
 - **Batelada:** processo descontínuo no qual um lote de solução é misturado com uma porção de adsorvente por um determinado tempo, após o qual as fases (líquida e sólida) são separadas.
 - **Semi-contínuo:** processo no qual o gás ou a solução é continuamente passado através de um leito fixo de adsorvente em uma coluna.
 - **Contínuo:** processo no qual tanto o adsorvente quanto o gás ou solução são continuamente alimentados no sistema onde o contato entre as fases ocorre (normalmente contra-corrente).

ADSORÇÃO EM BATELADA

- Adição de um adsorvente ao fluido em um tanque isotérmico agitado.
 - Esta técnica é frequentemente usada quando:
 - O volume da fase líquida é relativamente pequeno.
 - Para cálculos de projeto e dimensionamento, e dos valores de concentração nas fases líquida e sólida no equilíbrio (balanço de massa e determinação da isoterma).

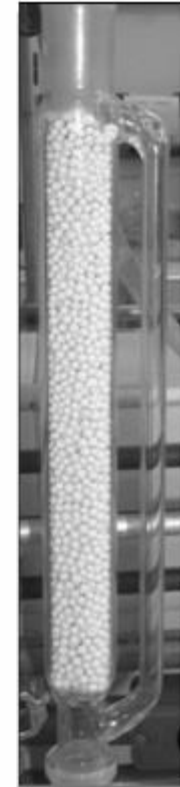


ADSORÇÃO EM COLUNAS

- O fluido é passado através de uma coluna empacotada (recheada) com o adsorvente, à uma taxa de escoamento constante.
 - Coluna de leito fixo é o equipamento mais utilizado para adsorção.
 - Processos em leito fixo são mais complexos.
 - O processo ocorre em regime não permanente.
 - As concentrações de soluto no fluido variam com o tempo e a posição na coluna de leito fixo durante o processo de adsorção.



(a)

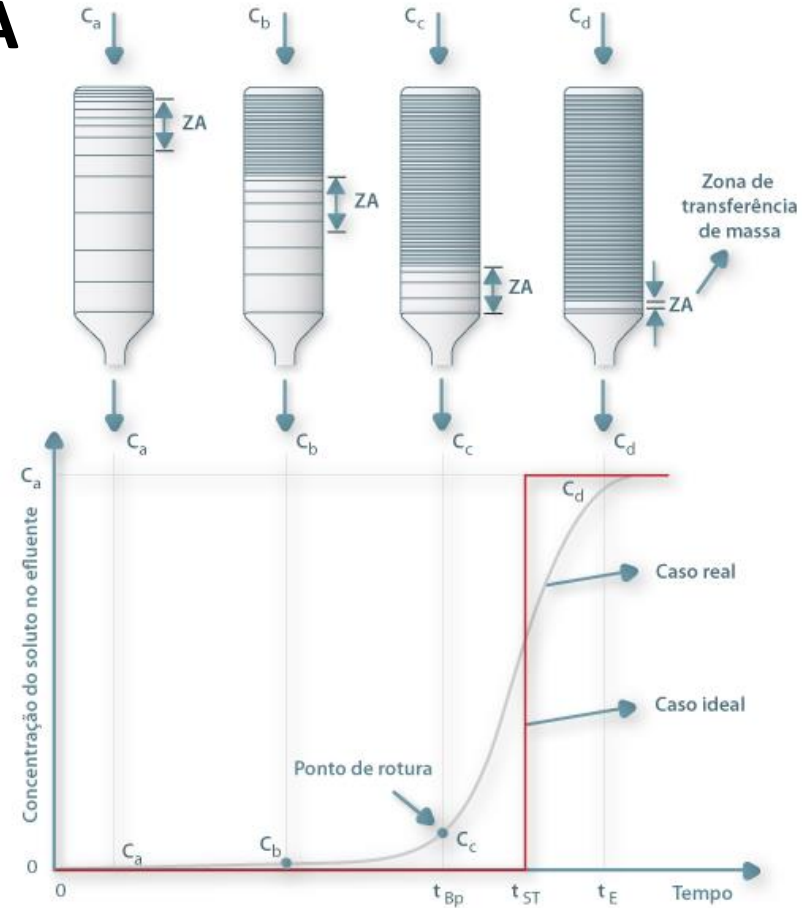


(b)



CURVA DE RUPTURA

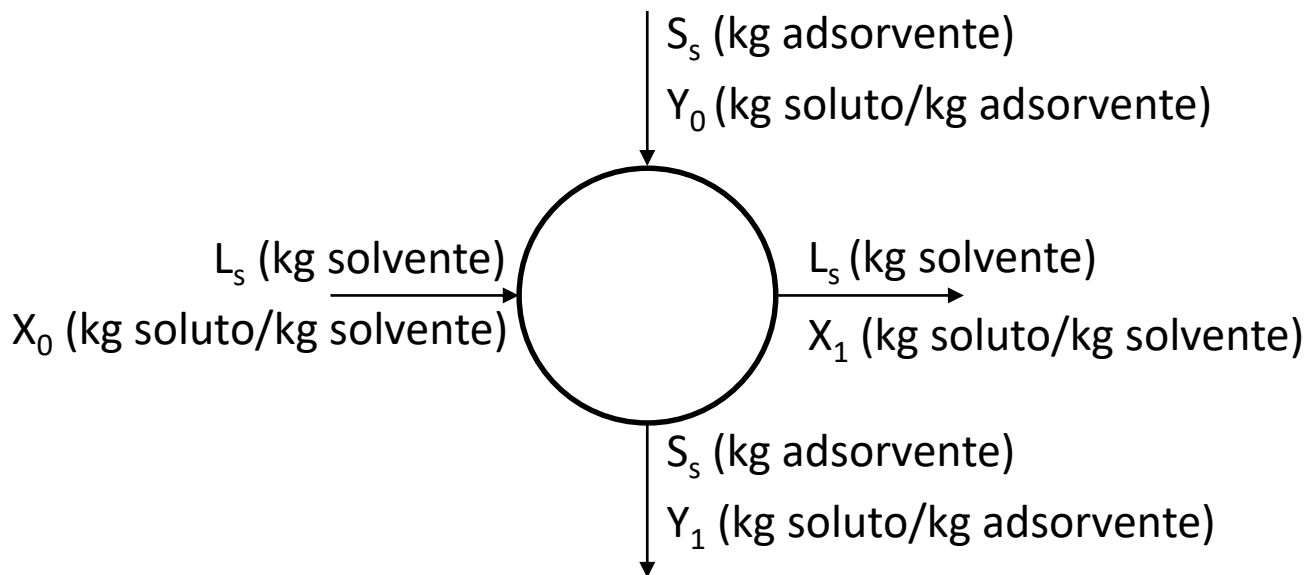
- A concentração do fluido na saída da coluna permanece aproximadamente zero até que a zona de transferência de massa alcance a saída da coluna.
- A concentração começa a aumentar até atingir o ponto de ruptura.
- Em seguida, a concentração do fluido na saída da coluna aumenta muito rapidamente com o tempo, até atingir a razão $C/C_0 = 1$, onde a coluna tornou-se completamente saturada, perdendo assim sua efetividade.
- Após atingido o tempo de ruptura, o processo é interrompido para regeneração da coluna



BALANÇO DE MASSA:

Langmuir: $q = \frac{q_0 * c}{K + c}$

Freundlich: $q = K * C^n$



$$L_s * X_0 + S_s * Y_0 = L_s * X_1 + S_s * Y_1 \longrightarrow L_s / S_s = (Y_1 - Y_0) / (X_0 - X_1)$$

Ou pela Isoterma de Freundlich, no equilíbrio, temos:

$$S_s / L_s = (X_0 - X_1) / X_1^n * K$$

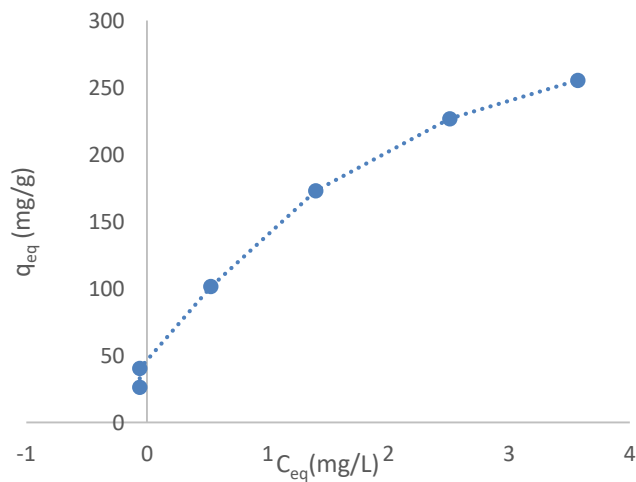
EXERCÍCIO 1

- O carvão ativado é frequentemente utilizado como material para a adsorção de poluentes em água. O azul de metileno é um contaminante frequentemente encontrado em águas contaminadas. Para remover o azul de metileno das águas contaminadas, o engenheiro necessita identificar o comportamento da isoterma de adsorção do azul de metileno em carvão ativado. Após os ensaios experimentais, os resultados obtidos encontram-se na seguinte tabela:

Frasco	q_{eq} (mg de AZ/ g carvão ativado)	C_{eq} (mg/L)
1	26,38	-0,06
2	40,37	-0,06
3	101,50	0,53
4	173,03	1,40
5	226,81	2,51
6	255,42	3,57

EXERCÍCIO 1

- Para determinar o comportamento da isoterma de adsorção, saber se esta é favorável, é necessário plotar o gráfico de q_{eq} x C_{eq} .



- Observa-se que trata-se de um processo favorável. No entanto a curva apresenta um comportamento de Langmuir ou Freundlich? Para isso, utiliza-se o método de linearização das equações.

Equação de Freundlich

$$q_{eq} = k_F C_{eq}^{1/n}$$



$$\ln(q_{eq}) = \ln(k_F) + \frac{1}{n} \ln(C_{eq})$$

$$y = ax + b$$

$$y = \ln(q_{eq})$$

$$x = \ln(C_{eq})$$

Equação de Langmuir

$$q_{eq} = \frac{q_{max} k_L C_{eq}}{1 + k_L C_{eq}}$$



$$\frac{1}{q_{eq}} = \frac{1}{q_{max} k_L C_{eq}} + \frac{1}{q_{max}}$$

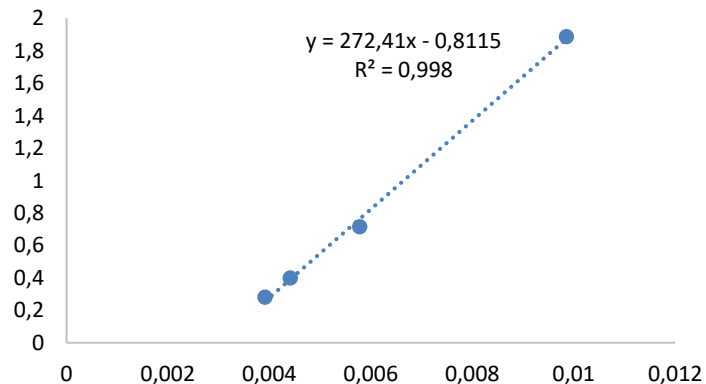
$$y = ax + b$$

$$y = \frac{1}{q_{eq}} \quad x = \frac{1}{C_{eq}}$$

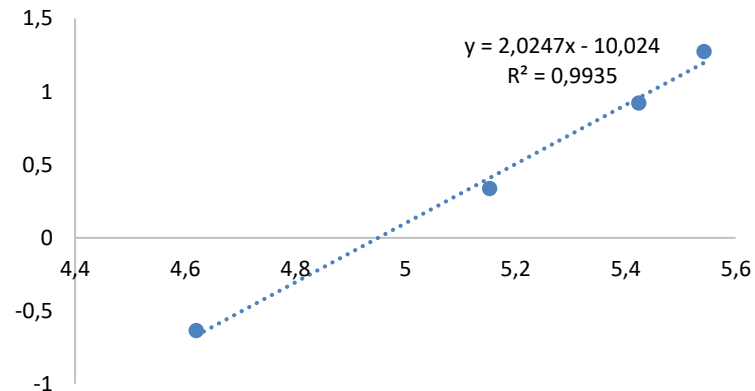
EXERCÍCIO 1

- Qual equação mais representa o comportamento do processo de adsorção isotérmico do azul de metileno em carvão ativado?

Equação de Langmuir



Equação de Freundlich



EXERCÍCIO 2:

Uma solução aquosa a qual contém um soluto de interesse possui uma determinada concentração de impurezas, as quais possuem coloração característica. Carvão granular é utilizado como adsorvente seletivo, removendo apenas as impurezas presentes. Uma série de testes em laboratório foram realizados, obtendo-se os dados de equilíbrio listados abaixo. A intensidade da coloração foi medida como uma escala arbitrária. Deseja-se reduzir a coloração até 10 % da intensidade original e para isso, faz-se necessário determinar qual a quantidade de carvão que deverá ser utilizada para tratar 1000kg de solução em um processo realizado em um único estágio.

Kg carbono/kg solução	0	0,001	0,004	0,008	0,02	0,04
Unidades de coloração/kg solução	9,6	8,6	6,3	4,3	1,7	0,7

$$X_0=9,6; X_1=9,6*(0,1)=0,96, L_s=1000\text{kg}$$

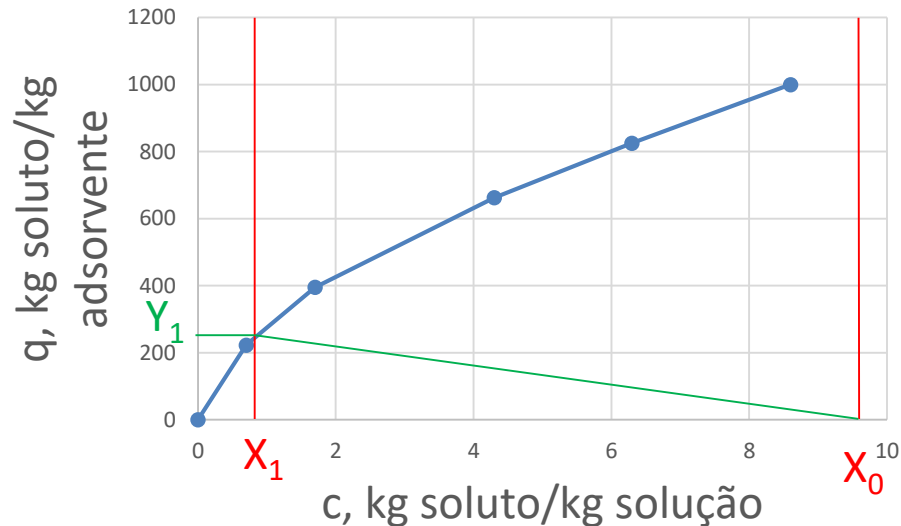
EXERCÍCIO 2:

Solução:

1º passo) Rearranjo dos dados para obter as colunas de q em função de c :

c (unidades soluto/kg solução)	q (unidades soluto/kg adsorvente)
9,6	-
8,6	$(9,6-8,6)/0,001=1000$
6,3	$(8,6-6,3)/0,004=825$
4,3	$(6,3-4,3)/0,008=663$
1,7	$(4,3-1,7)/0,02=395$
0,7	$(1,7-0,7)/0,04=223$

Plotando q versus c podemos resolver o problema graficamente, pelo balanço de massa.



$$Y_1 = 270$$

Solução:

Pelo balanço de massa:

$$L_s/S_s = (Y_1 - Y_0)/(X_0 - X_1)$$

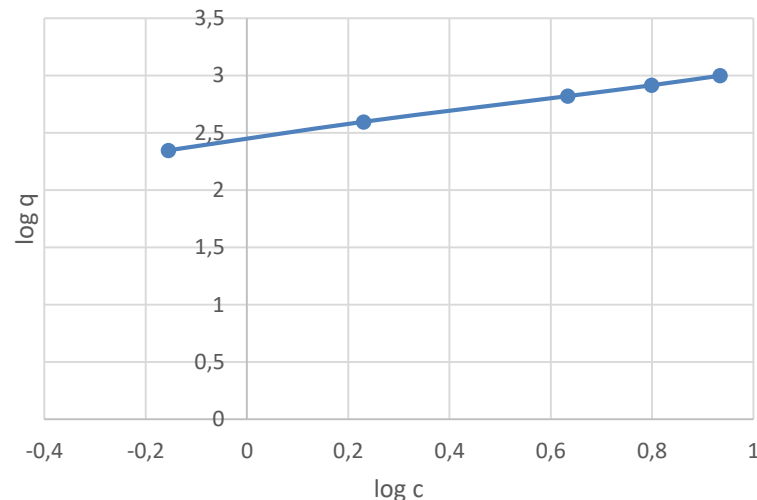
$$S_s = 1000/[(270-0)/(9,6-0,96)] = 32 \text{ kg adsorvente}$$

Alternativamente:

Plotando $\log q$ versus $\log c$ encontramos uma reta, portanto a isoterma de Freundlich representa esta adsorção:

$$S_s/L_s = (X_0 - X_1)/X_1^n * K;$$

$$S_s = 1000 * [(9,6-0,96)/(279,81 * 0,96^{0,5924})] = 32 \text{ kg adsorvente}$$



A equação obtida: $y = 279,81x^{0,5924}$

Onde $n=0,5924$ e $K=279,81$