



12º Encontro Brasileiro sobre Adsorção
23 a 25 de abril de 2018 | Gramado - RS



Fotografia de Leonid Streliaev

Cinética e Fundamentos de Transferência de Massa em Adsorção

Prof. Dr. Ivanildo José da Silva Junior
DEQ/CT/UFC

• **Formação acadêmica e atividades profissionais**

- Engenheiro Químico, 2001 – UFRN
- MSc., 2003 – UNICAMP
- Dr., 2006 – UNICAMP
- Professor desde 2008 (DEQ/UFC)
- Professor Associado I desde 2017
- Bolsista PQ CNPq Nível 2
- Coordenador do Programa de Doutorado em Biotecnologia – Rede Nordeste de Biotecnologia (RENORBIO)

GRUPO DE PESQUISA

- **Grupo de Pesquisa:** Grupo de Pesquisas em Separações por Adsorção – **GPSA**
- **Coordenador do *Laboratório de Processos de Separação e Cromatografia* – LAPS&C**



Bruna Cavalcante (D)



Paula Sousa (D)



Larissa Silva (D)



Bruno Souza (D)



Tiago Estrázulas (D)



Darlysson Lima (M)



Natália Aragão (M)



Érika Maria (IC)



Isabelle Silva (IC)



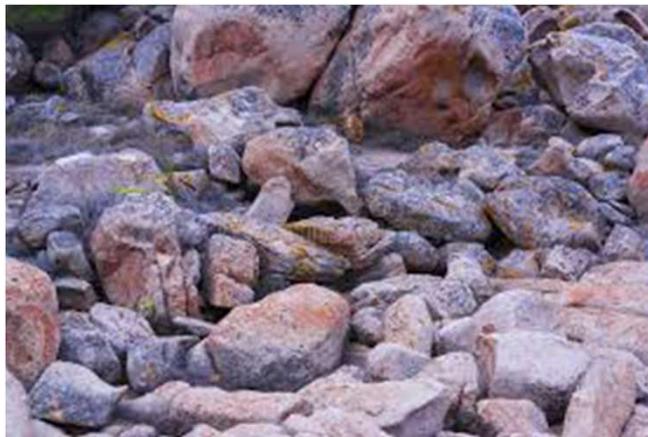
Jéssica Cunha (IC)

• Adsorção e Cromatografia em Fase Líquida

- Adsorção de proteínas em matrizes inorgânicas mesoporosas
- Cromatografia de afinidade e de troca iônica para purificação de anticorpos (modo descontínuo e modo semi-contínuo)
- Purificação de enzimas e proteínas por cromatografia de modo misto
- Purificação de compostos bioativos por cromatografia de troca iônica
- Extração e partição de compostos bioativos por sistemas aquosos bifásicos e purificação por cromatografia preparativa

- **Introdução**
- **Força motriz da difusão**
- **Transferência de massa em processos de adsorção**
 - Cinética de adsorção em tanques agitados
 - Cinética de adsorção em leitos fixos
- **Métodos experimentais**
- **Considerações finais**

INTRODUÇÃO



**Adsorventes ou
fases estacionárias**



**Processos em
uma única coluna**



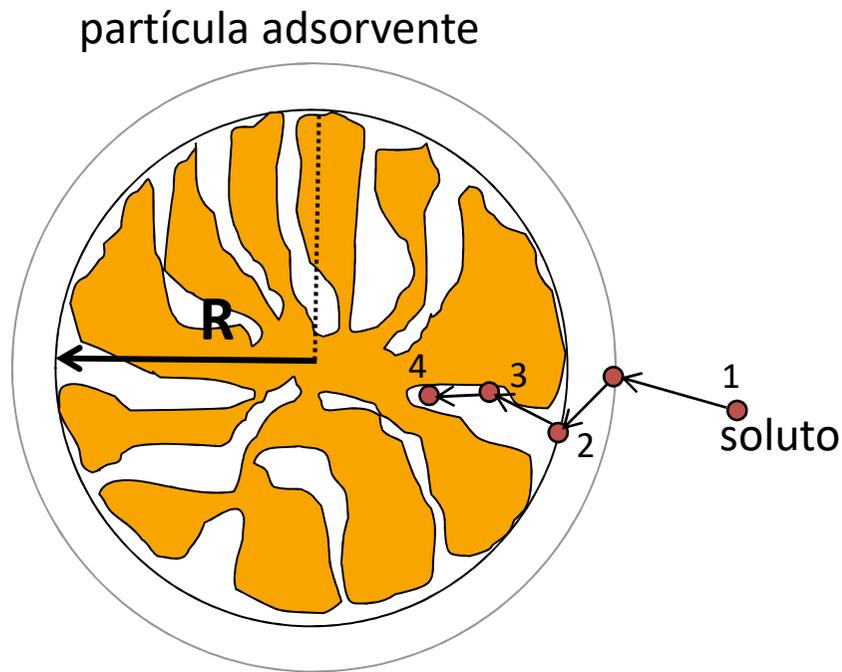
**Processos em
multicolunas**

INTRODUÇÃO

- O primeiro passo no projeto e ampliação de escala de processos adsorptivos é o conhecimento do tipo de processo
- O conhecimento dos parâmetros da isoterma de adsorção é fundamental em qualquer processo adsorptivo e a principal informação
- Os parâmetros cinéticos e de transferência de massa também são importantes neste processo e auxiliam na compreensão dos fenômenos e na modelagem, simulação e previsão dos perfis
- A estimativa adequada e o uso de modelos fenomenológicos são de fundamental importância para tal finalidade

INTRODUÇÃO

A cinética de adsorção envolve diversas resistências a transferência de massa:



1. Convecção e difusão
2. Transferência de massa no filme
3. Difusão no interior dos poros
4. Adsorção

Fenômenos de transferência de massa durante a adsorção de um soluto em uma partícula esférica porosa

- Introdução
- **Força motriz da difusão**
- Transferência de massa em processos de adsorção
 - Cinética de adsorção em tanques agitados
 - Cinética de adsorção em leitos fixos
- Métodos experimentais
- Considerações finais

FORÇA MOTRIZ DA DIFUSÃO

Fluxo difusivo – uma manifestação macroscópica da tendência de um sistema ir em direção ao equilíbrio causado por um **gradiente do potencial químico**



FORÇA MOTRIZ DA DIFUSÃO

Fluxo difusivo – uma manifestação macroscópica da tendência de um sistema ir em direção ao equilíbrio causado por um **gradiente do potencial químico**

$$\left(\begin{array}{c} \text{movimento da} \\ \text{espécie química} \end{array} \right) = \left(\frac{1}{\text{resistência ao transporte}} \right) \times (\text{força motriz})$$

Resistência ao transporte

- Interação soluto/meio (**contribuição difusiva**)
- Interação soluto/meio + ação externa (**contribuição convectiva**)

FORÇA MOTRIZ DA DIFUSÃO

Considerando fase líquida ideal e soluto diluído na fase líquida, o potencial químico da espécie A está associado à fração molar de A na forma:

$$\mu_A = \mu_A^* + \kappa_B T \ln x_A$$

$$d\mu_A = \kappa_B T d \ln x_A$$

A força motriz ao transporte do soluto A pode ser dado por:

$$\vec{F} = -\vec{\nabla} \mu_A = - \left[\left(\frac{\partial \mu}{\partial x} \right) \vec{i} + \left(\frac{\partial \mu}{\partial y} \right) \vec{j} + \left(\frac{\partial \mu}{\partial z} \right) \vec{k} \right]$$

$$\vec{F} = - \left[\left(\frac{\kappa_B T}{x_A} \right) \vec{\nabla} x_A \right]$$

FORÇA MOTRIZ DA DIFUSÃO

O movimento da espécie A é dado pelo arraste causado devido os choques das moléculas do meio líquido, em que:

$$\vec{F} = 6\pi\mu_B r_A \vec{v}_A$$

Igualando as equações anteriores, teremos:

$$-\left[\left(\frac{\kappa_B T}{x_A}\right) \vec{\nabla} x_A\right] = 6\pi\mu_B r_A \vec{v}_A$$

$$-\left(\frac{\kappa_B T}{6\pi\mu_B r_A}\right) \vec{\nabla} x_A = x_A \vec{v}_A$$

$$-\left(\frac{\kappa_B T}{6\pi\mu_B r_A}\right) \vec{\nabla} C_A = C_A \vec{v}_A$$

$$\vec{J}_A = -\left(\frac{\kappa_B T}{6\pi\mu_B r_A}\right) \vec{\nabla} C_A$$

$$\vec{J}_A = -D_{AB} \vec{\nabla} C_A$$

Primeira Lei de Fick

FORÇA MOTRIZ DA DIFUSÃO

O movimento da espécie (fluxo) é uma consequência que é gerada devido ao gradiente de concentração (força motriz) que é de fato a causa deste movimento

$$\vec{J}_A = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz}$$

Difusão é a mobilidade de uma dada espécie em um determinado meio e é causado pelo movimento molecular randômico e que conduz a uma completa mistura

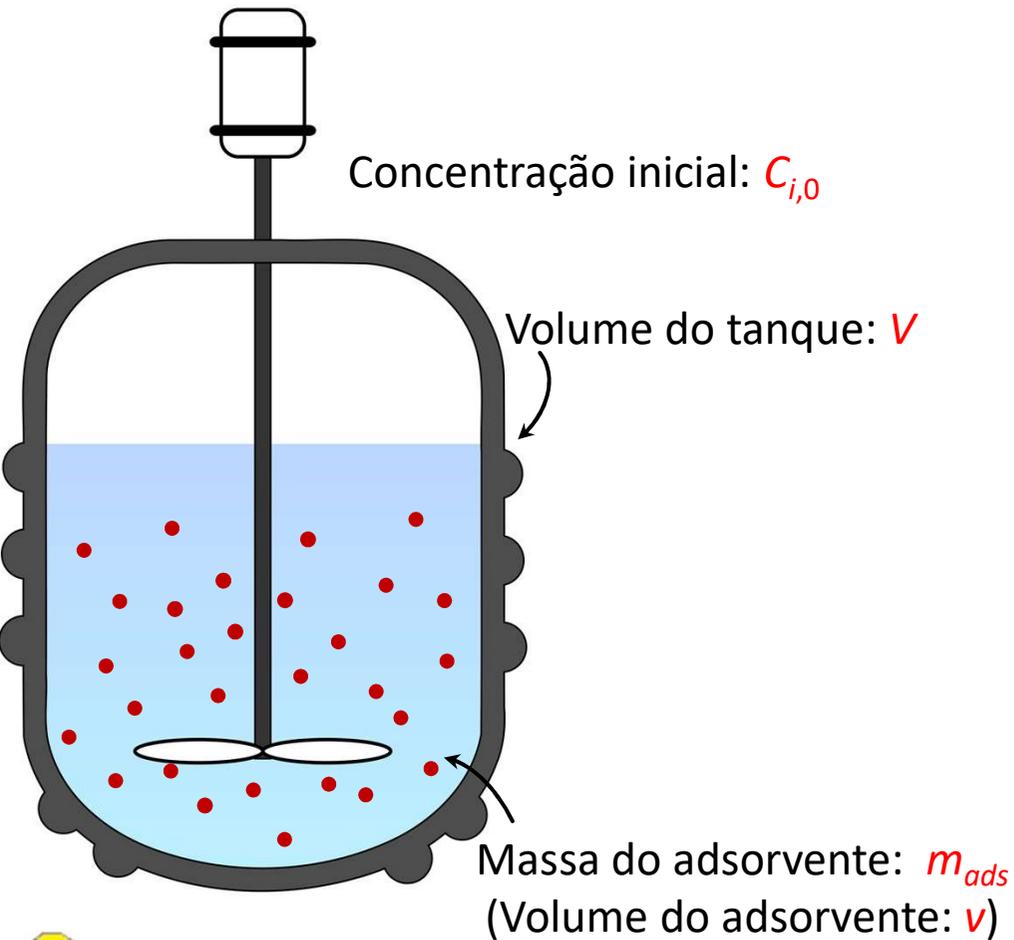
- Introdução
- Força motriz da difusão
- **Transferência de massa em processos de adsorção**
 - Cinética de adsorção em tanques agitados
 - Cinética de adsorção em leitos fixos
- Métodos experimentais
- Considerações finais

CINÉTICA DE ADSORÇÃO EM TANQUES AGITADOS

- A mudança de concentração do adsorbato na fase líquida (ou na superfície do adsorvente) pode ser descrita (ou predita) por um conjunto de equações diferenciais
- Modelos matemáticos apropriados baseiam-se no balanço de massa
 - Modelo simplificado
 - Modelo geral (ou rigoroso)

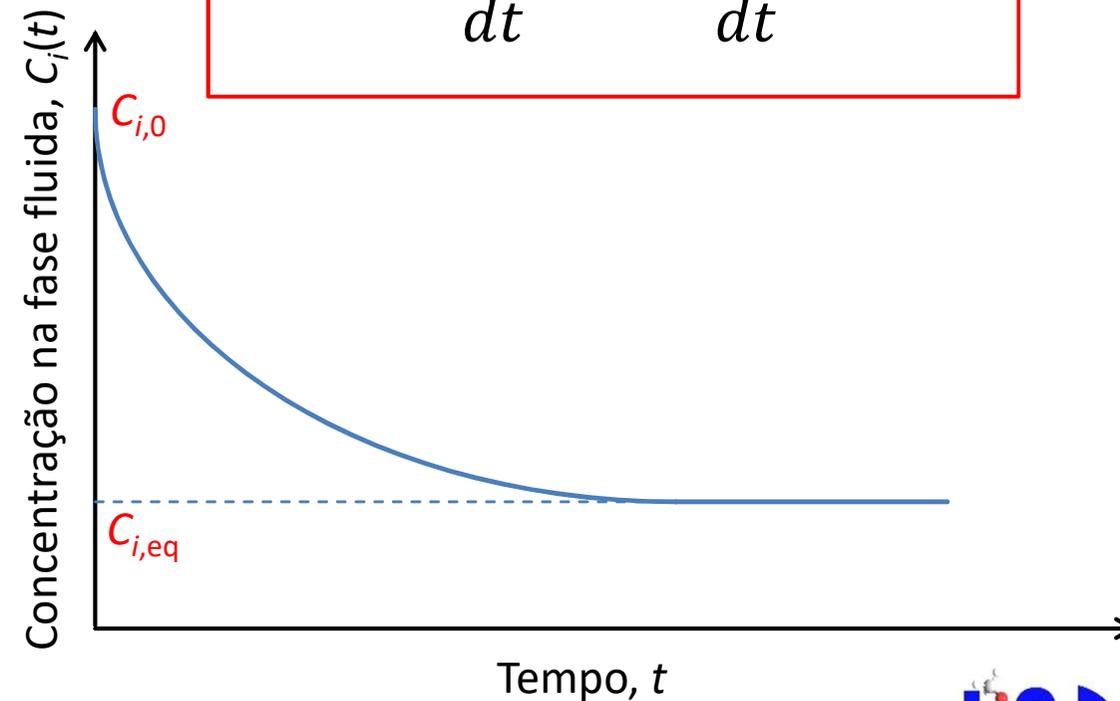
TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO

CINÉTICA DE ADSORÇÃO EM TANQUES AGITADOS



Balço de massa no tanque:

$$V \frac{dC}{dt} = -v \frac{dq}{dt}$$

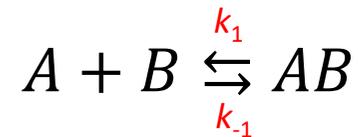


TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO

CINÉTICA DE ADSORÇÃO EM TANQUES AGITADOS – Modelo Simplificado

As moléculas do adsorbato são consideradas maiores que o diâmetro médio de poros do adsorvente

A adsorção ocorre na superfície da partícula adsorvente, de maneira homogênea e monovalente, de acordo com a reação:



A taxa de adsorção é dada por:

$$\frac{dq}{dt} = k_1 C (q_{max} - q) - k_{-1} q$$

TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO

CINÉTICA DE ADSORÇÃO EM TANQUES AGITADOS – Modelo Simplificado

No equilíbrio, temos a seguinte situação: $\frac{dq}{dt} = 0$

Definindo a relação entre as constantes cinéticas: $\frac{k_{-1}}{k_1} = k_d$

$$0 = k_1 C (q_{max} - q) - k_1 k_d q$$

$$q = \frac{q_{max} C}{C + k_d}$$

Equação de Langmuir

TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO

CINÉTICA DE ADSORÇÃO EM TANQUES AGITADOS – Modelo Simplificado

A solução analítica da equação da taxa de adsorção, tomando por base o balanço de massa no tanque agitado, resulta em:

$$C = C_0 - \frac{v}{V} \left[\frac{(b + a) \left(1 - \exp \left\{ -\frac{2av}{V} k_1 t \right\} \right)}{\left(\frac{b + a}{b - a} \right) - \exp \left\{ -\frac{2av}{V} k_1 t \right\}} \right]$$

$$a^2 = b^2 - q_{max} \left(\frac{C_0 V}{v} \right)$$

$$b = \frac{1}{2} \left(\frac{C_0 V}{v} + q_{max} + \frac{k_d V}{v} \right)$$

TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO

CINÉTICA DE ADSORÇÃO EM TANQUES AGITADOS – **Modelo Completo**

O adsorvente é um material poroso e esférico de tamanho e densidade uniformes

A transferência de massa até a superfície do adsorvente é governada pela teoria do filme caracterizado pelo coeficiente de transferência de massa e a difusão superficial é negligenciada

A reação na superfície entre o adsorbato e o sítio ativo do adsorvente é descrito por uma reação reversível de segunda ordem

O equilíbrio de adsorção é representado pelo modelo de Langmuir

TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO

CINÉTICA DE ADSORÇÃO EM TANQUES AGITADOS – Modelo Completo

Balanço na fase fluida:

$$\frac{\partial C_b}{\partial t} = -\frac{3k_f v}{V r_p} (C_b - C)|_{r=r_p}$$

C.I.: $t = 0, C_b = C_{b,0}$

Balanço na fase sólida:

$$\varepsilon_p \frac{\partial C}{\partial t} = \varepsilon_p D_p \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + 2 \frac{\partial C}{r \partial r} \right) - (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial q}{\partial t}$$

C.I.: $t = 0, C = 0$

C.C.1: $r = 0, \frac{\partial C}{\partial r} = 0$

C.C.2: $r = r_p, \varepsilon_p D_p \frac{\partial C}{\partial r} = k_f (C_b - C)$

TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO

CINÉTICA DE ADSORÇÃO EM TANQUES AGITADOS – Modelo Completo

Balanço na fase fluida:

$$\frac{\partial C_b}{\partial t} = -\frac{3k_f v}{V r_p} (C_b - C)|_{r=r_p}$$

C.I.: $t = 0, C_b = C_{b,0}$

Acúmulo na fase líquida

Balanço na fase sólida:

$$\varepsilon_p \frac{\partial C}{\partial t} = \varepsilon_p D_p \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + 2 \frac{\partial C}{r \partial r} \right) - (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial q}{\partial t}$$

C.I.: $t = 0, C = 0$

C.C.1: $r = 0, \frac{\partial C}{\partial r} = 0$

C.C.2: $r = r_p, \varepsilon_p D_p \frac{\partial C}{\partial r} = k_f (C_b - C)$

TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO

CINÉTICA DE ADSORÇÃO EM TANQUES AGITADOS – Modelo Completo

Balanço na fase fluida:

$$\frac{\partial C_b}{\partial t} = - \frac{3k_f v}{V r_p} (C_b - C) |_{r=r_p}$$

C.I.: $t = 0, C_b = C_{b,0}$

Acúmulo na fase líquida

Transferência de massa externa
através do filme externo as partículas

Balanço na fase sólida:

$$\varepsilon_p \frac{\partial C}{\partial t} = \varepsilon_p D_p \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + 2 \frac{\partial C}{r \partial r} \right) - (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial q}{\partial t}$$

C.I.: $t = 0, C = 0$

C.C.1: $r = 0, \frac{\partial C}{\partial r} = 0$

C.C.2: $r = r_p, \varepsilon_p D_p \frac{\partial C}{\partial r} = k_f (C_b - C)$

TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO

CINÉTICA DE ADSORÇÃO EM TANQUES AGITADOS – Modelo Completo

Balanço na fase fluida:

$$\frac{\partial C_b}{\partial t} = -\frac{3k_f v}{V r_p} (C_b - C)|_{r=r_p}$$

C.I.: $t = 0, C_b = C_{b,0}$

Acúmulo na fase líquida no interior das partículas

Balanço na fase sólida:

$$\varepsilon_p \frac{\partial C}{\partial t} = \varepsilon_p D_p \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + 2 \frac{\partial C}{r \partial r} \right) - (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial q}{\partial t}$$

C.I.: $t = 0, C = 0$

C.C.1: $r = 0, \frac{\partial C}{\partial r} = 0$

C.C.2: $r = r_p, \varepsilon_p D_p \frac{\partial C}{\partial r} = k_f (C_b - C)$

TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO

CINÉTICA DE ADSORÇÃO EM TANQUES AGITADOS – Modelo Completo

Balanço na fase fluida:

$$\frac{\partial C_b}{\partial t} = -\frac{3k_f v}{V r_p} (C_b - C)|_{r=r_p}$$

C.I.: $t = 0, C_b = C_{b,0}$

Acúmulo na fase líquida no interior das partículas

Acúmulo na fase sólida

Balanço na fase sólida:

$$\varepsilon_p \frac{\partial C}{\partial t} = \varepsilon_p D_p \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + 2 \frac{\partial C}{r \partial r} \right) - (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial q}{\partial t}$$

C.I.: $t = 0, C = 0$

C.C.1: $r = 0, \frac{\partial C}{\partial r} = 0$

C.C.2: $r = r_p, \varepsilon_p D_p \frac{\partial C}{\partial r} = k_f (C_b - C)$

TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO

CINÉTICA DE ADSORÇÃO EM TANQUES AGITADOS – Modelo Completo

Balanço na fase fluida:

$$\frac{\partial C_b}{\partial t} = -\frac{3k_f v}{V r_p} (C_b - C)|_{r=r_p}$$

C.I.: $t = 0, C_b = C_{b,0}$

Acúmulo na fase líquida no interior das partículas

Acúmulo na fase sólida

Difusão no interior das partículas

Balanço na fase sólida:

$$\varepsilon_p \frac{\partial C}{\partial t} = \varepsilon_p D_p \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + 2 \frac{\partial C}{r \partial r} \right) - (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial q}{\partial t}$$

C.I.: $t = 0, C = 0$

C.C.1: $r = 0, \frac{\partial C}{\partial r} = 0$

C.C.2: $r = r_p, \varepsilon_p D_p \frac{\partial C}{\partial r} = k_f (C_b - C)$

TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO

Correlação de Geankoplis para estimativa do k_f em tanques agitados:

$$k_f = \frac{2D_{AB}}{d} + 0,31 \left(\frac{\mu}{\rho D_{AB}} \right)^{-\frac{2}{3}} \left(\frac{\Delta\rho\mu g}{\rho^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{Geankoplis (1983)}$$

Correlações para estimativa do D_{AB} :

Macromoléculas e soluções coloidais:

$$D_{AB} = \frac{\kappa_B T}{6\pi\mu_B r_A}$$

Eq. de Stokes-Einstein

$$D_{AB} = 9,4 \times 10^{-1} \frac{T}{\mu_B (M_A)^{\frac{1}{3}}}$$

Eq. de Polson

Moléculas pequenas:

$$D_{AB} = 7,4 \times 10^{-8} \frac{T(\phi M_B)^{\frac{1}{2}}}{\mu_B (v_{b,A})^{0,6}}$$

Eq. de Wilke-Chang

TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO

Estudo de caso 1: adsorção de amoxicilina em esferas de quitosana



Biochemical Engineering Journal 27 (2005) 132–137

Biochemical
Engineering
Journal
www.elsevier.com/locate/bej

Adsorption of amoxicillin on chitosan beads: Kinetics, equilibrium and validation of finite bath models

W.S. Adriano^a, V. Veredas^b, C.C. Santana^b, L.R.B. Gonçalves^{a,*}

^a Department of Chemical Engineering, Federal University of Ceará, Fortaleza, Ceará, Brazil

^b School of Chemical Engineering, State University of Campinas, Campinas, São Paulo, Brazil

Received 30 November 2004; received in revised form 16 June 2005; accepted 2 August 2005

Abstract

The kinetics and equilibrium of amoxicillin adsorption on chitosan beads have been determined in batch studies. The fit to experimental equilibrium data indicates that the isotherm for this system can be considered of Langmuir type. Two mathematical models proposed in the literature were used to describe the adsorption kinetic. The validation of the models allowed optimizing mass transfer parameters, that describe the phenomena of internal diffusion and external convection on chitosan beads, as well as determining the kinetic rate constant.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Adsorption; Amoxicillin; Antibiotic; Bioseparation; Chitosan; Modelling

TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO

Estudo de caso 1: adsorção de amoxicilina em esferas de quitosana

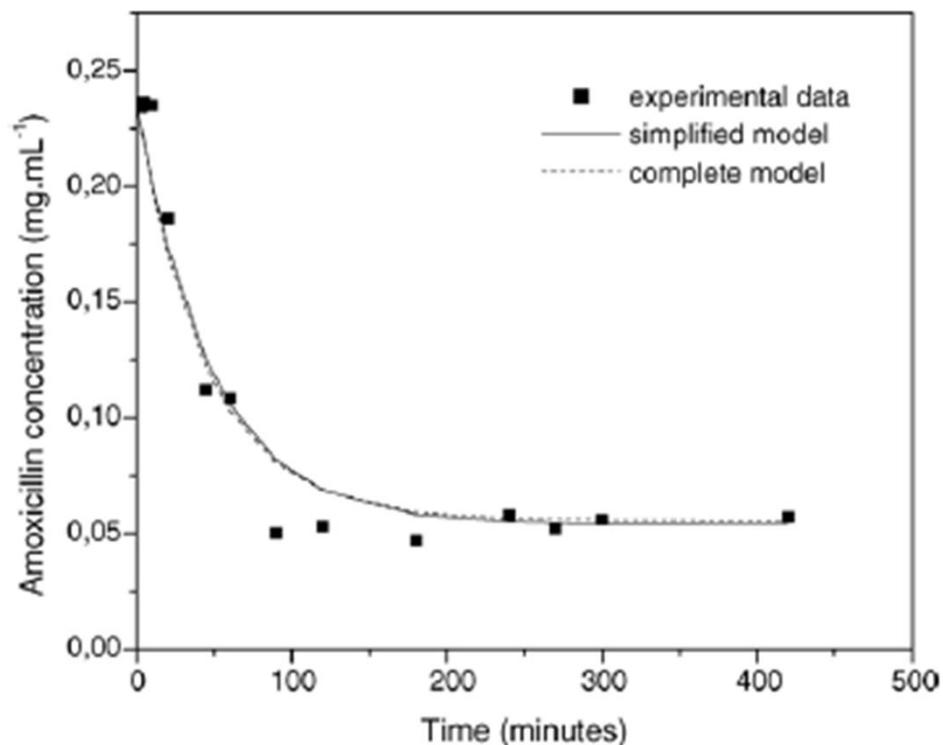


Fig. 5. Experimental and calculated kinetic curves to $C_0 = 0.236 \text{ mg mL}^{-1}$ (amoxicillin–chitosan beads in phosphate buffer 0.1 M pH 6.5).

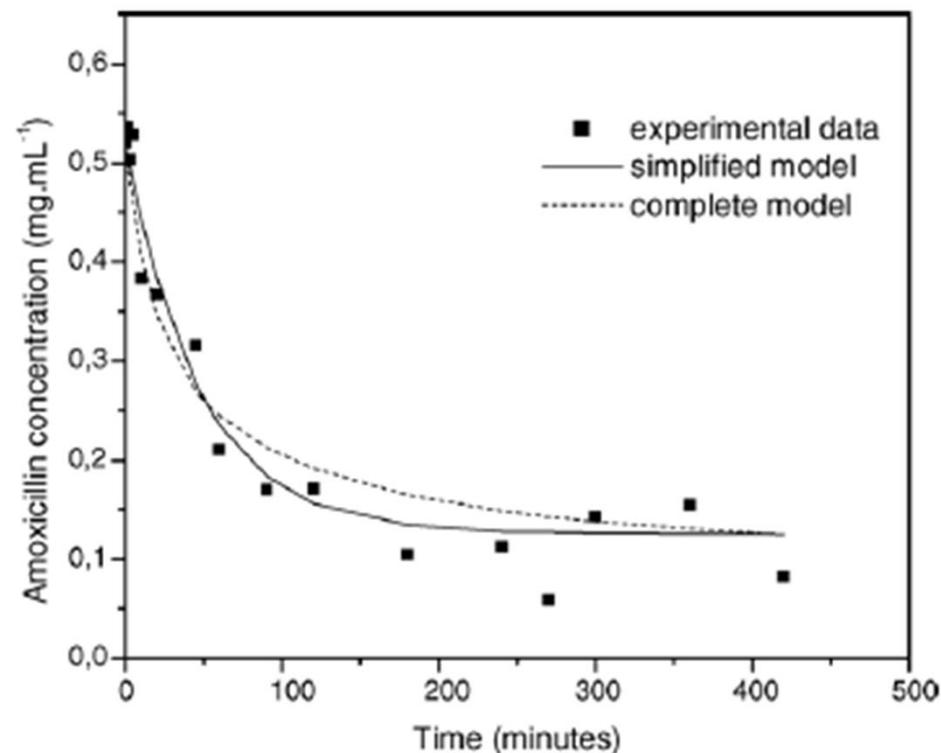


Fig. 6. Experimental and calculated kinetic curves to $C_0 = 0.521 \text{ mg mL}^{-1}$ (amoxicillin–chitosan beads in phosphate buffer 0.1 M pH 6.5).

TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO

Estudo de caso 1: adsorção de amoxicilina em esferas de quitosana

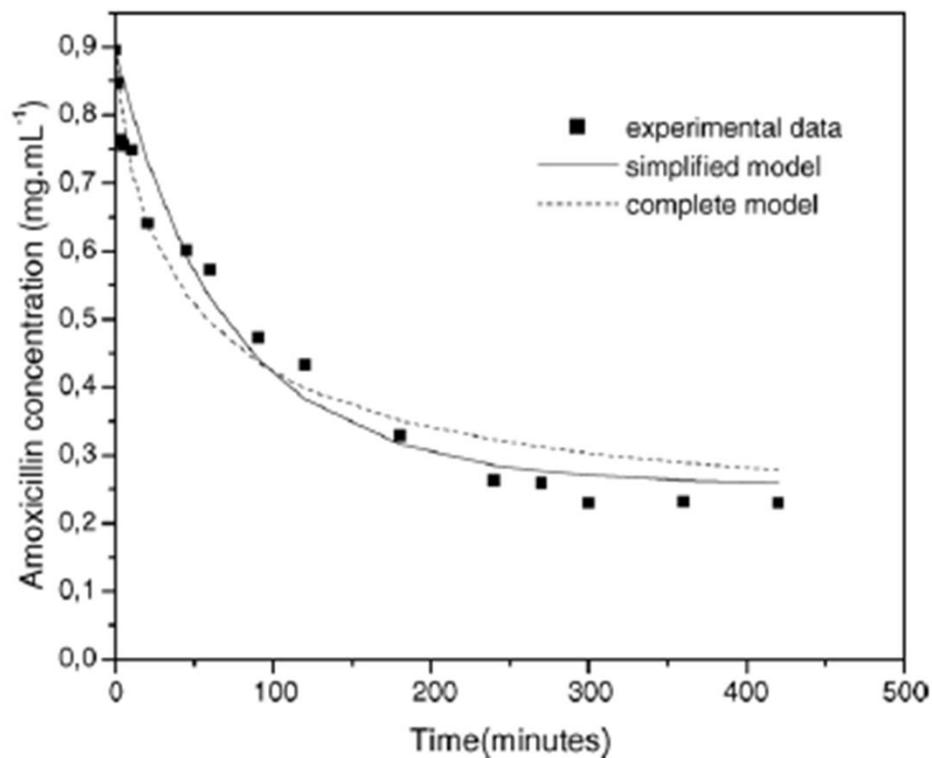


Fig. 7. Experimental and calculated kinetic curves to $C_0 = 0.895 \text{ mg mL}^{-1}$ (amoxicillin-chitosan beads in phosphate buffer 0.1 M pH 6.5).

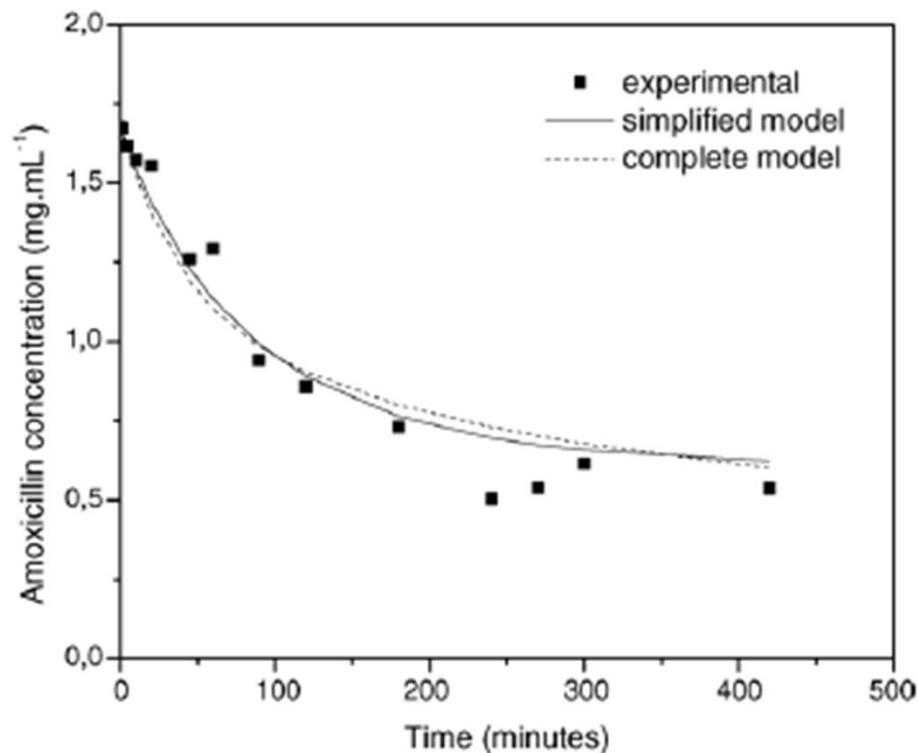


Fig. 8. Experimental and calculated kinetic curves to $C_0 = 1.675 \text{ mg mL}^{-1}$ (amoxicillin-chitosan beads in phosphate buffer 0.1 M pH 6.5).

TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO

Estudo de caso 1: adsorção de amoxicilina em esferas de quitosana

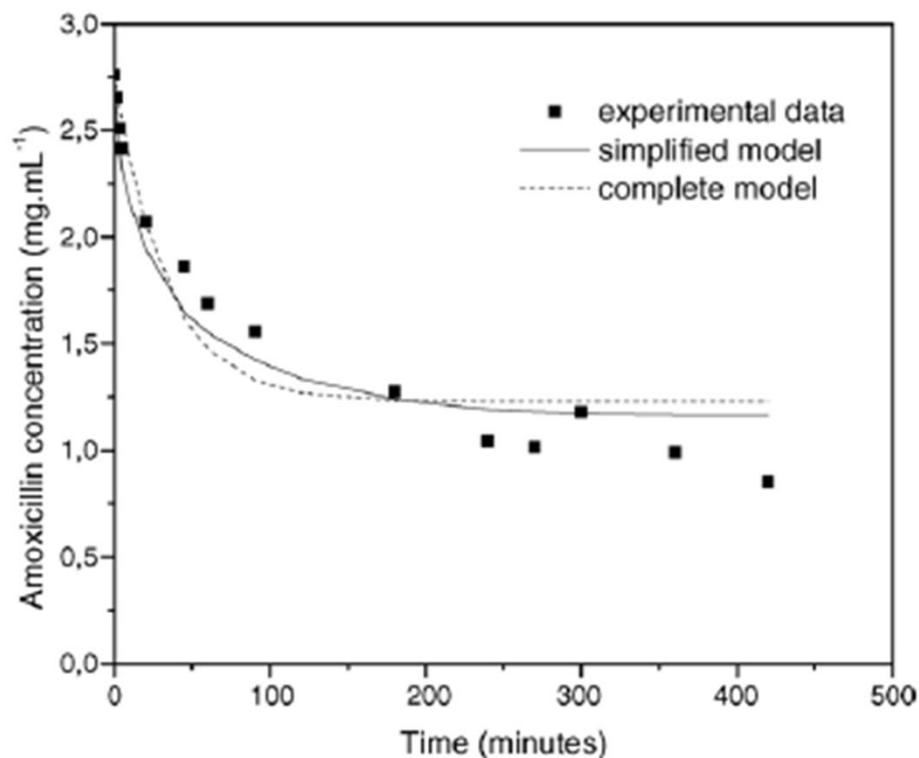


Fig. 9. Experimental and calculated kinetic curves to $C_0 = 2.761 \text{ mg mL}^{-1}$ (amoxicillin–chitosan beads in phosphate buffer 0.1 M pH 6.5).

Table 2

Parameters data obtained from the simplified modeling (amoxicillin–chitosan beads in phosphate buffer 0.1 M pH 6.5) – Model 1

C_0 (mg mL ⁻¹)	K_1 (mL mg ⁻¹ min)	K_2 (min ⁻¹)	K_d (mg mL ⁻¹)
0.236	0.0080	0.0048	0.6000
0.521	0.0084	0.0050	0.5950
0.895	0.0051	0.0030	0.5880
1.675	0.0040	0.0024	0.6000
2.761	0.0079	0.0047	0.5949

Table 3

Molecular diffusivity (D_m), effective diffusion coefficient (D_{ef}) and external mass transfer coefficient (K_f) – Model 2

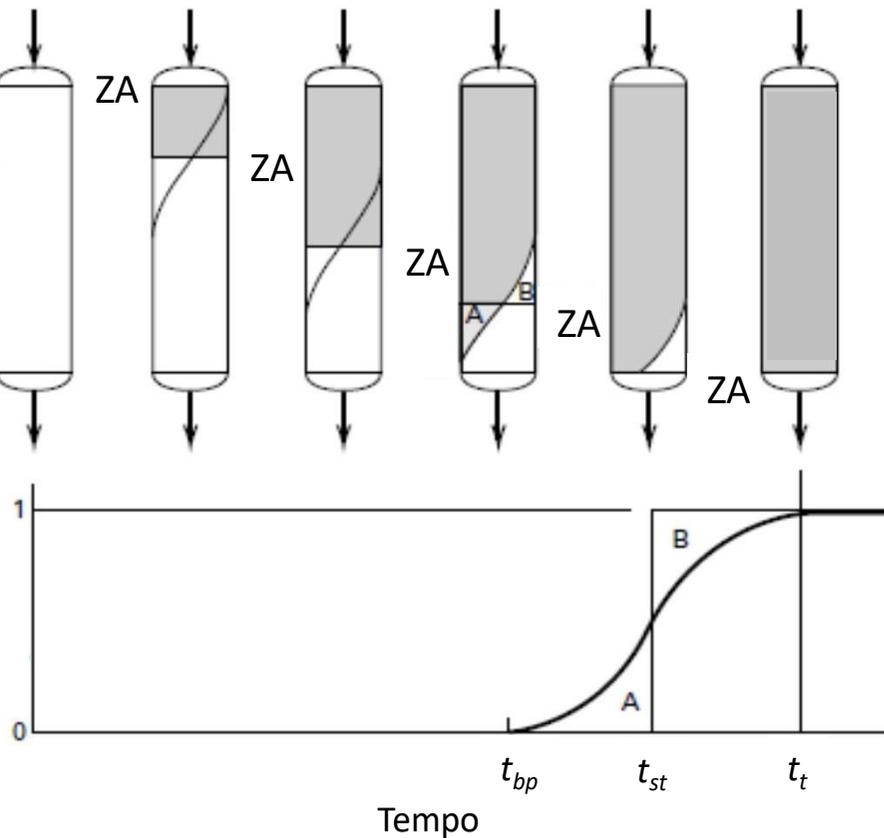
Parameter	Value
D_m (m ² s ⁻¹) ($\times 10^8$)	6.70
D_{ef} (m ² s ⁻¹) ($\times 10^{12}$)	1.08
K_f (m s ⁻¹) ($\times 10^7$)	1.55

CINÉTICA DE ADSORÇÃO EM LEITOS FIXOS

- **Fenômenos que governam a separação em um leito fixo**
 - Equilíbrio de adsorção
 - Isotermas de adsorção
 - Mecanismos de retenção
 - Hidrodinâmica
 - Dinâmica do escoamento e propriedades estruturais da fase sólida
 - A transferência de massa
 - Transporte convectivo e difusivo no leito empacotado
 - Transferência de massa no filme externo
 - Difusão nos poros
 - Cinética de adsorção e dessorção

TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO

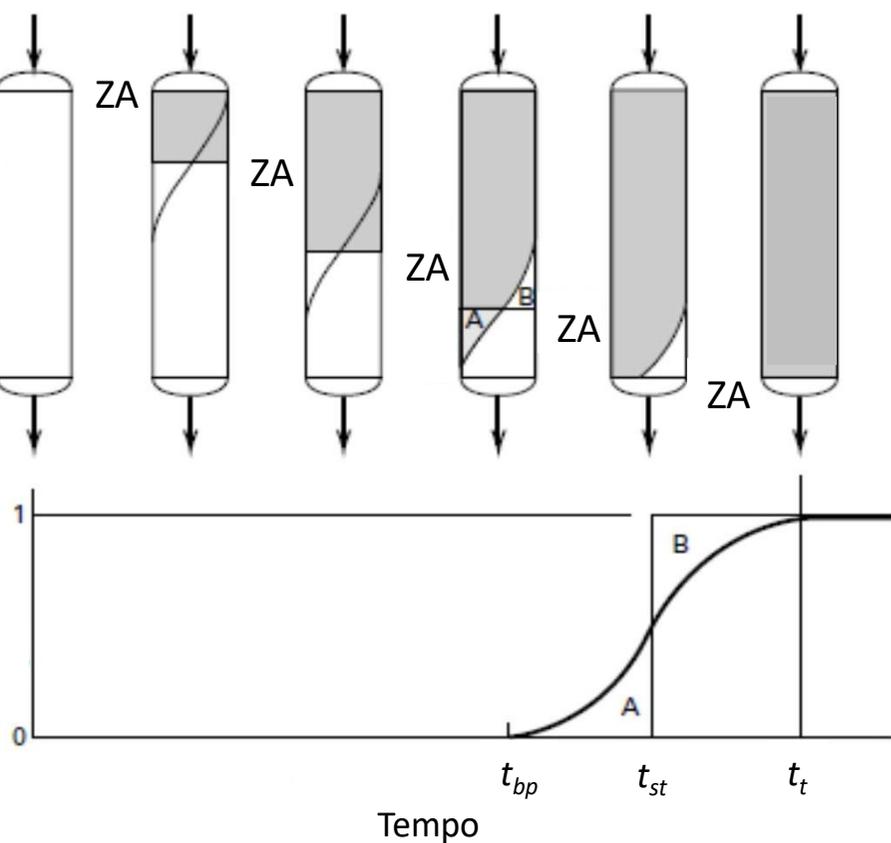
CINÉTICA DE ADSORÇÃO EM LEITOS FIXOS



Dinâmica do processo de adsorção em um leito fixo – *breakthrough curve*

TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO

CINÉTICA DE ADSORÇÃO EM LEITOS FIXOS

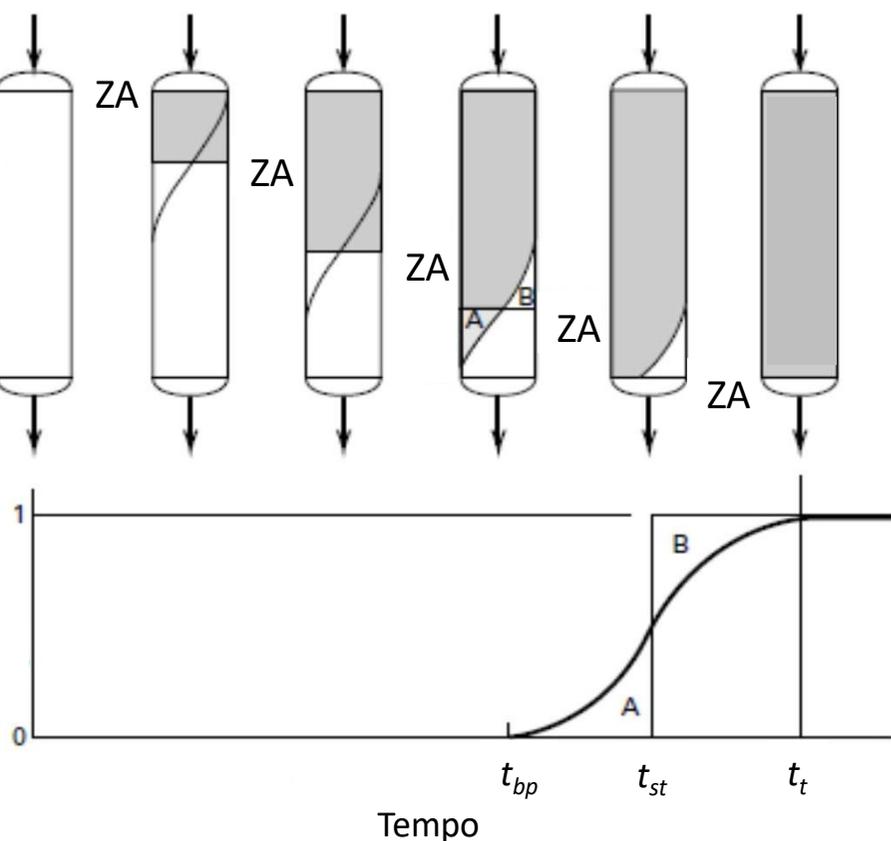


Dinâmica do processo de adsorção em um
leito fixo – *breakthrough curve*

Fase fluida alimentada no topo da coluna
isenta do adsorbato

TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO

CINÉTICA DE ADSORÇÃO EM LEITOS FIXOS



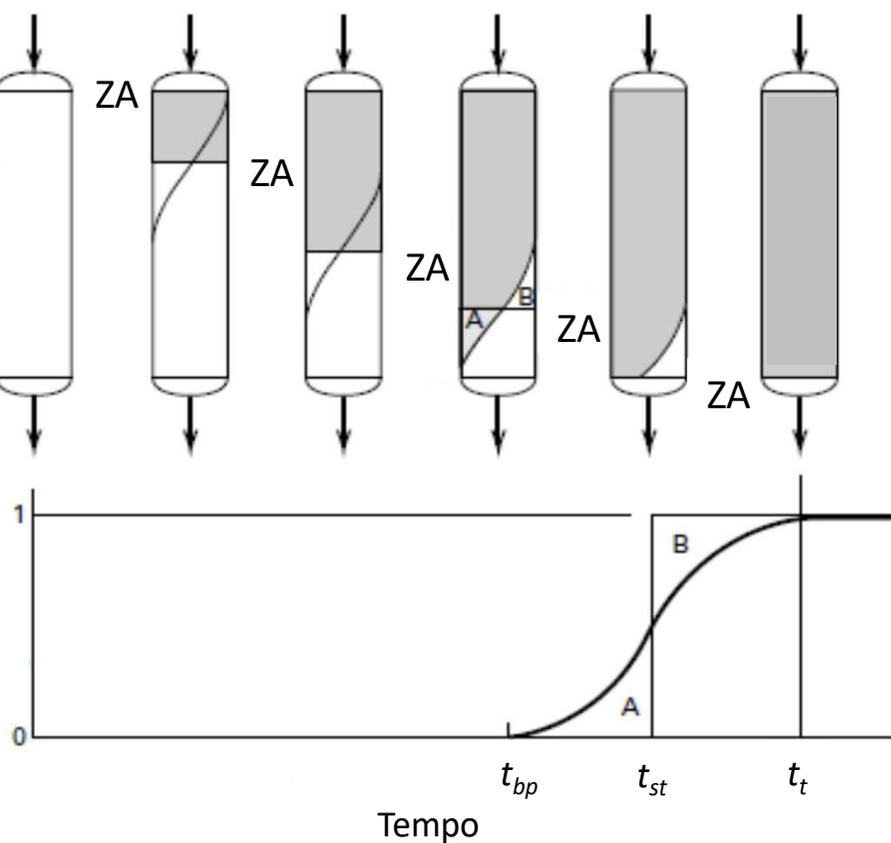
Dinâmica do processo de adsorção em um leito fixo – *breakthrough curve*

Fase fluida alimentada no topo da coluna isenta do adsorbato

Na alimentação, o adsorvente no topo da coluna interage rapidamente com o adsorbato

TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO

CINÉTICA DE ADSORÇÃO EM LEITOS FIXOS



Dinâmica do processo de adsorção em um leito fixo – *breakthrough curve*

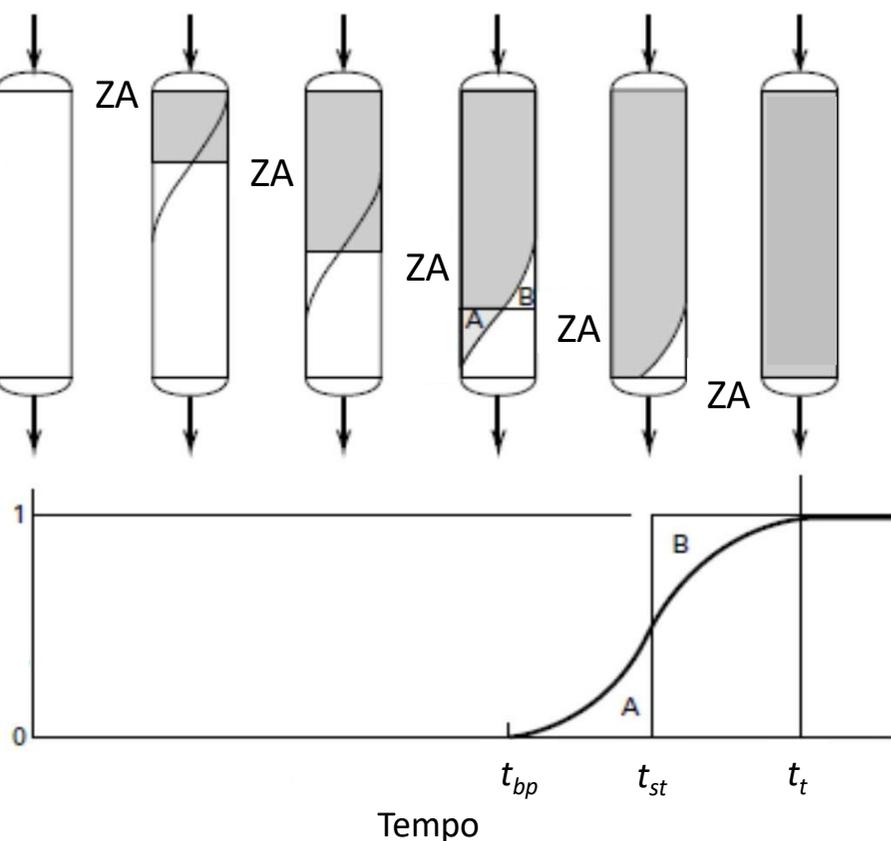
Fase fluida alimentada no topo da coluna isenta do adsorbato

Na alimentação, o adsorvente no topo da coluna interage rapidamente com o adsorbato

O adsorbato começa a ser retido na coluna

TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO

CINÉTICA DE ADSORÇÃO EM LEITOS FIXOS



Dinâmica do processo de adsorção em um leito fixo – *breakthrough curve*

Fase fluida alimentada no topo da coluna isenta do adsorbato

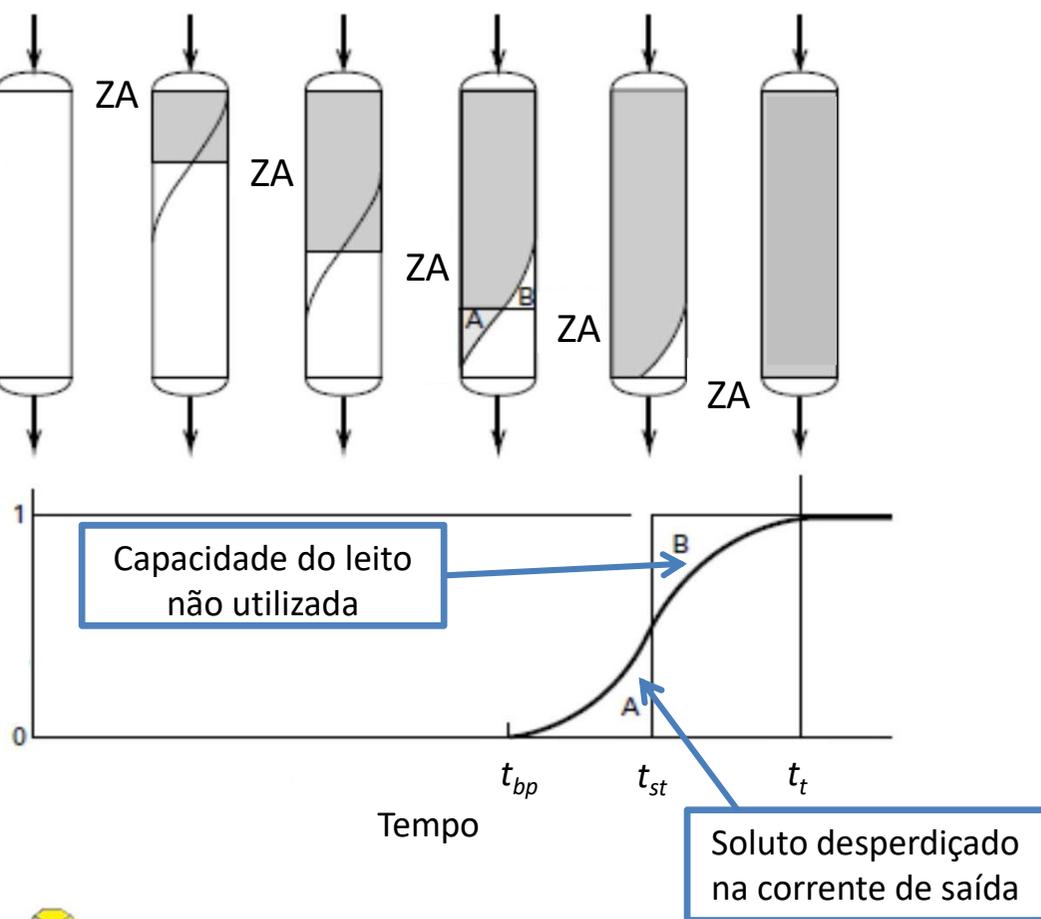
Na alimentação, o adsorvente no topo da coluna interage rapidamente com o adsorbato

O adsorbato começa a ser retido na coluna

A zona de transferência de massa avança na coluna no sentido do escoamento da fase fluida – *onda de adsorção*

TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO

CINÉTICA DE ADSORÇÃO EM LEITOS FIXOS



Dinâmica do processo de adsorção em um leito fixo – *breakthrough curve*

Fase fluida alimentada no topo da coluna isenta do adsorbato

Na alimentação, o adsorvente no topo da coluna interage rapidamente com o adsorbato

O adsorbato começa a ser retido na coluna

A zona de transferência de massa avança na coluna no sentido do escoamento da fase fluida – *onda de adsorção*

Saturação da coluna – ponto de *breakpoint*

CINÉTICA DE ADSORÇÃO EM LEITOS FIXOS

• **Influência da isoterma de adsorção nos perfis de concentração**

- A isoterma de adsorção é o principal parâmetro que governa separações em leito fixo em larga escala
- Uma separação é dita ideal quando depende somente do comportamento termodinâmico.
- No caso não-ideal, efeitos de transferência de massa e fatores fluidodinâmicos são levados em consideração

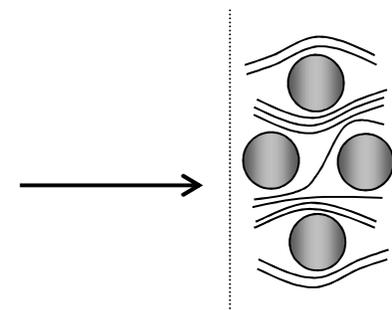
TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO

CINÉTICA DE ADSORÇÃO EM LEITOS FIXOS

• Fluidodinâmica em leito recheado

- Efeitos extra-coluna
- Distribuição do fluido na coluna
- Não idealidade do empacotamento
- Todos efeitos hidrodinâmicos podem ser resumidos no termo de dispersão axial (D_L)

Direção do escoamento da fase fluida



Difusão molecular

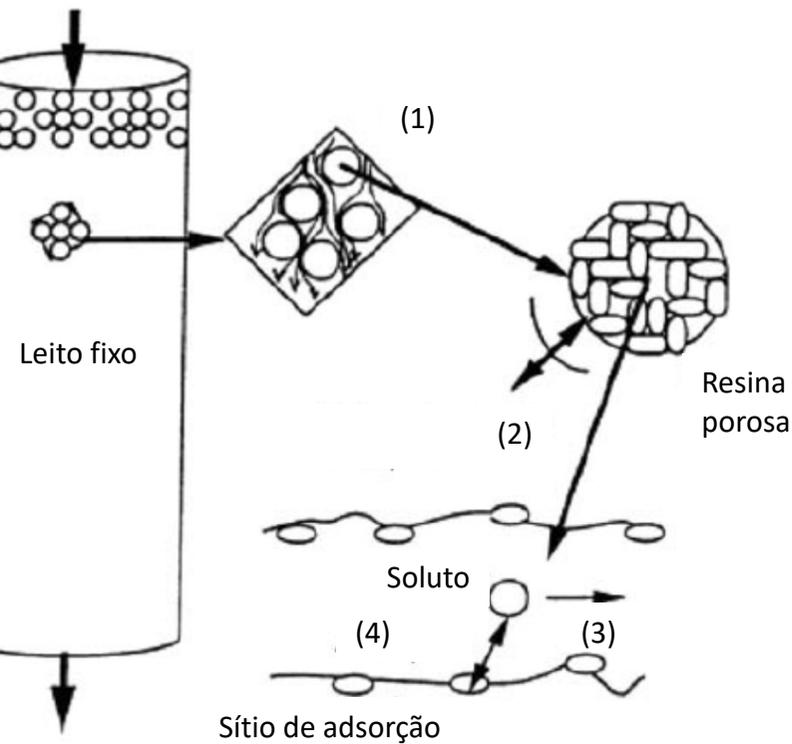
$$D_L = \gamma_1 D_{AB} + \gamma_2 d_p u$$

Difusão turbilhonar

TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO

CINÉTICA DE ADSORÇÃO EM LEITOS FIXOS

Etapas do processo:

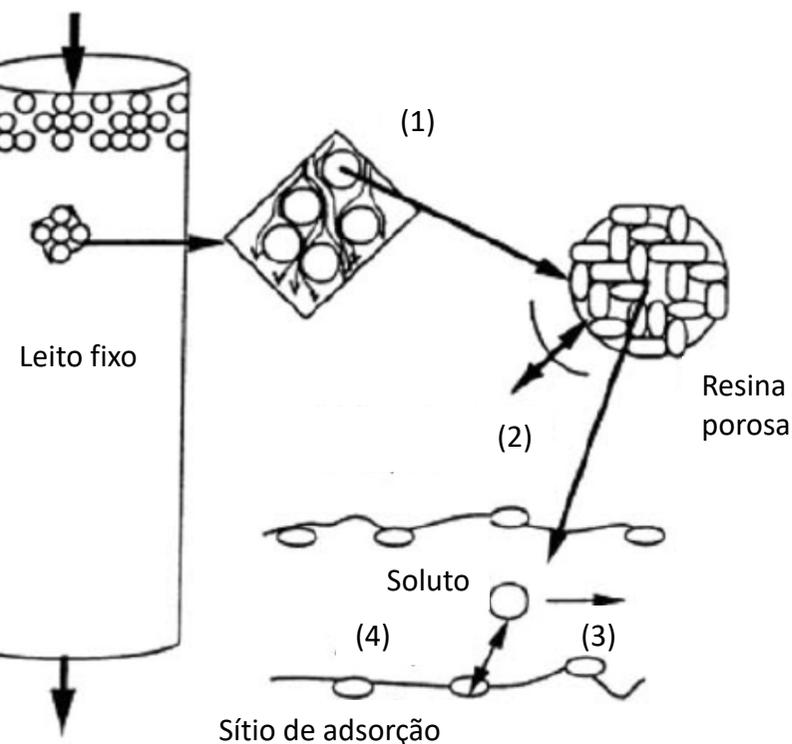


TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO

CINÉTICA DE ADSORÇÃO EM LEITOS FIXOS

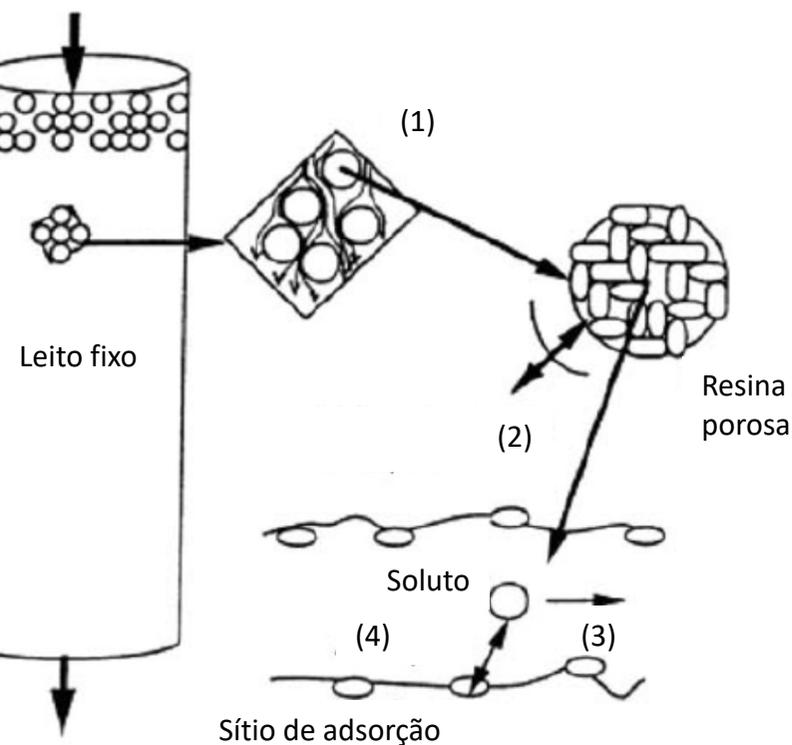
Etapas do processo:

Transporte do soluto por **convecção e dispersão** (1) através dos interstícios das partículas do leito adsortivo



TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO

CINÉTICA DE ADSORÇÃO EM LEITOS FIXOS



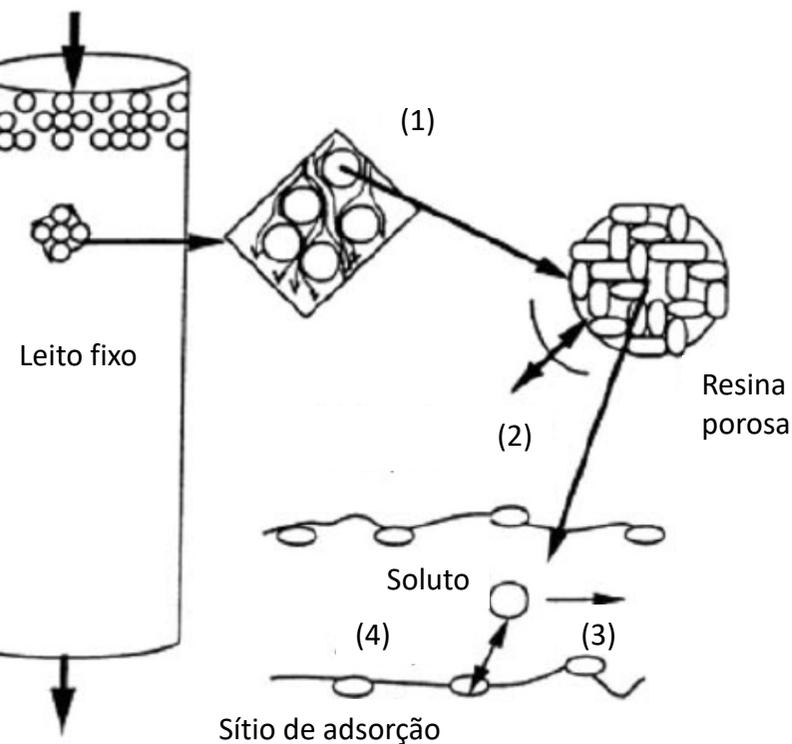
Etapas do processo:

Transporte do soluto por convecção e dispersão (1) através dos interstícios das partículas do leito adsortivo

Transporte externo (interpartícula) do soluto da fase fluida (2) até o limite do filme que recobre as partículas do adsorvente ou camada limite

TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO

CINÉTICA DE ADSORÇÃO EM LEITOS FIXOS



Etapas do processo:

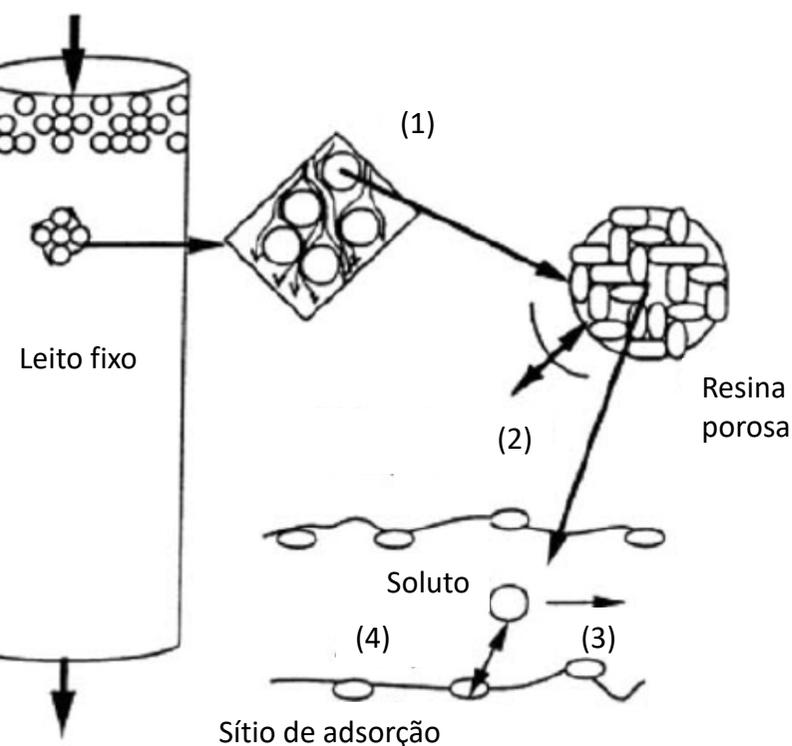
Transporte do soluto por convecção e dispersão (1) através dos interstícios das partículas do leito adsorvente

Transporte externo (interpartícula) do soluto da fase fluida (2) até o limite do filme que recobre as partículas do adsorvente ou camada limite

Transporte interno do soluto (intrapartícula) **por difusão** (3) no interior dos poros do adsorvente

TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO

CINÉTICA DE ADSORÇÃO EM LEITOS FIXOS



Etapas do processo:

Transporte do soluto por convecção e dispersão (1) através dos interstícios das partículas do leito adsorvente

Transporte externo (interpartícula) do soluto da fase fluida (2) até o limite do filme que recobre as partículas do adsorvente ou camada limite

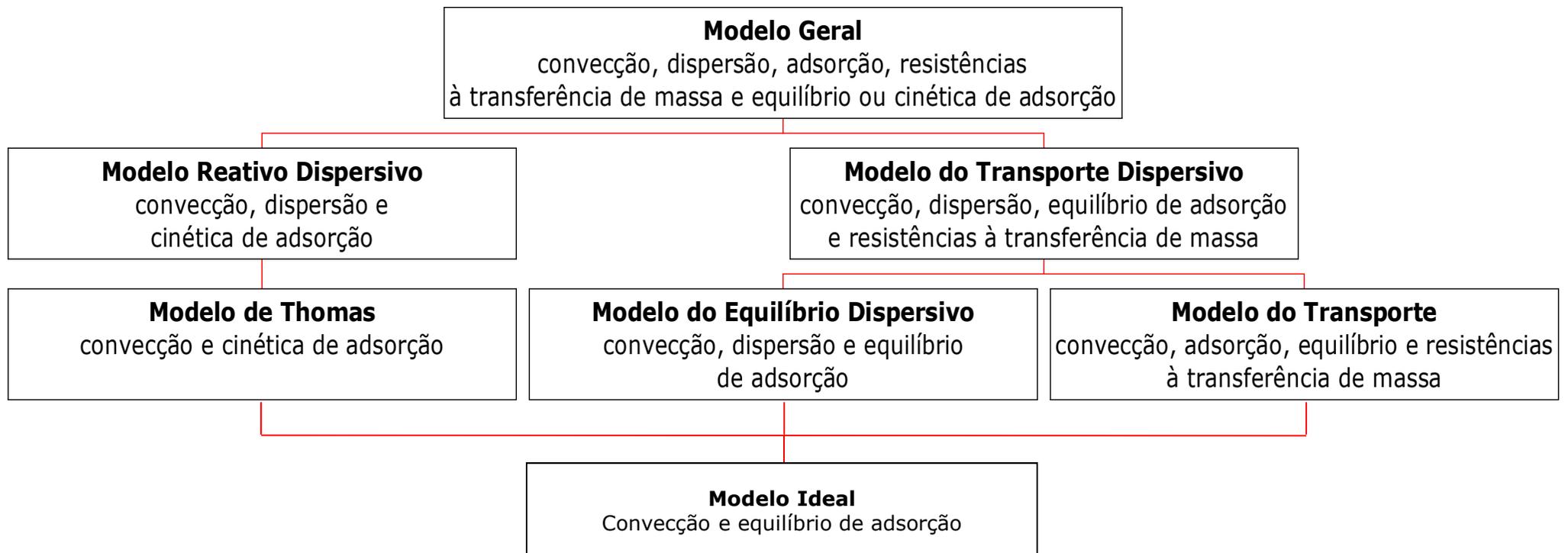
Transporte interno do soluto (intrapartícula) por difusão (3) no interior dos poros do adsorvente

Difusão superficial (4) no interior da superfície porosa das partículas do adsorvente

TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO

CINÉTICA DE ADSORÇÃO EM LEITOS FIXOS

Classificação de Diferentes Modelos para Colunas Recheadas

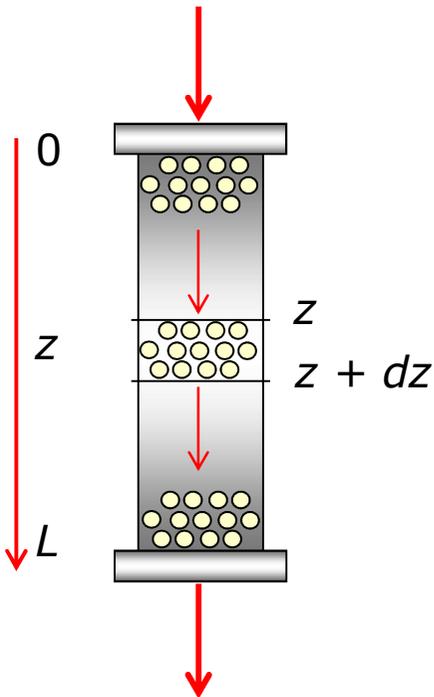


TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO

CINÉTICA DE ADSORÇÃO EM LEITOS FIXOS - Modelo de difusão no poro

Balanço na fase fluida:

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial z} = \varepsilon D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - (1 - \varepsilon) \frac{3k_f}{R} (C - C_p) \Big|_{r=R}$$



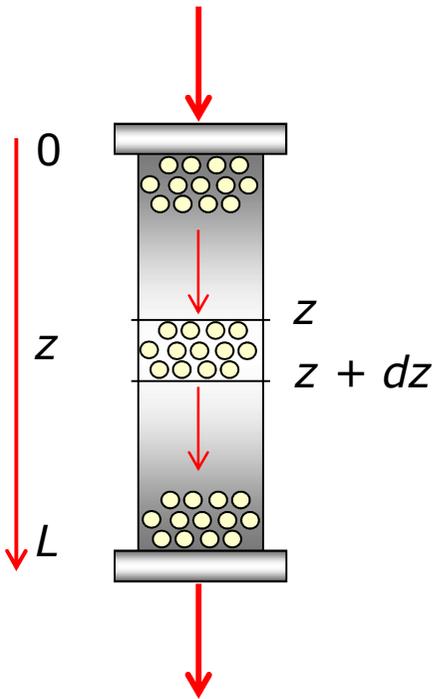
$$\text{C.I: } t = 0 \text{ e } z = L, \quad C = 0, \quad q = 0$$

$$\text{C.C. 1: } z = 0, \quad \left[uC - D_L \frac{dC}{dz} \right]_{z=0} = uC_0$$

$$\text{C.C. 2: } z = L, \quad \left[\frac{dC}{dz} \right]_{z=L} = 0$$

TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO

CINÉTICA DE ADSORÇÃO EM LEITOS FIXOS - Modelo de difusão no poro



Balanço na fase fluida:

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial z} = \varepsilon D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - (1 - \varepsilon) \frac{3k_f}{R} (C - C_p) \Big|_{r=R}$$

Acúmulo na fase líquida

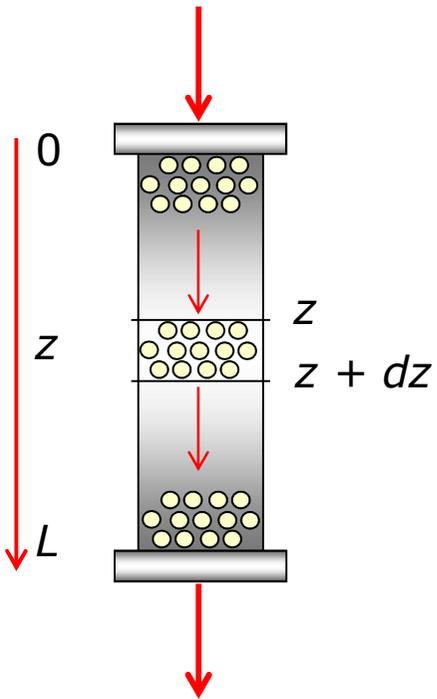
$$\text{C.I: } t = 0 \text{ e } z = L, \quad C = 0, \quad q = 0$$

$$\text{C.C. 1: } z = 0, \quad \left[uC - D_L \frac{dC}{dz} \right]_{z=0} = uC_0$$

$$\text{C.C. 2: } z = L, \quad \left[\frac{dC}{dz} \right]_{z=L} = 0$$

TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO

CINÉTICA DE ADSORÇÃO EM LEITOS FIXOS - Modelo de difusão no poro



Balanço na fase fluida:

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial z} = \varepsilon D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - (1 - \varepsilon) \frac{3k_f}{R} (C - C_p) \Big|_{r=R}$$

Acúmulo na fase líquida

Convecção

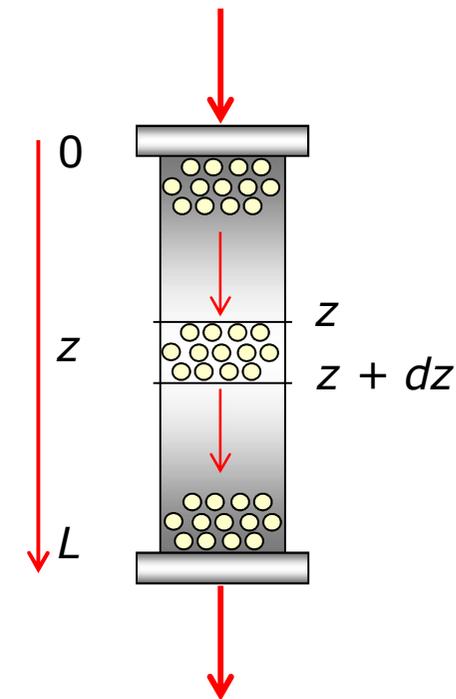
C.I: $t = 0$ e $z = L$, $C = 0$, $q = 0$

C.C. 1: $z = 0$, $\left[uC - D_L \frac{dC}{dz} \right]_{z=0} = uC_0$

C.C. 2: $z = L$, $\left[\frac{dC}{dz} \right]_{z=L} = 0$

TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO

CINÉTICA DE ADSORÇÃO EM LEITOS FIXOS



Balanço na fase fluida:

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial z} = \varepsilon D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - (1 - \varepsilon) \frac{3k_f}{R} (C - C_p) \Big|_{r=R}$$

Acúmulo na fase líquida

Convecção

Dispersão axial

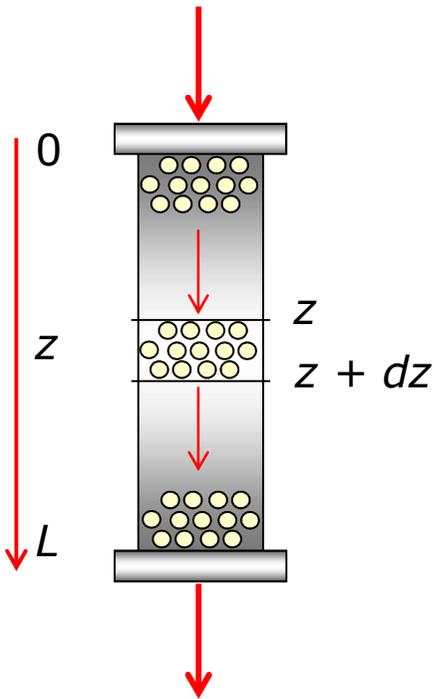
C.I: $t = 0$ e $z = L$, $C = 0$, $q = 0$

C.C. 1: $z = 0$, $\left[uC - D_L \frac{dC}{dz} \right]_{z=0} = uC_0$

C.C. 2: $z = L$, $\left[\frac{dC}{dz} \right]_{z=L} = 0$

TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO

CINÉTICA DE ADSORÇÃO EM LEITOS FIXOS



Balanço na fase fluida:

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial z} = \varepsilon D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - (1 - \varepsilon) \frac{3k_f}{R} (C - C_p) \Big|_{r=R}$$

Acúmulo na fase líquida

Convecção

Dispersão axial

Transferência de massa externa através do filme externo as partículas

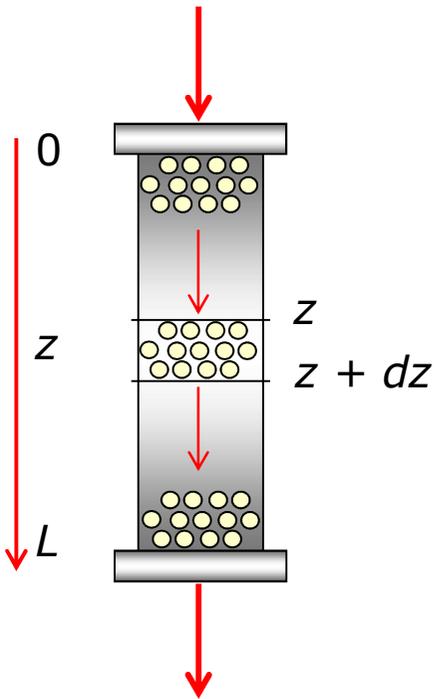
C.I: $t = 0$ e $z = L$, $C = 0$, $q = 0$

C.C. 1: $z = 0$, $\left[uC - D_L \frac{dC}{dz} \right]_{z=0} = uC_0$

C.C. 2: $z = L$, $\left[\frac{dC}{dz} \right]_{z=L} = 0$

TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO

CINÉTICA DE ADSORÇÃO EM LEITOS FIXOS – Modelo de difusão no poro



Balanço na fase sólida:

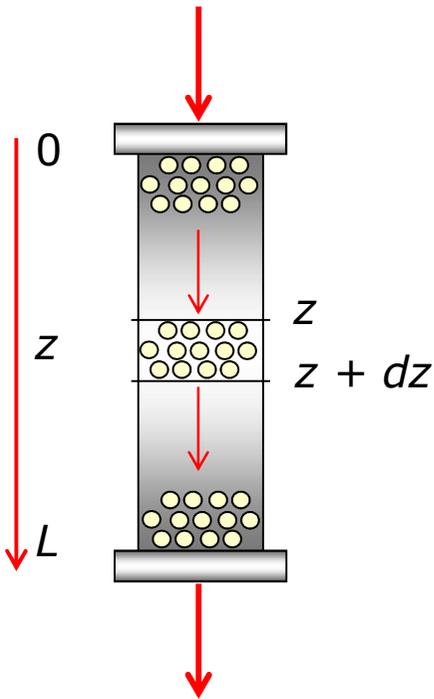
$$\varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} + (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial q}{\partial t} = D_p \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_p}{\partial r} \right)$$

$$\text{C.C. 1: } r = 0, \quad \frac{dC_p}{dz} = 0$$

$$\text{C.C. 2: } r = R, \quad C_p = C$$

TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO

CINÉTICA DE ADSORÇÃO EM LEITOS FIXOS – Modelo de difusão no poro



Balanço na fase sólida:

$$\epsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} + (1 - \epsilon_p) \frac{\partial q}{\partial t} = D_p \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_p}{\partial r} \right)$$

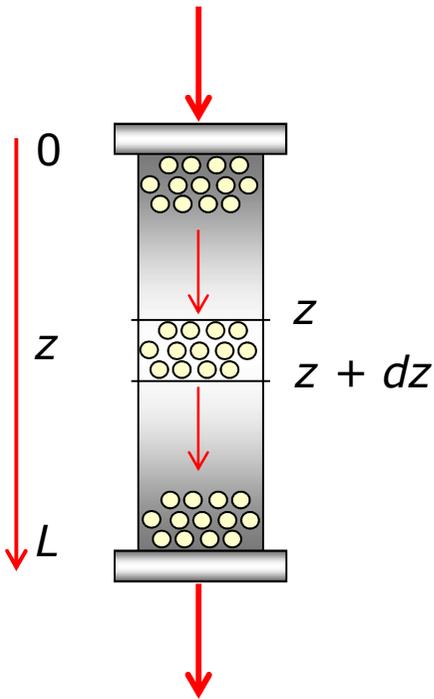
Acúmulo na fase líquida no interior dos poros

$$\text{C.C. 1: } r = 0, \quad \frac{dC_p}{dz} = 0$$

$$\text{C.C. 2: } r = R, \quad C_p = C$$

TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO

CINÉTICA DE ADSORÇÃO EM LEITOS FIXOS – Modelo de difusão no poro



Balço na fase s3lida:

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} + (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial q}{\partial t} = D_p \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_p}{\partial r} \right)$$

Ac3mulo na fase l3quida no interior dos poros

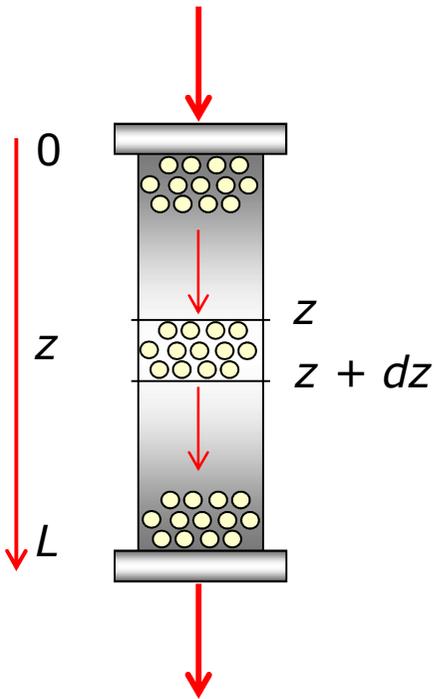
Ac3mulo na fase s3lida

$$\text{C.C. 1: } r = 0, \quad \frac{dC_p}{dz} = 0$$

$$\text{C.C. 2: } r = R, \quad C_p = C$$

TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO

CINÉTICA DE ADSORÇÃO EM LEITOS FIXOS – Modelo de difusão no poro



Balanço na fase sólida:

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} + (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial q}{\partial t} = D_p \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_p}{\partial r} \right)$$

Acúmulo na fase líquida no interior dos poros

Convecção

Difusão no interior das partículas

C.C. 1: $r = 0, \frac{dC_p}{dz} = 0$

C.C. 2: $r = R, C_p = C$

TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO

Correlação de Cheng e Weng (1968) para estimativa do D_L :

$$\varepsilon \frac{D_L}{ud_p} = 0,2 + 0,011\text{Re}^{0,48} \longrightarrow 10^{-3} \leq \text{Re} \leq 10^3$$

Correlação de Wilson e Geankoplis (1996) para estimativa do k_f :

$$\text{Sh} \equiv \frac{d_p k_f}{D_{AB}} = \frac{1,09}{\varepsilon} (\text{Sc})^{\frac{1}{3}} (\text{Re})^{\frac{1}{3}} \longrightarrow 0,0015 \leq \varepsilon \text{Re} \leq 55$$

Correlação de Foo e Rice (1975) para estimativa do k_f :

$$\text{Sh} \equiv \frac{d_p k_f}{D_{AB}} = 2 + 1,45(\text{Sc})^{\frac{1}{3}} (\text{Re})^{\frac{1}{2}}$$

Estudo de caso 2: adsorção de óleos naftênicos em carbono ativado

Ind. Eng. Chem. Res. 2008, 47, 3207–3212

3207

Removal of Aromatic Compounds from Mineral Naphthenic Oil by Adsorption

F. Murilo T. Luna, Antonio A. Pontes-Filho, Eduardo D. Trindade,[†] Ivanildo J. Silva, Jr.,
Diana C. S. Azevedo, and Célio L. Cavalcante, Jr.*

Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Química, Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção – GPSA, Campus do Pici, 709, Fortaleza, CE, 60.455-900, Brazil, and PETROBRAS/CENPES, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro, RJ, 21.949-900, Brazil

The removal of aromatics from mineral naphthenic oil (MNO) by adsorption was studied. Commercial adsorbents were evaluated using batch experiments. The equilibrium data were fitted using the Langmuir equation. Batch experiments were used to estimate pore-diffusion coefficients. Column experiments were performed for two activated carbon samples that presented the best batch adsorption properties. A simulation model was used to predict the breakthrough curves for adsorption and desorption runs. After three cycles of adsorption/desorption, using *n*-hexane as eluent, only a slight decrease in aromatics capacity was observed. Activated carbon seemed to be adequate for aromatics removal in this system.

TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO

Estudo de caso 2: adsorção de óleos naftênicos em carbono ativado

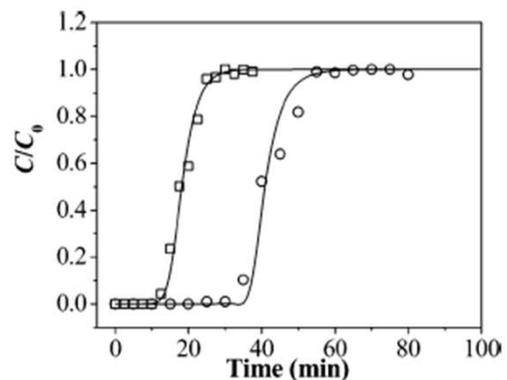


Figure 4. Experimental and theoretical breakthrough curves of MNO on ADS 1. (○) $Q = 0.1$ mL/min, (□) $Q = 0.2$ mL/min. Full line is model representation.

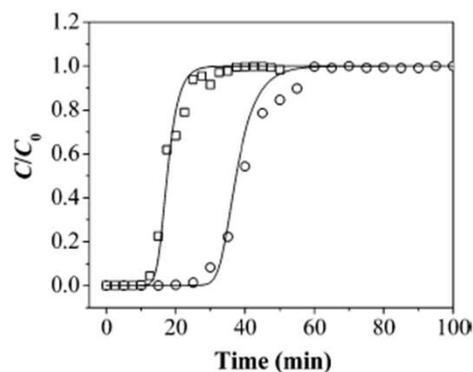


Figure 5. Experimental and theoretical breakthrough curves of MNO on ADS 2. (○) $Q = 0.1$ mL/min, (□) $Q = 0.2$ mL/min. Full line is model representation.

Table 7. Input Parameters for the Column Simulation Model

	ADS1	ADS2
b (g/mg)	4.48	2.05
q_m (mg/g)	181	168
D_p (cm ² /s)	1.56×10^{-7}	6.07×10^{-8}
D_L (cm ² /s)	3.25×10^{-2}	3.34×10^{-2}
k_f (cm/s)	2.52×10^{-3}	2.53×10^{-3}
ϵ	0.49	0.60
ϵ_p	0.38	0.43
C_0 (mg/g)	216	216
R (cm)	0.029	0.028
L (cm)	25.0	25.0
D (cm)	0.46	0.46

TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM PROCESSOS DE ADSORÇÃO

Estudo de caso 2: adsorção de óleos naftênicos em carbono ativado

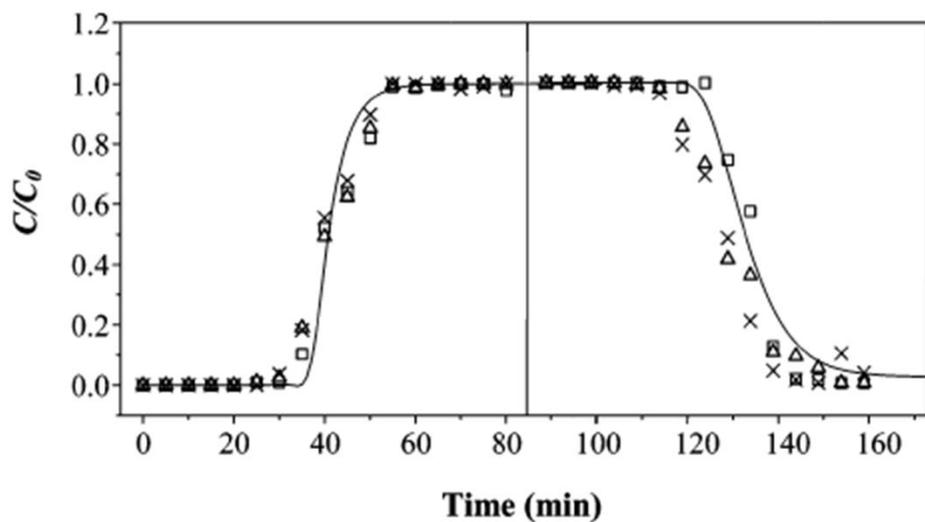


Figure 6. Adsorption/desorption steps of MNO on ADS1 at 25 °C. (\square) First cycle, (\triangle) second cycle, (\times) third cycle. Full line is model representation for the first cycle.

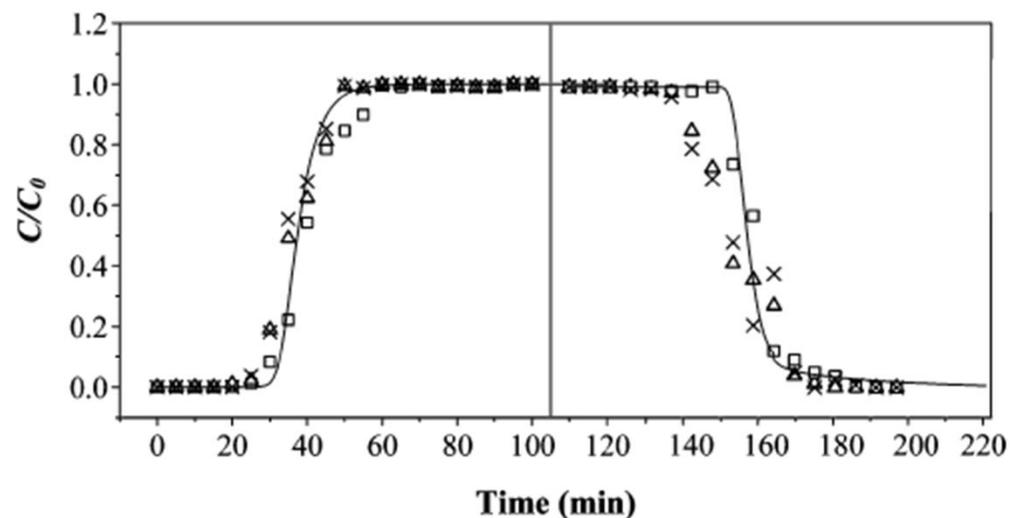


Figure 7. Adsorption/Desorption steps of MNO on ADS2 at 25 °C. (\square) First cycle, (\triangle) second cycle, (\times) third cycle. Full line is model representation for the first cycle.

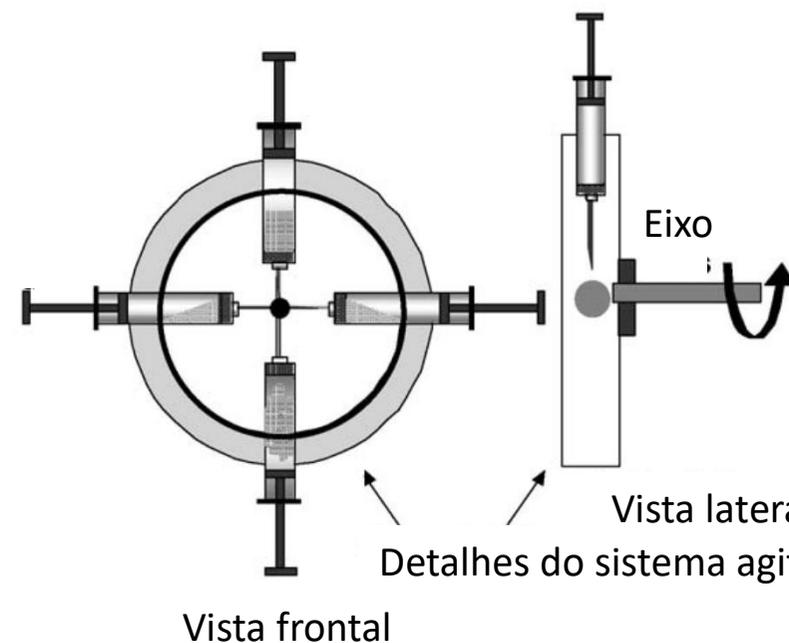
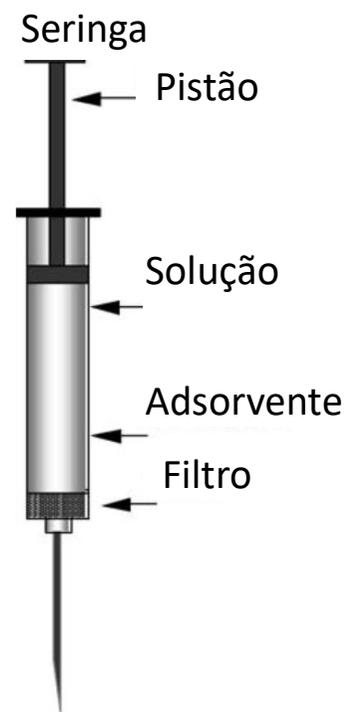
- Introdução
- Força motriz da difusão
- Transferência de massa em processos de adsorção
 - Cinética de adsorção em tanques agitados
 - Cinética de adsorção em leitos fixos
- **Métodos experimentais**
- Considerações finais

Tanques agitados

Balanço de massa:

$$q_0 m_{ads} + C_0 V_{solução} = q_F m_{ads} + C_F V_{solução}$$

$$q_t = \frac{(C_0 - C_F) V_{solução}}{m_{ads}}$$

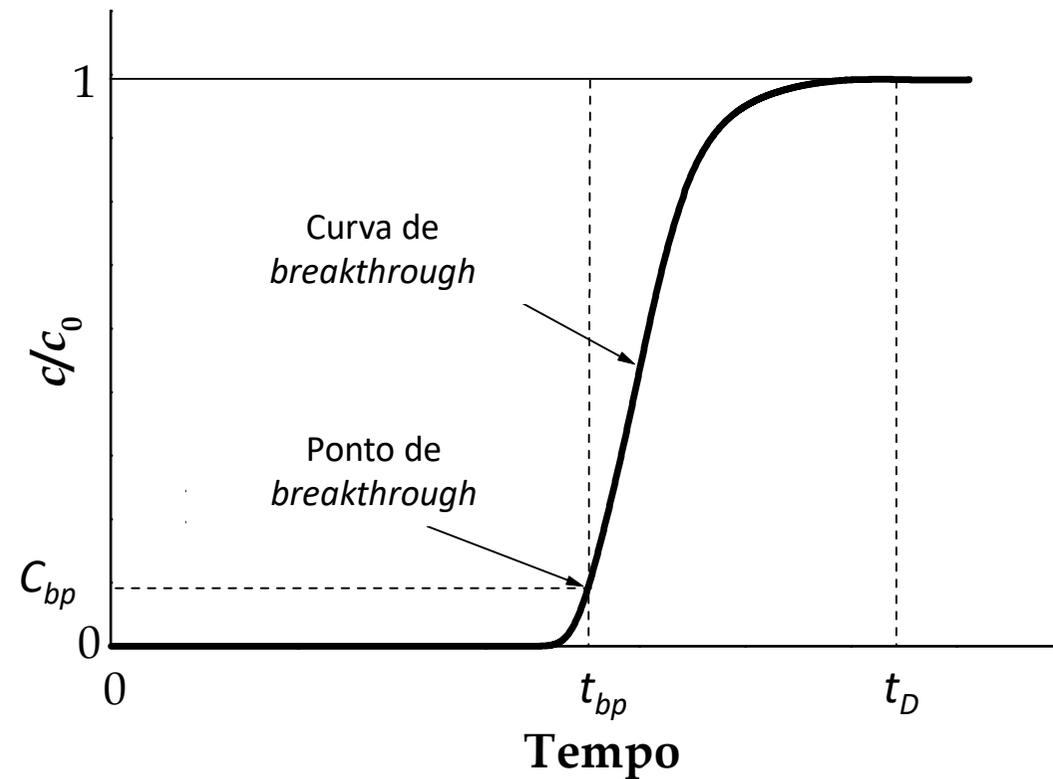


Leito fixo

Balanço de massa:

$$\int_0^t QC_0 dt = V_c \varepsilon C_0 + (1 - \varepsilon)V_c q + \int_0^t QC dt$$

$$q = \frac{C_0 \left[Q \int_0^t \left(1 - \frac{C}{C_0} \right) dt - V_c \varepsilon \right]}{(1 - \varepsilon)V_c}$$



- Introdução
- Força motriz da difusão
- Transferência de massa em processos de adsorção
 - Cinética de adsorção em tanques agitados
 - Cinética de adsorção em leitos fixos
- Métodos experimentais
- **Considerações finais**

CONSIDERAÇÕES FINAIS

PROCESSOS ADSORTIVOS

- Determinação experimental de parâmetros cinéticos de transferência de massa devem ser considerados
- O uso de modelos rigorosos são mais realísticos e representam de fato os mecanismos que envolvem a transferência da massa
- Em todos os experimentos, a acurácia dos dados experimentais devem ser checados e avaliados constantemente

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Leitura recomendada

Chemical Engineering Journal 306 (2016) 1138–1142



Contents lists available at [ScienceDirect](#)

Chemical Engineering Journal

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cej

Chemical
Engineering
Journal

Short communication

What's wrong with Lagergreen pseudo first order model for adsorption kinetics?



Alírio E. Rodrigues^{a, □}, Carlos Manuel Silva^b

^aEmeritus Professor, Associate Laboratory LSRE-Laboratory of Separation and Reaction Engineering, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Porto, Rua Dr Roberto Frias s/n, 4200-465 Porto, Portugal

^bGCECO – Aveiro Institute of Materials, Department of Chemistry, University of Aveiro, Campus Universitário de Santiago, 3810-193 Aveiro, Portugal

CONTATO E REDES SOCIAIS:

 facebook.com/silvajr75

 instagram.com/profivanildojr

 [@silvajr75](https://twitter.com/silvajr75)

 ivanildo@gpsa.ufc.br

 www.gpsa.ufc.br

