

Palestra 5:
A diversidade de processos baseados
em adsorção: novas perspectivas
tecnológicas

Prof. Dr. Igor Tadeu Lazzarotto Bresolin

Universidade Federal de São Paulo

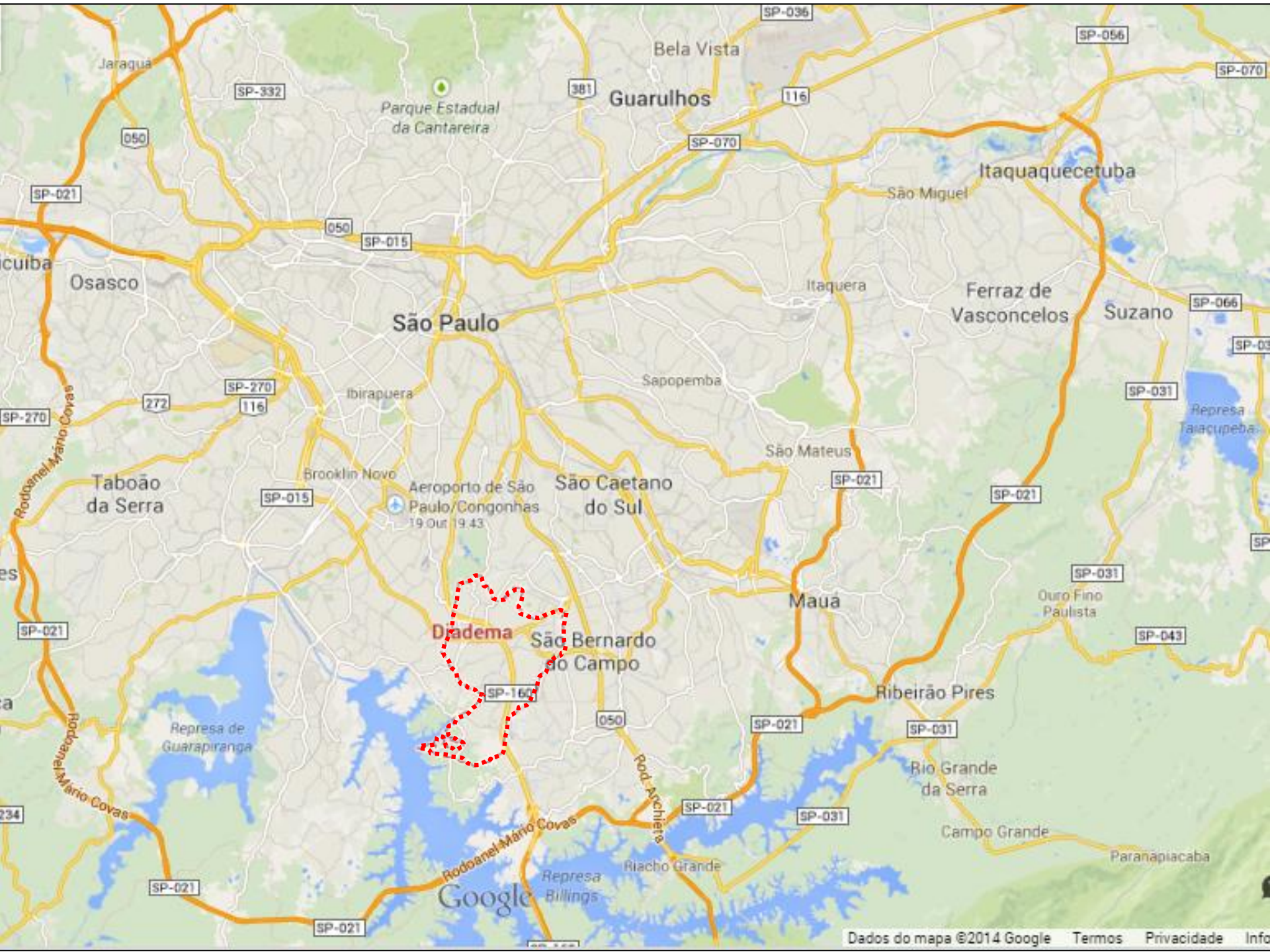
UNIFESP *campus* Diadema



- 1933: Escola Paulista de Medicina (EPM): 31 médicos e 2 engenheiros;
- 1939: Escola Paulista de Enfermagem;
- 1940: Hospital Escola – Hospital São Paulo (4500 atendimentos ambulatoriais e 1200 PS/dia);
- 1956: federalização da EPM;
- 1977: federalização da EPE;
- 1994: elevação à categoria de Universidade especializada em ciências da saúde → UNIFESP;
- 2004: expansão via REUNI: Universalização nas mais variadas áreas do conhecimento

Novos *campi* da UNIFESP

- Baixada Santista (2005): Instituto de Saúde e Sociedade;
- Guarulhos (2007): Escola de Filosofia, Letras e Ciências Humanas;
- ***Diadema (2007): Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas;***
- São José dos Campos (2009): Instituto de Ciência e Tecnologia;
- Osasco (2011): Escola Paulista de Política, Economia e Negócios;
- Projetos futuros: Santo Amaro, Itaquera, Embu das Artes.



São Paulo

Guarulhos

Itaquaquecetuba

Ferraz de Vasconcelos

Suzano

São Caetano do Sul

Mauá

Diadema

São Bernardo do Campo

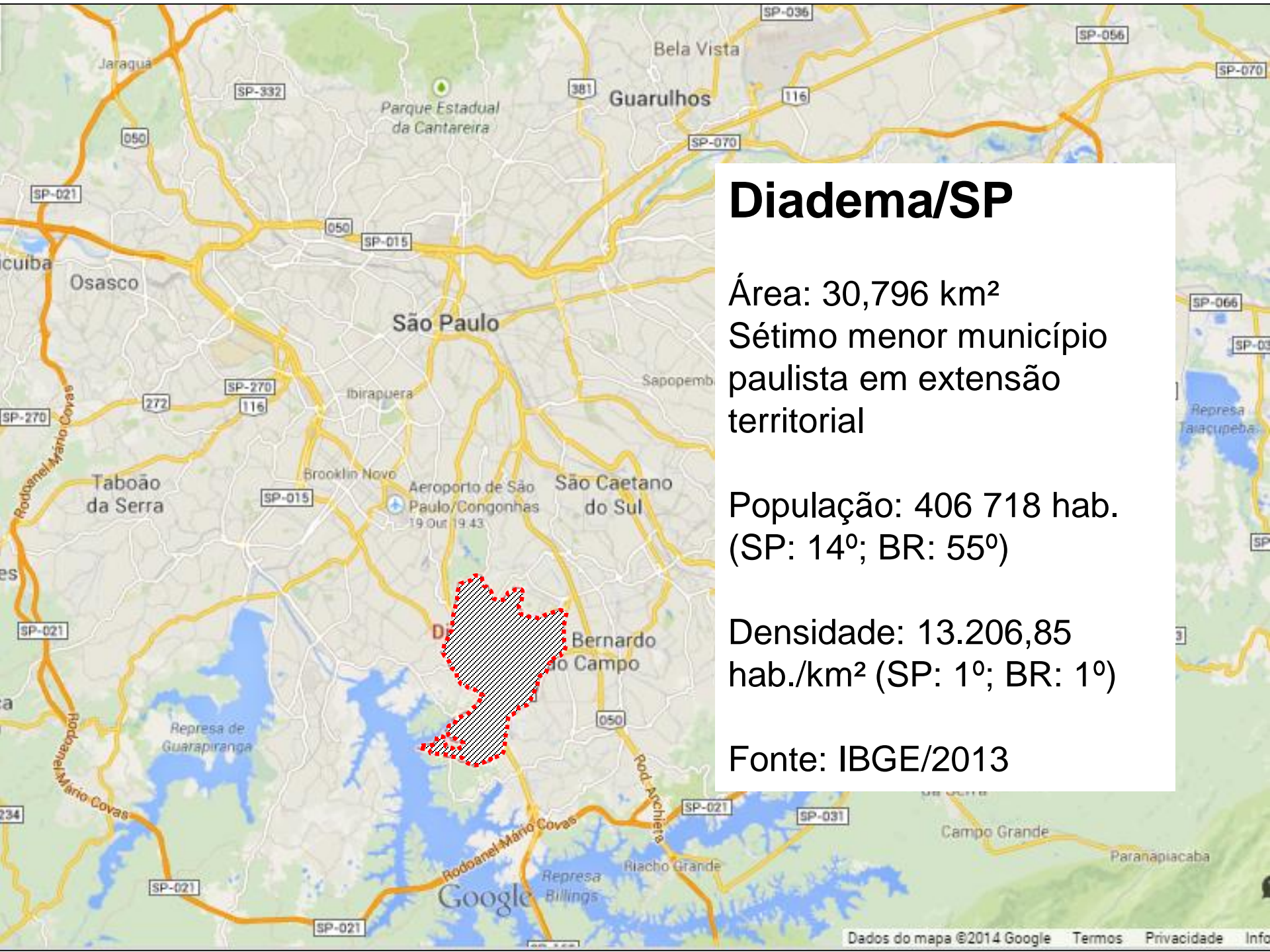
Ribeirão Pires

Rio Grande da Serra

Campo Grande

Paranapiacaba

Google



Diadema/SP

Área: 30,796 km²
Sétimo menor município paulista em extensão territorial

População: 406 718 hab.
(SP: 14º; BR: 55º)

Densidade: 13.206,85
hab./km² (SP: 1º; BR: 1º)

Fonte: IBGE/2013

UNIFESP *campus* Diadema

- Foco dos cursos relacionados ao Meio Ambiente, seguindo a vocação da região onde a universidade está instalada, às margens da represa Billings.
- Visa atender as necessidades do mercado de trabalho local.
- Atualmente são 1.330 alunos matriculados em sete cursos de Graduação: Ciências Ambientais; Ciências Biológicas; Farmácia e Bioquímica; Engenharia Química; Licenciatura Plena em Ciências, Química e Química Industrial.

UNIFESP *campus* Diadema

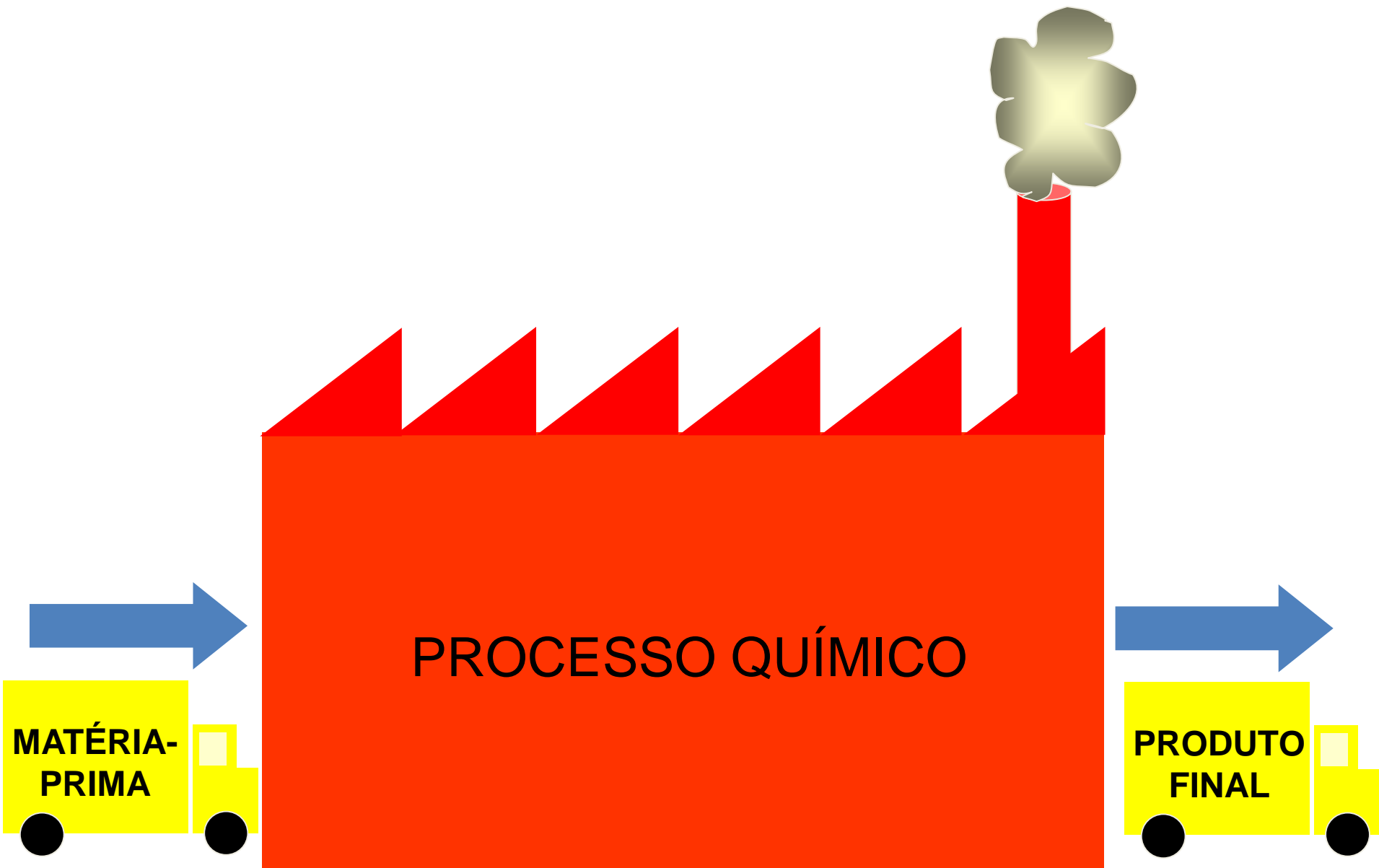


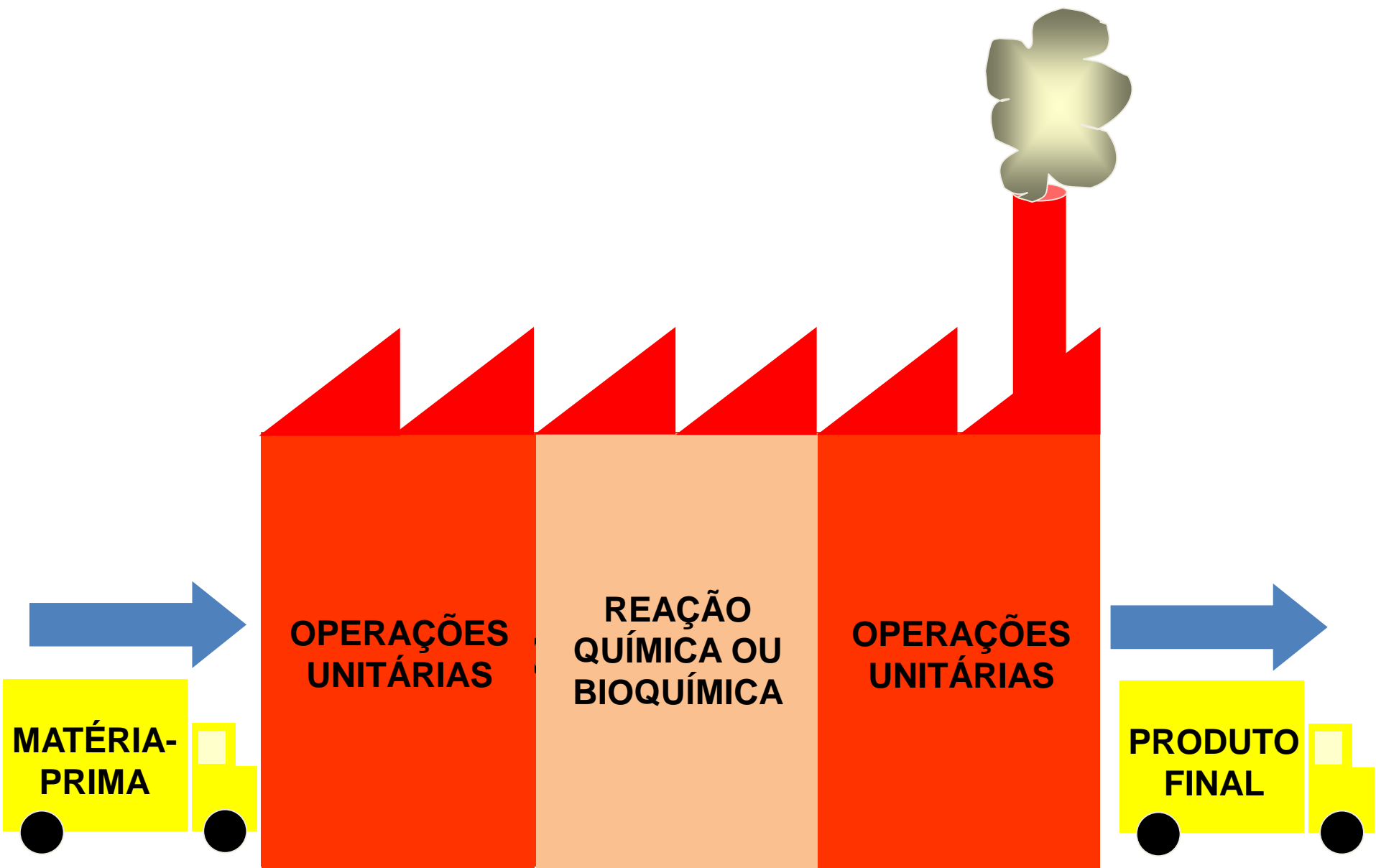
Tópicos abordados hoje

- Motivação;
- Processos industriais e Operações Unitárias;
- Adsorção:
 - Adsorventes;
 - Processo de adsorção;
 - Tipos de adsorvedores;
 - Relações de equilíbrio de adsorção;
 - Aplicações;
 - Novas perspectivas tecnológicas.

Motivação

- Tema do 7º ENTEQUI:
“A tecnologia que impulsiona o desenvolvimento”
- Diversidade de conhecimentos e de áreas de interesse;
- Perguntas:
 - Como uma única operação unitária pode impulsionar o desenvolvimento?
 - Quais são as diversidades deste processo?
 - O que vem sendo feito em P&D recentemente?





As operações unitárias e os princípios de transferência

$$\left(\begin{array}{c} \text{Força ou} \\ \text{fluxo por} \\ \text{unidade de} \\ \text{superfície} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Coeficiente} \\ \text{de} \\ \text{transferência} \end{array} \right) \times \left(\begin{array}{c} \text{Gradiente} \\ \text{de} \\ \text{potencial} \end{array} \right)$$

Gradiente	Fluxo
Velocidade	Movimento
Temperatura	Calor
Concentração (potencial químico)	Massa

Adsorção

- Definição:

Adsorção é um processo de separação que envolve a transferência de um ou mais solutos presentes em uma fase fluida para a superfície de uma fase sólida → fenômeno de superfície.

- Solute: *adsorbato*
- Fase sólida: *adsorvente*
- Fase fluida: *líquido* ou *gás*

A separação ocorre devido a diferença de *afinidade* entre o adsorbato e as fases envolvidas.

O que é afinidade?



<http://www.youtube.com/watch?v=S1ZZreXEqSY>

Adsorção e a afinidade

- Que interações moleculares temos?
 - ligações de Hidrogênio;
 - Interações hidrofóbicas;
 - Forças de van der Waals
 - Repulsão
 - Dispersão
 - Interações eletrostáticas
 - Polarização
 - Dipolo
 - Quadrupolo

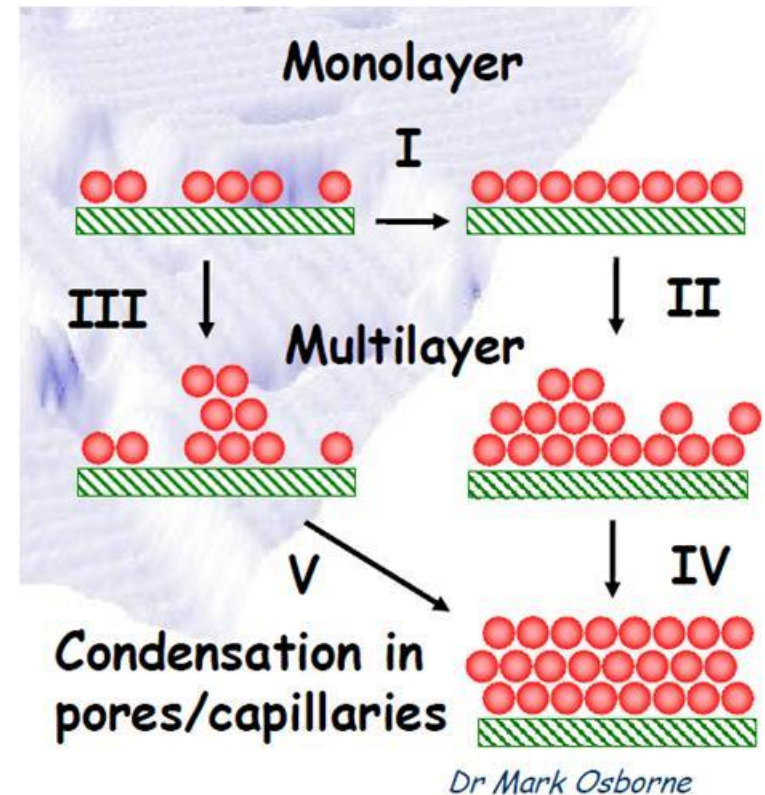
Adsorção Física

Moléculas da fase fluida são reversivelmente retidas na superfície de um sólido (adsorvente), formando uma camada (monocamada) ou multicamadas de moléculas.

Em outras palavras, a adsorção física pode ser definida como aquela que ocorre quando as forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido.

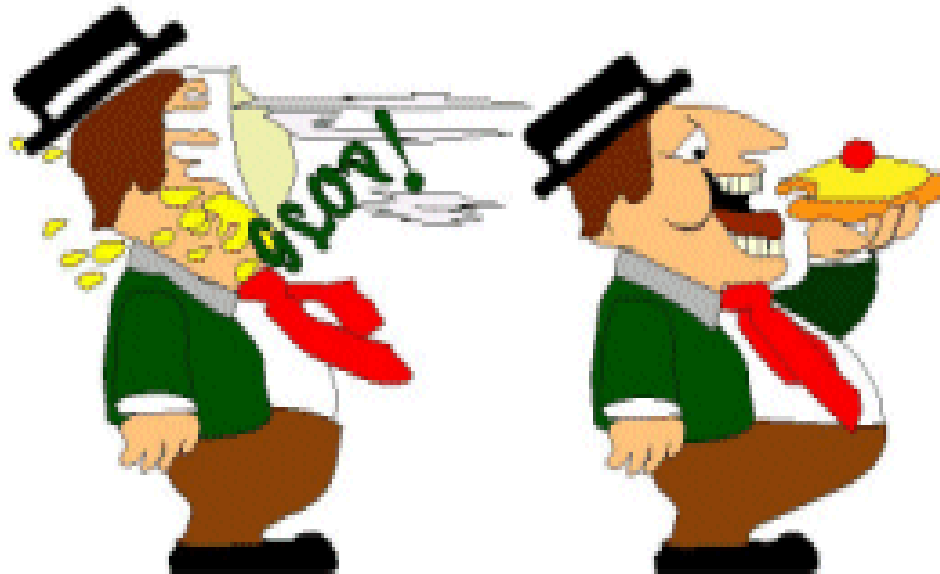
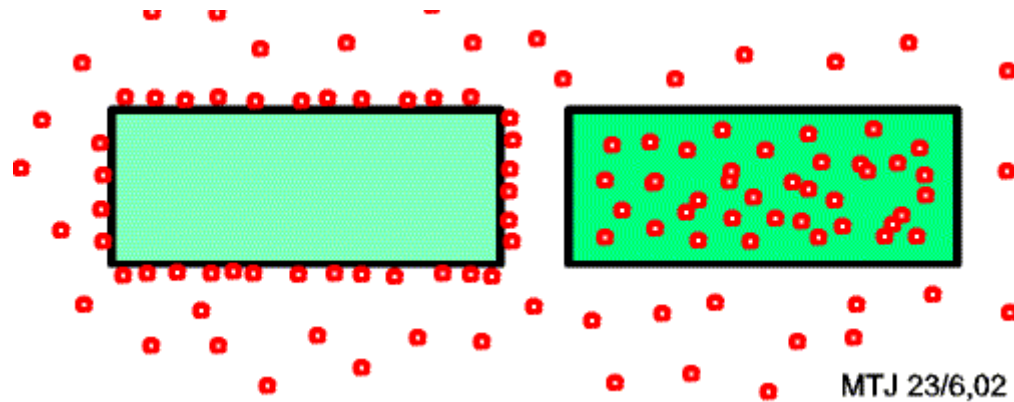
Adsorção Química

- Envolve a interação química entre as moléculas adsorvidas e o sólido adsorvente → formação de um **composto químico de superfície** ou complexo de adsorção.
- Formação apenas de uma única camada molecular adsorvida (monocamada).
- Somente a adsorção física é apropriada a uma operação contínua em estágios.



Importante...

Não confundir **Ad**sorção com **Ab**sorção



A diversidade da adsorção também está em suas aplicações

<i>Adsorção sólido-líquido</i>	<i>Adsorção sólido-gás</i>
Tratamento de água	Remoção de água de hidrocarbonetos gasosos
Remoção de água de soluções orgânicas	Remoção de compostos sulfurados do gás natural
Descoramento de óleos vegetais e concentrados açucarados	Remoção de solventes no ar e outros gases
Separação de frutose e glicose	Remoção de odores do ar
Isolamento de produtos médicos e farmacêuticos	
Recuperação e purificação de aminoácidos, proteínas e antibióticos	
Remoção de parafinas de compostos aromáticos	

Adsorventes

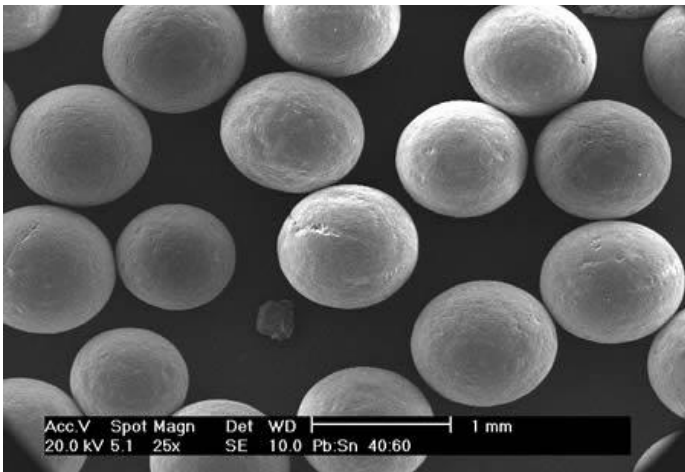
- Pequenas partículas: 0,1 a 12 mm
- Partículas porosas com elevada área superficial (100 a 2000 m²/g)
 - Partículas microporosas: < 2,0 nm
 - Partículas mesoporosas: 2,0-50,0 nm
 - Partículas macroporosas: > 50,0 nm
- Se este açúcar fosse um adsorvente
 - Considerando o sachê de 5 g.
 - Supondo 1650 m²/g → 8250 m² (área do campo do Maracanã – 110 m x 75 m)

Adsorventes

- Principais características de um adsorvente para aplicações industriais
 - Alta seletividade;
 - Alta capacidade;
 - Elevadas propriedades cinéticas e de transporte;
 - Estabilidade térmica;
 - Baixa solubilidade com a fase fluida;
 - Resistência mecânica;
 - Elevada vida útil;
 - Capacidade de regeneração;
 - Baixo custo;

Carvão ativado

- Material microcristalino obtido pela decomposição térmica da madeira e casca de vegetais
- Área superficial: 300 a 1200 m²/g
- Diâmetro de poro: 1 a 6 nm (micro e mesoporos)
- Principal aplicação: Remoção de compostos orgânicos



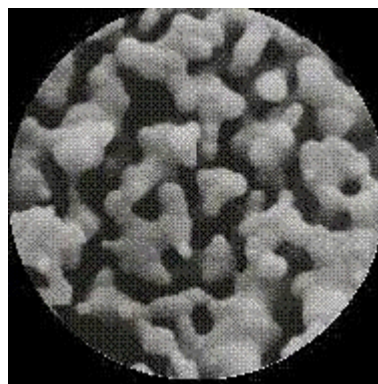
Esferas de carvão ativado



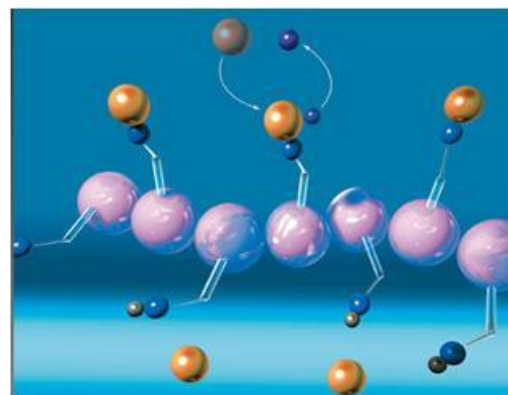
Outros Adsorventes bem conhecidos



Sílica gel



Estrutura de um adsorvente baseado em sílica gel



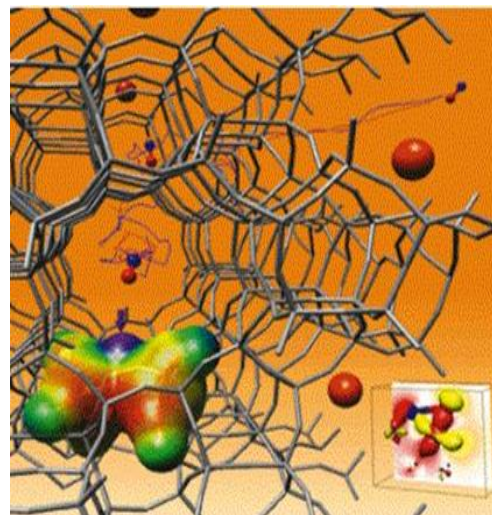
Troca iônica



Adsorvente baseado em alumina ativada



Representação esquemática da estrutura de uma zeólita

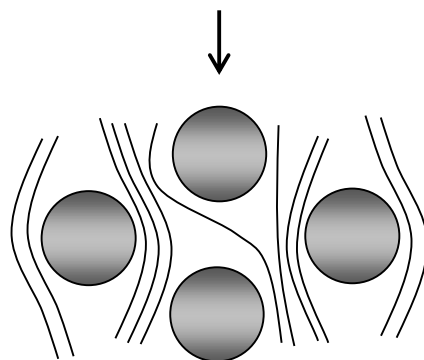


Adsorventes alternativos

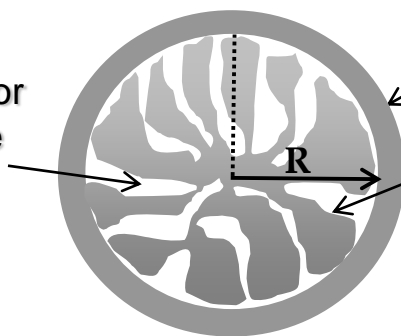
- ❑ mesocarpo do coco verde;
- ❑ serragem de madeira;
- ❑ bagaço de cana-de-açúcar;
- ❑ sabugo de milho;
- ❑ palha/casca de café;
- ❑ casca do cupuaçu e casca de banana;
- ❑ talo do açaí;
- ❑ algas: *S. platensis*, *S. cucullata*, *S. natans* e *P. stratiotes*;
- ❑ coque de petróleo;
- ❑ argilas: bentonita, diatomita A e diatomita B.
 - Área superficial: variável
 - Diâmetro de poro: variável
 - Aplicações em diversas áreas

Etapas que envolvem o Processo de Adsorção

Direção do escoamento da fase fluida



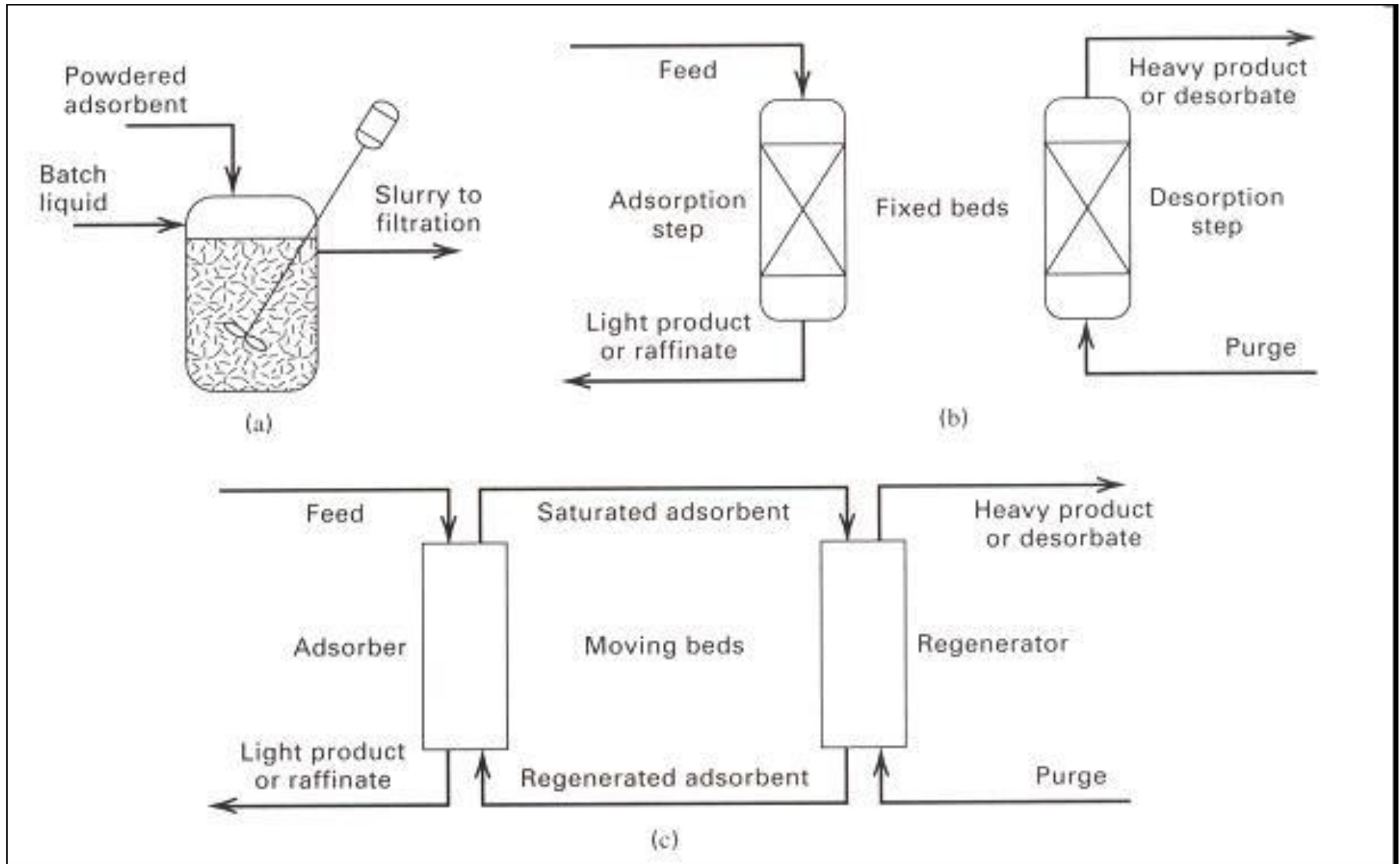
2) Transporte do soluto para o interior dos poros e depois para a superfície interna dos poros



1) Transporte do soluto presente no seio da fase fluida para a superfície do sólido

3) Adsorção

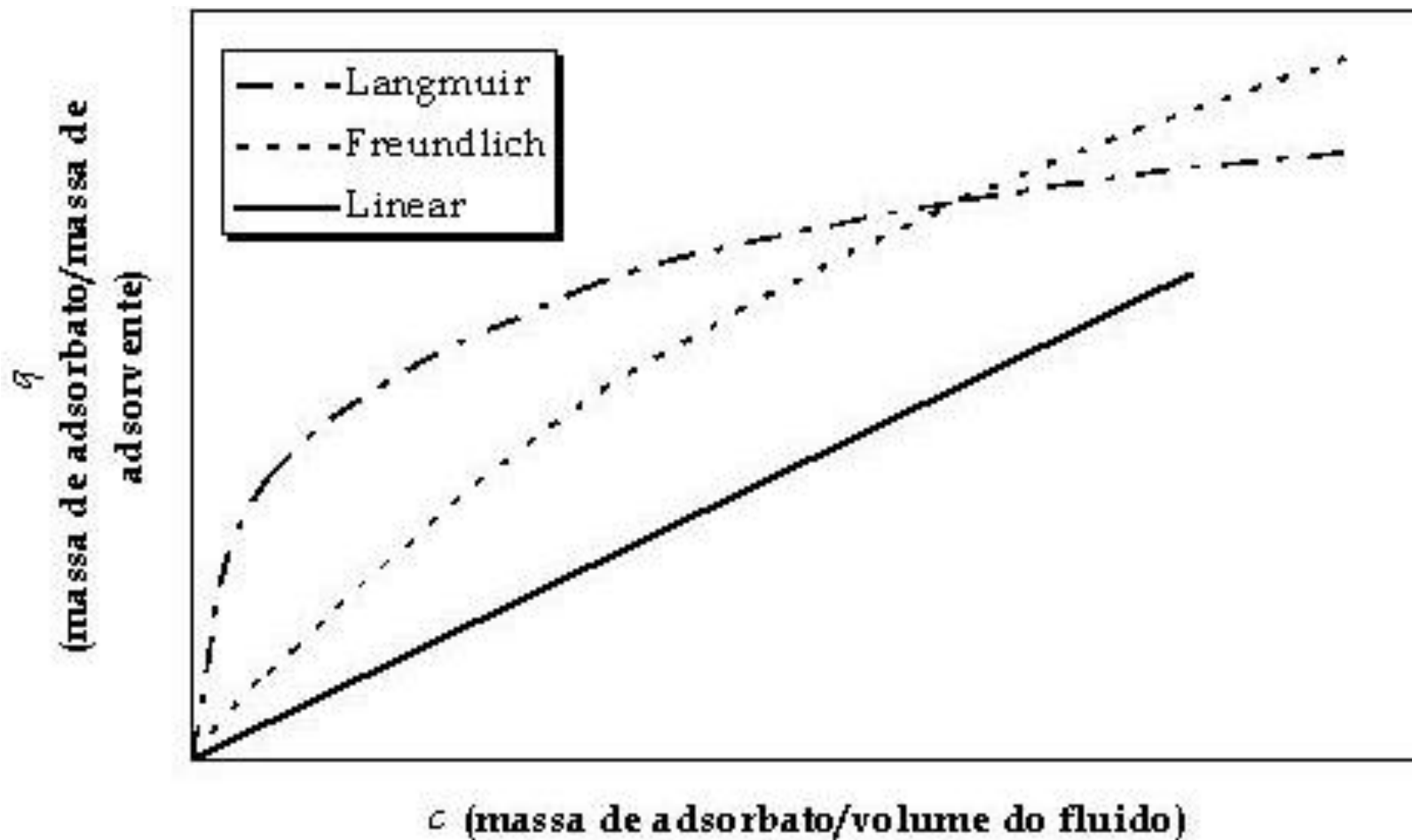
Tipos de Adsorvedores



(a) tanque agitado; (b) leito fixo; (c) operação contínua contra-corrente

Relações de equilíbrio de adsorção

□ Isotermas de adsorção



Tipos de isotermas de adsorção

Relações de equilíbrio de adsorção (fase líquida)

□ Modelo Linear $q = Kc$

(baixas concentrações)

□ Freundlich $q = K_F c^{1/n}$

(empírico; heterogeneidade)

□ Langmuir $q = q_s \frac{bc}{1+bc} = \frac{Kc}{1+bc}$

(Número de sítios ativos fixos e superfície homogênea; Adsorção em monocamadas; Não há interações entre os adsorbatos adjacentes)

□ Langmuir multicomponente

$$q_i = q_s \frac{b_i c_i}{1 + \sum b_i c_i} = \frac{K_i c_i}{1 + \sum b_i c_i}$$

Relações de equilíbrio de adsorção (fase gasosa)

□ Modelo Linear $q = Kp$

(baixas concentrações)

□ Freundlich $q = K_F p^{1/n}$

(empírico; heterogeneidade)

□ Langmuir $q = q_s \frac{bp}{1+bp} = \frac{Kp}{1+bp}$

(Número de sítios ativos fixos e superfície homogênea; Adsorção em monocamadas; Não há interações entre os adsorbatos adjacentes)

□ Langmuir multicomponente $q_i = q_s \frac{b_i p_i}{1 + \sum b_i p_i} = \frac{K_i p_i}{1 + \sum b_i p_i}$

□ BET $q = \frac{q_s b(p/p_s)}{(1 - p/p_s)(1 - p/p_s + b p/p_s)}$

Novas perspectivas tecnológicas

Algumas áreas de interesse:

- Fundamentos de adsorção;
- Processos de adsorção;
- Materiais adsorventes nanoporosos;
- Síntese e caracterização de adsorventes;
- Petróleo e gás natural;
- Ambiente;
- Biotecnologia;
- Modelagem e simulação de processos adsorptivos.

Encontro Brasileiro sobre Adsorção (EBA)



Mas qual a relação entre o Encontro Brasileiro sobre Adsorção (EBA) e as novas perspectivas tecnológicas?

Novas perspectivas tecnológicas - I

Adsorção de metais pesados empregando carvões ativados preparados a partir de sementes de aguaje (buriti).

- Fruto típico da selva amazônica;
- Resíduos da agro-indústria;
- Processamento:



<http://www.biologo.com.br/plantas/cerrado/buriti.html>

Secagem, impregnação com ácido fosfórico, carbonização, caracterização.

Novas perspectivas tecnológicas - I

Adsorção de metais pesados empregando carvões ativados preparados a partir de sementes de aguaje (buriti) - continuação.

- Área superficial: 900-1000 m²/g;
- Presença de mesoporos (2,0-50,0 nm) e microporos (< 2,0 nm);
- Adsorção de íons chumbo, cádmio e cromo (metais pesados → efluentes industriais);
- $C_o = 2$ a 80 ppm (solução do sal do metal);
- $Q_{max} = 75$ mg/g para o chumbo;
- Adsorvente apresenta potencial de aplicação;
- Adsorção competitiva? Efluente industrial real?

Novas perspectivas tecnológicas - II

Avaliação da adsorção de íons cobre em esferas porosas de quitosana contendo líquidos iônicos:



- Resíduos da indústria pesqueira → baixo custo;
- Viabilidade \$\$\$ processo;
- Alta massa molecular;
- Desacetilação da quitina;

<http://www.publiqueideias.com/efeitos-secundario-da-quitosana>

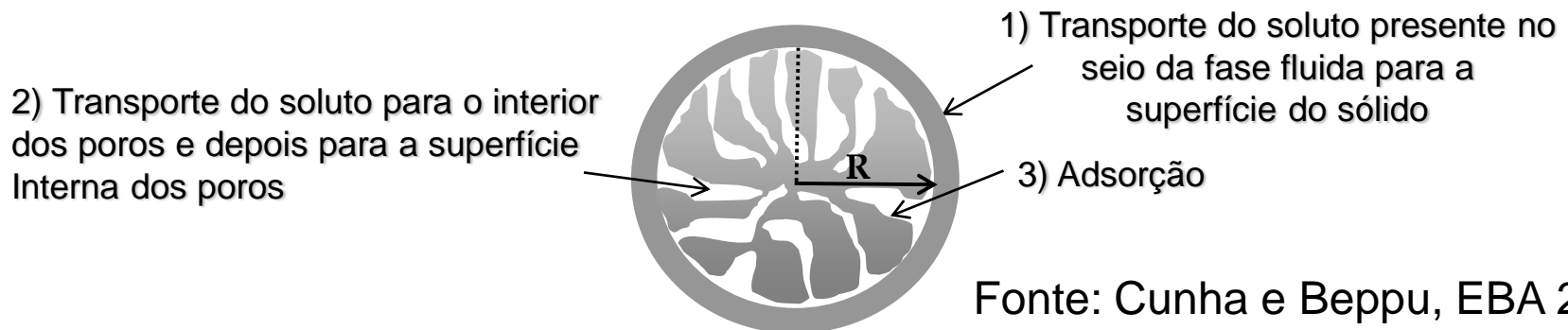
- Áreas ambiental, separação, analítica;
- Solúvel em ácidos orgânicos diluídos;
- Insolúvel em solventes aquosos neutros ou alcalinos;

Fonte: Cunha e Beppu, EBA 2014

Novas perspectivas tecnológicas - II

Avaliação da adsorção de íons cobre em esferas porosas de quitosana contendo líquidos iônicos – cont.:

- **Problema:**
 - Quitosana *in natura*: \uparrow porosidade \uparrow cristalinidade \downarrow difusividade
- **Solução:**
 - Formação de esferas de quitosana em gel
 - A conformação de esferas gera melhorias nas propriedades de difusão e comportamento hidrodinâmico
 - Outro problema: diminuição na capacidade de adsorção (devido ao alto conteúdo de água nas esferas).
 - O que fazer? \rightarrow alto conteúdo de água leva a uma baixa densidade volumétrica de sítios de ativos e a inserção de novos grupos

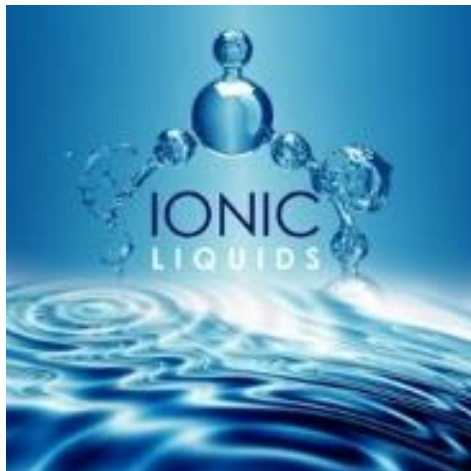


Fonte: Cunha e Beppu, EBA 2014

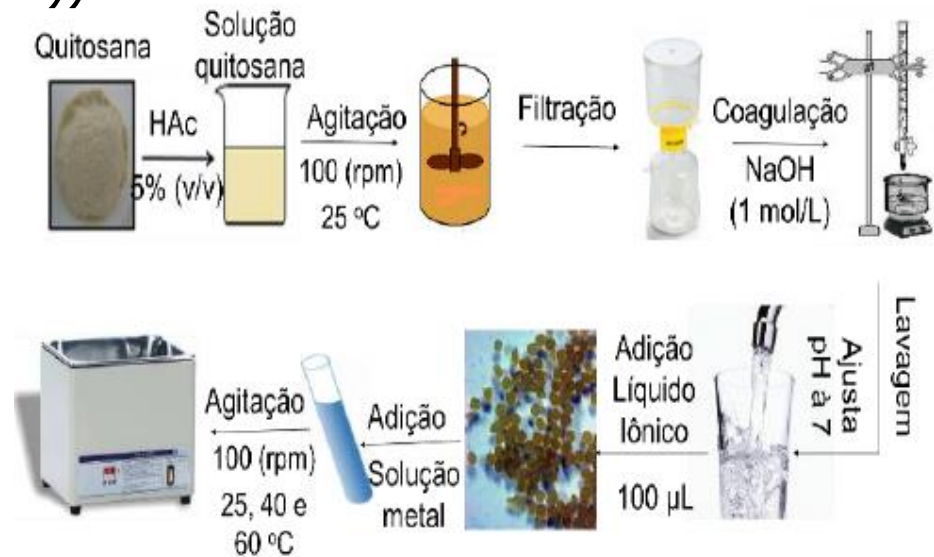
Novas perspectivas tecnológicas - II

Avaliação da adsorção de íons cobre em esferas porosas de quitosana contendo líquidos iônicos – cont.:

- **Inovação: Líquidos iônicos**
 - Combinar uma classe de substâncias químicas que tem ganhado destaque por suas propriedades e características
 - Líquidos iônicos (LIs) são sais que consistem de íons, existindo no estado líquido a temperatura ambiente.
 - Formiato de 2-hidroximetilamonio (2-HEAF) e Butirato de n-metil-2-hidroximetilamonio (m-2-HEAB))



<http://www.eiq.cl/noticia.php?idd=246>



Fonte: Cunha e Beppu, EBA 2014

Novas perspectivas tecnológicas - III

Remoção de contaminantes em frações médias de petróleo

- Adsorção: um dos processos alternativos mais estudados para a remoção de contaminantes sulfurados e nitrogenados em frações de petróleo
- ↓ teores de compostos sulfurados nos combustíveis
- ↓ emissão de óxidos de enxofre
- ↓ poluição atmosférica



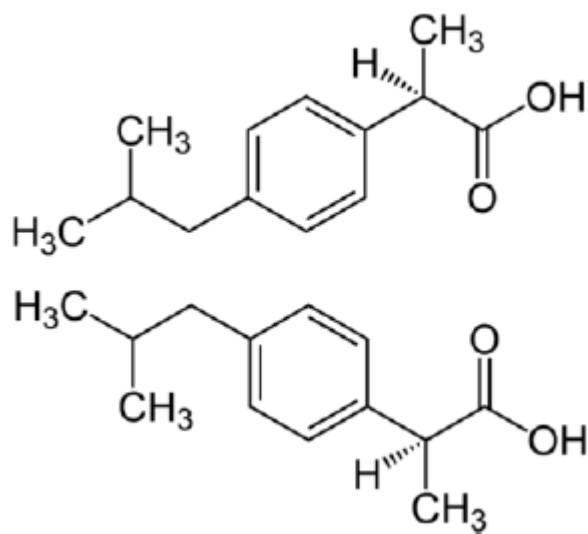
Novas perspectivas tecnológicas - III

Remoção de contaminantes em frações médias de petróleo – cont.

- Adsorventes comerciais: argilas A, B, C e alumina;
 - Caracterização: área, volume e diâmetro dos poros;
 - Estudos cinéticos e isothermas;
- Não é simples estabelecer uma correlação entre a maior capacidade de remoção de contaminantes e as propriedades dos adsorventes.
- Embora a adsorção seja um fenômeno de superfície, não é possível estabelecer uma correlação direta com esta propriedade.
- As argilas tipo bentonita, tem potencial promissor como adsorventes de compostos nitrogenados e sulfurados

Novas perspectivas tecnológicas - IV

Estudo das condições de separação do ibuprofeno racêmico por HPLC



- Nome comercial: Advil;
- Imagem especular;
- S-(+): melhor eficiência clínica, menor variabilidade no efeito, menor toxicidade;
- R-(-): não exibe ação farmacológica;
- Estudo das fases estacionária e móvel para permitir separação.

Novas perspectivas tecnológicas - IV

Estudo das condições de separação do ibuprofeno racêmico por HPLC – cont.

- Fase estacionária quiral;
- UV-vis e dicroísmo circular → composto mais retido e o menos retido;
- Influência do diâmetro da partícula adsorvente;
- Influência da temperatura;
- Foi possível separar o ibuprofeno racêmico;
- Aplicação em escala industrial → Cromatografia preparativa:
 - Efeitos de transferência de massa;
 - Etapas posteriores do processo;
 - Maiores custos!!!

Novas perspectivas tecnológicas - V

Biossorção de urânio por hidroxiapatita, fragmentos de ossos e macrófitas.



<http://www.retraitesudrail.org/?p=1718>

- Problema: tratamento de resíduos líquidos radioativos;
- Evolução e desenvolvimento de técnicas e processos;
- Biossorção: adsorção com materiais biológicos;
- Preparação dos adsorventes: tratamento térmico, tamanho de partícula (0,125 – 0,297 mm).

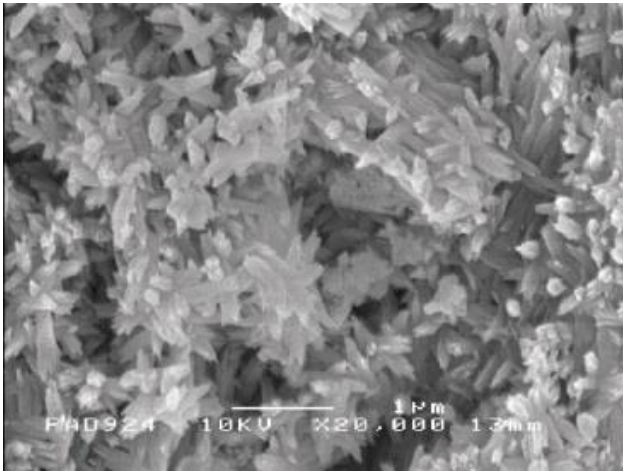
Novas perspectivas tecnológicas - V

Biossorção de urânio por hidroxiapatita, fragmentos de ossos e macrófitas - cont.

- Hidroxiapatita:
 - mineral $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$;
 - componente principal do esmalte do dente
 - componente do núcleo de osso
- Macrófitas aquáticas: *L. Leavigatum*, *P. Stratiotes*
 - Proliferam em ecossistemas aquáticos tropicais;
 - Abundância em todo o território do Brasil;
- Solução: nitrato de urânio em água destilada, pH 4,0 (resíduos nucleares possuem pH ácido);
- Espectroscopia óptica de emissão de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

Novas perspectivas tecnológicas - V

Biossorção de urânio por hidroxiapatita, fragmentos de ossos e macrófitas - cont.



<http://www.blogincytde.energynewsmagazine.com/?p=1730>



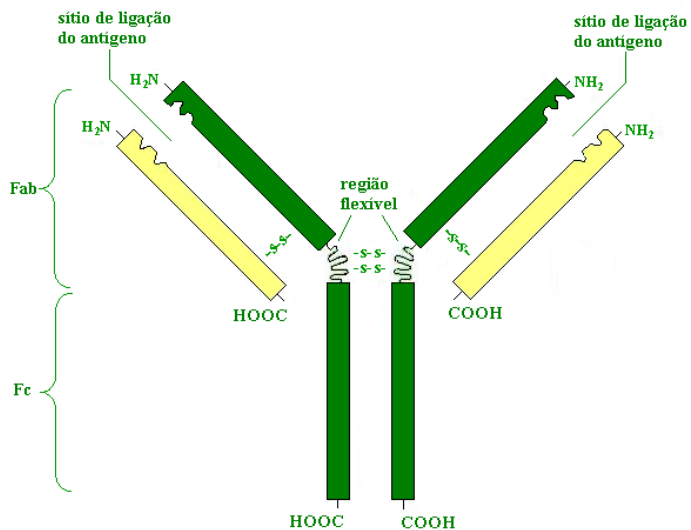
<http://thuycung.vn/threads/384-limnobium-laevigatum-beo-nhat>

- HA e osso: 15 a 30 mg/g;
- Macrófitas:
 - resultados similares independente da alga usada;
 - 0,029 mmol/g = 6,9 mg/g (similar a fibra de coco como adsorvente).

Fonte: Alves et al., EBA 2014; Melges et al., EBA 2014

Novas perspectivas tecnológicas - VI

Adsorção de IgG humana em quitosana/alginato com corantes imobilizados.



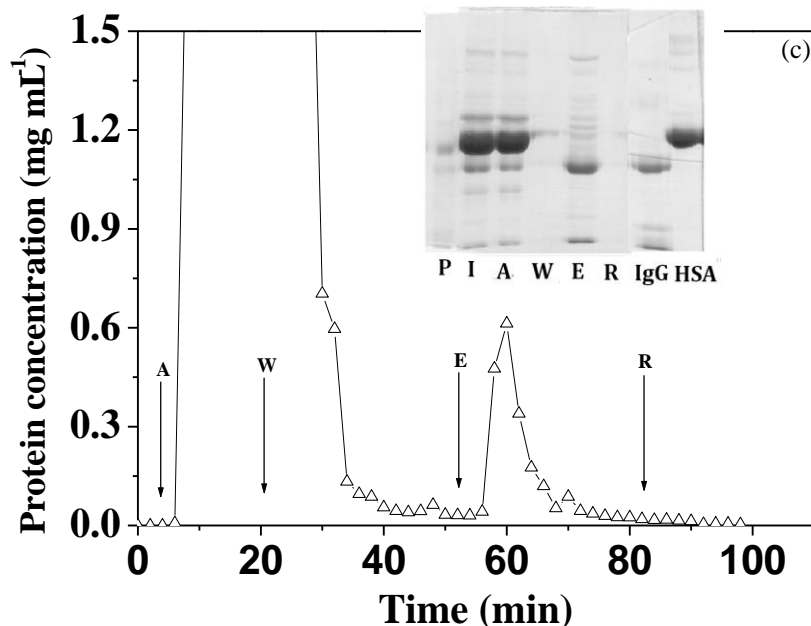
- Aplicação: recuperação e purificação de proteínas;
- IgG: anticorpo, obtido a partir do plasma/soro humano;
- Diagnóstico e terapia.

- Cromatografia de afinidade com corantes imobilizados;
- Corante têxtil Cibacron Blue como ligante.

Novas perspectivas tecnológicas - VI

Adsorção de IgG humana em quitosana/alginato com corantes imobilizados - cont.

- Adsorção em batelada: IgG pura (avaliação do pH)
 - Testes cinéticos – tempo de equilíbrio;
 - Isotermas de equilíbrio - modelos;
- Adsorção em coluna – leito fixo:
 - Objetivo: purificar IgG a partir de soro humano



SDS-PAGE: confirmou que este adsorvente pode ser usado para purificar IgG a partir de soro humano devido à sua elevada seletividade em relação a outras proteínas do soro

Conclusões

- Fundamentos da adsorção
- Diversidade → aplicação da adsorção em diversos processos e diversas áreas;
- Multidisciplinaridade em C&T;
- Importância investimento em P&D;
- Adsorção como parte da “tecnologia que impulsiona o desenvolvimento”

Dúvidas? Perguntas?



OBRIGADO PELA ATENÇÃO!

igor.bresolin@gmail.com