

CARACTERIZAÇÃO DE ZEÓLITAS E DE LEITOS ADSORVEDORES

Mônica Mendonça Schwartzman

e-mail: caf@urano.cdtm.br

Vanderley de Vasconcelos

e-mail: vasconv@urano.cdtm.br

Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear - CDTN

Caixa Postal 941 CEP: 30161-970 - Belo Horizonte - MG

Wander Luiz Vasconcelos

e-mail: wlv@urano.cdtm.br

Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais - EEUFMG

Rua Espírito Santo 35 - CEP 30160-030 - Belo Horizonte - MG

RESUMO

Processos de separação por adsorção têm sido utilizados na indústria em substituição a técnicas convencionais. O potencial da adsorção como processo de separação tem aumentado com o desenvolvimento de adsorventes como as zeólitas sintéticas. A caracterização do adsorvente é fundamental para se identificar as propriedades que influenciam o seu desempenho como adsorvente. Para caracterização dos leitos adsorvedores, o grau de compactação das partículas, a distribuição radial de porosidade e a conectividade dos poros formados entre as partículas, são de fundamental importância para a determinação da permeabilidade. Para permitir a determinação de parâmetros de difícil acesso experimental é utilizada uma modelagem geométrica computacional dos leitos adsorvedores. A simulação do processo de compactação das partículas é realizada empregando algoritmos análogos aos procedimentos reais, em um ambiente de computação gráfica selecionado. A UFMG e o CDTN estão realizando um projeto no âmbito do desenvolvimento de novos materiais, que inclui: a caracterização de zeólitas tipo A, a modelagem geométrica do leito adsorvedor e a aplicação de zeólitas na separação de gases pelo processo PSA. Este trabalho apresenta resultados experimentais provenientes de análises físicas, químicas e estruturais de zeólitas 5A. A modelagem é utilizada como apoio ao processo de caracterização, na determinação da distribuição radial da porosidade.

Descritores: zeólitas, caracterização, adsorção, modelagem.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de um processo de adsorção em escala comercial requer a disponibilidade de um adsorvente adequado em grandes quantidades e baixo custo. Em princípio, todos os materiais microporosos podem ser usados como adsorventes para a purificação e separação de gases. Entretanto, para a obtenção de um processo de separação econômico, o adsorvente deve apresentar valores elevados de seletividade, capacidade de adsorção e vida útil [1].

Os primeiros processos de adsorção utilizaram tanto o carvão ativado quanto a sílica gel como adsorventes, mas o potencial da adsorção como processo de separação aumentou consideravelmente com o desenvolvimento de adsorventes nas formas de peneiras moleculares, especialmente as zeólitas sintéticas. A necessidade do adsorvente possuir uma capacidade adsorptiva adequada restringe a escolha de materiais para processos de separação a adsorventes microporosos com diâmetros médios de poros na faixa de 3 a 100 Å, aproximadamente. Há, entretanto, uma diferença fundamental entre esses adsorventes. Nos adsorventes tradicionais existe uma distribuição de tamanho de microporos 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. Isto leva a diferenças significativas nas propriedades adsorptivas tornando as zeólitas uma classe especial de adsorventes [1].

A seletividade da adsorção de nitrogênio em relação ao oxigênio pela zeólita sintética tipo 5A, por exemplo, pode ser utilizada como um processo econômico de enriquecimento de oxigênio no ar atmosférico. Esse ar enriquecido pode ser utilizado, por exemplo, na aeração de lagos e resíduos industriais, ventilação de ambientes pobres em oxigênio, no tratamento de esgotos e em alto fornos.

O processo PSA (“Pressure Swing Adsorption”) é um dos mais importantes processos de separação de gases que utilizam o fenômeno da adsorção. Foi desenvolvido a partir de 1960 e encontra larga aplicação industrial na separação e purificação de gases. Este processo é bastante utilizado para obtenção de ar enriquecido em oxigênio, como uma alternativa para os processos criogênicos. Seu princípio de operação se baseia na separação de gases através de ciclos de pressurização e despressurização.

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. A caracterização das zeólitas é necessária para identificar os fatores que influenciam em sua atividade como adsorvente, especialmente a densidade, o grau de cristalinidade e a área superficial, o volume e a distribuição de tamanho de poros.

O objetivo deste trabalho é realizar a caracterização de zeólitas tipo 5A, utilizando-se diversas técnicas analíticas. São também caracterizados os leitos adsorvedores, através da determinação do grau de compactação das partículas, da fração volumétrica de poros e da distribuição radial da porosidade. Essas caracterizações são realizadas com o apoio de modelagem geométrica em um ambiente de computação gráfica selecionado.

O presente trabalho será aplicado em uma unidade PSA automatizada de separação de gases, desenvolvida para a realização de ensaios de separação de misturas gasosas diversas. Inicialmente, a instalação será operada para o enriquecimento de oxigênio no ar, de forma a gerar um produto contendo até 50 % de oxigênio.

ESTRUTURA DA ZEÓLITA A

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos que apresentam a seguinte fórmula geral [2]:



onde M é um cátion de metal alcalino ou alcalino-terroso, n é a valência do cátion, x e y são números inteiros e m representa o número de moléculas de água. Nesta representação, x+y é o número total de tetraedros na cela unitária da zeólita [2].

Nas zeólitas naturais, o cátion M é frequentemente o sódio, potássio, cálcio, magnésio ou bário. Nas sintéticas, existe uma grande variedade de cátions (Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , NH^{+4} , La^{+3} , etc.) que são provenientes diretamente da síntese ou de troca iônica posteriormente realizada [2]. Cerca de 100 diferentes estruturas de zeólitas já foram identificadas, incluindo as formas natural e sintética. Entretanto, apenas algumas delas apresentam aplicação comercial como adsorventes: a zeólita A (3A, 4A e 5A), a faujasita (X e Y) e a pentasil (silicalite / ZSM-5) [3].

A estrutura da zeólita A consiste de um conjunto de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 ligados através de átomos de oxigênio, formando uma rede cristalina com poros de dimensões moleculares. Variando-se a relação Si/Al, pode-se mudar o arranjo dos tetraedros de SiO_4 alterando-se assim, a dimensão dos poros. As zeólitas tipo A são sintetizadas na forma sódica (zeólita 4A), com 12 cátions de sódio. O cátion sódio pode ser substituído por vários outros cátions. A zeólita 5A é formada pela troca de Na^+ por Ca^{+2} resultando em um aumento no tamanho dos poros pela substituição de 2 Na^+ por um cátion bivalente.

PROCESSO PSA

No processo PSA o adsorvente é regenerado por redução da pressão parcial do componente adsorvido. Comparado a processos que utilizam a regeneração térmica do adsorvente, o processo PSA possui maior eficiência, baixo consumo de energia e menor investimento de capital [2].

O processo consiste na passagem de uma mistura gasosa, sob pressão, por um leito poroso preenchido por um adsorvente com alta superfície específica, 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 desorvido e o adsorvente regenerado, restabelecendo-se a condição inicial do processo. Os sistemas PSA são operados em ciclos, com dois ou mais leitos em sincronismo, permitindo alimentação e retirada de produtos continuamente [4].

As etapas básicas dos ciclos do processo PSA envolvem [1]:

- pressurização do leito com o produto purificado;
- adsorção a alta pressão;
- desorção com redução de pressão.

As unidades PSA diferem principalmente em relação ao adsorvente utilizado, ao número de colunas empregadas e ao arranjo de fluxo de gás entre as colunas. A qualidade do adsorvente apresenta uma grande influência no dimensionamento e na viabilidade econômica da instalação, o que tem levado a um acentuado crescimento na aplicação dos processos PSA com o desenvolvimento de zeólitas sintéticas.

CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS

Foram escolhidas, para este estudo, amostras comerciais de zeólitas tipo 5A (produzidas pela Bayer), na forma de esferas. Para a caracterização foram utilizadas diversas técnicas analíticas, visando determinar suas propriedades físicas, composição química, estrutura cristalina e morfologia.

A determinação da composição química dos materiais foi realizada por fluorescência de raios X, utilizando-se um espectrômetro Rigaku, modelo 3134, 50 KV, 20 mA e $t = 20$ seg (Tabela 1).

Tabela 1 - Análise por fluorescência de raios X.

Amostra	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Na (%)	CaO (%)
Zeólita 5A	35	34	3,4	11,3

A Tabela 2 apresenta as fases identificadas por difratometria de raios X, nas zeólitas 5A. O equipamento utilizado foi um difratômetro Rigaku, modelo Geigerflex, equipado com goniômetro tipo horizontal e tubos de cobre. A identificação das fases presentes foi feita por comparação com os cartões ASTM e JCDs.

Tabela 2 - Fases cristalinas identificadas por difratometria de raios X.

Amostra	Fase Predominante	Fase Minoritária
Zeólita 5A	Ca ₆ (AlO ₂ .SiO ₂) ₁₂ . 30H ₂ O (zeólita de cálcio)	Na ₁₂ (AlO ₂ .SiO ₂) ₁₂ . 27H ₂ O (zeólita de sódio)

A estimativa das proporções de fases foi realizada associando-se os ensaios de difratometria de raios X e fluorescência de raios X. A zeólita 5A é constituída aproximadamente por 60% de zeólita de cálcio e 40% de zeólita de sódio. Isto ocorre porque a zeólita de cálcio é obtida através de síntese da zeólita de sódio e posterior troca iônica dos íons Na⁺ por Ca⁺², sendo o equilíbrio alcançado quando a troca se encontra na faixa de 60 a 70%.

Os valores de densidade verdadeira e densidade volumétrica obtidos com picnômetro de hélio e de mercúrio foram de 2,1 g/cm³ e 1.4 g/cm³, respectivamente, para as zeólitas 5A.

Através da porosimetria de mercúrio foram determinadas as seguintes características estruturais: porosidade (26%), área total de poros (8,8 m² . g⁻¹) e densidade aparente (1,6 g . ml⁻¹). A área superficial, obtida pela técnica adsorção com nitrogênio, foi de 410 m² . g⁻¹, o raio médio de poros foi de 12,7 Å e o volume total de poros com raios menores que 1660 Å foi de 2,6 x 10⁻¹ cm³ . g⁻¹.

CARACTERIZAÇÃO DOS LEITOS ADSORVEDORES

Um diagrama esquemático da unidade PSA projetada e montada no CDTN é mostrada na Figura 1. A unidade é composta de leito adsorvedor de aço inoxidável ($D = 2,5 \text{ cm}$; $H = 40 \text{ cm}$), contendo zeólita tipo 5A, válvulas solenóides controladas por temporizadores e dispositivos de medição de pressão, temperatura e vazão. Os gases são coletados e analisados por cromatografia gasosa. Inicialmente, a instalação será operada para o enriquecimento do ar atmosférico em até 50 % de oxigênio. A unidade é simples e versátil, permitindo a realização de testes de separação de diversas misturas gasosas com diferentes adsorventes.

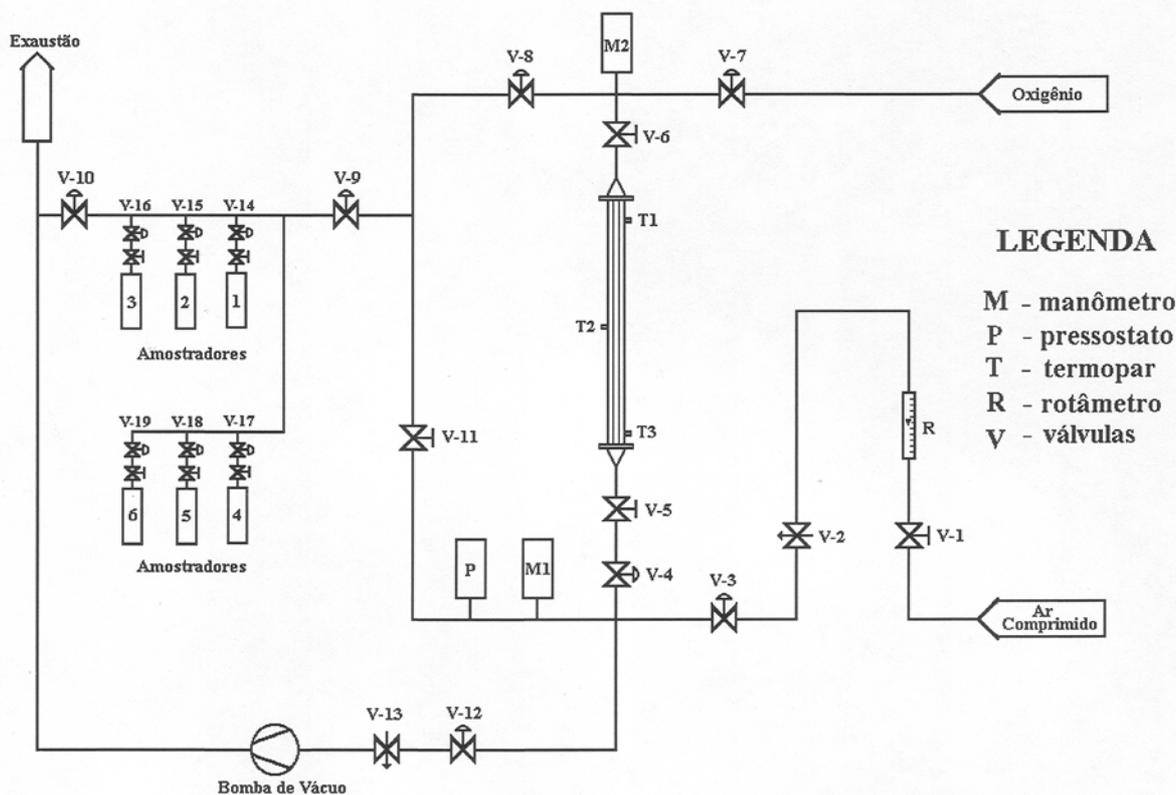


Figura 1 - Diagrama esquemático da unidade PSA instalada no CDTN.

O leito adsorvedor foi preenchido com zeólitas 5A com a distribuição granulométrica de 80^w% de esferas com diâmetro de 1,68 mm e 20^w% com diâmetro de 2,38 mm. A densidade do leito adsorvedor foi obtida através de método gravimétrico, obtendo-se o valor de 0,86 g.cm⁻³.

Para possibilitar a determinação de parâmetros estruturais de difícil acesso experimental do leito adsorvedor, foi realizada uma modelagem geométrica do mesmo.

MODELAGEM GEOMÉTRICA DO LEITO ADSORVEDOR

A modelagem geométrica é uma técnica bastante usada para descrever a forma de um objeto ou simular a dinâmica de um processo [5]. A implementação de modelos de compactação de partículas, para representar os leitos adsorvedores, em princípio, ser feita em qualquer

ambiente computacional que tenha uma linguagem de programação de alto nível com recursos gráficos. No entanto, a complexidade das rotinas típicas de computação gráfica e processamento digital de imagens tornaria esta tarefa bastante difícil e com uma demanda muito grande de tempo e esforço. Por isso, a escolha de um ambiente adequado, onde já existam rotinas básicas de manipulação gráfica, em especial aquelas que envolvam manipulação de sólidos, é uma etapa decisiva na realização desta tarefa.

O ambiente escolhido foi o AutoCAD versão 12 com AME (“Advanced Modeling Extension”), que permite a programação em linguagens de alto nível como LISP ou C. Os recursos relacionados com a modelagem de sólidos disponíveis neste ambiente facilitam a criação, edição e análise das estruturas geradas no computador. Ao mesmo tempo que vai sendo formado, um extenso banco de dados sobre as características geométricas do leito vai sendo automaticamente atualizado, permitindo uma fácil obtenção posterior de parâmetros importantes para a sua caracterização, tais como distribuição radial de porosidade e conectividade de poros. É também possível, neste ambiente, a obtenção de seções transversais e longitudinais do sólido modelado e sua visualização em janelas e cores convenientes.

Para a simulação do leito, o seguinte algoritmo computacional foi implementado [6,7]: partículas esféricas com diâmetros de 2,38 mm e 1,68 mm, escolhidas aleatoriamente levando em conta as frações em peso observadas nas amostras de zeólitas 5A (20 % e 80 % respectivamente), caem a partir de uma posição aleatório no topo do leito. Durante a sua queda, cada partícula alcança uma posição estável quando ocorrer uma das seguintes situações: atingir o fundo do leito; atingir duas partículas e a parede do leito; e atingir três outras partículas simultaneamente. Nas duas últimas situações apresentadas, em alguns casos particulares as partículas podem ainda não estar em posições estáveis e devem continuar o seu processo de queda.

Com este algoritmo, implementado em Autolisp e executado em um microcomputador Pentium - 90 Mhz, com 64 Mbytes de RAM, foram posicionadas 1330 esferas em um leito adsorvedor simulado, o que corresponde a uma altura aproximada de 12,5 mm (Figura 2). A fração volumétrica de poros obtida para este leito foi de $45,4 \pm 1,9$ %. A fração volumétrica de poros obtida para o leito real, através de medidas de densidade foi de $39,6 \pm 0,9$ %. Os valores obtidos para este parâmetro através do uso de analisadores de imagens [8] aplicados a seções do leito real e do simulado (Figura 3) foram de 44,5% e 50,5%, respectivamente. A comparação entre os parâmetros geométricos do leito simulado com os correspondentes ao leito real é utilizado para o processo de validação do modelo e, a partir daí, utilizá-lo para estimar parâmetros de difícil acesso experimental.

Um dos parâmetros importantes para a análise e projeto de leitos adsorvedores é a distribuição radial da porosidade, uma vez que a variação da porosidade em relação à distância do centro da seção transversal do leito provoca os chamados *efeitos de bordas* (“wall effects”), que afetam o escoamento de calor e massa em leitos de partículas compactadas aleatoriamente [9]. A maioria dos modelos utilizados para avaliar esta distribuição radial não leva em conta as oscilações amortecidas da porosidade na direção do centro do leito ou não considera partículas de diferentes tamanhos, como o caso das zeólitas 5A aqui analisado. A caracterização direta do leito de zeólitas simulado permite a obtenção direta da distribuição radial da porosidade, sem simplificações adicionais (Figura 4).

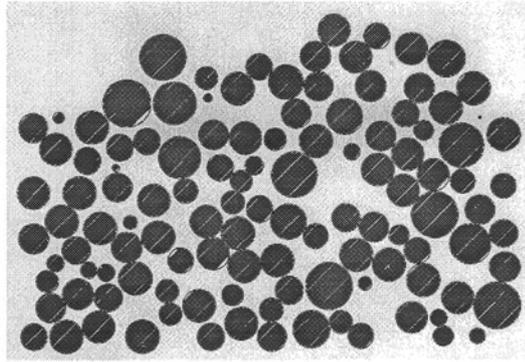
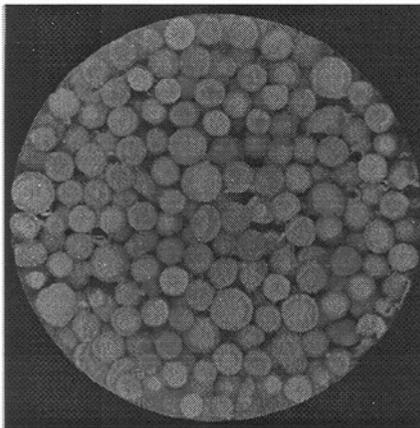
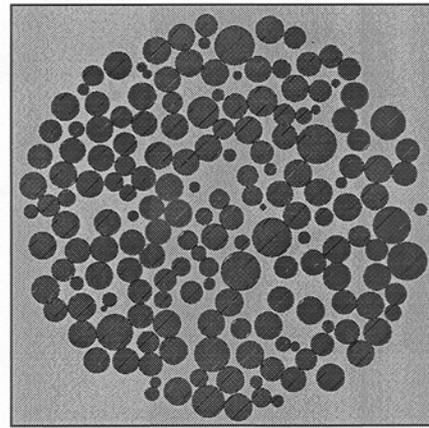


Figura 2 - Seção longitudinal de um trecho do leito adsorvedor simulado.



(a)



(b)

Figura 3 - Seções transversais do leito adsorvedor: a) real e b) simulada.

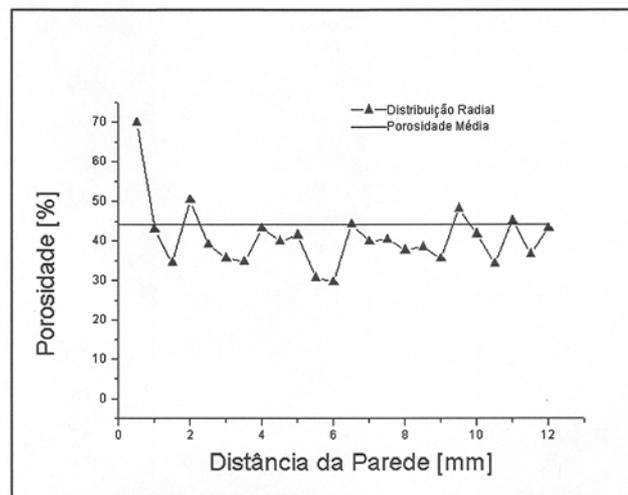


Figura 4- Distribuição radial da porosidade, estimada com o auxílio de modelagem geométrica.

CONCLUSÕES

As zeólitas 5A analisadas possuem alto grau de cristalinidade, alta área superficial e grande quantidade de microporos em sua estrutura. As análises por difratometria de raios X e fluorescência de raios X permitiram concluir que a amostra do tipo 5A é composta por zeólita de cálcio (60%) e sódio (40%). As esferas das amostras utilizadas apresentaram diâmetros de 2,38 mm e 1,68 mm, com frações em peso de 20 % e 80 %, respectivamente. A fração volumétrica dos poros obtida para o leito simulado pode ser considerada abaixo da fração volumétrica observada no leito real, mesmo levando em conta os erros envolvidos na determinação desses parâmetros. Tal diferença pode ser explicada pela variação de forma e tamanho de partículas, bem como pela presença de partículas quebradas no leito real. A altura reduzida do leito simulado, em relação ao leito real e o algoritmo de compactação utilizado, o qual não permite a movimentação horizontal das partículas assim que atingem o fundo do leito, também podem contribuir para essa diferença. Trabalhos futuros deverão tentar aproximar mais os parâmetros do leito simulado aos do leito real, através da consideração dos fatores acima. O leito simulado permitiu a determinação da distribuição radial da porosidade, sendo observadas oscilações nos valores de porosidade, conforme previstos em modelos que consideram um único tamanho de partícula. A conectividade dos poros, fator importante na determinação da permeabilidade do leito, pode ser avaliada a partir das seções seriadas facilmente obtidas a partir do modelo. A modelagem geométrica proposta pode ser considerada, então, uma ferramenta importante na determinação mais precisa de parâmetros estruturais de difícil acesso experimental de leitos adsorvedores, pois permite a utilização de distribuições de partículas as mais próximas possíveis das distribuições medidas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao PADCT/FINEP pelo apoio financeiro recebido.

REFERÊNCIAS

- [1] YANG, R.T. Gas separation by adsorption process. Boston, Butterworths, 1987.
- [2] MONTEIRO, J.L.F. Introdução. In: CURSO IBEROAMERICANO SOBRE PENEIRAS MOLECULARES, 2. São Carlos, 22-26/05/1995. Trabalhos... São Carlos: UFSCar, 1995, p. 1-18.
- [3] RUTHVEN, D.M. Zeolites as selective adsorbents. Chemical Engineering Progress, **84** (2): 42-50, 1988.
- [4] SCHVARTZMAN, M.M.A.M. et al. Synthesis of zeolite and its utilization for production of oxygen enriched air. In: MEETING OF THE SOUTHERN HEMISPHERE ON MINERAL TECHNOLOGY, 4., Proceedings... Concepción: Universidad de Concepción, 1994, v.I, p. 231-243.
- [5] MORTENSON, M. E. Geometric modeling. John Wiley & Sons, New York, 1985.
- [6] VISSCHER, W. W., BOLSTERLI, M. Random packing of equal and unequal spheres in two and three dimensions. Nature, **239** (5374): 504-7, 1972.
- [7] ZHENG, J., JOHNSON, P. F. Computer simulation of particle packing and sintering. Ph.D. Thesis. Alfred University, Alfred, NY, 1991.
- [8] PINTO, L. C. M. Quantikov - Um analisador microestrutural para o ambiente WindowsTM. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 1996.
- [9] MUELER, G. E. Prediction of radial porosity distributions in randomly packed fixed beds of uniformly sized spheres in cylindrical containers. Chemical Engineering Science, **46** (2): 706-8, 1991.