

USO DE ENSAIOS EM LABORATÓRIO COMO FERRAMENTA METODOLÓGICA NO ENTENDIMENTO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

Frede O. Carvalho¹; Christiano C. Rodrigues²; Selêude W Nóbrega³ e Deovaldo M. Júnior⁴

Resumo — A adsorção é uma operação unitária muito importante na Engenharia Química devido a sua flexibilidade de poder ser usada como uma técnica de separação de tratamento de efluentes. Apesar desta importância, a adsorção ainda não é explorada nos cursos de graduação como a destilação, evaporação e outras operações unitárias. Dentro deste contexto, este trabalho tem como objetivo apresentar um experimento de montagem simples para a determinação da curva de adsorção de um gás em um leito fixo (curva de ruptura). A montagem experimental é composta de uma coluna em aço inox aquecida por resistência elétrica. O leito é formado por partículas de carvão ativado, adsorvente comum e fácil de ser encontrado. Quanto à mistura gasosa utiliza-se o ar e gás amoníaco, que são facilmente encontrados em cilindros nas distribuidoras de gases. A montagem experimental possui ainda válvulas para o controle da vazão dos gases, medidores de vazão e indicadores de temperatura. Os ensaios consistem na determinação da concentração do gás amoníaco na saída do leito, usando titulação em função do tempo. Estes dados são usados para a construção da curva de ruptura que junto com um balanço de massa no leito possibilita o cálculo da capacidade que o leito tem de adsorver o gás amoníaco.

Palavras-chaves — Adsorção, Operação Unitária, Leito Fixo.

INTRODUÇÃO

O primeiro registro do uso da adsorção se deu na antiguidade, quando se observou o fato de que a água mudava de gosto quando entrava em contato com a madeira queimada [1].

Durante o século XV descobriu-se que alguns materiais possuíam a característica de remover cor de soluções, porém apenas no final do século XVIII utilizou-se comercialmente carvão obtido a partir da queima de ossos para descolorir soluções de açúcar. No entanto, a adsorção só foi usada em escala comercial no início deste século, quando em 1920 as empresas Bayer (Alemanha) e Union Carbide (Estados Unidos) utilizaram esta técnica para recuperação de vapores orgânicos [1].

As referências [1] a [4], entre outras, apresentam definições para o fenômeno da adsorção que podem ser resumidas da seguinte forma: processo de transferência de massa, no qual uma mais substância (adsorvato) presente em uma corrente gasosa ou líquida é transferida de forma seletiva para a superfície de um sólido poroso

(adsorvente).

A adsorção pode ser de dois tipos: física ou química. Na adsorção física, também chamada de fissorção, o processo envolve apenas forças físicas, enquanto na adsorção química, também conhecida por quimissorção, o processo envolve reação química.

A adsorção física ocorre quando as moléculas de uma substância são retidas na superfície de um sólido adsorvente, devido à existência de forças físicas, em especial as de Van der Waals, sem a ocorrência de reação química. Neste tipo de adsorção a superfície do adsorvente é coberta com uma camada de moléculas do adsorvato e sobre esta camada outras podem ser depositadas. Este tipo de fenômeno é muito rápido e permite a recuperação do adsorvato através do processo inverso (dessorção), por diminuição da pressão ou aumento da temperatura do sistema, permitindo assim a recuperação do adsorvato e regeneração do adsorvente para posterior reutilização [2].

A recuperação do adsorvato através da dessorção é possível porque na adsorção física as forças de atração envolvidas são mais fracas que as ligações químicas. Em alguns casos a recuperação do adsorvato não é uma prática usual. Dessa forma, o mesmo pode ser removido do adsorvente por destruição térmica ou outra reação química, ou ainda em outros casos o adsorvente impregnado pelo adsorvato é simplesmente descartado [1].

A adsorção química envolve a transferência ou compartilhamento de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente, como em compostos químicos. Como uma reação química ocorre entre o adsorvato e o adsorvente, um novo composto é formado na superfície do sólido. A ligação de uma substância quimissorvida sobre a superfície do adsorvente é em geral muito forte, o que torna o processo praticamente irreversível. Assim, a substância quimissorvida não pode retornar a condição inicial através da dessorção, seja pelo aumento da temperatura ou pela diminuição da pressão do sistema. Durante a quimissorção, as moléculas das substâncias removidas são ligadas à superfície do sólido de modo que somente a camada superficial reage e as camadas internas do adsorvente permanecem inutilizadas [2].

A adsorção pode ser realizada em diferentes configurações, no que se refere a sua operação. Entretanto as mais usadas são o reator de mistura para líquidos ou a coluna com leito fixo para líquidos, gases e vapores.

A configuração mais simples de uma unidade adsorvedora é o reator de mistura. Neste tipo de configuração o adsorvente (sólido particulado) é misturado com a corrente líquida contendo o adsorvato até ser alcançado o equilíbrio. Atingido o equilíbrio, as duas fases

¹ Frede Oliveira Carvalho, DEQ/CTEC/UFAL - BR 104 Norte, Km 97 - Tabuleiro, 57.072-970, Maceió, AL, Brasil, fred@mailbr.com.br

² Christiano Cantarelli Rodrigues, DEQ/CTEC/UFAL - BR 104 Norte, Km 97 - Tabuleiro, 57.072-970, Maceió, AL, Brasil, ccr@ctec.ufal.br

³ Selêude Wanderley da Nóbrega, DEQ/CTEC/UFAL - BR 104 Norte, Km 97 - Tabuleiro, 57.072-970, Maceió, AL, Brasil, sw@ctec.ufal.br

⁴ Deovaldo Moraes Júnior, UNISANTA, Rua Oswaldo Cruz, 266 - Boqueirão, 11.045-907, Santos, SP, Brasil, deovaldo@stceecilia.br

são separadas para tratamento posterior ou disposição final. Entretanto este tipo de configuração não é muito eficiente e, para melhorar a eficiência, é necessário o uso de mais de uma unidade em série [5].

O adsorvedor com configuração do tipo coluna com leito fixo e operação contínua é o mais usado para líquidos, gases ou vapores. Nesta configuração a unidade consiste de uma coluna com leito adsorvente fixo através do qual a corrente do fluido a ser tratado passa continuamente. O fluido é alimentado até que a concentração do adsorvato na saída da coluna alcance um valor pré-determinado ou o valor da concentração na alimentação, definindo assim a saturação do leito. Em geral opera com duas colunas, de forma a permitir que enquanto uma esteja em operação de adsorção a outra esteja em desorção ou manutenção. A Figura 1 apresenta um desenho esquemático de uma unidade de adsorção com leito fixo [5]-[6].

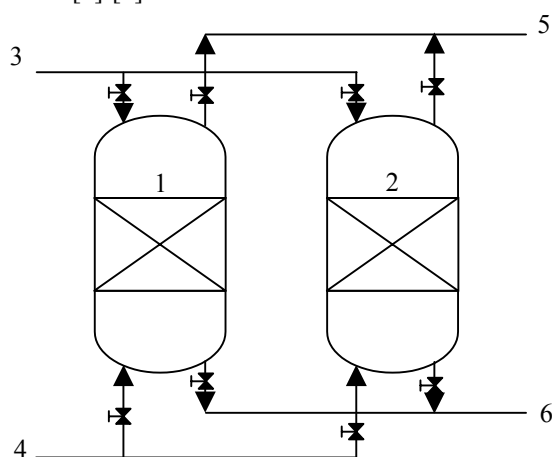


FIGURA 1

ESQUEMA DE UMA UNIDADE ADSORVEDORA: 1) E 2) ADSORVEDORES; 3) ENTRADA DO GÁS A SER PURIFICADO; 4) ENTRADA DO GÁS REGENERADOR; 5) SAÍDA DO GÁS REGENERADOR COM O ADSORVATO; 6) SAÍDA DO GÁS PURIFICADO

O processo de adsorção é muito complexo e depende da natureza química e física do adsorvato e do adsorvente em questão. Dessa forma é muito difícil generalizar o projeto de uma unidade adsorvedora e, em geral, os projetos são feitos baseados em experiências com outros casos similares ou a partir de experimentos em laboratórios ou plantas pilotos [7]. Além da necessidade do conhecimento da natureza química e física do sistema, é necessário também o conhecimento dos parâmetros de equilíbrio e da taxa de adsorção suportada pelo adsorvente. Estas informações são, usualmente, determinadas em experimentos em escala de laboratório [5].

A adsorção tem sido usada com destaque no controle da poluição por gases ou líquidos ou processos de separação, sendo aplicada por exemplo na purificação de gases de exaustão, recuperação de solventes orgânicos e fracionamento de gases [4].

Assim, pelo exposto, o projeto e a análise de uma unidade adsorvedora requer o conhecimento de diversas informações como as características do adsorvente, as relações de equilíbrio entre o adsorvato e adsorvente, a

dinâmica do processo, as condições de operação e os conceitos para a ampliação de escala do adsorvedor desde uma unidade de bancada até uma unidade em escala comercial.

Dentro deste contexto, este trabalho tem como objetivo apresentar uma metodologia relativamente simples, para a realização de ensaios de adsorção que permitam a determinação de alguns parâmetros de projeto de uma coluna adsorvedora.

MATERIAIS E MÉTODOS

Material Adsorvente

O adsorvente utilizado foi carvão ativado comercial de biomassa, produzido a partir da casca de coco. Esse material foi inicialmente lavado com água para a retirada do pó mais fino, gerado no processo de produção do mesmo, que fica aderido às partículas maiores. Após secagem, o material foi classificado granulometricamente por peneiramento, permitindo assim uma separação do carvão por faixa de diâmetro de partículas. A faixa de diâmetro das partículas do carvão escolhida e utilizada neste trabalho foi de 1,2 mm a 1,4 mm.

A preocupação em usar um carvão com uma estreita faixa granulométrica, resulta das conclusões apresentadas por [8] que mostram como uma das maiores dificuldades de operação com leito fixo não consolidado, a obtenção da reprodutibilidade e homogeneidade do empacotamento do leito. Assim, para minimizar este problema, o autor recomenda a utilização de um recheio com menor variação possível do diâmetro das partículas, para que o mesmo apresente um empacotamento mais uniforme.

Mistura Gasosa

A mistura gasosa foi produzida usando gás amoníaco (NH_3) puro (99,9%) em cilindros e ar comprimido alimentado de um compressor, que antes de ser misturado com o gás amoníaco passava por um filtro com válvula reguladora de pressão e um leito de sílica gel para eliminação de impurezas e umidade, respectivamente.

Unidade Experimental

A Figura 2 apresenta um desenho esquemático da unidade experimental usada. A mesma é composta, basicamente, por uma coluna de adsorção, um sistema de aquecimento com controle de temperatura, medidores de vazão, frascos absorvedores, medidor de pressão e válvulas.

A coluna de adsorção foi construída em aço inox com 47 mm de diâmetro interno e 400 mm de altura. Na base da coluna foi fixada uma tela de aço inox para servir de suporte ao adsorvente. A 200 mm da base da coluna foi fixado um termopar (item 12 na Figura 2) para medir e permitir o controle da temperatura no interior do leito adsorvente durante os ensaios de adsorção.

O aquecimento do leito foi feito usando uma resistência elétrica, recoberta com miçangas de cerâmica e enrolada ao longo da coluna (item 2 na Figura 2). O isolamento térmico da resistência foi feito por uma manta de fibra de vidro coberta com alumínio corrugado. Esta

resistência foi ligada a um controlador de temperatura digital tipo PID modelo Incon CNT 110 (item 10 na Figura 2) que mantinha constante a temperatura no leito.

A unidade possui ainda duas tampas em aço inox para fechar a coluna, com pontos para medida de pressão. A pressão nestes pontos foi medida usando um manômetro

digital modelo TSI-MD200D (item 9 na Figura 2). Acoplada a coluna existiam tubulações para entrada e saída da mistura gasosa e rotâmetros (item 4 na Figura 2) para medida das vazões do ar e do gás amoníaco.

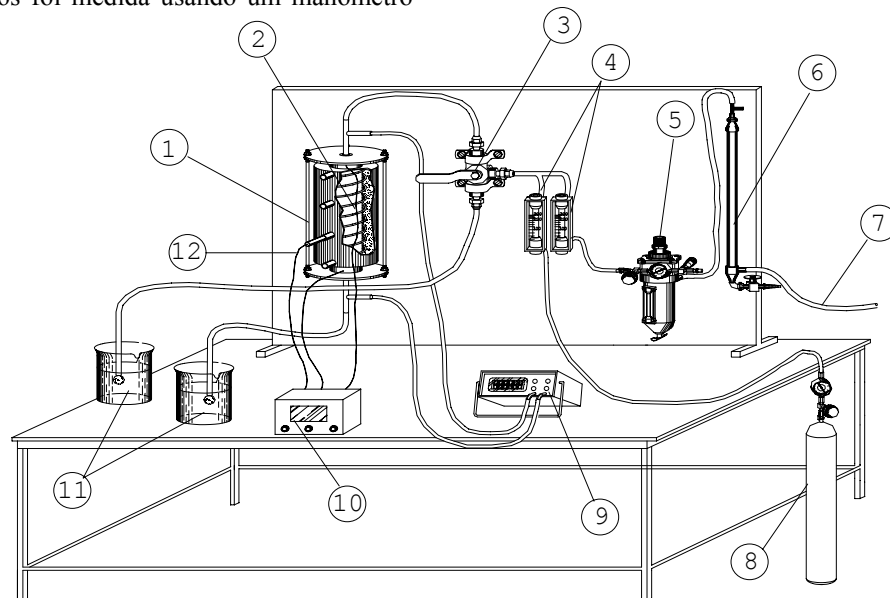


FIGURA 2

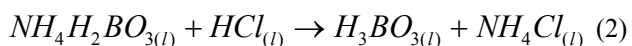
UNIDADE EXPERIMENTAL: 1) COLUNA; 2) RESISTÊNCIA ELÉTRICA; 3) VÁLVULA CONTROLADORA DE FLUXO; 4) ROTÂMETROS; 5) VÁLVULA CONTROLADORA DE PRESSÃO DO AR; 6) FILTRO DO AR; 7) LINHA DE AR COMPRIMIDO; 8) CILINDRO DE GÁS AMONÍACO; 9) INDICADOR DE PRESSÃO; 10) CONTROLADOR DE TEMPERATURA; 11) ABSORVEDORES; 12) TERMOVAR.

Medida da Concentração do Gás Amoníaco

A determinação da concentração do gás amoníaco foi feita por titulação, borbulhando-se por um tempo fixo de 1 min a mistura gasosa ar-gás amoníaco em 50 ml de uma solução de ácido bórico gelado. Durante o borbulhamento da mistura gasosa na solução de ácido bórico, a seguinte reação acontece:



Após a formação do $NH_4H_2BO_3$, a solução que é incolor assume uma cor marrom com a adição do indicador (solução alcoólica a 1% de verde de bomocresol e vermelho de metila). Esta solução é então titulada com ácido clorídrico padronizado, até que sua coloração mude para verde, quando a seguinte reação acontece:



Assim, pode-se calcular a concentração do $NH_4H_2BO_3$ através da seguinte equação:

$$V_{NH_4H_2BO_3} \cdot M_{NH_4H_2BO_3} = V_{HCl} \cdot M_{HCl} \quad (3)$$

na qual $V_{NH_4H_2BO_3}$ é o volume do borato de amônia, $M_{NH_4H_2BO_3}$ é a molaridade do borato de amônia,

V_{HCl} é o volume do ácido clorídrico e M_{HCl} é a molaridade do ácido clorídrico.

Com a concentração do $NH_4H_2BO_3$ calculada, é possível determinar a massa de amônia presente na solução, após o borbulhamento da mistura gasosa, usando a seguinte equação:

$$m_{NH_3} = M_{NH_4H_2BO_3} \cdot V_{NH_4H_2BO_3} \cdot PM_{NH_3} \quad (4)$$

na qual m_{NH_3} é a massa de amônia e PM_{NH_3} é o peso molecular da amônia.

Calculada a massa de amônia, determina-se a concentração do gás amoníaco na mistura gasosa dividindo-se a massa pelo volume de gás borbulhado na solução de ácido bórico através da seguinte equação:

$$C_{NH_3} = \frac{m_{NH_3}}{Q_T \cdot t_b} \quad (5)$$

na qual C_{NH_3} é a concentração da amônia, Q_T é a vazão total da mistura gasosa e t_b é o tempo de borbulhamento.

Ensaio de Adsorção

Os ensaios de adsorção realizados para a construção das curvas de ruptura usaram as condições de operação apresentadas na Tabela 1.

TABELA 1
CONDIÇÕES DOS ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Variáveis	Valores Utilizados
C_0 [ppm]	600; 1200; 1800; 2400
T_L [°C]	40
M_L [g]	100
Q_T [l/h]	160

Uma massa fixa de carvão previamente seca em estufa era pesada e colocada na coluna de adsorção. O preenchimento da coluna com o carvão era feito sempre da mesma maneira, procurando manter constante a altura de queda do carvão na coluna, seguida de batidas na mesma, a fim de que o leito obtido fosse o mais homogêneo e reproduzível possível [8].

Após a montagem do leito e da coluna iniciava-se o aquecimento, fixando-se no controlador de temperatura (item 10 na Figura 2) o valor desejado para o ensaio de adsorção em questão. Atingida a temperatura pré-fixada, alimentava-se ar puro ao leito com a mesma vazão total da mistura gasosa (ar-gás amoníaco) a ser usada na adsorção, com o objetivo de ajustar a temperatura do leito e as perdas de carga na linha de alimentação da coluna e de medida da concentração inicial nas condições de operação. Estabilizada a temperatura, a alimentação do ar era desviada da coluna de adsorção para um frasco absorvedor e, iniciava-se então a alimentação do gás amoníaco puro na linha de ar com uma vazão conhecida, objetivando produzir uma mistura com a concentração inicial (C_0) desejada. Após o início da alimentação do gás amoníaco na linha de ar, media-se a concentração do mesmo na corrente gasosa. Quando a concentração atingia o valor desejado, media-se a concentração por mais três vezes em intervalos de 10 minutos e, se o valor permanecesse constante, a mistura era então desviada para a coluna de adsorção. Caso contrário, faziam-se ajustes na vazão do gás amoníaco e novas medidas da concentração eram feitas, até que o valor desejado fosse alcançado. As concentrações de entrada C_0 experimentais tiveram um pequeno desvio em relação às fixadas na Tabela 1.

Após o início da alimentação da mistura gasosa na coluna, media-se a concentração de saída (C) a cada 5 minutos até que a concentração na saída (C) fosse igual à concentração na entrada (C_0).

Terminado o período de adsorção, a alimentação da mistura gasosa era interrompida, o aquecimento desligado e a coluna desmontada para limpeza e o início de um novo ensaio. Os dados obtidos para a concentração de saída em função do tempo de adsorção e da concentração de entrada, foram utilizados na construção das curvas de ruptura de cada ensaio.

Em geral, as curvas de ruptura típicas do processo de adsorção apresentam o formato de "S". Assim, a partir dos dados experimentais, foram feitos ajustes para cada ensaio, usando-se uma equação do tipo sigmoideal, para encontrar uma expressão que representasse a relação de C/C_0 em função de t . A expressão usada foi:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{t}{t + A e^{-Bt}} \quad (6)$$

na qual C é a concentração do adsorvato na fase fluida na saída da coluna, C_0 é a concentração do adsorvato na fase fluida na entrada da coluna, t é o tempo de adsorção e A e B parâmetros de ajuste de (6).

Os dados experimentais de todos os ensaios foram usados para ajustar (6), estes ajustes foram utilizados nos cálculos referentes às curvas de ruptura.

Cálculo da Capacidade de Adsorção

A capacidade de adsorção pode ser calculada usando as curvas de ruptura e um balanço de massa no leito [3].

A massa adsorvida pelo leito pode ser calculada usando a seguinte expressão:

$$M_{ads} = M_e - M_s \quad (7)$$

na qual, M_{ads} é a massa de adsorvato adsorvida, M_e é a massa do adsorvato que entra no leito e M_s é a massa do adsorvato que sai do leito.

As massas do adsorvato que entra e sai no leito podem ser representadas por (8) e (9) respectivamente:

$$M_e = Q_T C_0 t \quad (8)$$

$$M_s = Q_T C_0 \int_0^t \frac{C}{C_0} dt \quad (9)$$

nas quais Q_T é a vazão total da mistura gasosa.

Substituindo-se (8) e (9) em (7), obtém-se a expressão para o cálculo da M_{ads} :

$$M_{ads} = Q_T C_0 \int_0^t \left(1 - \frac{C}{C_0} \right) dt \quad (10)$$

Com a massa adsorvida, calculada a partir de (6) e (10), pode-se determinar a capacidade de adsorção do leito dividindo-se a massa adsorvida pela massa do leito:

$$W = \frac{M_{ads}}{M_L} \quad (11)$$

na qual W é a capacidade de adsorção do leito e M_L é a massa do leito.

A capacidade de adsorção foi determinada como sendo a máxima na condição de saturação definida para a razão de C/C_0 igual a 0,95.

Determinação das Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção foram construídas usando os valores das capacidades máximas de adsorção do gás amoníaco, calculadas por (11), em função da concentração de entrada do gás amoníaco na mistura gasosa.

Após a construção das isotermas de adsorção, foi feito um ajuste usando-se os modelos de isotermas propostos por Langmuir e Freundlich [9], representados por (12) e (13), respectivamente:

$$W = \frac{W^0 \cdot b \cdot C_0}{1 + b \cdot C_0} \quad (12)$$

$$W = K_F C_0^n \quad (13)$$

nas quais b é o coeficiente de adsorção de Langmuir, W^0 é a concentração do adsorvato no adsorvente para uma cobertura total dos poros disponíveis, K_F é a constante característica da isoterma de Freundlich e n é o expoente da isoterma de Freundlich.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 3 mostra que de uma forma geral os ensaios produziram curvas de ruptura típicas para o processo de adsorção, com um formato de "S". Os dados das curvas mostradas na Figura 1 foram usados para ajustar (6). Todos os ajustes apresentaram um coeficiente de correlação (R^2) superior a 0,98. Este valor para o coeficiente de correlação, é um indicativo de que a equação de ajuste do tipo sigmoidal escolhida, representou de forma coerente os dados experimentais.

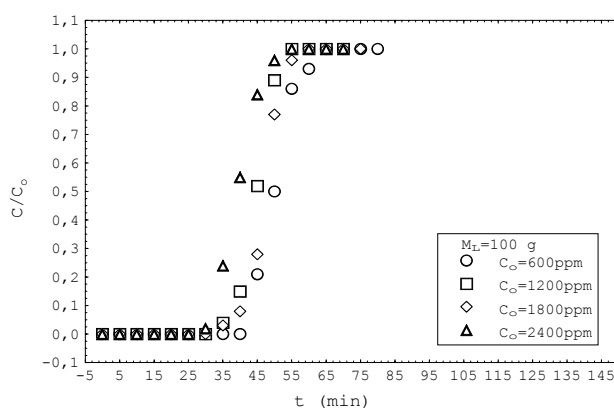


FIGURA 3
CURVAS DE RUPTURA

A partir das curvas de ruptura e dos resultados dos ajustes de (6), foi determinada a massa do gás amoníaco adsorvida (M_{ads}) na condição de saturação ($C/C_0=0,95$) em cada ensaio usando (10) e a capacidade de adsorção do leito (W) usando (11). Estes resultados foram usados para construir a isoterma de adsorção, apresentada na Figura 4.

A curva obtida foi comparada aos modelos de isotermas de Langmuir (12) e Freundlich (13). A Tabela 2 apresenta os parâmetros de ajuste de cada modelo de isoterma bem como o coeficiente de correlação (R^2) para cada ajuste. Os resultados apresentados na Figura 4 e Tabela 2 mostram que os pontos experimentais podem ser representados de forma coerente pelos dois modelos de isotermas usados. A determinação da isoterma experimental e a escolha de um modelo ou equação que represente esta isoterma é essencial, pois as isotermas são largamente usadas nos projetos de unidades adsorvedoras e na modelagem de sistemas de adsorção.

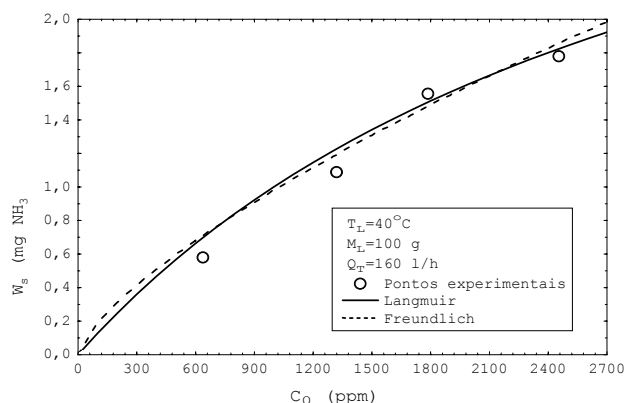


FIGURA 4
ISOTERMA DE ADSORÇÃO

TABELA 2
PARÂMETROS DE AJUSTE DA ISOTERMA DE ADSORÇÃO

Langmuir		
W^0	b	R^2
4,034	$3,17 \times 10^{-4}$	0,993
Freundlich		
K_F	n	R^2
$3,5 \times 10^{-3}$	1,245	0,994

CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos e da discussão apresentada, pode-se concluir que os objetivos propostos neste trabalho foram satisfatoriamente alcançados, pois a unidade experimental e a metodologia usada permitiram a obtenção de dados que caracterizam a operação de adsorção, indicando que a realização destes ensaios de montagem relativamente simples é uma importante ferramenta para a fixação dos conceitos desta operação unitária importante na indústria química.

REFERÊNCIAS

- [1] Rousseau, R. W., *Handbook of separation process technology*, New York, John Wiley & Sons, 1987, 1010 pp.
- [2] Bretschneider, B.; Kurfurst, J., *Air Pollution control technology*, Prague, Elsevier, 1987, 260 pp.
- [3] McCabe, W.L.; Smith, J.C.; Harriott, P., *Unit operations of chemical engineering*, 5^o Ed., New York, McGraw-Hill International Editions, 1993, 1130 pp.
- [4] Heumann, W.L., *Industrial air pollution control systems*, New York, McGraw-Hill, 1997, 620 pp.
- [5] Noll, K.E.; Gounaris, V.; Hou, W., *Adsorption technology for air and water pollution control*, Chelsea Publishers Inc, 1992, 347 pp.
- [6] Geankoplis, C.J., *Transport processes and unit operations*, 3^a Ed., New Jersey, Prentice Hall International Editions, 1993, 435 pp.
- [7] Strauss, W., *Industrial gas cleaning*, 2^a Ed., Oxford, Pergamon Press, 1975, 621 pp.
- [8] Moraes Jr, D., *Metodologia para o estudo de um sistema biológico de tratamento de emissões gasosas e aplicação na depuração do gás amoníaco*, Tese de Doutorado, EESC-USP, São Carlos - SP, 1991, 165 pp.
- [9] Slejko, F.L., *Adsorption technology a step-by-step approach to process evaluation and application*, New York, Marcel Dekker Inc., 1985, 223 pp.