

PQI - 3303 - Fenômenos de Transporte III - 2022

Departamento de Engenharia Química da EPUSP

Mariana Schincariol Paes¹, José Luís de Paiva, Marcelo Seckler

Adsorção

1 Introdução

A adsorção envolve a transferência de um soluto de uma fase fluida, que pode ser um gás ou um líquido, para a superfície de uma fase sólida. Industrialmente, as superfícies correspondem a poros no interior de materiais particulados, o que possibilita uma grande superfície específica. A área efetiva para adsorção em um sólido pode atingir 3000 m²/g sólido. O soluto adsorvido é denominado adsorbato e o sólido poroso é denominado adsorvente.

Operações de separação por adsorção usualmente são conduzidas com um gás ou líquido que permeia um leito preenchido um sólido particulado poroso. O processo é contínuo com relação ao fluido e em bateladas com respeito ao sólido. À medida que o fluido escoa através do leito, o sólido captura um ou mais componentes da corrente gasosa até a sua saturação. O leito saturado é posteriormente submetido a um processo de dessorção para sua regeneração. Outros modos de operação, como processos contínuos em suspensão (quando o adsorvente é um líquido) ou em leito fluidizado também são empregados.

Neste texto introdutório estudaremos apenas sistemas em leito fixo isotérmico, com adsorvente sólido e com adsorção de um único componente. A Figura 1 mostra um sistema típico, que consiste de dois leitos em paralelo. Um fluido inerte ou vapor são empregados na dessorção para regeneração do leito adsorvente. Enquanto num leito ocorre a adsorção, no outro ocorre dessorção, os leitos se alternam nestas funções.

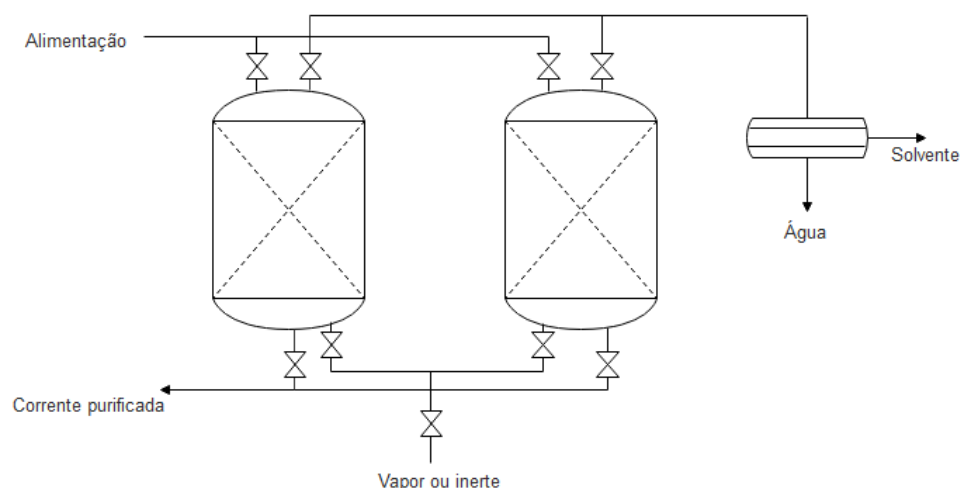


Figura 1 - Sistema industrial de separação por adsorção

¹ Este texto foi desenvolvido pela MSc Mariana e prof. Paiva, no âmbito do programa PAE, no ano de 2018 e em 2ª edição pelo prof. Seckler em 2022.

Os princípios do processo de adsorção são o equilíbrio termodinâmico no sistema fluido-sólido e as taxas de transferência de massa entre as fases.

2 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção estabelecem as concentrações de soluto nas fases fluida e sólida em dadas temperatura e pressão, quando há equilíbrio termodinâmico. A Figura 2 ilustra esquematicamente os principais tipos de isotermas.

Para o fluido, as concentrações são geralmente expressas na forma de fração molar, concentrações mássicas (mg/L ou $\mu\text{g/L}$) ou pressão parcial (no caso de gases). Para a fase sólida, é usada a massa de adsorbato por massa de adsorvente.

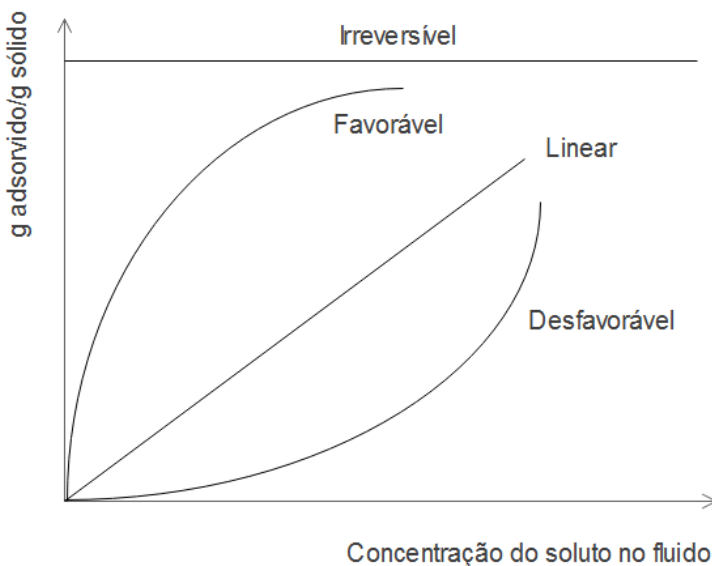


Figura 2 - Isotermas de adsorção - equilíbrio

Os processos de adsorção geralmente são exotérmicos. Conforme o princípio de Le Chatelier, o aumento da temperatura dificulta a adsorção.

3 Princípios de adsorção em leito fixo

As concentrações das fases fluida e sólida em um leito fixo de adsorção mudam com o tempo e posição no leito, conforme mostrado na Figura 3. A Figura 3 superior apresenta as curvas de concentração do soluto C no fluido em função do comprimento do leito, isto é, os perfis de concentração, para diversos instantes de operação ($t_0 < t_1 < t_2 \dots$), sendo C_0 a concentração de soluto na alimentação. A região do leito onde ocorre uma variação significativa da concentração ($0,05 < C/C_0 < 0,95$) é denominada zona de transferência de massa. No início do processo, esta zona encontra-se na entrada do leito, e se desloca em direção à sua saída. Para tempos entre t_0 e t_2 , a concentração na saída do leito (posição L) é nula. Quando é alcançado t_b , ou "break point", a concentração na saída atinge um valor limite permitido (por exemplo $C/C_0=0,05$), e a operação deve ser interrompida. Caso a operação continue, a concentração em L aumenta até que em t^* , denominado tempo estequiométrico, a concentração atinge a metade do valor da entrada ($C/C_0=0,5$). No instante de tempo ainda posterior t_f todo o leito fica saturado, o fluido deixa o leito na mesma condição de entrada ($C/C_0=1$).

e a concentração de soluto no sólido é igual à concentração de equilíbrio com o fluido com concentração C_0 .

4 Curva de ruptura (avanço) - "Breakthrough curve"

Os perfis de concentração apresentados na Figura 3 superior não são muito úteis porque não podem ser medidos. No entanto, eles podem ser reescritos na forma de uma curva de concentração do fluido na saída do leito fixo em função do tempo, conforme mostrado na Figura 3 inferior, que é denominada curva de ruptura (avanço) - "Breakthrough curve", esta sim mensurável. Ela mostra que a concentração na saída do leito é nula por algum tempo e depois começa a aumentar até atingir t_b , quando o processo é interrompido. Se continuado, a concentração aumenta rapidamente na forma de um S até atingir uma concentração igual à da entrada. Por balanço de massa, pode-se mostrar que a quantidade de material adsorvido desde $t=t_0$ até $t=t^*$ é proporcional à área não pintada acima da curva, enquanto a capacidade total do leito é dada pela área sobre a curva até o tempo t_f . A curva de ruptura é geralmente simétrica, de modo que as duas áreas hachuradas na figura são iguais, logo a capacidade do leito também pode ser calculada como a área do retângulo de altura $C/C_0=1$ e comprimento t^* .

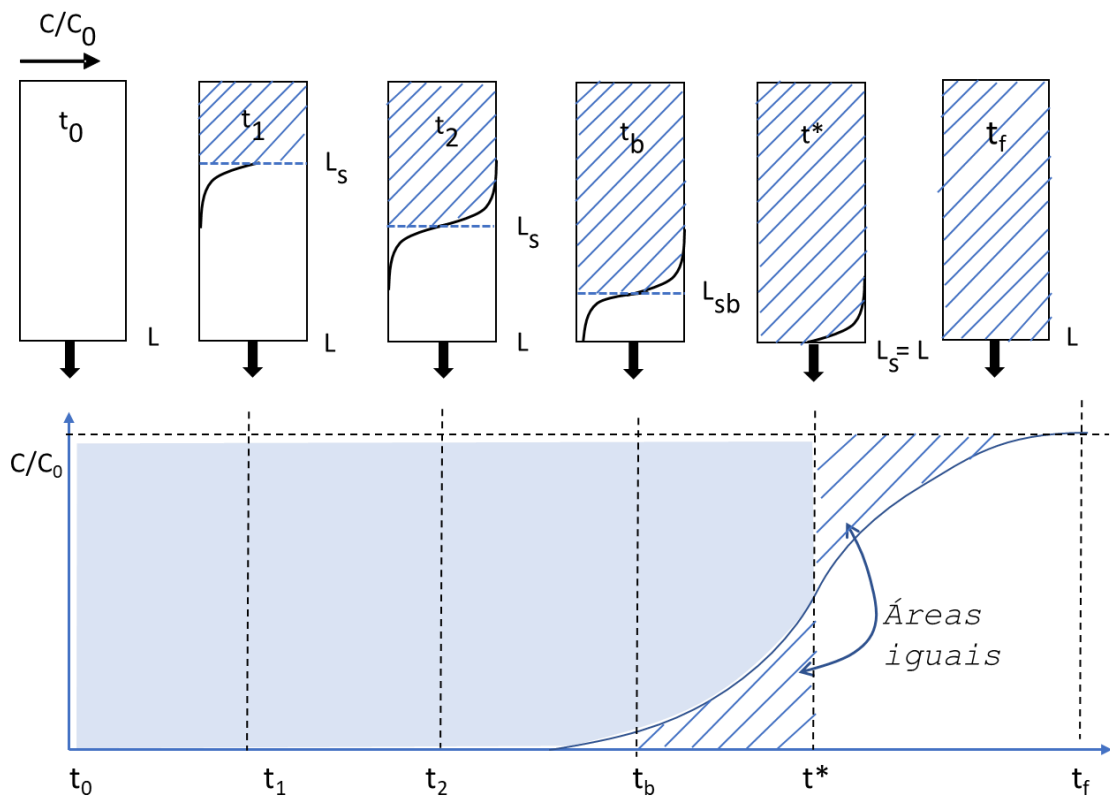


Figura 3 - Perfil de concentração do soluto no fluido em função do tempo (acima) e curva de ruptura (abaixo)

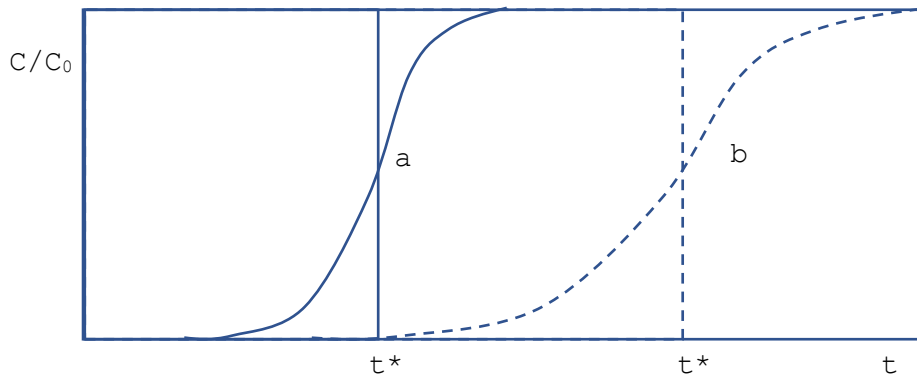


Figura 5 - Determinação da quantidade de material adsorvido; Na curva (a) a região de transferência de massa é mais estreita que em (b).

Pelo acima, há uma interpretação adicional a t^* , ele é o tempo necessário para saturar um leito sem limitação de transporte de massa, isto é, no qual todo o soluto alimentado é imediatamente adsorvido no leito, e que corresponde a uma curva de ruptura na forma de degrau. A massa de soluto Q alimentada com o fluido é dada pela sua vazão mássica F_A (kg/s) vezes o tempo t^* :

$$Q = F_A t^* = u_0 C_0 A t^* \quad (1)$$

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} (em kg adsorbato por kg de leito). Logo

$$Q = L A \rho_b (W_{sat} - W_0) \quad (2)$$

Onde L é a profundidade e ρ_b a densidade "bulk" do leito. Combinando as equações (1) e (2) e rearranjando obtemos a seguinte expressão para o tempo estequiométrico:

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

Esta equação permite determinar o tempo que leva para saturar um leito de tamanho L alimentado com um fluido com concentração inicial C_0 (kg soluto / m^3 fluido) e velocidade superficial u_0 (vazão volumétrica do fluido por unidade de área de seção transversal do leito, m/s) estando o leito inicialmente com uma concentração W_0 de soluto. W_{sat} é a concentração no sólido em equilíbrio com o fluido a C_0 . Esta equação isoladamente não é útil para projeto, pois considera-se que a zona de transferência de massa é uma função degrau (tem comprimento nulo). Uma situação mais realista será abordada a seguir.

5 Aumento de escala

Uma zona de transferência de massa finita dá lugar a um não aproveitamento completo do leito ao interrompermos a operação em $t = t_b$. Definimos então o comprimento do leito não empregado (LUB) como a 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 u' é definida pela Equação 5, na qual t é o tempo do processo.

Para o instante t , $L_s = u't$ com $c/c_0 = c(t)/c_0$ (5a)

Para o instante t_b , $L_s = u't_b$ com $c/c_0 = 0,02$ p.ex. (5b)

Para o instante t^* , $L = u't^*$ com $c/c_0 = 0,5$ (5c)

Combinando as equações (4), (5a) e (5b) para eliminar u' , obtemos:

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

Para o "scale up", determina-se experimentalmente o valor do comprimento do leito não empregado (LUB) numa escala de bancada, e assume-se que LUB independe do comprimento do leito. O Usualmente, ensaios experimentais são realizados para a determinação do LUB. O valor de t^* é obtido da equação (3), de modo que podemos obter o tempo de ruptura t_b para um tamanho de leito L escolhido. Leitos mais longos são mais caros, mas utilizam proporcionalmente melhor a capacidade do leito (pois LUB/L diminui) e facilitam a operação pois o tempo de ruptura é mais longo. O tamanho do leito é escolhido por critérios econômicos e ambientais.

6 Equacionamento da adsorção em leito

No item anterior, foi apresentado um método de projeto de adsorvedores baseado em determinação empírica do LUB. Porém, é possível desenvolver projeto mais seguro e preciso a partir de uma descrição fenomenológica rigorosa, que leva em conta equilíbrio termodinâmico e transferência de massa para um leito fixo. Tal modelagem é apresentada a seguir, considerando-se as seguintes hipóteses: escoamento pistonado, leito uniforme, processo isotérmico, escoamento incompressível e fluido diluído.

6.1 Balanço de massa do soluto no fluido:

A Figura 7 apresenta um elemento diferencial de volume de leito $dV_{leito} = AdL$, de profundidade dz , em que C é a concentração de soluto no fluido, $\epsilon = V_{fluido}/V_{leito}$ é a porosidade do leito, admitida uniforme, e L é o comprimento do leito. O balanço de massa para o soluto em torno da fase fluida neste elemento diferencial de volume fornece:

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

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

E para escoamento unidimensional

$$\frac{\partial C}{\partial t} + v \frac{\partial C}{\partial z} + \dot{m}_A = 0 \quad (10)$$

Sendo v a velocidade real do fluido e \dot{m}_A a taxa volumétrica de desaparecimento do soluto da fase fluida em um volume elementar de fluido dV_{fluido} :

$$v = \frac{u_0}{\epsilon} \quad (11a)$$

$$\dot{m}_A = \frac{1}{dV_{fluido}} \frac{\partial m_{adsorvida}}{\partial t} \quad (11b)$$

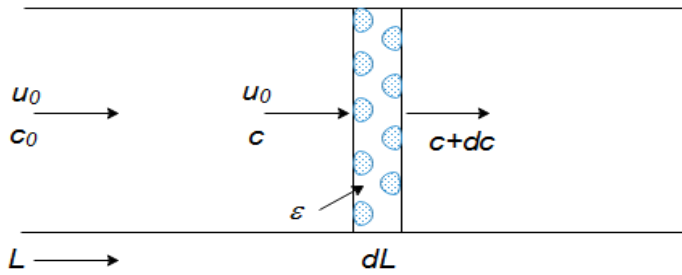


Figura 7 - Elemento diferencial de volume de leito fixo de adsorção.

O aumento de concentração de soluto no sólido no intervalo de tempo dt em um volume elementar de leito dV_{leito} :

$$\frac{\partial W}{\partial t} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{dm_{\text{sólido}}} \frac{\partial m_{\text{adsorvida}}}{\partial t} = \frac{1}{\rho_p dV_{\text{sólido}}} \frac{\partial m_{\text{adsorvida}}}{\partial t} = \frac{1}{\rho_p(1-\varepsilon)dV_{leito}} \frac{\partial m_{\text{adsorvida}}}{\partial t} \quad (12)$$

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

As taxas de desaparecimento no fluido e aparecimento no sólido do soluto, $\frac{\partial m_{\text{adsorvida}}}{\partial t}$, são iguais, logo combinamos as equações (11b) e (12):

$$\dot{m}_A = \rho_p(1-\varepsilon) \frac{dV_{leito}}{dV_{fluido}} \frac{\partial W}{\partial t} \quad (13)$$

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

Substituindo-se a Equação 14 no balanço diferencial (Equação 10):

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

6.2 Transporte de massa

A taxa de adsorção do soluto A por volume de leito é controlada pela taxa de transferência de massa, conforme a equação 16.

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

Sendo C^* = concentração de equilíbrio do soluto na superfície do sólido com concentração W . A área específica para transferência de massa pode ser estimada a partir do tamanho da partícula D_p e de sua esfericidade ϕ_s :

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

O coeficiente global de transferência de massa (K_c) depende dos coeficientes individuais externo ($k_{c,ext}$) e interno ($k_{c,int}$), equação (18). O externo está associado à difusão do soluto desde o seio do fluido até a superfície do sólido, enquanto o interno refere-se à difusão no interior dos poros da partícula de adsorvente.

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

Uma estimativa do coeficiente interno é:

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

Sendo D_{ef} a difusividade efetiva do soluto no interior do poro, 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 semi-empíricas para leito fixo, como por exemplo a Equação 20.

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

6.3 Solução das equações de balanço e transferência de massa

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

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

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

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

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

Assim, t representa a razão entre o tempo e o tempo estequiométrico. Para resistência desprezível ao transporte de massa, o breakthrough ocorre em $\tau = 1$, caso contrário em $\tau < 1$. A inclinação da curva de breakthrough depende do parâmetro N e da forma da isoterma de equilíbrio.

Para isoterma de adsorção irreversível, a concentração de equilíbrio no fluido é praticamente zero ($C^* \approx 0$) e a solução das Equações 15 e 16 é dada por:

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

Integrando-se:

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

A figura 8 mostra os perfis de concentração do fluido em diferentes instantes. No intervalo de tempo entre o início e t_1 desenvolve-se a zona de transferência de massa mostrada mais à esquerda na figura. Em t_1 o sólido no trecho inicial atinge a saturação. Em seguida a frente da zona de transferência de massa move-se para a direita com velocidade v_z . Os valores de t_1 e v_z podem ser calculados pelas Equações 26 e 27, respectivamente, supondo-se $W_0 = 0$.

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

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

A concentração no fluido é C_0 constante na porção saturada do leito e, então, cai exponencialmente na zona de transferência de massa, conforme mostra o perfil de concentração da Figura 8.

Para prever o "break point" deve ser utilizada a 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 pelas Equações 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 a Equação 30 na Equação 28 e expressando-se na forma adimensional, tem-se:

$$\ln \frac{c}{c_0} = N(\tau - 1) - 1 \quad (31)$$

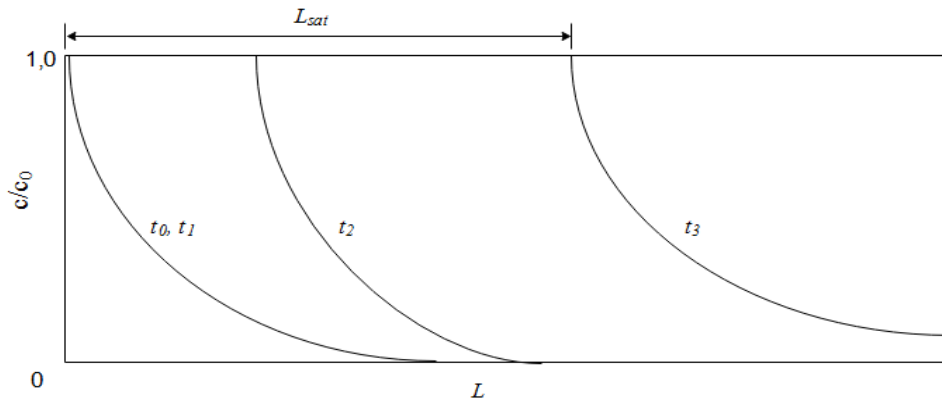


Figura 8 - Perfil de concentração para adsorção irreversível

7 Resumo

Adsorção envolve a transferência de um soluto de uma fase fluida para a superfície de uma fase sólida. Ela é muito empregada como uma operação de separação, mas também há aplicações na estocagem de gases.

Os fenômenos que regem a separação por adsorção são o equilíbrio no sistema bifásico adsorvente-adsorbato (isoterma de adsorção), que define as concentrações de equilíbrio do adsorbato nas fases fluida e sólida, e a taxa de transporte do adsorbato entre as fases.

O modo de operação mais comum é com leito fixo, mas há também aplicações com leitos móveis e em tanques de mistura. No primeiro caso, desenvolve-se, ao longo do adsorvedor, um perfil de concentrações do soluto na fase. Tal perfil pode ser traduzido em uma curva de ruptura (breakthrough curve), que fornece a concentração na saída do leito ao longo do tempo.

Há 3 abordagens para descrever o funcionamento destes separadores. A primeira lança mão de analogia com um leito ideal (curva de ruptura em forma de degrau, isto é, sem limitação de transporte de massa), e necessita de dados experimentais em leito fixo para o projeto de equipamentos. A segunda parte de um modelo fenomenológico para o processo de adsorção, que inclui balanços de massa e taxas de transporte de massa proporcionais ao afastamento do equilíbrio. As equações são resolvidas analiticamente para dois casos extremos de isoterma de equilíbrio, a isoterma irreversível e a linear. A terceira abordagem resolve as mesmas equações numericamente, sendo flexível quanto ao tipo de isoterma.

8 Bibliografia

- McCabe, W.L.; Smith, J.C.; Harriott, P. Unit Operations of Chemical Engineering, 7th ed., 2014 - Mc Graw Hill
- Sherwood, T.K; Pigford, R. L.; Wilke, C. R. Mass Transfer, 1975, - Mc Graw Hill