



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENG. QUÍMICA
CURSO ⇒ PÓS GRADUAÇÃO EM ENG.
QUÍMICA**

**DINÂMICA DE ADSORÇÃO DE METANOL EM LEITO FIXO DE
ZEÓLITAS**

MAGNUS MELO FORMIGA PEREIRA

CAMPINA GRANDE - PARAÍBA

NOVEMBRO DE 1998

**DINÂMICA DE ADSORÇÃO DE METANOL EM LEITO FIXO DE
ZEÓLITAS**

MAGNUS MELO FORMIGA PEREIRA

Dissertação apresentada ao Curso de
Mestrado em Engenharia Química da
Universidade Federal da Paraíba, em
cumprimento às exigências para obtenção do
Grau de Mestre

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO ⇒ OPERAÇÕES E PROCESSOS
ORIENTADORA ⇒ Prof^ª Dra. Odelsia L. Sánchez de Alsina

CAMPINA GRANDE - PB

1998



P436d Pereira, Magnus Melo Formiga
Dinamica de adsorcao de metanol em leito fixo de zeolitas / Magnus Melo Formiga Pereira. - Campina Grande, 1998.
79 f. : il.

Dissertacao (Mestrado em Engenharia Quimica) - Universidade Federal da Paraiba, Centro de Ciencias e Tecnologia.

1. Metanol 2. Adsorcao 3. Zeolitos - 4. Operacoes e Processos 5. Engenharia Quimica 6. Dissertacao I. Alsina, Odelsia Leonor Sanchez de, Dra. II. Universidade Federal da Paraiba - Campina Grande (PB) III. Título

CDU 661.721(043)

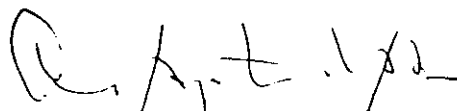
**DINÂMICA DE ADSORÇÃO DE METANOL EM LEITO FIXO DE
ZEOLITAS**

MAGNUS MELO FORMIGA PEREIRA

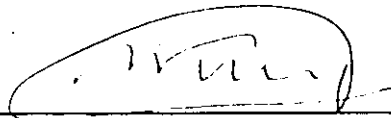
DISSERTAÇÃO APROVADA EM 27 / 11 / 1998



**OELSIA LEONOR SÁNCHEZ DE ALSINA
ORIENTADORA**



**CESAR AUGUSTO MORAES DE ABREU
EXAMINADOR**



**SATOSHI TOBINAGA
EXAMINADOR**

CAMPINA GRANDE, NOVEMBRO DE 1998

DEDICATÓRIA

A memória de Carlos Formiga Pereira, meu pai

A Rosali, minha mãe

A todos da minha família

AGRADECIMENTOS

À minha família pelo apoio dado em qualquer situação da minha vida

À professora Odelsia pela dedicação e disponibilidade, pela compreensão e orientação.

À coordenação do curso de mestrado em engenharia química

Aos amigos do mestrado, em especial ao amigo Bruno pelo companheirismo e ajuda durante todo o curso.

Aos funcionários do laboratório de engenharia química José Lopes e José Nogueira pela ajuda durante a fase experimental.

À Capes pelo apoio financeiro.

RESUMO

No presente trabalho a adsorção de metanol em leito fixo de peletes de zeólitas 4A, foi estudada através das curvas de ruptura "breakthrough" obtidas mediante análise da concentração de metanol/tolueno da solução efluente de uma coluna sujeita a uma perturbação do tipo degrau na entrada. Foi utilizada uma coluna de 3 cm de diâmetro e 16 cm de altura. A concentração de entrada foi variada entre 10% e 20% em peso de metanol e a vazão entre 0,32 ml/s e 4,4 ml/s. Todos os experimentos foram realizados a temperatura de entrada na coluna em torno de 30°C. As curvas de ruptura são influenciadas tanto pela vazão como pela concentração de entrada na coluna. Foi observado que o efeito da vazão é significativo quando se trabalha com baixas concentrações de entrada, tornado-se notório que o efeito de dispersão axial tende a ser desprezível na medida que a vazão aumenta. Foi observado também uma influência significativa da concentração sobre as curvas de ruptura obtidas a baixas vazões, mostrando adsorção mais rápida com concentrações maiores.

Para análise das curvas de ruptura foram escolhidos o modelo de Thomas, aplicável a sistemas com isoterma de adsorção de Langmuir, e o modelo de Adams & Bohart para o caso limite de isotermas irreversíveis. A escolha do modelo baseou-se em resultados de equilíbrio obtidos anteriormente para este sistema. Através dos modelos foram ajustadas as curvas de ruptura experimentais e estimados os coeficientes globais de transferência. Apesar das drásticas simplificações, ambos os modelos ajustaram satisfatoriamente os dados experimentais, sendo que o modelo de Thomas representou melhor as curvas experimentais em todas as situações experimentais, enquanto que o de Adams & Bohart se adequa melhor nas vazões maiores. Os parâmetros de transferência obtidos para o sistema em estudo são de utilidade para o conhecimento da dinâmica de adsorção de metanol em leito fixo de peletes de zeólitas 4A.

ABSTRACT

The present work deals with the adsorption of methanol in fixed bed of zeolite pellets. The dynamics of the column was studied by means of the breakthrough curves obtained by a response to a step perturbation at the input. The breakthrough curves were obtained by refractometric analysis of the concentration of the methanol/toluene solutions at the output of a 3 cm diameter, 16 cm high column. The concentration of the input solution was varied between 10% and 20% by weight of methanol in toluene with a flow rate from 0,32 ml/s to 4,4 ml/s. All the experiments were done with input temperature in turn of 30°C . The breakthrough curves are influenced by the flow rate as well as by the input concentration. It was observed that the effect of flow rate is more important at low input concentrations. In these situations it may be observed that the axial dispersion tends to be negligible as the flow rate increases. It was also observed that the rate of adsorption increases with the input concentration. Nevertheless, this effect is only important for the breakthrough curves obtained at low flow rates. The Thomas model, for Langmuir equilibrium, and The Adams & Borhart model, as a limit to rectangular isotherms were used to model the dynamics of the column. Both models were chosen based in previous results obtained about equilibrium isotherms of the system. The global transfer coefficients were estimated by fitting the experimental breakthrough curves. In spite of the drastic simplifying hypothesis, both models fit well the experimental data. Nevertheless, the Thomas model predicts the breakthrough curves with good agreement in all the situations studied in this work but the Adams & Borhart model is worst, specially at low flow rate. The transfer parameters obtained in this work are useful for the knowledge of the dynamics of adsorption of methanol in fixed bed of zeolite 4A pellets.

SIMBOLOGIA

A_c	área específica peletes, cm^2/g
c	concentração em moles por unidade de volume de soluto no fluido (= C), $\text{g}/100\text{g}$
c_{av}	concentração média em moles por unidade de volume de soluto no fluido, $\text{g}/100\text{g}$
c_o	concentração inicial de soluto no fluido, $\text{g}/100\text{g}$
c'_o	concentração de soluto no fluido em $t < 0$, $\text{g}/100\text{g}$
c^*	concentração no equilíbrio (= C_e), $\text{g}/100\text{g}$
c_b	concentração da fase adsorvida, $\text{g}/100\text{g}$
D_c	difusividade na micropartícula, cm^2/s
D_L	difusividade longitudinal, cm^2/s
D_p	Diâmetro da micropartícula (= d_p), cm
K	coeficiente global de transferência de massa e constante de Langmuir, $1/\text{s} \ \& \ \text{g}/100\text{g}$
k	coeficiente efetivo de transferência de massa, $1/\text{s}$
k_f	coeficiente de transferência de massa no filme externo líquido, cm/s
M_{sol}	massa de soluto, g
M_p	massa de adsorvente, g
N_{Re}	número de Reynolds, adimensional
N_{Sc}	número de Schmidt, adimensional
P	pressão do gás, atm
P_o	pressão de vapor do adsorbato no gás, atm

P_A	pressão parcial do adsorbato no gás, atm
q	massa de metanol na fase sólida por unidade de massa da fase sólida, g/100g
q_s	massa de metanol na fase sólida por unidade de massa da fase sólida, g/100g
q_0	massa de metanol na fase sólida por unidade de massa da fase sólida em $t = 0$, g/100g
q_0'	massa de metanol na fase sólida por unidade de massa da fase sólida em $t < 0$, g/100g
q^*	concentração mássica de metanol na fase sólida no equilíbrio ($=q_e$), g/100g
q_{av}	concentração mássica média de metanol na fase sólida ($=\bar{q}$), g/100g
r_c	raio do cristal adsorvente, cm
R_p	raio da micropartícula, cm
r_e	raio médio da zeólita, cm
t	tempo, s
u	velocidade intergranular do fluido ($=v$), cm/s
v_{sup}	velocidade superficial do fluido, cm/s
V_{ads}	volume do soluto adsorvido, ml
V_{max}	volume máximo de soluto a ser adsorvido, ml
Z	distância ao longo da coluna, cm

Letras gregas:

ε porosidade do leito

ϵ_p	porosidade intergranular
ξ, τ	variáveis adimensionais
θ_A	fração de recobrimento
ρ	densidade, g/cm ³
μ	viscosidade, g/cms
ν	viscosidade cinemática, cm ² /s

ÍNDICE DE FIGURAS

vi

Figura 2.1 - Os cinco tipos de isotermas de adsorção segundo B.E.T (Ruthven, 1984)	8
Figura 2.2: Os átomos de Si e Al são chamados de átomos T e se localizam no centro do tetraedro. Os átomos de oxigênio ocupam os vértices	13
Figura 2.3: As unidades primárias de construção que combinam para formar as unidades secundárias de construção que abrange a estrutura das zeólitas.	14
Figura 2.4 - Uma unidade com dois leitos para secar gás.	16
Figura 2.5 - (a) Perfis de concentração na coluna. (b) História da concentração do efluente com leito fixo.	17
Figura 2.6: Elemento diferencial numa coluna de leito fixo.	20
Figura 2.7: (a) Isotermas de equilíbrio e (b) diagramas de equilíbrio mostrando as diferenças entre sistemas favoráveis, não favoráveis e sistema lineares.	22
Figura 3.1 - Esquema do sistema experimental.	31
Figura 3.2: (a) isoterma de equilíbrio de adsorção de metanol em zeólitas 4A utilizando o tolueno como inerte. (b) ajuste dos dados	

experimentais ao modelo de Langmuir	vii 40
Figura 4.1: Corridas 1 e 9, com concentrações iniciais de 10%	43
Figura 4.2: Corridas 3 e 6, com concentrações iniciais de 16%	43
Figura 4.3: Corridas 2 e 10, com concentrações iniciais de 20%	44
Figura 4.4: Corridas 4 e 7, com vazões de 0,3 ml/s	45
Figura 4.5: Corridas 1 e 8, com vazões de 1,0 ml/s	45
Figura 4.6: Corridas 5 e 9, com vazões de 2,0 ml/s	46
Figura 4.7: Efeitos térmicos: $C_0 = 9,91\%$ e vazão = 2,6ml/s	47
Figura 4.8: Efeitos térmicos: $C_0 = 16,43\%$ e vazão = 2,2ml/s	47
Figura 4.9: Efeitos térmicos: $C_0 = 16,43\%$ e vazão = 1,0ml/s	48
Figura 4.10: Efeitos térmicos: $C_0 = 17,05\%$ e vazão = 0,4ml/s	48
Figura 4.11: Modelagem dos dados experimentais - modelo de Bohart & Adams (corrida 1)	50
Figura 4.12: Modelagem dos dados experimentais - modelo de Bohart & Adams (corrida 2)	51

Figura 4.13: Modelagem dos dados experimentais - modelo de Bohart & Adams (corrida 3)	51
Figura 4.14: Modelagem dos dados experimentais - modelo de Thomas (corrida 1)	52
Figura 4.15: Modelagem dos dados experimentais - modelo de Thomas (corrida 8)	52
Figura 4.16: Modelagem dos dados experimentais - modelo de Thomas (corrida 5)	53
Figura 4.17: Modelagem dos dados experimentais - modelo de Thomas (corrida 2)	53
Figura 4.18: Modelagem dos dados experimentais - modelo de Thomas (corrida 3)	54
Figura A1: Fluxograma para o modelo de Thomas e Bohart & Adams	61
Figura A2: Subrotina ROSBCK para o modelo de Thomas	61
Figura A3: Subrotina ROSBCK para o modelo de Bohart & Adams.	62
Figura F1: Gráfico de Calibração a 20 °C	79

ÍNDICE DE TABELAS

ix

Tabela 2.1: características das adsorções física e química.	5
Tabela 2.2.a.:Aplicações da adsorção	11
Tabela 2.2.b:Aplicações da adsorção	11
Tabela 2.2.c:Aplicações da adsorção	12
Tabela 2.2.d:Aplicações da adsorção	12
Tabela 2.3: Modelo de Thomas	28
Tabela 3.1: Características da zeólita 4A utilizada	30
Tabela 3.2 Condições em que foram realizadas as corridas.	36
Tabela 3.3 Corridas com mesmas concentrações iniciais.	37
Tabela 3.4 Corridas com mesmas vazões.	38
Tabela 3.5 Subrotinas e funções utilizadas na modelagem dos dados experimentais.	41
Tabela 4.1: Valores da modelagem dos dados experimentais	49
Tabela B1: Dados experimentais e modelados	65

Tabela B2: Dados experimentais e modelados	65
Tabela B3: Dados experimentais e modelados	66
Tabela B4: Dados experimentais e modelados	66
Tabela B5: Dados experimentais e modelados	67
Tabela B6: Dados experimentais e modelados	67
Tabela B7: Dados experimentais e modelados	68
Tabela B8: Dados experimentais e modelados	68
Tabela B9: Dados experimentais e modelados	69
Tabela B10: Dados experimentais e modelados	69
Tabela C.1: Comprimento das zeólitas 4A	71
Tabela E.1: Valores de k para analogias	76
Tabela F1: Valores da curva de calibração a 20°C	79

ÍNDICE

RESUMO	i
ABSTRACT.....	ii
SIMBOLOGIA.....	iii
ÍNDICE DE FIGURAS	vi
ÍNDICE DE TABELAS	ix
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO E OBJETIVO.....	1
CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 - Adsorção.....	3
2.1.1 - Tipos de adsorção.....	4
2.1.2 - Modelos para isotermas de adsorção.....	5
2.2 - Adsorventes	9
2.3 - Aplicações da adsorção	10
2.4 - Zeólitas	13
2.5 - Leito fixo e sua cinética de transferência.....	16
2.5.1 - Dispersão axial em leito fixo.....	19
2.5.2 - Modelagem matemática	20
2.5.3 - Considerações do equilíbrio.....	21
2.5.4 - Classificação de sistemas de simples transição.....	23
2.5.5 - Modelos matemáticos	25
CAPÍTULO III - MATERIAIS E MÉTODO	30
3.1 - Produtos químicos	30

3.2 - Adsorvente utilizado.....	30
3.3 - Equipamentos utilizados.....	31
3.3.1 - Coluna de leito fixo.....	31
3.3.2 - Refratômetro.....	32
3.3.3 - Balança digital METTLER PC - 440.....	32
3.3.4 - Estufa.....	32
3.3.5 - Mufla.....	32
3.3.6 - Termostato.....	32
3.3.7 - Seringa.....	33
3.4 - Metodologia.....	33
3.4.1 - Tratamento térmico das peneiras moleculares.....	33
3.4.2 - Curvas de calibração (Concentração).....	34
3.4.3 - Vazão.....	34
3.4.4 - Obtenção das curvas.....	35
3.4.5 - Corridas experimentais.....	35
3.5 - Modelagem dos dados experimentais.....	38
3.5.1 - Modelos utilizados.....	39
3.5.2 - Subrotinas utilizadas.....	41
CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	42
4.1 - Efeito da vazão sobre as curvas de ruptura.....	42
4.2 - Efeito da concentração inicial sobre as curvas de ruptura.....	44
4.3 - Efeitos térmicos.....	46
4.4 - Modelagem dos dados experimentais.....	49
CAPÍTULO V - CONCLUSÕES.....	55
CAPÍTULO VI - PERSPECTIVAS.....	56
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	57

APÊNDICE A - Fluxogramas da modelagem.....	60
APÊNDICE B - Tabelas com dados experimentais.....	64
APÊNDICE C - Classificação granulométrica	70
APÊNDICE D - Parâmetros da modelagem.....	72
APÊNDICE E - Cálculo de k segundo analogias	74
APÊNDICE F - Curva de calibração	78

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO E OBJETIVO

A adsorção é uma operação de transferência de massa do tipo sólido - fluido na qual se usa a capacidade de muitos sólidos porosos de capturar na sua superfície, determinadas substâncias que fazem parte de soluções líquidas ou gasosas, separando-as dos demais componentes que integram estas soluções.

A adsorção tem-se mostrado como um processo alternativo a outros menos eficientes, no que diz respeito ao uso da energia. Na síntese do MTBE (metiltercbutileter), que é um agente de alta octanagem para motores à gasolina em utilização em diversos países como França, Itália, Canadá, Estados Unidos e Brasil, faz-se necessário a reciclagem do metanol não reagido para ser recuperado. Procurando melhorar a eficiência deste processo, a adsorção vem sendo utilizada no processo do MTBE para as frações C_{4-s} (butenos e butanos). Além desta aplicação do metanol, produto de larga aplicação industrial, de alto valor comercial, destacam-se ainda:

- Síntese do formaldeído (com cerca de 50% de sua produção);
- Anticongelante para motores resfriados a água.

O processo de adsorção sugere uma ampla faixa de aplicações onde são mais prováveis os novos desenvolvimentos:

- No tratamento das fases líquidas:
 - descoloramento, secagem e desengraxamento de frações de petróleo;
 - remoção de odor, gosto e cor no fornecimento de água potável;
 - branqueamento das soluções de açúcar dos óleos vegetais e minerais;
 - purificação de efluentes de processos para controlar a poluição da água.

- Para a fase gasosa:
 - desidratação de gases;
 - remoção das impurezas do ar no fracionamento a baixa temperatura;
 - separação, em fase líquida, entre hidrocarbonetos aromáticos e parafínicos com a mesma faixa de ebulição, como uma alternativa à destilação extrativa.

Vários estudos foram realizados sobre a cinética e equilíbrio de adsorção de metanol em zeólitas 4A.

Objetivos

Este trabalho tem como objetivo estudar a dinâmica de uma coluna de leito fixo para adsorção de metanol em zeólitas, usando tolueno como solvente.

As curvas de ruptura, “breakthrough”, mediante análise de concentração de metanol na solução efluente da coluna sujeita a uma perturbação degrau na entrada, serão obtidas sob diferentes condições experimentais de concentração inicial e vazão. A partir delas, usando modelos matemáticos simplificados, serão calculados parâmetros utilizados na simulação dinâmica da coluna.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Adsorção

O uso de sólidos para remover substâncias de soluções gasosas ou líquidas já era largamente usado desde os tempos bíblicos. Este processo, conhecido como adsorção, refere-se à retenção preferencial de substâncias da fase gasosa ou líquida sobre a superfície de um substrato sólido. Desde os ossos queimados, usados para descoloração de soluções de açúcar e outros alimentos, à implementação do uso do carvão ativado em máscaras contra gases, e a milhares de aplicações dos dias atuais, o fenômeno de adsorção tornou-se uma ferramenta útil para os processos de purificação e separação.

O processo de adsorção envolve a separação de uma substância de uma fase acompanhado por sua acumulação ou concentração na superfície de outro. A fase que adsorve é o adsorvente, e o material adsorvido, concentrado na superfície daquela fase, é o adsorbato. A adsorção é assim diferente da absorção, um processo em que o material é transferido de uma fase a outra (e.g. líquido) interpenetrando a segunda fase formando uma "solução". O termo sorção é uma expressão geral que abrange ambos os processos.

2.1.1 - Tipos de adsorção

2.1.1.1 - Fisissorção (adsorção física)

A fisissorção é caracterizada por um baixo grau de interação entre o fluido e o sólido. As forças envolvidas são da mesma ordem de grandeza que as existentes entre as moléculas do líquido (forças de Van der Waals).

A adsorção física ocorre em baixas temperaturas, e é tanto maior quanto mais próxima estiver da temperatura de condensação do gás. Ela é classificada como reversível por atingir rapidamente o equilíbrio. Isto se dá em virtude da inexistência de energia de ativação para que ocorra a adsorção e principalmente devido à baixa energia de interação com a superfície do sólido (Cardoso, 1987).

2.1.1.2. - Quimissorção (adsorção química)

Este tipo de adsorção, ao contrário da adsorção física, caracteriza-se por um forte grau de interação entre as moléculas do fluido e a superfície do sólido. As entalpias de quimissorção são da mesma ordem de grandeza que uma reação química.

A quimissorção ocorre a temperaturas bem maiores que a do ponto de ebulição do fluido adsorvido, e sua ocorrência está restrita a uma só camada por ser de interação específica entre o fluido e o sólido. A existência de uma energia de ativação (em razão da reação química) e o alto valor da entalpia, fazem com que a dessorção da molécula quimissorvida aconteça lentamente, ou que haja uma transformação química. Por essas razões é que a adsorção química é considerada irreversível (Cardoso, 1987)

2.1.1.3 - Comparação entre os dois tipos de adsorção

A tabela 2.1 mostra, resumidamente, as características dos dois tipos de adsorção.

Tabela 2.1: características das adsorções física e química. (Ruhthven, 1980)

Características	Fisissorção	Quimissorção
Adsorventes	Todos sólidos	Alguns sólidos
Temperatura	Baixa	Geralmente alta
Reversibilidade	Sempre	Nem sempre
Energia de ativação	Nula	Maior que zero
ΔH_s	-0,5 a -5 Kcal/mol	-10 a -100 Kcal/mol

2.1.2 - Modelos para isotermas de adsorção

Frequentemente usa-se como forma de conhecer o tipo de interação existente entre o fluido e o sólido, as medidas de isoterma de adsorção. Isotherma é a relação entre a quantidade do soluto adsorvido por unidade de massa de sólidos e a sua concentração na fase fluida em equilíbrio, a temperatura constante (Silva, 1983)

Exs.: Para um sistema líquido/sólido: $q = M_{sol}/M_p$ vs C .

Para um sistema gás/sólido: $q = M_{sol}/M_p$ vs P_A/P_o .

Onde:

M_{sol} : massa do adsorbato, adsorvida em M_p ;

M_p : massa do adsorvente

C : concentração do adsorbato no fluido;

P_A : pressão parcial do adsorbato no gás;

P_o : pressão de vapor do adsorbato.

2.1.2.1 - Isoterma de Freundlich

Freundlich, no início do século, realizou estudos de adsorção encontrando que alguns sistemas seguiam a relação:

$$q = AC^{1/n} \quad (2.1)$$

Onde A e n são constantes empíricas.

Entretanto, seus resultados não tiveram muita aceitação por algum tempo por ser uma equação empírica, sem nenhum embasamento teórico.

2.1.2.2 - Isoterma de Langmuir

Em 1916, Irving Langmuir apresentou a primeira teoria quantitativa da adsorção. Ela era baseada nas seguintes hipóteses:

- 1) A superfície de um sólido contém um número definido de sítios;
- 2) Cada sítio pode adsorver somente uma molécula do fluido;
- 3) Todos os sítios são igualmente ativos e portanto possuem a mesma entalpia de adsorção;

4) No equilíbrio (fluido/sólido) a taxa de adsorção é igual a taxa de dessorção.

Baseado nestas hipóteses, Langmuir chegou à expressão:

$$\frac{q}{q_s} = \frac{KC}{1 + KC}; \text{ com } K = \text{constante de Langmuir.} \quad (2.2)$$

2.1.2.3 - Isoterma B.E.T.

Brunauer, Emmett e Teller (1938), analisando isotermas de adsorção verificaram que seus comportamentos estavam de acordo com o modelo de Langmuir, com exceção feita a consideração de que cada sítio do adsorvente só pode adsorver uma única molécula do adsorbato. B.E.T propôs as seguintes hipóteses:

1. Pode ocorrer formação de multicamada em função da pressão e temperatura do sistema;
2. A entalpia de adsorção na primeira camada é diferente das entalpias de adsorção da segunda e demais camadas. As entalpias de adsorção da segunda em diante são iguais à entalpia de condensação do fluido.

B.E.T conseguiram agrupar as isotermas em 5 tipos diferentes, conforme mostra figura abaixo (Ruthven, 1984):

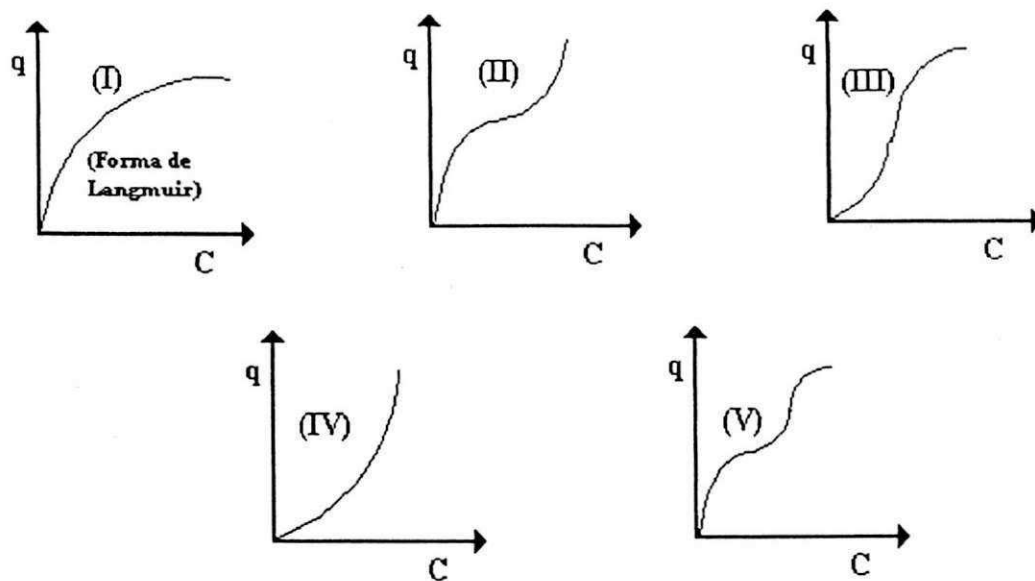


Figura 2.1 - Os cinco tipos de isothermas de adsorção segundo B.E.T (Ruthven, 1984)

- I. A adsorção aumenta rapidamente com a pressão do gás até uma saturação, tal como ocorre com a quimissorção. Este comportamento é observado em sólidos que possuem só microporos ($d_p < 20\text{\AA}$).
- II. A adsorção, aparentemente tende a uma saturação a concentrações intermediárias, crescendo à medida em que a concentração se aproxima do seu valor inicial (c_0). A quantidade adsorvida cresce com a concentração sendo típico para sólidos não porosos.
- III. A isoterma só apresenta um patamar, sem o “joelho” a baixas concentrações. Características para sólidos porosos com fraca interação do fluido com o sólido.
- IV. A adsorção sempre cresce com a concentração, sem formação do “joelho”. Típica para sólidos não porosos com fraca interação do fluido com o sólido.

V.A isoterma de adsorção apresenta dois patamares, o primeiro devido à formação de uma monocamada do soluto adsorvido e o segundo devido ao preenchimento de meso e macroporos ($d_p > 20A$).

A equação de B.E.T tem a seguinte forma:

$$\theta_A = \frac{v_{ADS}}{v_{max}} = \frac{cP_A}{(P_o - P_A) \left[1 + \frac{(c-1)P_A}{P_o} \right]} \quad (2.3)$$

Na qual θ_A , v_{ADS} , v_{MAX} , P_o , P_A são respectivamente, a fração de recobrimento, o volume do soluto adsorvido, o volume máximo de soluto a ser adsorvido, a pressão de vapor da substância A e a pressão parcial da substância A na fase gasosa.

Apenas os sistemas gás - sólido proporcionam exemplos de todas as formas, observando-se que nem todas ocorrem frequentemente. Não é possível prever a forma de uma isoterma para um dado sistema, mas verificou-se que algumas formas estão muitas vezes associadas a propriedades especiais do adsorvente ou do adsorbato (RICHARDSON & COULSON, 1985).

2.2 - Adsorventes

Por adsorventes entende-se como substâncias naturais ou sintéticas com estrutura microcristalina, cuja superfície interna dos poros é acessível a uma combinação seletiva entre o sólido e o soluto (ou sorbato) (Perry, 1980)

Segundo Ruthven (1988), um requisito básico para o desenvolvimento de um processo de separação por adsorção consiste em selecionar um adsorvente que tenha as seguintes características:

- Alta seletividade - adsorção preferencial de um componente em uma mistura que possa depender das diferenças no equilíbrio e/ou na taxa de adsorção, além da simples exclusão por diferenças de tamanho;
- Capacidade de adsorção - área superficial específica elevada possibilitando o uso de equipamentos economicamente viáveis. Esta característica é encontrada nos materiais microporosos;
- Estabilidade - boa resistência para suportar o manuseio e os tratamentos realizados nos processos de dessorção.

Alguns adsorventes comerciais: carvão ativado, sílica gel, terra fuller, peneiras moleculares (aluminossilicatos), bauxita e diversas argilas.

2.3 - Aplicações da adsorção

As tabelas seguintes mostram aplicações da adsorção com seus respectivos adsorventes utilizados.

A tabela 2.2.a, mostra aplicações da adsorção para separações na fase gasosa.

Tabela 2.2.a.:Aplicações da adsorção (Hampson, 1996)

Separação	adsorvente
Parafinas normais/isoparafinas, aromáticos	Zeólita
N ₂ /O ₂	Zeólita
O ₂ /N ₂	Peneira molecular em carvão
CO, CH ₄ , CO ₂ , N ₂ , A, NH ₃ /H ₂	Zeólita, carvão ativado
Acetona/correntes gasosas	Carvão ativado
C ₂ H ₄ /correntes gasosas	Carvão ativado
H ₂ O/etanol	Zeólita

A tabela 2.2.b., mostra quais aplicações da adsorção para a purificação de gases.

Tabela 2.2.b.:Aplicações da adsorção (Hampson, 1996)

Separação	adsorvente
H ₂ O/olefina-contendo gases craqueados, gás natural, ar, gases sintéticos, etc...	Silica, alumina, zeólita
CO ₂ /C ₂ H ₄ , gás natural, etc...	Zeólita
Orgânicos/correntes gasosas	Carvão ativado, outros...
Compostos sulfurados/gás natural, hidrogênio, gases de petróleo liquefeitos (GLP), etc...	Zeólita
Solventes/ar	Carvão ativado
Odores/ar	Carvão ativado
NO _x /N ₂	Zeólita
SO ₂ /correntes gasosas	Zeólita

As tabelas 2.2.c e 2.2.d, mostram respectivamente, aplicações para separações na fase líquida e purificação de líquidos.

Tabela 2.2.c.: Aplicações da adsorção (Hampson, 1996)

Separação	adsorvente
Parafinas normais/isoparafinas, aromáticos	Zeólita
p-Xileno/o-xileno, m-xileno	Zeólita
p-Dietil benzeno/mistura de isômeros	Zeólita
Frutose /glucose	Zeólita

Tabela 2.2.d.: Aplicações da adsorção (Hampson, 1996)

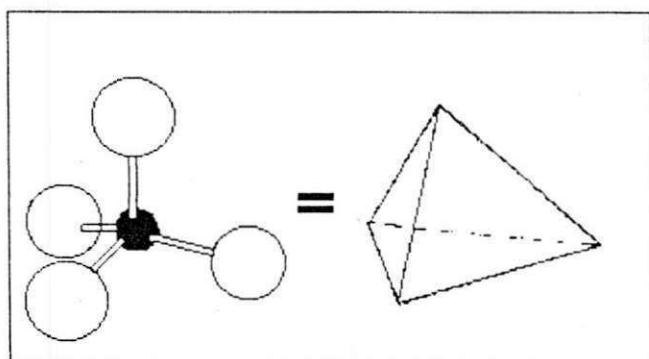
Separação	adsorvente
H ₂ O/orgânicos, orgânicos oxigenados, orgânicos clorados, etc.	Sílica, alumina, zeólita
orgânicos, orgânicos oxigenados, orgânicos clorados, etc./H ₂ O	Carvão ativado
Odor, gosto, cor/ água potável	Carvão ativado
Compostos sulfurados/orgânicos	Zeólita, outros...
Vários produtos da fermentação/ efluente fermentado	Carvão ativado
Descoloração de frações de petróleo, xaropes de açúcar, óleos vegetais, etc	Carvão ativado

2.4 - Zeólitas

O mineralogista sueco Cronstedt em 1756 descobriu uma seleção de minerais naturais que, quando aquecidos, produziam vapor. O nome zeólita viria da conjunção das palavras gregas “zeo” (ferver) e “lithos” (pedra) (Davis, 1991)

Só por volta de 1900, e em particular 1940, as zeólitas tornaram-se de interesse do homem. Em 1949, Milton, trabalhando na Union Carbide, produziu as primeiras zeólitas sintéticas. Entre elas as mais importantes foram as do tipo A e X. O tipo A veio posteriormente se tornar a mais usada. (Hampson, 1995).

As Zeólitas são aluminosilicatos cristalinos formadas por SiO_4 e AlO_4 . Os átomos de T (Si, Al) são unidos por pontes de oxigênio (figura 2.2).



● Átomo T ○ Átomo de oxigênio

Figura 2.2: Os átomos de Si e Al são chamados de átomos T e se localizam no centro do tetraedro. Os átomos de oxigênio ocupam os vértices.

(Hampson, 1995).

As ligações tetraédricas levam à formação de anéis e jaulas (Unidades Secundárias de Construção ou SBU). Estes SBUs formam a estrutura em três dimensões da zeólita. Os anéis que formam canais dentro da estrutura, característica importante nas zeólitas, são freqüentemente conhecidos como 'janelas de oxigênio'. (Hampson, 1995).

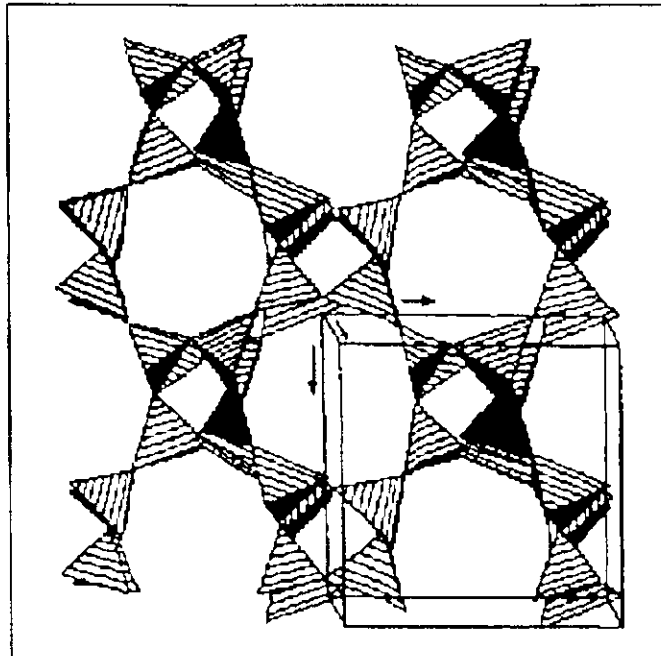
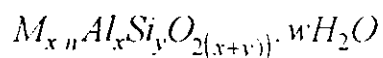
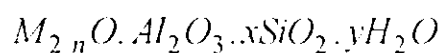
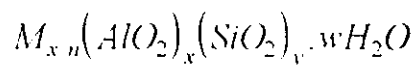


Figura 2.3: As unidades primárias de construção que combinam para formar as unidades secundárias de construção que abrangem a estrutura das zeólitas. (Hampson, 1995).

Dentre as várias formas de representação da estrutura da zeólita existentes, podemos citar (Monteiro, 1995):



sendo n a valência do cátion M .

Para uma zeólita natural, o cátion M é geralmente o sódio, potássio, cálcio, magnésio ou bário. Quando se trata de uma zeólita sintética o cátion pode ser o Na^+ , H^+ , NH_3^+ , entre outros. Essas zeólitas sintéticas, algumas vezes sofrem substituição isomórfica do Si ou Al por átomos como B, P, Ga, Ge, etc..

Já foram descobertas, aproximadamente, 40 zeólitas naturais (Ruthven, 1988; Davis, 1991), enquanto que as sintéticas já passam de 200 (Monteiro, 1995). Deste número, poucas possuem aplicação comercial como adsorventes. As zeólitas A (3A, 4A e 5A), faujasita (X e Y) e a pentasil (silicalita e ZSM-5) são responsáveis por mais de 90% do mercado de adsorventes (Ruthven, 1988).

Segundo Mendes (1996), a zeólita A possui uma estrutura resultante da combinação de oito cavidades β localizadas nos vértices de um cubo com anéis duplos de 4 membros de oxigênio (S4R). Este tipo de zeólita apresenta a razão $\text{Si}/\text{Al} = 1$. As formas mais comuns da zeólita A são CaA (peneira 5A), NaA (peneira 4A) e KA (peneira 3A) com diâmetros dos poros de 4,3; 3,8 e 3,0 Å^o respectivamente.

Ainda conforme escreve a autora, “as zeólitas X e Y e a faujasita possuem a mesma estrutura e a diferença entre elas está na razão Si/Al que afeta significativamente as propriedades adsorptivas. Quando a razão Si/Al possui um valor entre 1-1,5 tem-se a zeólita X e entre 1,5 - 3,0 tem-se a Y.”

Adsorção em zeólitas

Quando em 1756 Cronstedt descobriu a ocorrência dos minerais naturais, que um dia seriam conhecidos como zeólitas, eles eram principalmente só de interesse geológico. Até 150 anos depois seu potencial para ciência de adsorção/separação não havia sido considerado. Vários trabalhos em meados do ano de 1800 relataram a capacidade de minerais tal

como chabazita (uma zeólita natural) de remover odores do ar (isto é bastante significativo em países tal como Japão). Só no século 20, devido a um trabalho desbravador de R.M. Barrer, na Faculdade Imperial, aquela ciência da zeólita veio a ter seu marco inicial.

2.5 - Leito fixo e sua cinética de transferência

O sistema com leito fixo é um processo usado para o contato entre uma fase fluida e um sólido, que se encontra fixo junto com o recipiente. As suas posições de entrada e saída para as correntes mudam quando o leito está trabalhando ou em regeneração. Numa unidade industrial o processo é contínuo. Uma unidade de adsorção de leito fixo é um processo descontínuo. Como seria preciso parar o processo toda vez que os adsorventes da coluna se saturassem, numa unidade industrial não se usa uma só coluna de adsorção em leito fixo, mas várias colunas, e enquanto uma trabalha a outra está em regeneração.

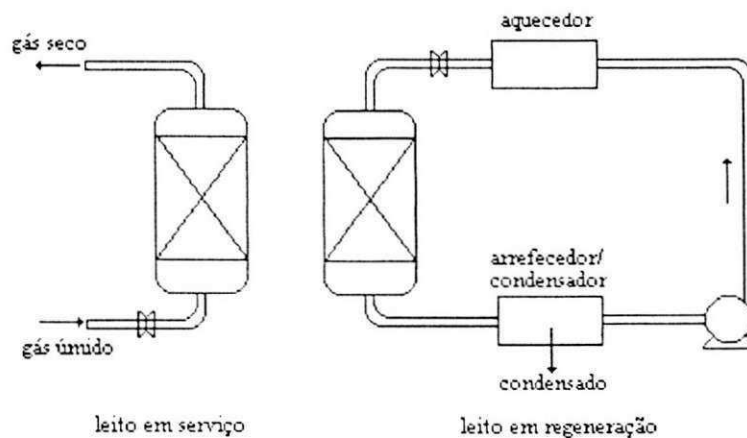


Figura 2.4 - Uma unidade com dois leitos para secar gás. (COULSON e RICHARDSON, 1985)

A transferência de massa num leito fixo acontece na chamada zona de adsorção. Nela o fluido com uma certa concentração entra, passa por um comprimento do leito fixo até ficar com uma concentração baixa e em equilíbrio com o sólido. A figura 2.5 mostra o movimento transiente da zona de adsorção.

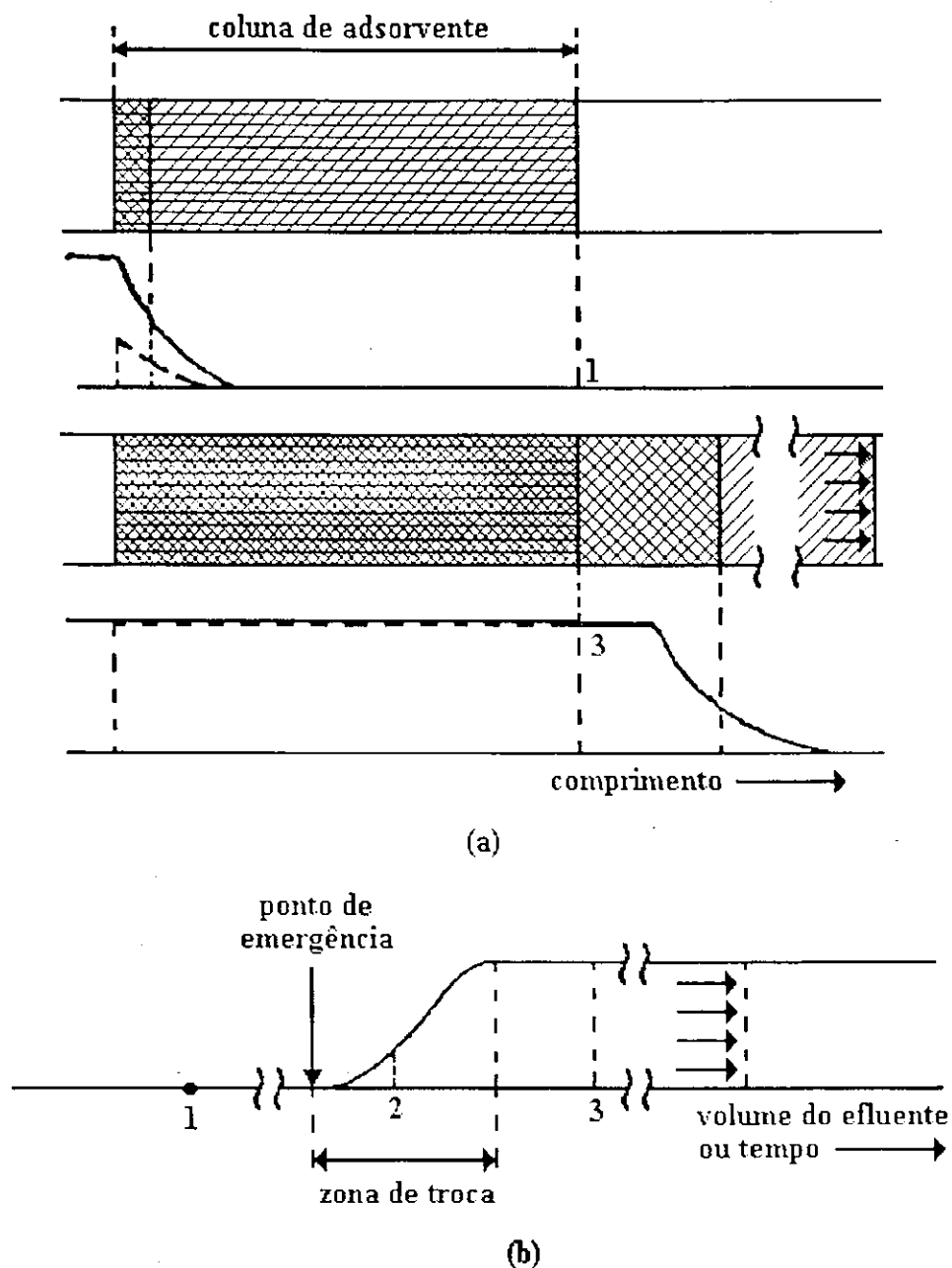


Figura 2.5 - (a) Perfis de concentração na coluna. (b) História da concentração do efluente com leito fixo.

Em (a) o tracejado mostra a extensão do recheio do leito. As hachuras obliquas mostram a penetração do fluido; as hachuras obliquas e duplas indicam a penetração pelo soluto.

Fonte: Perry e Chilton, 1980

A medida que a solução escoar pelo leito, a zona de adsorção vai diminuindo com uma velocidade muito menor do que a velocidade do fluido através do leito. No princípio a concentração do efluente do leito é praticamente zero. Em seguida quando a zona de adsorção atinge seu fim a concentração do soluto no efluente sobe bruscamente, até chegar ao valor da concentração inicial de entrada. Nesse ponto o leito deve ser regenerado, a alimentação deve ser suspensa. Para a regeneração do adsorvente é desejável haver uma modificação no equilíbrio para que a remoção do soluto seja rápida e mais completa. Isto pode ser conseguido pela mudança de temperatura ou de pressão. A modificação da concentração do efluente com o tempo é conhecida como a curva de ruptura. A previsão e a interpretação da curva de eficiência é a etapa fundamental no projeto de engenharia dos leitos fixos e é um dos objetivos do presente trabalho.

Um leito fixo tem a vantagem de ser simples e de construção barata, mas tem a desvantagem de ser descontínuo, usar mais adsorvente do que o necessário, pois é preciso ter um leito de prevenção para garantir a zona de adsorção. Como os adsorventes têm baixa condutividade térmica a regeneração é lenta e todo o calor de regeneração se perde em cada ciclo. Os leitos fixos devem ser suficientemente longos, não só para conter a zona de adsorção, mas também para lhe permitir um bom tempo de permanência (COULSON e RICHARDSON, 1985)

Muitos trabalhos relatados para zona de adsorção em leito fixo aplicam-se a sistemas isotérmicos. A adsorção em fase líquida tem maior

probabilidade de ser isotérmica do que em fase gasosa, devido aos menores calores de adsorção e à maior capacidade calorífica da fase líquida.

2.5.1 - Dispersão axial em leito fixo

Quando há um fluido escoando através de um leito fixo de adsorvente, existe a possibilidade de ocorrência de efeitos de dispersão axial. Em algumas misturas isto não é desejável, visto que reduz a eficiência da separação. A minimização da dispersão axial é, dessa forma, o objetivo prioritário em projetos de colunas de adsorção em leito fixo, principalmente quando o fator de separação é pequeno.

O escoamento sobre um leito fixo pode ser representado geralmente pelo modelo de dispersão axial em escoamento pistonado (Ruthven, 1984):

$$-D_1 \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + \frac{\partial}{\partial z}(vc) + \frac{\partial c}{\partial t} + \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon}\right) \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = 0 \quad (2.4)$$

Neste modelo, o efeito de todos os mecanismos que contribuem para a dispersão axial, são agrupados em um coeficiente de dispersão axial efetivo (D_1). O uso de muitos modelos mais detalhados que incluem, por exemplo, dispersão radial, geralmente não são necessários e em outros casos, a dispersão axial pode ser totalmente desprezada, assumindo-se um fluxo pistonado ideal (Ruthven, 1984)

2.5.2 - Modelagem matemática

Um modelo matemático para descrever o comportamento dinâmico de um sistema de uma coluna de adsorção em leito fixo, pode ser encontrado fazendo-se um balanço de massa num elemento diferencial da coluna, conforme figura abaixo:

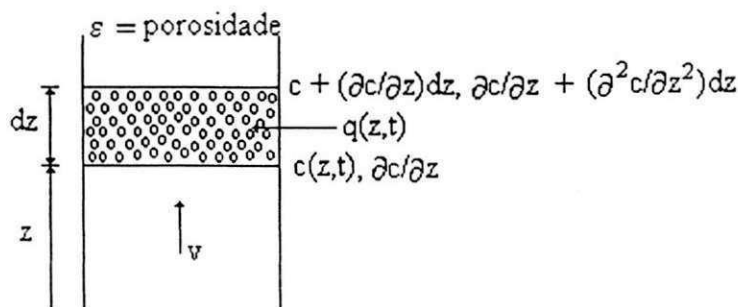


Figura 2.6: Elemento diferencial numa coluna de leito fixo. (Ruthven, 1988)

No diagrama, um fluido de concentração $c(z,t)$ cruza um leito de adsorvente, de porosidade ε , com velocidade v , na direção mostrada na figura.

A equação que representa esse balanço é a (2.4).

Um balanço de massa numa partícula adsorvente dá a taxa de adsorção, a qual pode ser escrita:

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = f(q, c) \quad (2.5)$$

Ainda que escrito como uma simples equação, a expressão da taxa de transferência de massa é comumente uma série de equações compreendendo uma ou mais equações de difusão com condições de contorno associadas, incorporando hipóteses simplificatórias para as quais a expressão da taxa de

transferência de massa pode ser reduzida em tempos suficientemente longos.(RUTHVEN, 1988)

A resposta dinâmica da coluna é dada pela solução $[c(z,t), q(z,t)]$ para as equações 2.4 e 2.5, sujeitas às condições inicial e de contorno impostas na coluna. A resposta à perturbação na composição da alimentação envolve uma zona de transferência de massa ou concentração de fronteira a qual se propaga na coluna com velocidade característica determinada pelo equilíbrio isotérmico. A localização da fronteira num tempo, pode ser encontrada simplesmente por um balanço de massa global, mas para determinar a forma da concentração na fronteira, as equações 2.4 e 2.5 precisam ser resolvidas simultaneamente. (Ruthven, 1988)

2.5.3 - Considerações do equilíbrio

A natureza geral da concentração de fronteira ou zona de transferência de massa é determinada inteiramente pela isoterma de equilíbrio, embora a forma do perfil de concentração possa ser significativamente modificada pelos efeitos cinéticos. Três casos gerais podem ser distinguidos dependendo se a relação de equilíbrio é linear, favorável ou não-favorável sobre a faixa de concentração correspondente à transição considerada. O propósito desses termos pode ser entendido pela referência à figura abaixo, a qual mostra as possíveis formas gerais da isoterma de equilíbrio e o diagrama X-Y. Esse diagrama é simplesmente uma representação não-dimensional da relação de equilíbrio expressa em termos das variáveis reduzidas $(q^*-q_o')/(q_o-q_o')$ e $(c-c_o')/(c_o-c_o')$ onde q_o-q_o' e c_o-c_o' representam as respectivas mudanças na fase adsorvida e na concentração da fase fluida sobre a zona de transferência de massa para o componente considerado.

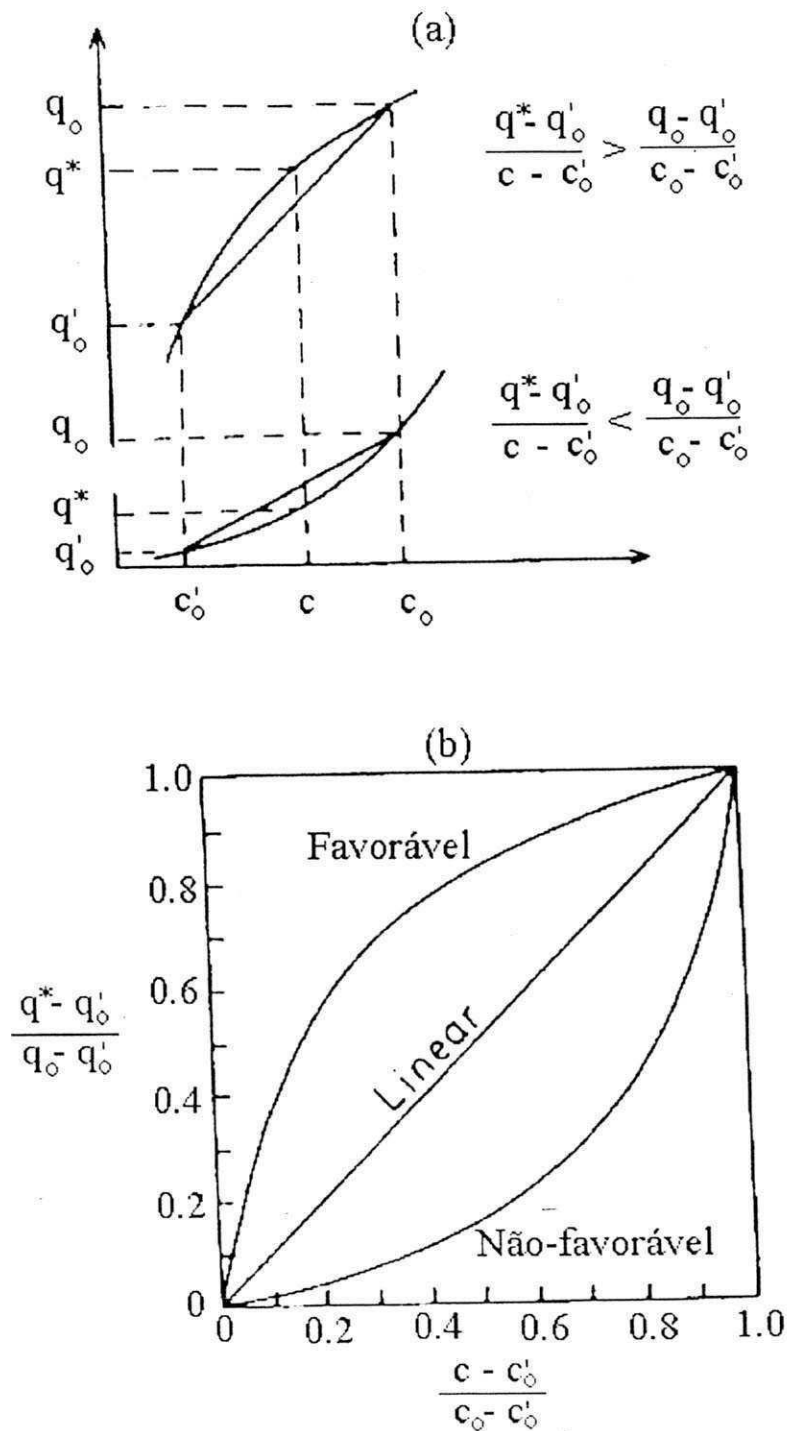


Figura 2.7: (a) Isotermas de equilíbrio e (b) diagramas de equilíbrio mostrando as diferenças entre sistemas favoráveis, não favoráveis e sistema lineares. (Ruthven, 1988).

2.5.4 - Classificação de sistemas de simples transição

O comportamento dinâmico de um sistema de adsorção pode ser classificado de acordo com a natureza da frente de transferência de massa e segundo a complexidade do modelo matemático requerido para descrever o sistema. A natureza da frente de transferência de massa é determinada somente pela forma da relação de equilíbrio, como dito anteriormente, enquanto que a complexidade do modelo depende do nível de concentração, da escolha da equação da velocidade e do tipo de escoamento.

Ruthven (1984), classificou os sistemas de transição simples segundo cinco critérios e da seguinte maneira:

1. Natureza da relação de equilíbrio

- a) Isoterma linear
- b) Isoterma favorável
- c) Isoterma irreversível

2. Termicidade

- a) Isotérmico
- b) Não - isotérmico

3. Nível de concentração dos componentes adsorvidos

- a) Sistemas com valor concentração do adsorbato baixo
- b) Sistemas com valor concentração do adsorbato alto

Neste último caso a diferença básica entre essas duas classificações está na concentração do componente a ser adsorvido. No primeiro, sendo a concentração baixa, as mudanças na velocidade do fluido na zona de adsorção é desprezível. No segundo caso, as altas concentrações do adsorbato podem causar variações significativas na velocidade do fluido. Este segundo caso é mais significativo em sistemas gasosos.

4. Modelo de escoamento

- a) Escoamento pistonado: dispersão axial desprezível.
- b) Escoamento pistonado dispersivo

5. Complexidade do modelo cinético

- a) Resistência à transferência de massa desprezível: equilíbrio instantâneo em toda a coluna.
- b) Resistência à transferência de massa simples: expressão da velocidade linear; modelos difusionais.
- c) Duas resistências à transferência de massa: resistência do filme externo, resistência difusionais interna (macroporo ou microporo).
- d) Três resistências à transferência de massa: resistência do filme externo mais duas resistências intrapartícula (macroporo e microporo).

2.5.5 - Modelos matemáticos

Joshi & Fair, 1988, em seu trabalho sobre secagem de tolueno por adsorção, usando aluminas ativadas, zeólitas 3A e 4A, usaram um modelo matemático que incluía o efeito da dispersão axial, para modelagem dos seus dados cinéticos.

As hipóteses simplificatórias usadas pelos autores foram as seguintes:

- A micropartícula do adsorvente é esférica;
- Inicialmente o adsorvente encontra-se livre de adsorbato;
- O sistema é de fluxo pistonado;
- A operação é isotérmica.

A equação do balanço de massa assemelha-se à eq. (2.4), sendo expressa por:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{V_{\text{sup}}}{\epsilon_B} \frac{\partial C}{\partial z} - \frac{1}{\epsilon_B} \frac{\partial q_{\text{av}}}{\partial t} \quad (2.6)$$

sendo que,

$$\frac{\partial q_{\text{av}}}{\partial t} = K(C - C_{\text{av}}) \quad (2.7)$$

ou seja, os autores usaram uma relação de equilíbrio linear. Assim como também usaram uma combinação linear de resistência à transferência de massa.

A difusividade axial (D), no trabalho dos referidos autores, foi calculada usando a correlação de Butt(1980):

$$\frac{vd_p}{D_L} = 0,2 + 0,011 \left(\frac{\rho v d_p}{\mu \epsilon_B} \right)^{0,48} \quad (2.8)$$

Neste trabalho, esta difusividade foi negligenciada.

Ruthven(1998) apresenta alguns modelos onde a dispersão axial é desprezada.

Por exemplo, partindo das mesmas hipóteses simplificatórias listadas para o modelo de Joshi & Fair, adicionado-se a hipótese da dispersão desprezível, temos a expressão do balanço de massa:

$$v \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right) + \left(\frac{\partial c}{\partial t} \right) + \left(\frac{1-\epsilon}{\epsilon} \right) \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = 0 \quad (2.9)$$

- Equação de da cinética para equilíbrio linear:

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k(q^* - q) = kK(c - c^*) \quad (2.10)$$

A solução analítica do sistema das equações 2.9 e 2.10, com as respectivas condições inicial e de contorno, citadas pelo autor, é fornecida pela equação (2.11):

$$\frac{c}{c_0} = e^{-\frac{z}{v}} \int_0^{\tau} e^{-u} I_0(2\sqrt{\xi u}) du + e^{-(\tau-\frac{z}{v})} I_0(2\sqrt{\tau \xi}) \quad (2.11)$$

com,

$$\tau = k(t - z/v) \quad (2.12)$$

$$\xi = \frac{kKz}{v} \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \quad (2.13)$$

A solução aproximada (erro < 0,6% para $\xi > 2,0$) é dada por,

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\sqrt{\xi} - \sqrt{\tau} - \frac{1}{8} \sqrt{\xi} - \frac{1}{8} \sqrt{\tau} \right) \quad (2.14)$$

em que,

$$\frac{1}{kK} = \frac{R_p}{3k_f} + \frac{r_c^2/D_c}{15K} \quad (2.15)$$

com,

$$k_f = 1,09 \frac{M}{\varepsilon} (N_{Re})^{-0,66} (N_{sc})^{-0,66} \quad (2.16)$$

conforme sugestão de Joshi & Fair (1988).

A equação 2.15 é usada em sistemas onde mais de uma transferência de massa é significativa. No segundo membro desta equação, o primeiro termo refere-se à resistência do filme externo, enquanto que o segundo termo diz respeito à resistência do filme interno.

Outro modelo apresentado em Ruthven, desta vez com uma relação de equilíbrio não linear é o “modelo de Thomas”. Aplicável a sistemas cuja relação de equilíbrio segue a equação de Langmuir. Este modelo está resumido na tabela 2.3.

Tabela 2.3: Modelo de Thomas (Ruthven, 1984 & Thomas, 1948)

Equações dimensionais	Equações adimensionalizadas
$v \frac{\partial c}{\partial z} + \frac{\partial c}{\partial t} + \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = 0 \quad (2.17)$	$\frac{\partial (c/c_o)}{\partial \xi} + \frac{\partial (\bar{q}/q_o)}{\partial \tau} = 0 \quad (2.18)$
$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k [c(q_s - q) - \beta q(c - c_o)] \quad (2.19)$	$\frac{\partial (\bar{q}/q_o)}{\partial \tau} = \left(\frac{c}{c_o} \right) \left(1 - \frac{\bar{q}}{q_s} \right) - \beta \left(\frac{\bar{q}}{q_o} \right) \left(1 - \frac{c}{c_o} \right) \quad (2.20)$
$\tau = (k c_o) (t - z/v) \quad (2.21)$	$\xi = \frac{k q_o z}{v} \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \quad (2.22)$
solução:	
$\frac{c}{c_o} = \frac{J(\beta \xi, \tau)}{J(\beta \xi, \tau) + [1 + J(\xi, \beta \tau)] \exp[(\beta - 1)(\tau - \xi)]} \quad (2.23)$	
$J(\alpha, \beta) = 1 - \int_0^\alpha \exp(-\beta - \xi) I_0(2\sqrt{\beta \xi}) d\xi \quad (2.24)$	

O símbolo β significa o fator de separação, como descrito em Ruthven (1998), que para uma isoterma de Langmuir assume a forma:

$$\beta = 1 - \frac{q_o}{q_s} \quad (2.25)$$

Quando β é igual a 1, que corresponde a uma relação de equilíbrio linear, a solução de Thomas (2.23) assume a forma da equação 2.11. O valor de $\beta = 0$ reduz a equação solução do modelo de Thomas (2.23) à forma dada por Bohart & Adams (1920), para um sistema irreversível:

$$\frac{c}{c_o} = \frac{e^\tau}{e^\tau + e^\xi - 1} \quad (2.26)$$

Quando o controle é por difusão externa a cinética da transferência é totalmente controlada pela transferência de massa no filme. As equações de velocidade, estão limitadas às condições para as quais se obtiveram os dados de velocidade. Um tratamento mais básico é escolher os mecanismos mais importantes de transferência no interior do sólido e combiná-los para obter uma equação de velocidade, porém terá que se obter soluções numéricas para as equações resultantes.

Dentre os diversos mecanismos da cinética de adsorção sobre meios porosos, Alsina et al (1993) escolheu o modelo cuja etapa controladora na transferência de massa é a resistência difusional no microporo. A escolha foi baseada na hipótese apresentada por Ruthven (1984), que diz que este modelo é válido quando o efeito da temperatura sobre as taxas de transferência de massa é irrelevante, fato esse observado neste trabalho.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - Produtos químicos

- Adsorbato - Metanol P.A da marca Vetec; com pureza de 99,5% em peso, massa molecular de 32,04g, densidade relativa de 0,792 e ponto de ebulição de 64,7°C;
- Inerte - Tolueno P. A da marca Vetec; com pureza de 99,0% em peso, massa molecular de 93,13g, densidade relativa de 0,866 e ponto de ebulição de 110,8°C

3.2 - Adsorvente utilizado

Adsorvente - zeólita 4A comercial em forma de pellet cilíndrico fornecida pela COPENE (companhia Petroquímica do Nordeste S.A);

$D_{\text{médio}}$: 0,17 cm

$L_{\text{médio}}$: 0,42 cm

Tabela 3.1: Características da zeólita 4A⁺ utilizada (fonte: Mendes, 1996)

Amostra	ρ (g/cm ³)	r_c (μm) ⁺	A_c (cm ² /g)
A	2,09	2,323	182.571
B	2,12	1,804	85.973

* Ensaio de Raio-X forneceu o $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{1,85}\text{O}_{7,7} \cdot 5, 1\text{H}_2\text{O}$ como fase principal para as duas amostras.

+ Valor da mediana com base na distribuição de massa.

Caracterização realizada no CCDM, São Carlos.

O apêndice C mostra a classificação granulométrica dos pellets de zeólita 4A utilizados

3.3 - Equipamentos utilizados

3.3.1 - Coluna de leito fixo

A figura 3.1 mostra o equipamento da coluna de adsorção em leito fixo. Ela é composta por um tanque de armazenamento cilíndrico com 10 cm de diâmetro e 25 cm de altura. A saída do fluido (contendo a mistura) é pelo fundo do tanque. Em seguida vem a bomba e uma válvula solenóide para controlar a vazão com refluxo para o tanque. A coluna de leito fixo com 3 cm de diâmetro e 16 cm de altura tem peneiras em aço inox para suportar o leito de zeólitas. Sensores de temperatura na entrada e saída da coluna estão conectados para verificar se o sistema é isotérmico. Na saída da coluna existe um “tomador de amostra” para retirada das alíquotas para medir a concentração do fluido posteriormente. A solução de entrada está acoplada a um banho termostatizado para proporcionar a temperatura de operação desejada.

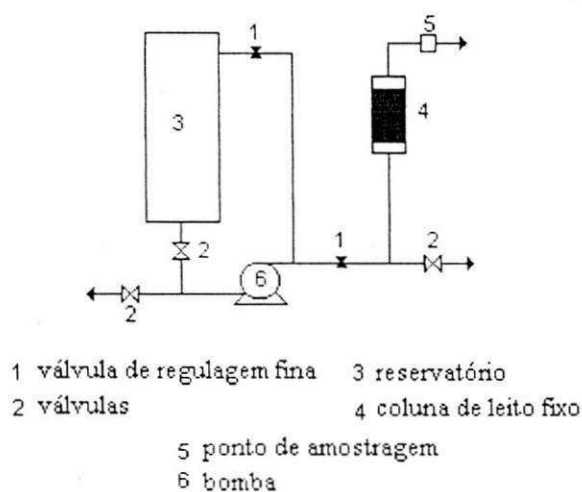


Figura 3.1 - Esquema do sistema experimental.

3.3.2 - Refratômetro

Utilizou-se um refratômetro digital, da marca ACATEC para medir a concentração de metanol na mistura, após a retirada da alíquota do equipamento. O refratômetro tem uma precisão de leitura na ordem de $\pm 0,0001$.

3.3.3 - Balança digital METTLER PC - 440

Utilizou-se para preparar as soluções de metanol-tolueno. Apresenta precisão de $\pm 0,001$ g.

3.3.4 - Estufa

Utilizou-se para secagem prévia das zeólitas no período compreendido entre o ensaio e o tratamento térmico em mufla.

3.3.5 - Mufla

Usou-se para o tratamento térmico das zeólitas.

3.3.6 - Termostato

Utilizou-se para proporcionar a temperatura de operação desejada.

3.3.7 - Seringa

Utilizou-se para retirar alíquotas do efluente da coluna para a análise no refratômetro.

3.4 - Metodologia

3.4.1 - Tratamento térmico das peneiras moleculares

Antes de sua utilização ou reutilização em qualquer trabalho experimental, o adsorvente foi tratado termicamente para a remoção de material adsorvido.

As condições de temperatura devem atender a dois requisitos: ser alta suficiente para remoção de todo o material fluido adsorvido e suficientemente baixa para não afetar a estrutura e características próprias do adsorvente (FREIRE & GUBULIN, 1990).

As zeólitas foram tratadas termicamente, seguindo recomendação de Vasconcelos (1990) - recomendação também usada por Alsina et al. (1992, 1993), antes de serem utilizadas nos experimentos para a remoção do metanol adsorvido. As peneiras moleculares foram expostas a temperaturas de 100°C a 400°C, em uma mufla, sendo acrescentado 100°C a cada hora.

3.4.2 - Curvas de calibração (Concentração)

O refratômetro digital, citado anteriormente, foi utilizado ligado a um banho termostaticado. Soluções de metanol-tolueno com concentrações variáveis, em peso de metanol, foram obtidas e os dados experimentais ajustados para fornecer a curva de calibração representada por uma reta. O procedimento foi realizado na temperatura de 20°C para se obter uma interpretação bem mais precisa dos dados experimentais posteriores. O gráfico de calibração, como também a equação de reta ajustada para esses valores, está representado no apêndice F. O ajuste apresentou um coeficiente de correlação de 0,997 e desvio padrão de 0,69. Com os resultados obtidos é possível determinar a concentração de metanol na solução com precisão de 2 %.

3.4.3 - Vazão

A vazão de trabalho foi escolhida tendo como base os resultados de trabalhos anteriores, que verificaram, nos estudos em sistemas semelhantes, que com a vazão de 9ml/s, correspondendo a uma velocidade de 0,51cm/s numa célula de 4,76 cm de diâmetro, o efeito da resistência no filme externo é eliminado. Na coluna de adsorção do presente trabalho, de 3 cm de diâmetro, essa velocidade corresponde a uma vazão de 3,57 cm³/s. Neste trabalho foram realizados alguns experimentos com outras velocidades para análise dos efeitos deste parâmetros sobre a curva de ruptura.

3.4.4 - Obtenção das curvas

O sistema de leito fixo foi empregado para o estudo da dinâmica de adsorção do metanol em zeólita 4A. A zeólita inicialmente ficava livre de adsorvato. Foram escolhidas concentrações iniciais distintas com uma vazão específica. Também foi escolhida uma concentração inicial e se variou a vazão. Observou-se, então, o comportamento das curvas de “breakthrough”. Na saída da coluna, foram retiradas alíquotas do efluente a intervalos regulares de tempo, com seringas. Observando a variação da concentração com o tempo é possível esboçar o mecanismo de cinética principal neste processo de adsorção. Para obtenção de dados confiáveis, na curva de ruptura (breakthrough), foram realizados, quando possível, sob as mesmas condições, dois experimentos verificando a sua reprodutibilidade.

3.4.5 - Corridas experimentais

A tabela a seguir mostra as condições em que foram realizadas as corridas experimentais para a dinâmica do sistema metanol-tolueno em peneiras moleculares em leito fixo. A tabela relaciona vazões, concentrações iniciais e temperaturas utilizadas nos experimentos para uma melhor visualização das condições experimentais.

Tabela 3.2: Condições em que foram realizadas as corridas.

Corrida Nº	Vazão (ml/s)	conc. Inicial (%)	temp. ambiente (°C)	temp. banho (°C)
1	1,12	10	23	20,0
2	3,67	20	26,5	22,4
3	4,42	16	26	20,6
4	0,32	14	25,5	20,2
5	2,17	16	24	20,2
6	0,91	16	26	20,4
7	0,39	17	25	20,3
8	1,44	18	22	20,2
9	2,57	10	24	20,2
10	0,78	20	26	20,4

Para a coleta de dados cinéticos, tomava-se a zeólita previamente tratada, como citado em seção anterior, uma vez que a zeólita apresenta alto grau de higroscopicidade. Logo após o tratamento seguia-se a corrida experimental; as zeólitas eram colocadas no leito e este completamente preenchido com tolueno puro. Para a medição da concentração do efluente utilizou-se um refratômetro digital que também era utilizado para confirmar a concentração inicial da solução, minimizando-se a interferência dos desvios experimentais dessa variável.

Para a verificação do efeito da vazão, foram analisadas as corridas da tabela (3.3), comparando-se respectivamente os pares de corridas: 1 e 9, 3 e 6 e 2 e 10.

Tabela 3.3: Corridas comparadas para verificar efeito da vazão.

Concentração	Vazão (ml/s)	Nº da corrida
10 %	1,12	1
	2,57	9
16 %	4,42	3
	0,912	6
20 %	3,67	2
	0,778	10

Na análise do efeito da concentração, foram comparadas corridas com valores próximos de vazão, como se mostra na tabela 3.4.

Tabela 3.4: Corridas comparadas para verificar o efeito da concentração inicial.

Vazão (ml/s)	Concentração (%)	Nº da corrida
0,32 - 0,39	14	4
	17	7
1,12 - 1,44	10	1
	16	8
2,17 - 2,57	16	5
	10	9

3.5 - Modelagem dos dados experimentais

Para a análise da dinâmica da coluna foram considerados as seguintes hipóteses:

- sistema isotérmico;
- solução diluída;
- a concentração do soluto é uniforme, dentro de cada pellet e na secção transversal da coluna;
- os peletes cilíndricos modelados como esferas, com diâmetro equivalente à esfera de igual relação área/volume;
- dispersão axial desprezível;
- acúmulo de adsorvato nos poros desprezível.
- A velocidade do fluido é constante através do leito.

3.5.1 - Modelos utilizados

Estudos anteriores de Alsina et al (1992), mostraram que as isotermas para este sistema seguem o modelo de Langmuir. Na figura 3.2 se mostra a isoterma de adsorção de metanol com tolueno como solvente em zeólitas 4A, obtida por esses autores a 30°C. Na figura se observam as constantes de langmuir determinadas pelos autores. Nota-se também que a isoterma é bastante retangular, podendo ser considerada como aproximadamente irreversível.

O modelo matemático utilizado para análise da dinâmica de adsorção em leito fixo é o modelo de Thomas. Como já dito na seção 2.5.5, este modelo supõe que a relação de equilíbrio é a equação de Langmuir.

O modelo de Bohart & Adams (1920), também foi usado para testar os dados num sistema irreversível, já que em nosso caso, o equilíbrio aproxima-se bastante de isoterma retangular. As equações usadas estão na tabela 2.6.

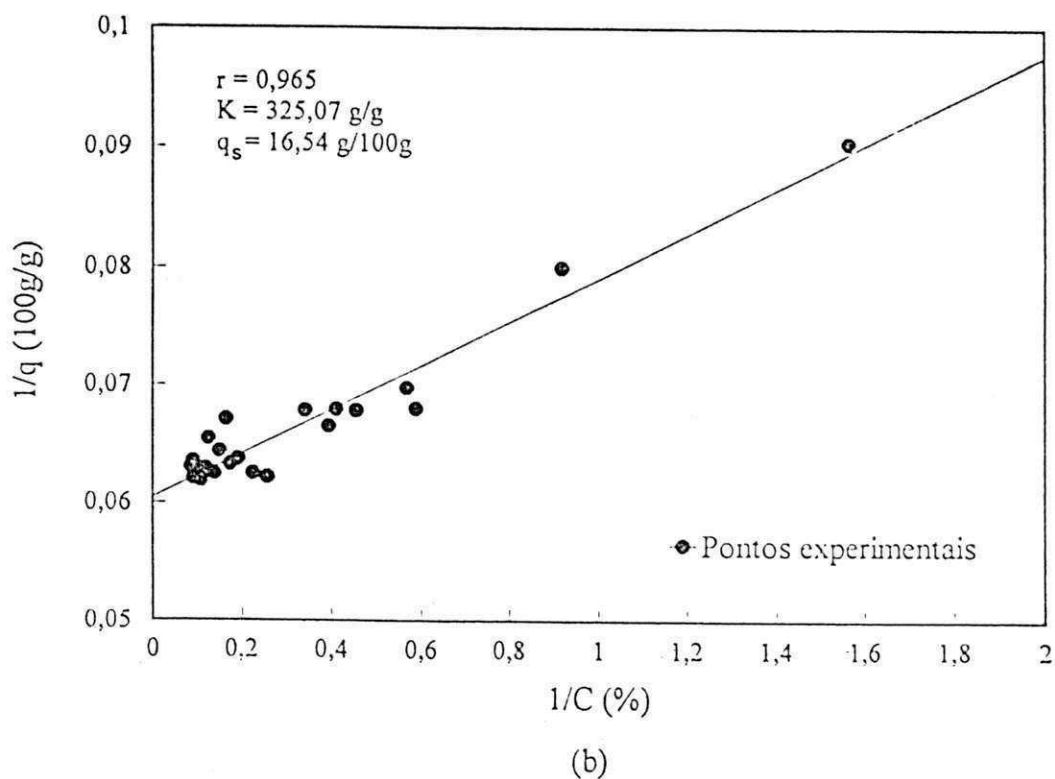
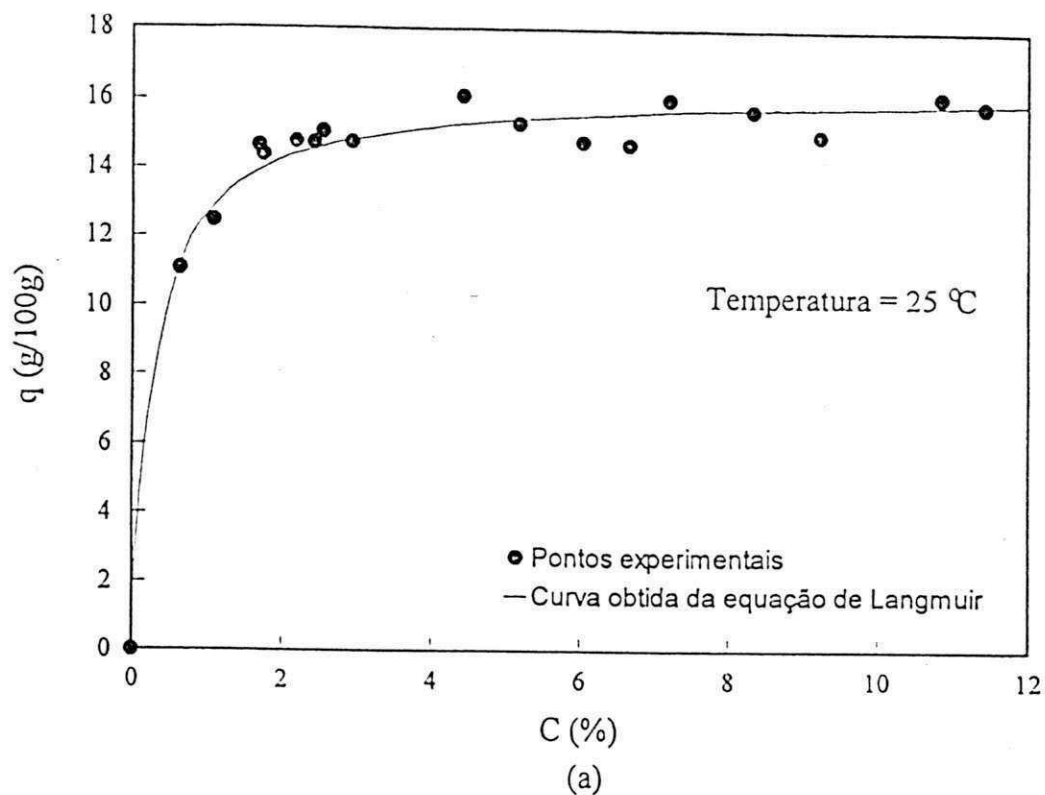


Figura 3.2: (a) isoterma de equilíbrio de adsorção de metanol em zeólitas 4A utilizando o tolueno como inerte. (b) ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir

Fonte: Mendes, 1996.

3.5.2 - Subrotinas utilizadas

Avaliou-se o parâmetro k das equações , usando rotinas e funções do Fortran 4.0 (tabela 3.5). A modelagem é feita com esses valores, retornando-o às equações originais. Os diagramas de bloco do apêndice A mostram como é feita essa modelagem.

Tabela 3.5: Subrotinas e funções utilizadas na modelagem dos dados experimentais.

Subrotina /função	status	Utilidade
UNLSF	Biblioteca Fortran 4.0	Subrotina que utiliza o método dos mínimos quadrados para avaliação de k
QDNG	Biblioteca Fortran 4.0	Subrotina para resolução numérica de integrais. Usada no Modelo de Thomas para calcular o valor da integral em 2.25.
BSI0	Biblioteca Fortran 4.0	Função de Bessel $I_0(x,y)$ usada na equação 2.25.
ROSBCK	Implementação	Subrotina com a função que possui o parâmetro a ser avaliado. Será usada por UNLSF.
F1	Implementação	Função interna da subrotina ROSBCK.
F2	Implementação	Função interna da subrotina ROSBCK.
FS	Implementação	Função interna da subrotina ROSBCK. Utilizada na modelagem do modelo de Bohart & Adams.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Objetivando verificar o comportamento dinâmico, bem como a validade das hipóteses usadas nos modelos e citadas no capítulo anterior, realizou-se um estudo sobre os efeitos da vazão no comportamento térmico. Também o seu efeito sobre a dispersão é analisado, bem como a influência da concentração inicial do sorvato na entrada da coluna. Os valores dos dados experimentais, além dos valores da modelagem e temperatura, estão tabelados no apêndice B.

4.1 - Efeito da vazão sobre as curvas de ruptura

Nas figuras 4.1, 4.2 e 4.3 temos curvas de corridas experimentais com as mesmas concentrações iniciais. A medida que a vazão aumenta percebemos que a dispersão axial pode ser desprezada. No entanto, é possível verificar que as curvas de vazões diferentes se aproximam na medida em que a concentração inicial assume valores mais altos, até que na concentração máxima, 20 %, as curvas correspondentes a diferentes vazões, são praticamente coincidentes.

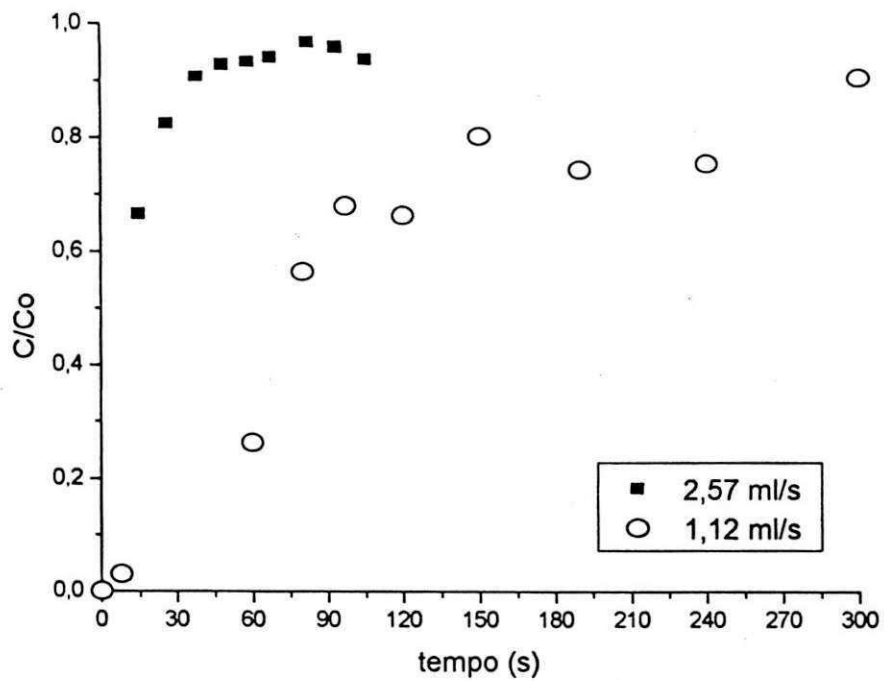


Figura 4.1: Corridas 1 e 9, com concentrações iniciais de 10%

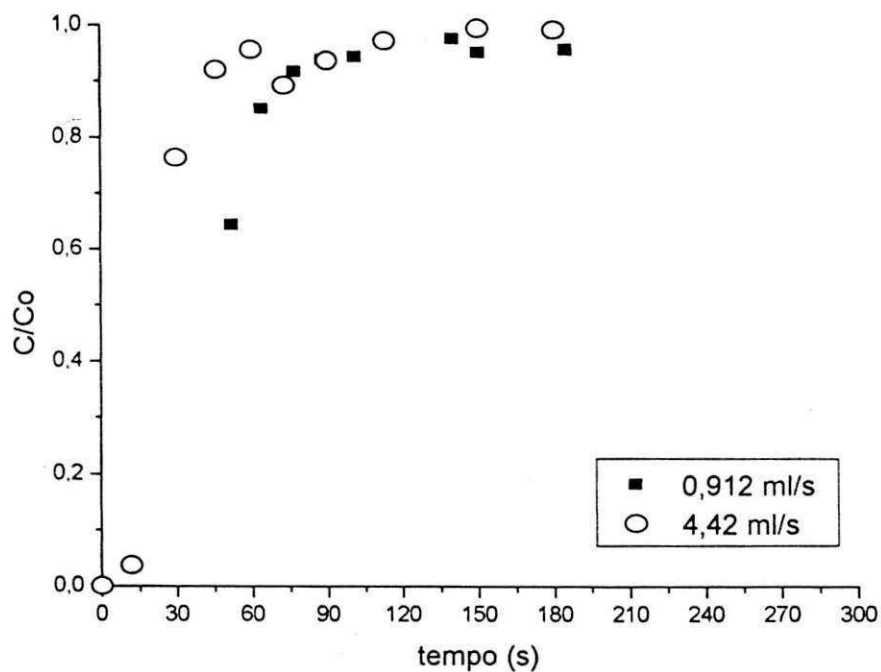


Figura 4.2: Corridas 3 e 6, com concentrações iniciais de 16%

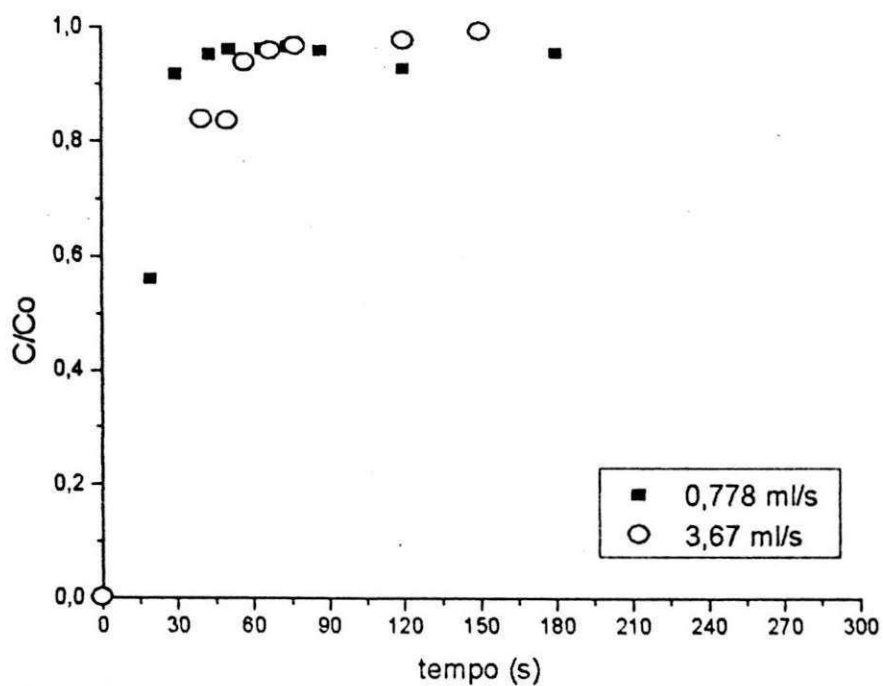


Figura 4.3: Corridas 2 e 10, com concentrações iniciais de 20%

4.2 - Efeito da concentração inicial sobre as curvas de ruptura

Observando as figuras 4.4, 4.5 e 4.6, nas quais temos corridas com valores de vazões aproximadamente iguais, vemos o efeito da concentração inicial no leito fixo. Observa-se que, para baixas vazões, quanto maior a concentração de entrada na solução a adsorção ficou mais rápida. Na medida que a vazão aumenta o efeito da concentração inicial sobre as curvas de ruptura torna-se menos importante, como pode-se observar na figura 4.6, para a vazão de 2 ml/s.

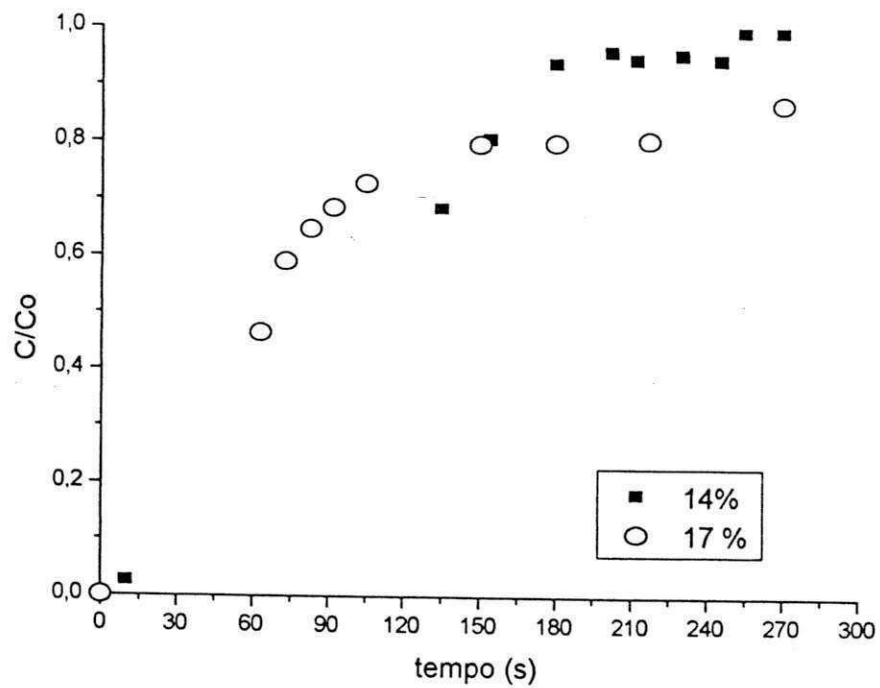


Figura 4.4: Corridas 4 e 7, com vazões de 0,3 ml/s

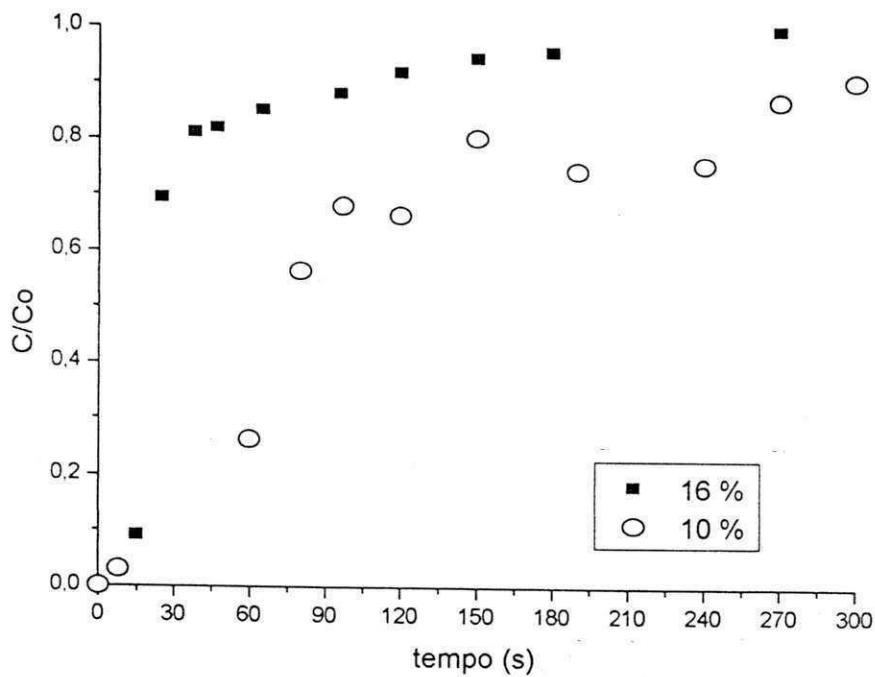


Figura 4.5: Corridas 1 e 8, com vazões de 1,0 ml/s

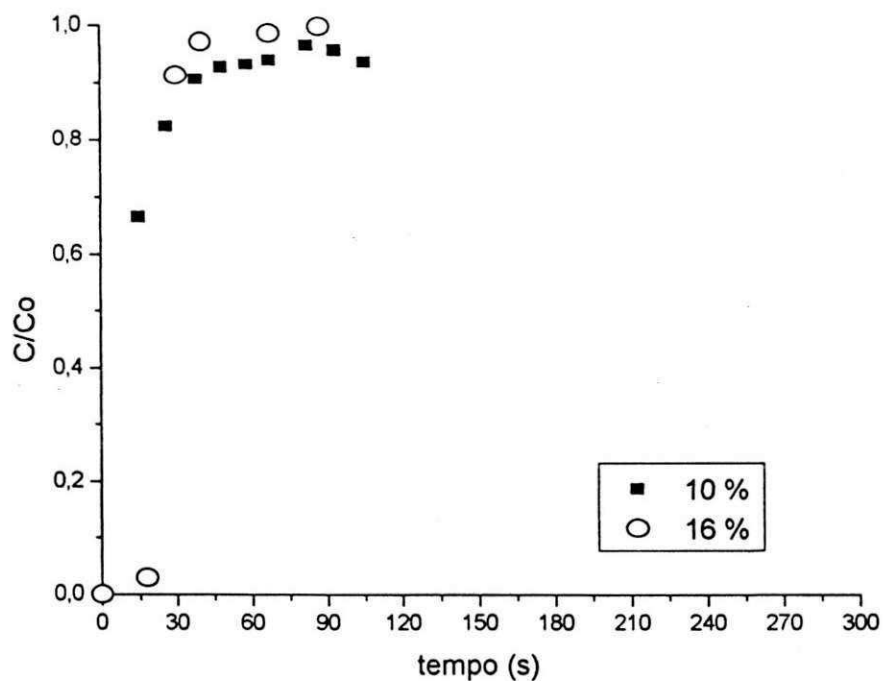


Figura 4.6: Corridas 5 e 9, com vazões de 2,0 ml/s

4.3 - Efeitos térmicos

Nas figuras 4.7, 4.8, 4.9 e 4.10 observamos o efeito térmico, medido pelos termopares. A curva de temperatura foi plotada junto às respectivas curvas de ruptura. Nas figuras 4.7 e 4.8 vemos que o efluente quase não alterou sua temperatura. Já nas figuras 4.9 e 4.10 o efluente sofreu o efeito exotérmico da adsorção, devido a que suas vazões de trabalho foram bem menores. Este fato pode ser explicado porque quanto maior a vazão, aumenta a transferência de calor, favorecendo a eliminação do calor gerado e mantendo melhor as condições isotérmicas.

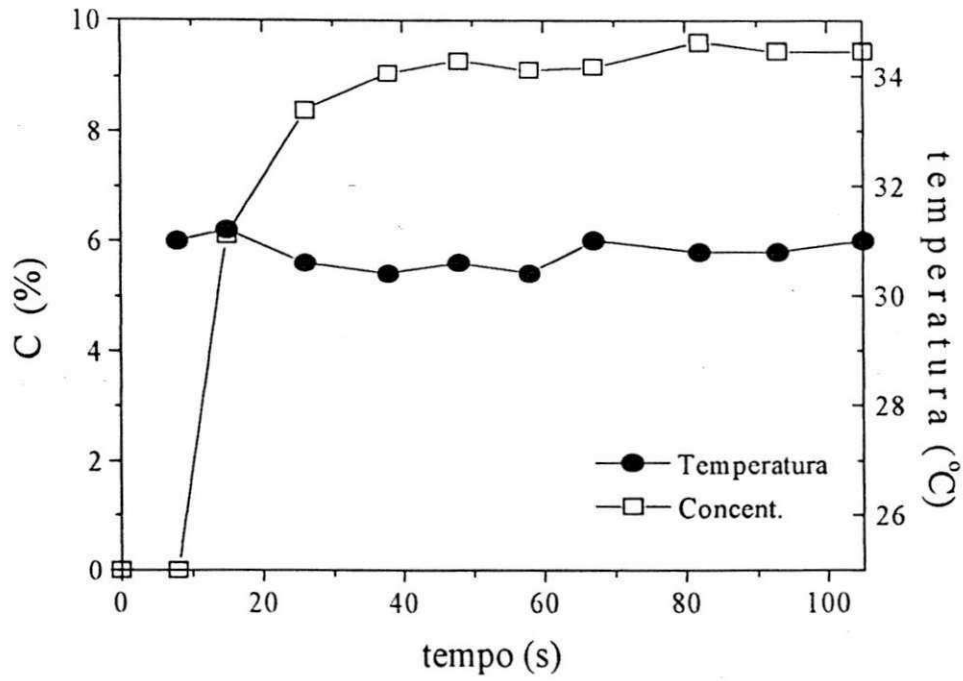


Figura 4.7: Efeitos térmicos: $C_o = 9,91\%$ e vazão = $2,6\text{ml/s}$

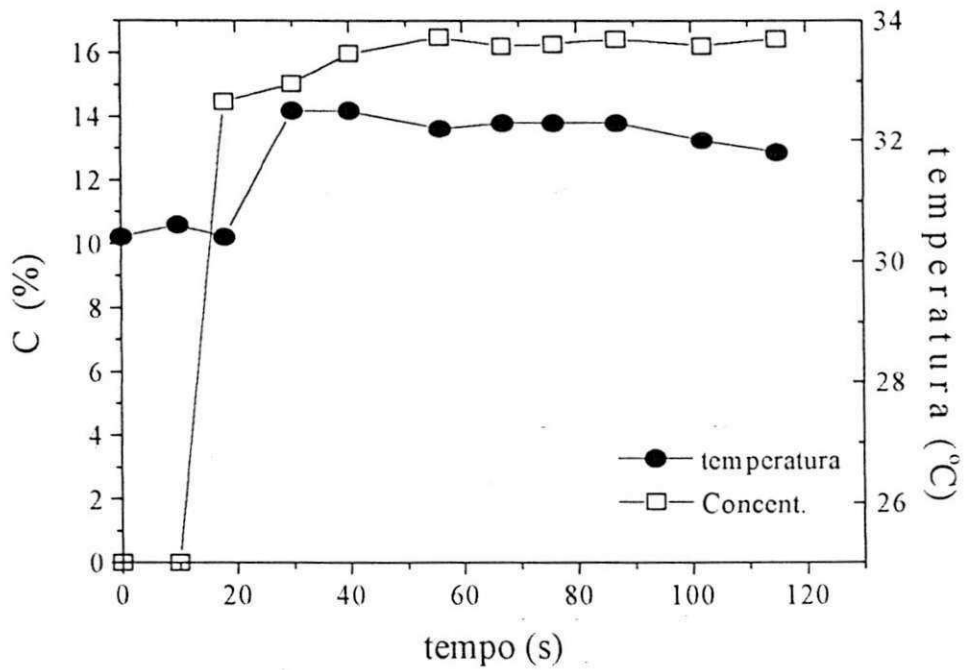


Figura 4.8: Efeitos térmicos: $C_o = 16,43\%$ e vazão = $2,2\text{ml/s}$

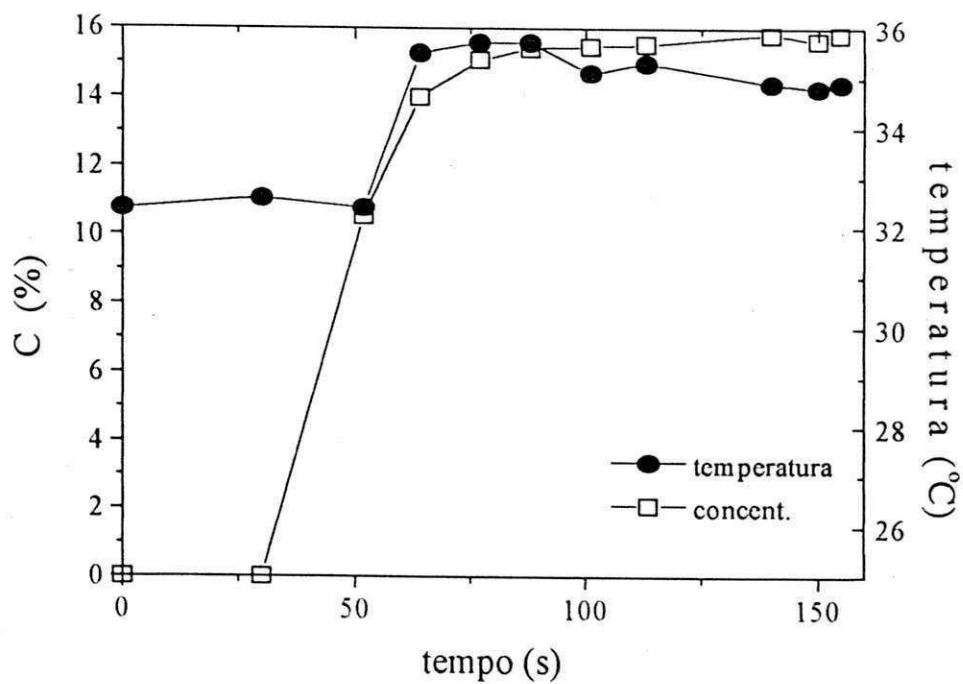


Figura 4.9: Efeitos térmicos: $Co = 16,43\%$ e vazão = $1,0\text{ml/s}$

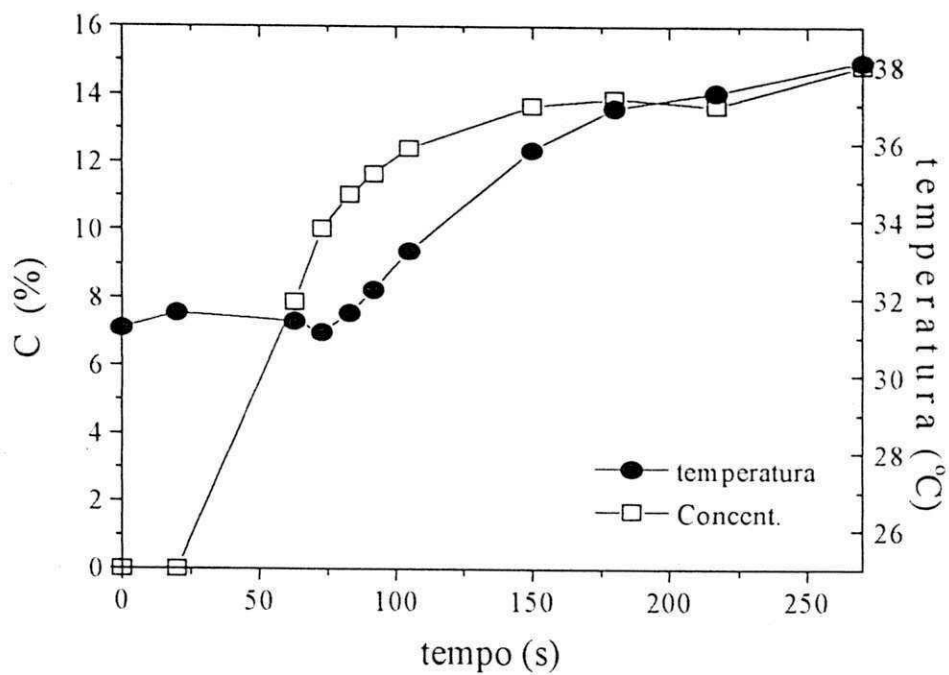


Figura 4.10: Efeitos térmicos: $Co = 17,05\%$ e vazão = $0,4\text{ml/s}$

4.4 - Modelagem dos dados experimentais

A tabela 4.1 mostra os valores de k para algumas corridas experimentais, calculados usando os modelos de Thomas (eq. 2.21 a 2.24) e Bohart & Adams (eq. 2.26), conforme procedimento descrito no capítulo anterior.

Os valores dos parâmetros necessários se encontram no apêndice D.

Tabela 4.1: Valores da modelagem dos dados experimentais

CORRIDA	Co (%)	Vazão(ml/s)	β	$k^1(s^{-1})$	$k^2(s^{-1})$
6	16,43	0,91	0,0184	0,005	0,083
1	9,79	1,12	0,0305	0,067	0,159
8	15,93	1,44	0,0189	0,017	0,154
5	16,55	2,17	0,0182	0,004	0,272
9	10,07	2,57	0,0296	0,019	0,254
2	20,21	3,67	0,0150	0,039	0,889
3	16,38	4,42	0,0184	0,863	1,036

k^1 : Modelo de Thomas

k^2 : Modelo de Adams & Bohart

Os valores de k , calculados por analogias, estão no apêndice E. Estes valores diferem bastante dos calculados na modelagem. Este fato pode estar ocorrendo devido às análises simplificatórias usadas na modelagem, principalmente com relação à dispersão axial, que foi desprezada, efeitos térmicos e fator de forma das partículas.

O apêndice E mostra também os valores de cada termo do segundo membro da equação 2.15. Estes valores mostram que a etapa controladora do sistema é a resistência do filme externo.

Os gráficos 4.11, 4.12 e 4.13, mostram graficamente a modelagem segundo o modelo Bohart & Adams, enquanto que os gráficos 4.14, 4.15, 4.16, 4.16 e 4.18 mostram a modelagem usando o modelo de Thomas. No primeiro modelo, o ajuste é melhor a altas vazões, enquanto que o outro ajusta bem em todos os valores de vazão.

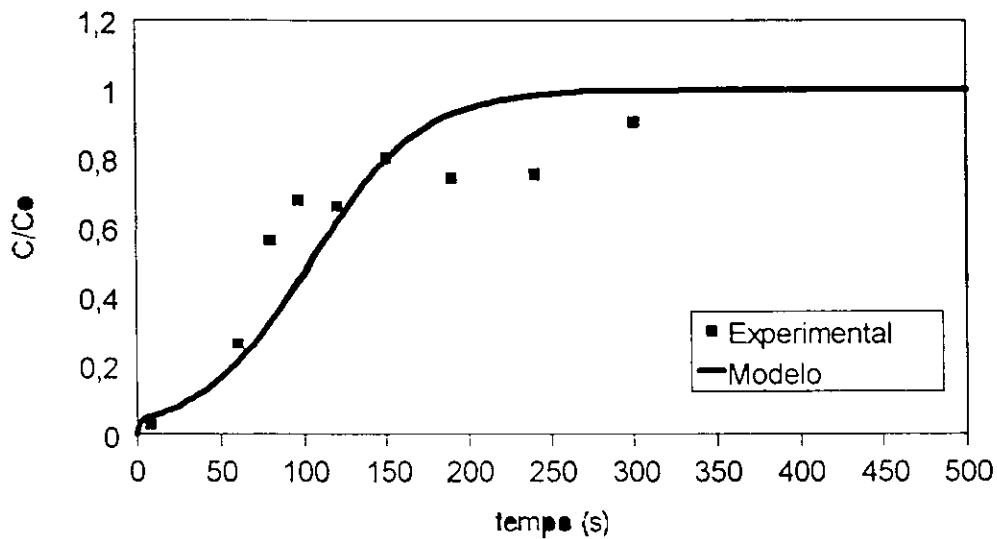


Figura 4.11: Modelagem dos dados experimentais - modelo de Bohart & Adams (Concentração inicial 9,79% & vazão 1,12 ml/s)

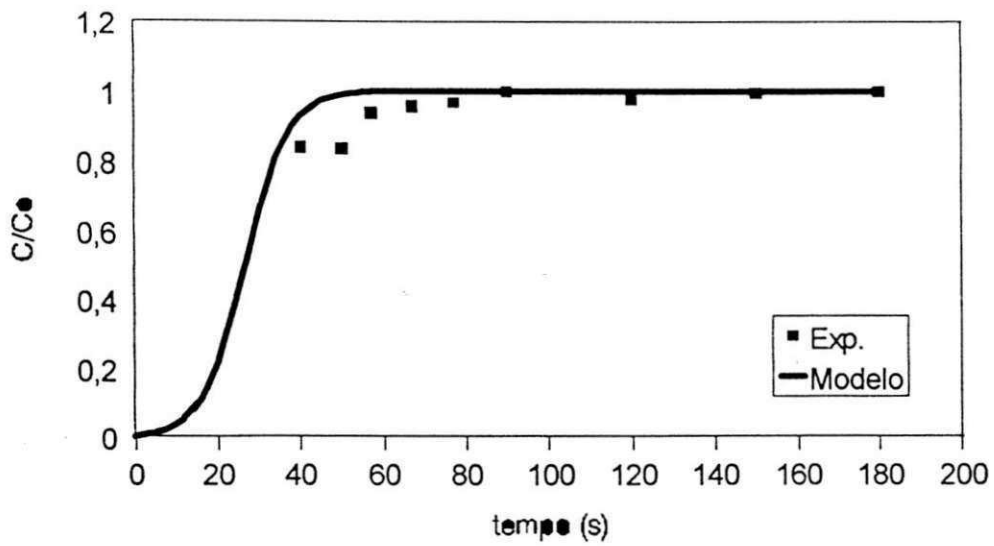


Figura 4.12: Modelagem dos dados experimentais - modelo de Bohart & Adams (Concentração inicial 20,21% & vazão 3,67 ml/s)

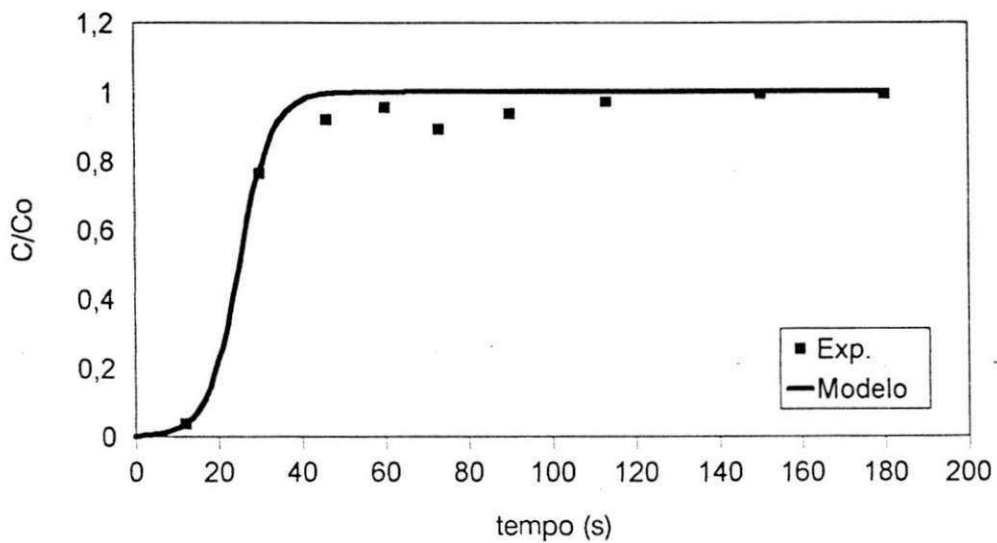


Figura 4.13: Modelagem dos dados experimentais - modelo de Bohart & Adams (Concentração inicial 16,38% & vazão 4,42 ml/s)

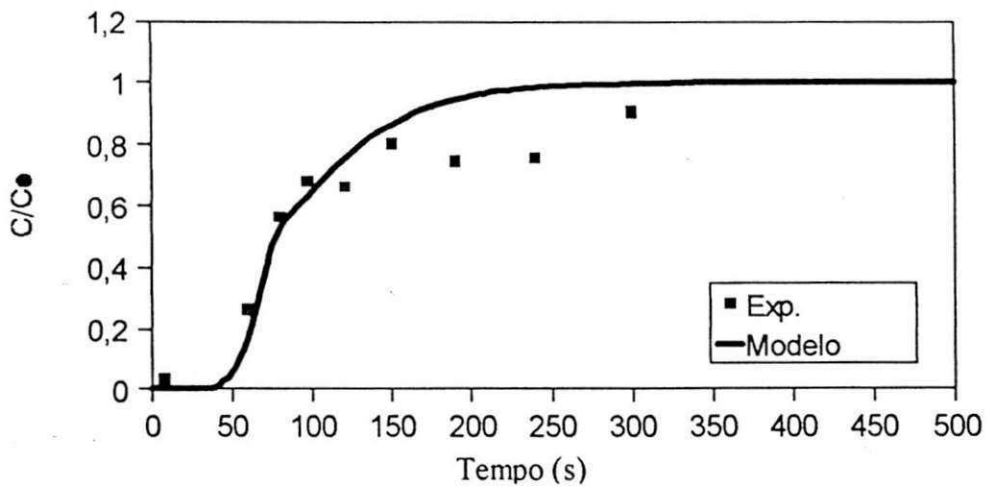


Figura 4.14: Modelagem dos dados experimentais - modelo de Thomas (Concentração inicial 9,79% & vazão 1,12 ml/s)

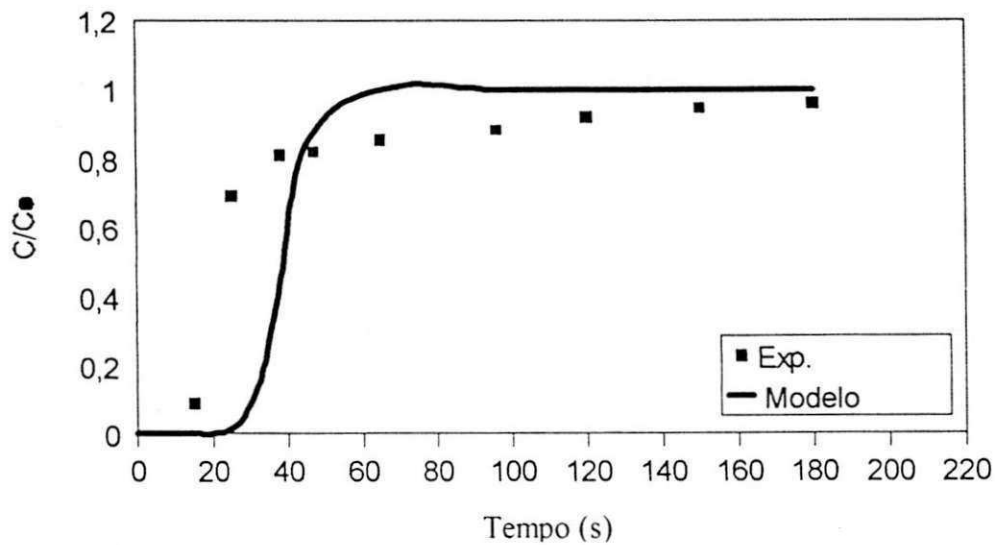


Figura 4.15: Modelagem dos dados experimentais - modelo de Thomas (Concentração inicial 15,93% & vazão 1,44 ml/s)

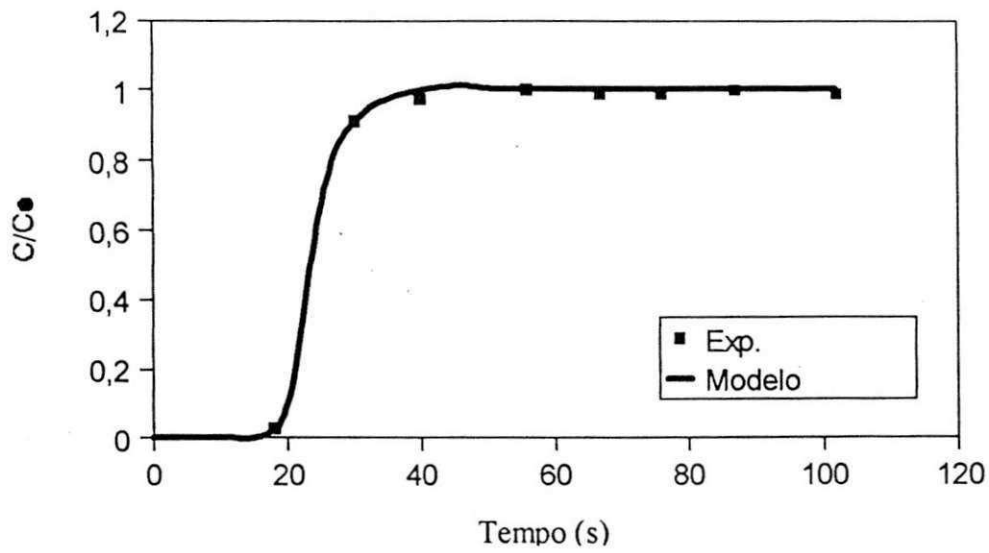


Figura 4.16: Modelagem dos dados experimentais - modelo de Thomas (Concentração inicial 16,55% & vazão 2,17 ml/s)

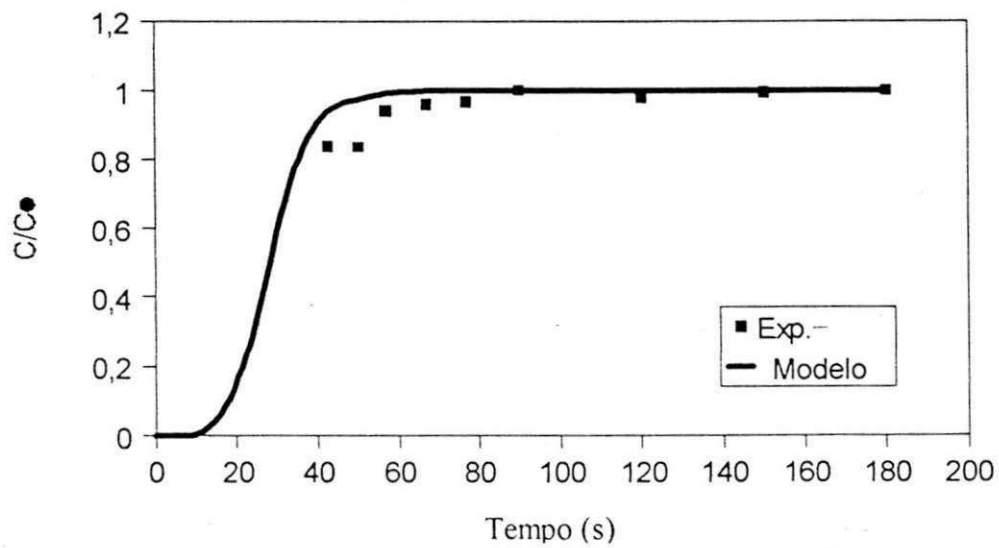


Figura 4.17: Modelagem dos dados experimentais - modelo de Thomas (Concentração inicial 20,21% & vazão 3,67 ml/s)

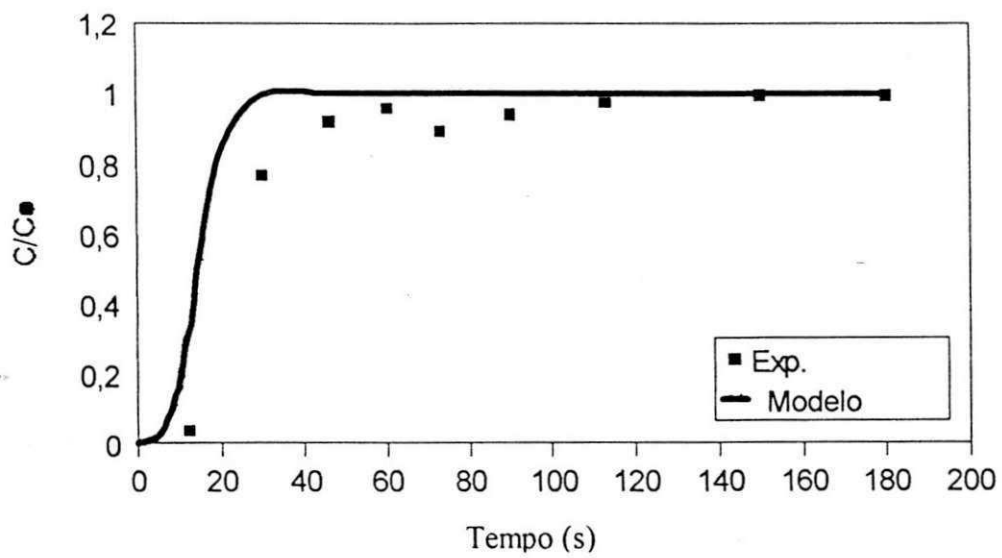


Figura 4.18: Modelagem dos dados experimentais - modelo de Thomas (Concentração inicial 16,38% & vazão 4,42 ml/s)

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

Em relação aos estudos feitos, analisando os dados obtidos, concluímos:

1. A capacidade das zeólitas 4A adsorverem metanol das soluções de metanol-tolueno, em fase líquida, cresce com o aumento da concentração;
2. Com uma maior vazão, menor é a dispersão longitudinal, chegando ao ponto de poder desprezá-la sem erros consideráveis;
3. Com uma maior vazão, a partir de 2 ml/s, o efluente não sofre o efeito exotérmico da adsorção da zeólita 4A, podendo ser considerado o sistema como isotérmico;
4. A modelagem revelou que o modelo de Thomas aplica-se bem aos dados experimentais. O modelo de isoterma irreversível é tanto melhor quanto maior for a vazão.

CAPÍTULO VI

PERSPECTIVAS

Com o objetivo de dar continuidade ao trabalho, sugerimos as seguintes etapas:

- Otimização das medições efetuadas nas corridas e um melhor controle sobre as condições operacionais.
- Estudo da dinâmica de uma coluna de leito - fixo para o sistema metanol-tolueno, em outras faixas de concentração inicial, temperatura, vazão, com ênfase nas condições próximas da utilizada na indústria de recuperação do metanol.
- Utilização de controladores de vazão mais sensíveis para avaliar a influência dos parâmetros dinâmicos do escoamento com maior precisão.
- Utilizar novos, e mais completos, modelos, para conclusões mais precisas a respeito da modelagem dos dados experimentais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALSINA, O. L. S.; SILVA, F. L. H.; MENDES, C. I. (1993), **Estudo da Cinética de Adsorção de Metanol-Tolueno em Zeólitas 4A pelo Método do Banho Finito**, XXI Encontro sobre Escoamento em Meios Porosos.

ALSINA, O. L. S.; SILVA, F. L. H.; SANTOS, E. S. (1992), **Estudo do Equilíbrio da Adsorção de Metanol-Tolueno em Zeólitas 4A**, XX Encontro sobre Escoamento em Meios Porosos.

BENNETT C. O., MYERS, J. E., **Fenômenos de transporte - quantidade de movimento calor e massa**, Ed. McGraw - Hill, São Paulo - SP, 1978.

BOHART, G., ADAMS, E., J. Am.Chem. Soc. 42, 523 (1920).

BUTT, J. B. **Reaction Kinetics and Reactor Design**, Prentice Hall: Englewood, NJ, 1980.

CARDOSO, Dilson. **Introdução à Catálise Heterogênea**, 1ª edição, gráfica da UFSCar; 1987.

COULSON, F. M.; RICHARDSON, F. F. **Tecnologia Química**, 2ª edição, vol. III, Fundação Calouste Gulbenkian; 1985.

DAVIS, M. E. **Zeolites and molecular sieves: no just ordinary catalysts**, Industrial Engineering Chemical Research, 1991.

FREIRE, J. T.; GUBULIN, J. E. **Tópicos Especiais em Sistemas Particulados**, UFSCar; 1990

FOUST, A. S.; WENZEL, L.A.; CHUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B.; **Princípios das Operações Unitárias**, 2ª edição; 1982.

HAMPSON, J. A., **Molecular sieve project: So what exactly are zeolites?**, site: www.drjohn.demon.co.uk/zeolite.html, 1995

HAMPSON, J. A., **Molecular sieve project: adsorption equilibria in zeolite molecular sieves**, site: www.drjohn.demon.co.uk, 1996

JOSHI, S. and FAIR, J. R. **Adsorptive Drying of Toluene**, Ind. Eng. Chem. Res. V 27, nº 11 pp 2078 - 2085, 1988.

LAILER, K. J. **Chemical Kinetics**, 2ª edição, TATA McGraw-Hill Publishing Company LTD: 1978..

MENDES, C. I. **Adsorção de metanol em zeólita 4A em célula diferencial**, Tese de mestrado - DEQ/UFPB, Campina Grande - PB, 1996.

MONTEIRO, J. L. F. **Introdução a peneiras moleculares**, 2º Curso iberoamericano sobre peneiras moleculares, São Carlos-SP, 1995.

PERRY, Chilton; **Manual de Engenharia Química**, 5ª edição; 1980.

RUTHVEN, D. M. **Zeolite as selective adsorbents**, Chemical Engineering progress, February, 1988.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process**, New York, John Wiley & Sons, 1984.

RUTHVEN, D. M., YUCEL, H. **Diffusion in 4A zeolite**, Journal of Chemical Society, Faraday Transfer, volume 76, 1980.

SHERWOOD, T. K., PIGFORD, R. L., WILKE, C. R., **Mass transfer**, McGraw - Hill Kogakusha, LTDA, 1975

THOMAS, H. C., J. Am.Chem. Soc. 66, 1664 (1944); Ann. N. Y. Acad. Sci., 49, 161 (1948).

VASCONCELOS, L. G.; **Projeto de adsorção Metanol-Tolueno**, Relatório Interno LTCMPP/DEQ/UFPb; 1990

APÊNDICE A - Fluxogramas da modelagem

FLUXOGRAMA DA MODELAGEM DOS DADOS EXPERIMENTAIS

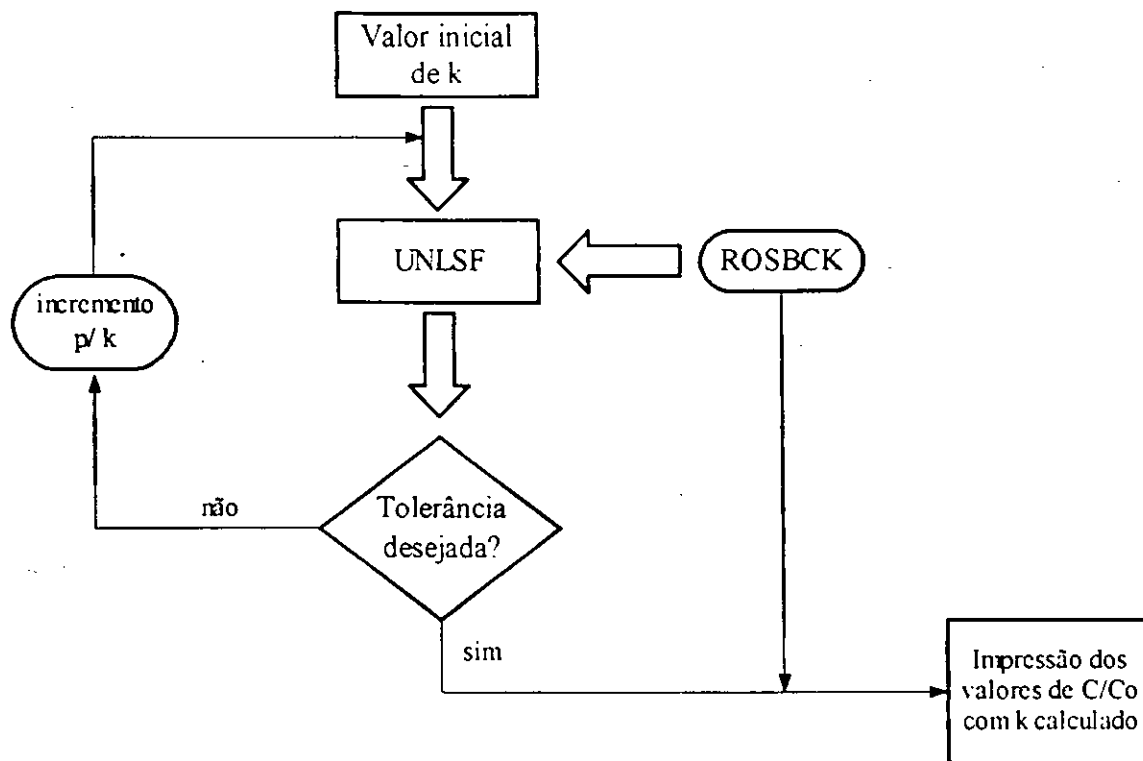


Figura A1: Fluxograma para o modelo de Thomas e Bohart & Adams

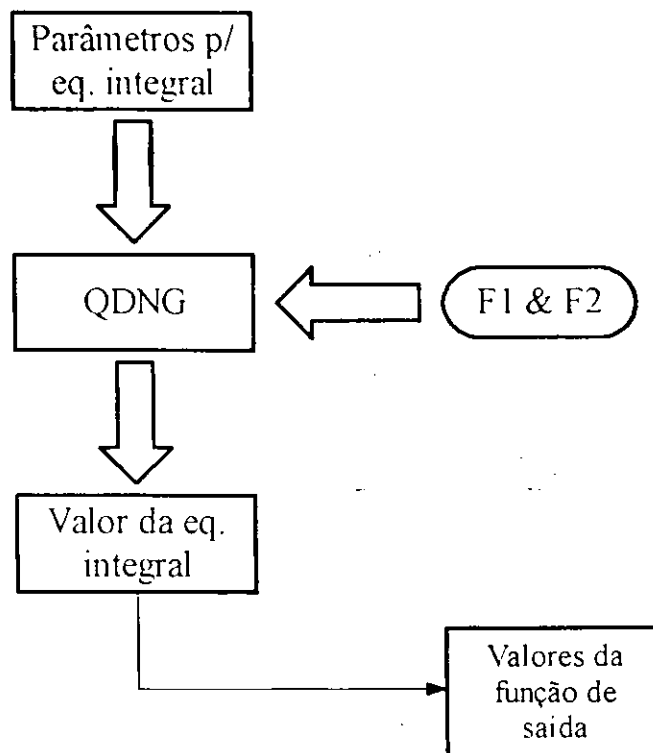


Figura A2: Subrotina ROSBCK para o modelo de Thomas

O incremento para k , é feito internamente pela subrotina UNLSF.

A subrotina ROSBCK retorna valores da função:

$$F = \frac{c}{c_0} - \left[\frac{J1}{J1 + [1 + J2] \exp[(\beta - 1)(\tau - \xi)]} \right]$$

Quando o valor final de k é achado, a subrotina ROSBCK calcula como valores da função de saída:

$$\frac{c}{c_0} = \left[\frac{J1}{J1 + [1 + J2] \exp[(\beta - 1)(\tau - \xi)]} \right] \quad (2.23)$$

Nessa mesma subrotina, para o modelo de Thomas:

$$F1 = 1 - J1 = 1 - J(\beta\xi, \tau)$$

$$F2 = 1 - J2 = 1 - J(\xi, \beta\tau),$$

São as chamadas equações integrais.

Os parâmetros para estas equações são: tempo (em segundos), β (2.25), ξ (2.22) e τ (2.21).

A função BSI0 está incluída em $F1$ e $F2$, para o cálculo de I_0 (eq. 2.24).

Para o modelo de Bohart & Adams, não é necessário a utilização da subrotina QNDG. O fluxograma fica então, simplesmente:

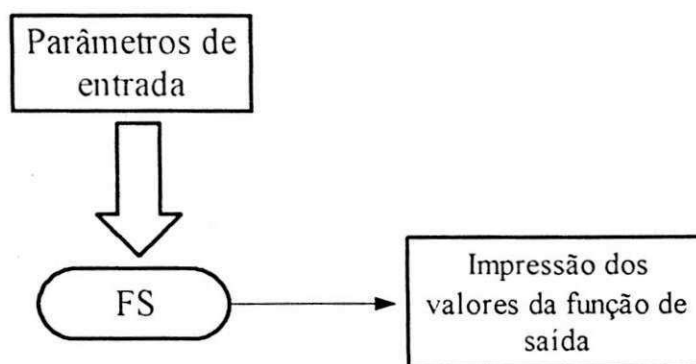


Figura A3: Subrotina ROSBCK para o modelo de Bohart & Adams.

Aqui,

$$FS = \frac{c}{c_0} - \left[\frac{e^r}{e^r + e^s - 1} \right],$$

e, para saída final dos valores da função de saída:

$$\frac{c}{c_0} = \left[\frac{e^r}{e^r + e^s - 1} \right] \quad (2.26)$$

APÊNDICE B - Tabelas com dados experimentais

Corrida Experimental N° 1

T. amb.:	23,0 °C	Temperatura:	20,4 °C
Massa de zeolitas:	73,09 g	T. méd. banho:	20,0 °C
IRsolução:	1,4789	Vazão:	1,12 ml/s
Concentração:	9,7895 %		

Tabela b1: Dados experimentais e modelados

N°	tempo (s)	C (%)	C/Co	C/Co ¹	C/Co ²
1	8	0,2980	0,0304	0,08545	0,08710
2	60	2,5714	0,2627	0,68388	0,16154
3	80	5,5268	0,5646	0,87125	0,20156
4	97	6,6636	0,6807	0,94673	0,24107
5	120	6,4931	0,6633	0,98497	0,30238
6	150	7,8571	0,8026	0,99722	0,39399
7	190	7,2887	0,7445	0,99971	0,52746
8	240	7,4024	0,7562	0,99998	0,68690
9	300	8,8801	0,9071	1,0000	0,93152

¹ Modelo de Thomas

² Modelo de Adams & Bohart

Corrida Experimental N° 2

T. amb.:	26,5 °C	Temperatura:	23,2 °C
Massa de zeolitas:	72,04 g	T. méd. banho:	20,0 °C
IRsolução:	1,4616	Vazão:	3,67 ml/s
Concentração	20,21 %		

Tabela b2: Dados experimentais e modelados

N°	tempo (s)	C (%)	C/Co	C/Co ¹	C/Co ²
1	40	16,95	0,8387	0,89955	0,78115
2	50	16,9	0,8362	0,90564	0,94454
3	57	18,96	0,9381	0,90970	0,98071
4	67	19,38	0,9589	0,91523	0,99589
5	77	19,55	0,9673	0,92046	0,99914
6	90	20,21	1,0000	0,92680	0,99989
7	120	19,78	0,9787	0,93971	0,99999
8	150	20,11	0,9951	0,95046	1,00000
9	180	20,21	1,0000	0,95937	1,00000

Corrida Experimental N° 3

T. amb.:	26 °C	Temperatura:	20,6 °C
Massa de zeolitas:	87,45 g	T. méd. banho:	20,58 °C
IRsolução:	1,4673	Vazão:	4,42 ml/s
Concentração:	16,3824 %		

Tabela b3: Dados experimentais e modelados

N°	tempo (s)	C (%)	C/Co	C/Co ¹	C/Co ²
1	12	0,6106	0,0373	0,10393	0,05623
2	30	12,5176	0,7641	0,52411	0,50270
3	46	15,0752	0,9202	0,88783	0,92604
4	60	15,6720	0,9566	0,97794	0,99125
5	73	14,6205	0,8925	0,99546	0,99886
6	90	15,3594	0,9376	0,99944	0,99992
7	113	15,9277	0,9722	0,99997	1,00000
8	150	16,2972	0,9948	1,00000	1,00000
9	180	16,2687	0,9931	1,00000	1,00000

Corrida Experimental N° 4

T. amb.:	25,5 °C	Temperatura:	20,8 °C
Massa de zeolitas:	71,03 g	T. méd. banho:	20,18 °C
IRsolução:	1,4698	Vazão:	0,323 ml/s
Concentração:	14,9615 %		

Tabela b4: Dados experimentais e modelados

N°	tempo (s)	C (%)	C/Co
1	10	0,3832	0,0256
2	135	10,2442	0,6847
3	154	12,0913	0,8082
4	180	14,0806	0,9411
5	202	14,3932	0,9620
6	212	14,1942	0,9487
7	230	14,3079	0,9563
8	245	14,1942	0,9487
9	255	14,9047	0,9962

Corrida Experimental N° 5

T. amb.: 24 °C Temperatura: 19 °C
Massa de zeolitas: 70,89 g T. méd. banho: 20,21 °C
IRsolução: 1,467 Vazão: 2,174 ml/s
Concentração: 16,5529 %

Tabela b5: Dados experimentais e modelados

N°	tempo (s)	C (%)	C/Co	C/Co ¹	temper. (°C)
1	18	0,4685	0,0283	0,00000	30,4
2	30	15,1320	0,9142	0,97729	32,5
3	40	16,0982	0,9725	0,97744	32,5
4	56	16,5813	1,0017	0,97757	32,2
5	67	16,3540	0,9880	0,97779	32,3
6	76	16,3540	0,9880	0,97793	32,3
7	87	16,5245	0,9983	0,97820	32,0
8	102	16,3256	0,9863	0,97839	31,8

Corrida Experimental N° 6

T. amb.: 26 °C Temperatura: 20,0 °C
Massa de zeolitas: 69,73 g T. méd. banho: 20,37 °C
IRsolução: 1,46 Vazão: 0,912 ml/s
Concentração: 16,43 %

Tabela b6: Dados experimentais e modelados

N°	tempo (s)	C (%)	C/Co	C/Co ¹	temper. (°C)
1	52	10,6420	0,6477	0,93765	32,4
2	64	14,0806	0,8570	0,93815	35,5
3	77	15,1889	0,9245	0,93869	35,7
4	88	15,5299	0,9452	0,93914	35,7
5	101	15,6151	0,9504	0,93967	35,1
6	113	15,5867	0,9487	0,94016	35,3
7	140	16,1551	0,9833	0,94124	34,9
8	150	15,7572	0,9591	0,94164	34,8
9	185	15,8425	0,9642	0,94300	34,9

Corrida Experimental N° 7

T. amb.:	25 °C	Temperatura:	19,8 °C
Massa de zeolitas:	70,3 g	T. méd. banho:	20,27 °C
IRsolução:	1,4659	Vazão:	0,389 ml/s
Concentração	17,1781 %		

Tabela b7: Dados experimentais e modelados

N°	tempo (s)	C (%)	C/Co	temper. (°C)
1	63	7,9708	0,4640	31,4
2	73	10,1305	0,5897	31,1
3	83	11,1251	0,6476	31,6
4	92	11,7787	0,6857	32,2
5	105	12,5176	0,7287	33,2
6	150	13,7111	0,7982	35,8
7	180	13,7680	0,8015	36,9
8	217	13,8816	0,8081	37,3
9	270	14,9615	0,8710	38,1

Corrida Experimental N° 8

T. amb.:	22 °C	Temperatura:	19,8 °C
Massa de zeolitas:	72 g	T. méd. banho:	20,16 °C
IRsolução:	1,4681	Vazão:	1,444 ml/s
Concentração:	15,9277 %		

Tabela b8: Dados experimentais e modelados

N°	tempo (s)	C (%)	C/Co	C/Co ¹
1	15	1,4347	0,0901	0,10000
2	25	11,0399	0,6931	0,86675
3	38	12,9154	0,8109	0,87030
4	47	13,0575	0,8198	0,87272
5	65	13,5691	0,8519	0,87742
6	96	14,0522	0,8822	0,88518
7	120	14,6489	0,9197	0,89088
8	150	15,0468	0,9447	0,89766
9	180	15,2457	0,9572	0,90407

Corrida Experimental N° 9

T. amb.:	24 °C	Temperatura:	20,2 °C
Massa de zeolitas:	71,59 g	T. méd. banho:	20,24 °C
IRsolução:	1,4784	Vazão:	2,571 ml/s
Concentração:	10,0737 %		

Tabela b9: Dados experimentais e modelados

N°	tempo (s)	C (%)	C/Co	C/Co	temper. (°C)
1	15	6,6920	0,6643	0,91601	31,2
2	26	8,3118	0,8251	0,91742	30,6
3	38	9,1359	0,9069	0,91894	30,4
4	48	9,3632	0,9295	0,92018	30,6
5	58	9,3917	0,9323	0,92140	30,4
6	67	9,4769	0,9408	0,92249	31,0
7	82	9,7327	0,9661	0,92427	30,8
8	93	9,6474	0,9577	0,92556	30,8
9	105	9,4485	0,9379	0,92693	31,0

Corrida Experimental N° 10

T. amb.:	26 °C	Temperatura:	20,2°C
Massa de zeolitas:	71,6 g	T. méd. banho:	20,44 °C
IRsolução:	1,4594	Vazão:	0,778 ml/s
Concentração:	20,8724 %		

Tabela b10: Dados experimentais e modelados

N°	tempo (s)	C (%)	C/Co
1	20	11,6651	0,5589
2	30	19,1389	0,9169
3	43	19,8778	0,9523
4	51	20,0483	0,9605
5	64	20,0767	0,9619
6	74	20,1335	0,9646
7	87	20,0199	0,9592
8	120	19,3663	0,9278

APÊNDICE C - Classificação granulométrica

Classificação granulométrica da zeólita 4A

Tabela C.1: Comprimento das zeólitas 4A

zeólita	L (mm)	zeólita	L(mm)	zeólita	L (mm)
1	4,7	21	5	41	4,2
2	7	22	3,3	42	5
3	6,8	23	4	43	4,8
4	4,8	24	2,3	44	5
5	1,8	25	4	45	3
6	2,6	26	3	46	3,2
7	4	27	4,8	47	3,9
8	5	28	3,3	48	4,9
9	3,1	29	6,2	49	3,1
10	4	30	6	50	5,3
11	4	31	4,8	51	4
12	6,8	32	3	52	5,2
13	4,8	33	3	53	3,2
14	5	34	4,8	54	5
15	1,8	35	4,5	55	5
16	4,6	36	3,2	56	3
17	4	37	3	57	4,8
18	3	38	3,3	58	4
19	2,4	39	5,7	59	5,3
20	3,2	40	4,9	60	5

Soma: 83,4

82,1

86,9

comprimento total: 252,4 mm
25,24 cm

diâmetro: 0,17 cm

Massa das zeólitas: 0,6837 g

diâmetro médio: 0,17 cm

comprimento médio: 4,207 mm 0,421 cm

Dp : 0,418 cm

Rp : 0,209 cm

Dp, Rp : diâmetro e comprimento para uma esfera de mesma relação área/volume.

APÊNDICE D - Parâmetros da modelagem

Para o cálculo da modelagem, foi necessário o cálculo de alguns parâmetros:

- Densidade aparente do sólido. Determinada a partir da massa de 60 pellets, considerados cilíndricos:

$$\rho_{\text{sol}} = \frac{\text{massa}}{\text{volume}} = \frac{0,6837}{\pi R^2 \sum L} = 1,1940 \text{ g/cm}^3 \quad (\text{D1})$$

- Cálculo da porosidade do leito

$$\text{Volume da coluna} = \frac{\pi D_{\text{col}}^2}{4} H \quad (\text{D2})$$

Massa de zeólitas na coluna: 73 g

$$(1 - \varepsilon_{\text{leito}}) = \frac{m_{\text{col}}}{V_{\text{col}} \rho_{\text{sol}}} = 0,5406 \quad (\text{D3})$$

$$\varepsilon_{\text{leito}} = 0,459$$

Nomenclatura:

ρ_{sol} : densidade aparente do sólido
 R : raio do pellet
 D_{col} : diâmetro da coluna
 V_{col} : volume da coluna
 m_{col} : massa na de zeólitas na coluna
 $\varepsilon_{\text{leito}}$: porosidade do leito
 L : comprimento do pellet.

Ainda foi usado:

$$q_0 = 16 \text{ g/100g}$$

$$K = 325,07 \text{ g/100g}$$

Valores de Mendes, 1996.

APÊNDICE E - Cálculo de k segundo analogias

Analogias:

Analogia 1*:

$$k_f = 1,09 \frac{M}{\varepsilon} (N_{Re})^{-0,66} (N_{sc})^{-0,66} \quad (E.1)$$

Analogia 2**:

$$k_f = \left(\frac{D_{ab}}{2R_p} \right) (2 + 0,6(N_{Re})^{1/2} (N_{sc})^{1/3}) \quad (E.2)$$

Analogia 3**:

$$k_f = \left(\frac{D_{ab}}{2R_p} \right) \frac{0,357}{\varepsilon} (N_{Re})^{0,64} (N_{sc})^{0,33} \quad (E.3)$$

Analogia 4***:

$$k_f = \left(\frac{D_{ab}}{2R_p} \right) \frac{1,09}{\varepsilon} (N_{Re})^{0,33} (N_{sc})^{0,33} \quad (E.4)$$

Analogia 5***:

$$k_f = \left(\frac{D_{ab}}{2R_p} \right) \frac{0,25}{\varepsilon} (N_{Re})^{0,69} (N_{sc})^{0,33} \quad (E.5)$$

* Joshi & Fair, 1988.

** Sherwood, 1975.

*** Bennett & Myers, 1978.

Cálculo de k

$\rho = 0.87$	g/cm ³	$R_p = 0,209$	cm
$\mu = 0.008$	g/cms	$D_c/r_c^2 = 1,16E-04$	s ⁻¹
$\nu = 0.00920$	cm ² /s	(Mendes,1996)	
$D_{ab} = 3,04E-05$	cm ² /s	$r_c^2 / 15D_cK = 0,142$	
$Dt = 3$	cm		

Corrida

1	v (cm/s) = 0,1584	$N_{Re} = 51,678$
2	v (cm/s) = 0,5194	$N_{Re} = 169,454$
3	v (cm/s) = 0,6256	$N_{Re} = 204,102$
5	v (cm/s) = 0,3076	$N_{Re} = 100,355$
6	v (cm/s) = 0,1292	$N_{Re} = 42,152$
8	v (cm/s) = 0,2043	$N_{Re} = 66,653$
9	v (cm/s) = 0,3637	$N_{Re} = 118,657$

$$N_{Sc} = 302,480$$

Tabela E.1: Valores de k para analogias

Corrida	Analógia 1	Analógia 2	Analógia 3	Analógia 4	Analógia 5	
1	k_f	0,001	0,002	0,006	0,005	0,005
	$R_p/3k_f$	87,989	30,947	12,135	13,503	14,227
	$1/kK$	88,131	31,089	12,278	13,645	14,370
	k (s ⁻¹)	0,000035	0,000099	0,000251	0,000225	0,000214
2	k_f	0,001	0,004	0,012	0,008	0,011
	$R_p/3k_f$	58,759	17,599	5,675	9,125	6,270
	$1/kK$	58,901	17,742	5,818	9,267	6,412
	k (s ⁻¹)	0,000052	0,000173	0,000529	0,000332	0,000480
3	k_f	0,001	0,004	0,014	0,008	0,013
	$R_p/3k_f$	55,157	16,088	5,038	8,582	5,514
	$1/kK$	55,300	16,231	5,181	8,724	5,657
	k (s ⁻¹)	0,000056	0,000190	0,000594	0,000353	0,000544
5	k_f	0,001	0,003	0,009	0,006	0,008
	$R_p/3k_f$	70,215	22,620	7,936	10,847	9,000
	$1/kK$	70,357	22,763	8,078	10,989	9,142
	k (s ⁻¹)	0,000044	0,000135	0,000381	0,000280	0,000336
6	k_f	0,001	0,002	0,005	0,005	0,004
	$R_p/3k_f$	94,301	34,030	13,826	14,442	16,375
	$1/kK$	94,443	34,173	13,968	14,584	16,517
	k (s ⁻¹)	0,000033	0,000090	0,000220	0,000211	0,000186

Corrida

	Analogia 1	Analogia 2	Analogia 3	Analogia 4	Analogia 5	
8	kf	0,001	0,003	0,007	0,006	0,006
	$R_p/3k_f$	80,696	27,462	10,312	12,415	11,936
	$1/kK$	80,839	27,604	10,454	12,558	12,079
	$k (s^{-1})$	0,000038	0,000111	0,000294	0,000245	0,000255

9	kf	0,001	0,003	0,010	0,007	0,009
	$R_p/3k_f$	66,327	20,882	7,129	10,264	8,017
	$1/kK$	66,470	21,024	7,271	10,406	8,160
	$k (s^{-1})$	0,000046	0,000146	0,000423	0,000296	0,000377

APÊNDICE F - Curva de calibração

Curva de calibração

A tabela F1 mostra os valores utilizados para a construção da curva de calibração (figura F1).

Tabela F1. Valores da curva de calibração a 20°C

Índice de refração	C(%)
1,45885	21,262
1,46115	19,263
1,46480	17,006
1,47060	15,247
1,47285	12,696
1,47975	10,159
1,48220	8,116
1,48600	5,081
1,48745	4,263
1,49070	2,637
1,49355	1,265
1,49550	0

Eq. Linear:
 $C(\% \text{ peso}) = B - A(\text{IR})$

C: concentração da solução
B & A : coeficientes da eq.
IR: índice de refração

Valores:
A = 848,2684
B = 567,0359

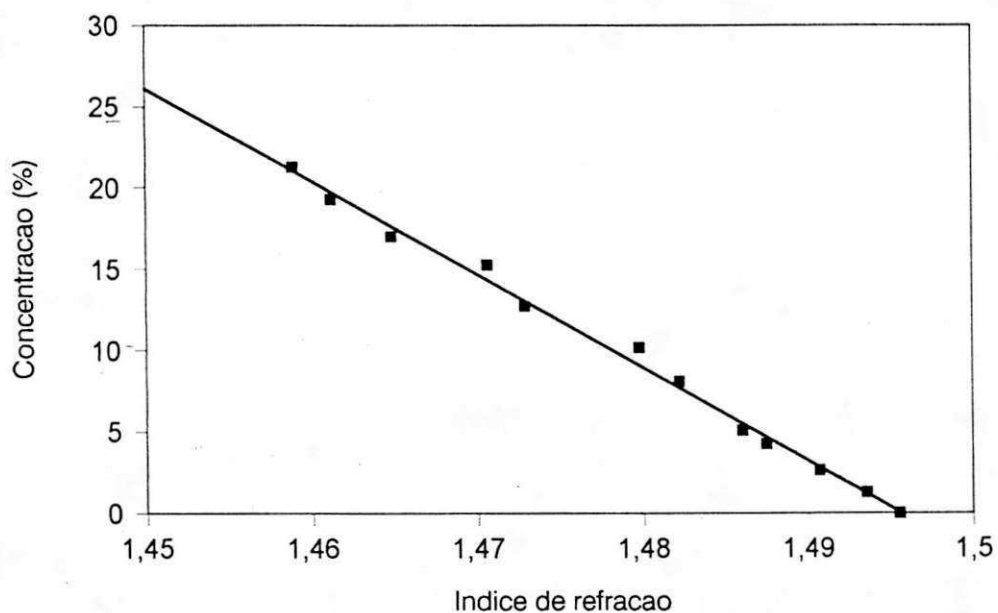


Figura F1. - Gráfico de Calibração a 20 °C