

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS – UNICAMP
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
Área de Concentração Desenvolvimento de Processos Químicos

**Desenvolvimento de um Sistema para Simulação e Otimização
do Processo de Adsorção para Avaliação da
Separação de Misturas Líquidas**

AUTORA: AGNES DE PAULA SCHEER

ORIENTADORA: PROFA. DRA. MARIA REGINA WOLF MACIEL

Tese de Doutorado apresentada
à Faculdade de Engenharia
Química como parte dos
requisitos exigidos para a
obtenção do título de Doutor em
Engenharia Química

CAMPINAS
MAIO /2002

UNICAMP

UNIDADE 80
Nº CHAMADA T/UNICAMP
Sch22d
V _____ EX _____
TOMBO BC/ 50362
PROC 16.837/02
C _____ DX _____
PREÇO R\$11,00
DATA 15/08/02
Nº CPD _____

CM00172529-5

BIB ID 253769

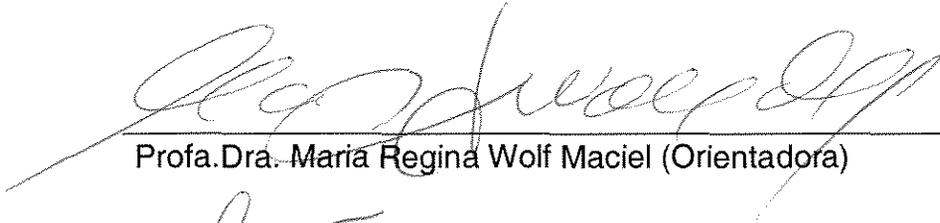
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

Sch22d Scheer, Agnes de Paula
Desenvolvimento de um sistema para simulação e
otimização do processo de adsorção para avaliação da
separação de misturas líquidas / Agnes de Paula Scheer. --
Campinas, SP: [s.n.], 2002.

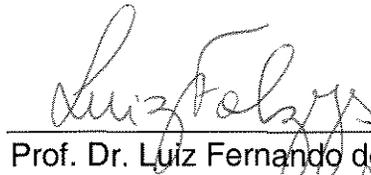
Orientador: Maria Regina Wolf Maciel.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas,
Faculdade de Engenharia Química.

1. Adsorção. 2. Cromatografia líquida. 3. Métodos de
simulação. I. Maciel, Maria Regina Wolf. II. Universidade
Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química.
III. Título.

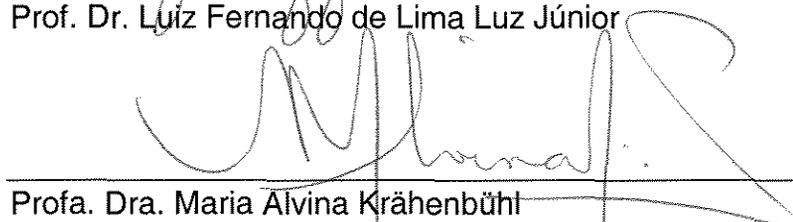
Tese de Doutorado defendida por Agnes de Paula Scheer e aprovada em 13 de maio de 2002 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Profa.Dra. Maria Regina Wolf Maciel (Orientadora)



Prof. Dr. Luiz Fernando de Lima Luz Júnior



Profa. Dra. Maria Alvina Krähenbühl



Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani



Dr. Eduardo Coselli Vasco de Toledo, pesquisador FAPESP

1002877027

Esta versão corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida por Agnes de Paula Scheer e aprovada pela comissão julgadora em 13 de maio de 2002.



Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel

Dedico esse trabalho aos
profissionais de amanhã:
Taís, Naomi, Gabriela e
Eduardo

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais que mostraram o caminho.

Ao Sérgio que caminha ao meu lado.

Às minhas filhas, Taís e Naomi, pelo carinho e compreensão das minhas ausências.

À Professora Maria Regina, pela orientação, apoio e amizade.

À minha irmã, Suzete, pelo incentivo e revisão do texto.

Ao Eduardo Coselli pela valiosa colaboração e ensinamentos.

À minha amiga, Regina Weinschutz, pelo seu apoio no início dessa caminhada.

Aos professores Mildred, Luiz Fernando, Oscar e Nagel pelas discussões e ajuda.

Aos professores da UFPR que assumiram minhas atividades nesse período.

À mestrande Ana Paula, por aceitar o desafio do seu trabalho.

À futura engenheira Érika, pela sua contribuição.

Aos colegas, professores e funcionários da FEQ pela colaboração e convívio.

*É graça divina começar bem.
Graça maior, persistir na caminhada
certa.
Mas, a graça das graças é não desistir.*

Dom Hélder Câmara

RESUMO

A adsorção tornou-se nas últimas décadas um processo importante de purificação e separação nas áreas da petroquímica, de alimentos, da química fina e da biotecnologia. É uma operação que pode resolver os sérios problemas dos poluentes diluídos em efluentes líquidos e, também, aqueles relacionados com componentes em baixas concentrações nas correntes industriais, que precisam ser recuperados pelo seu alto valor agregado.

Esse trabalho tem por objetivo o desenvolvimento de um sistema de simulação de leito fixo e leito móvel simulado para possibilitar a tomada de decisão em relação à avaliação de um adsorvedor, já em operação, ou à viabilidade desse processo para concentração de uma determinada mistura.

O trabalho foi iniciado com a simulação da coluna de adsorção em leito fixo usando o modelo de difusão no poro. Dois processos de transferência de massa foram considerados: a transferência de massa externa da fase líquida para a superfície da partícula e a difusão interna no poro. Na formulação do modelo as seguintes considerações foram feitas: coeficientes de difusão independentes da composição da mistura, partículas esféricas de igual tamanho, temperatura e porosidade constantes. A partir do modelo mais complexo, no entanto, é possível a modelagem de diversas outras situações.

A abordagem cromatográfica, por exemplo, mostrou-se uma ferramenta eficaz para estudos preliminares do comportamento da mistura em estudo. Foi possível também analisar os efeitos das variáveis de operação no desempenho do sistema contracorrente contínuo, conhecido por leito móvel simulado.

No projeto de tais processos, a relação de equilíbrio precisa ser conhecida e facilmente implementada no sistema de equações. Portanto, algumas modificações no modelo matemático foram propostas com o objetivo de permitir o uso de qualquer relação descrevendo o equilíbrio entre a fase líquida no poro e a fase adsorvida. Foi estudada também a descrição termodinâmica do fenômeno interfacial e aplicada a teoria da solução sólido-adsorvato para o comportamento no equilíbrio.

Para a solução do modelo foram utilizados cinco métodos numéricos com as respectivas condições iniciais e de contorno. O método das Características e o método de Colocação Ortogonal em uma abordagem global e, em vários subdomínios fixos, foram acopladas com a sub-rotina DASSL para a integração no tempo. O Método dos Elementos Finitos, por sua vez, foi acoplado com Crank-Nicolson e Runge-Kutta.

Os resultados foram comparativamente analisados, considerando a facilidade de implementação quando curvas de ruptura experimentais e simuladas da literatura foram usadas para validação.

Foi mostrado que as transformações e modificações propostas na solução matemática e computacional não alteraram as respostas e possibilitaram o uso de um modelo mais compacto, com diminuição do tempo computacional. De qualquer maneira, o sistema está apto a oferecer ao usuário vários procedimentos de cálculo.

A partir dos programas desenvolvidos (ADFIX, ADCRO e ADMOV) é possível acrescentar particularidades do processo e dados experimentais disponíveis, tornando o sistema de simulação ainda mais completo e versátil para estudos de casos das mais variadas situações industriais de purificação e separação de líquidos.

ABSTRACT

Adsorption plays an important role as a purification process applied to petrochemical, food, chemistry and biotechnology areas. It is an unit operation that can solve the major problems of polluted liquid effluents, and those related with low concentrated components in industrial streams that must be recovered due to their high added value.

The aim of this work was to develop a computational system for the dynamic simulation of both fixed and simulated moving bed adsorbers. This development can help the decision about the operation or further application of the process.

The starting point of this work was the simulation of packed bed adsorption columns using the pore diffusion model. Two mass transfer processes were considered: the external mass transfer from the bulk liquid phase to the particle surface and the internal pore diffusion within the adsorbent particle itself. In the formulation of this model, the following assumptions were made: diffusion coefficients independent of the mixture composition, spherical particles with equal sizes, constant temperature and porosity. This same approach can be applied for others different situations.

A chromatographic approach was implemented which allowed a previous study of the performance of a specific separation mixture. The continuous counter-current process was developed as a simulated moving bed and its performance was evaluated to analyse the effects of operational variables.

In the design of such processes, the adsorption equilibrium relationship must be available and be easily implemented in the model equations. Therefore, some modifications into the mathematical model were proposed in order to allow the use of any relationship describing the equilibrium between the liquid solution in the pore and the solid phase.

The thermodynamic description of the interface phenomena was studied and the solid-adsorbates solution theory was applied to the equilibrium behaviour.

Five different numerical methods with appropriate boundary and initial conditions were adopted. The methods of Characteristics and Orthogonal Collocation in a global and finite elements approach were used coupled with the DASSL routine for solving the differential equation system. The Finite Element Method was coupled with Crank-Nicolson or Runge-Kutta for time discretization. The results were comparatively analyzed, concerning facility of implementation when experimental and predictive breakthrough curves data from literature were used for validation. It was shown that the transformations and modifications proposed did not change the response of the model and have enabled the improvement of the numerical solution.

With the developed softwares (ADFIX, ADCRO and ADMOV) it is possible to modify the input of any related process data. This allows the application of the system as a more complete and versatile design tool for different industrial liquid separation and purification processes.

SUMÁRIO

	Página
AGRADECIMENTOS.....	v
RESUMO	vii
ABSTRACT	ix
NOMENCLATURA	xiii
1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
1.1 INTRODUÇÃO	1
1.2 OBJETIVOS	5
2 ESTADO DA ARTE	6
2.1 DEFINIÇÃO E USOS	6
2.2 ADSORVENTES	7
2.2.1 Zeólitas	9
2.3 PRINCÍPIOS FUNDAMENTAIS DO FENÔMENO E DO PROCESSO	13
2.3.1 Isotermas	16
2.3.1.1 Considerações sobre predição de isotermas	24
2.3.2 Dinâmica da coluna de Adsorção	26
2.4 MODELAGEM MATEMÁTICA DA ADSORÇÃO	29
2.4.1 Modelo de Fluxo Tubular	32
2.4.2 Modelo Equilíbrio-Dispersivo	35
2.4.3 Modelo de Difusão no Poro	36
2.4.4 Métodos Numéricos	38
2.5 PROCESSOS DE ADSORÇÃO	41
2.5.1 Processos de Adsorção Cíclicos	42
2.5.2 Processos de Fluxo Contínuo	46
2.6 TEORIA DO LEITO MÓVEL SIMULADO	50
2.7 PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR ADSORÇÃO CROMATOGRÁFICA	56
2.7.1 Introdução	56
2.7.2 Aplicações da adsorção cromatográfica	58
2.8 CONCLUSÕES	63
3 METODOLOGIA PARA O ADSORVEDOR EM LEITO FIXO	65
3.1 INTRODUÇÃO	65
3.2 METODOLOGIA PARA SIMULAÇÃO	66
3.3 SIMULAÇÃO DAS CURVAS DE RUPTURA PARA ADSORÇÃO MONOCOMPONENTE	76

3.4 SIMULAÇÃO DE CURVAS DE RUPTURA: MISTURAS BINÁRIA E MULTICOMPONENTE	93
3.5 CONCLUSÕES	101
4 O EQUILÍBRIO NO PROCESSO DE ADSORÇÃO	103
4.1 INTRODUÇÃO	103
4.2 O MODELO DE GIBBS PARA INTERFACE	104
4.3 TERMODINÂMICA DA FASE ADSORVIDA	112
4.4 O EQUILÍBRIO DE FASES NA ABORDAGEM ASST	120
4.5 APLICAÇÃO DA TEORIA DA SOLUÇÃO SÓLIDO-ADSORVATO	124
4.6 APLICAÇÃO DE DIFERENTES ISOTERMAS NO MODELO DE LEITO FIXO	132
4.7 CONCLUSÕES	144
5 SIMULAÇÃO DA SEPARAÇÃO CROMATOGRÁFICA	145
5.1 METODOLOGIA	145
5.2 RESULTADOS PARA SEPARAÇÃO CROMATOGRÁFICA	147
5.3 CONCLUSÕES	159
6 SIMULAÇÃO DO LEITO MÓVEL SIMULADO	160
6.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS	160
6.2 MODELAGEM DO LEITO MÓVEL SIMULADO	163
6.3 RESULTADOS PARA O LMS	168
6.4 CONCLUSÕES	173
7 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS	174
7.1 CONCLUSÕES	174
7.2 FUTUROS DESENVOLVIMENTOS	176
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	177
APÊNDICE A – Aplicação do Método de Elementos Finitos	190
APÊNDICE B – Esquema Geral do Sistema	203

NOMENCLATURA – LETRAS LATINAS

A	área superficial, cm^2
A_j	constante da isoterma, Eqs. [(2.12) e (2.13)]
A_{ij}	constantes do modelo de Wilson, Eq.(4.58)
A_{0i}, A_{10}	parâmetros de Wilson, Eq.(4.60)
a	área interfacial total por unidade de volume do adsorvente, $\text{cm}^2 / \text{cm}^3$
A, B, F	constantes agrupadas, Eqs[(3.17) –(3.19)]
B_m, E_m	constantes da isoterma, Eq.(2.13)
C	concentração dos adsorvatos na fase fluida, mol/cm^3 ou mg/mL
C_{ej}	concentração do adsorvato j na fase fluida externa
C_{ij}	concentração do adsorvato j na fase fluida interna
C^*	composição do soluto em equilíbrio, mol/cm^3 ou mg/mL
$C_{e,j}^F$	concentração de alimentação do adsorvato j na coluna
D_j	constante da isoterma, Eqs.[(2.12) e (2.13)]
D_L	coeficiente de dispersão ou difusão axial, cm^2/min
$\left(\frac{dn_A}{dt}\right)_{ads}$	taxa de adsorção de A
$\left(\frac{dn_A}{dt}\right)_{des}$	taxa de dessorção de A
E_j	concentração adimensional do adsorvato j na fase fluida externa
EI_n	concentração adimensional genérica, Eq. (3.13)
f_A^f	fugacidade do adsorvato na fase líquida
f_A^s	fugacidade do adsorvato na fase adsorvida
f_j^*	fugacidade do componente j puro no estado (T, σ)
f_j^o	fugacidade do adsorvato j puro a (T, σ_j^o)

f_{eq}	função de equilíbrio
G	energia livre de Gibbs
h	constante da iosterma de bi-Langmuir
H	entalpia
ΔH_o	entalpia limite de adsorção a baixa cobertura, Eq. (2.9)
I_j	concentração adimensional do adsorvato j na fase fluida interna
K	constante da isoterma de Langmuir e de Freundlich, Eqs. [(2.1) e (2.10)]
K_o	fator pré-exponencial da Eq.(2.9)
K'	constante da isoterma de Henry, Eq.(2.8)
k_a	taxa de adsorção
k_c	coeficiente de transferência de massa por unidade de área interfacial, Eq.(2.16)
k_{ca}	coeficiente de transferência de massa por unidade de volume do leito ou coeficiente de transferência volumétrica, min^{-1}
k_d	taxa de dessorção
K_d	coeficiente de distribuição adimensional, isoterma linear
k_e, k_i	coeficientes locais de transferência de massa na fase líquida externa e interna
K_L	coeficiente global de transferência de massa
L	comprimento da coluna, cm
q_A	quantidade de a adsorvida no equilíbrio
M	peso molecular do adsorvato
M	qualquer propriedade termodinâmica, Eq.(4.2)
m	qualquer propriedade termodinâmica extensiva molar, Eqs. [(4.4)-(4.6)]
N	número de pontos de colocação internos
n_j^e	energia de superfície excedente do j -ésimo componente
n^f	número de mols totais da fase fluida

n^o	quantidade total em mols do sistema antes do contato com o adsorvente
n_j^o	mols de j no seio do líquido antes do contato com o adsorvente
n^S	quantidade total em mols da fase adsorvida
q_{mA}, q_{mj}	quantidade do adsorvato A ou j no adsorvente correspondente à cobertura completa da monocamada, mol/g do sólido
q^∞	capacidade de saturação do adsorvato no leito
Q_j	quantidade adsorvida adimensional
R_p	raio da partícula ou do "pellet" adsorvente, cm
t_e	tempo de saturação do adsorvente e início da regeneração
t_i	tempo que o soluto começa a aparecer na corrente efluente
v	velocidade intersticial, cm/s ou cm/min
v_o	velocidade superficial do fluido, cm/s ou cm/min
v_i, v_j	volume molar, m^3/mol
w	variável da Eq.(3.23)
x	fração molar do componente na fase adsorvida
x_j^o	fração em mol do componente j no seio do líquido antes do contato com o adsorvente
x_j^f	fração em mol do componente j na mistura líquida em equilíbrio
x_i^S	fração em mol do componente j na fase adsorvida
y	fração molar do componente na fase fluida
z	coordenada axial de comprimento, cm
Z	posição axial adimensional

NOMENCLATURA – LETRAS GREGAS

α	fator de separação ou seletividade
γ_A^S	coeficiente de atividade na fase sólida
γ^f	coeficiente de atividade na fase fluida
θ	fração de sítios do adsorvente ocupados
ε	fração de vazios
ε_e	fração de vazios do leito
ε_i	fração de vazios da partícula
θ	fração de sítios ocupados do adsorvente, Eq.(2.2)
ρ_A	densidade molar do soluto A , mol/m ³
ρ_s	densidade do sólido, g/cm ³
ρ_w	densidade molar do solvente puro, mol/m ³
σ	tensão superficial [Eq.(4.18)-(4.21)]
τ	tempo adimensional
μ	variável da Eq.(3.28)
μ_s, μ_g, μ_l	potenciais químicos
ϕ	potencial de superfície, igual ao produto $A\sigma$

SUBSCRITOS

<i>a</i>	adsorvente [Eqs.(4.15) e (4.16)]
<i>A, B</i>	componente ou soluto
<i>e</i>	fase fluida externa
<i>g</i>	gás
<i>i</i>	fase fluida interna
<i>j, m, k</i>	componentes
<i>l</i>	líquido
<i>m, n</i>	índices dos pontos de colocação ao longo do comprimento da coluna
<i>o</i>	puro
<i>s, sol</i>	sólido

SUPERESCRITOS

<i>o</i>	condição inicial
<i>o</i>	adsorvente na ausência do adsorvato [Eqs.(4.15) e (4.16)]
<i>e</i>	propriedade excedente
<i>E*</i>	propriedade excedente da solução sólido-adsorvatos
<i>Es</i>	propriedade excedente de uma mistura hipotética na ausência do adsorvente

- f* fase fluida
- F* alimentação
- S* sólido ou fase adsorvida
- * estado padrão Eqs. [(4.21) – (4.23)]
- * solução sólido-adsorvatos Eqs. [(4.28) – (4.58)]

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

A adsorção tornou-se nas últimas décadas um processo importante de purificação e separação nas áreas da petroquímica, de alimentos, da química fina e da biotecnologia.

A adsorção como processo de separação passou a ser uma alternativa viável inclusive para separações não usuais. É uma operação que pode resolver os problemas sérios dos poluentes diluídos em efluentes líquidos e, também, aqueles relacionados com componentes em baixas concentrações nas correntes industriais, que precisam ser recuperados pelo seu alto valor agregado.

A adsorção pode se apresentar como alternativa vantajosa em relação às outras operações de separação. Por exemplo, em relação à destilação, tem-se um consumo menor de energia e evita-se a decomposição térmica dos componentes a serem separados. Pode ser uma opção interessante para separação de azeótropos com a possibilidade de não ser necessária a introdução um novo componente no processo e pode ser economicamente viável ao se tratar de sistemas diluídos.

Em relação aos processos com membranas, pode possibilitar a obtenção de produtos com maior pureza (Barnicki e Fair, 1990). Em relação à extração líquido-líquido, tem-se maior facilidade de separação, pode-se evitar o uso de solventes e os problemas acarretados na escolha destes quando tóxicos. Crittenden (1988) afirmou que a adsorção em comparação com outras técnicas de separação, pode oferecer uma recuperação de moderada a alta do componente adsorvível, no entanto, pode obter pureza elevada do não adsorvido,

freqüentemente, com redução do consumo de energia acima de qualquer processo tradicional de separação.

Portanto, o processo de adsorção de forma otimizada, ao lado do desenvolvimento de adsorventes cada vez mais eficientes, pode ocupar um lugar de destaque na evolução da Engenharia das Separações. Observou-se que a grande maioria dos trabalhos, até a década de noventa, envolvia gases e não líquidos. E a área mais recente da adsorção é a bioseparação (Sircar,2000).

Há uma tendência atual nas pesquisas de trabalhar com o adsorvente agindo também, como catalisador em processo de adsorção com reação, e de usar mais de um tipo de adsorvente em um único processo (Loureiro et al., 1990; Kawase et al.,1999; Azevedo e Rodrigues, 2001).

A modelagem do processo e o tratamento matemático das equações envolvidas são um campo de contínua evolução, pois os refinamentos dos métodos estão sendo acompanhados pela rapidez e capacidade das ferramentas computacionais. Tem-se adotado a metodologia de soluções aproximadas e com tratamento do resíduo de várias maneiras distintas.

Para se concluir quais as características da mistura e as condições operacionais para um dado sistema, vários critérios precisam ser levantados. A operação de adsorção é complexa, pois envolve problemas difusionais, termodinâmicos e cinéticos em uma interface fluido/sólido que resultam em uma série de parâmetros e variáveis a serem estudadas.

Assim sendo, torna-se necessária a sistematização do conhecimento e dos cálculos desta operação. Este trabalho tem por objetivo o estudo da modelagem, desenvolvimento do algoritmo de cálculo e, por conseguinte desenvolvimento de um simulador para possibilitar a tomada de decisão em relação à avaliação de um adsorvedor, já em operação, ou à viabilidade desse processo para concentração de uma determinada mistura. Assim, é possível criar mecanismos que permitam atender às perspectivas atuais de economia e de minimização de geração de efluentes. Segundo Horn et al. (1996), o projeto de

um processo e a implantação de modificações na configuração já existente podem ser auxiliadas pela simulação desde que ela possibilite: identificação das variáveis relevantes, otimização dos parâmetros de projeto, acesso a estratégias de controle e planejamento de ciclos do processo.

O Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação (LDPS) tem buscado o desenvolvimento da modelagem, simulação, otimização e controle para várias operações de separação difusionais. Uma das contribuições desse trabalho será tratar o desenvolvimento de um sistema voltado para a simulação e otimização do processo de adsorção.

Como o equipamento básico de qualquer sistema de adsorção é a coluna de leito fixo, inicialmente todo o estudo foi voltado para esse equipamento com o objetivo de analisar sua modelagem, sua operação e sua otimização. Notou-se que, em muitos casos industriais e na maioria dos tratamentos de efluentes que utilizam o processo de adsorção, é esse o equipamento mais usado.

Foram desenvolvidos programas para colunas de leito fixo aplicando-se diferentes métodos numéricos e computacionais que atendessem aos diferentes aspectos da dinâmica do processo. O comportamento dinâmico do sistema de adsorção pode ser classificado de acordo com a natureza da frente de transferência de massa e com a complexidade do modelo matemático necessário para descrevê-lo. A natureza da frente de transferência de massa é determinada pela forma da relação de equilíbrio. A complexidade matemática do modelo depende do nível de concentração, da escolha da equação de taxa e do modelo de fluxo escolhido.

A relação de equilíbrio pode ser apresentada de várias maneiras, desde as abordagens de correlações de dados experimentais até métodos mais preditivos que trabalham com coeficiente de atividade e métodos de contribuição de grupos. Procurou-se, a partir das teorias já desenvolvidas, adaptar o programa para que ele recebesse qualquer tipo de dados de que o usuário dispusesse, deixando-o, portanto, mais versátil e utilizando os recursos de integradores que trabalham com sistemas de equações algébrico-diferenciais. Na literatura

pesquisada a relação de equilíbrio mais utilizada é a de Langmuir. Nos programas desenvolvidos foram aplicados os métodos de Colocação Ortogonal, Colocação Ortogonal em Elementos Finitos, método das Características com Colocação Ortogonal, Método das Características em Elementos Finitos com Colocação Ortogonal e o Método dos Elementos Finitos com Crank-Nicolson e Runge-Kutta (Becker *et al.*, 1981; Holland e Liapis, 1983; Almeida, 1987; Biscaia, 1992). Deve-se enfatizar, que nos trabalhos revisados na literatura, não foram encontradas as abordagens adotadas aplicando os vários métodos matemáticos e a inserção de diferentes isotermas.

Dentro do contexto global dessa operação de separação, a abordagem cromatográfica também é imprescindível. Observou-se a existência de uma série de trabalhos que aplicam a adsorção cromatográfica em química fina, na indústria alimentícia e em biotecnologia, onde as exigências estão se tornando cada vez maiores, como por exemplo, alta seletividade, condições não severas de operação que poderiam danificar moléculas sensíveis e mínimo impacto ambiental. Para atender a estes aspectos, foi também desenvolvido um programa para adsorção cromatográfica em coluna de leito fixo para eluição de componente único e misturas multicomponentes.

Ao estudar-se o sistema de leito móvel simulado observou-se que a maioria dos trabalhos se restringe a separações em pequena escala. Para aplicações em larga escala, o preço do chaveamento torna-o mais indicado para separações com alto valor agregado. Foram desenvolvidos programas para colunas em série e no sistema leito móvel simulado para análise do comportamento desse sistema.

No capítulo dois, a seguir, são apresentados os fundamentos básicos do fenômeno e do processo de adsorção. No capítulo três encontram-se as modelagens e simulações para o sistema de leito fixo usando a isoterma de Langmuir. No capítulo quatro são mostradas as inclusões de qualquer outro tipo de relação de equilíbrio no programa desenvolvido e a abordagem termodinâmica da teoria da solução sólido-adsorvatos. No capítulo cinco tem-se a abordagem

cromatográfica, a análise dos parâmetros e os resultados das simulações. No capítulo seis estão a modelagem do sistema de leito móvel simulado e os resultados obtidos para esse sistema. No capítulo sete as conclusões desse trabalho e sugestões para os próximos desenvolvimentos estão presentes.

Quanto aos programas desenvolvidos para simulação e otimização, ao se trabalhar com o adsorvedor de leito fixo desenvolveu-se o ADFIX (capítulos 3 e 4), com as considerações para a adsorção cromatográfica o ADCRO (capítulo 5), e para o sistema de Leito Móvel Simulado o ADMOV (capítulo 6).

1.2 OBJETIVOS

Os desenvolvimentos propostos e realizados nesta tese foram:

1. Modelagem do adsorvedor em Leito Fixo.
2. Desenvolvimento do algoritmo utilizando cinco diferentes técnicas numéricas. Desenvolvimento do Simulador.
3. Simulação do adsorvedor em leito fixo e comparação dos resultados com dados experimentais da literatura. A simulação envolve sistema monocomponente, binário e multicomponente.
4. Inserção de diferentes isotermas no modelo. Análise termodinâmica para predição de dados.
5. Desenvolvimento de modelagem e simulador para processo de Adsorção Cromatográfica.
6. Desenvolvimento de Simulador para o processo de adsorção em Leito Móvel Simulado.
7. Análise, utilizando os Simuladores desenvolvidos, dos parâmetros mais importantes para a separação de misturas líquidas.

2 ESTADO DA ARTE

2.1 DEFINIÇÃO E USOS

O fenômeno conhecido por sorção, do latim “sorbere”, ocorre quando, em um sistema multicomponente, as moléculas de um determinado componente se movem para a região de fronteira entre duas fases e podem ser refletidas imediatamente ou retidas por um certo tempo. Em seguida, elas podem tanto penetrar na fase adjacente quanto retornar para a fase original. O número relativo de reflexões verdadeiras é muito pequeno e pode ser desprezado. Portanto, sob condições normais, um dos componentes será encontrado na interface em mais altas concentrações do que em qualquer uma das fases contíguas. Quando as moléculas que sofreram sorção são incapazes de penetrar na segunda fase, mas somente podem retornar para sua fase inicial, tem-se o caso especial de sorção que é chamado ADSORÇÃO (Ross e Olivier, 1964).

A permanência das moléculas na superfície depende de vários fatores, tais como o local no qual a molécula colidiu, as naturezas da superfície e da molécula, a temperatura do sistema e a energia cinética da molécula. É esse tempo que propiciará a aplicação técnica desse fenômeno nas operações de separação e purificação (Boer, 1968).

O processo de adsorção consiste na concentração seletiva de um ou mais componentes (adsorvatos) tanto de um gás como de um líquido, na superfície de um sólido microporoso (adsorvente). Portanto, é um processo de separação no qual certos componentes de uma fase fluida são seletivamente transferidos para a superfície de um sólido. Além de processo de separação, é parte vital na catálise de reações químicas e base para a cromatografia (Keller *et al.*, 1987; Knaebel, 1995; Smith *et al.*, 1996).

Os primeiros usos comerciais em larga escala da adsorção de gases aconteceram no início de 1920, com a remoção de álcool e benzeno de corrente gasosa pela Bayer AG da Alemanha e recuperação de etano e hidrocarbonetos pesados do gás natural pela Union Carbide Co. nos EUA (Keller *et al.*, 1987).

O exemplo mais familiar deste processo é o uso da coluna adsorvedora, recheada com um adsorvente hidrofílico adequado, como um secador para remoção de traços de umidade tanto de correntes gasosas quanto das líquidas. Outro exemplo de seu uso em grande escala é a remoção de impurezas indesejadas tais como ácido sulfídrico (H_2S) e mercaptanas do gás natural e poluentes orgânicos da água. Tais processos são classificados como de purificação, uma vez que os componentes adsorvidos estão presentes em baixa concentração, possuem pequeno ou nenhum valor econômico e, geralmente, não são recuperados. O benefício econômico do processo está relacionado com o aumento de pureza e valor da corrente contendo o componente majoritário.

A aplicação mais recente da adsorção, no entanto, é como um meio de separar misturas em duas ou mais correntes, cada qual enriquecida com o componente valioso que será recuperado. Esse processo ganhou importância como técnica alternativa e complementar do processo de destilação. Porém, para um processo de adsorção ser desenvolvido em escala comercial, precisa da disponibilidade do adsorvente na quantidade necessária, com custo compatível. Esses fatores estimularam o estudo dos fundamentos da adsorção e as pesquisas de desenvolvimento de novos adsorventes. Os primeiros processos de adsorção utilizavam principalmente carvão ativado e sílica gel. Porém, o potencial como processo de separação foi aumentado pelo desenvolvimento dos adsorventes chamados de peneiras moleculares, principalmente as zeólitas sintéticas (Ruthven, 1984).

2.2 ADSORVENTES

Basta *et al.*(1994) ressaltaram que a demanda por processos com controle de impacto ambiental e mais baratos deu nova vida à adsorção, considerada uma

das mais antigas técnicas de separação. As três principais classes de adsorventes, sílica-gel, carvão ativado e zeólitas, tiveram um grande desenvolvimento, principalmente em relação às novas técnicas de tratamento de superfície e métodos de classificação, resultando em um controle preciso das partículas e distribuição do tamanho dos poros. Enquanto as zeólitas convencionais chegavam até quinze angstroms, as mesoporosas, que surgiram na década de 90, apresentam poros na faixa de vinte a cem angstroms, permitindo, assim, reações catalíticas e adsorção de moléculas maiores como monômeros e biomoléculas. As zeólitas com alta concentração de sílica, compostos inorgânicos que eram naturalmente hidrofílicos, estão sendo desenvolvidos como adsorventes hidrofóbicos para aplicações de controle de odores e emissões de orgânicos. O carvão ativado está sendo rejuvenescido por novos tratamentos de superfície e aditivos. Em combinação com outros compostos, alguns produtos com carvão ativado superam suas antigas propriedades oferecendo também propriedades catalíticas. Está sendo fabricado em fibras, as quais adsorvem até 100 vezes mais rápido que o material granulado tradicional.

Os adsorventes podem ser usados uma vez e descartados ou, como é mais comum, empregados várias vezes após regeneração. São, geralmente, usados em vasos cilíndricos através dos quais a corrente a ser tratada é conduzida. Para o processo regenerativo, dois ou mais leitos são utilizados com sistemas de válvulas adequados para permitir o fluxo contínuo e contracorrente (Keller *et al.*, 1987).

Para estudos de adsorção, utiliza-se o método de imersão em banho finito para testes de escolha de adsorventes e temperatura adequados a uma dada separação. Esse método permite a realização de experimentos por imersão em sistema com banho termostático, com variação desprezível do volume do líquido e agitação com dano mecânico mínimo às partículas, de modo a manter seu tamanho constante ao longo de todo o experimento, com controle sobre condições de partida e coleta de amostras.

Os adsorventes, além das três classes principais citadas, podem ainda ser: as aluminas ativadas e as resinas poliméricas. Já que a adsorção é um

fenômeno de superfície, os adsorventes são caracterizados por uma grande área por unidade de peso ou volume. São valores típicos a faixa de 100 a 3000 ou mais m^2/g , valores mais comuns 300 - 1200 m^2/g .

A aplicação desses adsorventes depende de suas propriedades particulares. Por exemplo, a alumina ativada e a maioria das zeólitas possuem superfícies hidrofílicas, adsorvem água em preferência aos orgânicos. O carvão ativado prefere os orgânicos à água, hidrofóbico. A sílica gel está entre estes dois extremos e tem razoável afinidade tanto pela água quanto pelos orgânicos. A adsorção em carvão ativado é eficiente em resíduos perigosos que são pouco solúveis em água e que têm alto peso molecular, tais como o xileno, naftaleno, ciclohexano, benzeno e hidrocarbonetos clorados. A adsorção com resinas poliméricas, por exemplo, é mais indicada quando se deseja a recuperação do adsorvato, pois, na adsorção com carvão, o material orgânico é destruído na etapa de regeneração.

2.2.1 Zeólitas

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos dos grupos IA e IIA, como sódio, potássio, magnésio e cálcio. São complexas estruturas poliméricas com base nos tetraedros de alumina e silicato ligados por íon oxigênio compartilhado. A estrutura zeolítica apresenta, desta forma, átomos de alumínio ligados a quatro átomos de oxigênio, proporcionando-lhe uma carga negativa. Em zeólitas naturais, outros cátions trivalentes podem estar na rede cristalina substituindo o alumínio, tais como gálio, germânio e ferro. A zeólita possui canais e espaços interligados que são ocupados pelos cátions (de compensação) e moléculas de água. Os cátions são móveis e realizam troca iônica.

Nas naturais, por conterem vários tipos de cátions de compensação, é necessário um pré-tratamento, o qual objetiva trocá-los por um único cátion. Esse procedimento melhora a capacidade de troca, ou seja, mais sítios de alumínio serão passíveis de substituição. A água pode ser removida reversivelmente pelo aquecimento, resultando, assim, em uma estrutura cristalina permeada de microporos que pode atingir 50% do volume do cristal.

Os microporos das zeólitas separam por tamanho molecular, forma e outras propriedades como, por exemplo, polaridade, configuração das moléculas e presença de dipolos permanentes que aliam efeitos de interação não encontrados em outros sólidos adsorventes. Quando duas ou mais moléculas envolvidas na separação são adsorvidas, os efeitos seletivos tornam-se importantes.

As zeólitas são distintas dos outros tipos de adsorventes porque a adsorção ocorre dentro do cristal e o acesso é bloqueado pelo tamanho do microporo. Nos adsorventes tradicionais existe uma distribuição de tamanho de poros e tanto os diâmetros médios dos microporos quanto seus desvios padrões são controlados pelo processo de fabricação. Em contraste, o tamanho do microporo zeolítico é controlado pela estrutura cristalina, portanto apresenta tamanho de poros uniforme. Isto leva a diferenças significativas nas propriedades adsorptivas (alta capacidade e seletividade) tornando as zeólitas uma classe especial de adsorventes (Breck, 1977).

Os macroporos formados com a adição de ligantes ou suportes na fabricação podem causar condensação capilar em altas concentrações de adsorvatos, contudo eles contribuem na realidade com os caminhos para a difusão e 99% da capacidade adsorptiva está dentro dos microporos dos cristais.

O principal efeito dos microporos é que a difusão no seu interior é governada pelo diâmetro das moléculas difundentes. A escolha adequada da zeólita para uma determinada operação passa, necessariamente, pela análise do tamanho das moléculas. Ruthven (1984) sugere que o diâmetro de Van der Waals seria uma boa escolha para a medida do diâmetro molecular. Um outro critério seria o de considerar o diâmetro de colisão de Lennard-Jonnes. Qualquer que seja a escolha do diâmetro difusivo, verifica-se que moléculas lineares que apresentam tanto o diâmetro de Van der Waals quanto o de colisão maiores do que os de moléculas ramificadas ou cíclicas conseguem penetrar nas zeólitas.

Cavalcante e Ruthven (1995a) estudaram o equilíbrio da adsorção de moléculas C-6 ramificadas e cíclicas em zeólita silicalita, formada de sílica pura, usando o diâmetro crítico definido como aquele do menor cilindro que circunscreve

a molécula na sua conformação de equilíbrio, sendo independente do comprimento da cadeia principal e dependente somente do número de grupos nas ramificações. Constataram, experimentalmente, que as constantes de equilíbrio seguem a tendência decrescente a partir da molécula cíclica, seguida da molécula com uma ramificação e com duas ramificações. Ilustra-se, assim, o caráter configuracional da difusão nestes adsorventes e apesar do diâmetro molecular ter um papel chave na determinação da difusividade intracristalina e na energia de ativação, é evidente que não é o único fator significativo. As ramificações ligadas à cadeia principal causam restrições de estereometria importantes e a forma cíclica, muitas vezes apresentando diâmetros maiores, pode difundir mais rapidamente, pela sua estrutura flexível, sofrendo um bloqueio configuracional menos pronunciado (Cavalcante e Ruthven, 1995b).

O termo “molecular sieve”, peneira molecular, foi proposto em 1932 por J.W. McBain para descrever a adsorção seletiva de moléculas de tamanho pequeno preferencialmente às de maior tamanho pela chabazita, uma zeólita mineral da qual foi retirada a água adsorvida. Naquela época, a ciência das zeólitas ou peneira molecular era rudimentar e a tecnologia, inexistente. Por volta de 1940, R.M. Barrer publicou artigos sobre síntese e propriedades adsorptivas das zeólitas, algumas das quais diferentes em estrutura e sem semelhanças com as de ocorrência natural (Breck, 1977). Os trabalhos de Barrer atraíram a atenção dos pesquisadores da Divisão de Linde da Union Carbide, os quais iniciaram um programa em 1949 de síntese de zeólitas, porque esperavam usar suas propriedades no fracionamento do ar. Na mesma época, constataram que muitos carvões possuíam ultramicroporos, semelhantes aos das zeólitas, fato que levou ao preparo de peneira molecular carbônica amorfa pela carbonização de polímeros orgânicos.

Em 1955, a Union Carbide anunciou a viabilidade comercial de um número de formas catiônicas de duas zeólitas sintéticas designadas de A e X. Com esta notícia, a Mobil Research and Development Corporation e outros laboratórios de desenvolvimento da grande maioria das companhias de petróleo se apressaram para obter amostras e iniciaram suas próprias pesquisas na área (Kerr, 1988).

Mas, de fato, o primeiro uso em maior escala desses materiais foi feito na divisão de Linde para remover impurezas de oxigênio do argônio líquido, resultando em alta pureza. E o primeiro uso comercial foi a retirada de traços de água através da zeólita 4A de líquidos refrigerantes (Breck, 1977).

Não há consenso entre os pesquisadores e técnicos da área de qual o melhor termo: zeólita ou peneira molecular. O termo peneira molecular é mais abrangente, pois envolve todos os materiais que exibem seletividade de forma, sem levar em conta composição e grau de cristalinidade.

Tradicionalmente, todos concordam que as zeólitas são aluminossilicatos cristalinos que têm capacidade de troca de cátions e podem reversivelmente adsorver e dessorver moléculas pequenas que entram nos seus poros ou canais. As zeólitas foram reconhecidas como uma rede de estrutura tridimensional composta de tetraedros de silício e alumínio ligados um ao outro pelo oxigênio. As sínteses recentes de sílicas cristalinas com quantidades infinitesimais de alumínio com formas semelhantes à das zeólitas, e fosfatos de alumínio cristalinos, quimicamente análogos à sílica cristalina, aumentaram a confusão na questão zeólita versus peneira molecular.

A posição conservadora sustenta que estes cristais de peneira molecular não são zeólitas em dois aspectos: eles não são aluminossilicatos e não possuem cátions cambiáveis. Além do mais, alguns dos materiais com alto conteúdo de silício têm em média menos de um átomo de alumínio por célula unitária, o que os desqualifica como zeólitas.

A posição liberal é de que a definição tradicional de zeólita deveria ser atualizada, estabelecendo simplesmente que zeólitas são peneiras moleculares cristalinas consistindo de redes tridimensionais compostas de átomos coordenados tetraedricamente ou íons ligados um ao outro pelo oxigênio.

2.3 PRINCÍPIOS FUNDAMENTAIS DO FENÔMENO E DO PROCESSO

Quando duas fases, sendo pelo menos uma delas um fluido, são postas em contato através de uma interface comum, existe uma região do espaço adjacente à interface, na qual as propriedades da matéria são significativamente diferentes daquelas no interior das fases, que é conhecida por camada interfacial. A adsorção consiste, normalmente, em um enriquecimento da camada interfacial em um ou mais componentes das fases em contato. O equilíbrio termodinâmico, a seletividade do adsorvente (fator de separação) e a seletividade cinética (difusão nas peneiras moleculares) controlam o processo.

A separação depende da adsorção preferencial de um componente, ou de uma família de componentes similares, de uma determinada mistura na alimentação. O principal requisito para um processo adsorutivo econômico é um adsorvente com altos valores de seletividade, capacidade e tempo de vida. A seletividade do adsorvente, que pode depender das diferenças no equilíbrio de sorção ou, menos comumente, na diferença da cinética de sorção, é um fator chave na determinação da viabilidade de tais processos.

A maioria dos processos depende da seletividade no equilíbrio. Considerando-se tais processos é conveniente definir um fator de separação ou seletividade (α), do mesmo modo que a volatilidade relativa:

$$\alpha_{AB} = \left(\frac{x_A^S}{x_B^S} \right) / \left(\frac{x_A^f}{x_B^f} \right) \quad (2.1)$$

onde: x_A^S e x_A^f são, respectivamente, as frações molares do componente A nas fases adsorvida e fluida em equilíbrio. O fator de separação definido desta maneira é análogo à volatilidade relativa, que mede a facilidade com a qual os componentes podem ser separados por destilação. A analogia é, contudo, puramente formal e não há relação quantitativa entre o fator de separação e a volatilidade relativa. Para dois determinados componentes, a volatilidade relativa é fixa, enquanto o fator de separação varia muito dependendo do adsorvente.

Nos processos controlados cineticamente, a seletividade é determinada pela razão das difusividades intercrystalina e intracrystalina das espécies relevantes. As separações cinéticas são, em geral, possíveis somente com peneiras moleculares de zeólitas e carvão. As diferenças nas taxas de difusão entre moléculas de peso molecular comparáveis tornam-se grandes o suficiente para propiciar uma separação somente quando a difusão é impedida pelos efeitos de estereometria. Isto requer que o diâmetro do microporo seja comparável com as dimensões da molécula em difusão. As separações com peneiras moleculares, as quais dependem da exclusão das moléculas grandes dos microporos, como na separação de hidrocarbonetos lineares, dos ramificados e cíclicos na zeólita 5 A, podem ser consideradas como um limite extremo da separação cinética na qual a taxa de adsorção de um componente é essencialmente zero. Sendo os requisitos geométricos (difusão configuracional) importantes e restritivos para a separação com peneiras moleculares, tais separações são menos comuns que as separações baseadas nas diferenças de equilíbrio ou em diferenças de difusividades intracrystalinas moderadas (Ruthven, 1984).

Os processos de purificação de correntes industriais incluem uma grande quantidade de componentes não adsorvíveis. Tais processos podem ser divididos em duas partes: primeiramente a adsorção dos componentes desejados, em seguida a regeneração do leito através da dessorção (usualmente realizadas a altas temperaturas e/ou com purga gasosa), deixando o adsorvente completamente limpo. Nesse caso, adsorção e dessorção ocorrem separadamente, em diferentes momentos do processo. De outra forma, nos processos de separação, as misturas multicomponentes na presença do dessorvente são adsorvidas e dessorvidas simultaneamente. De fato, a adsorção de um componente da fase fluida envolve a dessorção de outro adsorvido na fase sólida (Morbidelli *et al.*, 1985).

A maioria dos processos de separação adsorptivos depende mais da ação física do que da sorção química. Esse trabalho vai restringir-se à adsorção física, que envolve forças intermoleculares relativamente fracas. As forças envolvidas são as de Van der Waals (dispersão-repulsão) e interações eletrostáticas

(polarização, dipolos e quadrupolos). As de Van der Waals estão sempre presentes e as eletrostáticas são significativas no caso de adsorventes com estrutura iônica como as zeólitas.

A adsorção química envolve, essencialmente, a formação de ligações químicas entre a molécula do adsorvato e a superfície do adsorvente. No entanto, há muitos casos intermediários que nem sempre são passíveis de categorização sem equívocos. As principais características que distinguem a adsorção física da adsorção química estão mostradas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Principais características da adsorção física e da adsorção química

Adsorção física	Adsorção química
✓ Baixo calor de adsorção (2 ou 3 vezes menor que o calor latente de vaporização ~10 kJ/mol; 5-40 kJ/mol)	✓ Alto calor de adsorção (2 ou 3 vezes maior que o calor latente de vaporização - comparáveis aos calores de reação - 80 a 200 kJ/mol até 800 kJ/mol)
✓ Não específica	✓ Altamente específica
✓ Camada única ou multicamada	✓ Somente camada única
✓ Espécies adsorvidas não se dissociam	✓ Pode envolver dissociação
✓ Somente significativa a relativamente baixa T	✓ Possível em uma larga faixa de T
✓ Rápida, não ativada, reversível	✓ Ativada, pode ser lenta e irreversível
✓ Sem transferência de elétrons, porém pode ocorrer polarização do adsorvato	✓ Transferência de elétrons causando ligações entre adsorvato e superfície.

(Satterfield, 1991)

O processo físico da adsorção é invariavelmente exotérmico, o que pode ser mostrado por um simples argumento termodinâmico. Considerando que a molécula adsorvida tem no máximo dois graus de liberdade de translação na

superfície e desde que a liberdade rotacional das espécies adsorvidas precisa sempre ser menor do que a das moléculas da fase fluida, a variação da entropia na adsorção ($S = S_{ads} - S_{fluida}$) é necessariamente negativa. Para a adsorção ocorrer, a variação da energia livre (G) precisa ser também negativa e, sendo $G = H - TS$, segue que $(H - TS) < 0$, isto requer que H seja negativo, ou seja, adsorção exotérmica. Na adsorção química, eventualmente, pode haver um processo endotérmico quando envolver dissociação da molécula e completa mobilidade bidimensional dos adsorvatos, causando aumento do grau de liberdade e valores positivos para S e H (Satterfield, 1991).

O projeto de um equipamento de adsorção requer, portanto, seleção de um adsorvente com dados de sua capacidade de equilíbrio e informações a respeito da transferência de massa na sua superfície ou nos seus poros. As informações descrevendo o equilíbrio são obtidas à temperatura constante e são chamadas de isotermas de adsorção. A descrição da taxa de transferência de massa do adsorvente pode ser obtida das curvas de ruptura, definida no item 2.3.2. Geralmente, na adsorção física o equilíbrio é atingido rapidamente e a taxa limitante é aquela na qual as moléculas podem ser transportadas até a superfície.

Do (1985) afirmou que um bom projeto deste processo, freqüentemente, usa um adsorvedor em batelada para obtenção dos parâmetros de equilíbrio e da dinâmica, isto é, a isoterma de equilíbrio e a difusividade efetiva. A isoterma fornece a capacidade do sólido, enquanto a difusividade efetiva controla a taxa global de adsorção.

2.3.1 Isotermas

As isotermas de adsorção, portanto, fornecem a quantidade de fluido adsorvido por unidade de massa do sólido. O número de mols de um fluido por massa de um adsorvente é função da pressão, da temperatura, do fluido e do sólido.

Assim como a condensação, a adsorção é um processo dinâmico. No equilíbrio a taxa de condensação é igual à taxa de vaporização e a taxa de

adsorção é igual à taxa de dessorção. Nos dois processos, as moléculas passam um certo tempo condensadas ou adsorvidas. Como as moléculas em si possuem energia térmica kT , este tempo será tanto maior quanto maior for a energia de interação entre as moléculas e o sólido na adsorção. Ou, quanto maior for a energia de interação para certo kT , menor será a taxa de vaporização ou de dessorção. Consequentemente, menor também a taxa de condensação ou de adsorção para manter o sistema em equilíbrio.

A abordagem clássica das isotermas de adsorção para fluidos puros, conhecida como BDDT (Brunauer, Deming, Deming e Teller de 1940) considera cinco classes e está baseada na teoria de Van der Waals da adsorção física. A comissão da IUPAC de química de superfícies e colóides estendeu esta classificação pela adição da classe VI, isoterma com vários degraus ou camadas. Langmuir descreveu a classe I, a qual é conhecida como isoterma de Langmuir, e a classe II, que corresponde à adsorção em multicamadas.

A Figura 2.1 mostra a classificação das isotermas pela IUPAC. Somente os sistemas gás-sólido fornecem exemplos de todos os tipos e não são comuns.

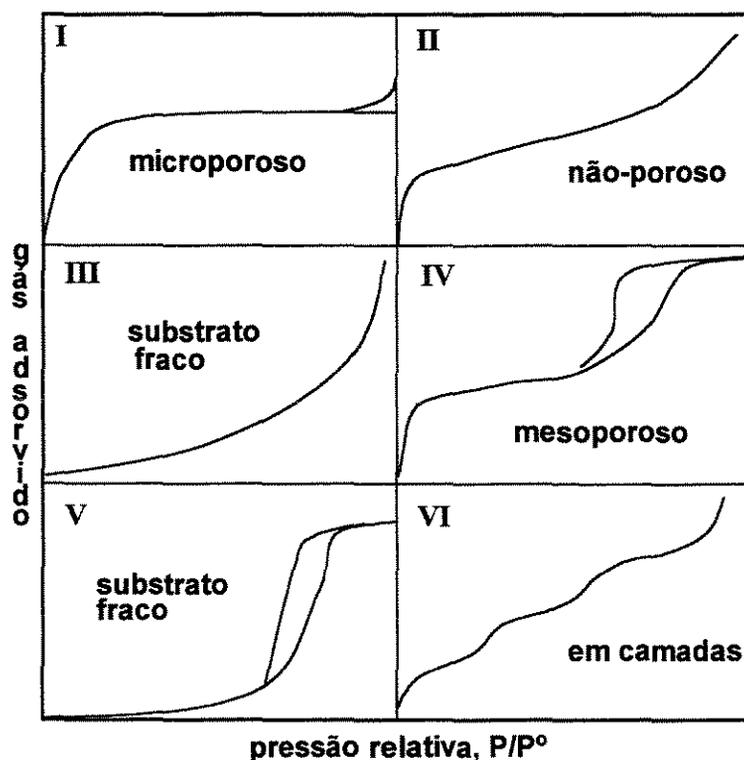


Figura 2.1 - Classificação das isotermas pela IUPAC

Não é possível prever a forma da isoterma para um dado sistema, mas tem sido observado que algumas formas estão sempre associadas com um adsorvente particular ou com as propriedades do adsorvato.

A isoterma tipo I é característica de adsorventes microporosos: carvão ativado, certas sílicas, zeólitas, nos quais o tamanho do poro não é muito maior que o diâmetro da molécula do adsorvato. Em tais adsorventes, há um limite de saturação definido correspondendo ao completo preenchimento dos microporos.

De um sólido não poroso, é esperado que resulte em uma isoterma do tipo II com interações fortes entre adsorvatos e adsorvente. No entanto, se as forças coesivas entre as moléculas do adsorvato forem maiores que as forças adesivas entre o adsorvato e o adsorvente, uma isoterma do tipo V é obtida para um adsorvente poroso e uma do tipo III para um não-poroso. Os tipos IV e V representam isotermas de adsorção com histerese e o tipo VI, com degraus. Em alguns sistemas, três estágios podem ser distinguidos: duas regiões côncavas separadas por uma região convexa. A região côncava que ocorre a baixas concentrações do gás é, usualmente, associada com a formação da monocamada. A porção convexa corresponde à formação de camadas adicionais e a segunda região côncava é o resultado da condensação do adsorvato nos poros, chamada de condensação capilar (Balbuena *et al.*, 1992).

Donohue e Aranovich (1999) fizeram uma análise sistemática do comportamento da adsorção e apresentaram uma nova classificação das isotermas para equilíbrio fluido/sólido. A nova abordagem está baseada em resultados experimentais, simulações moleculares e conceitos da teoria de estrutura cristalina proposta por Ono e Kondo em 1960, que tem sido desenvolvida para equilíbrio gás-sólido e líquido-sólido.

A Figura 2.2 mostra a nova classificação das isotermas de adsorção, de maneira geral e qualitativamente sem mostrar todos os possíveis detalhes. Nessa classificação, o tipo I engloba isotermas de adsorção em adsorventes microporosos para temperaturas sub-críticas, próximas da crítica e em condições

supercríticas, onde a isoterma não é monotônica. Tipos II e III representam as isotermas em adsorventes macroporosos com afinidades forte e fraca, respectivamente. Para baixas temperaturas, esses tipos apresentam degraus, mas com aumento da temperatura se transformam em curvas monotônicas suaves que são semelhantes às da classificação da IUPAC. Contudo, próximo da temperatura crítica, essas isotermas mudam drasticamente para comportamento não monotônico, mostrando um máximo acentuado, e com aumentos posteriores na temperatura esses máximos são suavizados.

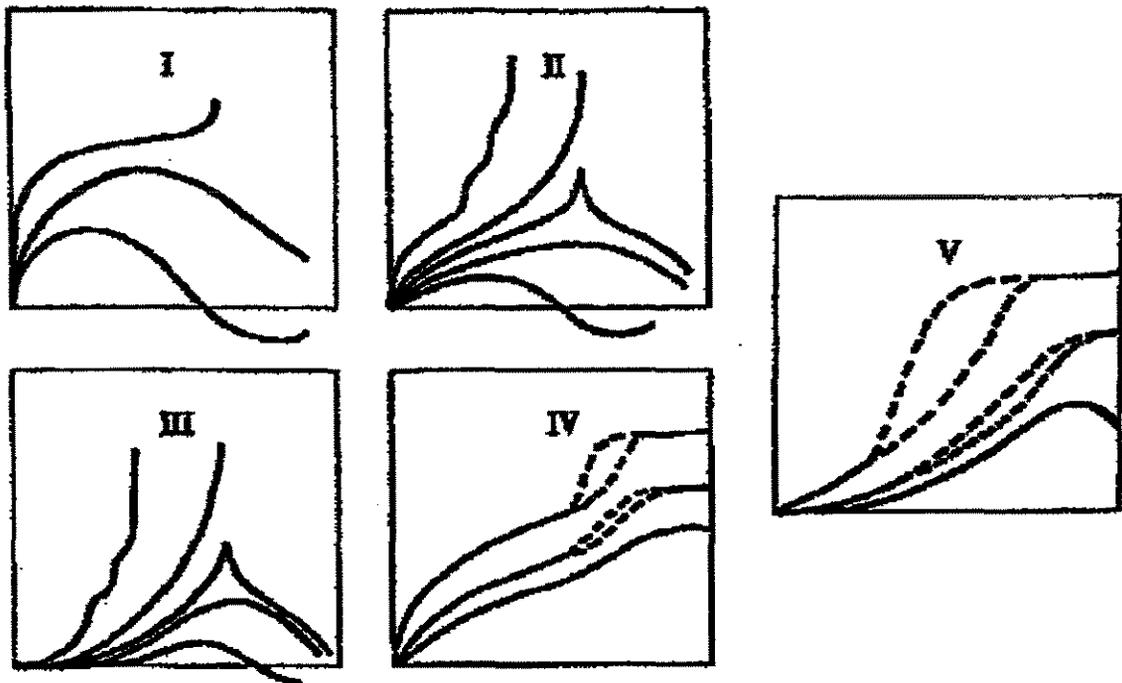


Figura 2.2 - Classificação das isotermas segundo Donohue e Aranovich, (1999) - (gás adsorvido x pressão relativa).

Os tipos IV e V caracterizam adsorventes mesoporosos com afinidades fortes e fracas, respectivamente, que para baixas temperaturas apresentam histerese. Foram também incluídas isotermas supercríticas previstas pela teoria de configuração cristalina, contudo não se tem conhecimento de dados experimentais mostrando o desaparecimento da histerese para sistemas com adsorventes mesoporosos a essas temperaturas.

Geralmente, os dados experimentais de adsorção são correlacionados e interpretados com as equações de Langmuir, Freundlich, BET (Brunaner - Emmett and Teller), de Frenkel-Helsey-Hill (FHH), de Butler-Ockrent e Fritz Schlünder, entre outras. Apesar de ser possível extrair alguma informação a respeito do significado físico dos parâmetros ajustados, na maioria dos casos as conclusões são válidas somente dentro de certos limites.

O modelo teórico mais simples para adsorção em monocamada, o de Langmuir, foi originalmente desenvolvido para representar a quimiossorção em um conjunto de sítios de adsorção localizados e distintos. As principais considerações em que o modelo se baseia são: - as moléculas são adsorvidas em um número fixo de sítios localizados bem definidos (a superfície é completamente uniforme); - cada sítio pode reter uma única molécula do adsorvato; - todos os sítios são equivalentes energeticamente; - não há interação entre moléculas adsorvidas e a probabilidade de adsorção em um sítio independe de sítios vizinhos estarem ou não ocupados. A adsorção máxima corresponde a uma monocamada completa (Ruthven, 1984; Hines e Maddox, 1985; Adamson, 1990). Wang e Tien (1982) recomendam evitar o uso da isoterma de Langmuir para a adsorção multicomponente em carvão ativado pela heterogeneidade de sua superfície.

Considerando-se um fluido A com concentração C_A , que é adsorvido sem dissociação em uma superfície e $\theta_A =$ fração dos sítios ocupados, a taxa de adsorção, $\frac{dn_A}{dt}$, é proporcional à taxa de colisões moleculares com os sítios desocupados:

$$\left(\frac{dn_A}{dt}\right)_{ads} = k_a(1 - \theta_A)C_A \quad (2.2)$$

A taxa de dessorção é proporcional ao número de moléculas adsorvidas:

$$\left(\frac{dn_A}{dt}\right)_{des} = k_d\theta_A \quad (2.3)$$

No equilíbrio, as taxas de adsorção e dessorção são iguais. Portanto, das relações anteriores:

$$k_a \cdot C_A (1 - \theta_A) = k_d \theta_A \quad (2.4)$$

A fração dos sítios ocupados, θ_A , é igual a:

$$\theta_A = \frac{q_A}{q_{mA}} \quad (2.5)$$

sendo:

q_A = quantidade de A adsorvida no equilíbrio, quantidade mássica ou molar/ quantidade mássica do sólido;

q_{mA} = quantidade do adsorvato, A, no adsorvente correspondente à cobertura completa da monocamada, quantidade mássica ou molar/quantidade mássica do sólido;

C_A = concentração do soluto na fase fluida em equilíbrio com a concentração do adsorvato no sólido, quantidade mássica ou molar por volume.

Portanto:

$$\frac{\theta_A}{(1 - \theta_A)} = \frac{k_a}{k_d} C_A = K C_A \quad (2.6)$$

onde:

$K = k_a / k_d$ = constante de equilíbrio da adsorção (coeficiente de sorção relacionado à entalpia de adsorção), volume por quantidade mássica ou molar.

A equação (2.6) rearranjada, resulta em:

$$\theta_A = \frac{q_A}{q_{mA}} = \frac{K C_A}{1 + K C_A} \quad (2.7)$$

A equação (2.7) mostra o comportamento assintótico para adsorção em monocamada, já que na saturação $C \rightarrow \infty$, $q \rightarrow q_m$ e $\theta \rightarrow 1$. Enquanto em baixas concentrações do adsorvato, ela fica análoga à lei de Henry para sistemas gás-líquido, equação (2.8). As moléculas adsorvidas estarão bem espaçadas sobre a superfície do adsorvente e uma não influenciará a outra. Para esta situação limite é razoável assumir que a concentração na fase adsorvida é proporcional à concentração na fase fluida. Infelizmente, sob o ponto de vista de projeto, poucos sistemas são, assim, tão simples.

$$\lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{q_A}{C_A} \right) = K q_{mA} = K'_A \quad (2.8)$$

Onde q_{mA} representa um número fixo de sítios da superfície e deve ser uma constante independente da temperatura, enquanto a dependência da constante de equilíbrio com a temperatura deve seguir a Equação de vant'Hoff:

$$K = K_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_0}{RT}\right) \quad (2.9)$$

onde:

$-\Delta H_0$ = calor limite de adsorção a baixa cobertura,

K_0 = é o fator pré-exponencial.

Sendo a adsorção exotérmica, K deverá decrescer com aumento da temperatura.

Outro modelo de isoterma é a Equação semiempírica atribuída a Freundlich, que é bastante usada particularmente para faixas de concentrações de baixa a moderada. É expressa como:

$$q_j = K(C_{ij})^{1/n} \quad (2.10)$$

onde q_j é a quantidade adsorvida por peso do adsorvente; $C_{i,j}$ é a concentração de equilíbrio do adsorvato correspondente ao q , K é uma constante

para o sistema adsorvato-adsorvente e n é a outra constante, restrita a valores maiores que a unidade.

Quando mais de um componente é adsorvido, a forma do perfil de concentração no adsorvedor mudará radicalmente, formando picos e patamares que são resultados das interações e dos efeitos competitivos entre os solutos adsorvidos e não podem ser modelados com a consideração de isotermas lineares (Hsieh *et al.*, 1977; Balzli *et al.*, 1978; Liapis e Rippin, 1979; Wang e Tien, 1982; Mansour *et al.*, 1982; Tan, 1997). Esses efeitos e interações podem ser manifestados de duas maneiras: competição no processo de transferência de massa dentro e em volta do adsorvente; e substituição das espécies que possuem baixa afinidade adsorvativa em favor daquelas com valores altos. Esse comportamento será ilustrado no Capítulo 3.

Na maioria dos casos de sistemas multicomponentes, é aplicada a relação de Langmuir competitiva para o equilíbrio, que possui a seguinte forma:

$$\frac{q_j}{q_{mj}} = Q_j = \frac{K_j C_{i,j}}{\left(1 + \sum_{m=1}^{NC} K_m C_{i,m}\right)} \quad (2.11)$$

Para alguns sistemas de interesse prático, porém, a consideração da seletividade constante não é aplicável. Gentilini *et al.* (1998), por exemplo, mencionaram a isoterma de Langmuir modificada, equação (2.12), que é derivada da isoterma de Langmuir multicomponente pela adição de um termo linear que é o mesmo para ambos os componentes. A seletividade não é constante, mas é restrita a ser maior que um para todos os valores de composição. Ou ainda, uma isoterma bi-Langmuir mais rica e mais complexa da forma da equação (2.13).

$$q_j = hC_{i,j} + \frac{A_j C_{i,j}}{1 + \sum_m K_m C_{i,m}} \quad (2.12)$$

$$q_j = \frac{A_j C_{i,j}}{1 + \sum_m B_m C_{i,m}} + \frac{D_j C_{i,j}}{1 + \sum_m E_m C_{i,m}} \quad (2.13)$$

A isoterma anterior é usada na cromatografia para descrever o comportamento adsorptivo aonde a existência de dois tipos de interação são observados, como é o caso da separação de enantiômeros. Nesses casos, a fase estacionária constituída de uma proteína que possui reconhecimento das propriedades quirais é imobilizada em um suporte sólido como a sílica gel. Um dos termos da equação leva em consideração as interações seletivas com a fase quiral estacionária, enquanto a outra, com as interações não seletivas com o suporte, uma vez que é a mesma para ambos os enantiômeros. Além disso, a isoterma bi-Langmuir fornece um número elevado de parâmetros suficientes para ajustar dados experimentais para sistemas cujo mecanismo de adsorção não pode ser descrito por uma isoterma simples. Na realidade, as anteriores são todas casos especiais da bi-Langmuir.

2.3.1.1 Considerações sobre predição de isotermas

As operações de separação por adsorção são baseadas no estabelecimento de duas regiões de diferentes concentrações: a fase fluida e a fase adsorvida. No projeto desses processos, é essencial conhecer o equilíbrio dessas concentrações em estudo. Contudo, dados experimentais de isotermas multicomponentes são raros e difíceis de serem obtidos e somente poucos estão disponíveis mesmo para sistemas binários. As informações necessárias precisam ser deduzidas, na maioria das vezes, das isotermas do componente puro (Chiang *et al.*, 1996).

Muitos pesquisadores têm desenvolvido técnicas para estimar o equilíbrio de adsorção multicomponente e estas técnicas podem ser classificadas em quatro grupos. No primeiro, a equação da isoterma do componente puro é simplesmente estendida para equação da isoterma multicomponente. Esta abordagem tem a principal vantagem de ser simples e largamente usada para fins de projeto, porém suas desvantagens são: inconsistência termodinâmica e constantes ambíguas. Ruthven (1984) sugeriu usar esta abordagem com cuidado.

O segundo grupo usa a teoria do preenchimento do volume dos microporos, proposta por Eiden e Schlünder, que estende a teoria do potencial de

Polanyi, como desenvolvida por Dubinin, para cálculo do equilíbrio na adsorção multicomponente. Nessa teoria, assumindo-se o comportamento da fase adsorvida como ideal, o equilíbrio da mistura pode ser calculado a partir dos dados somente do comportamento individual.

Um terceiro grupo, proposto por Ruthven (1984) é conhecido como o modelo geral estatístico. Este modelo prediz isotermas multicomponentes muito bem, particularmente para zeólitas. O quarto grupo foi desenvolvido a partir das teorias termodinâmicas. Considerando o coeficiente de atividade da fase adsorvida, este grupo pode ser categorizado por duas abordagens: teoria da solução adsorvida ideal (IAST) e teoria da solução adsorvida real (RAST). A IAST foi proposta por Myers e Prausnitz, a partir da Equação de Gibbs, com a consideração de que a fase adsorvida é ideal e, em consequência, o coeficiente de atividade de cada componente é igual a um. Cinco modelos com diferentes escolhas de estados padrões foram revisados por Sircar e Myers (1971), que mais tarde concluíram que a representação de IAST dos dados experimentais é excelente até por volta de 50% da saturação. A isoterma da mistura é especificada a T constante e pressão de espalhamento.

Apesar da grande importância industrial da adsorção de líquidos, a maior parte dos estudos sobre o tratamento do equilíbrio para a adsorção parte do princípio de que a fase adsorvível é um gás ideal ou real.

Contudo, não há diferença termodinâmica fundamental entre a adsorção líquida e a gasosa, já que a composição de uma fase adsorvida em equilíbrio, tanto com um líquido quanto com um correspondente vapor saturado, deve ser precisamente a mesma. No entanto, surge uma diferença qualitativa importante devido ao fato de as modelagens para a fase gasosa serem normalmente conduzidas a baixas coberturas superficiais, enquanto que na adsorção líquida a concentração total do adsorvato está sempre próxima do limite de saturação do adsorvente. Outra diferença é que a pressão tem pouca influência e deve ser convenientemente substituída pela tensão superficial, como será visto no Capítulo 4.

2.3.2 Dinâmica da coluna de Adsorção

O estudo dos adsorvedores de leito recheado está baseado na análise das curvas de concentração do efluente X tempo, as quais são função da geometria do adsorvedor, das condições operacionais e dos dados de equilíbrio. Estas curvas são referidas como as curvas de ruptura “breakthrough curve”. Elas são obtidas pela passagem do fluido, que contém uma concentração inicial de adsorvato, através de um leito recheado com adsorvente limpo ou regenerado, sendo monitorada sua concentração de saída.

Após determinado tempo, a concentração de saída vai se aproximando da concentração inicial de entrada e o leito fica saturado, necessitando de regeneração. O período de tempo do início até a saturação corresponde à extensão da adsorção ou zona de transferência de massa no leito e é relacionado ao mecanismo do processo. A área atrás da curva de ruptura, Figura 2.3, representa a quantidade do adsorvato retido na coluna, que por sua vez corresponde a um ponto da isoterma de equilíbrio. Se a isoterma for representada pela Equação de Langmuir, equação (2.7), por exemplo, este ponto da isoterma é expresso por:

$$q^{\infty} = \frac{q_m K C_o}{1 + K C_o} \quad (2.14)$$

onde:

C_o = concentração inicial do adsorvato na solução ao entrar no leito;

q^{∞} = capacidade de saturação do adsorvato no leito.

Concentração de efluente

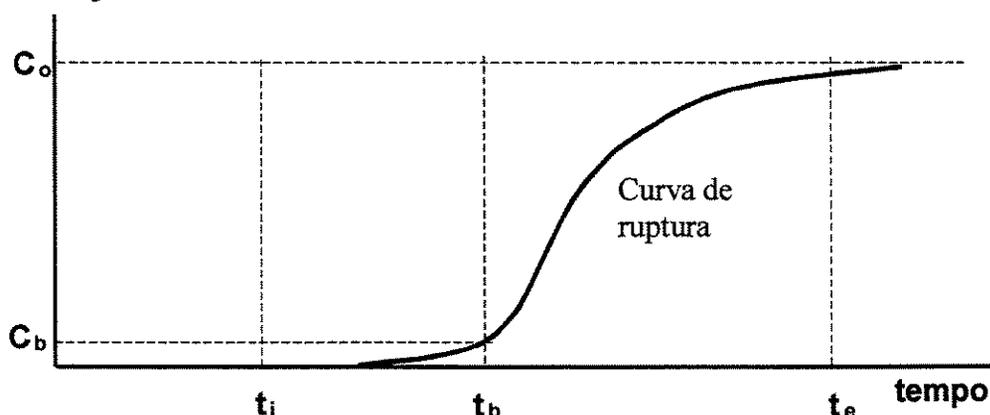


Figura 2.3 – Curva de ruptura

No tempo t_i o soluto começa a aparecer na corrente efluente, o tempo t_b é definido como o tempo necessário para atingir a concentração de ruptura, indicada como C_b , a qual corresponde à concentração máxima permitida no efluente, pois acima dela a saturação poderá ocorrer em tempos e velocidades variáveis dependendo dos parâmetros do sistema. No tempo t_e o leito está saturado com o adsorvato e deve passar pela regeneração. O período de tempo entre t_i e t_e corresponde à zona de transferência de massa no leito (Hines e Maddox, 1985).

O comportamento de uma isoterma de interesse para processos de separação é aquela favorável à adsorção nas condições de operação. Nesse caso, a frente de transferência de massa, na região inicial, se espalha à medida que progride, mas a uma certa distância da alimentação, ela atinge uma forma assintótica e progride como uma zona de transferência de massa estável sem posterior mudança na forma. A distância necessária para se aproximar do limite do padrão constante depende do grau de não-linearidade da isoterma e da cinética de sorção. Para muitos sistemas práticos, contudo, esta distância é muito pequena. A aproximação do padrão constante é, portanto, uma boa ferramenta de projeto, já que os cálculos sob estas condições são muito simples (Ruthven, 1984).

As curvas de ruptura são dominadas, nas baixas concentrações do soluto pela difusão do filme externo e nas altas concentrações, pela difusão na partícula, e com um coeficiente global esses efeitos estão interligados (Cooney, 1990).

O nível de concentração dos componentes adsorvíveis pode ser: a) sistemas com traços onde os componentes adsorvíveis estão presentes somente em baixa concentração em um inerte e as mudanças na velocidade do fluido através da zona de transferência de massa são desprezíveis; b) sistemas sem traços, onde as espécies adsorvíveis estão presentes em concentrações altas o suficiente para causar uma significativa variação na velocidade através da zona de transferência de massa. Tais efeitos são, usualmente, significantes somente para sistemas gasosos.

Pode-se trabalhar com condições isotérmicas ou quase isotérmicas. Na condição isotérmica, a resistência à transferência de calor é desprezível. O espalhamento da frente de concentração é devido inteiramente à dispersão axial e à resistência da transferência de massa. Na condição quase isotérmica, a transferência de calor entre o fluido e o sólido é lenta o bastante para causar espalhamento adicional da frente de concentração, apesar de a transferência de calor entre a coluna e a vizinhança ser rápida o bastante para evitar a formação de outras frentes térmicas e de zona de transferência de massa secundária.

Na maioria dos trabalhos as curvas de ruptura são apresentadas obedecendo à clássica isoterma de Langmuir ou suas extensões empíricas. Os dois comportamentos para as curvas de saturação de misturas são a ruptura simultânea com atraso entre as curvas, ou separação das frentes de transferência de massa, curvas dos adsorvatos separadas. Muitos sistemas binários estudados têm revelado padrões idênticos de comportamento, o componente menos adsorvido sai primeiro, sobe até um valor constante acima da alimentação e decresce gradualmente até a concentração de entrada. Este resultado é consequência direta do deslocamento desse componente pelo segundo soluto, o qual tem maior afinidade adsortiva (Hsieh *et al.*, 1977). Nesses sistemas, o fator de separação se mantém constante ou varia com a concentração sem ocasionar uma seletividade reversa.

No entanto, tal mudança de seletividade foi observada em uma série de misturas binárias gasosas de interesse na purificação de gases industriais. Nesses casos, as curvas de ruptura sofrem mudanças de comportamento dependendo da posição da alimentação em relação à proximidade das composições de azeotropia. No ponto de azeotropia, as duas concentrações se tornam idênticas da mesma forma que nos sistemas líquido-vapor. Em contraste àqueles sistemas, contudo, a temperatura e a pressão total dos solutos são mantidas constantes. Isto é possível porque um grau extra de liberdade é associado com sistemas gás-sólido (Basmadjian e Hsieh, 1980).

Ainda, segundo esses autores, o comportamento azeotrópico é regra geral e não exceção no campo de equilíbrio gás-sólido, o que dá origem a uma variedade de padrões de "breakthrough" não usuais.

Na literatura pesquisada não foram encontrados muitos trabalhos que analisam o processo da adsorção de líquidos com azeotropia, somente estudos das isotermas que revelam esse comportamento, como será ilustrado no Capítulo 4.

Tem sido mostrado, no entanto, que modelos com transferência de massa linear em, uma dimensão, sem considerar os gradientes interpartículas, são suficientes para representar as principais características dos processos de adsorção em leito fixo, (Morbidelli et al., 1982). Os modelos simplificados fornecem informações valiosas a respeito do comportamento dinâmico dos processos de adsorção (Rhee e Amundson, 1971; Rhee et al., 1972). Contudo, se informações detalhadas a respeito do perfil de composição são necessárias, então o modelo de taxa de reação precisa ser resolvido sem simplificações.

Um modelo matemático global rigoroso, segundo Serbezov e Sotichos (1999), para simulação de separações baseadas em adsorção pode ser dividido em três sub-modelos: o modelo para o leito, o modelo para as partículas e o modelo para o equilíbrio da adsorção. O modelo para o leito é acoplado com o modelo para as partículas adsorventes, que, por sua vez, é acoplado com o modelo de equilíbrio. Os modelos para o leito adsorvente e partícula adsorvente podem ser derivados pela aplicação do princípio de conservação de massa para o leito e partícula. O modelo do equilíbrio da adsorção pode ser derivado pelo ajuste de dados experimentais através de relações empíricas, semi-empíricas ou teóricas.

O modelo mais simples de todos elimina o sub-modelo para partícula adsorvente pelo uso da consideração de equilíbrio local. O modelo de equilíbrio local postula que a fase fluida e a fase adsorvida dentro da partícula estão sempre em equilíbrio e que a fase fluida dentro da partícula tem uma composição uniforme todo o tempo e igual à composição na superfície da partícula. Em outras palavras, o modelo de equilíbrio local não considera as limitações do transporte de massa dentro da partícula. Essa situação é raramente encontrada em sistemas reais, mas as soluções obtidas propiciam que se obtenha uma visão melhor da dinâmica do processo, fornecendo limites para alguns parâmetros de operação, tais como pureza dos produtos, e pode ser usado como ferramenta para projetos preliminares do processo (Rhee e Amundson, 1971 (a) e (b); Rhee *et al.*, 1972).

O próximo nível da hierarquia é ocupado pelo modelo que considera força motriz linear, LDF ("linear drive force"). O modelo LDF transforma a equação

diferencial parcial da partícula em uma equação diferencial ordinária independente do espaço e leva em conta as limitações da transferência de massa intrapartícula.

O modelo partícula-leito ou de difusão no poro leva em consideração dois processos de transferência de massa: a transferência de massa externa do seio do líquido para a superfície do sólido e a difusão interna dentro do poro da partícula.

Weber e Chakravorti (1974) estudando os modelos de difusão no sólido e nos poros para adsorvedor de leito fixo, ressaltaram que são necessárias três equações: 1) a que descreve a concentração do adsorvato nos vazios externos do leito à medida que o fluido passa; 2) a da difusão real dentro dos "pellets"; 3) a do acoplamento das duas primeiras em termos de uma resistência de um filme ao redor das partículas.

Na formulação desse modelo, que tem sido resolvido numericamente por vários pesquisadores, as seguintes restrições podem ser impostas: coeficientes de difusão independentes da composição da mistura, partículas esféricas de tamanho iguais, temperatura e porosidade constantes.

Os modelos do fluxo podem ser: fluxo tubular, ou empistonado, onde a dispersão axial é desprezada e a equação de balanço de massa é reduzida a uma equação hiperbólica de primeira ordem; e fluxo tubular disperso, onde é sobreposta alguma mistura que envolve uma redistribuição do material por desligamento ou por turbilhão. Uma vez que isso se repete um número considerável de vezes durante o escoamento do fluido através do leito, essas perturbações podem ser consideradas como sendo de natureza estatística analogamente à lei de difusão molecular de Fick, (Froment e Bischoff, 1990):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (2.15)$$

onde o D_L , coeficiente axial de dispersão, caracteriza o grau de mistura durante o escoamento, t é o tempo, z a unidade de comprimento e C a concentração do soluto no meio fluido.

2.4.1 Modelo de Fluxo tubular

De acordo com as considerações anteriores, o sistema mais simples a ser analisado é o de fluxo tubular, equilíbrio local linear e uma espécie adsorvida de um inerte. Se a corrente a ser processada é diluída em relação ao adsorvato, o efeito térmico, geralmente, é ignorado; condições isotérmicas são consideradas. Um único coeficiente de filme de transporte de massa controla a taxa de transferência entre as fases fluida e sólida. E, se as partículas do sólido são pequenas, os efeitos de dispersão axial podem ser desprezados e o principal modo de transporte na fase móvel é por convecção. O transporte na interface do fluido com as partículas sólidas obedece a uma lei de taxa, a qual é baseada na distância termodinâmica do estado de equilíbrio.

Pelo fato de a área interfacial total não ser conhecida precisamente, é prática comum definir um coeficiente de transferência volumétrico, o qual é o produto $k_c a$, onde a é a área interfacial total por unidade de volume da coluna recheada. A expressão da taxa de variação, ΔR (mols/tempo), é então obtida pela multiplicação do coeficiente de transferência volumétrico pela força propulsora linear da composição e, por sua vez, pela variação de volume da coluna ($A \Delta z$) (Rice e Do, 1995).

$$\Delta R = k_c a (C - C^*) A \Delta z \quad (2.16)$$

Aplicando a lei de conservação para o adsorvato em ambas as fases, Figura 2.4, como segue:

$$v_o A C(z, t) - v_o A C(z + \Delta z, t) = \varepsilon A \Delta z \frac{\partial C}{\partial t} + (1 - \varepsilon) A \Delta z \frac{\partial q}{\partial t} \quad (2.17)$$

sendo:

$$q = KC^* \quad \text{ou} \quad q = f(C) \quad (2.18)$$

onde:

q = composição média da fase sólida, mols do soluto adsorvido por unidade de volume da partícula sólida;

C^* = composição do soluto, mols do soluto por unidade de volume do fluido que existiria em equilíbrio;

v_o = velocidade superficial do fluido (velocidade que existiria em um tubo vazio);

ε = fração de vazios.

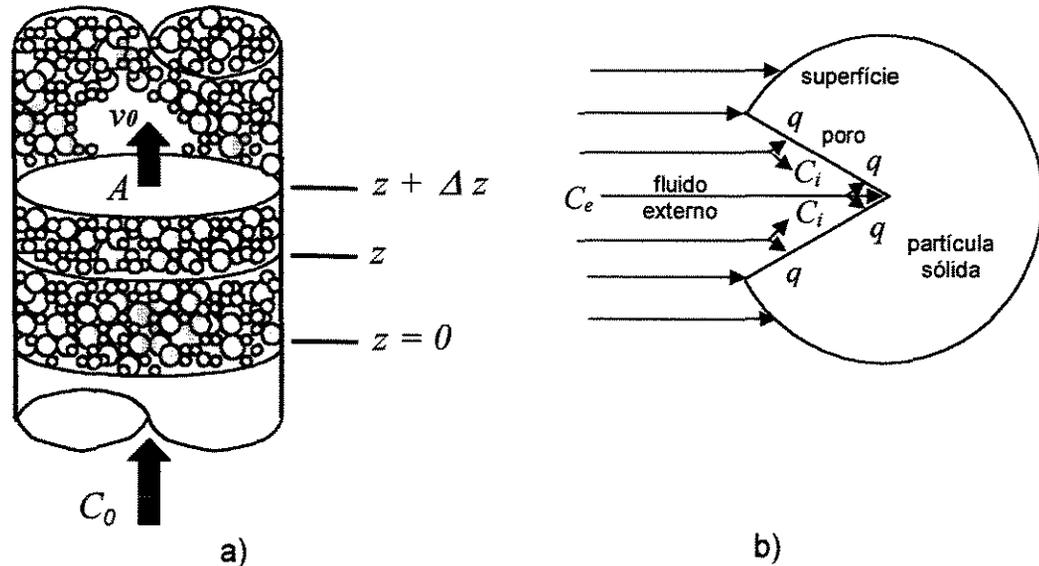


Figura 2.4 a) Adsorvedor de leito recheado; b) Partícula adsorvente

Dividindo a equação (2.17) por $A\Delta z$ e levando ao limite, deduz-se que o balanço global para o adsorvato fica:

$$-v_o \frac{\partial C}{\partial z} = \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + (1 - \varepsilon) \frac{\partial q}{\partial t} \quad (2.19)$$

Da mesma forma, fazendo um balanço do adsorvato na fase sólida, usando a lei de taxa, equação (2.16), remove-se material da fase fluida e adiciona-se na fase sólida. Considerando que a fase sólida não perde e não gera material (assumindo reação química ausente), então o balanço no adsorvente é:

$$A(1 - \varepsilon)\Delta z \frac{\partial q}{\partial t} = k_c a (C - C^*) A dz \quad (2.20)$$

A equação anterior, simplesmente, mostra que a taxa de acúmulo é igual à taxa de transferência para o sólido. Dividindo pelo volume elementar, $A\Delta z$ resulta:

$$(1 - \varepsilon) \frac{\partial q}{\partial t} = k_c a (C - C^*) \quad (2.21)$$

Nota-se que à medida que o equilíbrio se aproxima, $C \longrightarrow C^*$:

$$\frac{\partial q}{\partial t} \longrightarrow 0 \quad (2.22)$$

Tal condição corresponde à saturação, uma vez que nenhuma mudança mais ocorre. O modelo do sistema é composto das equações (2.18), (2.19) e (2.21). Há três equações e três variáveis desconhecidas (C , C^* , q).

Pode-se fazer o modelo do sistema mais compacto, eliminando-se q pela equação (2.18) e expressando-se a velocidade linear real como um valor intersticial, a qual é $v = v_o / \varepsilon$. As equações do modelo ficariam:

$$v \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial t} + \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right) K \frac{\partial C^*}{\partial t} = 0 \quad (2.23)$$

$$(1 - \varepsilon) K \frac{\partial C^*}{\partial t} = k_c a (C - C^*) \quad (2.24)$$

A solução deste conjunto de equações diferenciais parciais pode ser obtida por um método de transformadas adequado para certas condições iniciais e de contorno:

$$q(z,0) = 0 \quad \text{ou} \quad C^*(z,0) = 0 \quad (2.25)$$

$$C(0,t) = C_o \quad (2.26)$$

$$C(z,0) = 0 \quad (2.27)$$

Essas condições mostram que o sólido e o fluido no leito foram considerados, inicialmente, limpos e que há uma composição constante na alimentação.

2.4.2 Modelo Equilíbrio-Dispersivo

Acrescenta-se à equação (2.23), os efeitos da dispersão axial (Ruthven, 1984):

$$v \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial t} + \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{\partial q}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (2.28)$$

A segunda equação do modelo permanece a equação 2.24:

$$(1-\varepsilon)K \frac{\partial C^*}{\partial t} = k_c a (C - C^*) \quad (2.29)$$

E acopla-se geralmente como relação de equilíbrio uma isoterma linear ou uma isoterma tipo Langmuir competitiva ou não.

2.4.3 Modelo de difusão no poro

Nesse modelo "poro-difusão" usado por Santacesaria *et al.* (1982b), considera-se o balanço de massa de cada componente levando em consideração a transferência de massa inter-intrafase e os efeitos de dispersão axial (ver Figura 2.4 b). Na formulação, as seguintes considerações foram feitas: coeficientes de difusão independentes da composição da mistura, partículas esféricas com tamanho e porosidade iguais, velocidade de fluxo e temperatura constantes. Substitui-se o coeficiente de filme da equação (2.29) por um coeficiente efetivo, K_L , definido por:

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_e} + \frac{1}{k_i \varepsilon_i} \quad (2.30)$$

onde k_e e k_i são os coeficientes locais de transferência de massa na fase líquida externa e interna (poros), respectivamente. As equações de balanço material para uma mistura multicomponente, incluindo dispersão axial e considerando vazão constante, são as seguintes:

- Equação da fase fluida:

$$\varepsilon_e \frac{\partial C_{ej}}{\partial t} + v_o \frac{\partial C_{ej}}{\partial z} - D_L \varepsilon_e \frac{\partial^2 C_{ej}}{\partial z^2} = -K_L \frac{3}{R_p} (C_{ej} - C_{ij})(1 - \varepsilon_e) \quad (2.31)$$

- Equação da fase sólida:

$$\varepsilon_i \frac{\partial C_{ij}}{\partial t} = K_L \frac{3}{R_p} (C_{ej} - C_{ij}) - \rho_s (1 - \varepsilon_i) \frac{\partial q_j}{\partial t} \quad (2.32)$$

onde:

$$\frac{\partial q_j}{\partial t} = \frac{\partial f_{eq}(C_{ij})}{\partial C_{ij}} \frac{\partial C_{ij}}{\partial t} \quad (2.33)$$

A relação de equilíbrio, $f_{eq}(C_{ij})$, poderá assumir qualquer forma de correlação experimental ou uma abordagem teórica mais preditiva. Para chegar a estas equações, que são chamadas de modelo generalizado para a partícula adsorvente, a dependência da concentração interna C_i com o raio da partícula pode ser desprezada e a função $C_i(r, t)$ é substituída pela concentração média volumétrica $C_i(t)$ (Santacesaria *et al.*, 1982).

As seguintes condições iniciais foram usadas para esse modelo:

$$C_{e,j}(z,0) = C_{ej}^o(z) \longrightarrow t = 0, z > 0 \quad (2.34)$$

$$C_{ij}(z,0) = C_{ij}^o(z) \longrightarrow t = 0, z > 0 \quad (2.35)$$

$$q_j(z,0) = q_j^o(z) \longrightarrow t = 0, z > 0 \quad (2.36)$$

Considerando-se que $C_{e,j}^o$ e $C_{i,j}^o$ são iguais e constantes, ou zero, assume-se que a coluna está inicialmente nas condições de equilíbrio. Desde que, em geral, $C_{e,j}^o$ e $C_{e,j}^F$ são também assumidas constantes e diferentes, as condições iniciais e de contorno definem condições de degrau, que exhibe uma discontinuidade na origem do plano físico (t,z) .

As condições de contorno de Danckwerts são usadas:

$$v_o C_{ej}^F + D_L \frac{\partial C_{ej}}{\partial z} = v_o C_{ej} \longrightarrow z = 0, t > 0 \quad (2.37)$$

$$(2.38)$$

$$\left(\frac{\partial C_{ej}}{\partial z} \right) \Big|_{z=L} = 0 \longrightarrow z = L, t > 0$$

onde:

C_e, C_i = concentrações da fase fluida e intrapartícula;

C_{ej}^F = concentração de alimentação do componente j;

v_o = velocidade superficial do fluido;

$\varepsilon_e, \varepsilon_i$ = fração do volume vazio do leito e da partícula;

D_L = coeficiente de dispersão axial;

- K_L = coeficiente global de transferência de massa;
 R_p = raio da partícula;
 q_j = quantidade do soluto adsorvida na superfície do sólido;
 ρ_s = densidade do sólido;
 t = tempo;
 z = coordenada axial de comprimento dimensional.

As condições de contorno de Danckwerts, de acordo com o estudo realizado por Wehner e Wilhelm em 1956, *apud* Raghavan e Ruthven (1983), são as mais corretas para sistema dispersivo com fluxo empistonado. No entanto, alguns trabalhos usam condições mais simples como: $C(z = 0, t) = C_o$; $C(z \rightarrow \infty, t) = 0$. As soluções terão diferenças significativas em função dessas distintas condições somente quando o número de Peclet, definido como $= vL / D_L$, e o comprimento da coluna forem pequenos.

2.4.4 Métodos Numéricos

Nos vários trabalhos que têm sido realizados com relação à solução matemática dos modelos de adsorção, tem-se adotado a metodologia de soluções aproximadas com tratamento do resíduo de várias maneiras distintas. Estão sendo usados os métodos dos resíduos ponderados, dentre eles, principalmente, o Método de Colocação Ortogonal, Santacesaria *et al.*(1982), Colocação Ortogonal em Elementos e em Elementos Finitos Móveis, Kaczmariski (1996), Kaczmariski e Antos (1996), Kaczmariski *et al.* (1997) e Método dos Volumes Finitos, Silva (2000).

A utilização do Método de Resíduos Ponderados (MRP) resulta na obtenção de uma solução aproximada em termos de séries de funções conhecidas, chamadas de funções-tentativa. De uma forma geral, o método parte da expansão em um número arbitrário de termos, da solução desconhecida como uma combinação linear das funções-tentativas, com coeficiente a determinar. A solução aproximada proposta é substituída na equação diferencial, produzindo assim, um resíduo. Fazendo-se com que a média ponderada deste resíduo se

anule no domínio de interesse, são criadas as condições para a determinação dos coeficientes arbitrados na solução proposta (Almeida, 1987).

Há uma outra linha de trabalhos que analisa os métodos matemáticos e computacionais nas aplicações da Engenharia Química e que, propondo metodologias, têm auxiliado na escolha do melhor caminho para resolução de um problema específico (Almeida, 1987; Meien e Biscaia, 1994; Biscaia, 1992; Vieira, 1998).

O Método de Colocação Ortogonal (CO) foi desenvolvido por Villadsen e Stewart (1967) como uma extensão do método clássico de colocação, só que não mais utilizando pontos de colocação arbitrários e sim, fazendo uso das raízes de polinômios ortogonais no intervalo. Em alguns problemas, podem não ser de interesse as soluções aproximadas definidas sobre todo o domínio, mas sim as concentradas em algumas regiões particulares. Nessas regiões do domínio, podem ocorrer variações bruscas no comportamento da solução, por exemplo, elevados gradientes, ou mesmo, pela maior relevância do fenômeno ali localizado. Visando atender de forma mais eficiente a este tipo de problema, foi desenvolvida por Villadsen e Michelsen (1978) a técnica de colocação em elementos finitos, muitas vezes também chamada de colocação "spline".

Segundo Carey e Finlayson (1975), esta metodologia foi proposta buscando combinar pequenos erros de truncamento e rápida convergência, associados ao método de colocação ortogonal com a capacidade de método de diferenças finitas em alocar os pontos onde forem necessários. Em linhas gerais, esta técnica resume-se em dividir o domínio em sub-domínios menores, elementos, aplicando a colocação em cada um deles. A obtenção de uma solução única para todo o domínio é conseguida, assegurando-se a continuidade da função e de sua primeira derivada, na fronteira entre os elementos.

Kaczmariski (1996) usou o Método de Colocação Ortogonal em Elementos Finitos (COEF) com fronteiras móveis na simulação de cromatografia multicomponente não-linear. Ele comparou com o Método em Elementos Fixos variando o número de elementos de 12 a 150. O tempo do método de colocação

em elementos foi de 6 a 1026 min e com elementos móveis foi de 7 a 264 min, portanto, propôs um método de Diferença Finitas (DF), menos rigoroso mas cem vezes mais rápido que o método de colocação ortogonal. Ele menciona também que o efeito causado pelo termo da dispersão na equação do balanço de massa pode ser o mesmo causado pela difusão numérica gerada no método de DF, se o termo dispersivo for desprezado, mas os incrementos de tempo e espaço forem escolhidos adequadamente. O efeito da dispersão causada pela difusão numérica é igual àquela causada pela dispersão axial real.

Yu e Wang (1989) desenvolveram um outro método de elementos finitos móveis. Sua metodologia pode ser dividida em duas partes: colocação ortogonal em elementos finitos fixos e uma atualização direta do gradiente do elemento. Infelizmente, a técnica de atualizar as posições dos elementos precisa de cálculos de estimativas adicionais para obter quatro parâmetros ajustáveis e, além disso, para frentes de concentração múltiplas, não reduz o tempo de processamento em relação ao método de elementos finitos fixos (Kaczmariski, 1996).

Kaczmariski *et al.* (1997) apresentaram uma nova técnica para controlar a atualização da posição dos elementos finitos no caso de adsorção multicomponente. A inovação dessa técnica em relação às outras é que o movimento das fronteiras do elemento é computada explicitamente antes de se iniciar a integração das equações discretizadas. Isso é feito usando a solução analítica obtida a partir do modelo da teoria de equilíbrio, onde são desprezadas as resistências à transferência de massa e mistura axial. Esse método mostrou-se seis vezes mais rápido que o método de elementos finitos fixos e necessita de um único parâmetro ajustável.

Silva (2000) resolveu numericamente o sistema de leito móvel simulado, que será descrito mais adiante, utilizando o Método de Volumes Finitos. Esse método destaca-se por garantir a conservação das grandezas envolvidas, tanto a nível elementar como global, isto porque as equações algébricas aproximadas são obtidas através de balanços de conversão das propriedades envolvidas no volume elementar.

O Método de Colocação Ortogonal é freqüentemente usado para simular adsorvedores em leito fixo pela sua velocidade computacional. Após as equações diferenciais parciais terem sido tratadas por esse método, as equações diferenciais ordinárias resultantes podem ser resolvidas numericamente por qualquer método de integração padrão (Raghavan e Ruthven, 1983; Wu *et al.*, 1991).

Como exemplo de combinação de outros métodos numéricos tem-se o trabalho de Wu *et al.* (1991) que estabeleceram uma metodologia para resolver uma coluna de adsorção em leito fixo, isoterma não linear, fluxo empistonado com dispersão axial, utilizando colocação ortogonal e transformadas de Fourier.

Todos esses trabalhos apresentaram alguma contribuição na melhoria das soluções nos casos estudados, porém a escolha de um mais adequado vai depender do processo, do perfil do usuário e das ferramentas computacionais disponíveis, não existindo um único método ou metodologia.

2.5 PROCESSOS DE ADSORÇÃO

Para um processo adsorptivo ser desenvolvido em escala comercial, alguns critérios importantes devem ser analisados. Dentre eles, estão a disponibilidade e o custo do adsorvente e do equipamento ou sistema para efetuar a separação desejada. Nas aplicações da adsorção duas questões não devem ser esquecidas, como o adsorvente deve ser regenerado e qual a configuração do processo (Crittenden, 1988).

Os processos, dependendo da natureza da separação e da escala de produção, podem ser divididos em duas classes:

- sistemas em batelada cíclicos – o leito adsorvente é alternativamente saturado e regenerado;
- sistemas de fluxo contínuo – envolvendo contato contínuo contracorrente entre a alimentação e o adsorvente.

A Figura 2.5, a seguir, ilustra o sistema com dois leitos em batelada cíclicos e o sistema em contracorrente contínuo.

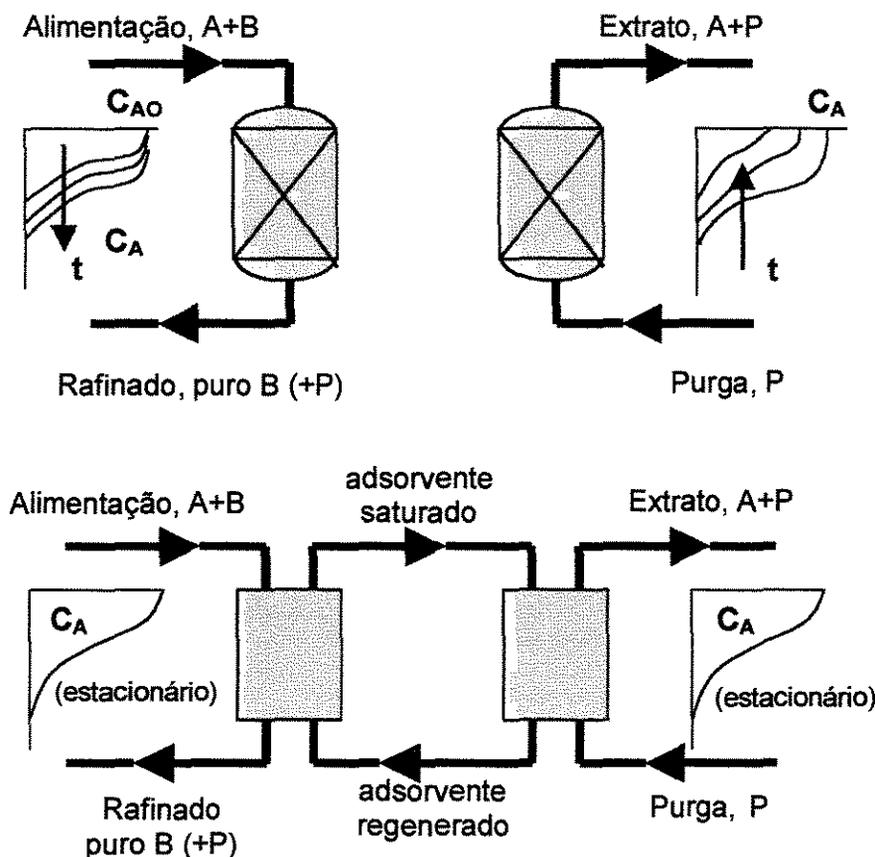


Figura 2.5 - Diagrama esquemático mostrando os dois modelos básicos de operação para um processo simples de separação por adsorção: (a) operação em batelada cíclico, (b) operação contínua em contracorrente. São mostrados os perfis de concentração através do leito e A é a espécie adsorvida com mais intensidade.

2.5.1 Processos de Adsorção Cíclicos

Os processos de adsorção em batelada cíclicos se diferenciam, principalmente, pelos métodos de regeneração do adsorvente, durante o ciclo de dessorção. No caso de adsorção de líquidos, o mais comum é o que usa um agente, eluente ou dessorvente, chamado de ciclo de purga de deslocamento. A

título de ilustração, serão mencionados, a seguir, os quatro métodos básicos, bem como a combinação destes:

- A - Temperatura cíclica ou variável (“temperature-swing adsorption”) – TSA;
- B - Ciclo de purga inerte;
- C - Ciclo de purga de deslocamento;
- D - Pressão cíclica ou variável (“pressure-swing adsorption”) – PSA;
- E - Ciclos combinados.

A - Ciclo de temperatura variável

Sendo a adsorção um processo exotérmico, geralmente, as espécies mais fortemente adsorvidas possuem a entalpia mais alta de adsorção. Um decréscimo na concentração da fase adsorvida, em equilíbrio com a concentração da espécie no fluido, pode ser obtido por um modesto aumento de temperatura. Isto significa que nas altas temperaturas a isoterma se torna menos favorável para a adsorção e mais favorável para a dessorção (Ruthven, 1984).

Nesse processo, o leito é regenerado por aquecimento, com corrente de gás aquecida ou, menos comum, com líquido aquecido até a temperatura na qual as espécies adsorvidas são dessorvidas e removidas do leito na corrente fluida. O tempo necessário para aquecer, ocorrer a dessorção e esfriar o leito é, usualmente, o espaço de algumas horas a um dia. Desde que, durante este longo tempo de regeneração, o leito não está atuando sobre a alimentação, o processo é usado quase que exclusivamente para remover pequenas concentrações de adsorvatos. Este processo pode consumir uma substancial quantidade de energia por unidade de adsorvato. Além de ser fornecida energia para a dessorção, também tem-se que fornecer calor sensível para aquecer o adsorvente, o vaso adsorvedor e internos até a temperatura de dessorção. A etapa da regeneração é uma etapa importante e determina a viabilidade econômica do processo.

Huang e Fair (1988) afirmaram que o processo de temperatura cíclica é o mais indicado para espécies fortemente adsorvidas, em contrapartida, para as fracamente adsorvidas é preferível o ciclo de pressão.

B - Ciclo da Purga Inerte

Neste ciclo, o adsorvato, em vez de ser removido pelo aumento de temperatura, é removido pela passagem de um gás não adsorvente contendo pouca ou nenhuma quantidade do adsorvato. Esse procedimento tem o efeito de abaixar a pressão parcial ou a concentração do adsorvato ao redor das partículas e ocorrer a dessorção. Se a quantidade deste gás que passa pelo leito for suficiente, o adsorvato é completamente removido.

O leito é regenerado a, praticamente, pressão e temperatura constantes. É aplicável somente quando as espécies são fracamente adsorvidas, caso contrário, a quantidade de purga seria proibitiva. O tempo de ciclo, em contraste com o anterior, é de somente poucos minutos.

C - Ciclo de purga de deslocamento

Este ciclo é similar ao anterior, porém, a diferença é que um gás ou líquido que é adsorvido tão fortemente quanto o adsorvato é usado para removê-lo. A dessorção é, então, facilitada tanto pela redução da pressão parcial ou concentração do adsorvato no fluido ao redor da partícula quanto pela adsorção competitiva do agente eluente. O uso deste tipo de purga apresenta duas diferenças em relação ao processo anterior.

Primeiro, desde que o fluido dessorvente é na realidade adsorvido no adsorvente, ele está presente quando a parte da adsorção do ciclo se inicia e, então, contamina o produto menos adsorvido (no ciclo da purga inerte, esta contaminação é menor). Isto significa, em termos práticos, que o fluido da purga de deslocamento precisa ser recuperado de ambas as correntes. Segundo, desde que a entalpia de adsorção do fluido da purga de descarte será aproximadamente igual à do adsorvato, pois os dois se alternam no adsorvente, o calor líquido gerado ou consumido é virtualmente zero. E, durante o ciclo, a temperatura do adsorvente permanece virtualmente constante. Este fato torna possível obter uma carga de adsorção mais elevada que no processo anterior. O tempo do ciclo é usualmente de poucos minutos e é aplicável para gás e líquido.

D - Ciclo de pressão variável

O processo de ciclo de pressão (“pression swing adsorption – PSA”) consiste na passagem de uma mistura gasosa, sob pressão, por um leito poroso preenchido por um adsorvente, o qual tem a função de aprisionar um determinado gás da mistura, deixando passar os demais componentes. Com a depressurização do leito, o gás retido é dessorvido e o adsorvente regenerado. Os sistemas de pressão variável são operados em ciclos, com dois ou mais leitos em sincronismo, permitindo alimentação e retirada de produtos continuamente. A qualidade do adsorvente apresenta uma grande influência no dimensionamento e na viabilidade econômica da instalação. Por isso o desenvolvimento das zeólitas tem levado a um acentuado crescimento deste processo.

A utilização de zeólitas como adsorventes no processo PSA requer que as mesmas estejam na forma de esferas. Esta forma permite a obtenção de um leito de adsorção com distribuição simétrica da porosidade, por onde um gás pode permear uniformemente. Além disso, as esferas possuem resistência mecânica suficiente para resistir ao manuseio, evitando a formação de pós que prejudicam a permeabilidade do gás.

O tempo necessário para carga, pressurização, regeneração e repressurização do leito é, normalmente, de poucos minutos e, em alguns casos, de segundos. O curto espaço de tempo deste ciclo o torna atrativo para ser usado em purificação e separação de grandes volumes de gases.

E - Ciclos Combinados

Geralmente, esses ciclos aliam propriedades de dois sistemas de dessorção citados acima, ou algumas modificações, dependendo das características da mistura a ser separada, do adsorvente, do custo e da escala de produção. Por exemplo, o ciclo de temperatura variável é combinado com o da purga inerte para facilitar a regeneração.

Ou ainda, nos processos de pressão variável é comum usar uma fração do gás menos adsorvido como o gás de purga a baixa pressão e no sentido

oposto ao fluxo de alimentação. Quanto maior a razão entre a alta e a baixa pressão, requer-se menor quantidade de purga. Este fato torna a dessorção a vácuo desejável em algumas circunstâncias. No limite do alto vácuo, muito pouco, se preciso, do gás menos adsorvido será necessário para completa dessorção e dois produtos virtualmente puros serão obtidos (Keller *et al.*, 1987).

2.5.2 Processos de fluxo contínuo

Ao contrário das operações em batelada, que são bem adequadas para propósitos analíticos ou de pesquisa, os processos em escala industrial requerem operações contínuas.

O tipo mais simples de processo contínuo de separação por adsorção envolve a sorção de um componente (ou uma família de espécies similares) de um solvente ou inerte, o qual não é significativamente adsorvido. Isto requer um adsorvente altamente seletivo, portanto uma separação pode ser alcançada em poucos estágios, às vezes em um só, de equilíbrio.

Esses processos diferem no modo do transporte do sólido, na maneira do contato fluido-sólido (leito fixo, leito fluidizado, leito móvel simulado), no número de estágios do equipamento e na natureza da etapa de dessorção ou regeneração, a qual pode envolver tanto uma substituição quase isotérmica ou operação com variação de temperatura. Os necessários aquecimento e resfriamento são conseguidos pelo uso de alguns estágios do leito seccionado como um trocador de calor. O esgotamento com vapor, que é geralmente usado na recuperação de sistemas com solventes, pode ser considerado como um processo híbrido que utiliza temperatura elevada e ação de deslocamento pelo vapor. Apesar destas importantes diferenças, o princípio de operação de todos estes processos é em essência o esquematizado na Figura 2.5.

O princípio da separação por adsorção pode ser, convenientemente, colocado em prática de um modo contínuo em um equipamento em contracorrente baseado na cromatografia de deslocamento, chamado de processo contracorrente verdadeiro (CCV), "true countercurrent (TCC)", cujo esquema está na Figura 2.6.

Considerando-se a separação de uma mistura binária AB, o componente mais adsorvível é A, o qual é coletado na corrente do extrato, e o menos adsorvível, B, é coletado na corrente do refinado. A separação é realizada nas duas seções centrais, onde B é dessorvido e o componente A é adsorvido. Em outras palavras, nestas duas seções as taxas de fluxo líquido dos componentes a serem separados têm sinal oposto, sendo o componente A conduzido da alimentação para a saída do extrato e o componente B conduzido da alimentação para a saída do refinado. Um terceiro componente, o dessorvente ou eluente, D, é usado para dessorver o componente A da primeira seção e, assim, regenerar o adsorvente. O D deve possuir afinidade de adsorção intermediária entre A e B. Finalmente, o componente B é adsorvido na quarta seção da unidade, regenerando, por sua vez, o dessorvente. Este processo, na realidade, divide a mistura original em duas correntes: o extrato contendo A+D e com muito pouco B, e o refinado contendo B+D e com muito pouco A (Ruthven, 1984; Storti et al., 1988; Storti et al., 1989; Mazzotti et al., 1994; Mazzotti, 1997).

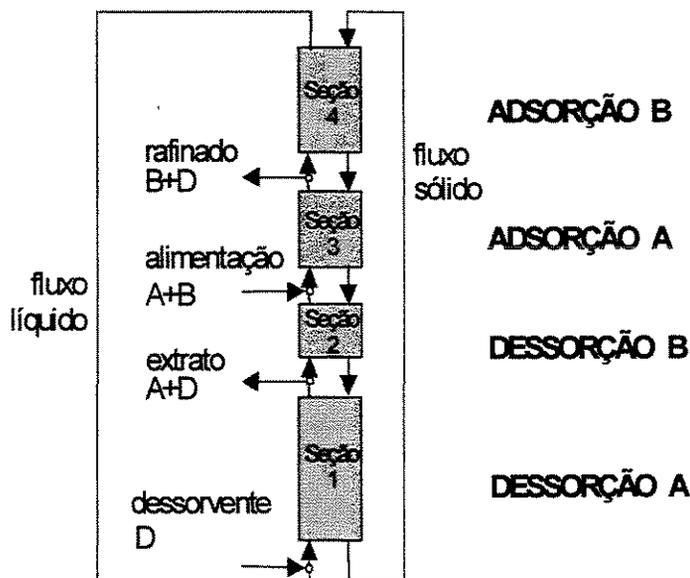


Figura 2.6 – Processo contínuo de separação por adsorção – unidade contracorrente de quatro seções

Desta descrição pode-se comparar uma unidade CCV com uma coluna de destilação. As seções 1 e 4 representam respectivamente o refulvador e o condensador. As seções 3 e 2 correspondem à retificação e ao esgotamento, nesta ordem. Cada seção da unidade, portanto, tem um papel específico na operação o qual será detalhado a seguir. A seção 1, entre os nós das correntes de dessorvente e de extrato, permite a regeneração do sólido. Sua função é a dessorção da espécie química mais retida, espécie A, pelo dessorvente puro, que entra no início desta zona. Uma certa quantidade da espécie A é retirada do sistema na corrente de extrato.

Na seção 2, entre os nós das correntes de extrato e de alimentação, ocorre a dessorção da espécie menos retida, B. O sólido ao entrar nesta zona contém ambos os componentes, A e B, pois esteve em contato com a entrada da corrente de alimentação. Como a espécie A é mais retida do que a espécie B, é possível promover a quase completa dessorção de B, impedindo a contaminação do extrato por esta espécie.

A seção 3, entre os nós das correntes de alimentação e de refinado, tem a função de adsorver A, o componente mais fortemente retido. O sólido presente na entrada desta zona contém, preferencialmente, o componente B. Desta forma, como A é mais retido, é possível retirar grande quantidade deste componente da fase fluida, impedindo a contaminação na corrente do refinado, rica em B.

Finalmente, a seção 4, situada entre os nós das correntes de refinado e de eluente, é a zona de regeneração do dessorvente. Sua função é adsorver a espécie menos retida. O sólido ao entrar nesta zona encontra-se isento das espécies A e B, permitindo assim que grande quantidade do componente B seja retirado da fase fluida, possibilitando a utilização desta como eluente na seção 1.

Após a separação por adsorção, pelo menos duas unidades de destilação são necessárias, nas quais o extrato e o refinado são separados para obter os componentes A e B puros e livres do dessorvente. Portanto, a adsorção será uma ótima alternativa se estas destilações forem mais fáceis de realizar em comparação com a destilação inicial dos componentes A,B (Mazzotti *et al.*, 1997).

Outras configurações da adsorção CCV são possíveis, mas a apresentada acima é a mais eficiente e a mais adotada (Ruthven, 1984; Mazzotti *et al.*, 1997).

Ruthven e Ching (1989); Liapis e Rippin (1979) mencionaram que a principal vantagem do arranjo de fluxo contínuo é que, como nos trocadores de calor, o fluxo em contracorrente maximiza a força propulsora média, portanto aumenta a eficiência com a qual o adsorvente é utilizado. A principal dificuldade é que a operação em contracorrente requer circulação do adsorvente sólido, que é obviamente mais difícil do que, por exemplo, circulação de líquidos. Alguns problemas encontrados são: equipamento mecanicamente complexo, atrito entre as partículas sólidas, escoamento não uniforme das fases fluida e sólida, arraste de materiais e contaminação entre as seções do equipamento devido à estrutura porosa do adsorvente e limitações do tamanho das partículas para evitar excessiva perda de carga. Um caminho alternativo usado para se obter a circulação do sólido adsorvente é a fluidização, no entanto tem-se que enfrentar o inevitável problema de "backmixing" das partículas, o qual reduz sobremaneira a eficiência do processo (Ruthven e Ching, 1989).

Para o processo do leito móvel verdadeiro operar adequadamente permitindo uma boa separação, com cada seção executando suas funções, a seleção adequada das vazões de fluido e de sólido em cada zona é de fundamental importância. Algumas restrições devem ser satisfeitas para recuperar a espécie B, menos adsorvida, na corrente de refinado, e a espécie A, mais adsorvida, na corrente de extrato. Essas restrições são expressas em termos de fluxos líquidos das espécies em cada zona, como será detalhado mais tarde na simulação do sistema de leito móvel simulado.

Storti *et al.* (1995); Mazzotti *et al.* (1997); Furlan e Mazzotti (1997) determinaram as condições ótimas de operação da unidade contínua de separação através de modelo baseado na teoria do equilíbrio. Usaram como parâmetros do processo: as razões entre a vazão mássica efetiva de fluido e a vazão mássica da fase adsorvida para cada seção da unidade. A vazão efetiva de fluido é calculada como a diferença entre a vazão de fluido e a porção do mesmo

que retorna com o sólido dentro dos macroporos, porção esta que tem um efeito prejudicial sobre a separação.

2.6 TEORIA DO LEITO MÓVEL SIMULADO

As dificuldades relacionadas com o movimento da fase sólida tornaram-se um grave empecilho para a tecnologia baseada no sistema de fluxos contracorrentes, CCV; no entanto, propiciaram o desenvolvimento do sistema do leito móvel simulado, LMS, "simulated moving bed", SMB. Este compartilha das mesmas vantagens do CCV em termos de eficiência de separação com a superação do problema de movimentar sólidos. Na realidade, no LMS o fluido é circulado através de um número de colunas de leito fixo, como mostrado na Figura 2.7. O movimento contínuo do sólido é simulado pela mudança dos pontos de alimentação e retirada, em determinados intervalos e no mesmo sentido do fluxo fluido. Com o objetivo de fazer com que este discreto movimento se aproxime do contínuo, cada seção da unidade do LMS é dividida em várias subseções.

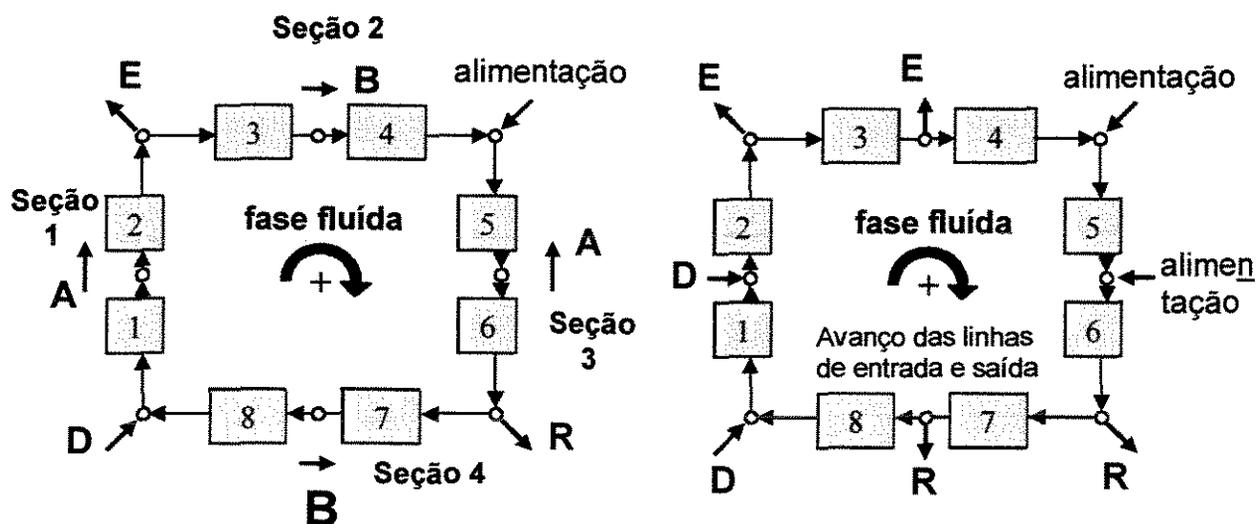


Figura 2.7 Processo contínuo de adsorção – Unidade de leito móvel simulado

A operação contracorrente das unidades de LMS maximiza a força motriz da transferência de massa e, por conseguinte, propicia uma maior eficiência na utilização da capacidade adsorviva da fase sólida. A opção por esses processos contínuos, que envolvem uma engenharia mais complexa, tem sido na recuperação de produtos de alto valor agregado e em separações onde o custo e a durabilidade do adsorvente não afetam a viabilidade econômica do processo.

A maioria das aplicações industriais da tecnologia do LMS é baseada tanto no processo Sorbex, nome genérico usado pela UOP (Universal Oil Products) para designar seus processos de sorção, quanto nos processos desenvolvidos pela "Toray Industries". No processo Sorbex, o esquema conceitual mostrado na Figura 2.7 é operado em uma coluna única dividida em subseções e com fluxos controlados por válvula rotativa complexa, Figura 2.8. E os desenvolvidos pela Toray consistem de uma série de colunas recheadas nas quais as entradas e saídas de fluidos são alteradas periodicamente pelo uso de válvulas "on-off" (Ching *et al.*, 1992).

Dos processos licenciados pela UOP que usam as zeólitas X ou Y como adsorvente, são exemplos: o processo Parex, que obtém para-xileno de alta pureza usando tolueno ou para-dietilbenzeno como dessorvente, o Ebex para obtenção do etilbenzeno puro com para-dietilbenzeno como dessorvente, o Molex, que separa hidrocarbonetos lineares dos ramificados e cíclicos, e o Olex, que separa olefinas de isômeros saturados (Broughton, 1977; Broughton, 1985).

Na área de alimentos é usado o Sarex para separação de glicose e frutose na produção de xarope com alto conteúdo de frutose. Neste processo, o dessorvente é a água e o adsorvente pode ser uma zeólita X ou Y na forma Ca^{++} , ou, ainda, resinas trocadoras de cátions que utilizam a habilidade da frutose de complexar com íons Ca^{++} (Mazzotti *et al.*, 1997).

Vários trabalhos foram desenvolvidos sobre a separação desses açúcares, tanto em nível experimental quanto de simulações em sistema contracorrente simulado com diferentes abordagens de modelagem e solução numérica (Ching e Ruthven, 1984/1985 a) e b); Ching *et al.*, 1985). Nesses três

trabalhos foram utilizadas isotermas lineares e desacopladas, que atenderam às baixas concentrações da alimentação e forneceram uma boa representação do comportamento do sistema. Porém, Ching *et al.* (1987) procurando atender os níveis industriais de concentração para a corrente de alimentação, por volta de 50% peso/volume, usaram uma zeólita como adsorvente e isoterma linear para glicose e não-linear, tipo Langmuir, para a frutose. Essa consideração é distinta dos dados de Hashimoto *et al.* (1983), que encontraram para ambas, glicose e frutose, isotermas lineares e desacopladas até acima de 50% peso/volume.

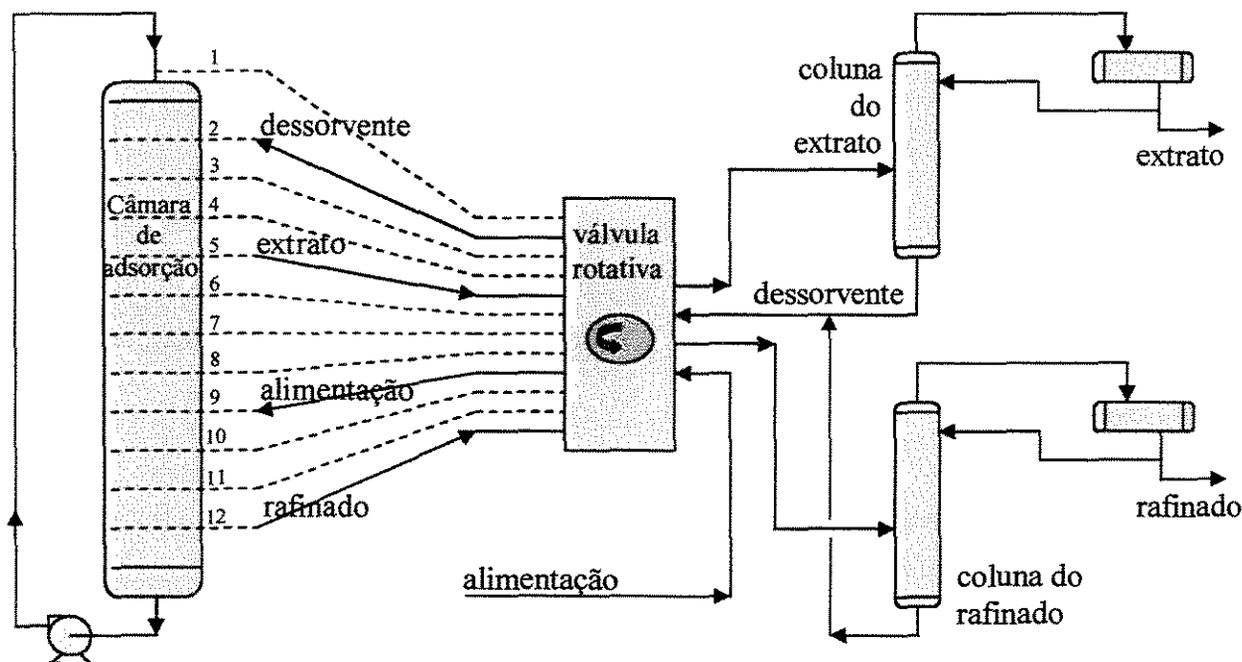


Figura 2.8 Diagrama esquemático do sistema LMS "SORBEX",
(Broughton, 1977)

No entanto, Ching *et al.* (1987) comentaram que apesar do grau de não linearidade e da extensão do acoplamento entre as isotermas serem relativamente pequenos, o efeito no perfil de concentração foi significativo. E sob adequadas condições, uma separação eficiente pode ser obtida tanto com a resina quanto com a zeólita CaY.

Atualmente, a aplicação do LMS se estendeu a outras áreas da engenharia química, por exemplo, biotecnologia, farmacologia e perfumaria (Charton e Nicoud, 1995). A crescente aplicabilidade desta técnica é justificada pela obtenção de alta eficiência em comparação a outros métodos clássicos de separação, principalmente quando baixos fatores de separação estão envolvidos.

Um dos fatores chaves na determinação do desempenho global do processo de separação por adsorção é a escolha do adsorvente e do dessorvente. Na realidade, a dificuldade principal da separação é uma função da adsorvidade dos componentes a serem separados e da ação do dessorvente sobre o sólido adsorvente escolhido. Storti *et al.* (1985/89) estudando os isômeros do xileno, comprovaram que o dessorvente apropriado é aquele com adsorvidade intermediária entre os componentes a serem separados. Essa condição da adsorvidade resultou na menor vazão do eluente para se conseguir a pureza dos produtos. Mostraram, ainda, que o uso de um eluente com adsorvidade tão próxima quanto possível daquela da espécie a ser separada, de uma mistura binária, acarreta enriquecimento máximo da corrente desta espécie, refinado ou extrato.

Uma das aplicações da adsorção em processo contínuo, bem conhecida e difundida, é um exemplo clássico na engenharia química, o fracionamento de mistura de hidrocarbonetos isômeros, alquil-aromáticos C-8, especialmente a mistura dos isômeros do xileno e etilbenzeno, que apresentam baixas volatilidades relativas. Este problema foi abordado, inicialmente, pelo desenvolvimento de processos acoplados com a isomerização. O principal objetivo era transformar os outros isômeros em para-xileno, devido a sua importância industrial como matéria-prima. No entanto, atualmente, a maioria dos processos estão baseados na adsorção seletiva em peneiras moleculares, principalmente a zeólita Y com íons K (Morbidelli *et al.*, 1986).

Uma grande variedade de trabalhos foi encontrada na literatura, envolvendo estes isômeros do xileno (Santacesaria *et al.*, 1982; Storti *et al.*, 1985/1992/1995; Morbidelli *et al.*, 1985/1986; Ruthven & Ching, 1989; Mazzotti *et al.*, 1994/1996; Mazzotti *et al.*, 1997; Storti *et al.*, 1988/1989/1993; Furlan *et al.*

,1992/1997; Neves, 1995/2000; Azevêdo *et al.*, 1997). Muitos fizeram uma abordagem completa do problema e outros analisaram aspectos particulares do processo. A seguir, serão citados alguns para ilustrar as principais preocupações dos pesquisadores dessa área e os resultados mais relevantes encontrados.

Santacesaria *et al.* (1982) investigaram os parâmetros do equilíbrio da adsorção dos isômeros orto, meta, para-xileno, etilbenzeno e tolueno, que geralmente é usado como dessorvente, através dos modelos de isotermas de Langmuir e Fowler. Ambos mostraram um bom ajuste dos pontos experimentais para taxas de cobertura acima de 50 %, valores que seriam esperados nas operações industriais. A partir de dados experimentais a diferentes temperaturas foi observado que a variação da entalpia para os componentes é praticamente a mesma, enquanto a variação de entropia é muito diferente. Concluindo-se que a seletividade deste tipo de zeólita é atribuída principalmente aos diferentes arranjos das moléculas nas cavidades intercristalinas.

Apesar da tecnologia industrial do LMS operar com 12 a 24 subseções ou colunas, Ruthven e Ching (1989), Mazzotti *et al.*, (1997) e as pesquisas de Storti *et al.* (1988/1989) mostraram que essas unidades com pequeno número de subseções podem atingir alta pureza de separação desde que o comprimento das colunas e as vazões sejam adequadamente projetadas. Particularmente, é necessário que as condições em cada seção da unidade se aproximem do equilíbrio, isto é, que as resistências ao transporte de massa e de mistura axial sejam desprezíveis. O esquema de fluxo com quatro seções tem sido exaustivamente estudado na literatura nos últimos anos (Hashimoto *et al.*, 1983; Ching *et al.*, 1985; Kubota *et al.*, 1989; Ernst & Hsu, 1989). Embora existam outras configurações onde a tecnologia de LMS está presente, como a configuração de LMS com três seções e sem o reciclo de parte do dessorvente estudada por Ching *et al.* (1992) e Hotier (1996), a configuração de LMS de quatro seções é a mais empregada atualmente, variando o número de colunas ou subseções de uma a duas por seção.

Morbidelli *et al.* (1985) estudando a separação de orto e para-clorotolueno na zeólita X, investigaram vários dessorventes usando a teoria de equilíbrio e

modelo de difusão nos poros e afirmaram que, apesar do ótimo dessorvente ser caracterizado pela adsorvidade intermediária entre os componentes a serem separados, nem sempre é possível encontrá-lo. Quando isto ocorrer, este pode ser substituído pelo uso de dois dessorventes, um forte e um fraco. O papel do dessorvente é competir com os componentes a serem separados nos sítios ativos do adsorvente, aumentando sua velocidade de dessorção e a eficiência de todo o processo. Nas aplicações industriais a solução binária de dessorventes (um com adsorvidade mais alta que as espécies presentes e outro, um solvente inerte) geralmente, é substituída por um único dessorvente puro. As características de um dessorvente eficiente são: estabilidade química nas condições de operação, apropriada adsorvidade e alta volatilidade relativa com respeito aos componentes da alimentação que determinam o impacto econômico da purificação das correntes de saída do processo.

Será citado a seguir um exemplo da aplicação do sistema do LMS utilizando outro tipo de interação com a fase sólida, mas que ilustra algumas considerações feitas até agora sobre as vantagens desse sistema. Walsem e Thompson (1997) descreveram o processo, patenteado pela AECI Bioproducts, para separar lisina obtida por processo biotecnológico para utilização em rações balanceadas de suínos e aves. A lisina foi recuperada da bio-suspensão e subsequente purificada com o uso de duas unidades de troca iônica. A pureza do produto obtido foi superior a 98,5%. O sistema utilizado consistiu de 30 colunas de leito fixo em LMS com "layout" de um carrossel. O melhor aproveitamento da resina e o aumento da eficiência da operação foram devidos ao contato contracorrente contínuo do leito com as correntes de alimentação e de eluição. Os autores salientaram, ainda, que o consumo da resina foi de um décimo do utilizado em planta de leito fixo; ela não apresentou danos mecânicos e, após um ano de operação, mantinha mais de 90% de sua capacidade inicial. O custo do capital foi menor do que o de um sistema equivalente de leito fixo e, em operação, foi fácil modificar a configuração da unidade para adequar as necessidades específicas do processo. A maioria desses ajustes foram feitos, simplesmente, com rearranjo das conexões de entradas e saídas do sistema.

2.7 PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR ADSORÇÃO CROMATOGRÁFICA

2.7.1 Introdução

O termo cromatografia, em um sentido abrangente, está relacionado com qualquer processo de separação que depende de uma partição entre um fluido, o qual contém a mistura a ser separada mais o eluente, e um sólido adsorvente.

A cromatografia, na ocasião de sua descoberta, revolucionou a área da química analítica como um método de separação marcado pela presença de cores. As técnicas, a partir do mesmo princípio, proliferaram utilizando diferentes métodos de detecção, mas o nome foi mantido, abrangendo separações não mais evidenciadas pelas cores, a não ser na cromatografia em camada delgada. As misturas complexas, que não poderiam ser estudadas por outros métodos, foram, a partir disso, analisadas com sucesso e rapidez. Esse sucesso analítico trouxe a expectativa de sua aplicação em larga escala. Nas décadas de 30 e 40, os sistemas implementados mostraram baixa eficiência e o método foi abandonado como processo de separação industrial. Porém, nos últimos trinta anos, houve um ressurgimento do interesse pela cromatografia em larga escala. Isto deve-se ao desenvolvimento e aperfeiçoamento dos sistemas e da necessidade de separações em novas áreas, como na biotecnologia e na engenharia genética.

A cromatografia de eluição em larga escala difere dos sistemas analíticos em vários aspectos. O objetivo da analítica é obter a separação de uma pequena amostra, com alta resolução e curto espaço de tempo e, na larga escala, é separar grandes quantidades sem o requisito da completa resolução (Wankat, 1986).

De acordo com Vilcu e Leca, as técnicas cromatográficas podem ser classificadas, quanto à natureza da sorção dos componentes da fase móvel pela fase estacionária, da seguinte maneira (Meien, 1997):

- adsorção cromatográfica;
- partição, distribuição ou dissolução cromatográfica;
- cromatografia por troca iônica;

- electrocromatografia, na qual a separação é efetuada devido à mobilidade iônica induzida por corrente elétrica que circula pelo sistema, ou por um efeito combinado de sorção e mobilidade iônica;
- cromatografia por formação de complexos;
- cromatografia por permeação em gel.

Os processos de adsorção cromatográfica, por sua vez, podem ser realizados em sistema de batelada em uma única coluna ou de maneira cíclica contínua. Os processos em batelada segundo o grau de mobilidade do adsorvente podem ser a) coluna com adsorventes soltos como em um tanque de mistura; b) leito fluidizado; c) leito expandido; d) leito empacotado.

A vantagem dos três primeiros ao tratar misturas com biomateriais em suspensão é que eles dificultam o entupimento dos vazios do leito, evitando a inutilização do adsorvente próximo da entrada da coluna ou mesmo seu bloqueio total. O termo leito expandido é usado para distinguir as características de dispersão próprias dos leitos fluidizados que possuem estreita distribuição de tamanho de partículas daqueles que possuem uma larga distribuição de partículas, sendo as maiores localizadas próximas do fundo do leito e as menores distribuídas em direção ao topo (Anspach *et al.*, 1999). Esse sistema de adsorção em leito expandido elimina a necessidade de filtração e/ou centrifugação e etapas de concentração nos processos de separação precedidos por métodos fermentativos (Clemmitt e Chase, 2000).

Nesse trabalho de pesquisa, a adsorção cromatográfica será usada com o sentido restrito àqueles processos em que a fase sólida está contida em uma coluna empacotada ou recheada.

Na coluna cromatográfica é utilizado um fluxo constante de um fluido carreador ou solvente. Em um determinado instante, injeta-se no solvente uma pequena amostra da mistura a ser alimentada. Os componentes possuem diferentes interações com o leito de partículas, migram com diferentes velocidades e, após um determinado comprimento da coluna, pode-se coletá-los separadamente. Na coluna adsorvedora, procede-se de maneira semelhante,

exceto que alimenta-se a coluna por um longo período de tempo e separam-se os componentes utilizando sistemas especiais de eluição e dessorção.

Os métodos cromatográficos implicam um consumo baixo de energia, tornando-se vantajosos. No entanto, a separação cromatográfica em escala industrial apresenta desvantagens:

- os adsorventes na coluna não são usados de modo eficiente;
- uma grande quantidade de solvente é necessária para dissolver o componente, resultando em produtos diluídos;
- produtos com alta pureza não são obtidos quando há diferenças pequenas de afinidades dos componentes em relação ao adsorvente;
- descontinuidade do processo.

Recentemente, para superar essas desvantagens, foram desenvolvidos processos cromatográficos líquidos de alto desempenho (HPLC) e adsorvedores de leito móvel simulado (LMS) para uso em escala industrial. Por isso, é interessante que o simulador para o processo de adsorção também atenda algumas peculiaridades do processo cromatográfico, já que a modelagem é semelhante.

A seguir, serão relacionadas algumas das aplicações mais relevantes, encontradas na literatura, para visualização dos sistemas que estão sendo separados por essa tecnologia.

2.7.2 Aplicações da adsorção cromatográfica

Foi observado que houve um aumento significativo, nos últimos anos, de trabalhos publicados abordando a separação cromatográfica. Esses visavam, preferencialmente, a escala industrial e a necessidade de atender às especificações, cada vez mais exigentes, de pureza por parte das indústrias químicas em diferentes ramos.

Por exemplo, na indústria alimentícia, o tipo mais comum de xarope de frutose contém: 42% de frutose, 52% de glicose e 6% de oligossacarídeos em base seca. Para algumas aplicações específicas, como a frutose é mais doce e mais solúvel em água a baixas temperaturas, é interessante obter um xarope com

55 a 90% desse componente. A utilização do LMS para a separação da glicose/frutose para produção desse xarope, com alta concentração de frutose, tem sido estudada desde a década de 80 (Ching e Ruthven, 1985; Hashimoto *et al.*, 1983, Ching *et al.*, 1986 e Ching *et al.*, 1987). Foi verificado por esses estudos, que a zeólita Y com íons Ca^{+2} adsorveu a frutose, preferencialmente, e as isotermas de frutose e glicose no adsorvente eram lineares e independentes uma da outra. Obteve-se com esse processo alta pureza e relativamente alta concentração.

No trabalho de Giacobello, *et al.*, (2000), foram apresentados os resultados experimentais para a separação por adsorção de uma mistura aquosa de sacarose/betaína em escala laboratorial e coluna de leito fixo. Os parâmetros levantados foram utilizados para projeto preliminar de uma unidade de LMS, tendo como matéria-prima o melaço da beterraba. No entanto, os resultados apresentados foram obtidos com as seguintes simplificações: misturas binárias e soluções diluídas, que permitiram trabalhar na região linear da isoterma de adsorção. A possibilidade de recuperação acima de 99% de betaína e sacarose das soluções aquosas diluídas foi constatada.

A dessorção é uma etapa importante do processo e o eluente na separação cromatográfica deve ser escolhido cuidadosamente. No trabalho de Giovanni *et al.* (2001) foi mostrado o uso de um fluido supercrítico em um sistema cromatográfico em LMS que associa a fácil separação dos produtos e eluente e a completa compatibilidade do solvente mais comum, CO_2 , com os produtos usados na área farmacêutica e de biotecnologia.

Muitas moléculas orgânicas exibem a particularidade de possuírem quatro grupos diferentes ligados ao átomo do carbono tetraédrico. Essa molécula quiral e sua imagem espectral formam um par de enantiômeros. As moléculas quirais têm as mesmas propriedades físicas, mas o efeito na rotação de luz polarizada é diferente, isto é, são opticamente ativas e quimicamente idênticas exceto quando reagem com outros compostos quirais.

As diferentes atividades biológicas de dois enantiômeros em remédios, em aromatizantes e em reforçadores do sabor, fizeram com que a demanda desses componentes puros crescesse. Por exemplo, um enantiômero da vitamina C é um antioxidante, o outro, não tem efeito no organismo humano. A talidomida é uma droga quiral que, na década de sessenta, foi administrada para mulheres grávidas na forma de mistura racêmica, isto é, mistura de enantiômeros em igual proporção. Tragicamente foi constatado que somente um enantiômero é benéfico e o outro foi o responsável por deformações genéticas. E essa exigência de produtos puros tem feito com que novos processos sejam desenvolvidos para uma produção em grande escala e com custos mais baixos.

Como a cromatografia em sistema de LMS é, essencialmente, uma separação de mistura binária, é perfeitamente adequada para separar os dois enantiômeros de uma mistura racêmica como alternativa aos processos de sínteses enantioseletivas.

A chave do sucesso da separação quiral pela cromatografia em LMS se baseia em dois aspectos: 1) escolha correta das condições de operação; 2) escolha correta da fase estacionária. Para o primeiro aspecto, várias técnicas têm sido propostas com o objetivo de elevar a pureza, melhorar as recuperações e produtividade e minimizar o consumo de solventes (Azevedo *et al.*, 1999; Pröl e Küsters, 1998; Fish *et al.*, 1993).

O LMS projetado para separações com elevada produtividade, usualmente, opera com altas concentrações de alimentação, levando a comportamentos de adsorção competitiva não-linear. Portanto, as ferramentas de simulação são de crucial importância antes do sistema entrar em operação. Isso requer o conhecimento de algumas informações básicas sobre os parâmetros de equilíbrio e cinéticos. Em relação ao segundo aspecto, muitas fases estacionárias, que possuem propriedades de reconhecimento dos quirais, têm sido propostas na literatura (Pais *et al.*, 1997; Francotte *et al.*, 1998).

Juza, Mazzotti e Morbidelli (2000) e Miller *et al.* (1999) estudaram a aplicação do processo de separação cromatográfica usando o sistema do LMS e

concluíram que essa técnica possibilita a separação de compostos enantiômeros em larga escala de produção. A produtividade, que é específica para cada par de enantiômeros, depende da seletividade, resistência e eficiência da fase estacionária. O sistema LMS pode ser aplicado em diferentes separações em todos os estágios do ciclo de processamento de drogas farmacêuticas.

Esse autores salientaram, também, que os fluxos através do sistema de LMS influenciaram na otimização e na minimização do consumo de solventes. Isso significa redução do custo e da diluição dos produtos, limitando a quantidade de solvente para regenerar e reciclar. A pureza dos produtos, quando um quilo foi processado, ficou na faixa de 98% a 99% e a recuperação, na faixa de 93% a 98%.

Lehoucq *et al.* (2000) projetaram um LMS em escala piloto, o que possibilitou obter um perfil da concentração ao longo das colunas com medidas “on-line” e a influência dos parâmetros pôde ser simulada e checada experimentalmente.

Para dessalinizar proteínas, geralmente, é usado o processo de cromatografia gel. Como todo processo descontínuo, tem as desvantagens já mencionadas. Por isso Hashimoto *et al.* (1988), investigaram o sistema de adsorvedores em LMS, pois a dessalinização de proteínas é, essencialmente, a separação de dois solutos. O LMS desenvolvido foi composto de 3 ou 4 colunas. Foi estudada a mistura da albumina do soro bovino dissolvido em solução de sulfato de amônio. O resultados experimentais foram próximos dos obtidos por simulação. Os autores consideraram que o desvio poderia ter ocorrido pelo volume morto nas tubulações de conexão das colunas e pela variação de fluxo nas bombas utilizadas.

Outro exemplo de dessalinização foi descrito por Hashimoto *et al.* (1987), para separar glicose de NaCl. Os melaços, geralmente, são compostos por sacarídeos (30%) e por sal (3/5%), portanto, a solução salina deve ser separada para preparar meio de cultura para fermentação ou para recuperar açúcares, como a glicose. Os autores usaram um sistema de 12 colunas e dois modelos

matemáticos foram apresentados para calcular o perfil de concentração no adsorvedor de LMS, para os casos, em que as isotermas de adsorção são apresentadas por equações lineares (glicose) e não lineares (cloreto de sódio).

O LMS, além de separar hidrocarbonetos, açúcares e enantiômeros, pode separar outros compostos. A força motivadora para escolher esse processo será sempre a dificuldade ou a impossibilidade de usar a destilação ou outra operação unitária, que operam a separação sob condições severas. Um exemplo é o fracionamento de isótopos, que está sendo estudado particularmente pela indústria de energia nuclear (Juza *et al.*, 2000).

Uma tendência dos trabalhos na última década foi de associar reação química e separação cromatográfica em uma única operação (Fricke *et al.*, 1999). Essa combinação otimiza o rendimento da reação, a eficiência ao separar os produtos, o uso do catalisador/adsorvente e o consumo de solventes. Um dos vários exemplos encontrados na literatura é o trabalho de Azevedo e Rodrigues (2001), que apresenta um modelo matemático detalhado e uma metodologia para projeto de um reator em LMS para inverter sacarose por ação enzimática e separar os produtos, glicose e frutose, simultaneamente. O modelo possibilitou calcular os comprimentos mínimos das colunas e concentrações enzimáticas para um dado fluxo de alimentação, tendo por objetivo uma taxa de conversão da reação acima de 99% e pureza dos produtos nas correntes de refinado e extrato acima de 95%. A parte experimental foi realizada na unidade piloto Licosep (nome comercial da unidade desenvolvida pela empresa Separex e pelo Instituto de Petróleo Francês, comercializada pela Novasep) usando 12 colunas, comprimento de 290 mm e diâmetro de 26 mm.

Analisando os trabalhos encontrados até agora, pode-se observar que a cromatografia em batelada nos moldes de HPLC preparativa, cromatografia gel, por afinidade, por deslocamento de íons e outras são, freqüentemente, insuficientes ou não adequadas para escalas industriais. A solução está no uso do leito móvel simulado. Esse método cromatográfico de operação tem atraído a atenção das indústrias farmacêuticas, alimentícias e petroquímicas, entre outras. Esse fato ocorre porque o LMS tem três principais vantagens: o processo é

contínuo, o uso de solvente e o número de pratos teóricos são menores do que em outros métodos.

Utilizando a tecnologia do LMS, a produtividade em grande escala e a redução de custos efetivos podem ser observadas, conforme estudos divulgados e resultados publicados de plantas em operação. Os trabalhos com o processo de separação cromatográfica por LMS estão sendo aperfeiçoados e otimizados, o que vai assegurar um papel importante como meio de obtenção de compostos altamente puros.

Apesar de sua capacidade de separar com alto nível de pureza e em escala industrial, no entanto, para a separação de misturas multicomponente é necessária uma seqüência de unidades de LMS. Isso o torna, por enquanto, restrito à separação de dois componentes ou de uma mistura em duas outras correntes, com concentrações bem distintas de um determinado componente chave.

2. 8 CONCLUSÕES

Após analisar o panorama dessa potencial operação de separação, observa-se que vários questionamentos permanecem. Esse desafio de achar respostas ainda não devidamente estudadas na literatura, fornece um leque de alternativas de pesquisa. Em processos de adsorção, conforme mencionado anteriormente, vários critérios, parâmetros e variáveis precisam ser levantados e estudados para se concluir quais as características da mistura e as condições operacionais para um dado sistema.

Assim sendo, torna-se necessário o desenvolvimento de um sistema que permita a tomada de decisão em relação à viabilidade desse processo para a concentração de uma determinada mistura líquida. As informações devem ser sistematizadas e compiladas para que atendam as necessidades em diferentes níveis de aplicação.

Levando em consideração as colocações de Chan *et al.*, (1991), alguns pontos relevantes devem ser observados ao se desenvolver um simulador: a) especificações flexíveis – parâmetros da coluna, fluxos, taxas de fluxo; b) sem limitações dimensionais, número de componentes, número de colunas no caso do LMS; c) diferentes faixas de composição, misturas diluídas e concentradas; d) especificações de projeto; pois tipicamente o objetivo da separação é alcançar certas especificações de qualidade dos produtos: pureza, recuperação; d) cálculo das isotermas, propriedades, métodos de estimativa, suprindo subrotinas para cálculo das propriedades; e) ter uma interface com sistema de propriedades físico-químicas; f) ser de arquitetura aberta que aceite correlações supridas pelo usuário e tratamento de dados experimentais; g) ser suportada por banco de dados públicos já disponíveis; h) interface gráfica; i) número de diferentes algoritmos; j) conhecer as faixas de aplicação dos programas; k) documentação, teoria e exemplos; l) habilidade de "interfacear" com outros sistemas ou "software" de outras operações unitárias.

Tendo estas considerações em mente, montou-se a primeira versão desse sistema, aonde são trabalhados, inicialmente, os aspectos da solução numérica, o tratamento do equilíbrio de fases, os tipos de modelos para o fenômeno e para o processo.

3 METODOLOGIA PARA O ADSORVEDOR EM LEITO FIXO

3.1 INTRODUÇÃO

O projeto de um novo equipamento de adsorção ou a otimização de um processo, já existente, deve levar em consideração variáveis que são interrelacionadas de uma maneira complexa. Por isso, em muitos casos, o projeto é realizado empiricamente através de extensiva experimentação nas unidades de bancada, em uma abordagem que é ao mesmo tempo cara e demorada. O procedimento de projeto pode ser facilitado pelo uso do conhecimento teórico existente, dos fundamentos da adsorção para desenvolver modelos matemáticos rigorosos, que podem ser usados como complemento ou como um método alternativo aos baseados em experimentos. Por outro lado, um melhor conhecimento do processo, sua otimização e estudos de viabilidades só são possíveis através de simulação.

Como foi visto no item 2.4.4, vários trabalhos têm sido publicados com o objetivo de resolver os modelos matemáticos para adsorção mono e multicomponente na fase líquida. O tratamento matemático das equações diferenciais dos modelos é um campo de contínua evolução, pois o refinamento dos métodos está sendo acompanhado pela evolução das ferramentas computacionais. Segundo Maliska (1995), a aproximação numérica de uma equação diferencial não deve ser uma simples aproximação numérica das derivadas envolvidas, mas deve levar em consideração as peculiaridades do fenômeno físico, em estudo, para o sucesso de sua solução numérica.

Almeida (1987), salientou em seu trabalho que o Método dos Resíduos Ponderados, MRP, e, em especial, a colocação ortogonal, tem sido utilizada como um simples método numérico, quando, na verdade, trata-se de uma metodologia de base "quase-analítica", ou seja, um método construído a partir da aproximação

da solução da equação diferencial, com parâmetros a determinar. A aplicação do MRP guarda uma estreita vinculação com as características das equações estudadas; se exploradas estas características, pode ser conseguido um aumento considerável na eficiência de sua utilização e na qualidade de seus resultados.

Portanto, um dos objetivos deste trabalho foi trazer uma contribuição à solução do modelo de uma coluna de adsorção em leito fixo, estudando algumas limitações encontradas na validação e procurando utilizar de modo mais eficiente os métodos matemáticos disponíveis.

3.2 METODOLOGIA PARA SIMULAÇÃO

Nessa seção será descrito, inicialmente, o modelo mais completo, para ilustrar o procedimento adotado e, em seguida, serão mostradas também as soluções com os modelos simplificados com dados da literatura.

Considerou-se um processo de adsorção envolvendo uma mistura fluida de M componentes e um leito fixo com sólido poroso adsorvente. O modelo desse processo é desenvolvido sob as seguintes considerações: direção do fluxo fluido unidirecional na coluna, seção transversal constante, coeficientes de transferência de massa independentes da composição, partículas sólidas esféricas porosas com propriedades geométricas constantes, fração de vazios constantes no leito, efeitos térmicos desprezados e fluxo constante de alimentação. O processo de transporte de massa fluido-sólido é descrito usando um modelo agrupado de difusão no poro, que considera como etapa limitante a difusão através dos macroporos das partículas adsorventes, onde o fluido da macroporosidade e a fase adsorvida estão em equilíbrio. Sob essas considerações, as equações do modelo são um conjunto de equações de balanço de massa, duas para cada componente.

- Equação da fase fluida:

$$\varepsilon_e \frac{\partial C_{ej}}{\partial t} + v_o \frac{\partial C_{ej}}{\partial z} - D_L \varepsilon_e \frac{\partial^2 C_{ej}}{\partial z^2} = -K_L \frac{3}{R_p} (C_{ej} - C_{ij})(1 - \varepsilon_e) \quad (3.1)$$

- Equação da fase sólida:

$$\varepsilon_i \frac{\partial C_{ij}}{\partial t} = K_L \frac{3}{R_p} (C_{ej} - C_{ij}) - \rho_s (1 - \varepsilon_i) \frac{\partial q_j}{\partial t} \quad (3.2)$$

onde:

$$\frac{\partial q_j}{\partial t} = \frac{\partial f_{eq}(C_{ij})}{\partial C_{ij}} \frac{\partial C_{ij}}{\partial t} \quad (3.3)$$

Sendo:

- ε_e = fração de vazios do leito;
- ε_i = fração de vazios da partícula;
- C_{ej} = concentração do adsorvato j na fase fluida externa;
- C_{ij} = concentração do adsorvato j na fase fluida interna;
- D_L = coeficiente de dispersão axial;
- z = posição axial;
- L = comprimento da coluna;
- t = tempo dimensional;
- v_o = velocidade superficial do fluido;
- q_j = quantidade adsorvida, unidade mássica ou molar pela quantidade mássica do sólido;
- q_{mj} = quantidade máxima adsorvida;
- K_L = coeficiente global de transferência de massa;
- R_p = raio da partícula.

As equações anteriores foram adimensionalizadas em relação às concentrações, ao tempo e ao espaço. As seguintes variáveis adimensionais foram usadas:

$$E_j = \frac{C_{ej}}{C_{ej}^F} \quad I_j = \frac{C_{ij}}{C_{ej}^F} \quad (3.4)$$

onde:

E_j = adimensional do adsorvato j na fase fluida externa

I_j = concentração adimensional do adsorvato j na fase fluida interna.

C_{ej}^F = concentração de alimentação do adsorvato na coluna.

Para variável espacial:

$$Z = \frac{z}{L} \quad (3.5)$$

onde:

Z = posição axial adimensional.

Para variável temporal:

$$\tau = \frac{tv_0}{L} \quad (3.6)$$

onde:

τ = tempo adimensional.

Para a concentração adsorvida, no caso do uso da isoterma de Langmuir:

$$Q_j = \frac{q_j}{q_{mj}} \quad (3.7)$$

onde:

Q_j = quantidade adimensional adsorvida;

Portanto, o sistema pode ser escrito:

$$\frac{\partial E_j}{\partial \tau} + \frac{1}{\varepsilon_e} \frac{\partial E_j}{\partial Z} - \frac{D_L}{v_o L} \frac{\partial^2 E_j}{\partial Z^2} = -\frac{K_L 3L}{v_o R_p} \left(\frac{1 - \varepsilon_e}{\varepsilon_e} \right) (E_j - I_j) \quad (3.8)$$

$$\frac{\partial I_j}{\partial \tau} = \frac{LK_L 3}{v_o \varepsilon_i R_p} (E_j - I_j) - \left(\frac{1 - \varepsilon_i}{\varepsilon_i} \right) \rho_s \frac{q_m}{C_e^F} \frac{\partial Q_j}{\partial \tau} \quad (3.9)$$

onde:

$$\frac{\partial Q_j}{\partial \tau} = \frac{\partial f_{eq}(C_e^F I)}{\partial C_e^F I} \frac{\partial C_e^F I}{\partial \tau} \quad (3.10)$$

Com as condições de contorno de Danckwerts e condições iniciais:

$$E_j^F = E_j - \frac{\varepsilon_e D_L}{Lv_o} \frac{\partial E_j}{\partial Z} \longrightarrow Z = 0, \tau > 0$$

$$\left. \frac{\partial E}{\partial Z} \right|_{Z=L} = 0 \longrightarrow Z = L, \tau > 0 \quad (3.11)$$

e

$$\begin{aligned} E_j(Z, 0) &= E_j^o(Z) \longrightarrow \tau = 0, Z > 0 \\ I_j(Z, 0) &= I_j^o(Z) \longrightarrow \tau = 0, Z > 0 \\ Q_j(Z, 0) &= Q_j^o(Z) \longrightarrow \tau = 0, Z > 0 \end{aligned} \quad (3.12)$$

As condições de contorno de Danckwerts são as indicadas para leitos recheados com comprimento finito. A primeira atesta que o fluxo convectivo da

solução de entrada com composição conhecida é exatamente igual à combinação do fluxo convectivo e difusivo na entrada do leito. Leva em conta, portanto, o chamado "backmixing" na entrada do leito. A segunda condição atesta que o fluxo difusivo na saída tende a zero (Rice e Do, 1995).

Os passos seguidos para a implementação do programa em FORTRAN para o modelo multicomponente em leito fixo serão mostrados a seguir. Iniciou-se o trabalho com o cálculo da curva de ruptura para adsorção de um e dois componentes com o método de colocação ortogonal para a discretização no espaço, o qual tem se mostrado mais eficiente que métodos convencionais de diferenças finitas (Santacesaria *et al.*, 1982). As equações do sistema foram transformados em diferenciais ordinárias aplicando-se aproximação polinomial ao longo da variável Z , e usando-se os zeros do polinômio de Jacobi ($P^{(\alpha,\beta)}$) como pontos de interpolação, com $\alpha = \beta=0$ (Villadsen e Michelsen, 1978). Foram utilizadas as subrotinas fornecidas por esses mesmos autores para cálculo das raízes do polinômio e das matrizes de discretização.

Ao se aplicar a colocação ortogonal nas equações do modelo e nas condições de contorno, substitui-se as derivadas no espaço para a concentração adimensional genérica EI , pelas equações a seguir. Os índices n e m se referem aos pontos de colocação ao longo do comprimento adimensional do leito, que são as raízes do polinômio de Jacobi e, N ao número total de pontos de colocação internos escolhido:

$$\left. \frac{\partial EI}{\partial Z} \right|_m = \sum_{n=1}^{N+2} A_{mn} EI_n \quad (3.13)$$

$$\left. \frac{\partial^2 EI}{\partial Z^2} \right|_m = \sum_{n=1}^{N+2} B_{mn} EI_n \quad (3.14)$$

Uma abordagem completa do método de Colocação Ortogonal pode ser encontrada em Villadsen e Michelsen (1978); Holland e Liapis (1983); Rice e Do (1995); Vasco de Toledo (1999) e Pinto e Lage (2001).

O sistema algébrico-diferencial resultante foi resolvido por meio da subrotina DASSL (Differential/Algebraic System Solver - Livermore), desenvolvida por Petzold, L. em 1989, a qual é indicada para solucionar esse tipo de sistema.

A subrotina DASSL resolve simultaneamente o sistema de equações algébricas diferenciais na forma $F(t, Y, Y')$ utilizando o método BDF, "backward differentiation formula", com ordem variável, para a derivada Y' em relação ao tempo. A idéia básica do método numérico é que a equação $F(t, Y, Y') = 0$ precisa ser resolvida para Y e Y' por uma aproximação adequada. A cada passo a DASSL escolhe uma nova ordem e o passo de tempo, baseados no comportamento da solução. Um passo de tempo maior é usado em regiões onde a variável dependente varia de maneira suave com o tempo; e passos de tempo menores quando ela varia rapidamente. Além disso, possui controle do erro para eficácia das soluções. Essas características do software resultam em economia significativa de tempo sem comprometer sua precisão. É fácil de usar e requer somente uma subrotina que defina as equações transformadas do modelo e critérios de convergência como entradas para o programa principal.

Ao se aplicar esse procedimento para cálculo das curvas de ruptura, observou-se oscilações nos tempos iniciais em alguns sistemas. À medida que as isotermas se afastavam da linearidade ou que tinham mais parâmetros para representar as interações e a competitividade entre os adsorvatos, as manipulações algébricas e matemáticas para inseri-las no sistema ficavam cada vez maiores.

A fim de minimizar ou eliminar as oscilações e possibilitar a inclusão de qualquer tipo de isoterma no sistema, algumas transformações foram feitas na metodologia, que serão detalhadas a seguir.

A mudança de variável para inclusão de quaisquer isotermas foi feita tanto para utilização do método de Colocação Ortogonal, quanto para a abordagem que aplica inicialmente o Método das Características. Ilustrando-se essa segunda abordagem, na equação (3.1), o termo de dispersão axial foi desprezado, uma vez que o termo convectivo é muito mais significativo que o difusivo. No modelo

original de Santacesaria et al. (1982b) o termo de dispersão axial era mantido com o intuito de suavizar o perfil axial, o que não é necessário no caso desta abordagem devido ao emprego do método das características. As equações (3.1) e (3.2) foram adimensionalizadas da mesma forma descrita anteriormente, resultando:

- Equação da fase fluida:

$$\varepsilon_e \frac{v_o}{L} \frac{\partial E_j}{\partial \tau} + \frac{v_o}{L} \frac{\partial E_j}{\partial Z} = -K_L \frac{3}{R_p} (E_j - I_j)(1 - \varepsilon_e) \quad (3.15)$$

- Equação da fase sólida:

$$\frac{\partial I_j}{\partial \tau} = \frac{K_L}{R_p} \frac{3L}{\varepsilon_i v_o} (E_j - I_j) - \rho_s \frac{(1 - \varepsilon_i) q_{mj}}{\varepsilon_i C_{ej}^F} \frac{\partial Q_j}{\partial \tau} \quad (3.16)$$

Agrupando as constantes das equações (3.15) e (3.16), da seguinte maneira:

$$A = \frac{3K_L L (1 - \varepsilon_e)}{v_o R_p} \quad (3.17)$$

$$B = \frac{A}{(1 - \varepsilon_e) \varepsilon_i} \quad (3.18)$$

$$F = \left(\frac{1 - \varepsilon_i}{\varepsilon_i} \right) \frac{\rho_s q_{mj}}{C_{ej}^F} \quad (3.19)$$

Resulta no seguinte sistema:

$$\varepsilon_e \frac{\partial E_j}{\partial \tau} + \frac{\partial E_j}{\partial Z} = -A(E_j - I_j) \quad (3.20)$$

$$\frac{\partial I_j}{\partial \tau} = B(E_j - I_j) - F \frac{\partial Q_j}{\partial \tau} \quad (3.21)$$

Nessa equação aparece a isoterma de adsorção, $Q_j = f(I_j)$, que inclui o efeito do adsorvente. Para resolver este sistema, é necessário diferenciar a isoterma em relação a I_j antes de substituí-la na equação, e esta operação, como comentado anteriormente, requer uma grande quantidade de manipulações algébricas. Assim, foi adotada a mesma mudança de variável proposta por von Meien e Biscaia (1994) e Meien *et al.*, 1997, a qual transforma o sistema original de equações diferenciais parciais em um sistema de equações algébrico-diferenciais. A seguinte modificação foi feita na equação (3.21), agrupando-se os termos que são deriváveis no tempo em uma nova variável W_j , (Scheer *et al.*, 2000b):

$$\frac{\partial}{\partial \tau} (I_j + FQ_j) = B(E_j - I_j) \quad (3.22)$$

$$W_j = I_j + FQ_j \quad (3.23)$$

Assim, pode-se escrever que:

$$\frac{\partial W_j}{\partial \tau} = B(E_j - I_j) \quad (3.24)$$

Na equação (3.23) pode ser substituída qualquer relação de equilíbrio, Q_j . Portanto, a equação (3.21) foi substituída pelas equações (3.23) e (3.24), resultando no sistema formado pelas equações (3.20), (3.23) e (3.24), com as seguintes condições iniciais e de contorno:

$$E(Z,0) = 0 \quad \longrightarrow \quad \tau = 0, \quad Z > 0 \quad (3.25)$$

$$I(Z,0) = 0 \quad \longrightarrow \quad \tau = 0, \quad Z > 0 \quad (3.26)$$

$$E(0, \tau) = E^F \longrightarrow Z = 0, \tau > 0 \quad (3.27)$$

Para solucionar o problema de assimetria do sistema, para o qual uma interpolação polinomial a todo o domínio da variável espacial produzia oscilações típicas de aproximações polinomiais, foi aplicado o método das Características, segundo Holland e Liapis (1983). Esse método possibilita substituir uma equação diferencial hiperbólica por uma equivalente equação diferencial ordinária, a qual é integrada ao longo de uma curva característica. Na referência citada, alguns exemplos são usados para ilustrar a aplicação e o desenvolvimento do método.

Portanto, a utilização do método das características envolve as seguintes mudanças de variável:

$$\varphi = \frac{\tau}{\varepsilon_e} - Z \quad \mu = Z \quad (3.28)$$

Conseqüentemente, para qualquer função F , tem-se:

$$\frac{\partial F}{\partial \tau} = \frac{\partial F}{\partial \varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial \tau} + \frac{\partial F}{\partial \mu} \frac{\partial \mu}{\partial \tau} \quad (3.29)$$

$$\frac{\partial F}{\partial Z} = \frac{\partial F}{\partial \varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial Z} + \frac{\partial F}{\partial \mu} \frac{\partial \mu}{\partial Z} \quad (3.30)$$

Logo:

$$\frac{\partial F}{\partial \tau} = \frac{\partial F}{\partial \varphi} \frac{1}{\varepsilon_e} \quad \frac{\partial F}{\partial Z} = -\frac{\partial F}{\partial \varphi} + \frac{\partial F}{\partial \mu} \quad (3.31)$$

As relações (3.31) substituídas em (3.20) e (3.24) resultam, finalmente, no sistema:

$$\frac{\partial E_j}{\partial \mu} = -A(E_j - I_j) \quad (3.32)$$

$$\frac{\partial W_j}{\partial \varphi} = \varepsilon_e B(E_j - I_j) \quad (3.33)$$

$$W_j = I_j + FQ_j \quad (3.34)$$

Quando:

$$\tau = 0, Z > 0 \longrightarrow \varphi = -Z \quad (3.35)$$

$$Z = 0, \tau > 0 \longrightarrow \varphi = \tau / \varepsilon_e, \mu = 0 \quad (3.36)$$

$$Z = 1, \tau > 0 \longrightarrow \varphi = \tau / \varepsilon_e - 1 \quad (3.37)$$

Esse sistema modificado, equações (3.32), (3.33) e (3.34), foi resolvido aplicando-se, como para o sistema anterior, aproximação polinomial ao longo da variável μ , e usando-se os zeros do polinômio de Jacobi ($P^{(\alpha,\beta)}$) como pontos de interpolação, com $\alpha = \beta = 0$, Villadsen e Michelsen (1978). O sistema algébrico-diferencial resultante foi resolvido por meio da subrotina DASL.

A solução numérica fornece a concentração do soluto em um determinado ponto de colocação. Obteve-se para os sistemas testados as curvas de ruptura no final da coluna ($Z = 1$), como é usual nos trabalhos dessa área, mas também visualizou-se o comportamento ao longo da coluna. Aplicando-se a mesma metodologia foram também resolvidos exemplos de adsorção para o modelo equilíbrio-dispersivo, que é mais simples, usando tanto isotermas lineares quanto as de Langmuir.

Outras versões do programa implementadas foram: colocação ortogonal em elementos finitos e abordagem com o método das características em elementos finitos. A modificação principal foi que dividiu-se o domínio em pequenos subdomínios e aplicou-se os métodos dentro desses elementos, fazendo com que

a função e sua primeira derivada fossem contínuas nas fronteiras dos elementos, (Vasco de Toledo, 1999).

A versão do programa aplicando o Método dos Elementos Finitos foi iniciada (Scheer *et al.*, 2001 a e b; Vargas *et al.*, 2002), porém todo o seu desenvolvimento, resultados e análise matemática para adsorção monocomponente se transformaram em tema de dissertação de mestrado. Essa dissertação está sendo desenvolvida no Programa de Pós-Graduação em Métodos Numéricos para Engenharia da Universidade Federal do Paraná pela matemática Ana Paula da Silveira Vargas. Foi desenvolvido programa em MAPLE para testar o uso do Método dos Elementos Finitos para discretização no espaço e Crank-Nicolson ou Runge-Kutta para solução no tempo. Algumas considerações e resultados obtidos estão no Apêndice A.

3.3 SIMULAÇÃO DAS CURVAS DE RUPTURA PARA ADSORÇÃO MONOCOMPONENTE

Os parâmetros para as simulações das curvas de ruptura e o modelo utilizado para cada sistema analisado estão na Tabela 3.1.

Com os dados de Santacesaria *et al.* (1982) para o meta-xileno foram simuladas as curvas de ruptura aplicando colocação ortogonal com 4, 8, 20 e 40 pontos de colocação internos. Os resultados apresentados na Figura 3.1 foram obtidos sem nenhuma mudança no sistema, só aplicando colocação ortogonal mais DASSL e derivando a isoterma antes de substituí-la nas equações do modelo. Pode-se observar que à medida que o número de pontos de colocação aumentava, a solução se aproximava dos dados experimentais, mas essa convergência foi lenta.

Na Figura 3.2 são mostrados os resultados aplicando dois tipos de abordagem: o sistema algébrico-diferencial, utilizando a variável w , que foi resolvido aplicando o método de Colocação Ortogonal e a DASSL; e o sistema algébrico diferencial, utilizando a variável w , que foi resolvido inicialmente o método das Características. Pode-se observar que as curvas todas convergem para uma solução, com exceção da gerada com 4 pontos, que

apresenta oscilações no início e na região em que a coluna está saturada. Com o número de pontos de colocação mais elevado, há boa representação dos dados experimentais. O tempo computacional foi reduzido, sendo o segundo procedimento o mais rápido. Já que, em uma das abordagens, a dispersão axial foi desprezada, observa-se que ela não teve uma influência significativa no resultado. Foi observado também que quando aplicado o método das características, as curvas obtidas sofrem um pequeno atraso no início da saída da coluna, visualizada no detalhe do gráfico. Este fato justifica-se, pois a variável tempo foi modificada e, dependendo do sistema, não seria possível visualizar as oscilações nesses tempos iniciais.

Tabela 3.1 – Dados de entrada, parâmetros do modelo e características do leito fixo usados para as simulações monocomponente.

componente	meta-xileno	para-xileno
comprimento da coluna (cm)	39,0	142,5
diâmetro interno da coluna (cm)	2,14	2,0
raio equivalente da partícula (cm)	0,065	0,0275
porosidade do leito	0,42	0,2702
porosidade da partícula	0,20	0,35172
$K_L \times 10^4$ (cm/s)	1,09	1,37
$D_L \times 10^2$ (cm ² /s)	1,29	1,26
K (L/gmol)	4,2	820,22
vazão de alimentação (cm ³ /min)	3,9	10,47
adsorvente	zeólita	zeólita
temperatura (°C)	57,0	80,0
modelo	difusão no poro	difusão no poro
referência	Santacesaria <i>et al.</i> , 1982	Neves, 1995

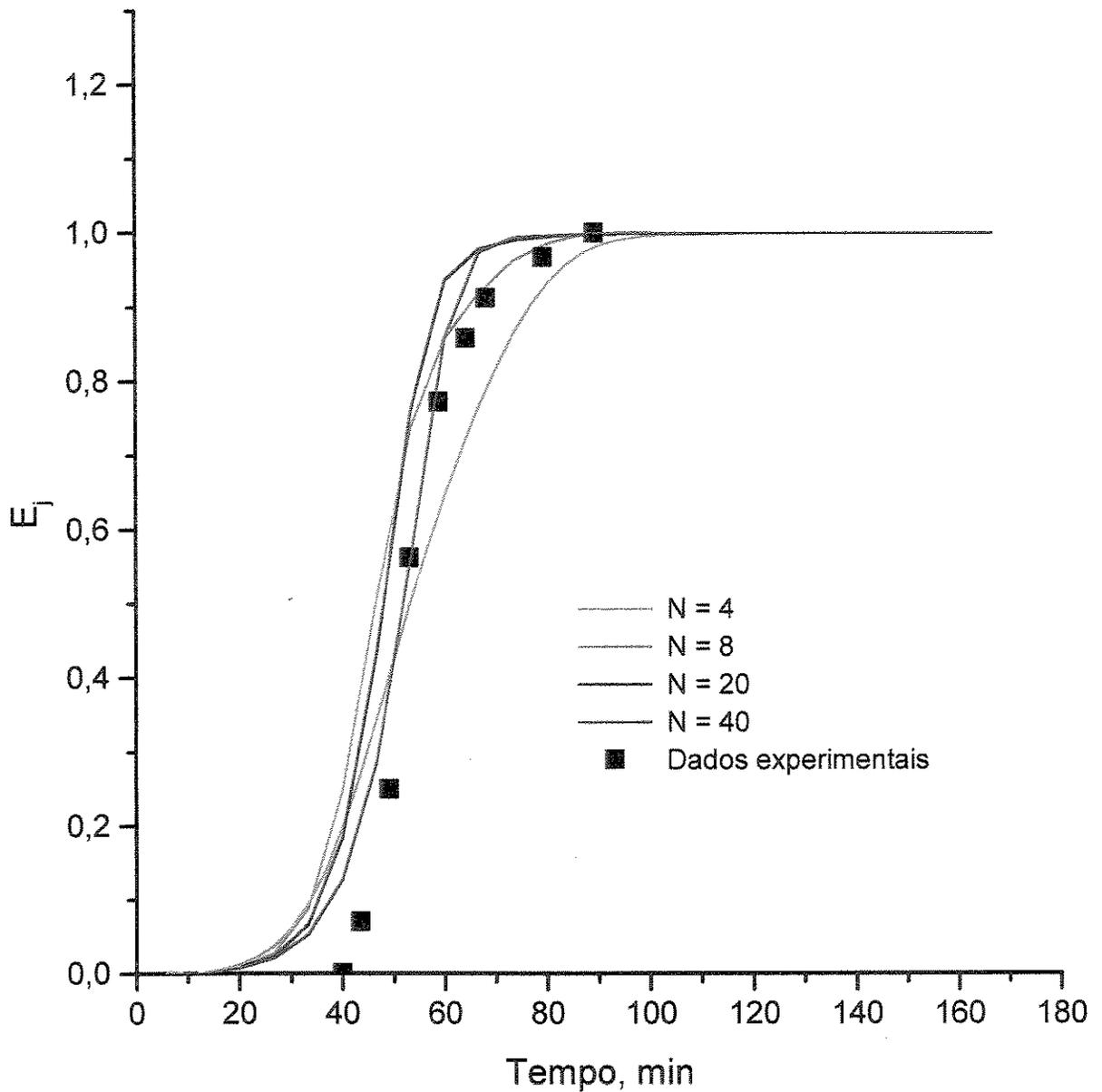


Figura 3.1 - Curvas de ruptura obtidas por simulação aplicando Colocação Ortogonal e a rotina DASSL, com número de pontos de colocação internos, N , variável. E_j = concentração na fase líquida adimensional, j = Meta-xileno. Dados experimentais obtidos de Santacesaria *et al.*, 1982.

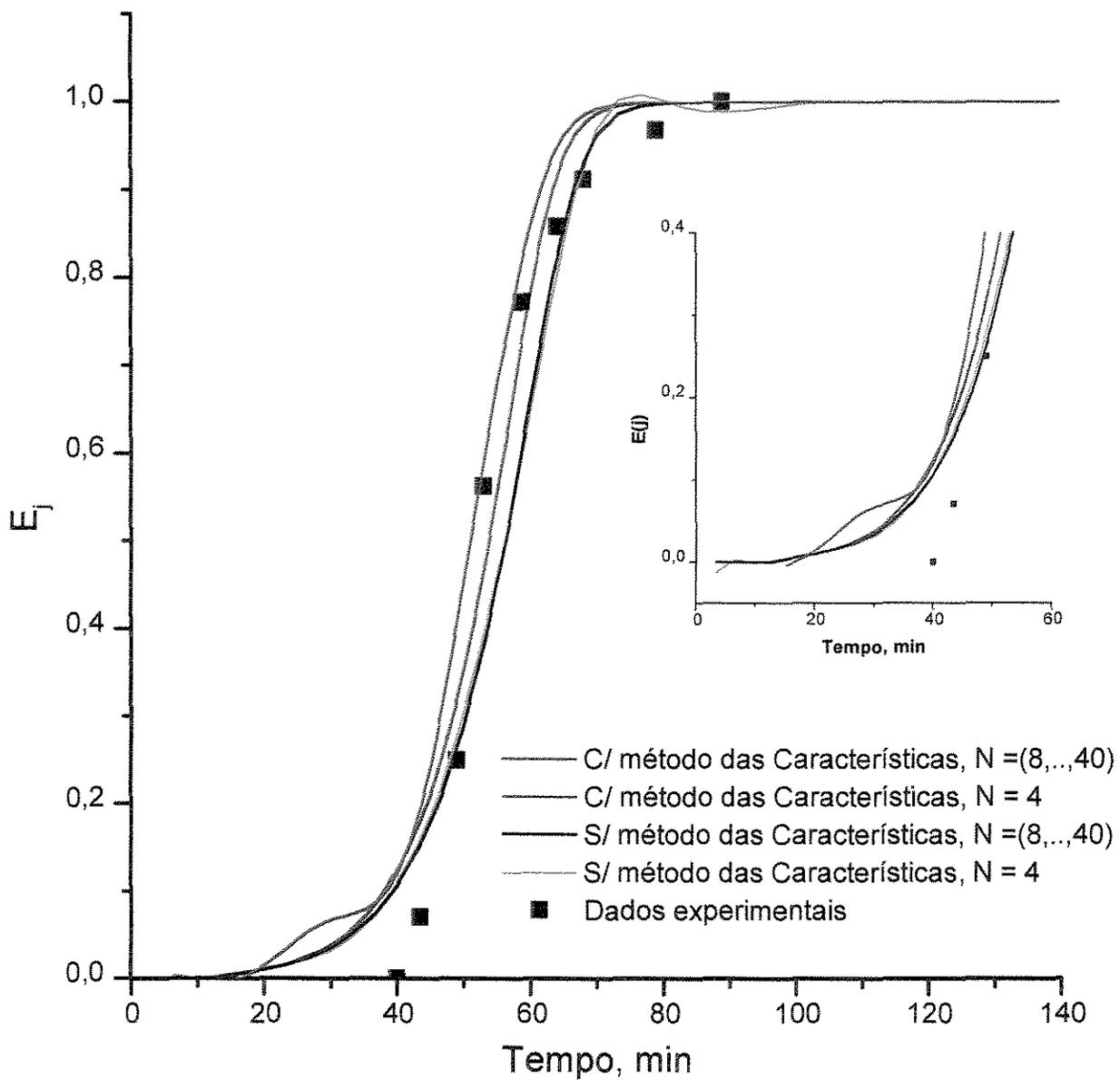


Figura 3.2 - Curvas de ruptura obtidas com duas diferentes abordagens matemáticas, utilizando a variável w . (■) dados experimentais de Santacesaria *et al.*, 1982.

Foi simulado também o sistema estudado por Neves (1995 e 2000), que trabalhou com a parte experimental e de simulação com colocação em elementos finitos para os isômeros do xileno. Utilizando-se os dados fornecidos foram constatados os problemas de oscilação como mencionado na referência. Testou-se a abordagem proposta aplicando-se o método de Colocação Ortogonal e os resultados estão na Figura 3.3.

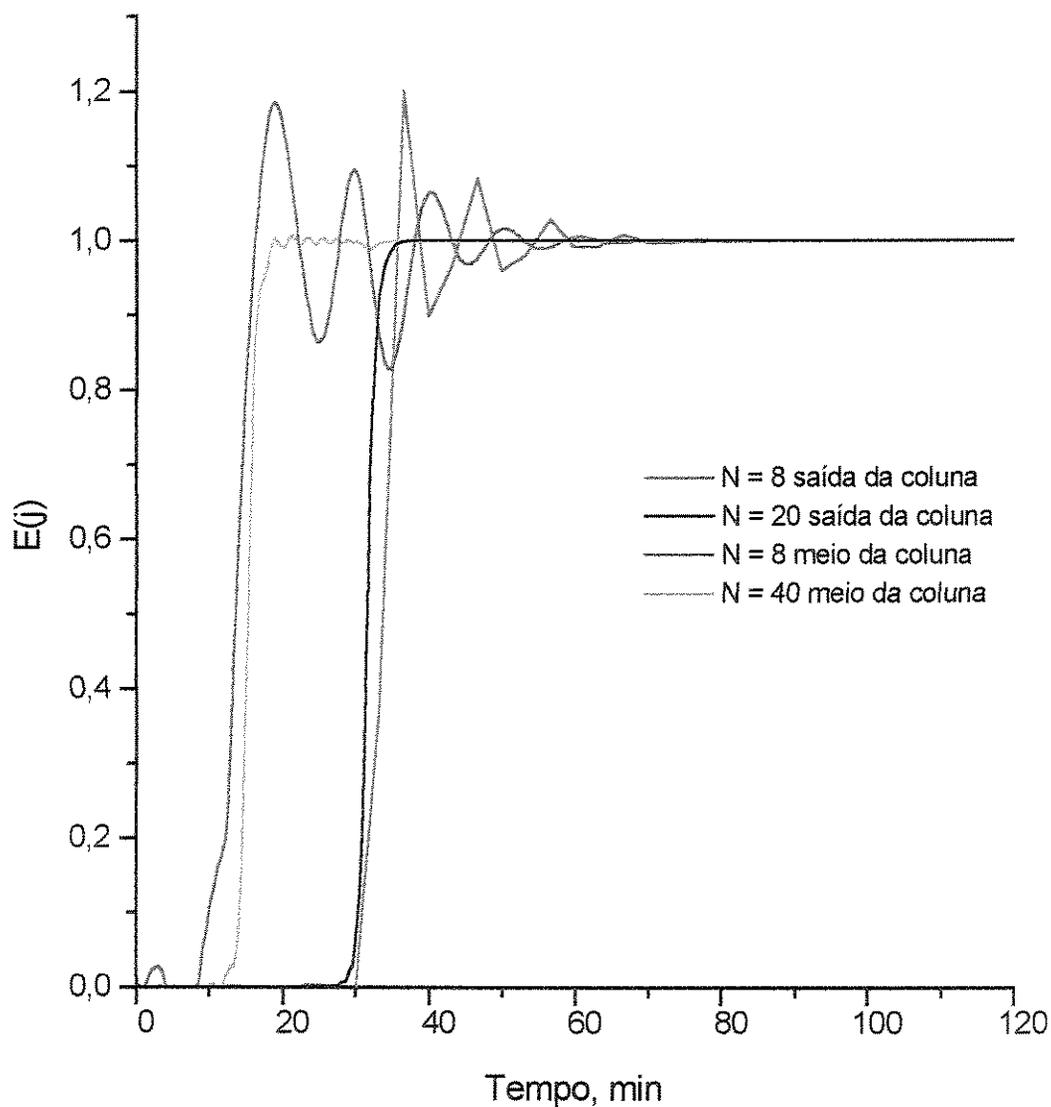


Figura 3.3 - Concentração de para-xileno na saída da coluna e no meio, com oito e quarenta pontos de colocação internos. Dados para a corrida de Neves, 1995.

Pode-se observar que o aumento do número de pontos de colocação melhorou a resposta. As oscilações que aparecem principalmente no meio da coluna diminuíram com 40 pontos de colocação. Portanto, essa abordagem pode ser uma alternativa de solução. Para visualizar o comportamento da zona de transferência de massa, que deve trafegar sem perturbações ao longo da coluna, foi simulado o perfil de concentração para toda a coluna com 40 pontos de colocação internos. Os resultados estão na Figura 3.4, onde pode ser observado

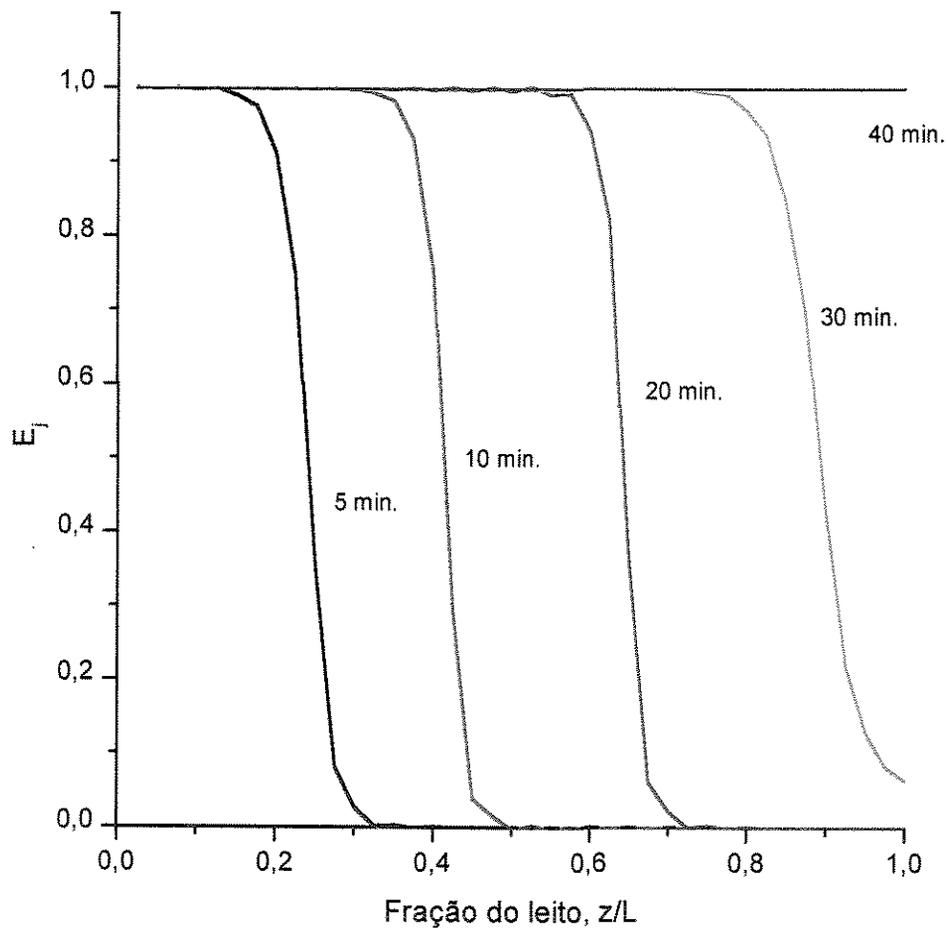


Figura 3.4 - Perfil de concentração simulado aplicando Colocação Ortogonal com 40 pontos internos, a subrotina DASSL e a transformação da variável w . E = concentração adimensional; j = para-xileno; nos tempos (—) 5min; (—) 10 min; (—) 20 min; (—) 30 min; (—) 40 min ao longo do comprimento da coluna.

que as curvas, praticamente, não apresentam oscilações ao longo da coluna e próximo de 40 minutos saem da coluna com a mesma concentração de entrada.

Para verificar a influência dos parâmetros do modelo e condições de alimentação, foram feitas diversas simulações para a curva de ruptura do metaxileno, que serão a seguir comentadas.

A Figura 3.5 mostra a análise matemática paramétrica da influência do coeficiente de dispersão axial no desempenho de uma coluna adsorvedora. Para coeficiente com valor maior do que $1,29 \times 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{s}$, o tempo de ruptura diminui rapidamente, mas para valores menores o efeito desse coeficiente é menos pronunciado. Esse comportamento está de acordo com o descrito por Raghavan e Ruthven (1983), que observaram que o efeito da dispersão axial será mínimo exceto quando o leito for muito pequeno, menor que 20 vezes o diâmetro da partícula. Isto, portanto, justifica a consideração de fluxo empistonado na maioria das simulações de adsorvedor em leito fixo. Por isso, também, as respostas obtidas quando se trabalhou com o método das Características, que não considera esse coeficiente, reproduziram a tendência das curvas experimentais e as simuladas pelo método de Colocação Ortogonal, como mostrado na Figura 3.2. Na colunas em escala de bancada, contudo, a dispersão axial torna-se importante.

Na Figura 3.5 mostra-se também uma curva teórica para coeficiente de dispersão axial igual a zero e coeficiente de transferência global de massa tendendo para o infinito. Ocorre, neste caso, uma adsorção instantânea em todo o percurso da coluna e a forma da curva de ruptura é abrupta, como mostrado.

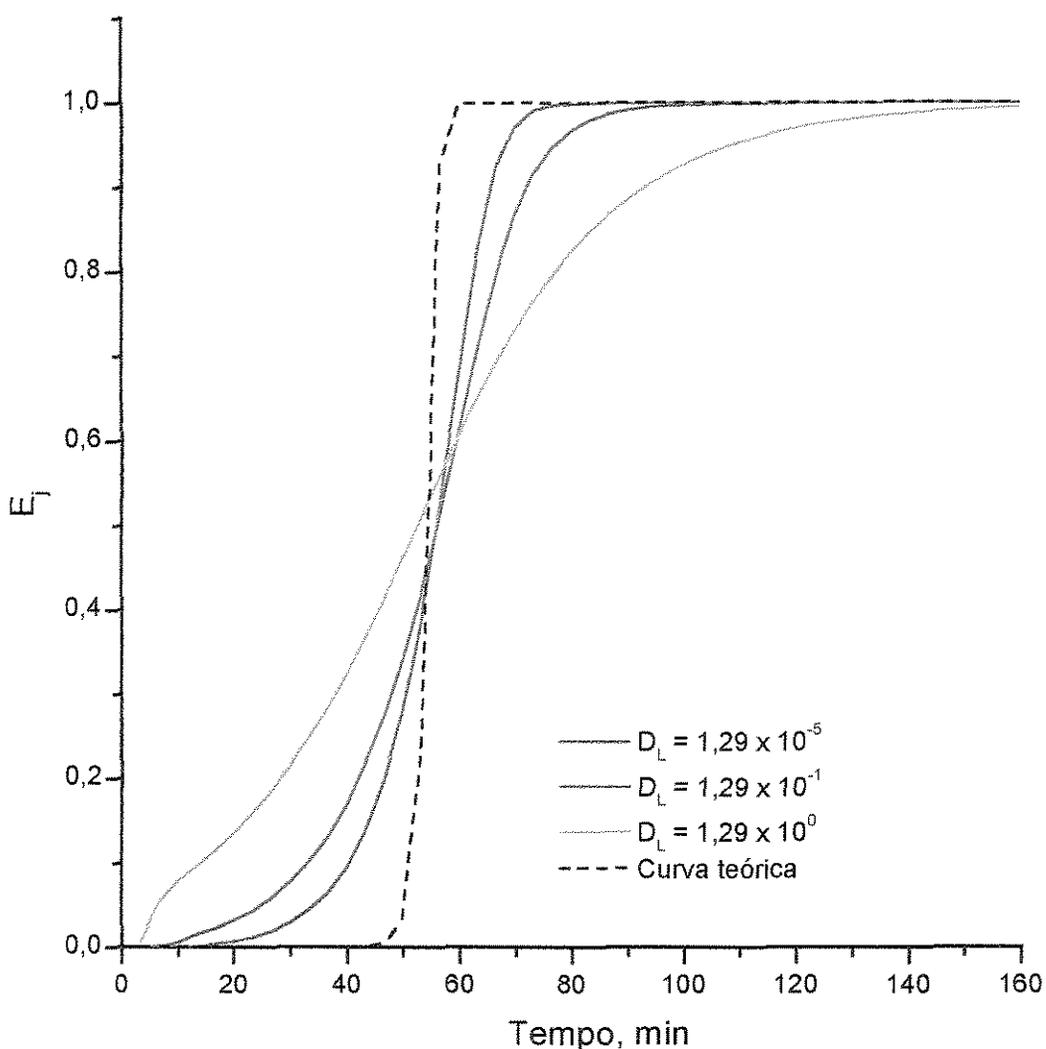


Figura 3.5 - Curvas de ruptura para o meta-xileno. Curvas simuladas para diferentes D_L e a curva teórica fazendo $K_L \rightarrow$ infinito e $D_L = 0$.

Na análise dos parâmetros mostrados, a seguir, será utilizada a abordagem que aplica o método das características, pela sua rapidez computacional, já que, como foi mencionado, ela representa bem os resultados para a adsorção em leito fixo com alimentação contínua.

Na Figura 3.6, observa-se que com um maior coeficiente global de transferência de massa, há uma tendência de adsorção instantânea, e quando ele

decrece, a adsorção também diminui, até chegar no limite, tendendo para zero, onde a adsorção deixa de ocorrer. Nesta situação a concentração de saída será igual à de entrada, linha paralela ao eixo horizontal do gráfico. Essa tendência pode ser visualizada com a curva $K_L/5$. As oscilações aparecem para K_L elevado somente quando são usados poucos pontos de colocação. As três curvas se cruzam, uma vez que as áreas abaixo delas estão relacionadas com a capacidade total do adsorvente. O leito em cada caso contém a mesma massa de partículas e estas têm essencialmente a mesma capacidade.

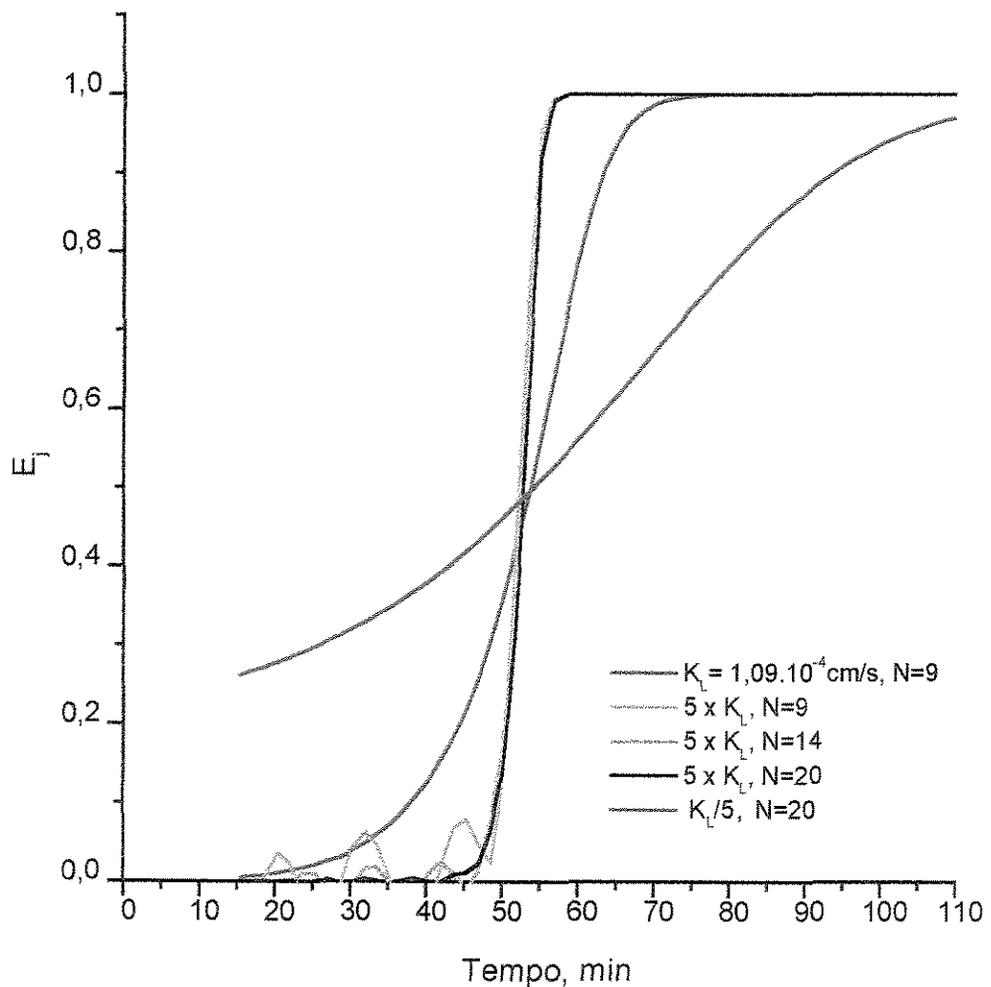


Figura 3.6 - O efeito do coeficiente global de transferência de massa no comportamento das curvas de ruptura e no aparecimento das oscilações quando no modelo é aplicado o método das Características, E = concentração adimensional, j = meta-xileno.

O tamanho da partícula, quando muito pequeno, pode causar oscilações na curva de ruptura, Figura 3.7, as quais desaparecem com o refinamento do número de pontos de colocação. Observa-se também, que existe um valor ótimo de raio de partícula para cada caso, nem tão pequeno que cause uma curva de ruptura abrupta e problemas de alta queda de pressão, nem tão grande que reduza a área superficial diminuindo acentuadamente a capacidade de adsorção.

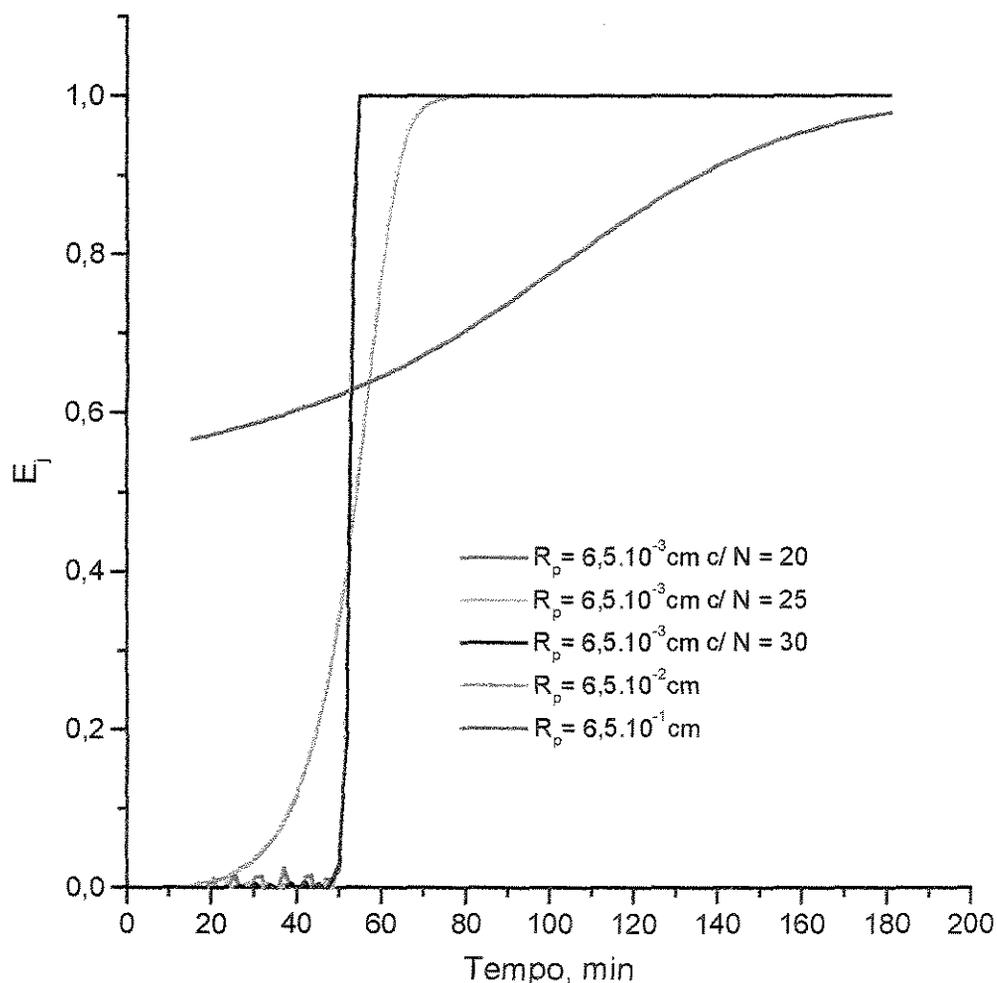


Figura 3.7 - Efeito do raio da partícula, R_p , nas curvas de ruptura e no aparecimento das oscilações quando no modelo é aplicado o método das Características, E = concentração adimensional; j = meta-xileno

A concentração de alimentação na coluna, quando muito elevada, causa saturação do leito nos primeiros instantes de funcionamento, o que acarreta um baixo aproveitamento do adsorvente. Ela deve ser otimizada até um valor que,

tendo em vista a capacidade de saturação da coluna, opere em um tempo adequado sem alargamento excessivo da curva de ruptura (Figura 3.8). Sua variação não ocasionou o surgimento das oscilações, pois esse parâmetro deve influir na taxa de adsorção e não no mecanismo de transporte ao longo da coluna. Geralmente, o valor da concentração do fluido de alimentação, já é determinado pelo processo, portanto, são as características da coluna e de operação que devem ser otimizados. Porém, a título de ilustração da qualidade das respostas obtidas pelo simulador realizou-se esse teste.

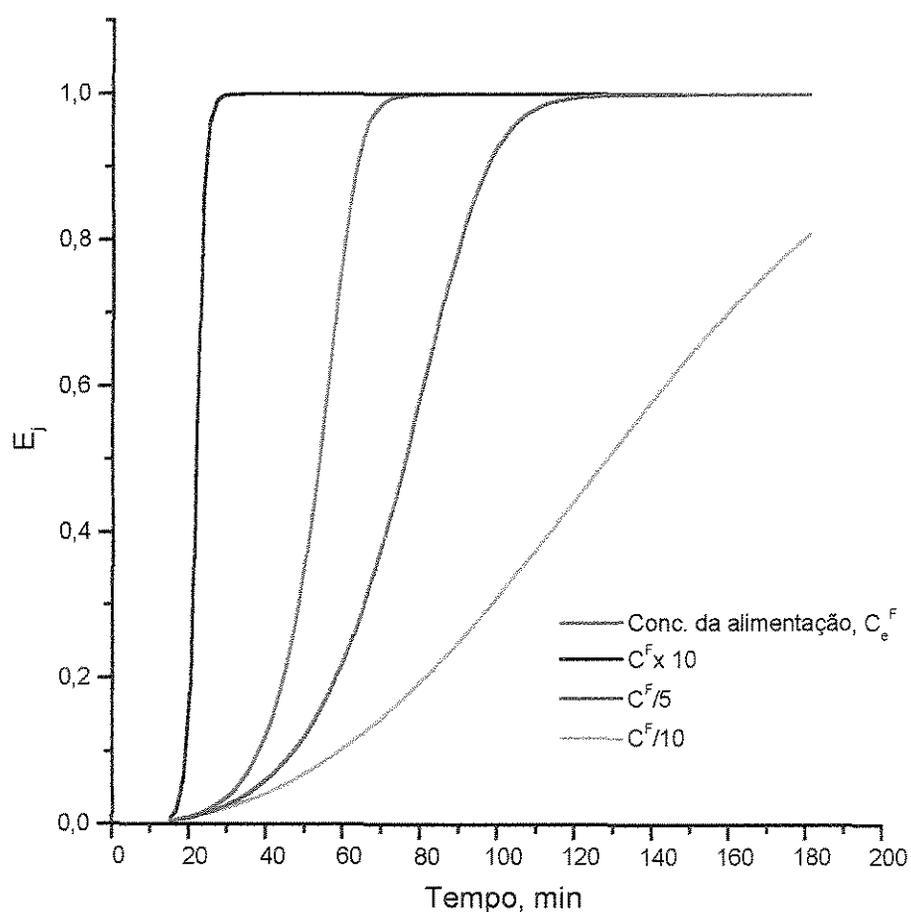


Figura 3.8 - Influência da concentração de alimentação nas curvas de ruptura quando aplicado o método das Características.

A velocidade superficial que depende diretamente da vazão da coluna e de seu diâmetro causará oscilações se for muito pequena, como pode ser observado na Figura 3.9. Uma velocidade pequena acarreta um atraso acentuado do início da saída da curva de ruptura; no entanto, isso indica uma maior adsorção, pois o fluido percolará pelo leito, possibilitando maiores trocas entre adsorvatos e adsorvente. Uma velocidade muito alta não é indicada pois dificulta a adsorção.

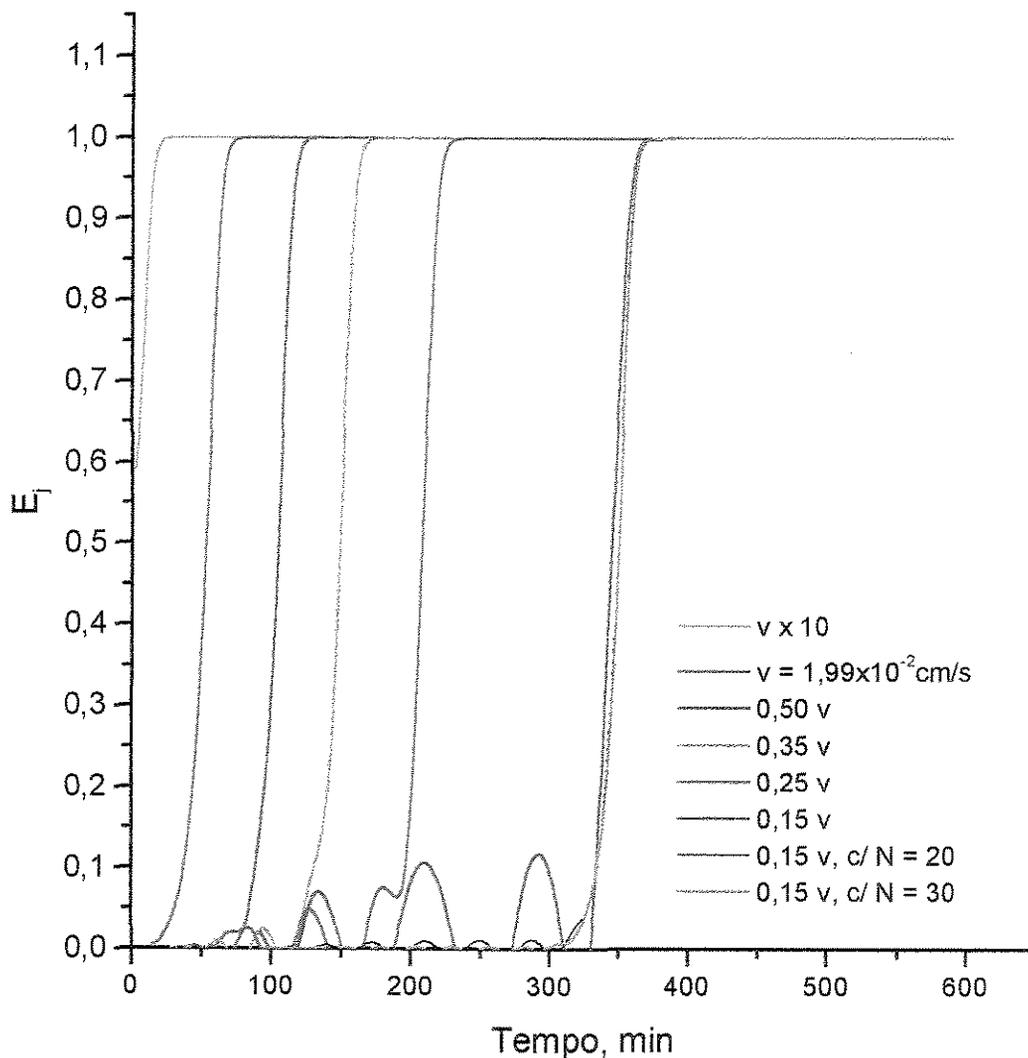


Figura 3.9 - Efeito da variação da velocidade superficial na curva de ruptura. As seis primeiras curvas foram obtidas com nove pontos de colocação internos e as últimas com 20 e 30, respectivamente, para correção das oscilações, E = concentração adimensional, j = meta-xileno.

Quanto maior a capacidade de saturação da coluna, para determinado componente, maior poderá ser a concentração na alimentação e a velocidade superficial. E o efeito nas curvas de ruptura só será sentido para aumento acima de 20 % da sua capacidade (Figura 3.10). Esse fator tem uma importância muito grande e sua exata obtenção deve ser a mais precisa possível através de experimentação ou cálculos teóricos, pois é específico cada sistema adsorvato-adsorvente em determinada temperatura.

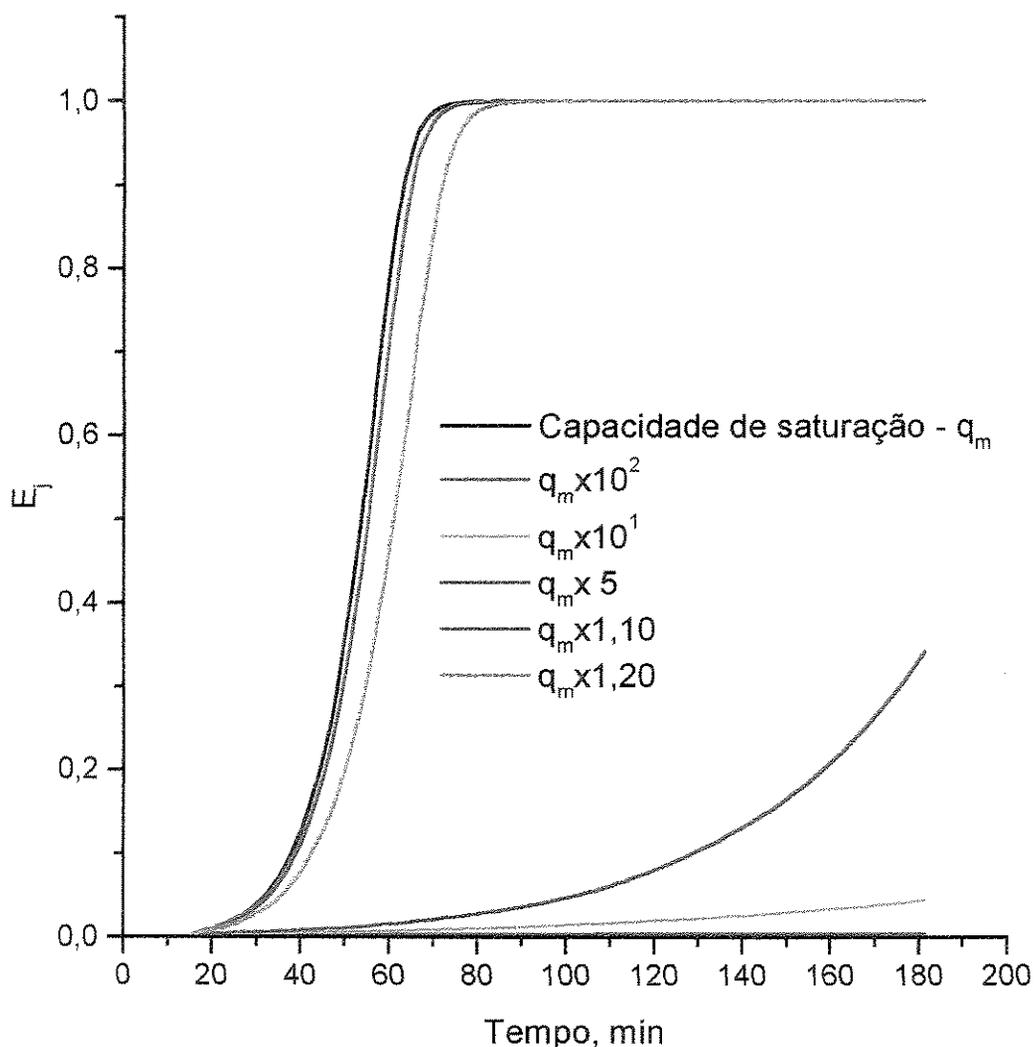


Figura 3.10 - O comportamento das curvas de ruptura causado pela variação da capacidade de saturação do adsorvato no leito.

Como todos os outros fatores, existe também um comprimento ótimo para a coluna. Dependerá do tipo de estudo ou eficiência de separação que se espera. De uma maneira geral, quanto menor o comprimento menor adsorção, podendo aparecer concentrações elevadas na saída da coluna, já nos tempos iniciais de operação (Figura 3.11). A coluna maior propiciará maior adsorção, podendo haver maiores oscilações nas concentrações dos tempo iniciais, obrigando a um refinamento da quantidade de pontos de colocação.

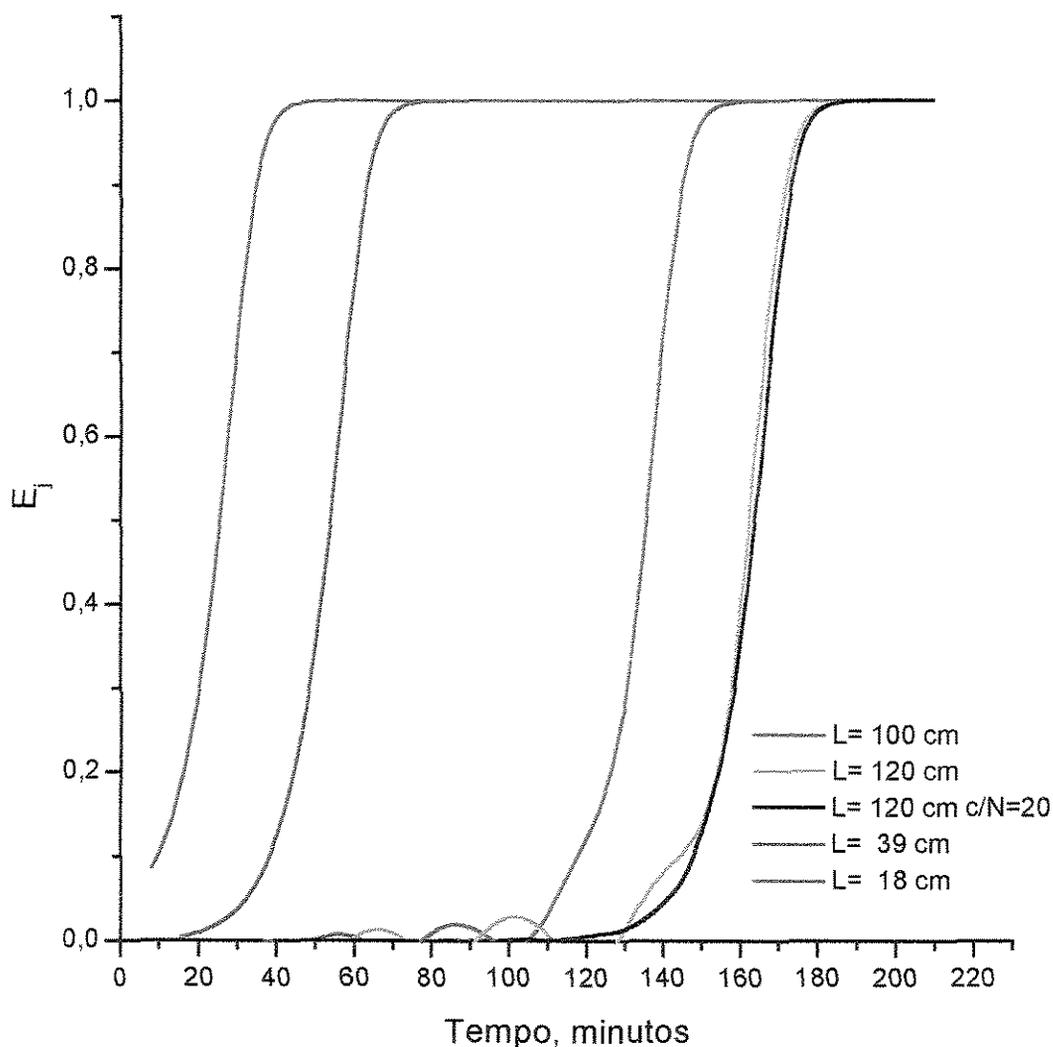


Figura 3.11 - Influência do comprimento da coluna nas curvas de ruptura. Para a coluna mais longa foi utilizada também 20 pontos de colocação internos para corrigir as oscilações.

Foram também desenvolvidos programas para aplicação dos métodos de Colocação Ortogonal e das Características em elementos, usando a metodologia descrita por Vasco de Toledo (1999). Trabalhou-se com a adsorção monocomponente e os resultados das curvas simuladas foram semelhantes aos obtidos com a primeira abordagem, onde a aproximação polinomial é feita em todo o domínio da variável espacial. Escolheu-se então, uma condição em que apareciam oscilações, que permitissem analisar as respostas das metodologias adotadas. Estes resultados estão na Figura 3.12, onde foram simuladas as curvas de ruptura com a velocidade superficial com um valor de 10% da velocidade do modelo. Observou-se que a convergência com as técnicas anteriores, foram alcançadas com 30 pontos de colocação. Os mesmos resultados foram obtidos através das técnicas em elementos, dividindo o domínio da variável em quatro intervalos e empregando quatro pontos de colocação em cada um.

Portanto, através da utilização das técnicas em elementos, um número significativamente menor de pontos consegue reproduzir o perfil de concentração, reduzindo o número de equações a serem resolvidas e conseqüentemente o esforço computacional. O usuário poderá, dependendo do problema a resolver, e da sua familiaridade com qualquer dos métodos, escolher o que melhor atender as suas necessidades.

Os resultados aplicando o Método dos Elementos Finitos estão no Apêndice A.

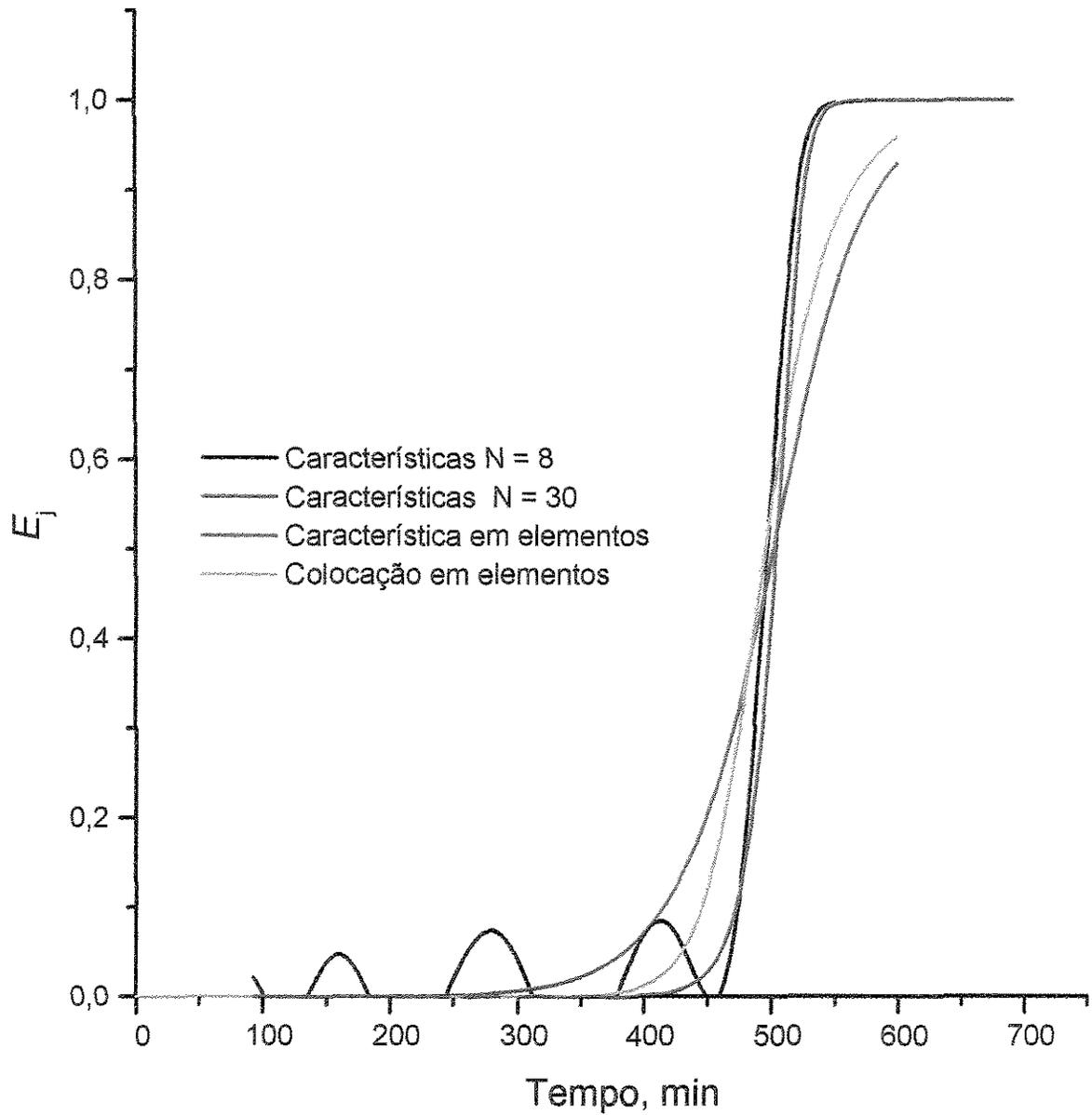


Figura 3.12 - Curvas de ruptura obtidas aplicando:
 (—) método das Características: N = 8 pontos de colocação e (—) N = 30;
 (—) método das Características em 4 elementos, N = 4 pontos de colocação;
 (—) método da Colocação Ortogonal em 4 elementos, N = 4. Velocidade = 0,10 v.

3.4. SIMULAÇÃO DE CURVAS DE RUPTURA - MISTURAS BINÁRIA E MULTICOMPONENTES

As simulações para sistemas binários podem ser visualizadas para dois sistemas distintos, mistura para e meta-xileno (Figura 3.13), e alfa-lactalbumina e beta-lactoglobulina (Figura 3.14). Os dados dos parâmetros e condições de leito fixo estão apresentados na Tabela 3.2.

Para os isômeros do xileno foi usado o modelo de difusão no poro, aplicando os Métodos das Características, da Colocação Ortogonal e a DASSL. Os resultados foram graficados junto com os dados experimentais e simulados obtidos por Santacesaria et al. (1982). Houve boa reprodução das curvas de ruptura e a metodologia de simulação mostra-se adequada.

Para as proteínas foi usado o modelo equilíbrio-dispersivo e a isoterma foi a Langmuir competitiva. Aplicou-se a mesma metodologia da solução do sistema anterior e pode-se observar na Figura 3.14 que a abordagem desenvolvida nesse trabalho reproduziu o comportamento obtido por Lucena (1990), que utilizou para a discretização no espaço o método de Diferenças Finitas para trás e o algoritmo de Runge-Kutta-Fehlbergh para integração no tempo.

Foram simuladas também as curvas de ruptura para misturas ternária e quaternária. Os dados disponíveis para esta análise não são fáceis de serem obtidos, porém o comportamento foi o esperado de acordo com as considerações feitas por Hsieh *et al.* (1977), Mansour *et al.* (1982) e Tan (1997). A Figura 3.15 mostra as curvas de ruptura para a mistura etil-benzeno, meta e para-xileno. Observa-se o deslocamento comentado no Capítulo 2, pois o para-xileno é o que apresenta maior adsorvidade, causando concentrações acima dos valores de alimentação para os componentes meta-xileno e etil-benzeno. Na Figura 3.16 visualiza-se o perfil de composição para os três componentes ao longo da coluna para tempos iguais a quarenta, setenta e cem minutos. No tempo de quarenta minutos, só o componente meta-xileno está sendo deslocado; a setenta minutos, o etil-benzeno também começa a ser desessorvido e, finalmente, a cem minutos todos tendem a apresentar a concentração da alimentação. Não ocorrerá mais adsorção nem competitividade entre os adsorvatos.

Tabela 3.2 – Dados de entrada, parâmetros do modelo e características do leito fixo usados para as simulações binárias e multicomponente.

Componentes	meta-xileno/para-xileno	alfa-lactalbumina / beta-lactoglobulina
comprimento da coluna	39,0 cm	10,0 cm
diâmetro interno da coluna	2,14 cm	1,6 cm
raio equivalente da partícula	0,065 cm	—
porosidade do leito	0,42	0,42
porosidade da partícula	0,20	—
coeficiente de transferência de massa	$K_L \times 10^4$ (cm/s) = 1,09	$K_{ca} \times 10^2$ (s ⁻¹) = 5,83/7,17
D_L (cm ² /s)	$1,29 \times 10^{-2}$	$8,33 \times 10^{-5}$
K	4,2/ 24 L/gmol	$4,76 \times 10^{-2}$ / $6,25 \times 10^{-2}$ mL/mg
vazão de alimentação	3,9 (cm ³ /min)	0,50 (cm ³ /min)
referência	Santacesaria <i>et al.</i> ,1982	Lucena, 1999
composição de alimentação	5% / 5% em volume	1,0 mg/ mL / 1,0 mg/mL
mistura ternária /% vol.	25% p-xileno/50%m-xileno/25%etil-benzeno	
mistura quaternária /% vol.	49%meta/9%orto/22%para-xileno/13,5%/etilbenzeno	
Obs. Para os isômeros do xileno foram mantidas as mesmas especificações da coluna.		

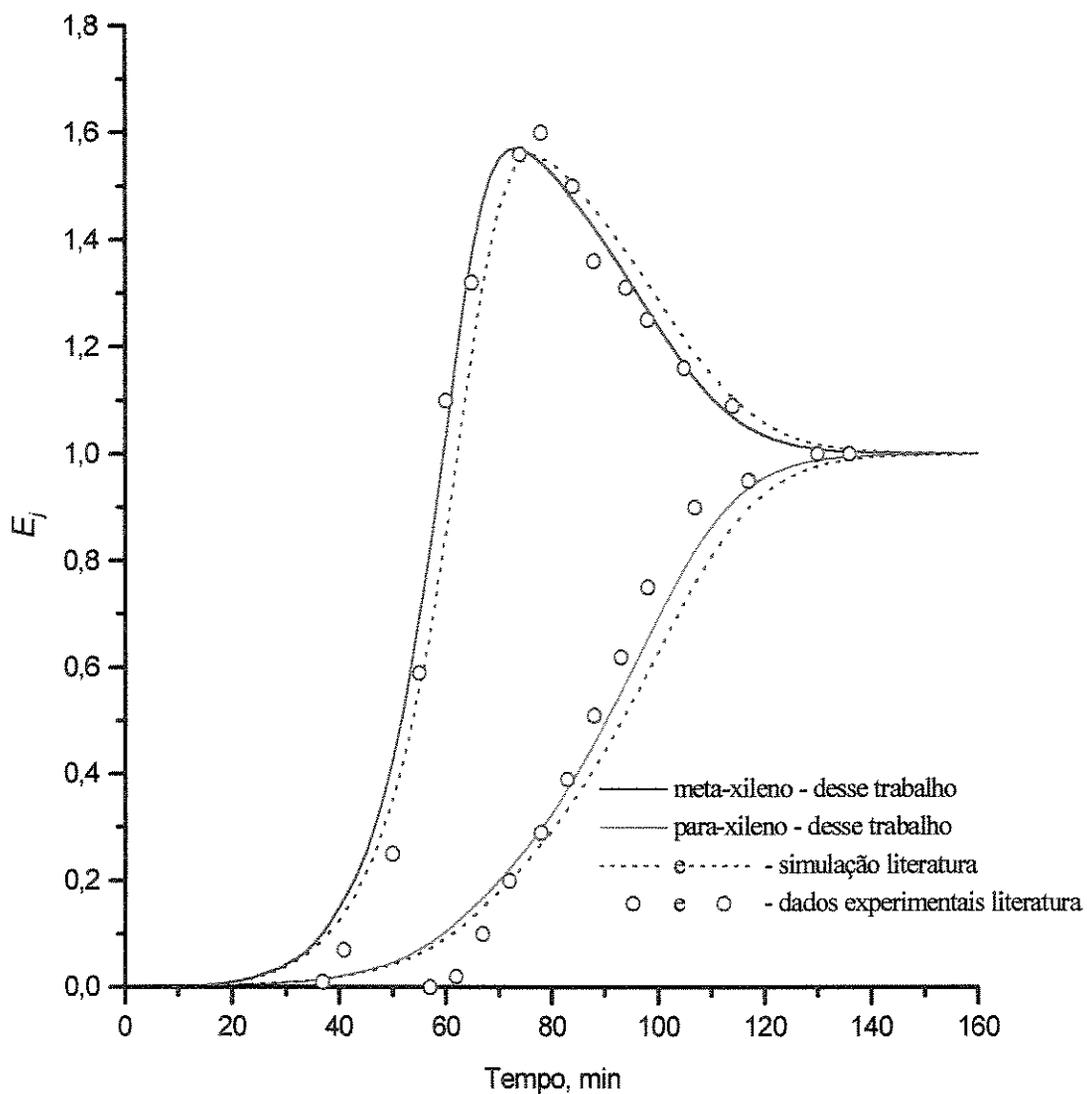


Figura 3.13 -Curvas de ruptura aplicando o método das Características Colocação ortogonal e DASSL para mistura meta-xileno/para-xileno comparadas com os dados experimentais e simulados por Santacesaria *et al.*, 1982.

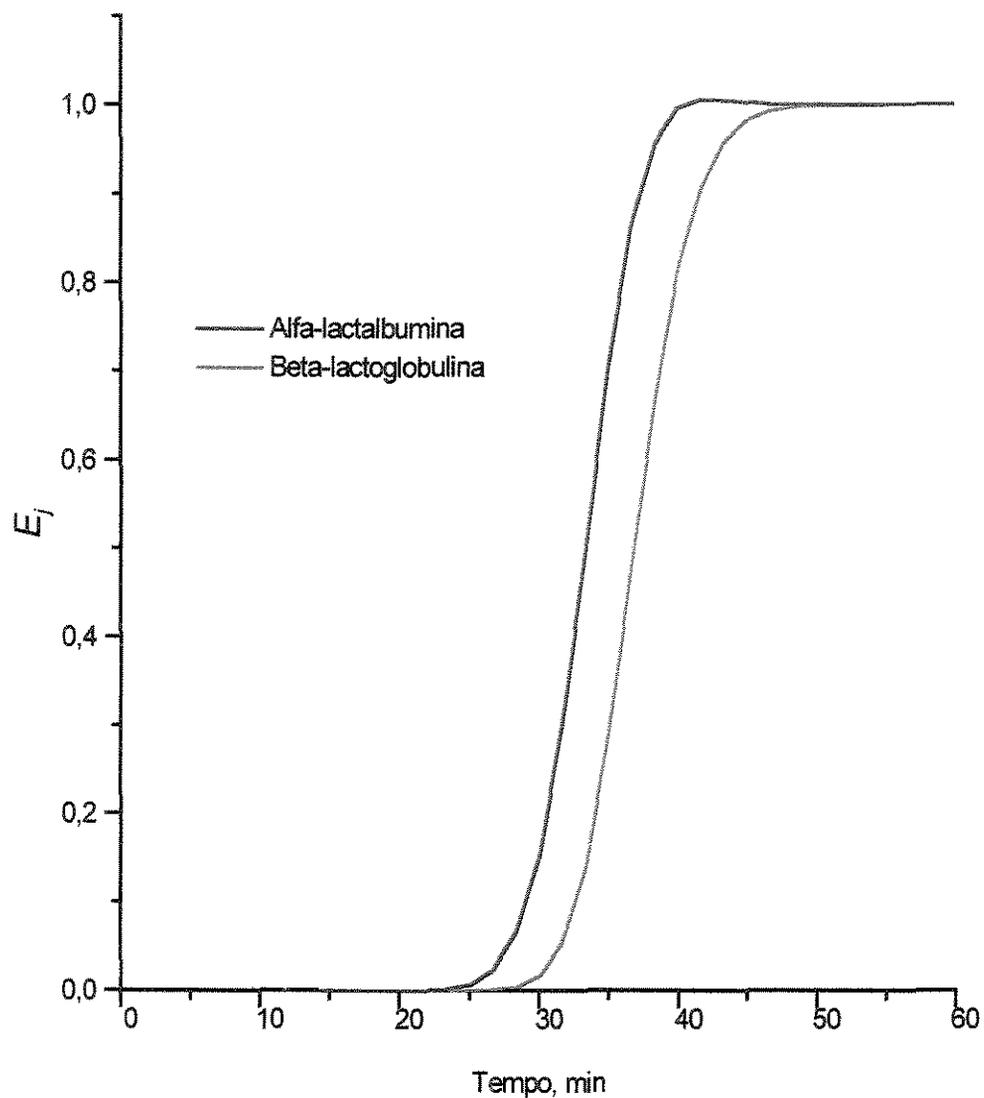


Figura 3.14 - Curvas de ruptura obtidas aplicando o método das Características, Colocação ortogonal e DASSL para mistura alfa-Lactalbumina e beta-Lactoglobulina com os dados de Lucena, 1999. Modelo Equilíbrio-Dispersivo, isoterma Langmuir competitiva.

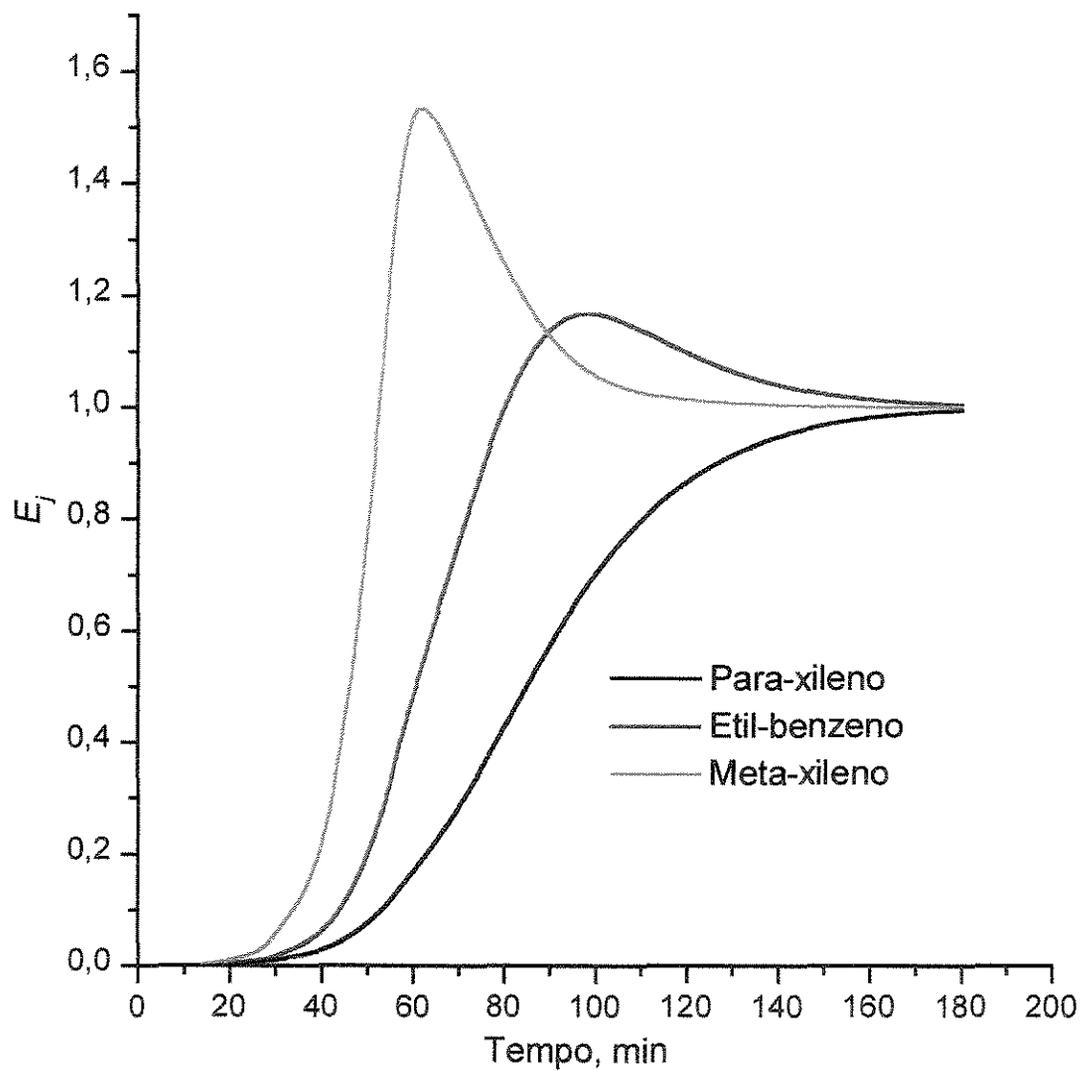


Figura 3.15 - Curvas de ruptura para sistema ternário, sendo o para-xileno o componente mais fortemente adsorvido, E = concentração adimensional, j = componente

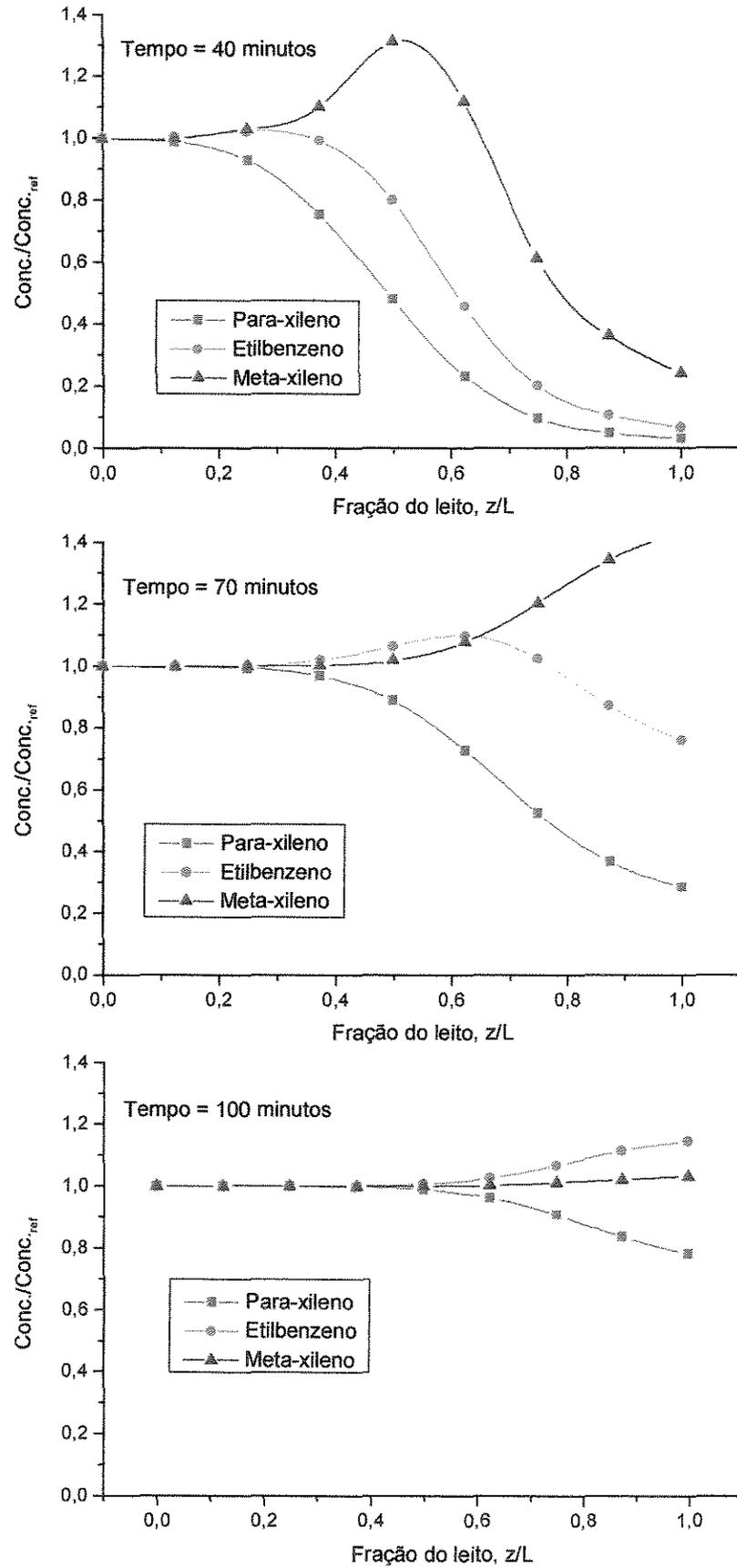


Figura 3.16 – Perfil da mistura ternária ao longo do comprimento da coluna

A altura dos picos na Figura 3.17 é função do comprimento da coluna. Quanto maior o leito, maior a quantidade dos componentes menos adsorvidos que será deslocada (Mansour *et al.*, 1982). Observa-se também que, à medida que o pico aumenta, o tempo de ruptura e a separação entre as frentes aumentam, propiciando melhor separação. Entretanto, existe um comprimento crítico acima do qual a quantidade extra do componente deslocado não pode mais aumentar a altura do pico, mas somente contribui com a calda ou porção descendente da curva de ruptura.

A simulação para mistura quaternária está mostrada na Figura 3.18 e observa-se o comportamento já comentado, dos menos adsorvidos saírem com concentrações elevadas. Pode ocorrer, no entanto, que quando a coluna não está inicialmente vazia, o deslocamento do adsorvato previamente adsorvido impede a adsorção daqueles componentes com menor adsorvidade e que estes não apareçam na saída com concentração acima da sua alimentação, como observado por Santacesaria *et al.* (1982).

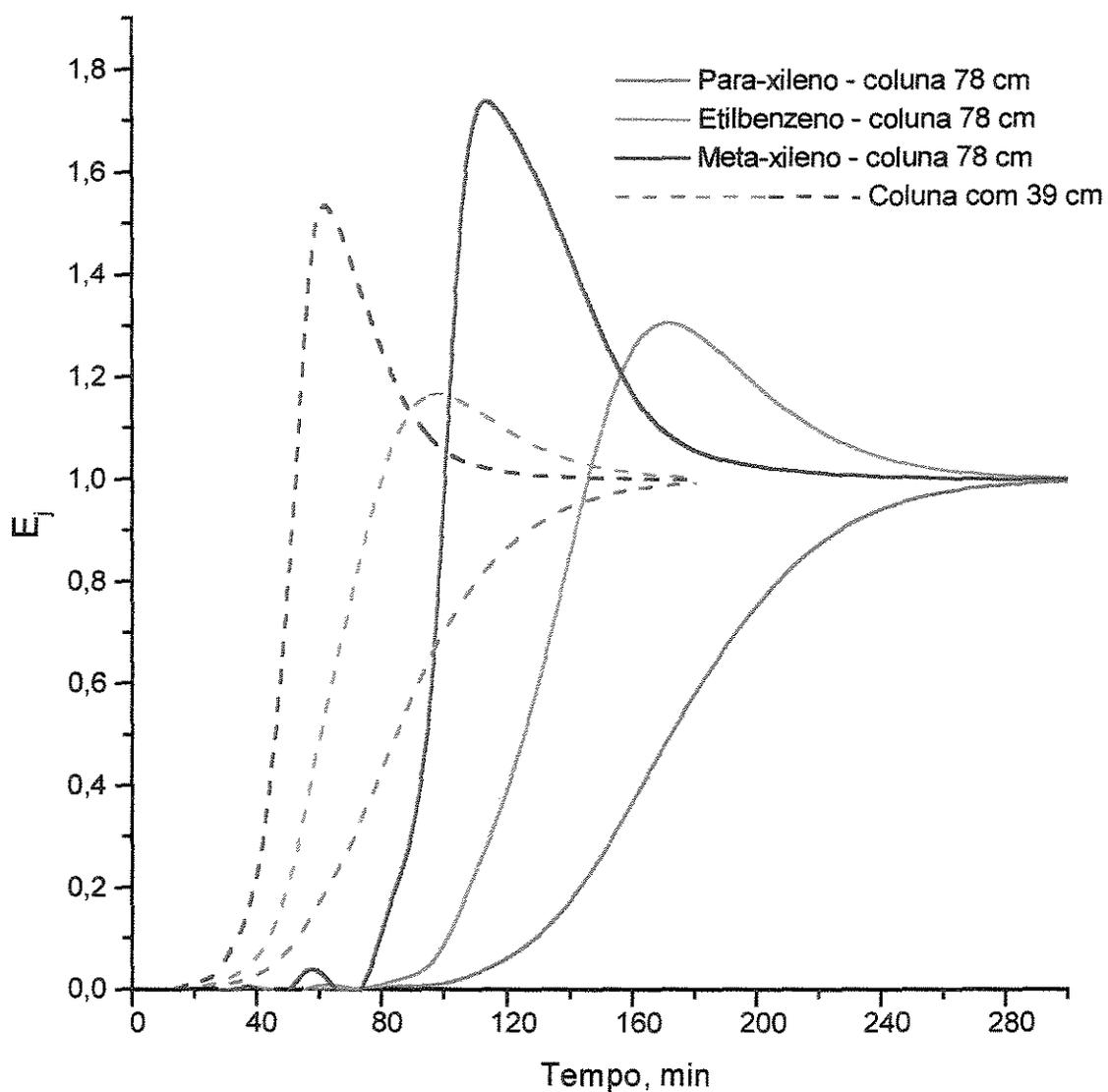


Figura 3.17 - Adsorção simultânea de para-xileno, etil-benzeno e meta-xileno em coluna de 39 cm e 78cm, E = concentração adimensional, j = componente.

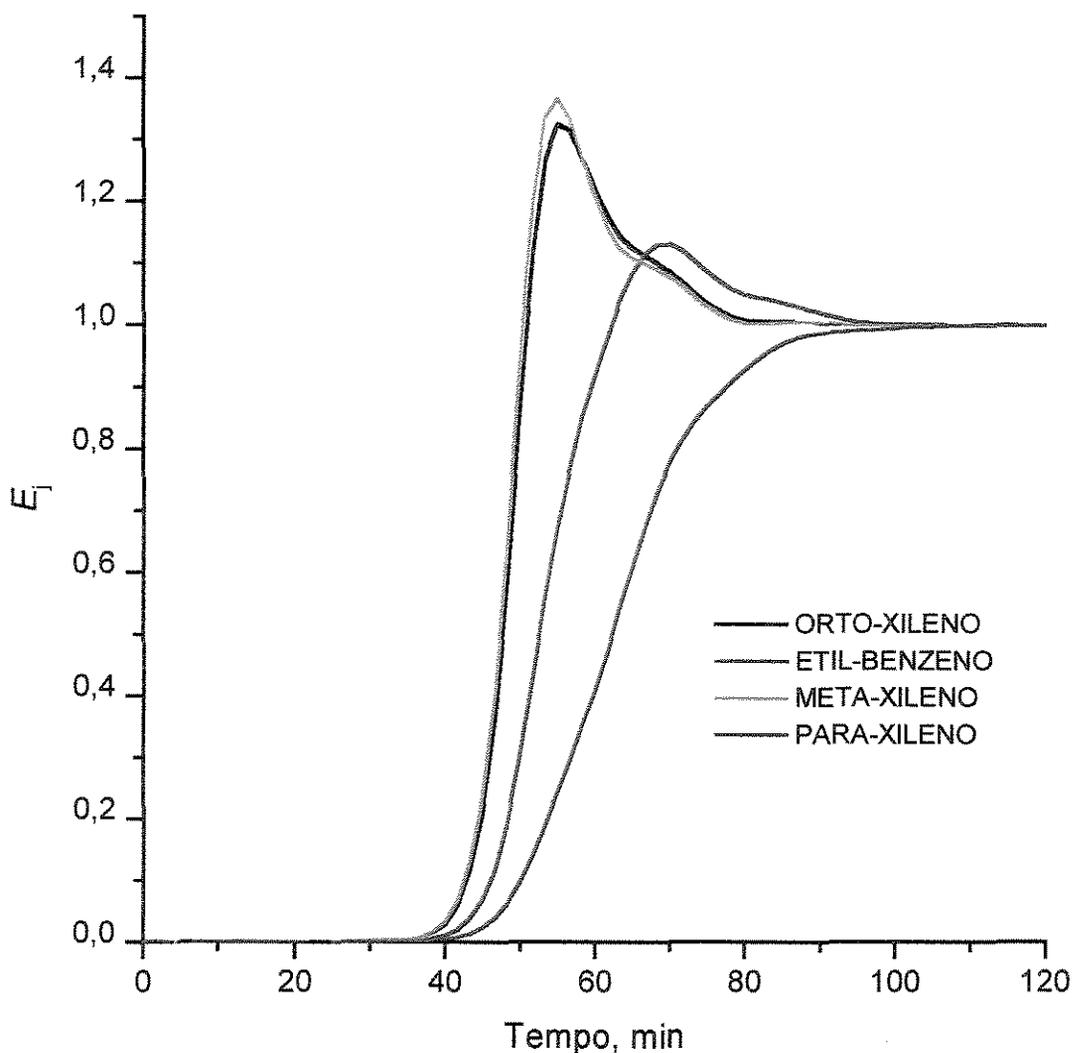


Figura 3.18 - Curvas de ruptura simuladas para mistura quaternária, de isômeros do xileno, E = concentração adimensional, j = componente.

3.5 CONCLUSÕES

A abordagem matemática utilizando o método das Características mostrou-se uma ferramenta útil para análise dos parâmetros do processo pela sua rapidez computacional. Deve, no entanto, ser usado com cuidado nos casos em que o coeficiente de dispersão axial passar a ter influência significativa como será ilustrado no Capítulo 5. O programa desenvolvido permite a escolha do modelo matemático a ser usado e a inserção da isoterma de Langmuir foi feita sem

extensiva manipulação algébrica e sem derivação prévia. A subrotina DASSL foi eficiente para a integração do sistema algébrico-diferencial montado. O método de colocação ortogonal mostrou-se adequado para a solução dos sistemas testados e com o aumento dos pontos de colocação internos foi possível resolver os problemas de oscilação encontrados. Observou-se também, que para o aparecimento das oscilações os parâmetros podem ser determinantes. O usuário dispõe portanto, nessa primeira parte do sistema de simulação, das opções resumidas no Apêndice B, Figura B.1, onde são colocadas todas as informações que devem ser fornecidas como parâmetros de entrada, as opções do modelos aplicáveis, as metodologias de cálculo e o tipo de comportamento a ser analisado. As metodologias em elementos finitos estão disponíveis, por enquanto, para sistemas monocomponentes.

4 O EQUILÍBRIO NO PROCESSO DE ADSORÇÃO

4.1 INTRODUÇÃO

A complexidade das superfícies sólidas e, ainda, a pouca habilidade de se caracterizar exatamente suas interações com as moléculas adsorvidas limitam a compreensão do processo de adsorção. Isto, contudo, não impede o desenvolvimento de uma descrição termodinâmica exata do equilíbrio da adsorção, aplicável tanto para a adsorção física quanto para quimiossorção e, da mesma forma, para monocamada e multicamada (Smith *et al.*, 1996).

A abordagem termodinâmica do equilíbrio é geral e pode ser aplicada na adsorção assim como em qualquer outro equilíbrio de fases. A camada adsorvida pode ser tratada como fase distinta no sentido termodinâmico, porém a localização da fronteira desta fase é incerta. Pode-se trabalhar com dois tratamentos diferentes, mas inteiramente consistentes. Primeiro, a camada de superfície, adsorvente mais adsorvato, pode ser considerada uma única fase com propriedades gerais de uma solução. Segundo, se as propriedades termodinâmicas e geométricas do adsorvente puderem ser tratadas como independentes da temperatura e da pressão do fluido ao seu redor e da concentração das moléculas adsorvidas, o adsorvente pode ser considerado termodinamicamente inerte. Sob estas condições, as moléculas adsorvidas podem ser consideradas uma fase distinta, e o efeito do adsorvente é limitado à criação de um campo de força, sem especificar detalhadamente sua natureza. A primeira idéia é mais geral, mas informações mais detalhadas podem ser obtidas pela segunda, formulada e aplicada por Gibbs (Ruthven, 1984).

Para qualquer das abordagens adotadas, a condição de equilíbrio da fases (adsorvida e da fase gasosa ou líquida) é simplesmente:

$$\mu_s = \mu_g = \mu_l \quad (4.1)$$

$$T_s = T_g = T_l$$

$$P_s = P_g = P_l$$

pois no equilíbrio os potenciais químicos das espécies adsorvidas nas três fases são iguais para temperatura e pressão constantes.

A quantidade específica adsorvida é medida como função da temperatura, pressão e fração em mol na fase gasosa ou líquida. As teorias sobre a adsorção fornecem equações implícitas e explícitas que relacionam estas variáveis.

Apesar do desenvolvimento nesta área, ainda não existe um critério bem definido para escolha de uma equação que melhor descreva os dados experimentais de equilíbrio. É importante observar, também, que as considerações associadas com o desenvolvimento conceitual dos modelos das isotermas não são, freqüentemente, satisfeitas nos sistemas práticos. A habilidade de qualquer modelo fenomenológico de descrever os dados experimentais observados tem utilidade para um conjunto específico de condições. E o fato de não ser considerado um mecanismo rigoroso em tais modelos, impede as extrapolações para faixas de condições não quantificadas experimentalmente (Weber *et al.*, 1991).

4.2 O MODELO DE GIBBS PARA INTERFACE

As quantidades totais reais adsorvidas não são variáveis experimentais úteis para avaliar adsorção de misturas líquidas, uma vez que não são diretamente mensuráveis e dependem da extensão da fase superficial. A não ser para casos especiais de adsorvatos diluídos e com alta seletividade. Consequentemente, a termodinâmica, a cinética e a dinâmica da coluna para adsorção de misturas líquidas precisam ser formuladas em termos da variável de superfície de Gibbs excedente, que tem sua aplicação prática nos projetos de

processos de separação (Sircar e Myers, 1971; Sircar e Rao, 1992; e Everett, 1993).

As propriedades excedentes são calculadas a partir de dados experimentais de equilíbrio de fases e de dados calorimétricos. Vários trabalhos foram publicados abordando estes conceitos, tanto para adsorção de gases quanto de líquidos: Larionov e Myers (1971); Sircar *et al.* (1972); Minka e Myers (1973); Sircar (1986 a,b, 1993); Paludetto *et al.* (1987); Price e Danner (1988); Talu e Myers (1988); Sircar e Rao (1992), Chiang *et al.* (1996).

No modelo de Gibbs para uma interface, o sistema real consistindo de uma fase líquida homogênea e uma adsorvida heterogênea é substituído por duas fases homogêneas: fase líquida e adsorvida que se estendem até uma superfície de divisão (Sircar *et al.* 1972).

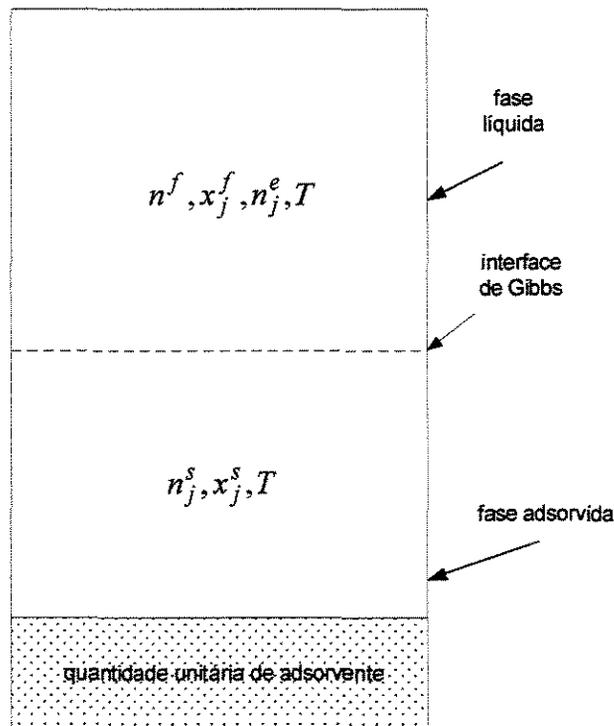


Figura 4.1 - Esquema de adsorção multicomponente segundo Gibbs

As propriedades da fase adsorvida homogênea no modelo de Gibbs são funções da localização da superfície de divisão escolhida arbitrariamente. A Figura 4.1 mostra uma representação esquemática de um sistema de adsorção multicomponente segundo Gibbs.

Um balanço para qualquer propriedade termodinâmica M do sistema, por unidade de massa do adsorvente, resulta:

$$\Delta M = M_2 - M_1 = (M^f + M^s) - M^o \quad (4.2)$$

onde:

M = entalpia, energia livre de Gibbs, número de mols, etc.;

M^f = propriedades da fase fluida no equilíbrio;

M^s = propriedades da fase adsorvida no equilíbrio;

M^o = propriedade da solução antes do contato com o adsorvente.

A variação do valor de M devido à adsorção (ΔM) é medida pelos seus valores anteriores ($M_1 = M^o$) e posteriores (M_2) ao contato com o sólido adsorvente. O valor de ΔM , ao contrário de M^f e M^s , é independente da distância da interface. Para o caso particular de conservação de massa $\Delta M = \Delta n_i = 0$, sendo n_j o número de mols do j -ésimo componente, a Equação (4.2) se reduz a :

$$M^o = M^f + M^s \quad \text{ou} \quad (4.3)$$

$$n^o = n^f + n^s$$

A Equação (4.2) pode ser escrita em função das propriedades molares, onde $m = M/n$ é qualquer propriedade termodinâmica extensiva molar (H , G , x_j , etc) da fase líquida e da fase adsorvida de Gibbs da figura anterior. Portanto,

$$\Delta M = n^f m^f + n^s m^s - n^o m^o \quad (4.4)$$

Pode-se definir, a seguir, uma propriedade excedente (M^e) para adsorção:

$$M^e = n^o(m^o - m^f) + \Delta M \quad (4.5)$$

Observa-se que todas as quantidades do lado direito da equação 4.5 são variáveis experimentais, logo M^e é mensurável e não varia com a localização da superfície de divisão de Gibbs.

Substituindo-se a equação (4.4) na (4.5) e considerando-se a equação (4.3), obtém-se:

$$M^e = n^s(m^s - m^f) \quad (4.6)$$

onde:

- n^s = mols da fase adsorvida;
- n^o = número de mols da fase fluida antes do contato com o sólido;
- m^s = propriedade termodinâmica da fase adsorvida;
- m^f = propriedade termodinâmica do fluido no equilíbrio;
- m^o = propriedade termodinâmica antes do contato com o sólido.

Portanto, M^e , além de ser uma variável experimental, é obtida em termos dos parâmetros hipotéticos m^s e n^s do modelo de Gibbs. A Equação 4.6 mostra que M^e é a diferença entre os valores de M^s da fase adsorvida e o valor de M de uma fase adsorvida hipotética no mesmo estado (i.e., com os mesmos valores das propriedades intensivas) do seio do líquido.

Fazendo $m = n_i/n_t = x_i$, fração em mol do i -ésimo componente e havendo conservação de massa, $\Delta n_i = 0$, a equação (4.5), fica da seguinte forma, Sircar e Myers (1971):

$$n_i^e = n^o(x_i^o - x_i^f) \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (4.7)$$

$$n_i^e = n_i^o - x_i^f \sum n_i^o$$

onde:

n_j^e = superfície excedente do j -ésimo componente;

N = número total dos componentes na mistura líquida;

n° = quantidade total em mols dos componentes do sistema;

n_j° = mols de j no seio do líquido antes do contato com o adsorvente;

x_j° = fração em mol do componente j no seio do líquido antes do contato com o adsorvente;

x_j^f = fração em mol do componente j na mistura líquida em equilíbrio.

Observa-se que n_j° é uma quantidade específica total do componente i no sistema de adsorção, a qual pode ser medida diretamente. Assim, n_j^e pode ser determinada pelo contato de uma quantidade conhecida, n° , de uma mistura líquida de composição conhecida, x_j° , com quantidade única de adsorvente e com monitoramento da variação da composição no seio do líquido, x_j^f , com o tempo, t , até atingir o equilíbrio.

E a equação (4.7) para superfície excedente, n_j^e , na adsorção do componente j de uma mistura líquida contendo N componentes em contato com um sólido adsorvente, conforme a equação (4.6), pode ser escrita também da seguinte maneira:

$$n_j^e = n^s (x_j^s - x_j^f) \quad (j = 1, 2, \dots, N) \text{ ou} \quad (4.8)$$

$$n_j^e = n_j^s - x_j^f \sum_j n_j^s$$

onde:

x_j^s = fração em mol de j na fase adsorvida;

n_j^s = mols de j adsorvidos.

A equação anterior mostra que a superfície excedente é a quantidade de j adsorvido menos a quantidade de j que poderia passar para o adsorvente se a composição da fase adsorvida fosse a mesma daquela do seio do líquido. A equação (4.8) também define a superfície excedente transiente do componente j em estado de não-equilíbrio quando n_j^s é a quantidade específica transiente adsorvida daquele componente em contato com uma mistura líquida de composição x_j (Sircar e Rao, 1992).

No caso especial de solutos fortemente adsorvidos para os quais $x_j^s \gg x_j^f$, tem-se pela equação (4.8) que:

$$n_j^e \cong n^s x_j^s \quad (4.9)$$

Para este caso especial importante, a superfície excedente é simplesmente a quantidade adsorvida (Minka e Myers, 1973).

Considerando o somatório das frações em mol, a equação (4.7) fica:

$$\sum_{j=1}^N n_j^e = 0 \quad (4.10)$$

Em particular, para adsorção de componente j puro:

$$n_j^e = 0 \quad (4.11)$$

Tipicamente, a pressão não é uma variável crítica para a adsorção de misturas líquidas, a menos que esta seja muito alta. Portanto, para propósitos práticos, n_j^e é uma função somente da fração em mol e da temperatura:

$$n_j^e = n_j^e(x_j^f, T) \quad (4.12)$$

A curvas obtidas experimentalmente, portanto, relacionam n_j^e com x_j^f . A medida direta da adsorção a diferentes temperaturas é um experimento demorado que pode ser evitado pelo relacionamento da variação da temperatura com alguma outra quantidade mais facilmente mensurável. Sircar *et al.*(1972), por exemplo, obtiveram uma relação termodinâmica entre a variação da temperatura da quantidade adsorvida e o calor de imersão do adsorvente na mistura líquida.

Um exemplo do tipo de curva obtido está mostrado na Figura 4.2, a seguir, para a correlação da superfície excedente do benzeno na mistura de benzeno(1) e ciclohexano(2) em sílica gel, a 30°C, com os dados experimentais obtidos por Minka e Myers, 1973. Para os dados experimentais de mistura binária poder-se-ia obter a fração em mol adsorvida da seguinte equação, obtida das equações 4.8 e 4.14, a seguir:

$$x_1^S = \frac{q_{m1}(q_{m2}x_1^f + n_1^e)}{q_{m1}q_{m2} + n_1^e(q_{m1} - q_{m2})} \quad (4.13)$$

Portanto, se os dados experimentais necessários para aplicar as equações (4.12) e (4.13), estiverem disponíveis, as concentrações adsorvidas serão conhecidas. Dessa maneira, o problema de simular a adsorção em leito fixo estaria sendo tratado da mesma forma, porém, mudando-se o tipo da relação de equilíbrio, usando nessa abordagem a isoterma de superfície excedente. Essa dependência dos dados experimentais e alternativas de predição do comportamento no equilíbrio serão discutidas mais adiante.

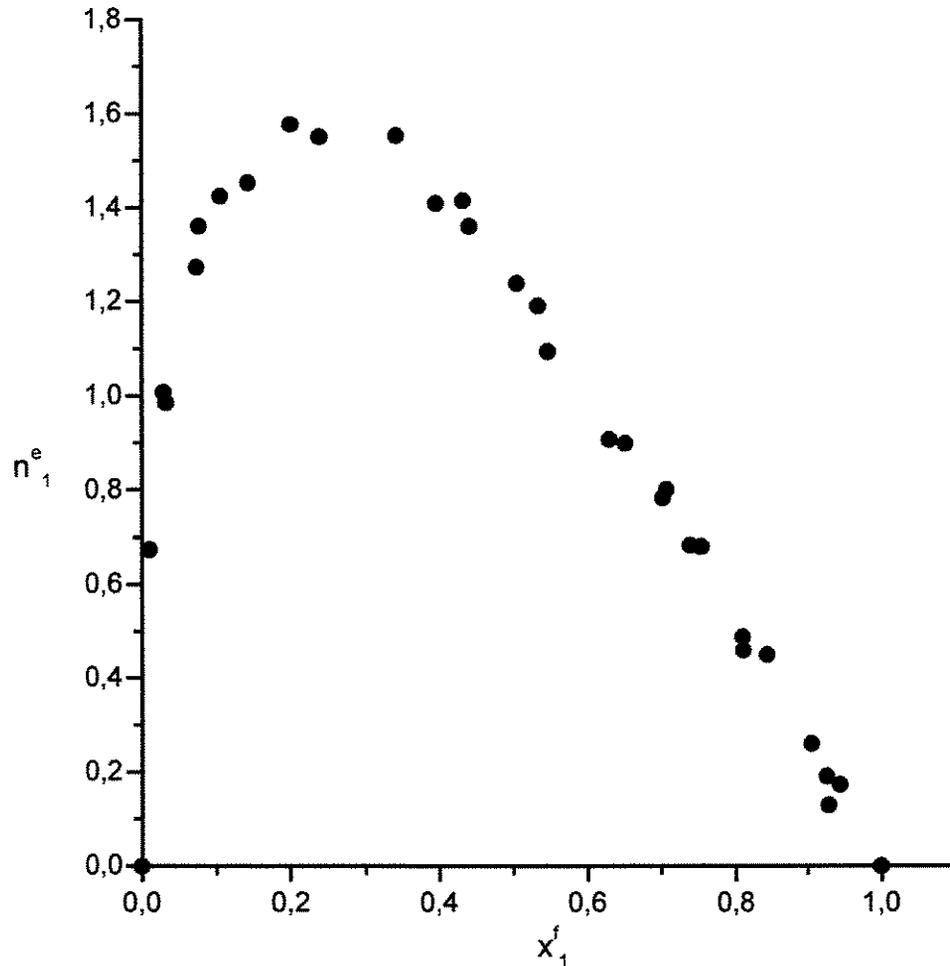


Figura 4.2 - Adsorção da mistura Benzeno(1)-Ciclohexano(2) em sílica gel a 30°C
 (●) Benzeno, (n_1^e) superfície excedente, (x_1^f) fração molar na fase fluida.

Por ora, a consideração básica foi que a solução líquida original consistindo de um total de n^o mols pode ser dividida após o estabelecimento do equilíbrio em duas fases: uma fase adsorvida contendo n^s mols e uma fase fluida contendo n^f mols. Para adsorventes microporosos, como é o caso das zeólitas ou carvões ativados, o número de mols na superfície, n^s , pode ser relacionado com as capacidades para os componentes puros. Assume-se que os microporos estão sempre preenchidos e que não há variação de volume quando a solução líquida é adsorvida. Então, n^s pode ser estimado por, Minka e Myers (1973):

$$\frac{1}{n^s} = \sum \frac{x_j^s}{q_{mj}} \quad (4.14)$$

onde, q_{mj} = capacidade do adsorvente para o componente j , mmol/g do sólido.

A eficiência do processo de separação depende de dois fatores: - do grau de aproximação do equilíbrio e da efetiva separação do fluido e do sólido adsorvente após a operação de contato. A eficiência da separação é definida em termos da diferença de concentração das fases adsorvida e fluida (Δx). O valor de (Δx) dado pela equação (4.8) é o valor ideal correspondente à completa remoção do fluido pelo adsorvente.

As variáveis da fase adsorvida n^s , x_j^s na equação (4.8) não podem ser medidas diretamente, n^s pode ser estimado pela equação (4.14) e x_j^s é calculado a partir das propriedades da fase fluida e adsorvida usando as equações básicas de equilíbrio de fases, como será mostrado a seguir.

4.3 TERMODINÂMICA DA FASE ADSORVIDA

Apesar das numerosas possíveis aplicações na indústria química, a adsorção em fase líquida é considerada raramente um processo alternativo de separação. Isso se deve tanto à falta de dados experimentais, quanto de modelos adequados para prever o comportamento de misturas multicomponentes, da maneira que, tipicamente, ocorre nos processos de separação. Isto se aplica, particularmente, se a predição incluir o sólido, ou seja, se um adsorvente adequado deve ser escolhido para uma determinada separação. Nesse aspecto, o método de contribuição de grupos, que é usado nos projetos preliminares dos processos clássicos como destilação e extração, parece ser uma alternativa, que está sendo estudada para a adsorção líquida (Friese *et al.*, 1996; Ulbig *et al.*, 1998; Berti *et al.*, 1999; Berti *et al.*, 2000).

Um líquido puro sempre tende a reduzir sua energia livre superficial através da ação da tensão de superfície. Do ponto de vista molecular, o espalhamento do líquido requer a quebra das ligações entre as moléculas de superfície e a formação de ligações entre estas moléculas e aquelas das fases adjacentes. Se um soluto ativo de superfície está presente em um sistema líquido, um decréscimo na tensão superficial ocorrerá quando este se movimentar para a superfície, ou seja, ele irá migrar e ser adsorvido na interface. É possível definir relações rigorosas para as condições nas quais a tensão interfacial de equilíbrio é reduzida com aumento da concentração de um soluto sorvido na interface.

Tais relações são estabelecidas pela expressão fundamental desenvolvida por J. Willard Gibbs em 1878, que relaciona a variação na tensão superficial na interface líquido-sólido com a quantidade de solutos adsorvidos nesta superfície. Considerando-se a fase adsorvida como uma solução de n_j mols do adsorvato e n_a mols do adsorvente, a equação que resume as duas primeiras leis da termodinâmica pode ser escrita em função da energia livre de Gibbs da seguinte forma:

$$dG = -SdT + VdP + \mu_a dn_a + \mu_j^s dn_j \quad (4.15)$$

Pode-se escrever também para o adsorvente na ausência do adsorvato:

$$dG_a^o = -S_a^o dT + V_a^o dP + \mu_a^o dn_a \quad (4.16)$$

Subtraindo-se essa equação da anterior e adotando-se a visão de Gibbs de considerar o adsorvente como termodinamicamente inerte, estas quantidades definidas pelas diferenças se tornam, simplesmente, as propriedades termodinâmicas da fase adsorvida, já que qualquer contribuição do adsorvente foi eliminada pela subtração. Por exemplo, G^S se refere à energia de Gibbs de n_j^s mols do adsorvato no campo potencial do adsorvente. Fazendo-se $\phi = \mu_a - \mu_a^o$, é evidente que ϕ representa a mudança de energia interna por unidade de adsorvente devido ao espalhamento do adsorvato em sua superfície ou através

de seu volume microporoso. Portanto, a equação fundamental para a fase adsorvida de um sistema contendo o adsorvente e o adsorvato pode ser formulado de acordo com Ruthven (1984):

$$dG^s = -S^s dT + V^s dP + \phi dn_A + \mu_j^s dn_j^s \quad (4.17)$$

mantendo-se as variáveis intensivas constantes obtém-se a forma integrada da equação (4.17), considerando que $\phi dn_a = \sigma dA$:

$$G^s = \sigma A + \mu_j^s n_j^s \quad (4.18)$$

Derivando-se a equação (4.18) e igualando-se à equação (4.17) a T e P constantes, resulta na isoterma de adsorção de Gibbs, que relaciona o efeito da tensão superficial no potencial químico de um componente j :

$$A d\sigma = -n_j^s d\mu_j^s \quad (4.19)$$

Em termos da fugacidade, a equação anterior fica:

$$A d\sigma = -n_j^s RT d \ln f_j^s \quad (4.20)$$

onde:

- A = área específica de superfície do adsorvente;
- μ_j^s = potencial químico do j -ésimo componente do líquido na fase adsorvida;
- ϕ = potencial de superfície, igual ao produto $A\sigma$;
- σ = tensão superficial
- G = energia livre de Gibbs
- V = volume
- S = entropia
- μ_a = potencial químico do adsorvente

μ_j^S = potencial químico do j -ésimo componente na fase adsorvida.

Integrando-se esta equação sob a restrição de cobertura em monocamada ($n_j^S = q_{mj}$) obtém-se para a fugacidade do j puro, f_j^* , no estado (T, σ) :

$$f_j^* = f_j^\circ \exp\left[\frac{-A(\sigma - \sigma_j^\circ)}{q_{mj}RT}\right] \quad (4.21)$$

onde

f_j^* = fugacidade do componente j puro a (T, σ)

f_j° = fugacidade do adsorvato puro a (T, σ_j°) ;

σ = tensão superficial na interface sólido-líquido;

σ_j° = tensão superficial do componente puro.

A fugacidade do adsorvato puro é igual à fugacidade do equilíbrio da fase fluida:

$$f_j^\circ = P_j^S \quad (4.22)$$

A equação anterior despreza as imperfeições da fase vapor e é adequada para pressões baixas de interesse na adsorção. A equação (4.21), que leva em conta o efeito da tensão superficial na fugacidade do adsorvato puro, é análoga à correção de Poynting, a qual leva em consideração o efeito da pressão na fugacidade da fase líquida (Larionov e Myers, 1971).

A fugacidade do componente j na fase adsorvida é definida em termos do coeficiente de atividade e da fugacidade no estado padrão:

$$f_j^S = f_j^* \gamma_j^S x_j^S \quad (4.23)$$

e, de maneira similar, a fugacidade da fase fluida é dada por:

$$f_j^f = P_j^s \gamma_j^f x_j^f \quad (4.24)$$

Portanto, substituindo-se as equações (4.21) e (4.22) na equação (4.23) têm-se as seguintes relações no equilíbrio:

$$f_j^f = f_j^s \quad (4.25)$$

$$\gamma_j^f x_j^f = \gamma_j^s x_j^s \exp \left[\frac{-A(\sigma - \sigma_j^\circ)}{q_{mj}RT} \right] \quad (4.26)$$

$$\gamma_j^f x_j^f = \gamma_j^s x_j^s \exp \left[\frac{-(\phi - \phi_j^\circ)}{q_{mj}RT} \right] \quad (4.27)$$

onde: ϕ_j° = energia livre de imersão do adsorvente no líquido puro;

ϕ = é a energia livre de imersão na mistura.

Na equação (4.26) considera-se que o coeficiente de atividade da fase adsorvida contenha as perturbações causadas pelo sólido. Para uma interface sólido-líquido, é comum chamar ϕ , tensão superficial vezes a área específica do adsorvente, de energia livre de imersão por permitir o mesmo tratamento termodinâmico para adsorventes microporosos, para os quais a área superficial não tem significado.

Price e Danner (1988) definiram uma constante de equilíbrio para a adsorção usando as relações anteriores e correlacionaram dados de equilíbrio de adsorção binária para prever equilíbrio de adsorção de líquidos em sistemas multicomponentes. Minka e Myers (1973) usaram o modelo de Redlich-Kister para a fase líquida e Price e Danner (1988) usaram, além desse, os modelos de NRTL e UNIQUAC para os cálculos dos coeficientes de atividade das fases em um estudo de adsorção multicomponente.

Outra possibilidade de tratamento usando energia de Gibbs excedente é a teoria desenvolvida por Berti (2001), Teoria da Solução Adsorvato-Sólido, ASST (*Adsorbate-solid-solution-theory*). Ele partiu, no desenvolvimento da sua tese, da abordagem anterior da divisão do número de mols iniciais em duas fases independentes e utilizou a relação de equilíbrio de fase para cada componente j , equações (4.25) e (4.26).

No estudo das funções $\gamma_j^s = f(x_j^s)$, Berti *et al.* (2000) observaram uma variação complexa com a composição, aparecimento de valores extremos, pontos de inflexão, comportamento não monotônico, questionando-se, assim, o significado físico desses coeficientes de atividade. Além disso, para a adsorção de componente puro, o respectivo coeficiente de atividade era considerado igual a um, mas a entalpia de imersão, quando medida, provou a existência de interações entre o adsorvente e o líquido puro, as quais, na realidade, são descritas pelo γ_j^s . Deixando-se de lado a equação (4.26), não há nenhuma outra relação independente entre os coeficientes de atividade na fase superficial e a energia livre de imersão, apesar do fato de ambas as variáveis descreverem o mesmo processo físico, o que sugere que γ_j^s e ϕ precisam ser interrelacionados de algum modo.

Essas dificuldades evidenciaram a necessidade de uma formulação termodinâmica consistente, que incorporasse as propriedades do adsorvente, pela concepção do sistema de adsorção como uma solução do sólido e dos líquidos adsorvatos.

A idéia básica é incorporar o adsorvente como um componente adicional ao introduzir-se a energia de Gibbs excedente G^{E*} para esta solução adsorvato-sólido. A energia livre de imersão é relacionada com os respectivos coeficientes de atividade de todos os componentes envolvidos.

Reescrevendo-se a equação (4.17) com a notação de Berti (2001) e, usando-se as igualdades abaixo, segundo Ruthven (1984) tem-se:

$$\sigma dA = \phi dn_s = \phi^* dm_{sol}^* \quad (4.28)$$

$$dG^* = -S^* dT + V^* dP + \phi^* dm_{sol}^* + \sum_{j=1}^k \mu_j^* dn_j^* \quad (4.29)$$

onde $\phi^* = \partial G^* / \partial m_{sol}^*$ é a variação de energia livre de Gibbs da mistura adsorvato-adsorvente quando uma pequena massa de sólido, m_{sol}^* , é adicionada no sistema. Portanto, o potencial químico do adsorvente na presença dos adsorvatos, ϕ^* contém, na realidade, o potencial químico do sólido puro e a energia livre de Gibbs da adsorção, g^{ad} , que leva em conta as interações entre o adsorvente e os adsorvatos:

$$\phi^* = \phi_{os} + g^{ad} \quad (4.30)$$

Procedendo-se da mesma forma como foi obtida a equação (4.19) a partir da (4.17), chega-se às relações:

$$G^* = \phi^* m_{sol}^* + \sum_{j=1}^k \mu_j^* n_j^* \quad (4.31)$$

$$m_{sol}^* d\phi^* = - \sum_{j=1}^k n_j^* d\mu_j^* \quad (4.32)$$

A equação (4.32) corresponde à isoterma de adsorção de Gibbs. Aplicando a definição comum de energia excedente de Gibbs, obtém-se a formulação para a energia livre de Gibbs de acordo com:

$$G^* = \sum_{j=1}^k n_j^s g_{oj} + G_{os} + G^{E*} \quad (4.33)$$

onde:

g_{oj} = energia livre molar de Gibbs do componente j puro;

G_{os} = energia livre de Gibbs do sólido puro sem influência dos adsorvatos.

G^{E*} energia de Gibbs excedente para solução adsorvatos-sólido.

Uma das dificuldades da descrição do fenômeno interfacial é o fato de a fase superficial não poder ser vista como uma fase autônoma, já que ela somente existe na presença de um sólido.

Usualmente a variação de energia dos componentes no sólido e no líquido devido às interações de van der Waals é atribuída ao líquido, pela subtração da energia livre de Gibbs do sólido inerte, portanto resultando em uma expressão para o potencial químico de cada componente líquido j na fase adsorvida.

Como consequência natural dessas considerações, o potencial químico de cada componente da mistura sólido-adsorvatos corresponde ao potencial químico do líquido na fase superficial, isto é:

$$\sum_{j=1}^k \mu_j^* n_j^s = \sum_{j=1}^k n_j^s g_{oj} + G^{Es} \quad (4.34)$$

onde o G^{Es} descreve as interações de uma mistura hipotética de todos os adsorvatos líquidos na ausência do adsorvente.

No caso da solução adsorvato-sólido, as perturbações dos átomos do sólido devido às interações com os fluidos não precisam ser atribuídas para a fase líquida, mas são consideradas na energia de Gibbs excedente G^{E*} . Com as equações (4.30), (4.31), (4.33) e (4.34), obtém-se a relação entre energia livre de Gibbs da adsorção e a energia de Gibbs excedente da solução adsorvato-sólido:

$$G^{E*} = G^{ad} + G^{Es} \quad (4.35)$$

Assim, G^{E*} contém as interações sólido/fluido, G^{ad} , e aquelas de uma mistura líquida na ausência do sólido mas com a composição da fase adsorvida, G^{Es} . No caso da adsorção de um líquido puro, $G^{Es} = 0$, portanto, a energia de Gibbs excedente para uma solução binária (adsorvato/sólido) corresponde à energia da adsorção, isto é:

$$G_{oj}^{E*} = G_{oj}^{ad} \quad (4.36)$$

4.4 O EQUILÍBRIO DE FASES NA ABORDAGEM DA ASST

A aplicação da solução termodinâmica para a fase adsorvida requer a definição do estado padrão para os adsorvatos. Na formulação clássica, esse estado é considerado como as espécies puras adsorvidas na mesma temperatura da mistura adsorvida, Larionov e Myers (1971), Minka e Myers (1973).

Da equação 4.32, isoterma de adsorção de Gibbs, para componente j puro tem-se:

$$m_{sol}^* d\phi^* = -n_j^* d\mu_j^* \quad (4.37)$$

como m_{sol}^* é a massa do sólido e $n_j^*/m_{sol}^* = q_{mj}$, total em mmol ou mol adsorvidos por unidade de massa do sólido, obtém-se:

$$d\phi^* = -q_{mj} d\mu_j^* \quad (4.38)$$

Colocando-se os índices para adsorvato puro:

$$d\phi_{oj}^* = -q_{mj} d\mu_{oj}^* \quad (4.39)$$

Integrando-se a equação (4.39) resulta no potencial químico padrão para o respectivo componente j , o qual é idêntico ao potencial químico μ_{oj}^* do componente puro adsorvido j na mesma T da mistura adsorvida:

$$\mu_{oj}^*(T, \phi^*) = -\left(\frac{\phi^* - \phi_{oj}^*}{q_{mj}}\right) + \mu_{oj}^*(T, \phi_{oj}^*) \quad (4.40)$$

Pela introdução dos coeficientes de atividade para a solução sólido-adsorvato, γ_j^* , as expressões para o potencial químico das espécies líquidas j na mistura sólido-adsorvato são obtidas:

$$\mu_j^* = \mu_{oj}^* + RT \ln(x_j^* \gamma_j^*) \quad (4.41)$$

Portanto, a formulação das condições de equilíbrio de fases, $\mu_j^f = \mu_j^*$ é obtida diretamente:

$$x_j^f \gamma_j^f = x_j^* \gamma_j^* \exp\left(-\frac{\phi^* - \phi_{oj}^*}{M_s RT q_{mj}}\right) \quad (4.42)$$

onde ϕ e ϕ_j^o da equação (4.27) foram substituídas por ϕ^* e ϕ_{oj}^* . Como visto anteriormente, ϕ^* é o potencial químico do adsorvente na presença dos adsorvatos, compreendendo o potencial químico do sólido puro na ausência dos adsorvatos, ϕ_{os} , e a energia livre de Gibbs da adsorção (g^{ad}) que leva em conta as interações entre o adsorvente e os fluidos. ϕ_{oj}^* refere-se ao potencial químico do sólido que sofre influência da presença do líquido puro j , x_j^f , x_j^* , γ_j^f e γ_j^* são as frações molares e seus coeficientes de atividade, respectivamente, na fases fluida e adsorvida.

A equação (4.42) é semelhante à relação clássica, porém no caso limite $x_j^* \rightarrow x_{oj}^*$, $\gamma_j^* \neq 1$, enquanto anteriormente $x_j^s, \gamma_i^s \rightarrow 1$. Além disso $\phi^* \neq G^{ad}$, mesmo que a mudança em ϕ^* seja equivalente a uma mudança na energia livre de Gibbs da adsorção, a ϕ_{os} constante, pois $\phi^* = \phi_{os} + g^{ad}$.

Considerando o caso limite da adsorção do componente puro na mesma quantidade de sólido como estado de referência, aplicando a equação (4.30):

$$\phi_{oj}^* = \phi_{os} + g_{oj}^{ad} \quad (4.43)$$

$$\phi^* - \phi_{oj}^* = g^{ad} - g_{oj}^{ad} \quad (4.44)$$

onde:

$$g^{ad} = \frac{1}{m_s} G^{ad} \quad (4.45)$$

sendo G^{ad} e G_{oj}^{ad} obtidos das equações (4.35) e (4.36), respectivamente.

Portanto:

$$\phi^* - \phi_{oj}^* = \frac{1}{m_s} (G^{E*} - G^{Es} - G_{oj}^{E*}) \quad (4.46)$$

A energia de Gibbs excedente pode ser calculada a partir dos respectivos coeficientes de atividade de acordo com:

$$\frac{G^{E*}}{RT} = \sum_{j=0}^k n_j^* \ln \gamma_j^* \quad (4.47)$$

$$\frac{G^{Es}}{RT} = \sum_{j=1}^k n_j^s \ln \gamma_j(x_j^s) \quad (4.48)$$

$$\frac{G_{oj}^{E*}}{RT} = \ln(\gamma_{s,oj}^*) + \frac{x_{oj}^*}{x_{s,oj}^*} \ln \gamma_{oj}^* \quad (4.49)$$

onde:

$$x_j^s = \frac{x_j^*}{1 - x_s^*} \quad (4.50)$$

$$n_s^* = \frac{m_s}{M_s} \quad (4.51)$$

Na equação (4.48), $\gamma_j(x_j^s)$ é o coeficiente de atividade do componente j em uma fase hipotética e autônoma não influenciada pelo sólido, diferentemente da formulação clássica, equação (4.26), onde o γ_j^s da fase superficial continha as perturbações causadas pelos átomos do sólido. Na equação (4.49), $\gamma_{s,oj}^*$, $x_{s,oj}^*$ são respectivamente o coeficiente de atividade do sólido na mistura binária, sólido + componente j , e sua fração molar. As três equações anteriores representam a conexão entre os coeficientes de atividade de todos os componentes da solução e a energia livre de Gibbs da adsorção, g^{ad} .

Ainda na equação (4.42), o coeficiente de atividade do componente j , γ_j^* , na solução sólido-adsorvato, é obtido pela soma do coeficiente de atividade do j puro mais o sólido e o coeficiente de atividade de j na solução, $\ln \gamma_{GE,j}^*$, de acordo com um modelo qualquer de G excedente para três componentes, sólido + dois adsorvatos:

$$\ln \gamma_j^* = \ln \gamma_{oj}^* + \ln \gamma_{GE,j}^* \quad (4.52)$$

Para o componente puro $\gamma_j^* \longrightarrow \gamma_{oj}^*$, aplicando a equação (4.43), obtém-se:

$$1 = x_{oj}^* \cdot \gamma_{oj}^* \exp\left(-\frac{1}{m_s} (G_{oj}^{E*} - G_{oj}^{Es} - G_{oj}^{E*})\right) \quad (4.53)$$

que com as considerações feitas anteriormente para G^{Es} de adsorvato puro, resulta na relação abaixo:

$$\gamma_{oj}^* = \frac{1}{x_{oj}^*} \quad (4.54)$$

Com a inclusão do sólido no sistema, tem-se para as frações em mols dos fluidos, x_j^* , e do sólido, x_s^* as seguintes expressões:

$$x_j^* = \frac{M_s q_{mj}}{1 + M_s \sum_j q_{mj}} \quad (4.55)$$

$$x_s^* = \frac{1}{1 + M_s \sum_j q_{mj}} \quad (4.56)$$

Portanto, a equação (4.54) pode ser escrita da seguinte forma:

$$\gamma_{oj}^* = 1 + \frac{1}{q_{mj} M_s} \quad (4.57)$$

onde:

q_{mj} = capacidade máxima adsorvida do componente j ;

M_s = peso molecular do sólido adsorvente.

Por conseqüência, no caso limite de adsorção de componente puro, o coeficiente de atividade não é igual a um, mas um valor fixo que depende do respectivo sistema adsorvente/líquido puro, isto é, da mistura binária adsorvato-sólido.

Assim com um modelo adequado para o coeficiente de atividade, a relação do equilíbrio de fases, equação (4.42), pode ser usada para calcular a composição da solução adsorvato-sólido e a isoterma de energia excedente como será mostrado a seguir.

4.5 APLICAÇÃO DA TEORIA DA SOLUÇÃO SÓLIDO-ADSORVATO

Todas as expressões anteriores são relações termodinâmicas gerais e não dependem de modelos específicos para descrever a natureza das interações entre os componentes líquidos e o sólido. A descrição dessas interações começa quando um modelo apropriado é escolhido para cálculo da energia de Gibbs

excedente para a solução sólido-adsorvatos. Será possível incorporar uma metodologia de contribuição de grupos, por exemplo, que leve em conta a influência de diferentes grupos estruturais do sólido adsorvente com respeito à adsorção. Porém, esses estudos ainda estão em andamento como é o caso dos trabalhos de Friese *et al.* (1996), Ulbig *et al.* (1998), e Berti *et al.* (1999).

Do ponto de vista matemático, porém, G^{E*} pode, em princípio, ser calculado pela aplicação de qualquer modelo G^E que seja adequado para descrever soluções contendo pelo menos três componentes. Como o objetivo é gerar as isotermas de energia excedente para, posteriormente, essa subrotina ser aplicada no modelo da coluna, foi aplicado o modelo de Wilson, para o qual Berti *et al.* (2000) forneceram os parâmetros necessários.

O modelo de Wilson foi, originalmente, desenvolvido a partir da termodinâmica estatística para descrição de sistemas líquidos. Contudo, a idéia básica de tratar o líquido como um sólido pela colocação de cada molécula em uma estrutura com vizinhos ao redor sugere e justifica a aplicação dessa abordagem em sistemas heterogêneos, como na adsorção de líquidos em sólidos.

No caso da adsorção de uma mistura líquida binária, isto é, uma solução ternária adsorvatos-sólido, a formulação para o modelo de Wilson é a seguinte:

$$\ln \gamma_{GE,i}^* = -\ln \left(\sum_{j=0}^2 x_j^* A_{ij} \right) + 1 - \sum_{K=0}^2 \frac{x_k^* A_{ki}}{\sum_{j=0}^2 x_j^* A_{kj}} \quad (4.58)$$

onde:

$$A_{ij} = \frac{v_j}{v_i} \exp(-\lambda_{ij} / T) \quad (4.59)$$

O índice 0 refere-se ao componente sólido e os respectivos parâmetros estão listados na Tabela 4.1. Os dados de superfície excedente da literatura foram utilizados por Berti (2001), para determinar os seis parâmetros de interação.

Tabela 4.1 Parâmetros utilizados para gerar as isotermas de superfície excedente

Sistemas parâmetros	Benzeno(1)/Heptano(2)	Benzeno(1)/ Etanol(2)
Adsorvente	Zeólita	carvão ativado
peso molecular adsorvente (g/mol)	93,86	106,6
densidade do sólido (g/cm ³)	1,25	1,25
temperatura (K)	303,15	298,15
capacidade do adsorvente q_{m1}/q_{m2} (mmol/g)	3,54/2,15	6,0/9,15
volume molar (cm ³ /mol)	89,36/147,46	89,36/58,60
λ_{12} para mistura líquida (K)	103,2	104,3
λ_{21} para mistura líquida (K)	75,92	704,5
λ_{01} para solução sólida (K)	-721	-531
λ_{10} para solução sólida (K)	-267	-91
λ_{02} para solução sólida (K)	-393	-500
λ_{20} para solução sólida (K)	673	184
λ_{12} para solução sólida (K)	38	1497
λ_{21} para solução sólida (K)	1483	496

Os resultados obtidos para os sistemas Benzeno/Heptano estão mostrados nas Figuras 4.3 e 4.4. No primeiro a isoterma de superfície excedente segue qualitativamente os dados de equilíbrio, e a tendência dos coeficientes de atividade está correta de acordo com Berti (2001) e Berti *et al.*(2000). Os coeficientes de atividade da solução sólido-adsorvatos mostram um comportamento monotônico e o gradiente de aumento é relativamente pequeno para altas concentrações do benzeno na superfície adsorvida. Isso corresponde à parte linear da isoterma de superfície excedente, indicando a presença quase exclusiva do adsorvato preferencialmente adsorvido na fase superficial, portanto levando a uma composição constante dessa fase. A Figura 4.4 mostra o comportamento da energia superficial excedente onde o somatório dos dois componentes é zero para todas as faixas de concentração.

As Figuras 4.5 e 4.6 para o sistema Benzeno/Etanol no carvão ativado, mostram que qualitativamente a azeotropia pode ser constatada e um desvio aparece somente para as concentrações mais baixas, até $x_1^f = 0,35$. Os coeficientes de atividade mostraram, como era esperado, uma variação simétrica com a composição devido à mudança do componente preferencialmente adsorvido.

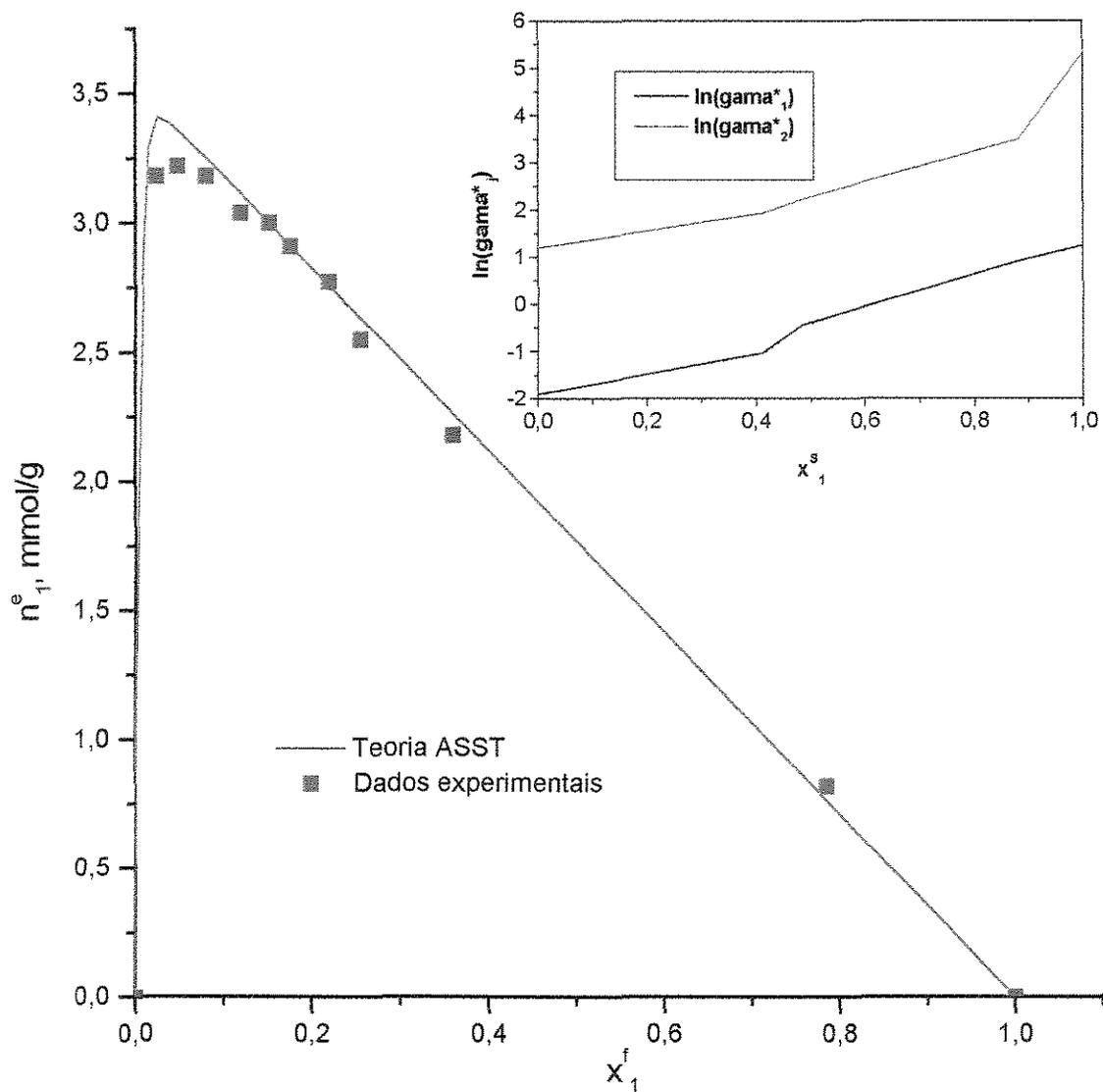


Figura 4.3 - Isoterma de superfície excedente para o sistema Benzeno(1)/n-Heptano(2) em zeólita a 30 °C. Os dados experimentais foram retirados de Berti *et al.*, 2000. No detalhe, é mostrado o comportamento dos coeficientes de atividade.

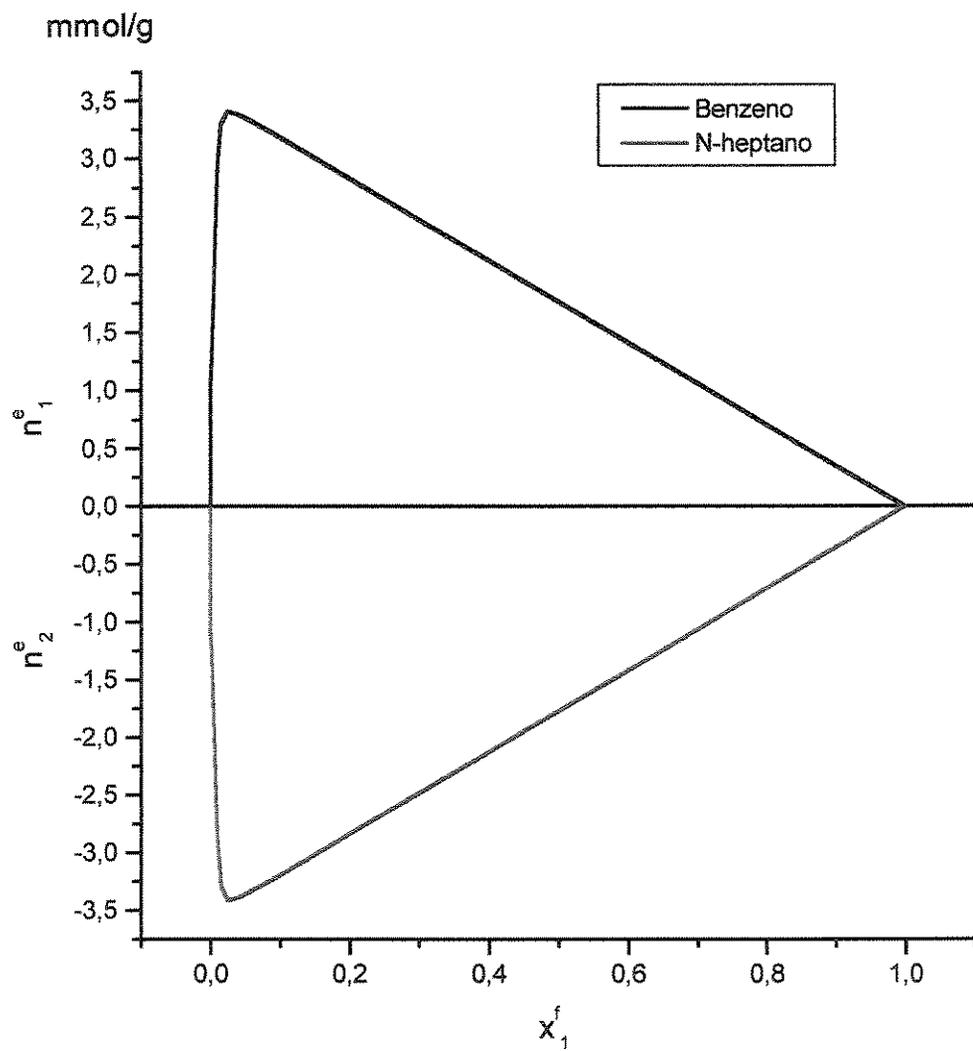


Figura 4.4 - Isothermas de superficie excedente para o sistema Benzeno(1)/n-heptano(2).

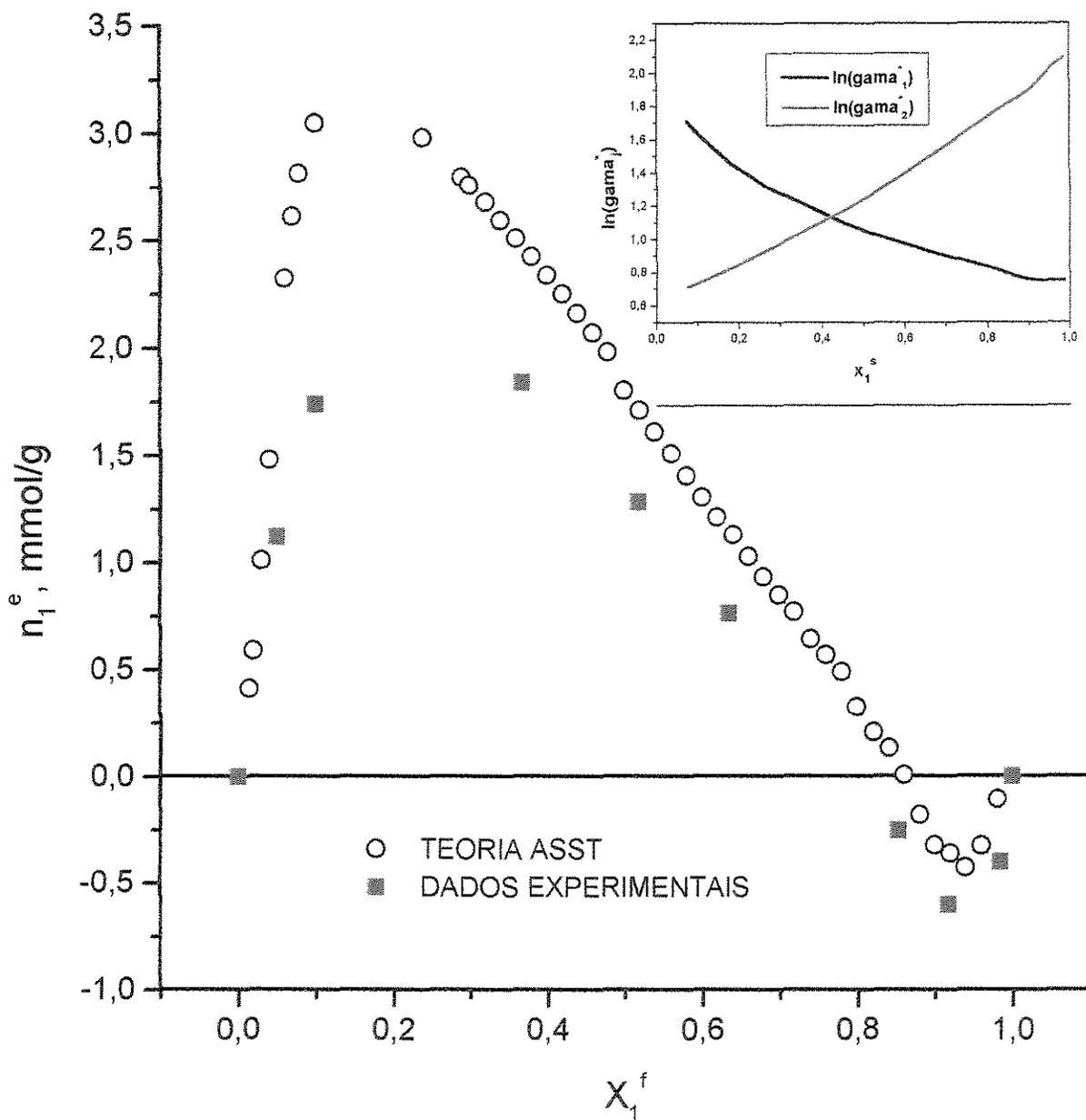


Figura 4.5 Isotherma de superfície excedente para sistema Benzeno(1)/Etanol em carvão ativado. No detalhe, o comportamento dos coeficientes de atividade para a solução adsorvatos-sólido.

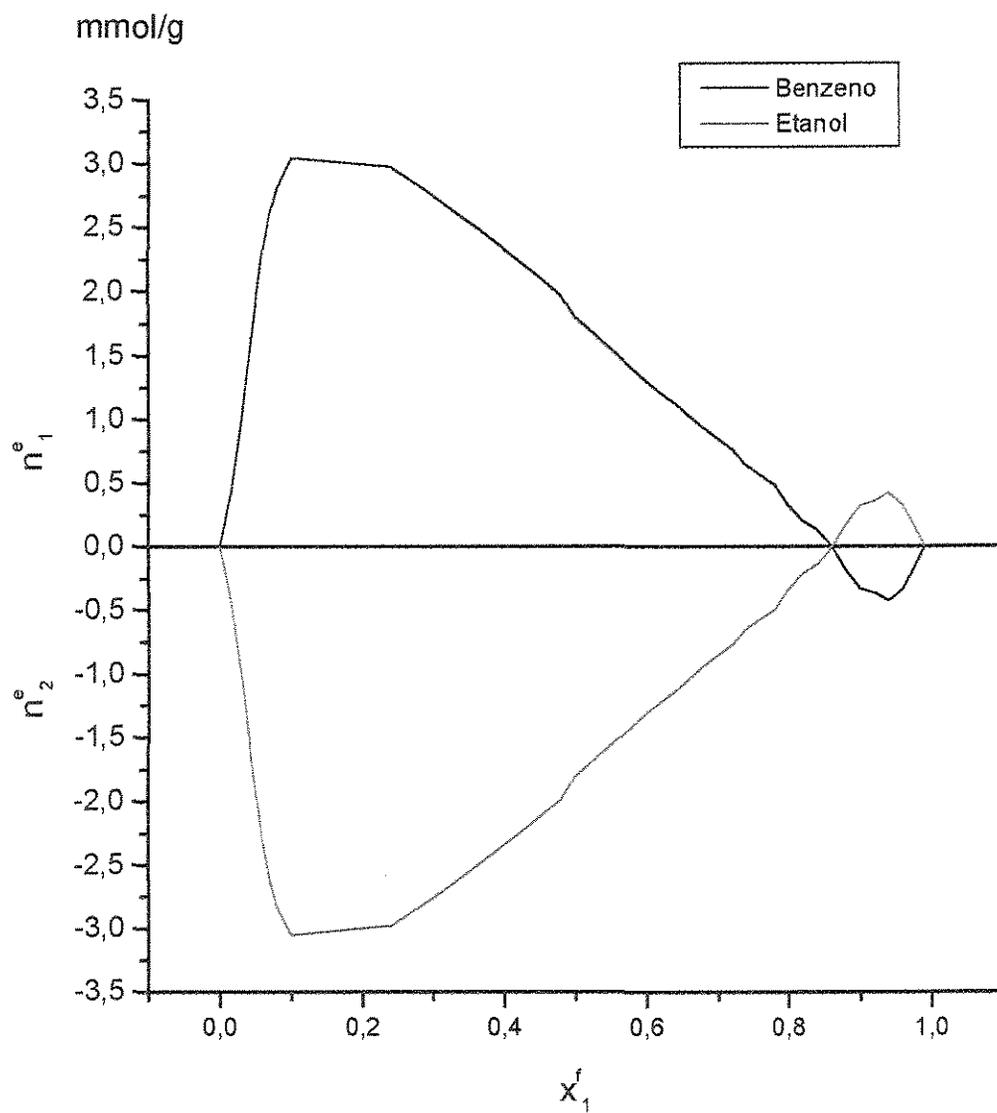


Figura 4.6 Isothermas de superficie excedente para o sistema Benzeno(1)/etanol(2).

4.6 APLICAÇÃO DE DIFERENTES ISOTERMAS NO MODELO DE LEITO FIXO

Para um projeto eficiente do processo de adsorção é essencial conhecer o equilíbrio da adsorção da mistura em estudo, conhecendo-se assim a quantidade de um líquido que, a determinada temperatura, pode ser adsorvido pela massa de um adsorvente poroso como as zeólitas ou os carvões ativados. O número de mols de um fluido por massa de um adsorvente é função da temperatura, do fluido e do sólido. Contudo, os dados experimentais para a obtenção das isotermas de sistemas binários e multicomponentes são poucos e difíceis de serem obtidos.

No processo de separação de misturas líquidas via adsorção, a relação de equilíbrio, além de ser conhecida, precisa ser facilmente implementada nas equações do modelo que descrevem o processo. Nos modelos encontrados na literatura para a adsorção em leito fixo e em leito móvel simulado, apesar da complexidade e detalhamento de alguns, são utilizadas, na maioria das vezes, isotermas experimentais, entre estas, a isoterma de Langmuir é a mais freqüente.

Para que fosse viável o uso de qualquer relação descrevendo o equilíbrio entre a fase líquida e a fase adsorvida, foram feitas algumas modificações no modelo e na abordagem matemática, como descrito no Capítulo 3.

A solução numérica do modelo de uma coluna adsorvedora fornece a concentração do soluto em um determinado ponto ao longo do seu comprimento. Foram utilizadas quatro diferentes isotermas, encontradas na literatura, para testar a abordagem proposta e simular o perfil de concentração na saída da coluna adsorvedora. Estes resultados foram obtidos utilizando-se o método das características, oito pontos internos de colocação para a aproximação da coordenada espacial e o integrador DASSL no tempo.

A primeira isoterma foi a equação obtida aplicando a teoria da solução de vazios (VST – “Vacancy Solution Theory”) proposta por Suwanayuen e Danner em 1980, que se baseia no modelo de coeficiente de atividade de Wilson para a não idealidade da isoterma de Langmuir.

O modelo VST é uma correlação a quatro parâmetros (K, q_m, A_{10}, A_{01}) e estes parâmetros precisam ser determinados a partir de regressão dos dados experimentais de concentrações da fases fluida e adsorvida. O modelo VST foi inicialmente desenvolvido para isotermas de adsorção de gases, entretanto, foi modificado por Fukuchi et al. (1982), para ser usada com sucesso na adsorção de poluentes orgânicos de efluentes aquosos. Eles substituíram a idéia original do espaço vazio pela molécula de água como definição de "vacancy". A equação da isoterma de adsorção para uma solução aquosa diluída contendo um único componente j é a seguinte:

$$C_{ij} = \left[\frac{1}{K_j} \frac{\theta_j}{1-\theta_j} \right] \left[A_{10} \frac{1-(1-A_{01})\theta_j}{A_{10}+(1-A_{10})\theta_j} \right] \exp \left[-\frac{A_{01}(1-A_{01})\theta_j}{1-(1-A_{01})\theta_j} - \frac{(1-A_{10})\theta_j}{A_{10}+(1-A_{10})\theta_j} \right] \quad (4.60)$$

onde $\theta_j = q_j/q_{mj}$, K_j é a constante para lei de Henry para o adsorvato j , definida como $H_j = \lim_{C_j \rightarrow 0} (q_j/C_j)$. A_{10} e A_{01} são os parâmetros de Wilson para interação entre soluto (1) e a "vacancy", no caso, a água (0) na fase adsorvida.

Considerando-se a fase adsorvida ideal, isto é, $A_{10} = A_{01} = 1$, a equação anterior é reduzida à isoterma de Langmuir.

A não-idealidade é devida a vários efeitos na interface sólido-líquido, que são geralmente funções das interações entre as moléculas do fluido com as moléculas já adsorvidas e àquelas entre a molécula do adsorvato e o adsorvente.

A segunda isoterma está baseada nos princípios do equilíbrio líquido/sólido usando a abordagem da solução termodinâmica obtida por Khan et al. (2000). Na maioria das teorias termodinâmicas desenvolvidas para isotermas de adsorção líquida, a relação de equilíbrio é entre a fase líquida e a fase adsorvida. Nessa abordagem, os autores assumem que as moléculas são adsorvidas dentro dos poros do adsorvente com uma fração de vazios constante, fornecendo uma distribuição uniforme. Portanto, a fase sólida, moléculas adsorvidas e adsorvente, é tratada como solução sólida do adsorvato bem distribuído no adsorvente, que contém uma elevada fração de vazios. Aplicando o princípio da relação de equilíbrio termodinâmico entre a fase líquida e a fase

sólida, baseado na igualdade das fugacidades do adsorvato na duas fases, tem-se:

$$f_A^f = f_A^s \quad (4.61)$$

onde f_A^f = fugacidade do adsorvato (A) na fase líquida;

f_A^s = fugacidade do adsorvato (A) na fase sólida.

Como mostrado por Riazi e Khan (1999), o coeficiente de atividade de A no sólido (γ_A^s) pode ser definido baseado na fração em peso, y , de A na fase sólida:

$$\gamma_A^s = \frac{f_A^s}{y_A f_{oA}^s} \quad (4.62)$$

onde f_{oA}^s é a fugacidade do A na fase sólida em um estado padrão considerado como A puro adsorvido.

A fugacidade de A na fase líquida é dada pelo coeficiente de atividade da fase líquida, γ_A^f :

$$f_A^f = x_A \gamma_A^f f_{oA}^f \quad (4.63)$$

onde x_A é a fração molar de A na fase líquida e f_{oA}^f é fugacidade do soluto líquido puro, a qual é somente função da temperatura.

Substituindo as equações (4.62) e (4.63) na equação (4.61), se obtém:

$$\gamma_A^s y_A f_{oA}^s = x_A \gamma_A^f f_{oA}^f \quad (4.64)$$

O coeficiente de atividade da fase líquida pode ser estimado através de modelos apropriados tais como Margules, van Laar ou Wilson. Contudo, para sistemas diluídos, $\gamma_A^f \rightarrow \gamma_A^{\infty f}$, onde $\gamma_A^{\infty f}$ é o coeficiente de atividade à diluição infinita e é independente da concentração do soluto no líquido. Khan *et al.* (2000), usaram frações molares menores que 0,001. Portanto:

$$\gamma_A^{\infty f} \approx f_{oA}^f \quad (4.65)$$

f_{oA}^s é também uma constante para um dado soluto a uma dada temperatura. Portanto, essas constantes podem ser combinadas em uma única constante k para um dado sistema a uma temperatura específica, resultando na equação:

$$x_A = k y_A \gamma_A^s \quad (4.66)$$

A equação (4.66) é válida para solução líquida diluída, onde somente um componente está sendo adsorvido e a fase sólida é uma mistura binária de adsorvente e adsorvato. Portanto, y é a fração em peso do adsorvato na fase sólida e $(1 - y)$ é a fração em peso do adsorvente na fase sólida. Se a fase sólida é ideal, então $\gamma^s = 1$. Para derivar uma relação para o coeficiente de atividade de sólidos não ideais, trata-se a fase sólida exatamente do mesmo modo como é tratado um líquido. Assumindo que a energia de Gibbs excedente (G^E) para um sólido binário pode ser representada pela expansão de Redlich-Kister, tem-se para o coeficiente de atividade da fase sólida a seguinte relação:

$$\ln \gamma_A^s = (1 - y_A)^2 (A' + B'y_A + C'y_A^2 + D'y_A^3 + \dots) \quad (4.67)$$

onde A', B', \dots , são parâmetros dependentes da temperatura e relacionados com as constantes da relação para G^E . As relações entre esses parâmetros são dadas por Prausnitz *et al.* (1986). Se o termo y^2 e mais elevados forem desprezados, a equação acima se reduz à equação de Margules a 3 sufixos.

Pela substituição de γ_A^s da equação (4.67) na equação (4.66), pode-se escrever:

$$x_A = k y_A \exp\left[(1 - y_A)^2 (A' + B'y_A + C'y_A^2 + D'y_A^3 + \dots)\right] \quad (4.68)$$

Após extensiva análise de isotermas para vários solutos e diferentes adsorventes, Khan *et.al.* (2000) encontraram uma forma geral da equação anterior para a isoterma de adsorção líquida para um único componente:

$$x = y \exp\left[(1 - y)^2 (a + by + cy^n)\right] \quad (4.69)$$

A constante k foi incorporada aos parâmetros do coeficiente de atividade. Usualmente os dados da quantidade líquida adsorvida estão disponíveis nas unidades de mol/kg. Para tais dados y precisa ser calculado pela seguinte relação:

$$y = \frac{Mq}{1000 + Mq} \quad (4.70)$$

onde M = peso molecular do adsorvato. Da mesma maneira, x é a fração molar do soluto na fase líquida que pode ser calculada a partir dos dados experimentais de concentração. Sendo $C_{i,A}$ a concentração na fase fluida em mol/m³, então x pode ser calculado pela seguinte relação:

$$x = \frac{C_{i,A}}{C_{i,A} + \rho_w \left(1 - \frac{C_{i,A}}{\rho_A}\right)} \quad (4.71)$$

sendo ρ_w = densidade molar do solvente puro, mol/m³, e para o caso das soluções aquosas a 25°C, igual a 55,23.10³ mol/m³, ρ_A = densidade molar do soluto mol/m³, x = fração em mol do soluto na fase líquida.

Para líquidos puros a densidade molar do soluto pode ser calculada, para qualquer temperatura, usando-se a relação fornecida pela AIChE DIPPR (Pure Component Database) conforme fornecida por Khan *et al.* (2000):

$$\rho_A = \frac{1000 A_1}{B_1^{1+(1-T/C_1)^{D_1}}} \quad (4.72)$$

onde T é a temperatura em Kelvin, A_1, B_1, C_1 e D_1 são as constantes para cada componente puro.

No caso limite quando $y \rightarrow 0$, a equação (4.69) se reduz a $x = k'y$, onde k' é uma constante para cada isoterma e é função somente da temperatura. Essa relação é similar à lei de Henry para sistemas líquidos e para baixas frações adsorvidas, $y < 0,02$, é seguida por vários sistemas.

A terceira isoterma testada foi a correlação obtida por Khan *et al.* (1997), para componente puro:

$$q_j = \frac{q_{mj} dC_{ij}}{(1 + dC_{ij})^f} \quad (4.73)$$

Essa expressão tem a característica de cobrir os dois extremos, quando f é igual a unidade se reduz à isoterma de Langmuir e quando ocorrem valores altos de C_{ej} à isoterma de Freundlich, que é uma das relações básicas particularmente proposta para adsorção de líquidos.

A quarta isoterma testada é uma correlação empírica sugerida por Unilin transcrita por Khan *et al.* (2000):

$$\frac{q}{q_{mj}} = \frac{1}{2g} \ln \frac{h + C_{ij} \exp(g)}{h + C_{ij} \exp(-g)} \quad (4.74)$$

onde q_{mj}, h e g são as três constantes para cada isoterma.

Das quatro isotermas citadas anteriormente, somente a equação (4.69) precisou de uma pequena adaptação no programa por não apresentar

explicitamente o termo Q_j da equação 3.23. A partir dos dados das isotermas foram feitas as simulações com o programa para coluna em leito fixo, modelo de difusão no poro, aplicando a metodologia descrita no Capítulo 3, para solução do sistema das equações e obtenção das curvas de ruptura.

Para avaliar a abordagem de solução proposta, foram utilizadas quatro diferentes isotermas para vários solutos em soluções aquosas, para simulação da purificação por adsorção, que é usual na área de tratamento de efluentes para eliminação de orgânicos dissolvidos. Foram escolhidos dois adsorvatos, que mostraram curvas típicas de ruptura durante o espaço de tempo de até 180 minutos em coluna de 40 cm com carvão ativado como adsorvente, velocidade superficial de 1,19 cm/min e demais dados como mostrados na Tabela 4.1. O resultados para a 2-propanol e propionitrila, estão mostrados nas Figuras 4.7 e 4.8, respectivamente (Scheer *et al.*, 2001a; 2002). E os parâmetros para as isotermas estão mostrados nas Tabelas 4.2 e 4.3, respectivamente.

Tabela 4.2 – Dados da coluna de adsorção em leito fixo usada para simulação da adsorção da propinitrila e 2-propanol.

$K_L \cdot 10^4$ (cm/s)	1,09
comprimento da coluna (cm)	40,0
raio da partícula adsorvente (cm)	0,065
porosidade do leito	0,42
porosidade da partícula	0,20
Velocidade superficial do fluido (cm/s)	$1,99 \times 10^{-2}$
Densidade do sólido (g/cm ³)	1,4

Os gráficos estão plotados com concentrações adimensionais no eixo das coordenadas e o tempo em minutos no eixo das abcissas. Nesses gráficos

também foram plotadas as diferentes isotermas e seus dados experimentais, quando disponíveis.

A substituição de diferentes isotermas mostrou resultados adequados em relação à tendência das curvas e está de acordo com a forma das isotermas desenhadas como detalhes nos gráficos. Quando a isoterma representa uma adsorção mais acentuada, as curvas saem mais atrasadas, como é o caso da curva azul para a proprionitrila e vermelha para propanol. Nos dois casos as curvas com melhor representação dos dados experimentais têm a forma tradicional do “esse suave”. Qualquer uma das outras duas representações é mais abrupta. Khan *et al.* (2000) avaliaram os modelos das isotermas em relação ao desvio entre o valor predito da concentração de equilíbrio e o valor experimental. O desvio absoluto médio, por exemplo, para as isotermas da proprionitrila variou em ordem crescente da equação (4.69), (4.73), (4.60) até a (4.74). Em termos qualitativos pode-se observar que a proximidade das curvas de ruptura simuladas também segue essa tendência. O comportamento da relação da teoria da solução de vazão (VST), equação (4.60), porém, tem um comportamento distinto. Para a proprionitrila é a isoterma que apresenta um ponto extremo mais baixo, resultando em uma região assintótica já a partir da concentração de 40 mmol/L, ocasionando, apesar da proximidade dos dados da isoterma experimental, um comportamento distinto em termos de curva de ruptura por apresentar um limite baixo de adsorção. Isso ocasiona uma saída adiantada e mais abrupta da coluna, indicando uma taxa de adsorção menor.

Tabela 4.3 – Parâmetros das isotermas para a propinitrila.

Equação (4.60)	K	q_m gmol/kg	A_{10}	A_{01}
	0,3184	2,104	0,5503	3,196
Equação (4.69)	a	B	c	n
	-7,27953	-18,4262	12,41345	0,5
Equação (4.71)	ρ_w	ρ_A		
mol/L	55,23	14,113		
Equação (4.72)	A_1	B_1	C_1	D_1
	1,0224	0,23452	564,4	0,2804
Equação (4.73)	q_m gmol/kg	D	f	
	0,1201	49,415	0,1936	
Equação (4.74)	q_m gmol/kg	h	g	
	878,39	460,36	-1,2004	
Concentração alimentação (gmol/L)			0,085	

Os resultados mostraram que solução numérica permitiu a predição da concentração no final da coluna através de um modelo mais simples e flexível, no qual pode ser incorporada qualquer isoterma, mesmo aquelas mais preditivas como a obtida pelas equações básicas da termodinâmica, conforme desenvolvidas por Khan *et al.*(2000). As grandes restrições para se trabalhar com equações mais preditivas é a dependência da determinação dos parâmetros envolvidos ou da disponibilidade de correlações empíricas para sua predição.

Tabela 4.4– Parâmetros das isotermas para o 2-propanol.

Equação 4.60	K	q_m gmol/kg	A_{10}	A_{01}
	0,1587	2,6067	0,5196	3,4669
Equação 4.69	a	b	C	n
	-6,52369	-7,52969	8,92377	0,5
Equação 4.71	ρ_w	ρ_A		
mol/L	55,23	13,005		
Equação 4.72	A_1	B_1	C_1	D_1
	1,24	0,27342	508,2	0,2353
Equação 4.73	q_m gmol/kg	d	f	
	0,0801	2,1025	0,4377	
Equação 4.74	q_m gmol/kg	h	g	
	5,2243	1898,0	-6,619	
Concentração da alimentação (gmol/L)		0,079		

Nesse trabalho, as transformações e simplificações propostas para o modelo de adsorção em leito fixo não mudaram as respostas, permitiram diminuir o esforço computacional e simplificar a solução numérica. A substituição de diferentes isotermas mostrou resultados adequados em relação à tendência das curvas. Está implementada no programa a representação da isoterma para que as diferenças sejam melhor analisadas. A importância de dados experimentais do equilíbrio e adequadas correlações foram evidenciadas nessas simulações, pois todos os outros parâmetros foram mantidos constantes.

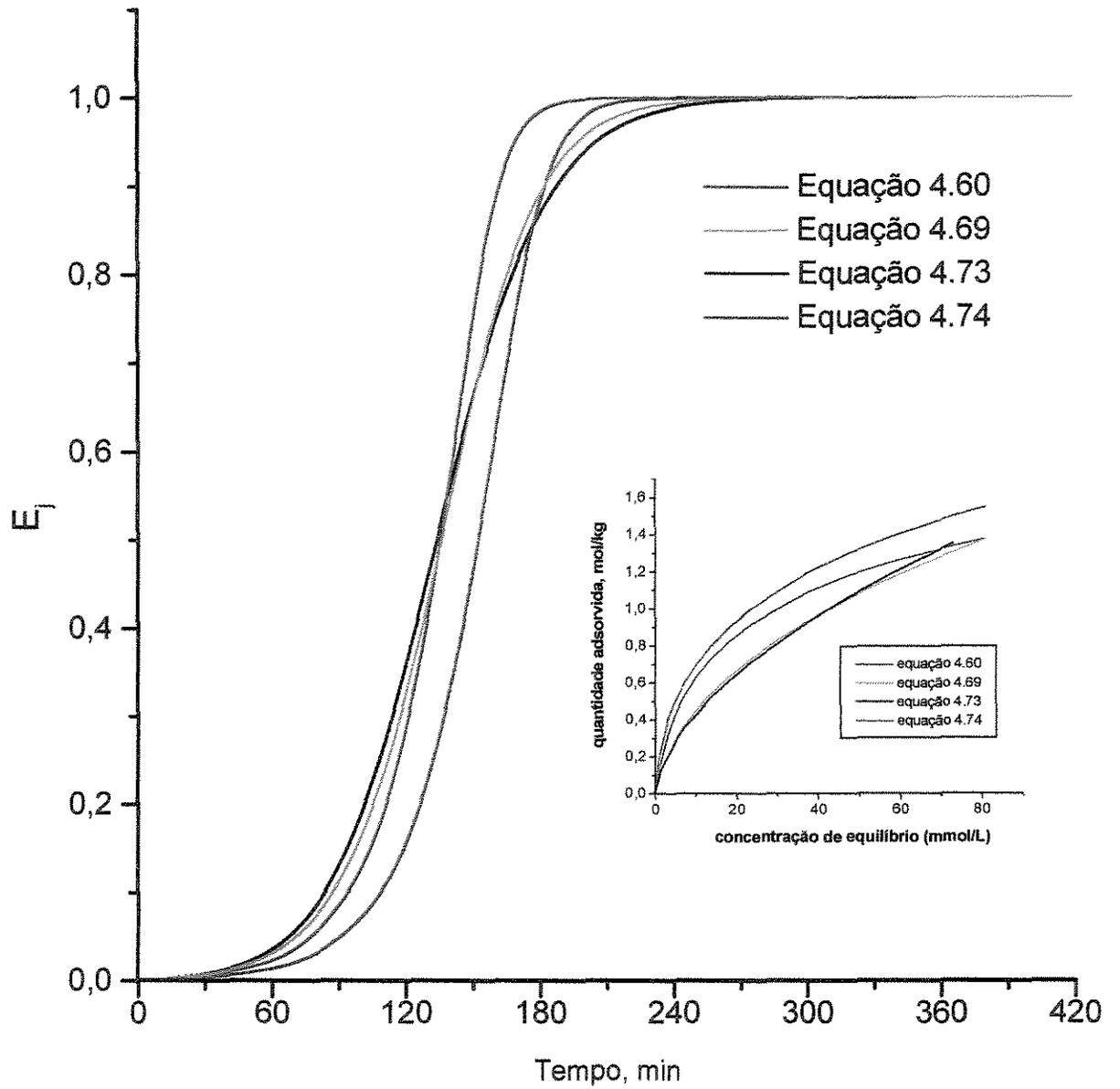


Figura 4.7 - Curvas de ruptura simuladas para a adsorção de 2-propanol, coluna de leito fixo, adsorvente carvão ativado, aplicando diferentes isotermas a 25 °C. No detalhe são mostradas as isotermas que foram utilizadas.

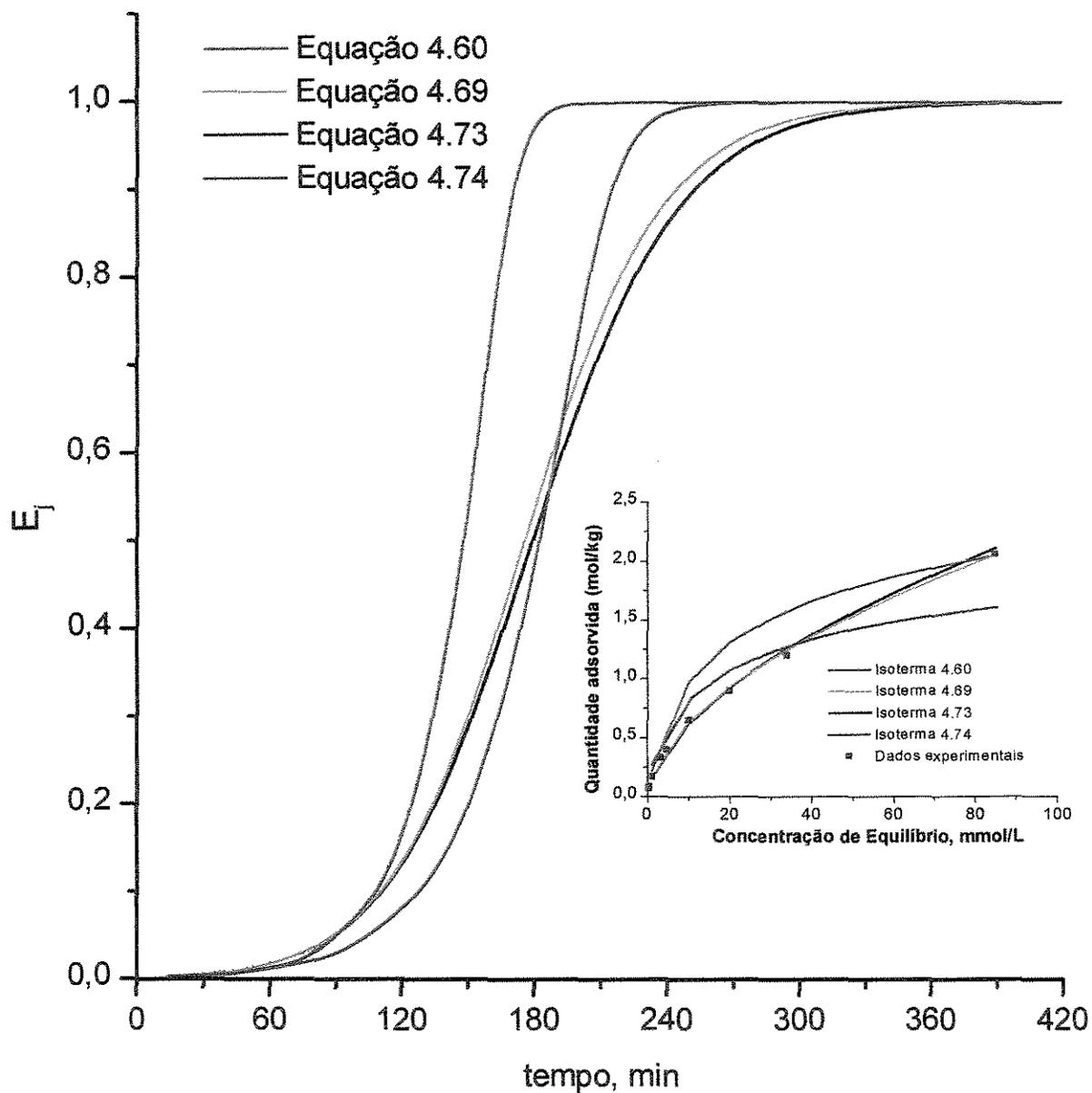


Figura 4.8 - Curvas de ruptura simuladas - adsorção de propionitrila, coluna de leito fixo, adsorvente carvão ativado, aplicando diferentes isotermas a 25 °C. No detalhe são mostradas as isotermas que foram utilizadas.

4.7 CONCLUSÃO

Neste capítulo foram mostradas as possíveis abordagens e os estudos encontrados na literatura para tratar o equilíbrio na adsorção de líquidos.

Com a teoria da solução sólido-adsorvato, foi possível gerar as isotermas de energia excedente, que poderão ser incorporadas no modelo matemático e computacional desenvolvido. Com o programa desenvolvido para obtenção da isoterma de energia excedente, a partir do modelo de Wilson, abre-se a possibilidade de inserção de qualquer futuro desenvolvimento com contribuições de grupo, já que esta é a tendência dos últimos trabalhos nessa área.

Como pode ser observado nos resultados, o programa apresentou bom desempenho para qualquer isoterma testada e, devido à forma como está estruturado, o tempo de computação é pequeno e as derivações e manipulações algébricas das isotermas tornaram-se desnecessárias. O programa poderá aceitar qualquer isoterma desde as experimentais até as mais preditivas, dependendo da disponibilidade do usuário.

5 SIMULAÇÃO DA SEPARAÇÃO CROMATOGRÁFICA

5.1 METODOLOGIA

A partir do programa desenvolvido foi possível simular uma coluna de adsorção em leito fixo com operação descontínua, operando como uma coluna cromatográfica. A amostra injetada é carregada por uma grande quantidade de um composto dessorvente, o que possibilita, de acordo com a teoria cromatográfica, uma lei de equilíbrio linear da adsorção.

Para a solução desse sistema foi aplicada a mesma metodologia descrita no Capítulo 3. Os componentes utilizados para a simulação foram os xilenos e os resultados comparados com os fornecidos por Carra *et al.* (1982).

A variação da concentração de alimentação, com o tempo, pode ser aproximada pela variação da concentração de um tanque de mistura perfeita na entrada da coluna. Esta variação pode ser escrita pelas seguintes equações :

$$C_{ej}^F = 1 - e^{(-t/t_{ad})} \longrightarrow 0 \leq t \leq t_{ad} \quad (5.1)$$

$$C_{ej}^F = C_{ej}^F(t = t_{ad}) e^{(1-t/t_{ad})} \longrightarrow t > t_{ad} \quad (5.2)$$

onde: C_{ej}^F = concentração da alimentação;

t = tempo;

t_{ad} = tempo de admissão do pulso de adsorvato;

j = número de componentes de 1, ..., N.

Para o caso particular da adsorção cromatográfica, o composto eluente (dessorvente) está em excesso na coluna, logo a equação da isoterma de Langmuir:

$$q_j = \frac{q_m K_j C_{i,j}}{\left(1 + \sum_{m=1}^{NC} K_m C_{i,m}\right)} \quad (5.3)$$

pode ser simplificada considerando-se que no denominador o produto $K_m C_{i,m}$ correspondendo ao eluente é um valor muito alto, comparado com os outros termos. Portanto, a equação anterior fica:

$$q_j = \frac{q_m K_j C_{ij}}{1 + (K\rho)_{tol}} \quad (5.4)$$

onde $(K\rho)_{tol}$ é a constante de equilíbrio de adsorção do eluente multiplicada por sua densidade molar, mol/L.

A separação industrial da mistura dos isômeros do xileno, através da adsorção em zeólitas, pode ser realizada com um procedimento pseudo-contínuo. Essa abordagem é semelhante àquela da cromatografia de eluição na qual a banda de adsorção na coluna de separação é desenvolvida com uma grande quantidade de dessorvente. A coluna é dividida em muitas zonas, cada qual conectada com uma válvula rotativa. Se a seletividade entre os isômeros for alta, cada um é separado como um pico estreito pela migração de uma pequena distância. Nesta situação, a separação dos isômeros é completada antes que a banda de adsorção se espalhe, e, portanto, válvulas simples no alto e no fundo da coluna são suficientes para operar o processo de separação descontínuo.

Na escala de bancada, o estudo do comportamento desses sistemas pode ser feito através da investigação do comportamento de testes de pulso em pequenas colunas. Isso permite uma análise de como a separação de diferentes espécies ocorre, como uma consequência da sua partição cromatográfica entre a fase zeolítica fixa e a fase móvel. Através dessa abordagem é possível estabelecer, antes de tudo, a capacidade dos materiais adsorventes para realizar a separação. Obtém-se também informações que podem ser empregadas para modelar uma unidade de separação em maior escala. Carrà *et al.*, (1982)

formularam dois modelos matemáticos aptos para descrever os dados obtidos pela análise experimental, o primeiro por método de integração numérica das equações de balanço de massa, como feito nesse trabalho, e o segundo por uma abordagem modificada da teoria cromatográfica, para levar em consideração a difusão interna e o equilíbrio da adsorção. Os parâmetros do modelo avaliados a partir dos experimentos das curvas de ruptura se mostraram adequados para simulação dos experimentos com alimentação em pulso.

5.2 RESULTADOS PARA SEPARAÇÃO CROMATOGRÁFICA

Foram feitas diversas simulações com o programa desenvolvido, utilizando de um a quatro componentes em coluna de adsorção de leito fixo operada de forma descontínua, tal qual uma coluna cromatográfica, em que a amostra injetada é carregada por uma grande quantidade do composto dessorvente. Os dados utilizados para simulação foram obtidos da literatura usando zeólita Y como adsorvente e tolueno como eluente. A presença desse transportador afeta a repartição dos diferentes xilenos como consequência da sua tendência de ser adsorvido. Os resultados obtidos consideraram que, primeiro, a coluna foi alimentada com tolueno, depois de um tempo, com um pulso contendo a mistura do isômeros. Após esse pulso, a alimentação do tolueno continuou com a mesma taxa. Pequenas amostras foram retiradas da coluna em tempos diferentes e, então, analisadas para determinação da sua composição. A partir desses dados, gráficos foram feitos nos quais a composição das correntes deixando a coluna foi reportada como função do tempo.

As condições e parâmetros utilizados estão na Tabela 5.1. As características da coluna estão na Tabela 5.2.

Tabela 5.1 – Dados usados nas corridas cromatográficas para os isômeros do xileno

Figura	pulso do componente, % vol				
5.1, 5.3,5.4, 5.5,5.7 e5.8	50% meta-xileno e 50% para-xileno				
5.2	52% meta-xileno; 9% orto-xileno; 25% para-xileno; 14% etil-benzeno				
5.6	50% orto-xileno e 50% meta-xileno				
<i>Parâmetros dos componentes</i>					
	meta-xileno	para-xileno	orto-xileno	etil-benzeno	tolueno
K(L/mol)	4,2	24,0	4,7	12,0	8,0
ρ (mol/L)	8,17	8,11	7,12	8,0	0,4
$q_m \times 10^3$ (mol/g)	$K_L \times 10^5$ (cm/s)	Fluxo (cm ³ /min)	pulso (cm ³ /min)	$D_L \times 10^3$, cm ² /s	
1,75	6,88	1,0	2,0	3,3	

Tabela 5.2 – Características do leito fixo

Comprimento, cm	39,0
Diâmetro interno, cm	2,04
Raio equivalente da partícula, cm	0,065
Porosidade do leito, ε_e	0,42
Porosidade da partícula, ε_i	0,20
Densidade do sólido, g/cm ³	1,4

Nas Figuras 5.1 e 5.2 são mostrados os resultados para os picos de eluição obtidos pela simulação aplicando o método de Colocação Ortogonal e pela metodologia de primeiro modificar a equação aplicando o método das Características. As curvas de eluição para mistura binária e multicomponente tiveram boa concordância com os dados apresentados na literatura para os isômeros do xileno. Observa-se também que, aplicando-se o método das Características, não se observam as oscilações dos tempos iniciais.

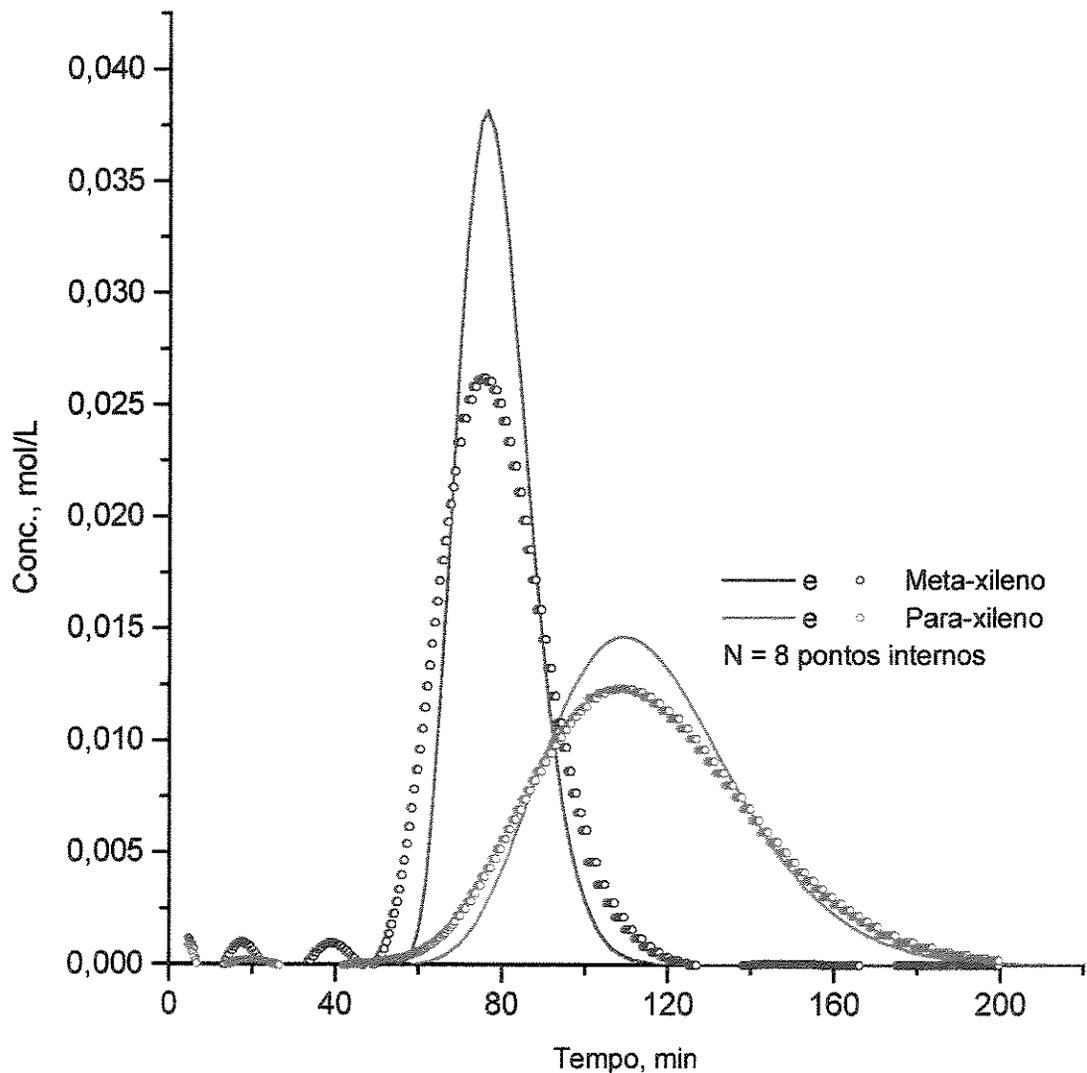


Figura 5.1 - Picos de eluição para a mistura binária (—) meta-xileno - (—) para-xileno aplicando método das Características, Colocação e DASSL, (◦) meta-xileno - (◦) para-xileno aplicando Colocação Ortogonal e DASSL.

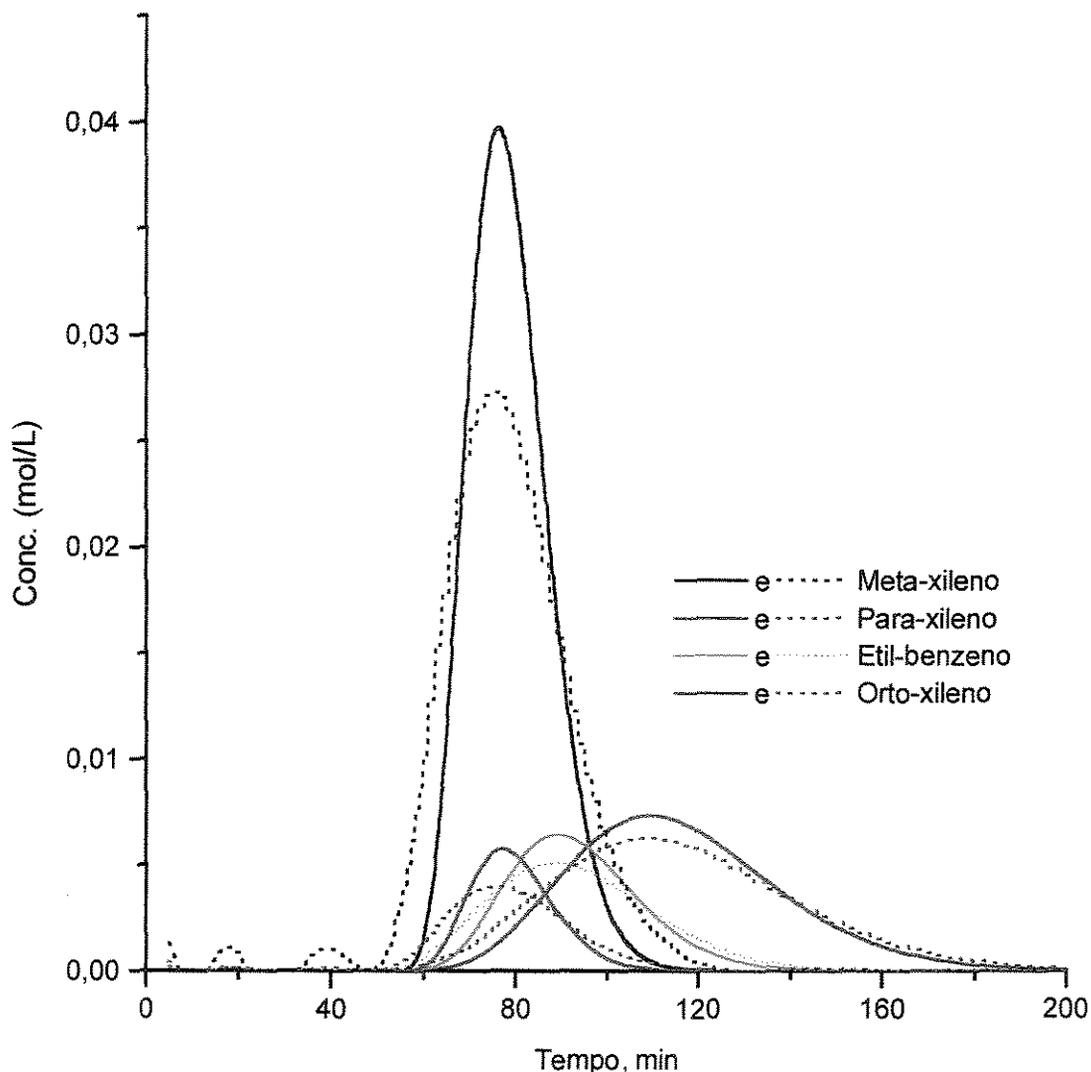


Figura 5.2 - Picos de eluição para a mistura multicomponente. (—) aplicando o método das Características; (·····) Colocação Ortogonal.

No entanto, Carra *et al.*, (1982), comentaram que uma característica interessante das curvas de eluição é sua sensibilidade ao parâmetro da dispersão axial. Observaram que, para essas curvas, ele é mais significativo do que para as curvas de ruptura. Essa observação pode ser constatada nas curvas em que são apresentadas os picos de eluição obtidas pelos dois métodos de cálculo, Figuras 5.1 e 5.2. Quando se usa o método das características esse coeficiente é desprezado, trabalha-se com equações hiperbólicas. Fica claro que a influência da dispersão axial afeta significativamente a forma dos picos, mais estreitos e altos

quando essa é igual a zero. Portanto, essa forte influência, que não está presente nas curvas de ruptura, pode afetar a predição da separação. Assim, todas as demais simulações foram feitas com o método da Colocação Ortogonal e a subrotina DASSL sem utilizar a versão simplificada com o método das Características.

A concordância das curvas calculadas e experimentais foi satisfatória. A principal característica do sistema foi confirmada, que é um valor de aproximadamente seis para a seletividade de para e meta-xileno. Nos gráficos da literatura as curvas foram apresentadas a partir do início da formação dos picos e nada foi comentado sobre oscilações. Ao se aumentar o número de pontos de colocação, pode-se observar que esse problema deixou de existir, como ilustrado com a Figura 5.3, onde é apresentada a simulação com 20 e 40 pontos de colocação. A Figura 5.4 foi digitalizada a partir do trabalho de Carrà *et al.* (1982), onde são mostrados os dados experimentais e os resultados de duas simulações. Uma delas tem a mesma abordagem deste trabalho e a outra uma abordagem cromatográfica.

Contudo, é necessário lembrar que esses resultados foram obtidos com condições particulares experimentais (misturas diluídas de componentes adsorvíveis em uma grande quantidade de dessorvente). De fato, o tempo de retenção está relacionado somente com as constantes de equilíbrio; isso sendo verdade, variações na concentração não podem variar o tempo de retenção, como mostrado na Figura 5.5.

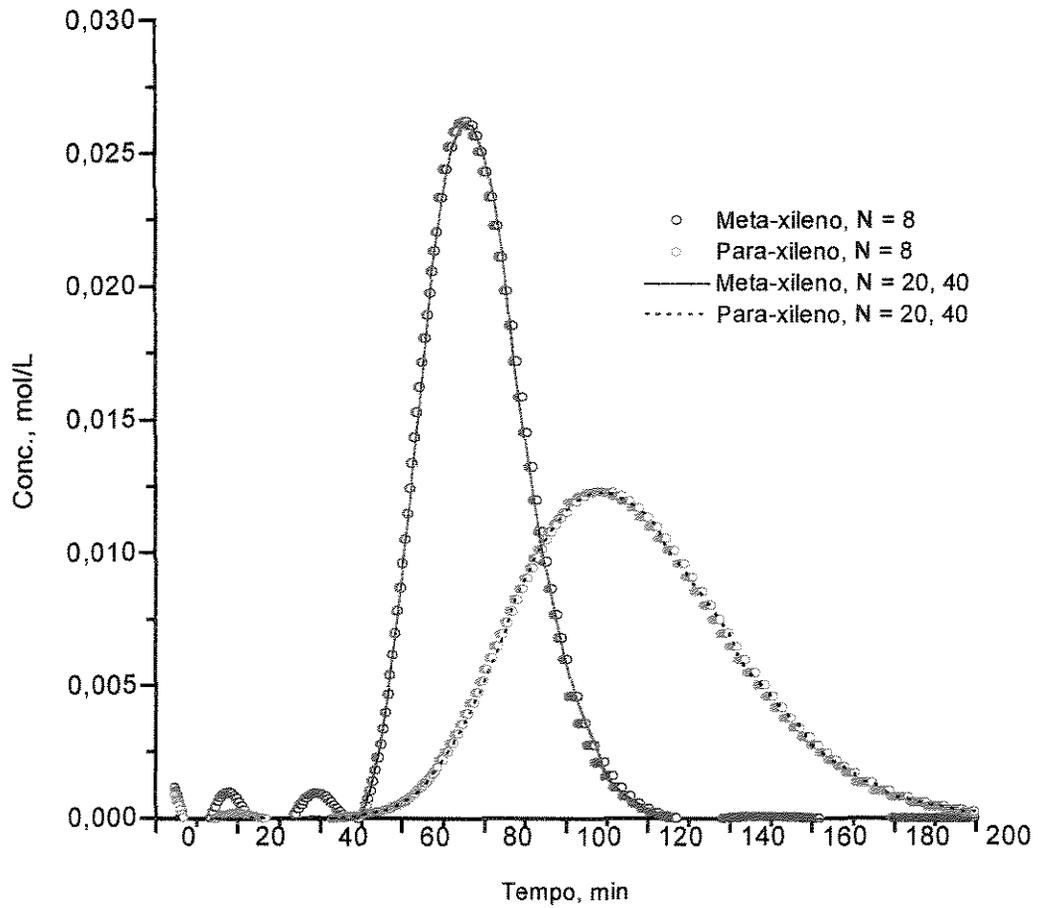


Figura 5.3 - Picos de eluição para (\circ) meta-xileno, (\square) para-xileno, aplicando N = 8 e (—) meta-xileno, (- - - -) para-xileno, aplicando N= 20 e 40 pontos de colocação internos.

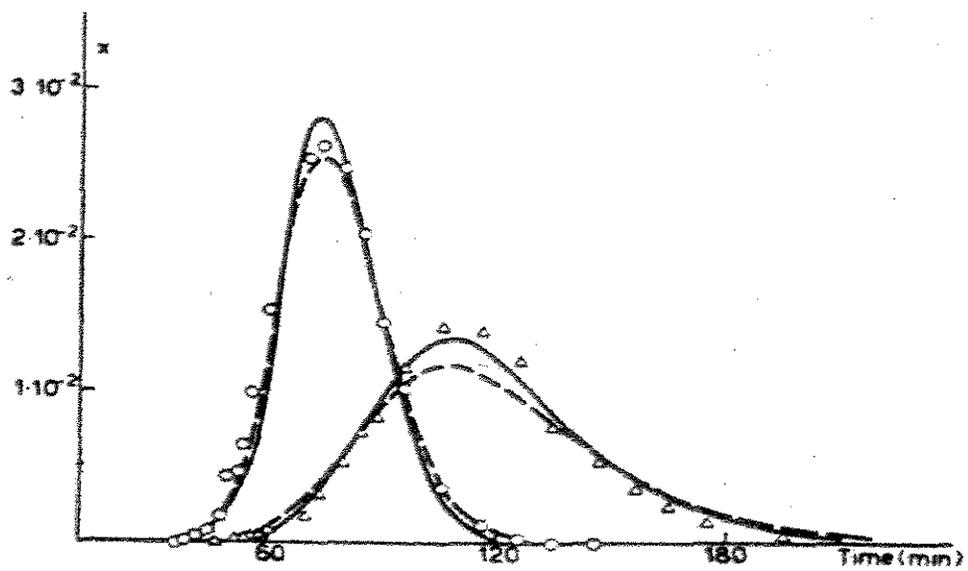


Figura 5.4 – Curvas de eluição: experimentais e simuladas (Carrà et al.,1982)

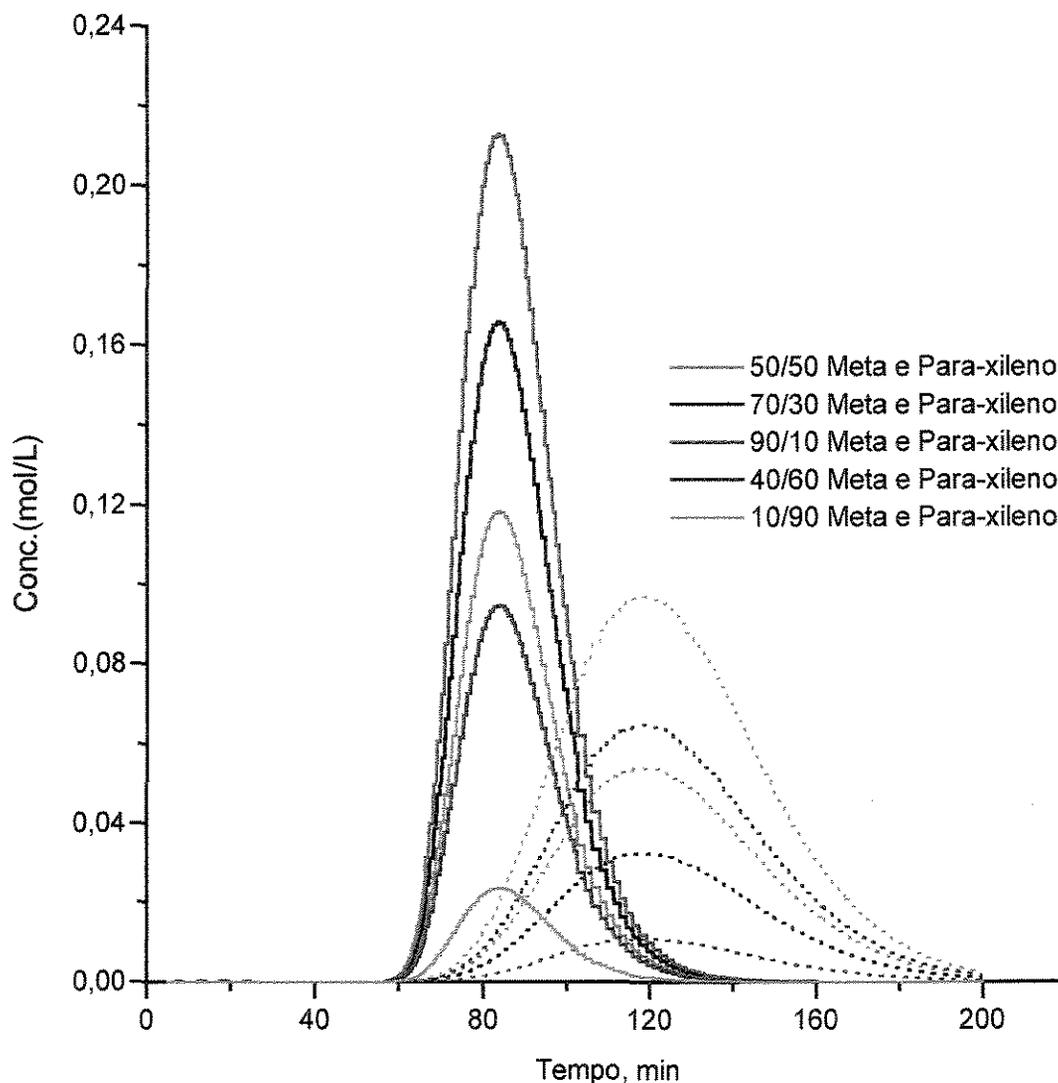


Figura 5.5 - O efeito da variação da composição de alimentação para a mistura binária: (—) Meta e (· · · · ·) Para-xileno.

As simulações da Figura 5.6 foram feitas variando-se o comprimento da coluna para título de ilustração das possibilidades de análise que poderão ser feitas para a otimização dos parâmetros do modelo. Todos os gráficos mostram a concentração, mol/L, em função do tempo na saída da coluna. Pode-se observar que cada curva apresenta diferentes tempos de retenção e de intervalos de saída, para cada comprimento da coluna. A coluna menor, 19 cm, apresenta o menor

tempo de retenção, aproximadamente 30 minutos e intervalo de saída de aproximadamente 120 minutos.

O componente para-xileno inicia sua saída praticamente no mesmo instante que o meta-xileno, porém ele fica mais tempo retido, pico mais achatado, se comparado ao outro componente para o mesmo comprimento de coluna. Isso ocorre porque o para-xileno apresenta maior constante de equilíbrio de adsorção, já que os outros parâmetros do modelo foram mantidos constantes. A melhor separação entre os dois ocorre na coluna maior.

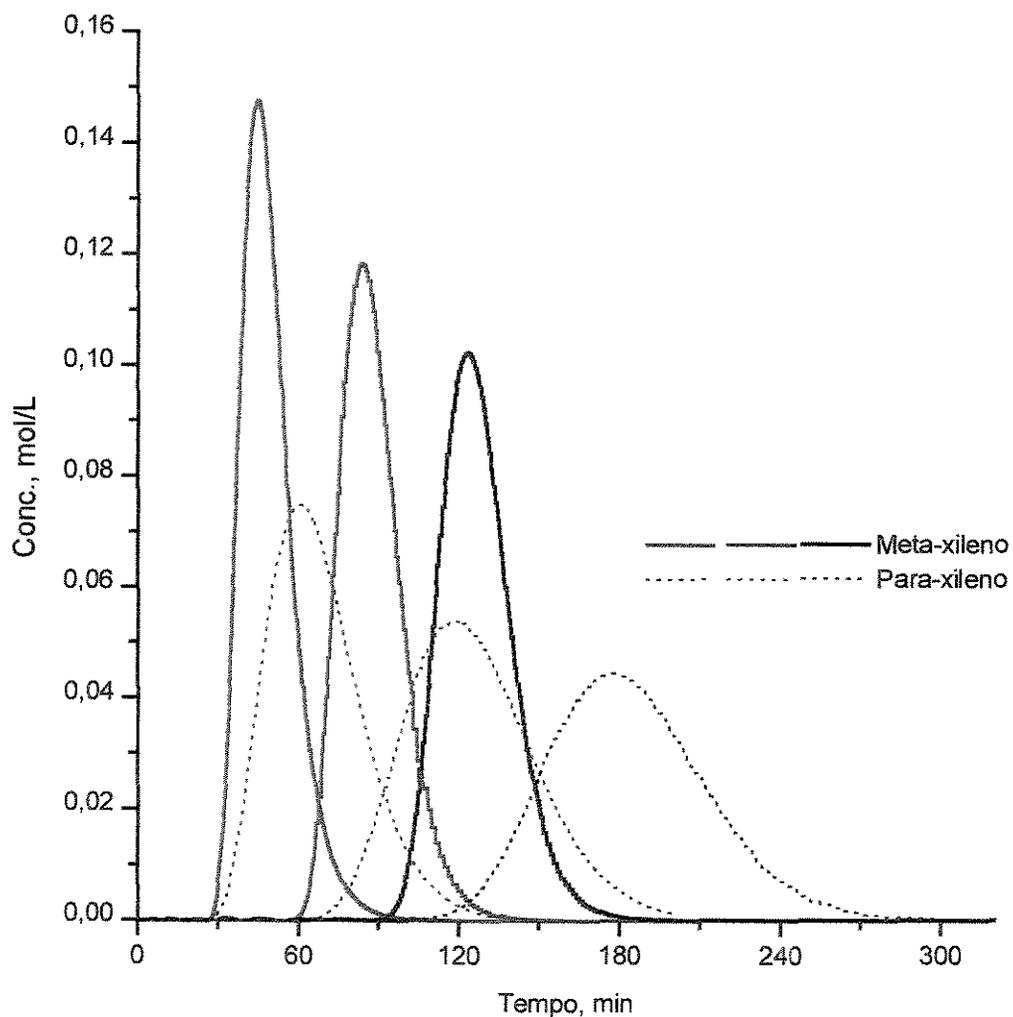


Figura 5.6 - Corrida cromatográfica para a mistura binária Meta/Para-xileno com variações do comprimento da coluna: — L= 19 cm; — L= 39cm; — L= 59cm.

Na Figura 5.7, pode-se observar que a dificuldade de separar os componentes meta e orto-xileno não diminui com o aumento do comprimento da coluna, justifica-se esse comportamento pela proximidade de suas constantes de equilíbrio.

A Figura 5.8 mostra o efeito do coeficiente global de transferência de massa na corrida cromatográfica da mistura binária meta e para-xileno. Quanto maior esse coeficiente, os picos saem mais separados e não há o alargamento que seria causado se houvesse maior resistência à transferência de massa.

A Figura 5.9 ilustra o efeito da velocidade, observa-se que existe uma faixa ótima de trabalho, acima da qual os componentes saem juntos e rapidamente da coluna, e quando abaixo, o tempo de retenção fica elevado, levando nesse caso, até sete vezes mais tempo para surgir o primeiro pico. Velocidades ainda menores causam oscilações enormes na coluna, dificultando a obtenção de picos definidos.

Através da simulação, pode-se analisar o comportamento dos componentes na coluna cromatográfica em leito fixo, que é útil para estudos posteriores, como nas operações de separação contínuas em escala maior. O comportamento depende de vários fatores, sendo os três principais a constante de equilíbrio de adsorção, o coeficiente de dispersão axial e o coeficiente de transferência de massa, seguidos da velocidade e comprimento da coluna.

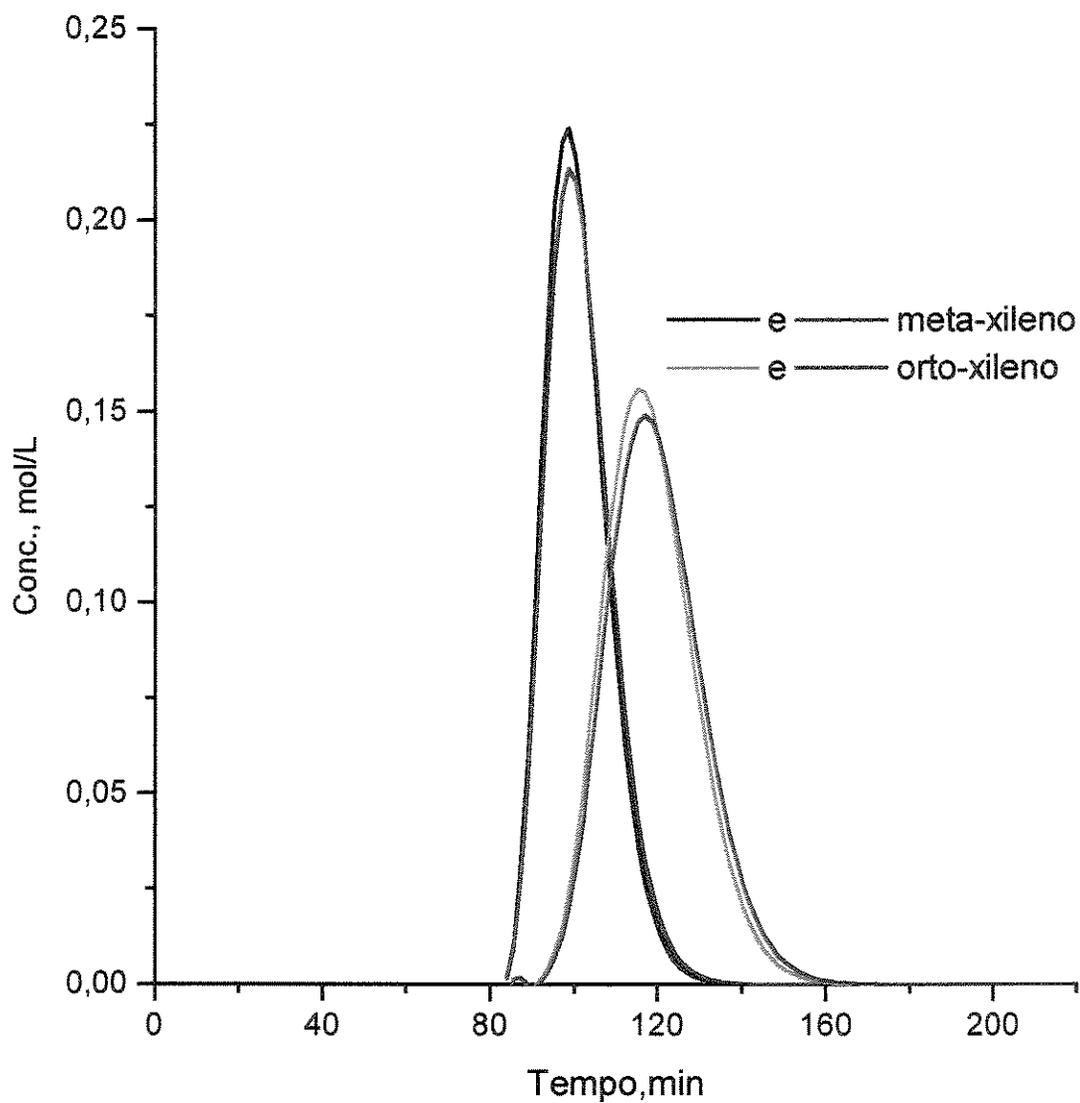


Figura 5.7 - Corrida cromatográfica para a mistura binária Meta/Orto-xileno com variações do comprimento da coluna: — e — L= 39 cm
 — e — L= 59 cm.

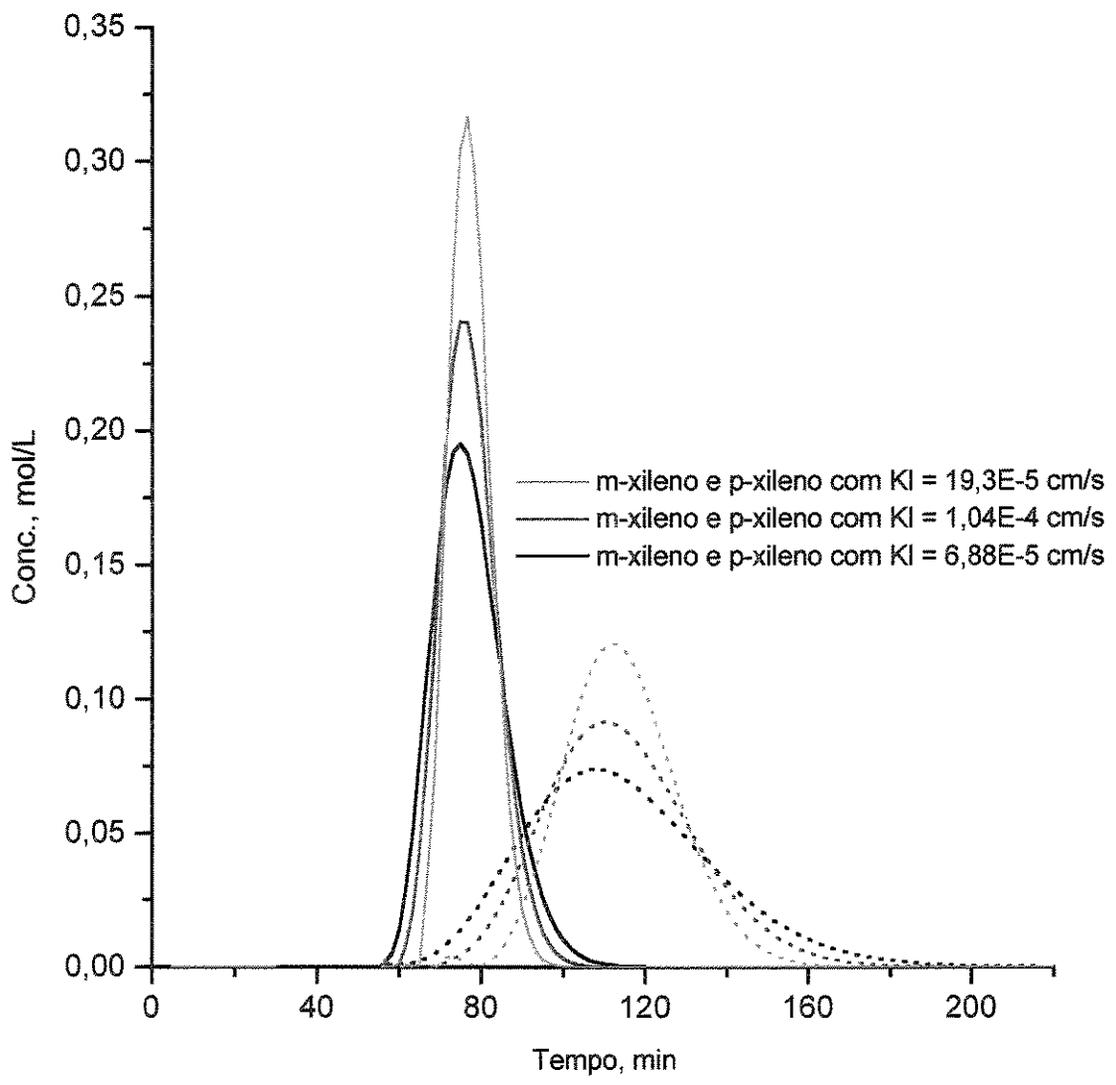


Figura 5.8 - Efeito do coeficiente global de transferência de massa na corrida cromatográfica da mistura binária (—)Meta e (-----) Para-xileno

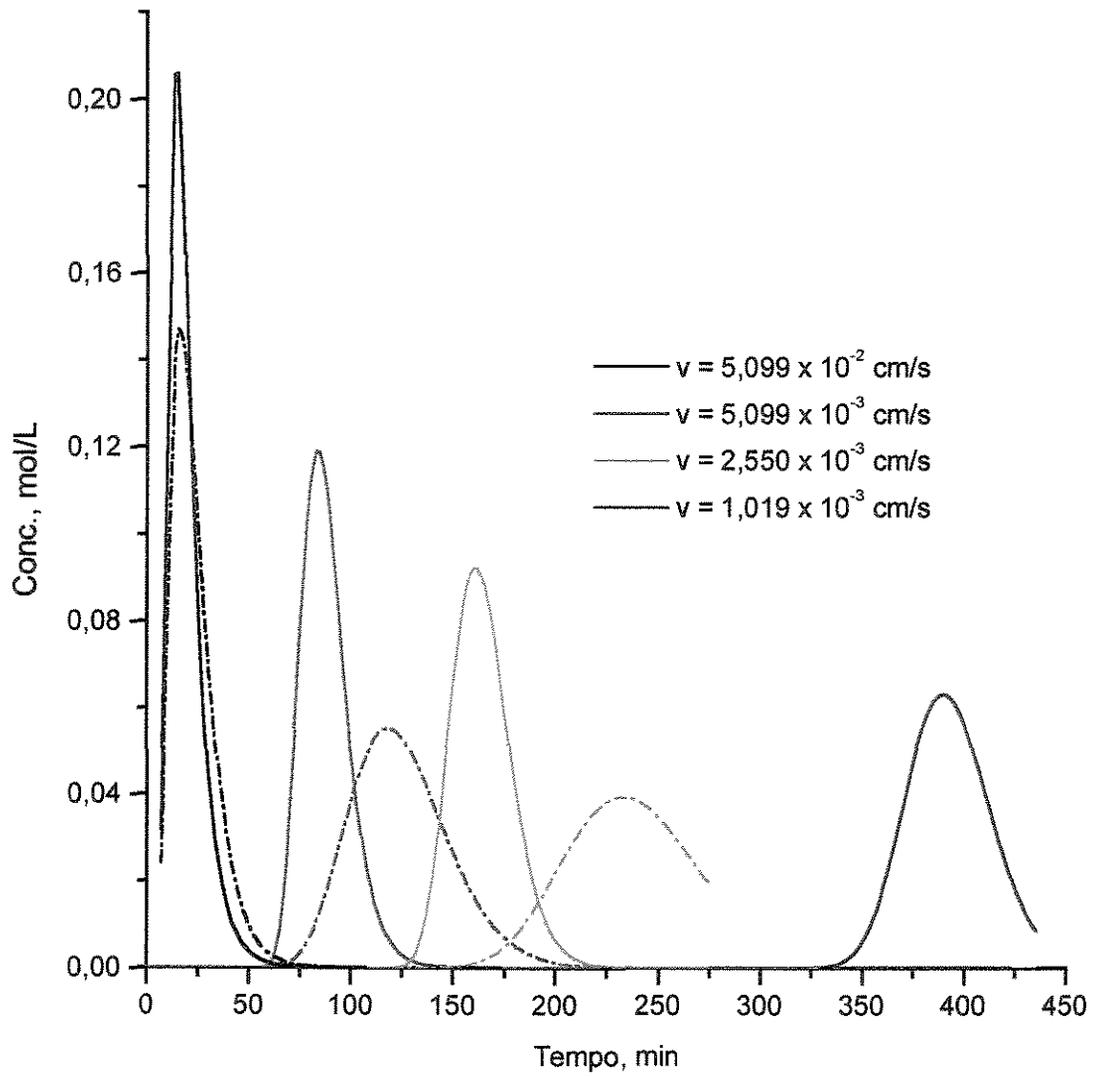


Figura 5.9 - Pulsos cromatográficos para a mistura binária (—) Meta-xileno e (-----) Para-xileno variando a velocidade superficial.

5.4 CONCLUSÕES

Conclui-se que, quando usada adequadamente, a abordagem cromatográfica representa um método aproximado da abordagem completa. Corridas experimentais com alimentação em pulso apresentam vantagens em relação à alimentação em degrau, por aumentarem o rigor dos parâmetros testados devido à sua maior sensibilidade, principalmente em relação a K_L e D_L . Além disso, se um modelo matemático completo, com parâmetros obtidos com poucas corridas experimentais, estiver disponível, é possível explorar toda a faixa de condições de operação e obter um projeto adequado.

6 SIMULAÇÃO DO SISTEMA EM LEITO MÓVEL SIMULADO

6.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

O sistema de LMS de quatro seções é formalmente equivalente ao sistema verdadeiro contracorrente esquematizado na Figura 2.7, sendo as funções de cada uma das referidas seções do LMS equivalentes àquelas desempenhadas pelas zonas do leito móvel verdadeiro na mesma posição.

A Figura 6.1 foi montada a partir das ilustrações de Silva (2000) usadas para representar a variação da concentração dos adsorvatos com cores em um sistema LMS. No lado esquerdo aparece a representação do fluxo do menos adsorvido que é retirado no refinado, e, no lado direito, aparece a representação do mais adsorvido que é retirado no extrato.

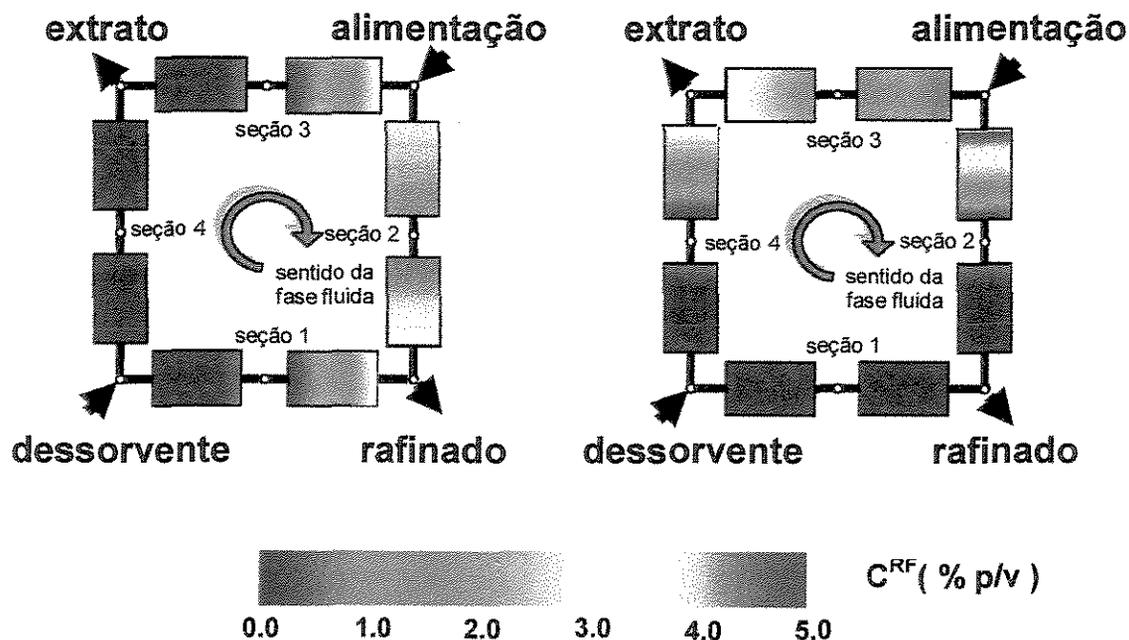


Figura 6.1 – Representação de fluxo de adsorvatos na fase fluida

Alguns critérios para usar esse processo em detrimento do sistema tradicional em batelada com adsorvedor de leito fixo estão apresentados na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 - Critérios para escolha entre os processos : batelada e LMS, (Lucena, 1999).

Critérios	Baixo	Alto
fator de separação	LMS	Batelada
Escala de produção	batelada	LMS
custo de adsorvente	batelada	LMS
custo do eluente	batelada	LMS
valor do produto	LMS	batelada
complexidade de projeto	batelada	LMS

A adequada operação do LMS envolve a definição das vazões da fase fluida nas diferentes seções e da pseudo-vazão da fase sólida através da escolha do período de chaveamento das correntes. O tempo de troca, inversamente proporcional à pseudo-velocidade da fase sólida, influencia simultaneamente o fluxo dos componentes nas quatro seções do LMS. A sua diminuição incrementa o fluxo dos componentes no sentido contrário ao da fase fluida, enquanto seu aumento incrementa o fluxo no sentido da fase fluida.

Vários parâmetros influenciam o desempenho e a economia do processo em LMS. Os parâmetros do sistema são a influência da superfície química do adsorvente, a força de eluição da fase móvel e as propriedades químicas das substâncias, as quais determinam as propriedades termodinâmicas da separação. Os parâmetros do processo incluem o diâmetro da partícula, o comprimento e o diâmetro da coluna, o número de colunas por zona, as taxas de fluxo e os tempos de troca.

O sucesso das separações realizadas por unidades de LMS depende, portanto, da escolha correta dessas condições de operação. Suas determinações, via experimentação, são tarefas complexas, caras e demoradas. Muitos trabalhos, portanto, têm sido feitos para se conseguir as condições de operação adequadas via modelagem e simulação do fenômeno e do processo envolvidos. Essas técnicas são importantes ferramentas tanto para obtenção de parâmetros otimizados quanto pela economia e rapidez. Em geral, os modelos teóricos podem ser agrupados em duas categorias: aqueles que representam a configuração verdadeira de uma unidade de LMS, e aqueles que representam uma unidade de CCV equivalente.

A representação equivalente ao CCV é um modelo idealizado que tem sido freqüentemente usado para modelagem do LMS, devido ao fato de requerer menos esforço computacional e de possibilitar a avaliação direta do desempenho do estado estacionário. O LMS, por sua vez, atinge um comportamento cíclico transiente exibindo perfis de concentração periódicos, com o período igual ao intervalo de tempo de duas mudanças sucessivas do chaveamento (Gentilini *et al.*, 1998). Para estudos de otimização quantitativa dos parâmetros e para obtenção de informações essenciais para um melhor entendimento desse processo, Schmidt-Traub e Strube (1996) recomendam utilizar a configuração verdadeira do LMS.

Para concentrações muito pequenas das espécies adsorvidas, a variação da velocidade local pode ser ignorada; contudo, se essa condição não for satisfeita, a variação na velocidade do fluido na zona de transferência de massa deve ser considerada, Ruthven (1984). Por exemplo, no leito fixo, quando as moléculas do soluto substituem as moléculas do solvente na superfície da fase estacionária, e sendo a diferença do volume entre elas pequeno, a variação da velocidade é geralmente desprezada na modelagem da adsorção. Entretanto, na modelagem de processos de sorção onde as concentrações dos componentes são altas, tais como o LMS, a variação da velocidade do líquido é levada em consideração, Storti *et al.* (1993).

Devido à complicada dinâmica da unidade de LMS, vários procedimentos têm sido propostos na literatura visando conduzir ao projeto ótimo. Modelos simplificados do equilíbrio de adsorção e da unidade, gerando expressões explícitas para os parâmetros ótimos de operação foram citados por Ruthven e Ching (1989). Segundo Schmidt-Traub e Straube (1996), deve-se procurar maximizar a alimentação, minimizar a diluição dos produtos com consumo mínimo de adsorvente e dessorvente.

6.2 MODELAGEM DO LEITO MÓVEL SIMULADO

Iniciou-se o estudo da modelagem do LMS fazendo-se um programa com quatro colunas em série, como pode ser observado na Figura 6.2, para o meta-xileno e para-xileno, resolvendo-se assim o problema de conexão entre as colunas. Em seguida, foram simuladas considerando suas operações coincidentes àquelas de colunas em leito fixo até o momento da troca de posição dos pontos de entrada e de saída do sistema. Foram usados oito pontos de colocação internos para aplicação do método de Colocação Ortogonal, foi implementada a mudança da variável w para o tratamento da isoterma e utilizada a subrotina DASSL para integração no tempo. O passo seguinte é o mais importante e o mais difícil, acertar as vazões do fluido e do sólido para uma boa separação. Cada seção deve executar suas funções específicas e algumas restrições devem ser feitas para recuperar a espécie B, menos adsorvida, na corrente de refinado, e a espécie A, mais adsorvida, na corrente de extrato. Essas restrições são expressas em termos de fluxos líquidos das espécies em cada zona. Foram idealizados oito diferentes casos, trabalhando-se em cada seção com duas colunas. Pais *et al.* (1998) mostraram que o aumento do número de colunas resulta em melhor separação e pureza elevada nas correntes de extrato e refinado. Com o número de colunas tendendo ao infinito e usando um tempo de troca infinitesimal, o sistema se aproxima do comportamento contínuo contracorrente verdadeiro.

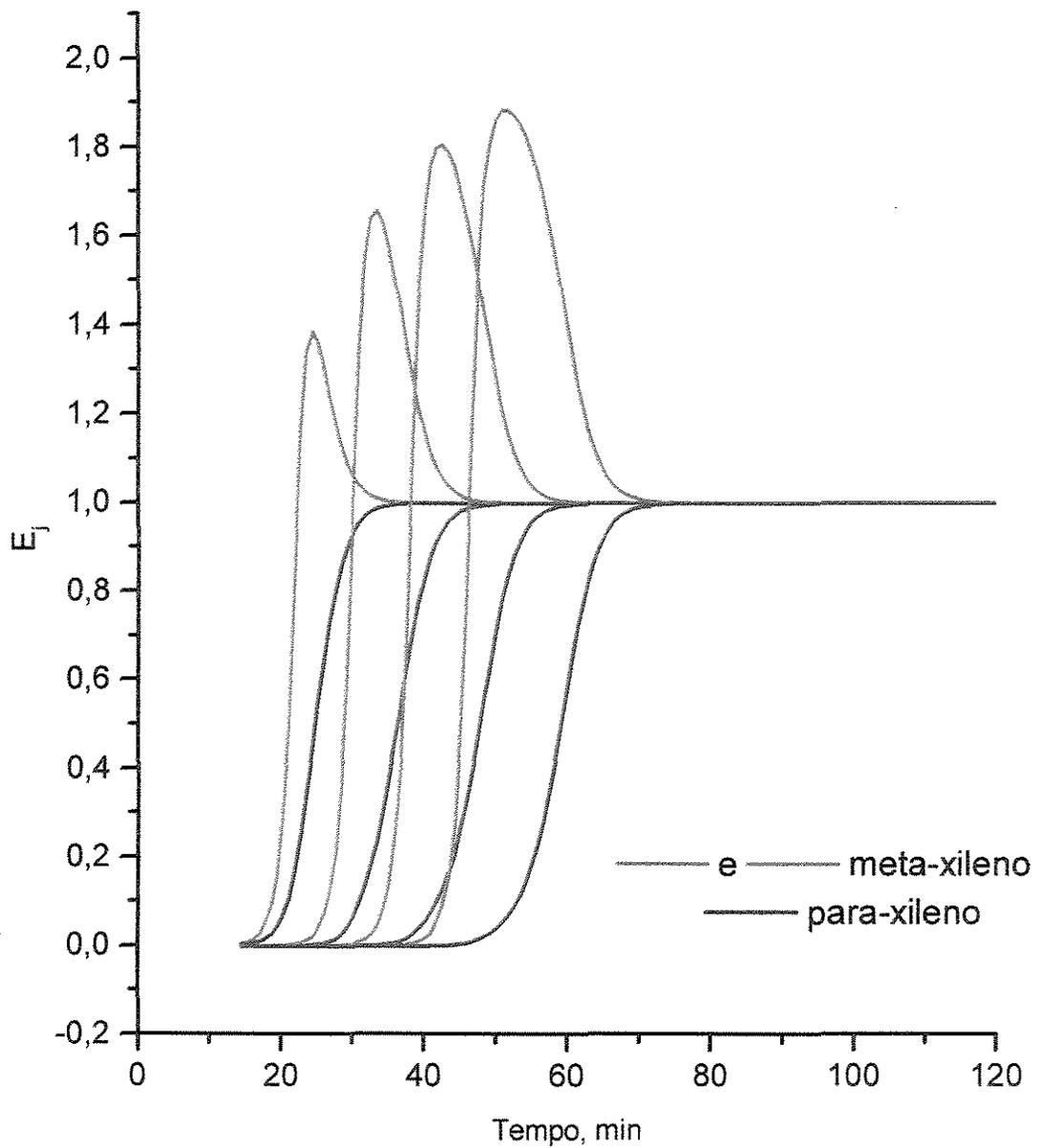


Figura 6.2 - Perfil obtido com a conexão de quatro colunas.

As Figuras 6.3 e 6.4 ilustram os quatro primeiros casos para um sistema com quatro colunas.

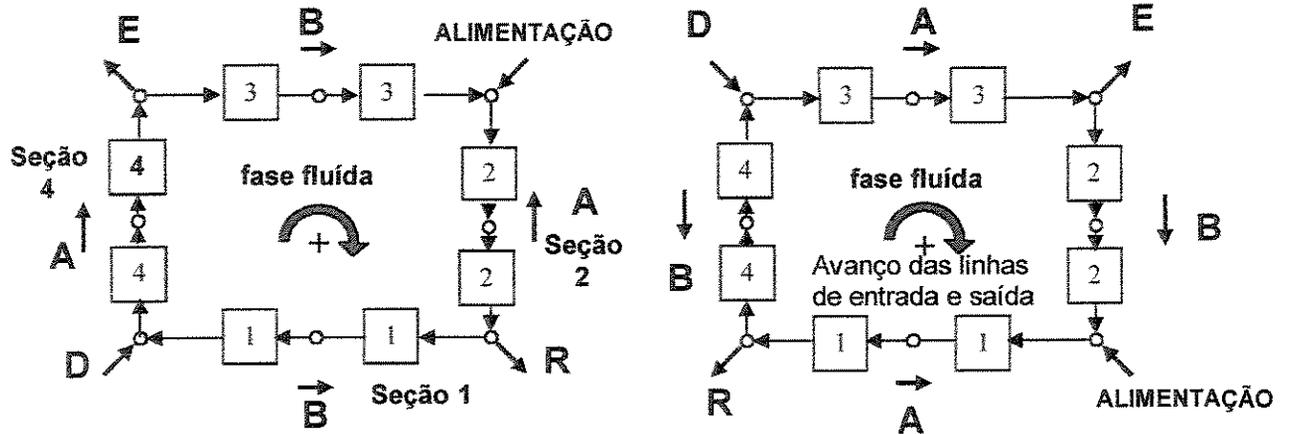


Figura 6.3 Processo contínuo de adsorção – Unidade de LMS – CASOS 1 E 4

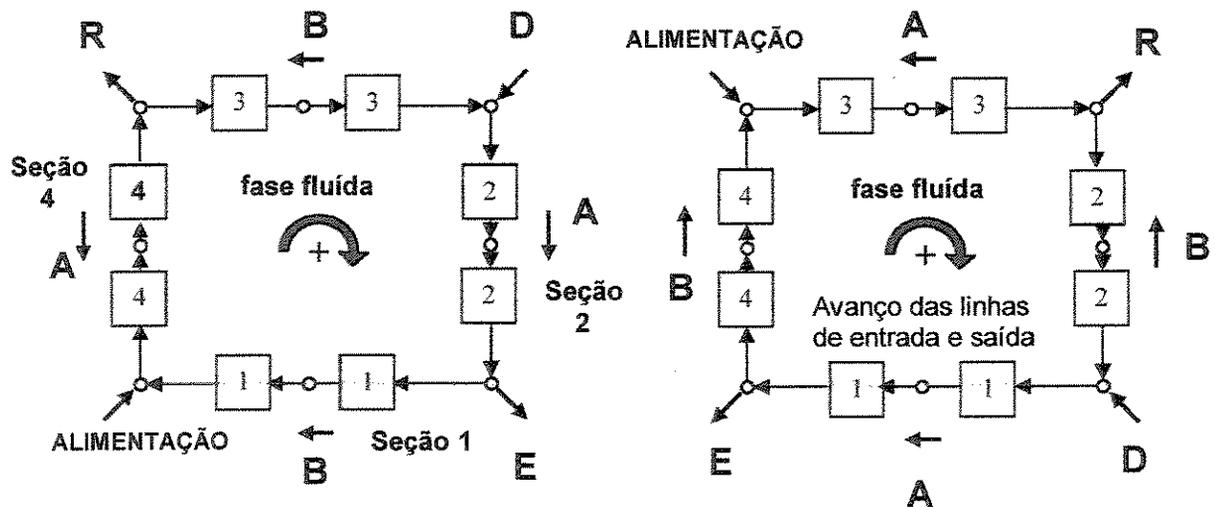


Figura 6.4 - Processo contínuo de adsorção – Unidade LMS – CASOS 2 E 3.

Os balanços de massa para os nós foram obtidos pelas considerações mostradas nas figuras e especificadas a seguir. As vazões volumétricas nas respectivas seções do LMS são Q_1 , Q_2 , Q_3 , Q_4 e as vazões de entradas e saídas são assim identificadas: Q_F é vazão de alimentação, Q_D é a vazão do dessorvente,

Q_E é a vazão do extrato e Q_R é a vazão do refinado. Por exemplo, para os casos 1 e 4 tem-se as relações, a seguir, e da mesma maneira para os demais casos :

CASO 1	CASO 4
$Q_1 = Q_2 - Q_R$	$Q_1 = Q_F + Q_2$
$C_{j,R} = C_{j,1}^E = C_{j,2}^S$	$C_{j,1}^E Q_1 = C_{j,F} Q_F + C_{j,2}^S Q_2$
$Q_2 = Q_F + Q_3$	$Q_2 = Q_3 - Q_E$
$C_{j,F} Q_F + C_{j,3}^S Q_3 = C_{j,2}^E Q_2$	$C_{j,2}^E = C_{j,3}^S = C_{j,E}$
$Q_3 = Q_4 - Q_E$	$Q_3 = Q_D + Q_4$
$C_{j,3}^E = C_{j,4}^S = C_{j,E}$	$C_{j,3} Q_3 = C_{j,D} + C_{j,4}^S$
$Q_1 = Q_4 - Q_D$	$Q_4 = Q_1 - Q_R$
$C_{j,1}^S Q_1 = C_{j,4}^E Q_4 - C_{j,D} Q$	$C_{j,4}^E = C_{j,1}^S = C_{j,R}$

As concentrações de entrada e saída do componente j na seção l , variando l de 1,...,4, são dadas por $C_{j,l}^E$ e $C_{j,l}^S$, respectivamente.

Ruthven e Ching (1989), mostraram que o parâmetro chave de operação para o sistema é a razão entre a vazão mássica do componente j nas fases sólida e líquida na seção l . Define-se portanto, um parâmetro adimensional, $\omega_{j,l}$, da seguinte maneira:

$$\omega_{j,l} = \frac{Q_s q_{j,l}}{Q_j C_{j,l}} \quad (6.1)$$

onde $Q_s = (1 - \varepsilon)Au_s$ é a vazão da fase sólida; Q_l são as vazões volumétricas da fase fluida nas l diferentes zonas da unidade do LMS, $C_{j,l}$ e $q_{j,l}$ são as concentrações da espécie j , respectivamente, nas fases fluida e sólida em cada seção. A relação de Q_l com a velocidade da fase líquida é dada por $Q_l = \varepsilon Au_l$, onde A é a área da seção transversal da coluna e u_s , a velocidade da fase sólida.

Para a completa separação dos componentes e operação estável, as seguintes restrições devem ser satisfeitas (Ruthven e Ching, 1989):

- seção 1 : $\omega_{1,1} > 1, \omega_{2,1} > 1$
- seção 2 : $\omega_{1,2} < 1, \omega_{2,2} > 1$
- seção 3: $\omega_{1,3} < 1, \omega_{2,3} > 1$
- seção 4: $\omega_{1,4} < 1, \omega_{2,4} < 1$

Ainda segundo esses autores, essas oito relações poderão ser reduzidas para quatro, pois o componente crítico nas seções 2 e 4 é o mais fortemente adsorvido e nas seções 1 e 3 é o menos adsorvido.

Vários trabalhos têm sido publicados sobre essa modelagem, porém escolheu-se a de Zhong e Guiochon (1996), para o primeiro teste desse sistema. Esses autores utilizaram um único fator de segurança β para todas as zonas, sendo definido como a razão entre as vazões mássicas do componente crítico nas fases sólida e líquida. Essa razão é escrita numa forma que seja maior que um. Eles observaram que a operação é estável e eficaz somente se as vazões nas diferentes zonas forem selecionadas de modo que $1 \leq \beta \leq (K_2 / K_1)$.

Considerando-se, inicialmente, que esse fator de segurança é o mesmo para as quatro seções do LMS, têm-se as seguintes vazões de operação para os quatro casos:

- Vazão de alimentação:

$$Q_F = Q_s \left(\frac{K_2}{\beta} - K_1 \beta \right) \quad (6.2)$$

- Vazão de extrato:

$$Q_E = Q_s (K_2 \beta - K_1 \beta) \quad (6.3)$$

- Vazão de refinado:

$$Q_R = Q_s \left(\frac{K_2 - K_1}{\beta} \right) \quad (6.4)$$

- Vazão de dessorvente:

$$Q_D = Q_s \left(K_2 \beta - \frac{K_1}{\beta} \right) \quad (6.5)$$

A vazão aparente do adsorvente, Q_s , está relacionada com tempo de troca T da seguinte forma:

$$Q_s = \frac{(1 - \varepsilon)LA}{T} \quad (6.6)$$

onde: L é comprimento da coluna e A é a área da sua seção transversal.

A outra abordagem que deverá ser inserida no simulador é aquela proposta por Mazzotti *et al.* (1996) e Mazzotti *et al.* (1997), onde o espaço dos parâmetros de operação pode ser dividido em quatro regiões de separação. A região em forma triangular identifica as condições de operação que atingem a completa separação, 100% de pureza no extrato e no refinado. As três regiões ao redor correspondem às condições de operação para as quais uma ou ambas as correntes de saída não são puras. A forma exata e a posição dessas regiões dependem dos parâmetros da isoterma e da composição da alimentação.

6.3 RESULTADOS PARA O LMS

Com o programa sendo executado para oito colunas, foi testada sua capacidade de reproduzir o comportamento discutido na literatura. Para isso,

utilizou-se um exemplo do trabalho sobre separação de proteínas desenvolvido por Lucena (1999), que está digitalizado na Figura 6.5. Os parâmetros fornecidos e utilizados estão reunidos na Tabela 6.2. Esse pesquisador usou para discretização no espaço o método das Diferenças Finitas para trás e, para integração no tempo, o algoritmo de Runge-Kutta Fehlbergh. A característica de regime estacionário comum em todas as operações em contra-corrente, após o regime transiente de partida, no qual ao menos, em princípio, toda variável de processo permanece constante em cada ponto da unidade, é apresentada no LMS de maneira diferente. Neste caso, o regime permanente é um estado estacionário cíclico. Cada unidade passa por um regime transiente durante cada período de tempo decorrente de dois chaveamentos de fluxos seguidos. Esse comportamento está ilustrado na Figura 6.6 para a proteína mais adsorvida na corrente do extrato. Sua concentração de saída oscila por todo o tempo, até que esta oscilação dentro de cada intervalo de tempo de troca se torna a mesma, fazendo com que a concentração de saída média, em cada intervalo de tempo, se mantenha constante.

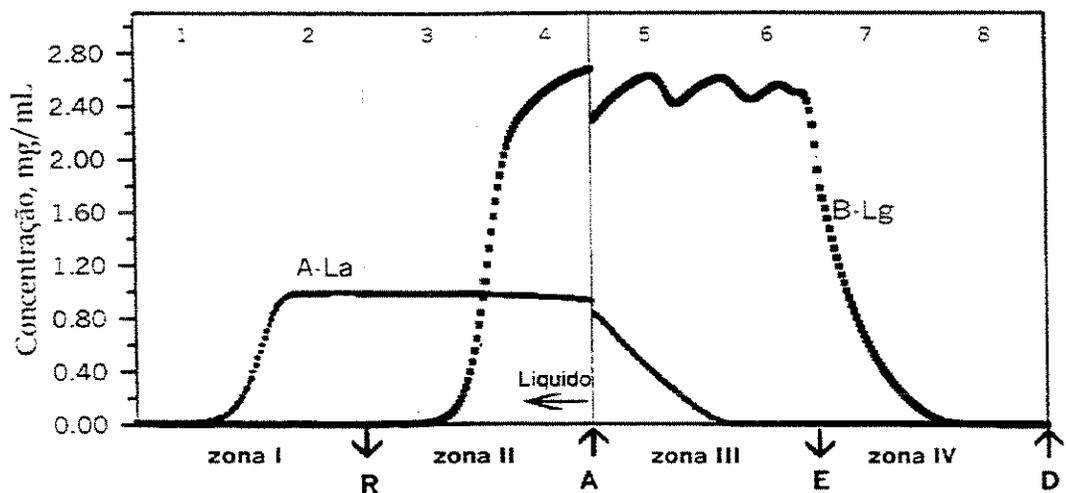


Figura 6.5 – Perfis internos do LMS com 8 colunas (Lucena, 1999)

Também foi implementada no programa a visualização dos perfis internos para cada ciclo ao longo das colunas. Na Figura 6.7 é mostrado o perfil obtido utilizando-se as oito colunas, duas por seção, com a indicação das

correntes de entrada: alimentação e dessorvente, e as de saída: extrato e refinado, conforme o esquema mostrado na Figura 6.8. Pode-se observar nessa simulação uma boa separação, com as correntes de extrato e de refinado com elevada pureza, considerando que o outro componente está em baixa concentração ou ausente. Portanto, o programa permitirá avaliar o efeito das variáveis de processo sobre o desempenho do sistema. Porém, cabe salientar que a escolha dessas variáveis, principalmente, os fluxos e tempo de chaveamento não pode ser feita sem boa fundamentação experimental e profundo conhecimento dos fundamentos teóricos discutidos na literatura.

Tabela 6.2 – Parâmetros utilizados para simulação do sistema LMS com 8 colunas, Lucena (1999).

Concentração da alimentação (alfa-lactalbumina)	1,0 mg/mL
Concentração da alimentação (beta-lactoglobulina)	3,0 mg/mL
Coefficiente de Dispersão axial	$5,0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{min}$
Porosidade do leito	0,42
Diâmetro interno da coluna	1,6 cm
Comprimento da coluna	10,0 cm
K_{ca} , alfa-lactalbumina, Equação (2.29)	3,5/ min
K_{ca} , beta-lactoglobulina, Equação (2.29)	4,3/min
Tempo de troca	7,5 min
K_d (alfa-lactalbumina)	1,205
K_d (beta-lactoglobulina)	4,07
Q_S	1,106 mL/min
Q_F	2,887 mL/min
Q_E	3,327 mL/min
Q_D	3,457 mL/min
Q_R	3,017 mL/min

Conc., mg/mL

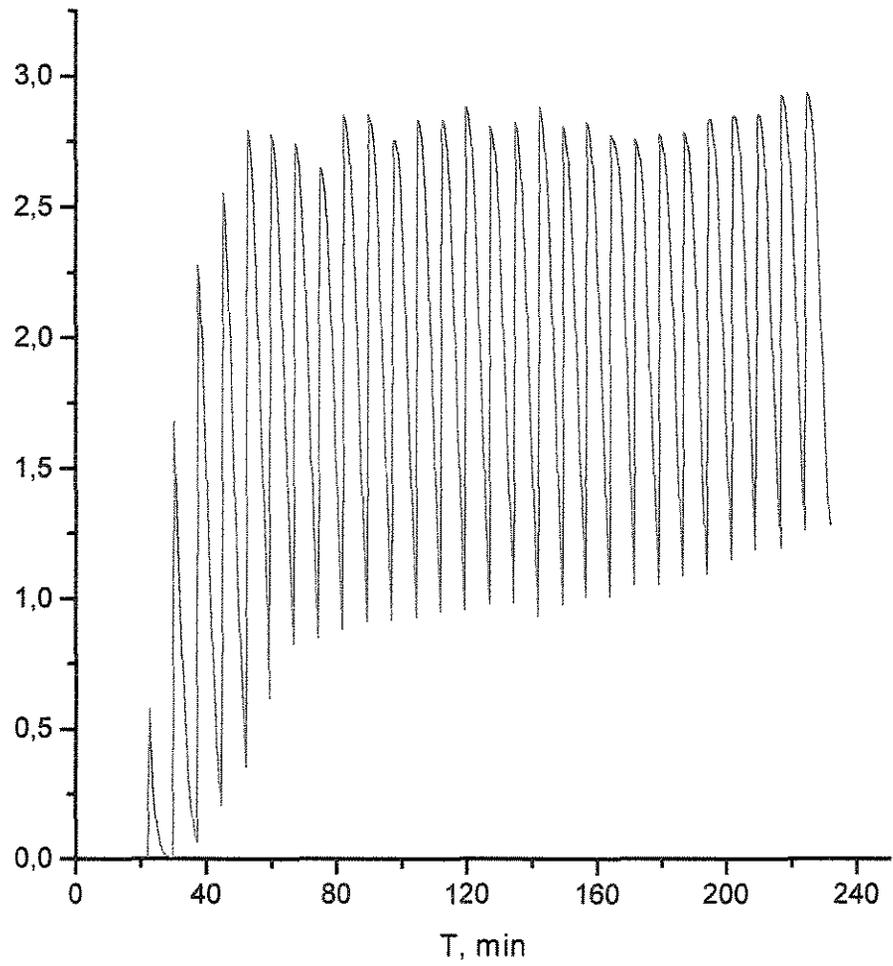


Figura 6.7 - Evolução transiente da concentração do mais componente mais retido no extrato

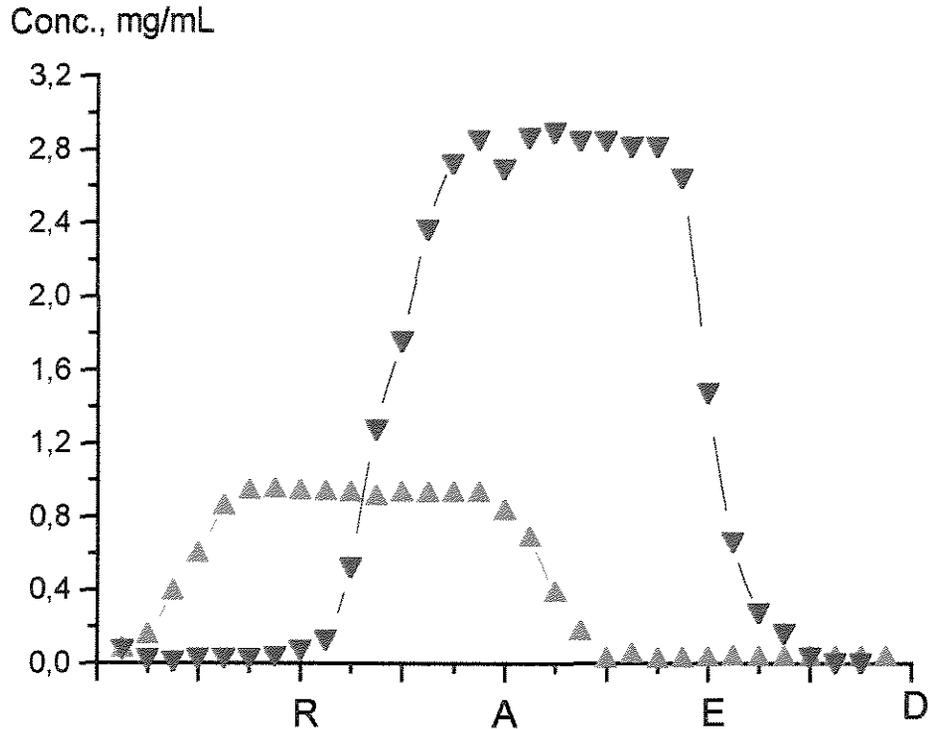


Figura 6.7 - Perfis internos do LMS com 8 colunas obtidos pelo modelo Equilíbrio Dispersivo simulado aplicando Colocação Ortogonal e a DASSL. Tempo de troca igual a 7,5 minutos. Dados de Lucena (1999).
 (—▼—) beta-lactoglobulina, (—▲—) alfa-lactalbumina, R = corrente do refinado
 A = corrente da alimentação, E = corrente do extrato, D = corrente do dessorvente.

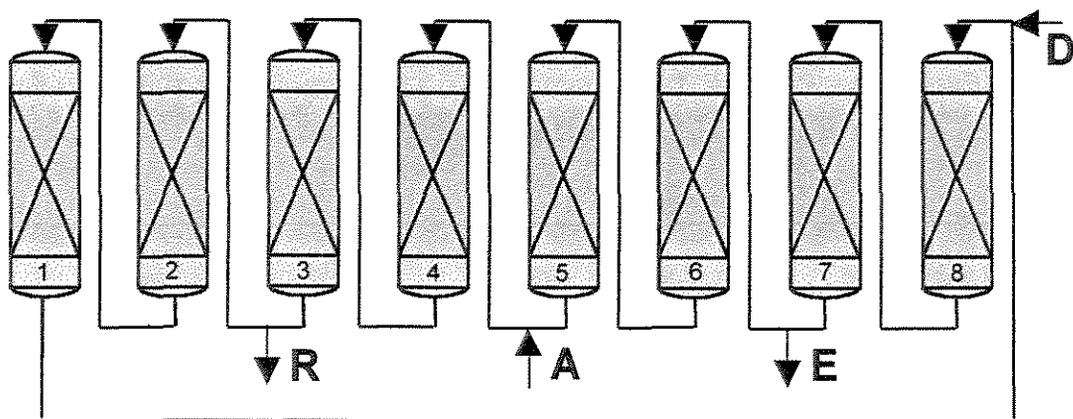


Figura 6.8 – Esquema da disposição das colunas para o perfil da Figura 6.6.

6.4 CONCLUSÕES

O programa desenvolvido, que aplica Colocação Ortogonal, transformação da variável w para a isoterma e sub-rotina DASL, foi capaz de reproduzir o comportamento do LMS. Foi visualizado o comportamento cíclico estacionário e o perfil ao longo das colunas.

A abordagem de conexão entre as colunas nos vários casos distintos facilitará a colocação de volumes mortos que atendam os gradientes causados por válvulas e tubulações acessórias.

Com a abordagem desenvolvida qualquer isoterma pode ser acoplada no sistema atendendo desde as aplicações com isotermas lineares até as mais sofisticadas.

Pode-se utilizar qualquer modelo para o leito fixo, pois o equacionamento do programa para o sistema de LMS trabalha com o acoplamento dessas unidades individuais sem mudar sua modelagem.

Um dos objetivos desta tese foi, então, atingido, e, agora, futuros trabalhos poderão ser realizados por este grupo de pesquisa com aplicação a outros sistemas.

7 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

7.1 CONCLUSÕES

Com o desenvolvimento deste trabalho, criou-se a primeira versão dos simuladores ADFIX, ADCRO e ADMOV para estudo da separação de líquidos por adsorção. Essa operação unitária tem um lugar de destaque na Engenharia das Separações, podendo atender as perspectivas atuais importantes dos processos em níveis ambientais, energéticos e econômicos.

Foi possível simular o processo em Colunas de Leito Fixo com alimentação constante e em pulso, como no processo cromatográfico, e em Leito Móvel Simulado. Assim, tem-se agora, uma ferramenta versátil para visualizar o comportamento dos adsorvatos, analisar os parâmetros dos modelos, propor soluções numéricas, aplicar equilíbrio de fases, tratar sistemas específicos, estudar novas viabilidades de processo, aplicar a novos sistemas e, finalmente, otimizar processos considerando modelos robustos.

Baseando-se nos resultados obtidos e levando-se em consideração as análises feitas, pode-se concluir que:

- O simulador ADFIX mostra um bom desempenho para trabalhar com a adsorção em leito fixo nas suas variadas concepções de modelagem.
- Permite a inserção de quaisquer isotermas e os desenvolvimentos mais recentes em termos de correlações e predições foram esquematizados para entrarem como subrotinas do programa principal.
- Possibilita ao usuário a escolha de cinco diferentes abordagens numéricas.

- Trabalha tanto com componentes puros quanto com misturas.
- As respostas e análise de comportamento podem ser obtidas através dos perfis de concentração ao longo das colunas, em determinada posição ou tempo escolhidos. Pode-se gerar na saída da coluna a curva típica de ruptura para análise de saturação do leito e comportamento dos adsorvatos.
- Nos sistemas testados houve reprodutibilidade dos resultados em relação às tendências das curvas e aos seus pontos máximos em relação ao tempo.
- As oscilações podem ser controladas com o refino na discretização ao longo do comprimento da coluna e a subrotina DASSL é uma ferramenta de trabalho extremamente importante.
- A aplicação do método das Características gerou um modelo mais simples para ser resolvido com economia de tempo computacional e desenvolvimentos matemáticos, indicado para sistemas em que a dispersão axial pode ser desprezada.
- O simulador ADCRO trata da adsorção cromatográfica para sistemas mono e multicomponentes.
- Possibilita o estudo do comportamento dos adsorvatos em relação à fase móvel e à estacionária.
- Permite analisar parâmetros característicos da coluna e do sistema para aumento de escala.
- O simulador ADMOV permite analisar o comportamento do sistema em Leito Móvel Simulado com até oito colunas, para isoterma linear e parâmetro fixo para determinação dos fluxos.

- A subrotina desenvolvida com o Método dos Elementos Finitos também mostrou que o refinamento dos elementos melhorou as respostas em termos das oscilações, apêndice A.
- Para se optar pela adsorção é importante o conhecimento do sistema adsorvente-adsorvatos e de dados experimentais de suas interações.

7.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Implementação do método de Colocação em Elementos Finitos fixos e móveis no sistema de LMS.
- A utilização de parâmetros de otimização para escolha dos fluxos no LMS.
- Desenvolvimento do programa com o Método dos Elementos Finitos em Fortran e para mistura binária.
- Aplicação do Método dos Volumes Finitos para solução dos modelos da coluna em leito fixo, da cromatografia e LMS.
- Desenvolvimento de trabalhos experimentais para os processos em leito fixo e LMS.

É intenção da liderança do grupo de pesquisas, colocar imediatamente em prática estas sugestões, com trabalhos de mestrado e doutorado e pesquisas conjuntas, a partir de estreita colaboração entre as universidades UNICAMP e a UFPR.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMSON, ARTHUR W. *Physical chemistry of surfaces*. 5 th. ed. New York: Wiley, 1990, 770p.

ALMEIDA, ANDRÉ. *Avaliação do método dos resíduos ponderados na resolução de problemas da engenharia química*. Rio de Janeiro: Coordenação dos Programas de Pós-Graduação de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1987. 109p. Tese (Mestrado)

ANSPACH, F. BIRGER; CURBELO, DAVID; HARTMANN, RALF; GARKE, GUNNAR; DECKWER, WOLF-DIETER. Expanded-bed chromatography in primary protein purification. *J. of Chromatography A*, n.865, p.129-144, 1999.

AZEVEDO, DIANA C. S. *et al.* Previsão do comportamento de uma unidade de separação de xilenos por adsorção em leito móvel simulado. Anais do 1º. Encontro Brasileiro sobre Adsorção, C. L Cavalacante Jr., D. C. S. Azevedo e A. E. B. Torres (eds). UFC, Fortaleza. 1997, p. 93-100.

AZEVEDO, D.C.S.; PAIS, L.S; RODRIGUES, A.E. Enantiomers separation by simulated moving bed chromatography non-instantaneous equilibrium at the solid-fluid interface. *Journal of Chromatography A*, n. 865, p.187-200, 1999.

AZEVEDO, D.C.S.; RODRIGUES, A.E. Design methodology and operation of a simulated moving bed reactor for the inversion of sucrose and glucose-fructose separation. *Chemical Eng. Journal*, n. 82, p.95-107, 2001.

BALBUENA, PERLA B. *et al.* Theoretical interpretation and classification of adsorption isotherms for simple fluids. *Proc. IVth Int. Conf. on Fundamentals of Adsorption*, p. 27-34, 1992.

BALZLI, M.W.; LIAPIS, A.I.; RIPPIN, D.W.T. Applications of mathematical modelling to the simulation of multi-component adsorption in activated carbon columns. *Trans. IChemE.*, v.56, p.145-156, 1978.

BARNICKI, SCOTT D. & FAIR, JAMES R. Separation system synthesis: a knowledge-based approach. 1. Liquid mixture separations. *Ind. Eng. Chem. Res.*, n. 29, p. 421-432, 1990.

BASTA, NICHOLAS.; ONDREY, GERALD.; MOORE, STEPHEN. Adsorption holds its own – New sorbents and processes are breathing new life into a venerable unit operation. *Chemical Engineering*, p. 39-43, november 1994.

BASTA, NICHOLAS., *et al.* Technology lifts the VOC cloud – New adsorbents, catalysts and recovery systems are adding to the arsenal of control technologies for volatile organic compounds. *Chemical Engineering*, p. 43-51, march 1994.

BERTI, CARSTEN. *Entwicklung von Lösungstheorien zur Beschreibung der Flüssigphasenadsorption am Beispiel der Faujasit-Zeolithe*. Düsseldorf: VDI Verlag, 2001.

BERTI, C.;ULBIG, P.; BURDOF, A. SEIPPEL, J. ; SCHULZ, S. Correlation and prediction of liquid-phase adsorption on zeolites using group contributions based on adsorbate-solid solution theory. *Langmuir*, n.15, p.6035-6042, 1999.

BERTI, C.;ULBIG, P. & SCHULZ, S. Correlation and prediction of adsorption from liquid mixtures on solids by use of G^E - models. *Adsorption*, n. 6, p. 79-91, 2000.

BISCAIA, EVARISTO C. Jr. *O método dos resíduos ponderados com aplicações em simulação de processos*. In: Congresso Nacional de Matemática Aplicada e Computacional – CNMAC, 15, São Carlos – São Paulo, 1992.

BOER, J.H. *The dynamical character of adsorption*. London: Oxford, 1968.
1968

BRECK, D. W. Advances in adsorption. *Chem. Eng. Prog.*, v.73, n.10, p. 44-48, october 1977.

BROUGHTON, D.B. Bulk separation via adsorption. *Chem. Eng. Prog*, v.73, n.10, p.49-51, october 1977.

BROUGHTON, D.B. Production-Scale adsorptive separations of liquid mixtures by simulated moving-bed technology. *Separation Sci. and Technology*, v.19, n.11-12, p.723-736, 1985.

BUSO, A.; PARATELA, A.; TROTTA, A. The solution of the dynamic adsorption beds using the finite element method. *Comput.Chem. Eng*, v.12, n.2/3, p.247-251, 1988.

CAREY, G.F. & FINLAYSON, BRUCE A. Orthogonal collocation on finite elements. *Chem.Eng.Sci.*, v.30, p.587-596, 1975.

CARRA, SERGIO.; SANTACESARIA, ELIO.; MORBIDELLI, MASSIMO.; STORTI, GIUSEPPE.; GELOSA, DAVINO. Separation os xylenes on Y zeolites. 3. Pulse curves and their interpretation. *Ind. Eng.Chem.Process. Des.Dev.*, n.21, p.451-457, 1982.

CAVALCANTE, CÉLIO L Jr & RUTHVEN, DOUGLAS, M. Adsorption of branched and cyclic paraffins in silicalite. 1.Equilibrium. *Ind. Eng. Chem, Res.*, n.34, p.177-184, 1995a.

CAVALCANTE, CÉLIO L Jr & RUTHVEN, DOUGLAS, M. Adsorption of branched and cyclic paraffins in silicalite. 2.Kinetics. *Ind. Eng. Chem, Res.*, n.34, p.185-191, 1995b.

CHAN, WILLIE K.; BOSTON, JOSEPH F.; EVANS, LAWRENCE B. Select the right software for modeling separation processes. *Chem. Eng. Prog.*, p.63-69, september 1991.

CHARTON, FRÉDÉRIC; NICOUD, ROGER-MARC. Complete design of a simulated moving bed. *Journal of Chromatography A*, n.702, p.97-112, 1995.

CHIANG, Anthony S.T. Equilibrium theory for simulated moving bed adsorption processes. *AIChE Journal*, v.44, n.11, p. 2431-2441, 1998.

CHIANG, ANTHONY S.T; LEE, C.K. & WU, F.Y. Theory of adsorbed solutions: analysis of one-dimensional systems. *AIChE Journal*, v.42, n.8, p.2155-2161, august 1996.

CHING, C. B. & RUTHVEN, D.M. Analysis of the performance of a simulated counter-current chromatographic system for fructose-glucose separation. *The Canadian Journal of Chem. Eng.*, v.62, p. 398-403, 1984.

CHING, C. B. & RUTHVEN, D.M. An experimental study of a simulated counter-current adsorption system-I. Isothermal steady state operation. *Chemical Engineering Science*, v. 40, n. 6, p. 877-885, 1985a.

CHING, C. B. & RUTHVEN, D.M. An experimental study of a simulated counter-current adsorption system-II. Transient response *Chemical Engineering Science*, v. 40, n.6, p. 887-891, 1985b.

CHING, C. B. & RUTHVEN, D.M.; HIDAJAT, K. Experimental study of a simulated counter-current adsorption system-III. Sorbex operation. *Chemical Engineering Science*, v.40, n.8, p.1411-1417, 1985.

CHING, C. B.; HO, C.; HIDAJAT, K.; RUTHVEN, D.M. Experimental study of a simulated counter-current adsorption system - V. Comparison of resin and zeolite adsorbents for fructose-glucose separation at high concentration. *Chemical Engineering Science*, v.42, n.11, p.2547-2555, 1987.

CHING, C. B.; HO, C.; RUTHVEN, D.M. An improved adsorption process for the production of high-fructose syrup. *AIChE Journal*, v.32, n.11, p.1876-1880, november 1986.

CHING, C.B. CHU, K.H.; HIDAJAT, K.; UDDIN, M.S. Comparative study of flow schemes for a simulated countercurrent adsorption separation process. *AIChE Journal*, v.38, n.11, p.1744-1750, 1992.

CLEMMITT, R.H. & CHASE, H. A. Immobilised metal affinity chromatography of 2-

galactosidase from unclarified *Escherichia coli* homogenates using expanded bed adsorption. *J. of Chromatography A*, n. 874, p. 27-43, 2000.

COONEY, DAVID O. External film and particle phase control of adsorber breakthrough behavior. *AIChE Journal*, v.36,n.9,p.1430-1432, september 1990.

CRITTENDEN, BARRY. Selective adsorption. *The Chemical Engineer*, p.21-24, september 1988.

DO, D.D. Discrete cell model of fixed-bed adsorbers with rectangular adsorption isotherms. *AIChE Journal*, v.31,n.8, p.1329-1337, 1985.

DONOHUE, M.D. & ARANOVICH, G.L. A new classification of isotherms for Gibbs adsorption of gases on solids. *Fluid phase equilibria*, n. 158-160, p.557-563, 1999.

ERNST, ULRICH P. & HSU, JAMES T. Study of simulated moving-bed separation processes using a staged model. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 28, p. 1211-1221, 1989.

EVERETT, DOUGLAS H. Thermodynamics of interfaces: an appreciation of the work of Géza Schay. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Eng. Aspects*, n. 71, p. 205-217, 1993.

FISH, BARRY B.; CARR, ROBERT W.; ARIS, RUTHERFORD. Optimization of the countercurrent moving-bed chromatographic separator. *AIChE J.*, v.39, n.10, p.1621-1627, october 1993.

FRANCOTTE, ERIC; RICHERT, PAUL; MAZZOTTI, MARCO; MORBIDELLI, MASSIMO. Simulated moving bed chromatographic resolution of a chiral antitussive. *Journal of Chromatography A*, n.796, p. 239-248, 1998.

FRICKE, J.; MEURER, M.; DREISÖRNER, J.; SCHMIDT-TRAUB, H. Effect of process parameters on the performance of a simulated moving bed chromatographic reactor. *Chem. Eng. Sci.*, n. 54, p. 1487-1492, 1999.

FRIESE, THORSTEN; ULBIG, PETER; SCHULZ, SIEGFRIED. Development of a universal group contribution model for single-component and multicomponent adsorption of liquids on various adsorbents (UGCMA). *Ind. Eng.Chem.Res.* 1996, n.35, p.2032-2038, 1996.

FROMENT, GILBERT & BISCHOFF. *Chemical Reactor analysis and design*. 2.ed. New York: Wiley - Series in Chemical Engineering, 1990.

FUKUCHI, KENJI; KOBUCHI, SHIGETOSHI; ARAI, YASUHIKO. Application of vacancy solution theory to adsorption from dilute aqueous solutions. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v.15, n.4, p.316-318, 1982.

FURLAN, LUÍS T.; CHAVES, BEATRIZ C.; SANTANA, CESAR C. Separation of liquid mixtures of p-xylene and o-xylene in X zeolites: The role of water content on the adsorbent selectivity. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.31, n.7, p.1780-1784, 1992.

FURLAN, Luís T.; MAZZOTTI, Marco; MORBIDELLI, Massimo. *Separação dos isômeros xilenos por adsorção em fase vapor utilizando a tecnologia dos leitos móveis simulados*. Anais do 1º. Encontro Brasileiro sobre Adsorção, C. L. Cavalcante Jr., D. C. S. Azevedo e A. E. B. Torres (eds). UFC, Fortaleza. 1997, p.101-109.

GENTILINI, ANDREA; MIGLIORINI, CRISTIANO; MAZZOTTI, MARCO; MORBIDELLI, MASSIMO. Optimal operation of simulated moving-bed units for non-linear chromatographic separations II. Bi-Langmuir isotherm. *J. of Chromatography A*, n.805, p.37-44, 1998.

GIACOBELLO, SERGIO; STORTI, GIUSEPPE; TOLA, GIUSEPPE. Design of a simulated moving bed unit for sucrose-betaine separations. *J. of Chromatography A*, n.872, p. 23-35, 2000.

GIOVANNI, ORAZIO DI; MAZZOTTI, MARCO; MORBIDELLI, MASSIMO; DENET, FÉLICIE; HAUCK, WILLY; NICOUD, ROGER MARC. Supercritical fluid simulated moving bed chromatography II. Langmuir isotherm. *Journal of Chromatography A*, n. 919, p.1-12, 2001.

HASHIMOTO, KENJI; ADACHI, SHUJI; NOUJIMA, HIROMITSU; MARUYAMA, HIROKI. Models for the separation of glucose/fructose mixture using a simulated moving-bed adsorber. *J. of Chem. Eng. of Japan*, v.16, n.5, p.400-406, 1983.

HASHIMOTO, KENJI; ADACHI, SHUJI; SHIRAI, YOSHIHITO. Continuous desalting of proteins with a simulated moving-bed adsorber. *Agric. Biol. Chem.*, v.52, n.9, p.2161-2167, 1988.

HASHIMOTO, Kenji; YAMADA, Muneki; SHIRAI, Yoshihito; Continuous separation of glucose-salts mixture with nonlinear and linear adsorption isotherms by using a simulated moving-bed adsorber. *J. of Chem. Eng. of Japan*, v.20, n.4, p.405-410, 1987.

HINES, ANTHONY L. & MADDOX, ROBERT N. *Mass Transfer. Fundamentals and Applications*. New Jersey: Prentice Hall PTR, 1985.

HOLLAND, CHARLES D. & LIAPIS, ATHANASIOS. *Computer methods for solving dynamic separation problems*. New York: McGraw – Hill Book Company, 1983.

HORN, C.S.; DOULAH, M.S.; STANNEK, W.; GEORGE, W.O. Computer-aided process design: the design of an affinity-based continuous separation process. *Computers chem. Engng.*, v.20, p.S127-S132, 1996.

HOTIER, G. Physically meaningful modeling of the 3-zone and 4-zone simulated moving bed processes. *AIChE Journal*, v.42, n.1, p.154-160, january 1996.

HSIEH, J.S.C.; TURIAN, R.M.; TIEN, C. Multicomponent liquid phase adsorption in fixed bed. *AIChE Journal*, v.23, n.3, p.263-275, may 1977.

HUANG, CHEN-CHIA & FAIR, JAMES R. Study of the adsorption and desorption of multiple adsorbents in a fixed bed. *AIChE Journal*, v.34, n. 11, p.1861-1877, november 1988.

JUZA, MARKUS; MAZZOTTI, MARCO; MORBIDELLI, MASSIMO. Simulated moving-bed chromatography and its application to chirotechnology. *Tibtech (Trends in Biotechnology)*, v.18, p.108-118, 2000.

KACZMARSKI, K. & ANTOS, D. Fast finite difference method for solving multicomponent adsorption-chromatography models. *Computers Chem. Engng.*, v.20, n. 11, p. 1271-1276, 1996.

KACZMARSKI, K. Use of orthogonal collocation on finite elements with moving boundaries in the simulation of non-linear multicomponent chromatography. Influence of fluid velocity variation on retention time in LC and HPLC. *Computers Chem. Engng.*, v. 20, n. 1, p. 49-64, 1996.

KACZMARSKI, KRZYSTOF; MAZZOTTI, MARCO; STORTI, GIUSEPPE; MORBIDELLI, MASSIMO. Modeling fixed-bed adsorption columns through orthogonal collocations on moving finite elements. *Computers Chem. Engng.*, v.21, n.6, p. 641-660, 1997.

KAWASE, MOTOAKI; INOUE, YASUNOBU; ARAKI, TAKUSHI; HASHIMOTO, KENJI. The simulated moving-bed reactor for production of bisphenol A. *Catalysis Today*, n.48, p.199-209, 1999.

KELLER, GEORGE, E. , ANDERSON, RICHARD A. & YON, CARMEN M. *Handbook of Separation Process Technology*, 1987, cap.12, Adsorption. In: Rousseau, Ronald W. New York: Wiley, p.644-696.

KERR, GEORGE T. Introduction in: perspectives in molecular sieve science. *ACS Symposium Series American Chemical Society.*, 1988.

KHAN, A.R.; ATAULLAH, R.; AL-HADDAD, A. Equilibrium adsorption studies of some aromatic pollutants from dilute aqueous solutions on activated carbon at different temperatures. *J. of Colloid and Interface Science*, n.194, 154-165, 1997.

KHAN, ABDUL R.; RIAZI, MOHAMMED R.; AL-ROOMI, YOUSEF A. A thermodynamic model for liquid adsorption isotherms. *Separation and Purification Technology*, n.18, p.237-250, 2000.

KNAEBEL, KENT S. For your next separation consider adsorption. *Chemical engineering*, p.92-102, November, 1995.

KUBOTA, KATSUYUKI; HATA, CHITO & HAYASHI, SHINYA. A study of a simulated moving bed adsorber based on the axial dispersion model. *The Canadian J. of Chem. Eng.*, v.67, p.1025-1029, 1989.

LARIONOV, O.G. & MYERS, A.L. Thermodynamics of adsorption from nonideal solutions of nonelectrolytes. *Chem. Eng. Sci.*, v.26, p.1025-1030, 1971.

LEHOUCQ, SYLVIE; VERHÈVE, DIDIER; WOUWER, ALAIN VANDE; CAVOY, EMILE. SMB Enantioseparation: process development, modeling, and Operations Conditions. *AIChE Journal*, v.46, n.2, p.247-256, february 2000.

LIAPIS, A.I. & RIPPIN, D.W.T. A general model for the simulation of multi-component adsorption from a finite bath. *Chem. Eng. Sci.*, v.32, p.619-627, 1977.

LIAPIS, A.I. & RIPPIN, D.W.T. The simulation of binary adsorption in continuous countercurrent operation and a comparison with other operating models. *AIChE Journal*, v.25, n.3, p.455-460, 1979.

LOUREIRO, JOSÉ; COSTA, CARLOS; RODRIGUES, ALÍRIO. Dynamics of adsorptive reactors I - Instantaneous nonlinear adsorption and finite zero order irreversible reaction. *The Canadian Journal of Chem. Eng.*, v.68, p.127-138, 1990.

LUCENA, SÉRGIO L. DE. *Modelagem e simulação da separação das proteínas α - Lactalbumina e β - Lactoglobulina por cromatografia preparativa em resinas trocadoras de ânions, utilizando LMS*. Campinas, 1999. Tese de doutorado. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos. 127p.

MALISKA, CLÓVIS R. *Transferência de calor e mecânica dos fluidos computacional*. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos S.A, 1995.

MANSOUR, AWAD; ROSENBERG, D.U.; SILVESTER, N.D. Numerical solution of liquid-phase multicomponent adsorption in fixed beds. *AIChE Journal*, v.28, n.5, p.765-772, 1982.

MAZZOTTI, M.; BACIOCCHI, R.; STORTI, G.; MORBIDELLI, M. Vapor-phase SMB adsorptive separation of linear/nonlinear paraffins. *Ind. Eng. Chem. Res.*, n.35, p.2313-2321, 1996.

MAZZOTTI, M.; STORTI, G.; MORBIDELLI, M. Robust design of countercurrent adsorption separation processes: 2. multicomponent systems. *AIChE Journal.*, v.40, n.11, p.1825-1842, november 1994.

MAZZOTTI, M.; STORTI, G.; MORBIDELLI, M. Robust design of binary countercurrent adsorption separation: 3. nonstoichiometric systems. *AIChE Journal.*, v.42, n.10, p.2784- 2796, october 1996.

MAZZOTTI, M.; STORTI, G. & MORBIDELLI, M. Robust design of countercurrent adsorption separation processes: 4. Desorbent in the feed. *AIChE Journal.*, v. 43, p.64-72, january 1997.

MEIEN, OSCAR F. von; BISCAIA, EVARISTO C. Jr. *Resolução numérica de um modelo algébrico-diferencial para adsorção cromatográfica*. Anais do XVII

CNMAC, 241, 1994.

MEIEN, OSCAR F. von. *Aplicação da cromatografia gasosa inversa para a obtenção de propriedades termodinâmica e de transporte de filmes poliméricos*. Rio de Janeiro, 1997. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 211p.

MEIEN, OSCAR F. von; BISCAIA, EVARISTO C. Jr.; NOBREGA, RONALDO. Polymer-solute diffusion and equilibrium parameters by inverse gas chromatography. *AIChE Journal*, v. 43, n. 11, november, 1997.

MILLER, LARRY; ORIHUELA, CARLOS; FRONEK, RANDY; HONDA, DOROTHY; DAPREMONT, OLIVIER. Chromatographic resolution of the enantiomers of a pharmaceutical intermediate from the milligram to the kilogram scale. *J. of Chromatography A*, n.849, p.309-317, 1999.

MINKA, CHARLES & MYERS, ALAN L. Adsorption from ternary liquid mixtures on solids. *AIChE Journal*, v.19, n.3, p.453-459, 1973.

MORBIDELLI, MASSIMO; SANTACESARIA, ELIO; STORTI, GIUSEPPE; CARRÀ, SERGIO. Separation of xylenes on Y zeolites in the vapor phase 2. Breakthrough and pulse curves and their interpretation. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, v. 24, n. 1, p.83-88., 1985.

MORBIDELLI, MASSIMO; SERVIDA, ALBERTO; STORTI, GIUSEPPE; CARRÀ, SERGIO. Simulation of multicomponent adsorption beds. Model analysis and numerical solution. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, n. 21, p.123-131, 1982.

MORBIDELLI, MASSIMO; STORTI, GIUSEPPE; CARRÀ, SERGIO; NIEDERJAUFNER, G.; PONTOGLIO, A. Role of the desorbent in bulk adsorption separations. Application to a chorotoluene isomer mixture *Chem. Engng Sci.*, v. 40, p.1155-1167, 1985.

MORBIDELLI, MASSIMO; STORTI, GIUSEPPE; CARRÀ, SERGIO. Comparison of adsorption separation process in the liquid and vapor phase. Application to the xylene isomer mixture. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, v.25, p.89-95, 1986.

NEVES, SÉRGIO B. *Desenvolvimento e aplicações de um simulador dinâmico para processos de adsorção em leito móvel simulado*. Campinas, 2000. Tese de doutorado. Universidade Estadual de Campinas.

NEVES, SÉRGIO B. *Modelagem de um leito fixo de adsorção para sistemas líquido-sólido*. Salvador, 1995. Dissertação de mestrado. Universidade Federal da Bahia.

PAIS, LUÍS S.; LOUREIRO, JOSÉ M.; RODRIGUES, ALÍRIO E. Modeling, simulation and operation of a simulated moving bed for continuous chromatographic separation of 1,1'-bi-2-naphthol enantiomers. *Journal of Chromatography A*, n.769, p.25-35, 1997a.

PAIS, LUÍS S.; LOUREIRO, JOSÉ M.; RODRIGUES, ALÍRIO E. Separation of 1,1'-bi-2-naphthol enantiomers by continuous chromatography in simulated moving bed. *Chem. Eng. Science.*, v.52, n.2, p.245-257, 1997b.

PAIS, LUÍS S.; LOUREIRO, JOSÉ M.; RODRIGUES, ALÍRIO E. Separation of enantiomers of a chiral epoxide by simulated moving bed chromatography. *Journal of Chromatography A*, n. 827, p.215-233, 1998a.

PAIS, LUÍS S.; LOUREIRO, JOSÉ M.; RODRIGUES, ALÍRIO E. Modeling strategies for enantiomers separation by SMB Chromatography. *AIChE Journal*, v.44, n.3, p. 561-569, 1998b.

PALUDETTO, RENATO; STORTI, GIUSEPPE; GAMBA, GIUSEPPE; CARRÀ, SERGIO; MORBIDELLI, MASSIMO. On multicomponent adsorption equilibria of xylene mixtures on zeolites. *Ind. Eng. Res.*, v.26, n.11, p. 2250-2258, 1987.

PINTO, JOSÉ C.; LAGE, PAULO L. C. *Métodos numéricos em problemas de engenharia química*. Rio de Janeiro:É-papers, 2001

PRAUSNITZ, JOHN M.; LICHTENTHALER, RUEDIGER N.; AZEVEDO, EDUMUNDO GOMES. *Molecular Thermodynamics of fluid-phase equilibria*. New Jersey: Prentice-Hall, 1986.

PRICE, PETER E. & DANNER, RONALD P. Extension and evaluation of the Mink and Myers theory of liquid adsorption. *Ind.Eng. Chem.Res.*, v.27. p. 506-512, 1988.

PRÖLL, THOMAS; KÜSTERS, ERNST. Optimization strategy for simulated moving bed systems. *Journal of Chromatography A*, n.800, p. 135-150, 1998.

RAGHAVAN, N.S. & RUTHVEN, D.M. Numerical simulation of a fixed-bed adsorption column by the method of orthogonal collocation. *AIChE Journal.*, v. 29,n.6, p.922-925, november 1983.

RHEE, HYUN-KU & AMUNDSON, NEAL R. A study of the shock layer in equilibrium exchange systems. *Chem. Eng. Sci.*, v.26, p.1571-1580, 1971.

RHEE, HYUN-KU; ARIS, R.; AMUNDSON, NEAL R. Multicomponent adsorption in continuous countercurrent exchangers. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, v.269, n.1194, p.187-215, 1971.

RHEE, HYUN-KU; BODIN, B.F.; AMUNDSON, NEAL R. A study of the shock layer in nonequilibrium exchange systems. *Chem. Eng. Sci.*, v.27, p.199-211, 1972.

RIAZI, MOHAMMAD R. & KHAN, ABDUL. A thermodynamic model for gas adsorption isotherms. *Journal of Colloid and Interface Science*, 210, p.309-319, 1999.

RICE, RICHARD G. & DO, DUONG, D. Applied mathematics and modeling for chemical engineers, New York: *Wiley*, 1995.

RODRIGUES, ALÍRIO. Understanding adsorption: wave propagation, cycles, permeable adsorbents and hybrid process. In C. L. Cavalcante Jr., D. C. S. Azevedo e A. E. B. Torres (eds). ENCONTRO BRASILEIRO DE ADSORÇÃO, I, 1997, Fortaleza. Anais... Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 1997, Fortaleza.

ROSS, SYDNEY & OLIVIER, JAMES P. On physical adsorption. *Interscience*, New York, 1964.

RUTHVEN, D. M. *Principles of adsorption and adsorption processes*. New York: Wiley, 1984.

RUTHVEN, D. M. & CHING, C.B. Counter-current and simulated counter-current adsorption separation processes. *Chemical Engineering Science.*, v. 44, n.5, p.1011-1038, 1989.

SANTACESARIA, ELIO, *et al.* Separation of xylenes on Y zeolites. 1. Determination of the adsorption equilibrium parameters, selectivities, and mass transfer coefficients through finite bath experiments. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, v. 21, n.3, p. 440-445, 1982a.

SANTACESARIA, ELIO *et al.* Separation of xylenes on Y zeolites. 2. Breakthrough curves and their interpretation. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, v. 21, p. 446-451, 1982b.

SATTERFIELD, C. N. *Heterogeneous catalysis in industrial practice*. New York: McGraw-Hill, 1991

SCHEER, A. P.; HECKE, M.B.; VASCO DE TOLEDO, E.C.; MACIEL FILHO, R.; WOLF MACIEL, M.R. O método dos elementos finitos aplicado em adsorção de misturas líquidas. In ENCONTRO BRASILEIRO DE ADSORÇÃO, III, 2000, Recife. Anais... Recife: Universidade Federal de Pernambuco, 2000.

SCHEER, A. P.; von MEIEN, O. F.; VASCO DE TOLEDO, E.C.; MACIEL FILHO, R.; WOLF MACIEL, M.R. A adsorção de misturas líquidas e seu tratamento por métodos numéricos. In ENCONTRO BRASILEIRO DE ADSORÇÃO, III, 2000, Recife. Anais... Recife: Universidade Federal de Pernambuco, 2000.

SCHEER, A. P.; von MEIEN, O. F.; VASCO DE TOLEDO, E.C.; MACIEL FILHO, R.; WOLF MACIEL, M.R. A versatile equilibrium approach applied to adsorption process. In ITALIAN CONFERENCE ON CHEMICAL AND PROCESS ENGINEERING, V, 2001, Florence. *Proceedings...* Milano: Italian Association of Chemical Engineering, 2001. v.II, p.721-726.

SCHEER, A. P.; von MEIEN, O. F.; LUZ Jr., L.F.; VASCO DE TOLEDO, E.C.;

COSTA, N.A.; WOLF MACIEL, M.R. A versatile model for fixed bed adsorber applied to separation of diluted liquid mixture. In WORLD CONGRESS OF CHEMICAL ENGINEERING, VI, 2001, Melbourne. *Proceedings...* Melbourne: Australian Association of Chemical Engineering, 2001. 8p.

SCHEER, A. P.; von MEIEN, O. F.; VASCO DE TOLEDO, E.C.; MACIEL FILHO, R.; WOLF MACIEL, M.R. A versatile equilibrium approach applied to adsorption process. In AIDIC Conference Series, Italy:Elsevier, 2002, v.5, p.285-292.

SCHMIDT-TRAUB, H.& STRUBE, J. Dynamic simulation of simulated-moving-bed chromatographic processes. *Computers chem. Engng.*, v.20,p.s641-s646, 1996.

SERBEZOV, ATANAS; SOTIRCHOS, STRATIS V. Particle-bed model for multicomponent adsorption-based separations: application to pressure swing adsorption. *Chemical Engineering Science*, v.54, p.5647-5666, 1999.

SILVA, E. A. B. *Modelagem e simulação numérica de uma unidade de leito móvel simulado*. Florianópolis, 2000. Tese de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina.

SIRCAR, SHIVAJI. Thermodynamics of adsorption from binary liquid mixtures on heterogeneous adsorbents. *J. Chem. Soc. Faraday Trans, 1.*, v.82, p. 831-841, 1986a.

SIRCAR, SHIVAJI. Adsorbed-phase non-ideality for adsorption of binary liquid mixtures in heterogeneous adsorbents. *J. Chem. Soc. Faraday Trans, 1.*, v.82, p.843-849, 1986b.

SIRCAR, SHIVAJI. Gibbsian thermodynamics and column dynamics for adsorption of liquid mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.32, p.2430-2437, 1993.

SIRCAR, SHIVAJI. Publications on adsorption science and technology. *Adsorption*, v.6, n.4., p.359-365, 2000.

SIRCAR, S. & MYERS, L. A thermodynamic consistency test for adsorption from binary liquid mixture on solids. *AIChE Journal*, v.17, n.1, p.186-190, january 1971.

SIRCAR, SHIVAJI; NOVOSAD, JAROMIR; MYERS, ALAN L. Adsorption from liquid mixtures on solids: thermodynamics of excess properties and their temperature coefficients. *Ind. Eng.Chem.Fundam.*, v.11, n.2, p. 249-254, 1972.

SIRCAR, S. & RAO, M.B. Kinetics and column dynamics for adsorption of bulk liquid mixtures. *AIChE Journal.*, v.38, n.6, p.811-820, june, 1992.

SMITH, J.M.; VAN NESS, H.C.; ABBOT, M.M. *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*. New York: McGraw-Hill, 1996.

STORTI, G; MASI, M.; PALUDETTO, R.; MORBIDELLI, M.; CARRA, S. Adsorption separation processes: countercurrent and simulated countercurrent

operations. *Comput. chem. Engng.*, v.12, n. 5, p. 475-482, 1988.

STORTI, G.; MASI, MAURIZIO; CARRÀ, SERGIO. Optimal design of multicomponent countercurrent adsorption separation processes involving nonlinear equilibria. *Chem. Eng. Sci.*, v. 44,n.6, p.1329-1345, 1989.

STORTI, GIUSEPPE; MAZZOTTI, MARCO; MORBIDELLI, MASSIMO; CARRÀ, SERGIO. Robust design of binary countercurrent adsorption separation processes. *AIChE Journal*, v.39, n.3, p.471-492, march, 1993.

STORTI, GIUSEPPE; BACIOCCHI, RENATO; MAZZOTTI, MARCO; MORBIDELLI, MASSIMO. Design of optimal operating conditions of simulated moving bed adsorptive separation units. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.34, n.1, p.288-301, 1995.

STORTI, GIUSEPPE; SANTACESARIA, ELIO; MORBIDELLI, MASSIMO; CARRA, SERGIO. Separation of xylenes on Y zeolites in the vapor phase. 3. Choice of the suitable desorbent. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, n.24, p.89-92, 1985.

STRUBE, J. & SCHMIDT-TRAUB, H. Dynamic simulation of simulated-moving-bed chromatographic processes. *Computers Chem. Engng.*, v.22, n.9, p.1309-1317, 1998.

SUWANAYUEN, SOLOT & DANNER, RONALD P. A gas adsorption isotherm equation based on vacancy solution theory. *AIChE Journal*, v.26, n.1, p.68-76, january 1980a.

SUWANAYUEN, SOLOT & DANNER, RONALD P. Vacancy solution theory of adsorption from gas mixtures. *AIChE Journal*, v. 26, n.1, p. 76-83, january 1980b.

TALU, ORHAN & MYERS, ALAN L. Rigorous thermodynamic treatment of gas adsorption. *AIChE Journal*, v. 34, p.1887-1893, november 1988.

TAN, HENRY K.S. New algorithms for the computation of column dynamics of multicomponent liquid phase adsorption. *Adsorption*, v.3, n.2, p.137-149, 1997.

ULBIG, P.; FRIESE, T.; SCHULZ, S.; SEIPPEL, J. Experimental study at the solid/liquid interface: Enthalpies of wetting of several liquids onto active carbon. *Thermochimica Acta*, n.310, p.217-222, 1998.

VARGAS, A.P.S.; HECKE, M.B.; SCHEER, A. P.; MARCHI, C.H.; WOLF MACIEL, M.R. The finite element method applied to mono component liquid adsorption with non-linear isotherm. In Latin American Congress on Computational Methods for Engineering, XXIII, 2002, Giulianova. A ser publicado.

VASCO DE TOLEDO, E.C. Modelagem, simulação e controle de reatores catalíticos de leito fixo. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade de Campinas, 1999. Tese (Doutorado).

VIEIRA, R.C. *Métodos diretos para inicialização de sistemas algébrico-diferenciais*. Rio de Janeiro, 1998. Tese de mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Cordenação dos programas de pós-graduação em engenharia - COOPE.

VILLADSEN, J.V. & STEWART, W.E. Solution of boundary-value problems by orthogonal collocation. *Chem.Eng.Sci.*, v.22, p.1483-1501, 1967.

VILLADSEN, JOHAN & MICHELSEN, MICHAEL L. *Solution of differential equation models by polynomial approximation*. Prentice-Hall, N. J. 1978, cap. 3.

WALSEM, H.J. & THOMPSON, M.C. Simulated moving bed in the production of lysine. *J. of Biotechnology*, n.59, p.127-132, 1997.

WANG, SHU-CHIEH & TIEN, CHI. Further work on multicomponent liquid phase adsorption in fixed beds. *AIChE Journal*, v.28, n.4, p.565-573, July 1982.

WANKAT, PHILLIP C. *Large-Scale Adsorption and Chromatography*, CRC, Boca Raton, 1986.

WEBER, WALTER J.; MCGINLEY, PAUL M; KATZ, LYNN E. Sorption phenomena in subsurface systems: concepts, models and effects on contaminant fate and transport. *Wat.Res.*, v.25, n. 5, p. 499-528., 1991.

WU, JAU-YANN; CHEN, TEH-LIANG; WENG, HUNG-SHAN. Simulation of nonlinear fixed-bed adsorbers by orthogonal collocation with the aid of fast Fourier transform. *Journal of chemical engineering of Japan*, v.24, n.3, p. 391-394, 1991.

YU, Q. & WANG, N.H.L. Computer simulations of the dynamics of multicomponent ion exchange and adsorption in fixed beds - gradient-directed moving finite element method. *Computers Chem. Engng.*, v.13, n.8, p. 915-926, 1989.

ZHONG, GUOMING; GUIOCHON, GEORGES. Analytical solution for the linear ideal model of simulated moving bed chromatography. *Chem. Eng. Sci.*, v.51, n.18, p.4307-4319, 1996.

APÊNDICE A

APLICAÇÃO DO MÉTODO DOS ELEMENTOS FINITOS

A.1 INTRODUÇÃO

Atualmente muitos trabalhos em diversas áreas têm se dedicado ao estudo da aplicação do Método de Elementos Finitos (MEF) nos mais variados problemas complexos. Essa complexidade é apresentada desde seus domínios até o controle ótimo de seus códigos computacionais. Por exemplo, trabalhos em Geotecnia, Ng e Small (2000), em Engenharia Ambiental, Hossain e Miah (1999); Hossain e Taha (2000); Hossain e Yonge (1998), quando se estuda o transporte de solutos no solo, e na Engenharia Química, Buso *et al.*, (1981), para cálculo de adsorção de gases.

O MEF tem sido avaliado em conjunto com um número de técnicas de integração, usadas para resolver problemas no domínio do tempo. Envolvem equações hiperbólicas e ou parabólicas e são estudadas e discutidas as variações de parâmetros (Hossain e Miah, 1999; Hossain e Taha, 2000; Hossain e Yonge, 1998; Segeth, 1995).

Nesta parte do trabalho são apresentados a resolução e os resultados numéricos do problema de adsorção líquida monocomponente em leito fixo. Estes foram obtidos através de dois modelos numéricos, onde ambos utilizam o Método dos Elementos Finitos (MEF) na discretização do espaço. No domínio do tempo, um utiliza o Método de Crank-Nicholson (MEFCN), e o outro o Método de Runge-Kutta de quarta ordem (MEFRK). Os resultados obtidos foram comparados e analisados qualitativamente com resultados experimentais da literatura.

A seguir, são descritos os princípios do Método e a solução numérica que foi implementada usando o programa Maple.

A.2 O MÉTODO NUMÉRICO

A modelagem matemática de diversos problemas em Engenharia leva à construção de sistemas de equações diferenciais, em geral de difícil solução. Busca-se então, métodos aproximados de solução que representam o fenômeno admitindo uma certa diferença entre a solução exata e a aproximada.

Uma classe de métodos utilizada para solução aproximada desses problemas é conhecida sob o nome geral de Método dos Resíduos Ponderados. O resíduo R é produzido quando uma solução aproximada diferente da solução “exata” é substituída na equação diferencial. E, portanto, o objetivo principal é fazer com que a aproximação proposta minimize de alguma forma esse resíduo. As maneiras distintas de se obter essa minimização dão origem a diferentes metodologias das quais destacam-se o método de Colocação, o Método de Galerkin e o Método dos Elementos Finitos.

No Método de Colocação o resíduo R é anulado em n distintos pontos no domínio da solução e, quando se aplica colocação ortogonal esses n pontos são as raízes de polinômios ortogonais. No Método de Galerkin pretende-se anular o resíduo ponderando-o em todo o domínio de definição: $\int_0^L Rhdz$. Propõe-se então uma solução aproximada gerada através da combinação linear de n funções linearmente independentes N_1, \dots, N_n , escolhidas de maneira que ao fazer $n \rightarrow \infty$, recupera-se o espaço solução.

Neste sentido, o MEF é um caso particular do Método de Galerkin que propõe uma técnica sistemática para determinar as funções N_1, \dots, N_n . Essa técnica consiste basicamente em: a) particionar o domínio de definição em subdomínios, chamados de Elementos Finitos, EF; b) sobre cada região, o MEF define adequadas funções N_i , locais. Essas funções são determinadas de maneira independente em cada EF (esta é uma das grandes vantagens computacionais do MEF); c) ao se colecionar todos os subdomínios de maneira a reconstruir o domínio inteiro, essas funções locais dão lugar a funções globais de suporte compacto; d) o sistema linear de equações que resulta da utilização

dessas funções, gera uma matriz melhor condicionada com coeficientes esparsos. Nessas condições, a solução do problema sob o ponto de vista computacional, torna-se vantajosa em termos de tempo de processamento e espaço de memória (Becker *et al.*, 1981).

A.3 O MÉTODO NUMÉRICO APLICADO NA COLUNA DE ADSORÇÃO

O problema da coluna de adsorção utilizando o modelo de difusão no poro na forma diferencial ou "forte" fica:

- achar $c_e(z, t)$ que satisfaça as seguintes equações:

$$\varepsilon_e \frac{\partial c_e}{\partial t} + v \frac{\partial c_e}{\partial z} - D_L \varepsilon_e \frac{\partial^2 c_e}{\partial z^2} = -K_L \frac{3}{R_p} (c_e - c_i)(1 - \varepsilon_e) \quad (\text{A.1})$$

$$\varepsilon_i \frac{\partial c_i}{\partial t} = K_L \frac{3}{R_p} (c_e - c_i) - \rho_s (1 - \varepsilon_i) \frac{\partial q}{\partial t} \quad (\text{A.2})$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{aq_m}{(1 + ac_i)^2} \frac{\partial c_i}{\partial t} \quad (\text{A.3})$$

sujeito às seguintes condições de contorno e condições iniciais:

$$c_e(0, t) = c_e^F \quad \frac{\partial c_e}{\partial z}(L, t) = 0 \quad c_e(z, 0) = 0 \quad c_i(z, 0) = 0 \quad q(z, 0) = 0 \quad (\text{A.4})$$

Para se reescrever a equação (A.1) na sua forma variacional, parte-se do resíduo:

$$R = \frac{\partial c_e}{\partial t} + \alpha \frac{\partial c_e}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial z} \left(D_L \frac{\partial c_e}{\partial z} \right) + \beta (c_e - c_i) \quad (\text{A.5})$$

onde as constantes foram agrupadas como segue:

$$\alpha = v / \varepsilon_e \quad \beta = K_L \frac{3}{R_p} \left(\frac{1 - \varepsilon_e}{\varepsilon_e} \right) \quad (\text{A.6})$$

Introduz-se uma “função-teste” – concentrações virtuais – h , de maneira a zerar o resíduo em todo o domínio:

$$\int_0^L R h dz = 0, \forall h \quad (\text{A.7})$$

assumindo-se, nesse caso $h(0,t) = 0$ [5].

Desta maneira, a equação (A.1) fica:

- achar $c_e(z,t)$ que satisfaça:

$$\int_0^L \left\{ \frac{\partial c_e}{\partial t} + \alpha \frac{\partial c_e}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial z} \left(D_L \frac{\partial c_e}{\partial z} \right) + \beta (c_e - c_i) \right\} h dz = 0, \forall h \quad (\text{A.8})$$

sujeito às condições de contorno e condições iniciais, dadas nas relações (A.4).

Integrando por partes, obtém-se:

$$\int_0^L \left[\frac{\partial c_e}{\partial t} h + \alpha \frac{\partial c_e}{\partial z} h + D_L \frac{\partial c_e}{\partial z} \frac{\partial h}{\partial z} + \beta (c_e - c_i) h \right] dz - D_L \frac{\partial c_e}{\partial z} h \Big|_0^L = 0, \forall h \quad (\text{A.9})$$

Como $h(0,t) = 0$, obtém-se a seguinte forma variacional dado pela equação (A.1):

- achar $c_e(z,t)$ que satisfaça as condições iniciais, tal que:

$$\int_0^L \left[\frac{\partial c_e}{\partial t} h + \alpha \frac{\partial c_e}{\partial z} h + \beta (c_e - c_i) h \right] dz + \int_0^L D_L \frac{\partial c_e}{\partial z} \frac{\partial h}{\partial z} = 0 \quad \forall h \quad (\text{A.10})$$

A.4 O MÉTODO DOS ELEMENTOS FINITOS APLICADO NA COLUNA DE ADSORÇÃO:

Propõe-se as seguintes interpolações para as concentrações $c_e(z,t)$ e para as “concentrações virtuais” h , na forma:

$$c_e(z,t) = \sum_{j=1}^n N_j(z) C_e^j(t) \quad h(z,t) = \sum_{i=1}^n N_i(z) H_i(t) \quad (\text{A.11})$$

onde para o elemento, k , no instante t , C_e^j , H_i e $N_j(z)$ são os componentes do vetor de concentrações, de “concentrações virtuais” e do operador de interpolação construído utilizando-se o MEF, respectivamente. Substituindo-se essas relações na equação (A.10):

$$\sum_{i=1}^n \left\{ \sum_{j=1}^n \left\{ \int_k N_j N_i \frac{\partial C_e^j}{\partial t} dz + \left(\int_k \alpha \frac{\partial N_j}{\partial z} N_i dz + \int_k D_L \frac{N_j}{\partial z} \frac{\partial N_i}{\partial z} dz + \int_k \beta N_j N_i dz \right) C_e^j \right\} - \int_k \beta c_p N_i dz \right\} H_i = 0 \quad \forall H_i \quad (\text{A.12})$$

Como a igualdade deve ser satisfeita para todo componente de H_i , tem-se:

$$\sum_{i=1}^n \left\{ \sum_{j=1}^n \left\{ \int_k N_j N_i \frac{\partial C_e^j}{\partial t} dz + \left(\int_k \left(\alpha \frac{\partial N_j}{\partial z} N_i + D_L \frac{\partial N_j}{\partial z} \frac{\partial N_i}{\partial z} + \beta N_j N_i \right) dz \right) C_e^j \right\} - \int_k \beta c_i N_i dz \right\} = 0$$

$$\text{para } i = 1, \dots, n. \quad (\text{A.13})$$

Chamando-se:

$$m_{ij} = \int_k N_j N_i dz \quad k_{ij} = \int_k \left(\frac{\partial N_j}{\partial z} N_i + D_L \frac{\partial N_j}{\partial z} \frac{\partial N_i}{\partial z} + \beta N_j N_i \right) dz \quad (\text{A.14})$$

$$F_i = \beta \int_k c_p N_i dz$$

têm-se para as equações (A.13) a forma:

$$\sum_{j=1}^n \left\{ m_{ij} \frac{\partial C_e^j}{\partial t} + k_{ij} C_e^j \right\} - F_i = 0 \quad \text{para } i = 1, \dots, n \quad (\text{A.15})$$

ou ainda:

$$M^k \frac{\partial C_e^k}{\partial t} + K^k C_e^k - F^k = 0 \quad (\text{A.16})$$

onde M^k , K^k , C_e^k e F^k são as matrizes e vetores compostos pelos componentes m_{ij} , k_{ij} e f_i , fazendo-se j e i variando entre 1 e n para o elemento k .

As funções base podem ser linear, quadrática ou cúbica. O Elemento Finito mais simples que pode ser construído para a solução desse problema envolve dois nós, i e j . Utilizam-se duas funções de interpolação, não nulas no interior do elemento k , da forma:

$$N_i(z) = 1 - \frac{z}{l_k} \quad N_j(z) = \frac{z}{l_k} \quad (\text{A.17})$$

onde, $l_k = z_j - z_i$ conforme a Figura A.1, a seguir:

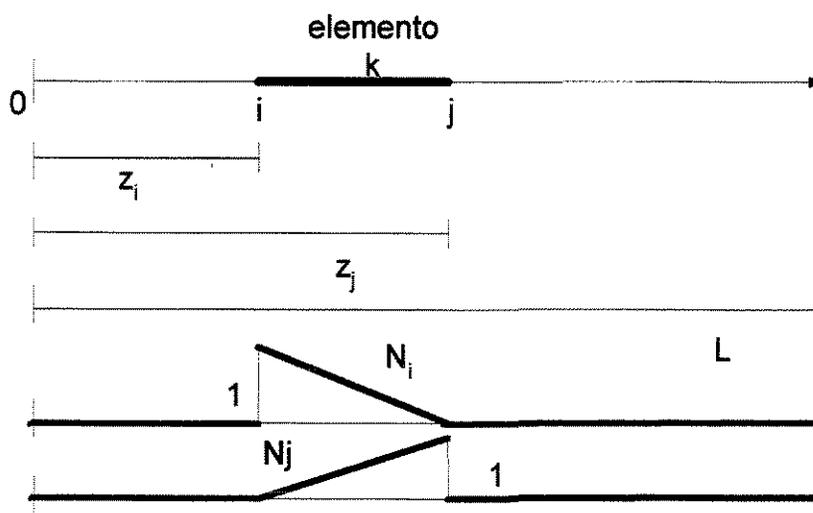


Figura A.1 - Esquema das funções de interpolação para o elemento k

Fazendo-se o somatório para o número total de elementos finitos, (nel) em que a coluna foi dividida, resulta em:

$$\sum_{k=1}^{nel} L_k^T \left(M^k \frac{\partial C_e^k}{\partial t} + K^k C_e^k - Y^k \right) L_k = 0 \quad (A.18)$$

Onde L^k é a matriz booleana que representa a relação de incidência.

Da equação (A.18) obtém-se o seguinte sistema global de equações diferenciais:

$$M \frac{\partial C_e}{\partial t} + K C_e - F = 0 \quad (A.19)$$

A.5 FORMULAÇÃO UTILIZANDO OS MÉTODOS MEFCN E MEFRK

Várias técnicas de integração podem ser usadas para resolver problemas no domínio do tempo. Para a aplicação do MCN neste modelo, toma-se a seguinte forma para a expressão (A.19), (Finlayson, 1980):

$$[A]\{C_e\}^{t+\Delta t} = [B] \quad (A.20)$$

onde:

$$[A] = \left[\frac{2}{\Delta t} M + K \right] \quad \text{e} \quad [B] = \left[\frac{2}{\Delta t} M - K \right] \{C_e\}^t + 2[F] \quad (A.21)$$

Neste estudo, após a montagem das matrizes M , K e F através do MEF, estas são calculadas de uma só vez para cada instante de tempo t , obtendo-se $C_e(t)$. Partiu-se então para o cálculo de C_i com o MCN nas equações (A.2) e (A.3), que manipuladas resultaram na equação diferencial não-linear dependente do tempo:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\sigma(1+aC_i)^2(C_e - C_i)}{[(1+aC_i)^2 + \Phi]} \quad (A.22)$$

onde

$$\sigma = \frac{3K_L}{\varepsilon_i R_p} \quad \text{e} \quad \Phi = \rho_s a q_m \frac{(1 - \varepsilon_i)}{\varepsilon_i} \quad (\text{A.23})$$

Os cálculos da equação (A.22) foram feitos considerando a concentração da mistura em cada nó e obtendo a concentração na partícula naquele instante de tempo. Com C_e e C_i calculados, segue-se para o próximo instante de tempo em busca dos novos valores dentro do intervalo $[0, T]$.

Para a aplicação do MRK, em cada instante de tempo, a aplicação do MEF foi feita do mesmo modo. Neste caso, porém, as matrizes foram calculadas para cada etapa do MRK, aumentando os cálculos na obtenção de C_e . Com os valores de C_e calculados, partiu-se para o cálculo de C_i aplicando-se diretamente o MRK nas equações (A.22) e (A.23). Com C_e e C_i calculados segue-se, como no outro método, para o próximo instante de tempo em busca dos novos valores dentro do intervalo $[0, T]$.

A.6 RESULTADOS

Os parâmetros utilizados no modelo estão na Tabela 3. e foram retirados de Santacesaria *et al.* (1982) para o componente meta-xileno. Todas as curvas estão plotadas com a concentração dividida pela da alimentação versus o tempo. Nas Figuras A.2 e A.3 são apresentados os resultados obtidos pelos métodos MEFCN e MEFRK, respectivamente. Cada gráficos representa o refinamento na discretização do espaço para um incremento de tempo estipulado. Para o MEFCN foram estudados os incrementos de tempo $\Delta t = 200\text{s}; 100\text{s}; 50\text{s}; 25\text{s}$ e $12,5\text{ s}$, onde os refinamentos no espaço foram obtidos para 10, 20, 40 e 80 elementos. Para o MEFRK foram estudados os incrementos de tempo $\Delta t = 100\text{s}; 50\text{s}; 25\text{s}; 12,5\text{ s}$ e $6,25\text{s}$, onde os refinamentos no espaço foram obtidos para 10, 20 e 40 elementos.

Pode-se notar que os incrementos de tempo $\Delta t = 200s$ e $\Delta t = 100s$ para o MEFCN e o incremento de tempo $\Delta t = 100s$ para o MEFK são os que melhor concordam com os dados experimentais. Segundo Ferziger e Péric (1999), deve-se tomar cuidado especial ao interpretar estes resultados, devendo-se ter em mente que resultados aparentemente concordantes com resultados experimentais podem estar mascarando erros de naturezas diversas que estão se anulando entre si.

Apesar da boa concordância, ao refinarmos a malha, a resposta da curva tende a afastar-se dos resultados experimentais, todas para uma mesma solução, para ambos os métodos, mostrando boa convergência. O acontecimento deste fenômeno, porém, alerta para um tipo de erro de modelagem que pode, inclusive, ser oriundo dos parâmetros utilizados. Nota-se também, que as oscilações vão desaparecendo, à medida que são refinadas as malhas. Podendo-se assim, ajustar o método segundo os refinamentos realizados, para um estudo futuro de parâmetros.

No último gráfico de cada figura, apresenta-se o refino simultâneo das malhas, visando-se uma noção dos erros numéricos apresentados.

MEFCN

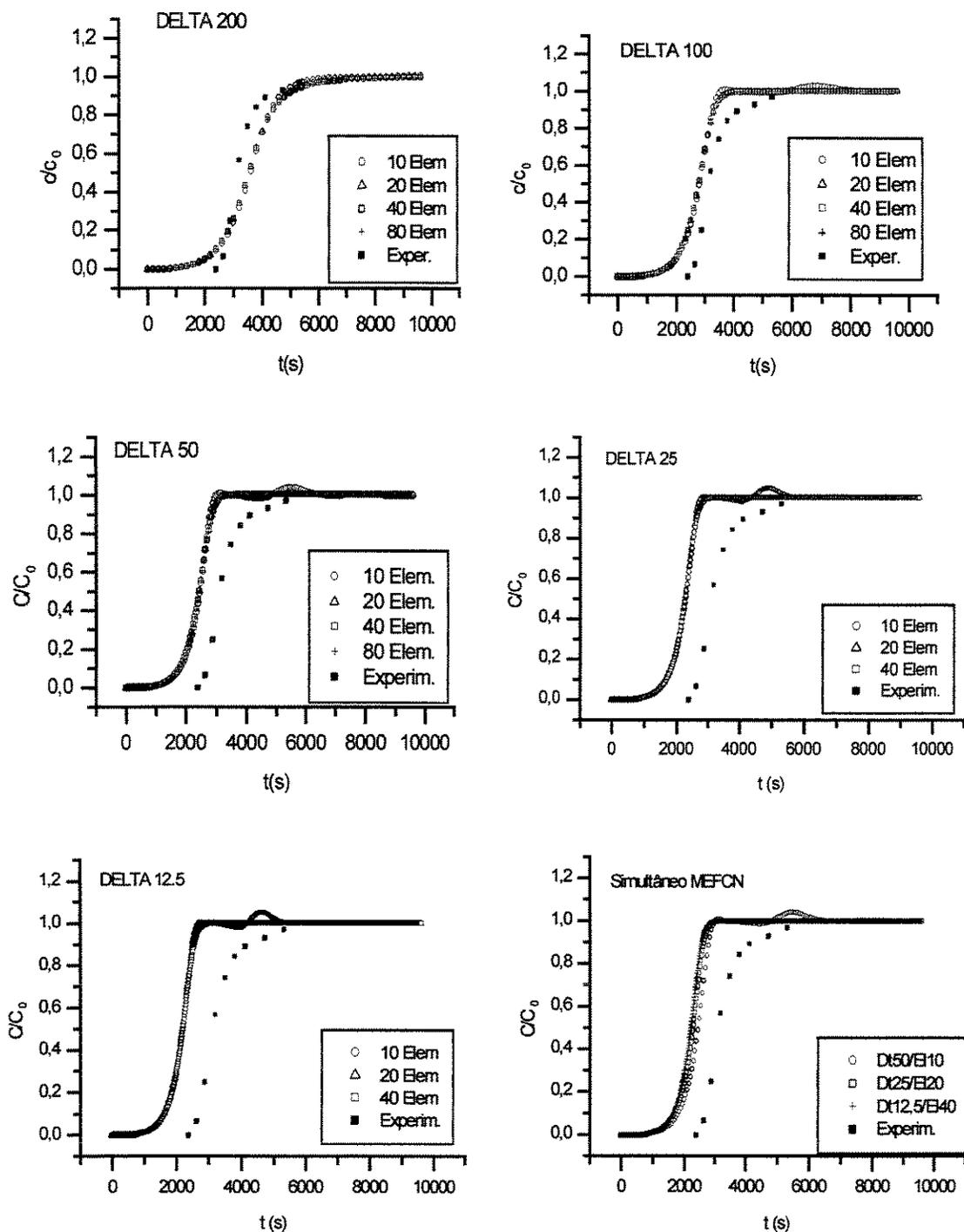


Figura A.2 – Resultados aplicando o Método dos Elementos Finitos e Crank - Nicolson, mostrando o refinamento no tempo e no número de elementos para curva de ruptura monocomponente.

D = delta do tempo, E = número de elementos,
 C/C_0 = concentração adimensional, t em segundos.

MEFRK

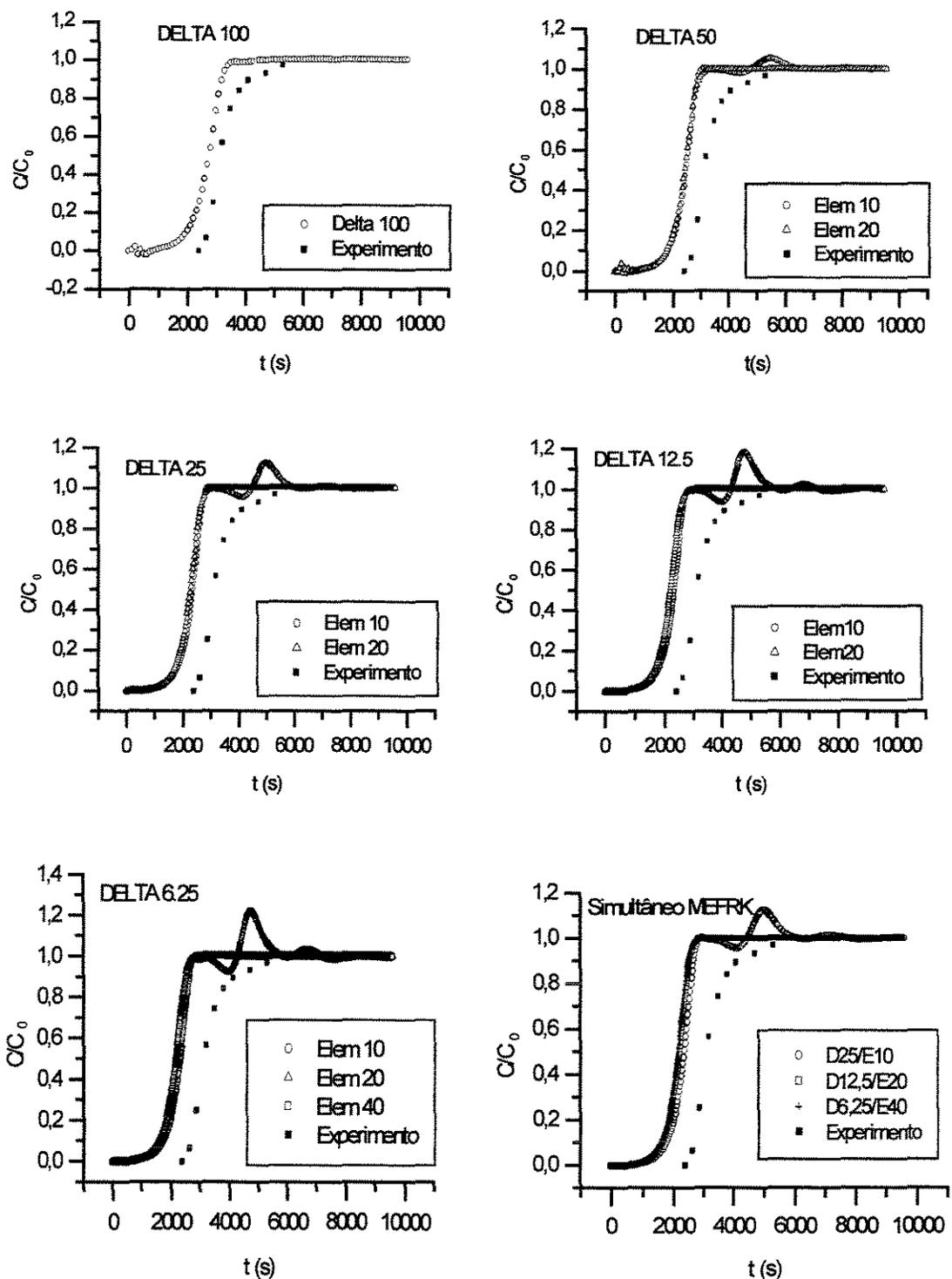


Figura A.3 – Resultados aplicando o método dos Elementos Finitos e Runge-Kutta, mostrando o refinamento no tempo e no número de elementos para curva de ruptura monocomponente. D = delta do tempo, E = número de elementos, C/C_0 = concentração adimensional, t em segundos.

A.6 CONCLUSÕES

Em uma primeira abordagem, a manipulação do modelo foi adequada para aplicação dos métodos, sendo feitas algumas simplificações como as das condições de contorno, diferentes das de Danckwerts anteriormente usadas. O modelo numérico, ainda em fase de estudo, apresentou boa concordância com os dados experimentais, porém, apresenta vários fatores que deverão ser analisados.

Ao serem refinadas as malhas, acredita-se que os erros foram minimizados, mostrando boa convergência quando a curva tende a um mesmo resultado. Ambos os modelos apresentam o mesmo comportamento, mas ao analisá-los, visando um nível de erro aceitável ao problema, o MEFCN mostrou-se mais apropriado do que o MEFRK devido às oscilações apresentadas. Pode-se notar também que com o refino em ambas as variáveis, obtém-se resultados livres de oscilações, sem ter-se que utilizar de outros artifícios comuns em análises desse tipo. O MEF apresenta vantagens sob o ponto de vista computacional por envolver uma matriz tridiagonal. Possibilita o uso de malhas de Elementos Finitos mais refinadas nas regiões, onde os gradientes de concentração precisam ser tratados com maior precisão. Apresenta condições suficientes para um estudo de adsorção binária ou multicomponente. O uso deste método permite facilmente a generalização do formalismo para problemas bidimensionais.

A.7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BECKER, E.B.; CAREY, G.F.; ODEN, J.T. Finite Elements – an introduction. Prentice-Hall: N.J., 1981.

BUSO, A.; PARATELA, A.; TROTTA, A. The solution of the dynamic adsorption beds using the finite element method. *Comput. Chem. Eng*, v.12, n.2/3, p.247-251, 1988.

FERSIGER, J.H.; PERIC, M. Computational Methods for Fluid Dynamics. Springer: Berlim, 1999.

FINLAYSON, BRUCE A. Non-linear analysis in chemical engineering. McGraw-Hill: New York, 1980.

HOSSAIN, MD. AKRAM; TAHA, M. RAIHAN. Simulating advective-dispersive transport by finite elements criteria for accuracy of an explicit Runge-Kutta method. *Applied Mathematics and Computation*, n.112, p.309-316, 2000.

HOSSAIN, M.A.; YONGE, D. R. Modeling contaminant transport in groundwater: an optimized finite element method. *Applied Mathematics and Computation*, n.96, p.89-100, 1998.

HOSSAIN, MD. AKRAM; MIAH, A.S. Crank-Nicholson-Galerkin model for transport in groundwater: refined criteria for accuracy. *Applied Mathematics and Computation*, n.105, p.173-181, 1999.

NG, A.K.L.; SMALL, J.C. Use of coupled finite element analysis in insaturated soil problems. *Int. J. Numer. Anal. Meth. Geomech*, n.24, p.73-94, 2000.

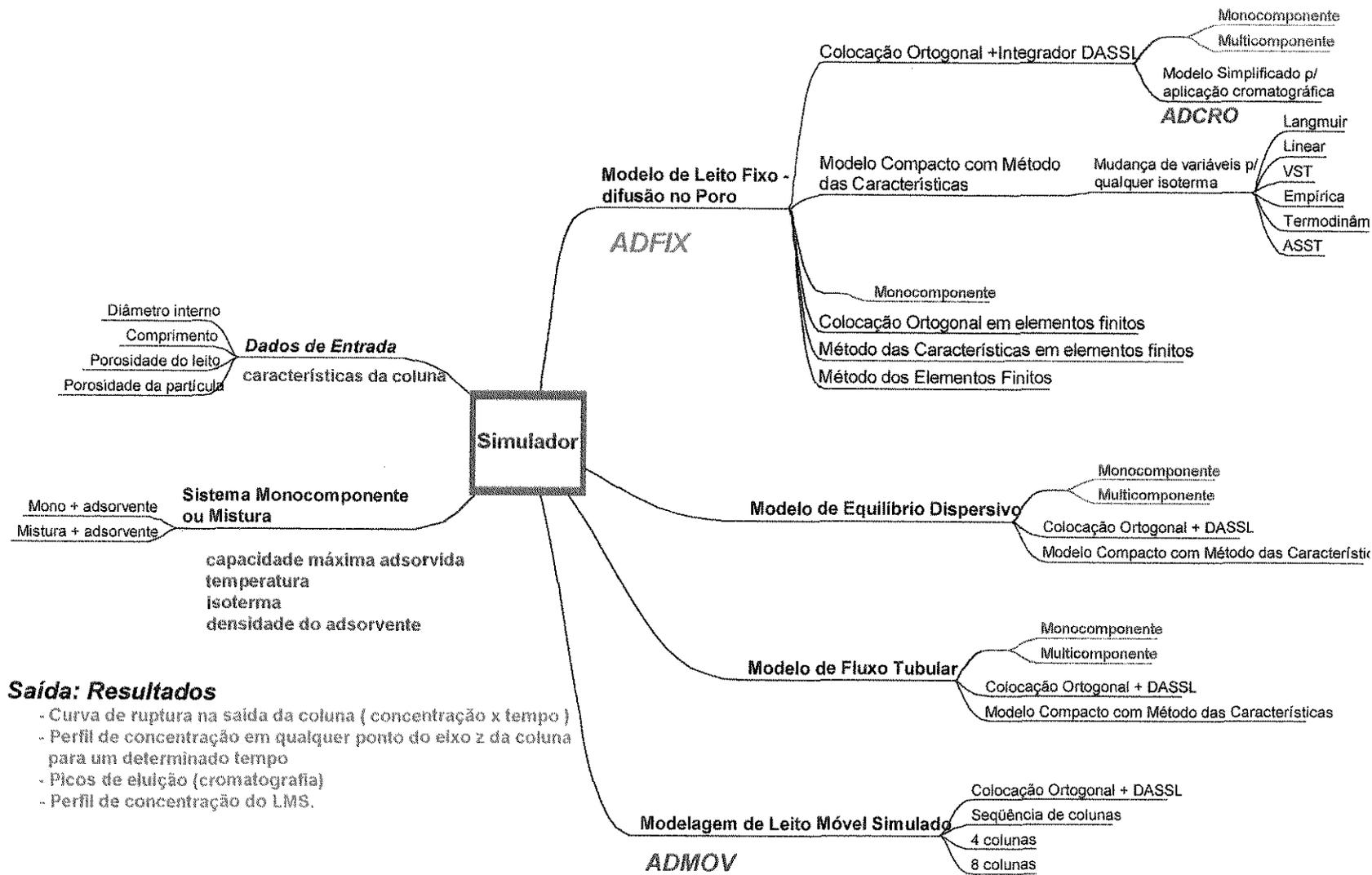
SANTACESARIA, ELIO *et al.* Separation of xylenes on Y zeolites. 2. Breakthrough curves and their Interpretation. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, v. 21, p. 446-451, 1982.

SEGETH, K.; Grid adjustment for parabolic systems based on a posteriori error estimates. *J. Comp. and Appl. Math.*, n.63, p.349-355, 1995.

APÊNDICE B

ESQUEMA GERAL DO SISTEMA

Figura B.1 – Esquema Geral do Simulador: ADFIX, ADCRO e ADMOV



Saída: Resultados

- Curva de ruptura na saída da coluna (concentração x tempo)
- Perfil de concentração em qualquer ponto do eixo z da coluna para um determinado tempo
- Picos de eluição (cromatografia)
- Perfil de concentração do LMS.