

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS – UNICAMP**

**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:  
SISTEMAS DE PROCESSOS QUÍMICOS E INFORMÁTICA**

**DESENVOLVIMENTO DE UMA INSTALAÇÃO DE  
SEPARAÇÃO DE GASES POR ADSORÇÃO E  
MODELAGEM DO PROCESSO**

**Autora: Célia de Figueiredo Cordeiro Neves**

**Orientadora: *Prof.ª Dr.ª Elizabete Jordão*  
Co-orientador: *Prof. Dr. Wander Luiz Vasconcelos***

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

Maio – 2000

Campinas – São Paulo – Brasil

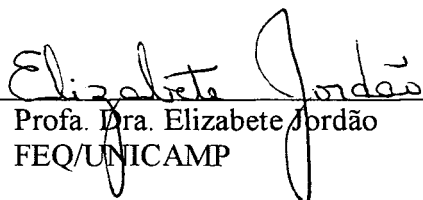
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

N414d      Neves, Célia de Figueiredo Cordeiro  
Desenvolvimento de uma instalação de separação de gases por adsorção e modelagem do processo / Célia de Figueiredo Cordeiro Neves.--Campinas, SP: [s.n.], 2000.

Orientadores: Elizabete Jordão e Wander Luiz Vasconcelos.  
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

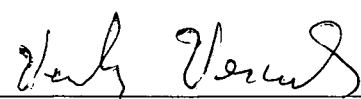
1. Adsorção. 2. Processos químicos. 3. Gases – Absorção e adsorção. I. Jordão, Elizabete. II. Vasconcelos, Wander Luiz. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Tese de Doutorado defendida por Célia de Figueiredo Cordeiro Neves em 24 de Maio de 2000 e aprovada pela Banca Examinadora constituída pelos seguintes doutores:




---

Profa. Dra. Elizabeth Jordão  
FEQ/UNICAMP



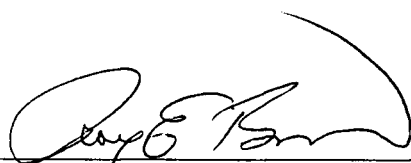
---

Dr. Vanderley de Vasconcelos  
CNEN/CDTN




---

Prof. Dr. Cesar Costapinto Santana  
FEQ/UNICAMP



---

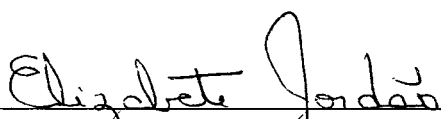
Prof. Dr. Roy Edward Bruns  
IQ/UNICAMP



---

Prof. Dr. Elias Basile Tambourgi  
FEQ/UNICAMP

Esta versão corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida por Célia de Figueiredo Cordeiro Neves e aprovada pela Banca Examinadora em 24 de Maio de 2000.



---

Prof.ª Dra. Elizabeth Jordão  
Orientador

I

**Aos meus pais**

**José e Creuza de Araújo Figueiredo**

## II

### AGRADECIMENTOS

O autor agradece a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho e, em especial:

à Professora Dr.<sup>a</sup> Elizabete Jordão, pela orientação e ajuda prestada durante a realização deste trabalho;

ao Professor Dr. Wander Luiz de Vasconcelos, pela orientação, apoio e incentivo dado durante o decorrer do trabalho;

à Engenheira Dr.<sup>a</sup> Mônica Maria de Abreu Mendonça Schvartzman, parceira e co-autora no desenvolvimento da instalação experimental, pela preciosa ajuda e sugestões dadas durante o decorrer do trabalho;

ao Engenheiro Dr. Vanderley de Vasconcelos, pelas valiosas sugestões e ajuda prestada na avaliação do desempenho do processo;

ao Técnico Antônio Edicleto Gomes Soares, responsável pelo trabalho de montagem e preparo da instalação experimental;

às Engenheiras Solange Vaz Coelho e Dr.<sup>a</sup> Jeaneth dos Santos Benedetto, pelo apoio e incentivos prestados na execução deste trabalho;

ao Professor Dr. Adélio Miguel Magalhães Mendes, da Universidade do Porto, pela gentil acolhida e pelos valiosos ensinamentos teóricos e práticos;

ao Engenheiro Reiner Simões, pelo projeto e execução da automação e controle da instalação;

aos Técnicos Antônio Juscelino Pinto, Cristiano Napoleão Rodrigues, Reinaldo Turbino da Silva e Geraldo Antônio Scoralick Martins, pelos serviços de instalação eletro/eletrônica, montagem mecânica e soldagem da instalação;

### III

à Engenheira Alessandra Lopes Carvalho, pelo desenvolvimento de rotina para cálculo de área;

à Química Helena Eugenia L. Palmieri, pelo desenvolvimento e execução de análises químicas;

aos Engenheiros Denis Henrique B. Scaldaferrri, responsável pelo projeto inicial de automação e controle da instalação e a Ivan de Oliveira Luz, pela ajuda na montagem mecânica da instalação original;

aos colegas da CT5 e, em particular, a Eder Souza de Oliveira pela realização de trabalhos de computação, e a Maria Aparecida Cardoso Alves, pelo apoio administrativo;

a todos os funcionários e colegas do CDTN, pelo apoio e ajuda constantes e, em especial a Lenira Lúcia Passos Ferreira, pela ajuda na busca e revisões bibliográficas e a Rosemary Ribeiro Martins Cruz, pelo apoio administrativo;

ao Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear – CDTN, pelos recursos materiais e financeiros concedidos para a realização do trabalho;

à UNICAMP, pela possibilidade de realização deste trabalho;

à FAPEMIG e ao programa RHAE/CNPq, pela liberação de recursos financeiros;

ao meu marido, José Mário, pela paciência e compreensão;

à banca examinadora, pela avaliação deste trabalho.

## IV

### SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	VII
LISTA DE TABELAS.....	X
NOMENCLATURA.....	XII
RESUMO.....	XVI
ABSTRACT.....	XVII
CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS.....	6
CAPÍTULO 3- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
3.1. Introdução.....	7
3.2. Processos de Separação de Gases.....	8
3.2.1. Absorção.....	8
3.2.2. Destilação.....	9
3.2.3. Separação por Membranas.....	10
3.2.4. Adsorção.....	12
3.3. Fundamentos de Adsorção.....	14
3.3.1. Adsorventes.....	14
3.3.2. Estrutura do Leito.....	22
3.3.3. Equilíbrio de Adsorção.....	24
3.4. Processos PSA.....	31
3.4.1. Desenvolvimento Histórico.....	31
3.4.2. Aplicações dos Processos PSA.....	33
3.4.3. Principais Etapas de um Processo PSA.....	38
3.4.4. Etapas de um Projeto para Separação de Misturas Gasosas por PSA.....	43
3.4.5. Análise do Desempenho dos Processos PSA.....	46
3.5. Planejamento e Análise de Experimentos.....	47



3.5.1. Conceitos Estatísticos Básicos.....	48
3.5.2. Seleção de Variáveis .....	49
3.5.3. O Planejamento Fatorial.....	51
3.5.4. Modelos Empíricos .....	55
3.6. Teoria de Cascatas .....	60
3.6.1. Equações do Estágio.....	60
3.6.2. A Cascata Simétrica .....	62
<b>CAPÍTULO 4 - MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>65</b>
4.1. Introdução.....	65
4.2. Descrição da Instalação e Materiais Utilizados.....	67
4.2.1. Instalação .....	67
4.2.2. Materiais .....	70
4.3. Metodologia.....	73
4.3.1. Introdução.....	73
4.3.2. Descrição Funcional da Instalação.....	73
4.3.3. Detalhamento da Instrumentação e Controle.....	75
4.3.4. Obtenção da Tabela de Dados.....	84
4.3.5. Determinação da Pureza, Recuperação e Produtividade.....	86
4.3.6. Programas Computacionais Utilizados.....	87
<b>CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>88</b>
5.1. Introdução.....	88
5.2. Testes Exploratórios.....	89
5.3. Seleção de Variáveis .....	94
5.4. Planejamento Fatorial.....	97
5.4.1. Resultados com a Resposta Pureza .....	99
5.4.2. Resultados com a Resposta Recuperação.....	106
5.4.3. Resultados com a Resposta Produtividade .....	110
5.5. Desenvolvimento de Modelos Empíricos .....	117

## VI

5.5.1. Modelo Empírico com a Resposta Pureza.....	118
5.5.2. Modelo Empírico com a Resposta Recuperação .....	123
5.5.3. Modelo Empírico com a Resposta Produtividade. ....	126
5.6. Análise do Processo em Função das Condições Experimentais.....	130
5.7. Avaliação do Desempenho do Processo.....	135
5.8. Aplicação da Teoria de Cascatas a Processos PSA.....	140
<b>CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS .....</b>	<b>155</b>
6.1. Trabalho Experimental.....	155
6.2. Modelagem .....	157
6.3. Sugestões para Próximos Trabalhos .....	158
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>161</b>
<b>ANEXO 1 - RESULTADOS DE UM TESTE DE SEPARAÇÃO EXEMPLIFICANDO A APLICAÇÃO DA METODOLOGIA DESENVOLVIDA PARA A ANÁLISE DE DESEMPENHO DO PROCESSO PSA.....</b>	<b>170</b>
<b>ANEXO 2 - NOTAS SOBRE A INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>185</b>
1.1. Evolução do Projeto e Montagem da Instalação PSA .....	185
1.2. Atraso no Tempo de Resposta do Analisador de O <sub>2</sub> .....	188
1.3. Calibração do Analisador de O <sub>2</sub> .....	188
1.4. Relatório de Dados de Processo .....	189
1.5. Transdutores de Vazão Mássica .....	189
1.6. Volumes Mortos .....	191
1.7. Transmissor de Pressão .....	192
1.8. Detalhamento da Operação da Instalação .....	192
1.9. CLP e Sistema Supervisório.....	193

## VII

### LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Comparação de custos de produção de N <sub>2</sub> por PSA e por processos criogênicos .....	10
Figura 3.2. Ilustração de um processo de separação por membrana. ....	11
Figura 3.3. Distribuição de tamanho de poro para os adsorventes mais comuns.....	15
Figura 3.4. Representações da estrutura da zeólita A: (a) unidade sodalita; (b) célula unitária.....	21
Figura 3.5. Ilustração de um sistema de leito fixo.....	22
Figura 3.6. Ilustração das porosidades em um leito fixo.....	24
Figura 3.7. Classificação de isotermas.....	26
Figura 3.8. Ilustração de um sistema PSA de dois leitos.....	39
Figura 3.9. Seqüência de etapas no ciclo básico de Skarstrom.....	39
Figura 3.10. Etapas básicas em um processo PSA.....	40
Figura 3.11. A onda de adsorção.....	41
Figura 3.12. Um experimento com 2 fatores, com as respostas y mostradas nos vértices..	53
Figura 3.13. Gráfico de probabilidade normal dos efeitos, para um planejamento 2 <sup>4</sup> . ....	55
Figura 3.14. Ilustração de um estágio genérico de uma cascata, mostrando as correntes de alimentação, produto e rejeito. ....	61
Figura 3.15. Ilustração de uma cascata simétrica genérica, mostrando as seções de enriquecimento e empobrecimento. ....	62
Figura 4.1. Desenho esquemático da instalação PSA, mostrado no menu principal do programa .....	67
Figura 4.2. Instalação laboratorial de separação de gases pelo processo PSA .....	69
Figura 4.3. Aspecto visual dos adsorventes esféricos de zeólita 5A. ....	71
Figura 4.4. Isotermas de adsorção de N <sub>2</sub> e O <sub>2</sub> , obtidas com o adsorvente zeolítico 5A.....	72
Figura 4.5. Direção do fluxo gasoso no ciclo PSA utilizado. ....	73
Figura 4.6. Telas de sistema mostrando: (a) Menu de sistema; (b) Ajuste geral de parâmetros.....	77
Figura 4.7. Tela de gráficos.....	78
Figura 4.8. Telas do sistema mostrando: (a) Gráfico de pressão na coluna;.....	79

## VIII

(b) Gráfico de vazões de alimentação e produto;.....	80
(c) Gráfico de concentração de O <sub>2</sub> no produto;.....	81
(d) gráfico de temperatura nos 3 pontos da coluna.....	82
Figura 4.9. (a) Tela de impressão; (b) Tela de relatórios.....	83
Figura 5.1. Efeito da variação dos parâmetros sobre a pureza do produto:	
(a) tempo de adsorção;.....	90
(b) vazão de alimentação;.....	90
(c) tempo de evacuação;.....	91
(d) pressão de evacuação;.....	91
(e) tempo de pressurização;.....	92
(f) pressão de adsorção;.....	92
(g) número de ciclos .....	93
Figura 5.2. Gráfico normal das estimativas dos efeitos para a resposta pureza.....	100
Figura 5.3. Efeitos de interação para a resposta pureza: (a) BC; (b) BD.....	103
Figura 5.4. Gráfico de resíduos versus respostas previstas para a pureza.....	105
Figura 5.5. Gráfico de probabilidade normal dos resíduos para a pureza.....	106
Figura 5.6. Gráfico normal das estimativas dos efeitos para a resposta recuperação.....	107
Figura 5.7. Efeito da interação CD para a resposta recuperação.....	108
Figura 5.8. Gráfico de resíduos versus respostas previstas para a recuperação.....	109
Figura 5.9. Gráfico de probabilidade normal dos resíduos para a resposta recuperação....	110
Figura 5.10. Gráfico normal de estimativas dos efeitos para a resposta produtividade.....	111
Figura 5.11. Efeitos de interação para a resposta produtividade: (a) CD;.....	112
(b) BC;.....	113
(c) AC;.....	113
(d) AD.....	114
Figura 5.12. Gráfico de resíduos versus respostas previstas para a produtividade .....	115
Figura 5.13. Gráfico de probabilidade normal dos resíduos para a resposta produtividade.....	116
Figura 5.14. Gráfico de resíduos versus respostas previstas para o modelo da pureza.....	121
Figura 5.15. Validação do modelo para a resposta pureza.....	122
Figura 5.16. Gráfico de resíduos versus respostas previstas para o modelo da recuperação.....	125
Figura 5.17. Validação do modelo para a resposta recuperação.....	126
Figura 5.18. Gráfico de resíduos versus respostas previstas para o modelo da produtividade.....	129

## IX

Figura 5.19. Validação do modelo para a resposta produtividade. ....	129
Figura 5.20. Efeito da variação da pressão de adsorção na pureza, recuperação e produtividade. ....	131
Figura 5.21. Efeito da variação da pressão de dessorção na pureza, recuperação e produtividade. ....	132
Figura 5.22. Efeito da variação da vazão de alimentação na pureza, recuperação e produtividade. ....	133
Figura 5.23. Efeito da variação do tempo de adsorção na pureza, recuperação e produtividade. ....	134
Figura 5.24. Recuperação de O <sub>2</sub> em função da pureza do produto.....	136
Figura 5.25. Produtividade do adsorvente em função da pureza do produto.....	137
Figura 5.26. Ilustração de uma coluna de adsorção mostrando fluxos de entrada e saída..	140
Figura 5.27. Comparação de $\delta U$ calculado pelas Equações 5.20 e 5.23. ....	143
Figura 5.28. Resíduos deixados na comparação dos valores estimados de $L$ com dados experimentais.....	146
Figura 5.29. Diferenças percentuais na estimativa de $\delta U$ em relação aos valores de $\delta U$ calculados por meio de dados experimentais.....	146
Figura 5.30. Validação do modelo de $\delta U$ , representado pela Equação 5.27.....	148
Figura 5.31. Variação de $\delta U$ com a pureza do produto. ....	149
Figura 5.32. Variação de $\delta U$ com a recuperação de oxigênio.....	149
Figura 5.33. Variação de $\delta U$ com a produtividade do adsorvente. ....	150
Figura A1.1. Variação da pressão na coluna nos ciclos 11 a 20.....	179
Figura A1.2. Variação da vazão de alimentação nos ciclos 11 a 20.....	180
Figura A1.3. Variação da vazão do produto nos ciclos 11 a 20.....	180
Figura A1.4. Variação da temperatura em três pontos na coluna nos ciclos 11 a 20.....	181
Figura A1.5. Variação da concentração de O <sub>2</sub> no produto nos ciclos 11 a 20.....	181
Figura A2.1. Desenho esquemático da primeira instalação PSA.....	185
Figura A2.2. Configuração da segunda instalação PSA.....	187
Figura A2.3. Detalhe do ponto de amostragem.....	192
Figura A2.4. Diagrama de blocos generalizado de um CLP.....	194

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 3.1 Marcos no desenvolvimento histórico da tecnologia PSA .....	32
Tabela 3.2. Processos PSA comerciais .....	33
Tabela 3.3. Matriz de planejamento fatorial $2^4$ .....	52
Tabela 3.4. Rendimento de uma reação em função da temperatura, para o catalisador A ...	56
Tabela 3.5. Análise de variância para o ajuste de um modelo linear com 2 parâmetros .....	57
Tabela 4.1. Características do adsorvente comercial de zeólita 5A.....	71
Tabela 4.2. Relatório gerado (formato de planilha eletrônica). .....	85
Tabela 5.1. Lista de variáveis para seleção. ....	94
Tabela 5.2. Resultados da Fase 1 da seleção de variáveis. ....	95
Tabela 5.3. Resultados da Fase 2 da seleção de variáveis. ....	95
Tabela 5.4. Confirmação dos resultados da seleção de variáveis. ....	96
Tabela 5.5. Fatores e níveis do planejamento fatorial $2^4$ .....	98
Tabela 5.6. Resultados do planejamento fatorial $2^4$ com as respostas <b>P</b> , <b>R</b> e <b>Pr</b> .....	98
Tabela 5.7. Efeitos calculados para o planejamento fatorial $2^4$ com a resposta pureza. ....	100
Tabela 5.8. Análise de resíduos no planejamento fatorial $2^4$ para a resposta pureza .....	105
Tabela 5.9. Efeitos calculados para o planejamento fatorial $2^4$ com a resposta recuperação. ....	107
Tabela 5.10. Análise de resíduos no planejamento fatorial $2^4$ para a resposta recuperação .....	109
Tabela 5.11. Efeitos calculados para o planejamento fatorial $2^4$ com a resposta produtividade. ....	111
Tabela 5.12. Análise de resíduos no planejamento fatorial $2^4$ para a resposta produtividade .....	115
Tabela 5.13. Matriz e resultados dos experimentos para construção de modelos. ....	117
Tabela 5.14. Análise da variância para o ajuste do modelo linear com a resposta pureza .	118
Tabela 5.15. Análise da variância para o ajuste do modelo quadrático com a resposta pureza .....	119
Tabela 5.16. Intervalos de confiança (95%) para os coeficientes da equação 5.10. ....	120

Tabela 5.17. Matriz e resultados dos testes de separação realizados com o objetivo de validar os modelos de pureza, recuperação e produtividade.....	122
Tabela 5.18. Análise da variância para o ajuste do modelo linear com a resposta recuperação.....	123
Tabela 5.19. Análise da variância para o ajuste do modelo quadrático com a resposta recuperação.....	124
Tabela 5.20. Análise da variância para o ajuste do modelo linear com a resposta produtividade.....	127
Tabela 5.21. Análise da variância para o ajuste do modelo quadrático com a resposta produtividade.....	128
Tabela 5.22. Condições operacionais utilizadas nas simulações para obtenção das respostas <b>P</b> , <b>R</b> e <b>Pr</b> .....	130
Tabela 5.23. Estimativas de <b>P</b> , <b>R</b> e <b>Pr</b> , calculadas por meio dos modelos desenvolvidos, para diversas condições operacionais.....	135
Tabela 5.24. Simbologia utilizada para os parâmetros <b>P</b> , <b>R</b> e <b>Pr</b> .....	142
Tabela 5.25. Resultados de simulação de $\delta U$ máximo, obtidos a partir da Equação 5.27.....	151
Tabela 5.26. Cálculos de $\delta U$ a partir dos resultados experimentais de <b>P</b> , <b>R</b> e <b>Pr</b> .....	151
Tabela 5.27. Resultados de $\delta U$ máximo, obtidos a partir de dados experimentais.....	153
Tabela 5.28. Cálculos de $\delta U$ a partir dos resultados experimentais de <b>P</b> , <b>R</b> e <b>Pr</b> ( <i>dados extraídos da Tabela 5.26</i> ).....	154
Tabela A1.1. Relatório gerado mostrando resultados do teste de separação.....	171
Tabela A1.2. Rotina desenvolvida no programa Matlab <sup>®</sup> para cálculo de área sob a curva vazão x tempo.....	182
Tabela A.1.3. Dados de processo e análise de desempenho do teste de separação.....	184

NOMENCLATURA**Símbolos**

$A$  = pressão de adsorção, utilizado no planejamento fatorial, bar

$b$  = constante de Langmuir

$b_i$  = coeficientes da reta de regressão

$B$  = pressão de dessorção, utilizado no planejamento fatorial, bar

$C$  = vazão de alimentação, utilizado no planejamento fatorial, m<sup>3</sup>/h

$C_0$  = concentração do soluto na alimentação, mol/l

$D$  = tempo de adsorção, utilizado no planejamento fatorial, s

$E$  = trabalho separativo de um estágio de enriquecimento isotópico, UTS

$F$  = distribuição de probabilidades

$\Delta H$  = variação de entalpia na adsorção

$K, K'$  = constantes de equilíbrio de adsorção

$K_0, K'_0$  = fatores utilizados na equação 3.10

$K_d$  = fração de volume de poros na qual uma molécula pode penetrar

$L, L', L''$  = vazão molar da corrente de alimentação, de produto ou de rejeito em um estágio de enriquecimento isotópico, respectivamente, mol/h

$M, M', M''$  = massa de uma corrente de alimentação, de produto ou de rejeito em um estágio de enriquecimento isotópico, respectivamente, mol

$N, N', N''$  = fração molar do componente de interesse em uma corrente de alimentação, de produto ou de rejeito em um estágio de enriquecimento isotópico, respectivamente

$p$  = pressão parcial do adsorbato, bar

$P$  = pureza do produto, % O<sub>2</sub>

$P_r$  = produtividade do adsorvente, mol O<sub>2</sub>/kg.ciclo



### XIII

$P$  = pressão total, bar

$q$  = quantidade adsorvida em volume (CNTP)/g ou fator de separação de um estágio

$q_s$  = quantidade adsorvida em monocamada, volume (CNTP)/g

$R$  = recuperação do produto, %

$R, R', R''$  = abundância relativa do componente de interesse em uma corrente de alimentação, de produto ou de rejeito, em um estágio de enriquecimento isotópico, respectivamente

$s^2$  = variância da amostra

$T$  = temperatura, K

$\delta U$  = capacidade separativa do estágio, mol/h

$\Delta U$  = variação da energia interna

$V_e$  = volume de eluição, utilizado na equação 3.5

$V_0$  = volume de vazios entre as partículas, utilizado na equação 3.5

$V_i$  = volume de vazio interno, utilizado na equação 3.5

$\bar{x}$  = média da amostra

$x_i$  =  $i$ -ésima observação

$x_1$  = variável codificada representando a pressão de adsorção

$x_2$  = variável codificada representando a pressão de dessorção

$x_3$  = variável codificada representando a vazão de alimentação

$x_4$  = variável codificada representando o tempo de adsorção

$z$  = distância axial na coluna, cm

$\Delta z$  = segmento do leito adsorvedor, cm

#### **Siglas**

BET – Brunauer, Emmet e Teller

CLP – Controlador lógico programável

## XIV

CMS – “Carbon Molecular Sieve”

MQ – Média quadrática

PSA – “Pressure Swing Adsorption”

SQ – Soma quadrática

TSA – “Temperature Swing Adsorption”

UTS – Unidade de capacidade separativa

VSA – “Vacuum Swing Adsorption”

### Letras Gregas

$\epsilon_e$  = porosidade interparticular

$\epsilon_p$  = porosidade intraparticular

$\epsilon_T$  = porosidade total do leito

$\theta$  = fração da superfície do adsorvente ocupada pelo adsorbato ou corte em um estágio de enriquecimento isotópico

$\rho_f$  = densidade do fluido,  $\text{g/cm}^3$

$\rho_p$  = densidade da partícula incluindo o fluido nos poros,  $\text{g/cm}^3$

$\rho_s$  = densidade do sólido estrutural,  $\text{g/cm}^3$

$\tau$  = transporte isotópico

$\bar{\tau}$  = transporte líquido do isótopo

$\nu$  = número de graus de liberdade

### Subscritos

*ads* = adsorção

*ep* = erro puro

*faj* = falta de ajuste

XV

$p$  = número de graus de liberdade da média quadrática da regressão

$pres$  = pressurização

$q$  = número de graus de liberdade da média quadrática residual

$R$  = regressão

$r$  = resíduos ou residual

**RESUMO**

Os processos de separação são normalmente responsáveis pelos maiores custos de produção nas indústrias químicas, petroquímicas e correlatas. A aplicação comercial de processos adsorptivos de separação de gases conhecidos como PSA (“Pressure Swing Adsorption”), têm tido uma aceitação crescente na indústria, pois eles são mais eficientes e econômicos do que os processos de separação convencionais, para pequenas e médias capacidades de produção.

O objetivo deste trabalho é desenvolver uma instalação de separação de gases por PSA para a produção de ar enriquecido na faixa de 25 a 50 % de oxigênio, para aplicação em processos de combustão e oxidação, e construir um modelo que permita descrever o comportamento do processo, levando em consideração três parâmetros de avaliação: a pureza e recuperação do produto e a produtividade do adsorvente.

Para alcançar os objetivos propostos foi projetada e construída uma instalação laboratorial de PSA utilizando um adsorvente à base de zeólita 5A. O sistema de automação e controle da instalação consiste de um controlador lógico programável conectado a um microcomputador via sistema supervisor, e a diversas válvulas solenóides e instrumentos de medição de vazão, pressão, concentração e temperatura. O projeto e a construção da instalação exigiram um grande esforço de pesquisa e estudo, e conduziram à formação de uma equipe multidisciplinar com especialistas em áreas como processos, materiais, automação e controle, que muito contribuiu para a consolidação da pesquisa.

Através da utilização de um planejamento fatorial de experimentos foi possível obter modelos empíricos satisfatórios para a pureza, recuperação e produtividade em função das condições operacionais, com erros médios variando entre 1 % e 4 %.

Os resultados dos experimentos e as simulações realizadas mostraram que a instalação desenvolvida é capaz de produzir ar enriquecido a 43 % O<sub>2</sub>, com uma recuperação de 50 % e produtividade de 0,06 mol O<sub>2</sub>/kg.ciclo. A otimização do processo foi facilitada pela utilização de outro parâmetro de avaliação do processo, denominado capacidade separativa, que utiliza conceitos básicos da teoria de cascatas aplicada a separações isotópicas.

**Palavras Chave:** PSA, separação do ar, zeólitas.

**ABSTRACT**

Separation processes account for the major production costs in chemical, petrochemical and related industries. Commercial pressure swing adsorption processes (the so-called PSA processes) have been intensively applied in industry since they need lower energy and are less costly than conventional separation processes for low to medium production rates.

This work aims to develop a gas separation unit by the PSA process to produce oxygen enriched air between 25 % and 50 % to be used in combustion and oxidation processes. Another objective is to build a model of the process by which its performance can be evaluated through three parameters: product purity, product recovery and adsorbent productivity.

To reach these objectives a PSA unit of laboratory scale was designed and built, that uses a bed filled with a type 5A-zeolite adsorbent. Instruments for measuring flowrate, pressure, concentration and temperatures and solenoid valves were linked to a programmable logic controller. A computer was used for data acquisition and to control the experimental set-up. Great effort of research and study placed for design and construction of the installation required a multidisciplinary team of specialists in many fields like processes, materials, automation and control, which was very helpful to consolidate the present research.

Using a factorial design of experiments it was possible to develop appropriate empirical models for evaluating purity, recovery and productivity against operational conditions, with mean errors varying between 1 and 4%.

The experimental results and executed simulations of the process showed that the PSA unit works properly for production of oxygen enriched air at a purity of 43 %, recovery around 50 % and productivity of 0,06 mol O<sub>2</sub>/kg.ciclo. The process was optimized by another parameter, called separative capacity, which uses basic concepts of cascade theory applied to isotope separations.

**Key Words:** PSA, air separation, zeolites.

## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

Os processos de separação, especialmente a separação de gases, são normalmente responsáveis pelos maiores custos de produção nas indústrias químicas, petroquímicas e correlatas. A busca por processos de separação mais econômicos e com menor consumo energético tem sido uma constante nas últimas décadas (Jasra, 1991). Durante a década de 70, o interesse em processos de separação alternativos foi estimulado pelos custos de energia devido à alta nos preços de petróleo. Embora esses custos tenham caído na década de 80, o ímpeto para examinar processos alternativos e buscar a melhor tecnologia para os produtos especificados continuou (Ruthven, 1994). Apesar da criogenia e a absorção permanecerem como os processos mais amplamente utilizados na separação de gases, tem havido um crescimento constante em atividades de pesquisa e em aplicações comerciais de processos de separação baseados em *adsorção* (BOC, 2000; Notaro, 1999).

A adsorção é o fenômeno que ocorre quando um sólido é exposto a um gás. As moléculas gasosas formam ligações com a superfície do sólido e ficam aderidas a ele (IAS, 2000). A exploração direta desse fenômeno permaneceu limitada, até início da década de 60, à secagem do ar e à purificação de gases de exaustão. Esse cenário mudou radicalmente, entretanto, com o surgimento das zeólitas sintéticas, produzidas comercialmente pela Union Carbide a partir de 1959, e o desenvolvimento de novos processos de separação, como os ciclos PSA (“Pressure Swing Adsorption”) (Yang, 1987). Esses eventos foram seguidos de uma série de desenvolvimentos teóricos e experimentais significativos, fazendo com que a adsorção se tornasse uma operação unitária importante na indústria química (Rodrigues, 1989a).

A partir da primeira patente registrada por Skarstrom em 1960 nos Estados Unidos, é cada vez maior o número de processos de separação comerciais empregando a tecnologia PSA, fato esse refletido no grande número de artigos de pesquisa e patentes publicadas (Ruthven, 1994). A razão para tal progresso é que a tecnologia PSA geralmente necessita de menor quantidade de energia e é mais econômica do que os processos de

separação convencionais como a destilação e a absorção, proporcionando um meio muito eficiente e flexível para a separação de gases (Sumitomo, 1999; Chou, 1994).

Os processos PSA consistem na passagem de uma mistura gasosa, sob pressão, por um leito poroso preenchido com um adsorvente de alta superfície específica que tem a função de aprisionar um determinado componente da mistura, deixando passar os demais. Com a despressurização do leito os componentes retidos são dessorvidos e o adsorvente regenerado, voltando-se à condição inicial do processo. Um processo PSA consiste, portanto, de uma série de seqüências cíclicas de várias etapas de adsorção a alta pressão e dessorção a baixa pressão (Jasra, 1991). Variantes do processo são a tecnologia VSA (“Vacuum Swing Adsorption”), onde a regeneração do leito é feita através de uma bomba de vácuo e a tecnologia TSA (“Temperature Swing Adsorption”), onde a dessorção é feita pela variação da temperatura.

As principais aplicações da tecnologia PSA são listadas a seguir. Dentre elas, a recuperação de gases industriais é uma das mais importantes (IAS, 2000; Notaro, 1999):

- separação do ar (produção de oxigênio e nitrogênio);
- purificação de hidrogênio;
- purificação de hélio;
- separação de hidrocarbonetos;
- secagem de gases;
- separação de gás natural;
- purificação de componentes traços.

No Brasil os trabalhos em andamento na área de adsorção estão voltados principalmente para a síntese e caracterização de adsorventes catalíticos para uso no refino do petróleo e em petroquímica na COPPE, CENPES/PETROBRÁS, UFSCar e UFRN, entre outros, (Araújo, 1998; Araújo, 1996; Gazoni, 1996; Souza-Aguiar, 1996; Cardoso, 1995; Gonzalez, 1995; Lam, 1995; Martins, 1995; Menezes, 1995; Monteiro, 1995; Nascente, 1995; Saavedra, 1995) e estudos diversos de difusão e de equilíbrio de adsorção, como os trabalhos realizados no CENPES/PETROBRÁS, COPPE, UFSCar, UFSC, UFC, UFBA, entre outros, (Pitol Filho, 1998; Prata, 1998; Abreu, 1996; Camiloti, 1996; Duarte, 1996).

separação convencionais como a destilação e a absorção, proporcionando um meio muito eficiente e flexível para a separação de gases (Sumitomo, 1999; Chou, 1994).

Os processos PSA consistem na passagem de uma mistura gasosa, sob pressão, por um leito poroso preenchido com um adsorvente de alta superfície específica que tem a função de aprisionar um determinado componente da mistura, deixando passar os demais. Com a despressurização do leito os componentes retidos são dessorvidos e o adsorvente regenerado, voltando-se à condição inicial do processo. Um processo PSA consiste, portanto, de uma série de seqüências cíclicas de várias etapas de adsorção a alta pressão e dessorção a baixa pressão (Jasra, 1991). Variantes do processo são a tecnologia VSA (“Vacuum Swing Adsorption”), onde a regeneração do leito é feita através de uma bomba de vácuo e a tecnologia TSA (“Temperature Swing Adsorption”), onde a dessorção é feita pela variação da temperatura.

As principais aplicações da tecnologia PSA são listadas a seguir. Dentre elas, a recuperação de gases industriais é uma das mais importantes (IAS, 2000; Notaro, 1999):

- separação do ar (produção de oxigênio e nitrogênio);
- purificação de hidrogênio;
- purificação de hélio;
- separação de hidrocarbonetos;
- secagem de gases;
- separação de gás natural;
- purificação de componentes traços.

No Brasil os trabalhos em andamento na área de adsorção estão voltados principalmente para a síntese e caracterização de adsorventes catalíticos para uso no refino do petróleo e em petroquímica na COPPE, CENPES/PETROBRÁS, UFSCar e UFRN, entre outros, (Araújo, 1998; Araújo, 1996; Gazoni, 1996; Souza-Aguiar, 1996; Cardoso, 1995; Gonzalez, 1995; Lam, 1995; Martins, 1995; Menezes, 1995; Monteiro, 1995; Nascente, 1995; Saavedra, 1995) e estudos diversos de difusão e de equilíbrio de adsorção, como os trabalhos realizados no CENPES/PETROBRÁS, COPPE, UFSCar, UFSC, UFC, UFBA, entre outros, (Pitol Filho, 1998; Prata, 1998; Abreu, 1996; Camiloti, 1996; Duarte, 1996).



Os estudos de separação têm sido realizados, quase sempre, em fase líquida, como os trabalhos em reatores separadores cromatográficos na COPPE (Mendonça, 1996) e em leito móvel simulado na UFC (Azevedo, 1996) e na PETROBRÁS (Furlan, 1996). A UNICAMP tem realizado diversos trabalhos na área de separação/purificação de enzimas/proteínas (Arruda, 1998; Hayashi, 1998; Mattedi, 1998; Silva, 1996, entre outros). Recentemente a UFSCar iniciou um trabalho de separação de etanol-água em fase vapor utilizando a técnica PSA (Carmo, 1998). Estudos de simulação da adsorção de gases e líquidos em zeólitas tem sido realizados pelo CENPES, COPPE e UFRJ, entre outros (Pinto, 1998, Huziwara, 1996).

O Estado de Minas Gerais é rico em exemplos de indústrias carentes de inovações tecnológicas, em especial na área de separação, com o objetivo de se melhorar a produtividade, recuperar produtos valiosos que hoje são considerados rejeitos, e atender à legislação referente à deposição de resíduos industriais. Empresas siderúrgicas e mineradoras são algumas das muitas, localizadas em Minas Gerais, que demandam trabalhos envolvendo essencialmente a área de processos de separação.

Tendo em vista a crescente demanda por processos de separação de gases economicamente mais atrativos e o pequeno volume de pesquisas em processos de separação por adsorção no Brasil, foi proposto o presente trabalho, que consiste no desenvolvimento de uma instalação PSA flexível e eficiente para realizar pesquisas básicas e aplicadas em separação de gases por adsorção. Dentre as diversas aplicações possíveis, identificou-se, como alvo da pesquisa, a separação do ar com a produção de oxigênio de baixa pureza, utilizando-se um adsorvente à base de zeólita 5A. Esse ar poderia ser usado, por exemplo, para o aumento nas taxas de combustão de alto-fornos e cubilôs ou em reações de oxidação em reatores químicos e bioquímicos. Considerando-se a importância do parque siderúrgico do Estado de Minas Gerais, a possibilidade de obtenção de oxigênio de baixo custo adequado às condições de consumo de alto-fornos e cubilôs torna esse trabalho de grande relevância.

Foi concentrado um grande esforço no projeto e montagem da instalação laboratorial de PSA. Essa instalação consiste de apenas um leito adsorvedor e exigiu a utilização de tecnologias de automação avançadas para possibilitar o estudo das variáveis

de processo. Os testes experimentais de separação foram focalizados na obtenção dos seguintes objetivos:

- compreensão do funcionamento de um processo PSA para separação de gases;
- estudo de variáveis de processo tais como: pressão de adsorção e dessorção, vazão de alimentação, duração do ciclo de operação, entre outras, as quais influenciam a qualidade e o fator de recuperação do produto. A metodologia aplicada ao estudo das variáveis foi baseada na técnica de planejamento estatístico de experimentos, que permite identificar as variáveis mais importantes para o processo e quantificar sua influência sobre o desempenho do mesmo (Barros Neto, 1995);
- otimização dos parâmetros de processo visando a obtenção de ar enriquecido em oxigênio até 50 % O<sub>2</sub>, com fator de recuperação suficiente para minimizar seu custo de produção e sua aplicação industrial em processos que demandam baixo conteúdo em oxigênio.

Modelos matemáticos ou correlações para a adsorção de misturas gasosas são cruciais para o projeto de processos de separação, pois permitem realizar previsões importantes sobre o processo em estudo, os quais antecipam os resultados a serem obtidos e diminuem o número de testes experimentais necessários para comprovar a viabilidade técnica de determinado processo. A partir das informações obtidas com a execução do planejamento estatístico de experimentos, pode-se elaborar modelos empíricos relacionando as variáveis mais importantes do processo com as respostas de interesse, que são os três parâmetros normalmente utilizados para avaliar o desempenho de um ciclo PSA: pureza e recuperação do produto e produtividade do adsorvente (Yang, 1987). Esses modelos, embora limitados por não explicarem os fenômenos envolvidos, permitem descrever, com base na evidência experimental, o comportamento do processo estudado na região experimental investigada (Barros Neto, 1995).

Na otimização do processo as suas variáveis devem ser escolhidas de tal maneira que permitam a obtenção do produto com a pureza especificada e o máximo de recuperação e produtividade para minimizar os custos de produção. A utilização dos modelos empíricos nessa otimização torna-se complicada pela grande quantidade de combinações possíveis das variáveis de processo. Este trabalho propõe outro parâmetro de avaliação do desempenho

de um processo PSA, denominado *capacidade separativa* ( $\delta U$ ), o qual utiliza conceitos básicos da teoria de cascatas aplicada à separação de isótopos. Esse parâmetro permitiu a elaboração de um único modelo englobando as três respostas citadas, facilitando a análise do processo e a avaliação de leitos adsorvedores.

Com este trabalho deseja-se contribuir para o domínio da tecnologia de separação de gases por PSA, visando sua aplicação como um processo alternativo às tecnologias dominantes da destilação e absorção, na separação de gases tóxicos, poluentes ou de valor econômico, suprimindo o país de uma tecnologia comprovadamente eficiente e econômica.

## CAPÍTULO 2

### OBJETIVOS

#### **Objetivo geral:**

Desenvolver uma instalação PSA automatizada para realizar pesquisas básicas e aplicadas em separação de gases por adsorção.

#### **Objetivos específicos:**

- projetar e construir uma instalação laboratorial de PSA, automatizada e flexível, que permita estudar a influência das diversas variáveis de processo na separação/purificação de misturas gasosas;
- demonstrar a funcionalidade da instalação através da separação do ar, com a obtenção de ar enriquecido em oxigênio, na faixa de 25 a 50%;
- construir um modelo empírico, a partir dos dados obtidos na separação do ar, que considere os principais parâmetros de avaliação do processo, a saber, a pureza e recuperação do produto e a produtividade do adsorvente;
- otimizar parâmetros de processo, visando a obtenção de ar enriquecido em oxigênio até 50%, maximizando a recuperação e a produtividade.

## CAPÍTULO 3

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### **3.1. Introdução**

Este capítulo apresenta os principais processos de separação gasosa com aplicação industrial, com ênfase nos processos de separação por adsorção. Descrevem-se os princípios da adsorção incluindo os adsorventes comerciais mais utilizados e as principais técnicas utilizadas para a sua caracterização.

A tecnologia PSA é analisada, mostrando-se seu desenvolvimento histórico, suas aplicações, as etapas elementares e a configuração do primeiro ciclo comercializado. Apresenta-se, ainda um resumo sobre a execução de um planejamento estatístico de experimentos, a análise de dados e a elaboração de um modelo empírico do processo.

Um pequeno resumo sobre a teoria de cascatas aplicada às separações isotópicas é apresentado, o qual servirá de base para o desenvolvimento, no item 4.8, de um modelo análogo, aplicado ao processo de separação de gases em estudo.

## 3.2. Processos de Separação de Gases

Todo tipo de separação pode ser definido como um processo que transforma uma mistura de substâncias em dois ou mais produtos, os quais se diferenciam pela sua composição química. Esse processo é de difícil obtenção porque é o oposto de *mistura*, um processo usualmente favorecido termodinamicamente (Yang, 1987). Consequentemente, as etapas de separação, especialmente a separação de gases, geralmente são responsáveis pelos maiores custos de produção nas indústrias químicas, petroquímicas e correlatas (Jasra, 1991).

As separações de misturas gasosas são geralmente realizadas por meio de fenômenos físicos ou físico-químicos, os quais se dividem em processos de equilíbrio e processos cinéticos, embora também possam estar envolvidas reações químicas (King, 1980).

Os processos de separação gasosa mais comumente utilizados são: absorção, destilação, membranas e adsorção (Foust, 1982). Apresenta-se, a seguir, uma pequena discussão sobre esses processos. A adsorção será vista com mais detalhes no item 2.3.

### 3.2.1. Absorção

A absorção de gás é uma operação unitária na qual um ou mais componentes solúveis de uma mistura gasosa são dissolvidos em um líquido relativamente não volátil. A absorção pode ser um fenômeno puramente físico ou envolver a dissolução do gás no líquido, seguido de reação com um ou mais constituintes da solução líquida (Perry, 1973).

A absorção tem o inconveniente de envolver a adição de um componente ao sistema (o absorvente líquido). Em muitos casos o soluto precisa ser removido do absorvente, o que pode ser feito em uma coluna de destilação, em um equipamento de dessorção ou por um outro processo de separação. Nos casos mais simples de absorção de gás, o absorvente líquido não é vaporizado, e a mistura gasosa contém apenas um constituinte solúvel, como no caso da absorção da amônia de uma mistura de ar e amônia, pela água. Nos casos mais complicados da absorção é possível que vários componentes sejam absorvidos e que parte do absorvente seja vaporizado.

A dessorção ou extração é a operação inversa da absorção. Nesse caso, o gás solúvel é transferido do líquido para a fase gasosa em virtude da concentração no líquido ser maior que a concentração de equilíbrio com o gás.

A absorção e a extração são amplamente adotadas na indústria química. O ácido clorídrico é produzido pela absorção de cloreto de hidrogênio gasoso em água. A fermentação aeróbica dos lodos de esgoto exige a absorção de ar. A carbonatação das bebidas refrigerantes envolve a absorção de dióxido de carbono; ocorre uma certa dessorção quando se abre a garrafa e a pressão é reduzida. A absorção e a extração encontram, também, ampla utilização na separação de misturas de hidrocarbonetos na indústria do petróleo (Foust, 1982).

### **3.2.2. Destilação**

É o processo de separação mais amplamente usado nas indústrias química e petroquímica (King, 1980). A separação dos constituintes está baseada nas diferenças de volatilidade. Na destilação, uma fase vapor entra em contato com uma fase líquida e há transferência de massa do líquido para o vapor e vice-versa. O efeito final é o aumento da concentração do componente mais volátil no vapor e do componente menos volátil no líquido (Holland, 1981). Uma grande vantagem da destilação é que não se precisa adicionar nenhuma substância para efetivar a separação. Mas, em virtude desse processo envolver a vaporização e a condensação da mistura, são necessárias grandes quantidades de energia (Foust, 1982).

Cerca de 85 % do suprimento mundial de oxigênio, nitrogênio, argônio e quase todo o suprimento de neônio, xenônio e criptônio são produzidos pela destilação fracional criogênica do ar (Notaro, 1999). Entretanto, essa tecnologia tem enfrentado crescente competição de processos alternativos mais econômicos, os chamados métodos não criogênicos: a adsorção com variação de pressão (PSA) e as separações por membranas (Jasra, 1991, Yang, 1987, Doong, 1986, Ruthven, 1984).

Para a produção de oxigênio a partir do ar, Parkinson (1999) informa que as plantas criogênicas são normalmente utilizadas para taxas de produção da ordem de 50 – 100 ton./dia ou superiores. Yang (1987) indica que, para a produção de oxigênio ou nitrogênio a partir do ar, é mais econômico usar PSA ao invés dos processos criogênicos,

quando as taxas de produção são inferiores a aproximadamente 30 ton./dia, conforme mostra a Figura 3.1.

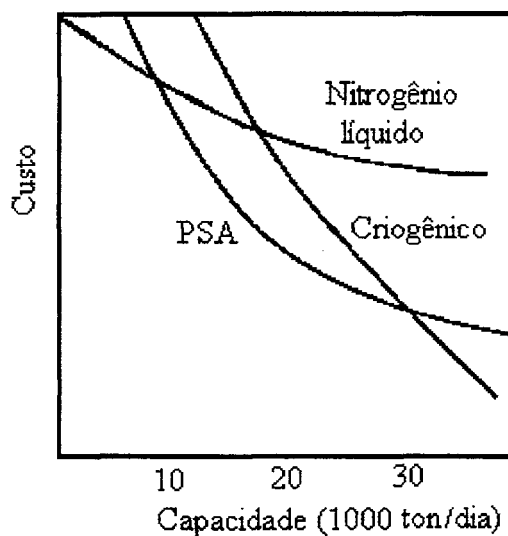


Figura 3.1. Comparação de custos de produção de  $N_2$  por PSA e por processos criogênicos (*adaptado de Yang, 1987*).

A empresa BOC Gases (BOC, 2000) normalmente recomenda geradores de  $O_2$ , que utilizam a tecnologia PSA, para demandas abaixo de 20 ton./dia e plantas maiores em regiões onde o custo da energia é baixo. Para geradores de  $O_2$  pela tecnologia VSA, a BOC afirma que seus sistemas são adequados para capacidades entre 20 e 100 ton./dia (BOC, 2000).

A separação criogênica produz gases extremamente puros ( $N_2$ : 99,999 %;  $O_2$ : 99,5 – 99,9 %) (Shelley, 1991). Em contraste, a separação por métodos não criogênicos produz gases com pureza entre 95 % e 99,9 %, pureza essa insuficiente para uso na indústria eletrônica, mas adequada para uma variedade de aplicações incluindo aumento na taxa de combustão, uso de  $N_2$  como gás inerte, purificação de rejeitos sólidos e água, recuperação de metais e alvejamento de papel (Shelley, 1991).

### 3.2.3. Separação por Membranas

Uma membrana é uma barreira seletiva que separa dois fluidos. O conceito do processo de separação por membrana é simples. Como primeira aproximação a separação



por membrana pode ser considerada como uma questão de tamanho molecular. As moléculas pequenas passam, com maior facilidade, através dos pequenos poros da membrana. Pela aplicação de uma força motriz (diferença de pressão, concentração ou potencial elétrico) é possível efetuar-se a separação, separando seletivamente as moléculas menores. Algumas moléculas maiores também passam pela membrana, de modo que a separação não é perfeita (Foust, 1982).

A Figura 3.2 ilustra um exemplo de separação por membrana. Nesse exemplo, uma alimentação contendo nitrogênio e hidrogênio a alta pressão entra em uma unidade contendo a membrana onde o hidrogênio, cuja molécula é menor, passa através da membrana e sai como o permeado a baixa pressão. O nitrogênio não atravessa a membrana e sai como o retido a alta pressão.

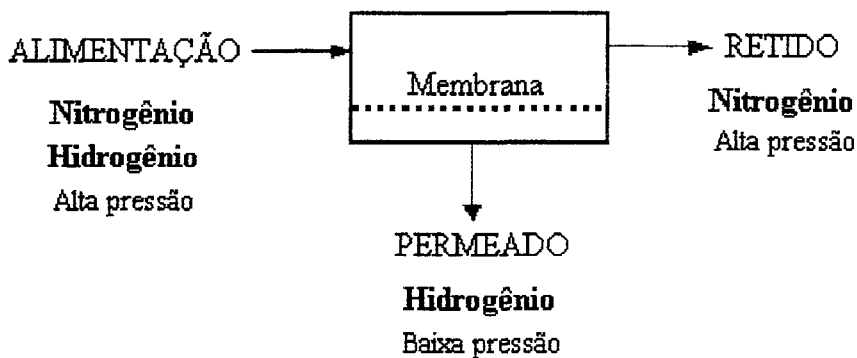


Figura 3.2. Ilustração de um processo de separação por membrana.

Separações por membrana dependem da diferença nas taxas de permeabilidade através da membrana e a eficiência do processo depende da seletividade e permeabilidade do material da membrana.

As membranas são acondicionadas em unidades denominadas módulos. Um módulo muito utilizado é o das fibras ocas, que possuem o tamanho de um fio de cabelo humano e são reunidas formando um feixe. Na separação do ar para produção de nitrogênio, o ar comprimido passa ao longo de cada fibra, cobrindo uma grande área superficial. O oxigênio, o CO<sub>2</sub> e a água difundem rapidamente através das paredes das fibras e são retirados como rejeito, enquanto que o nitrogênio fica concentrado dentro de

cada fibra e é retirado como produto de alta pureza na saída do recipiente. As membranas podem produzir nitrogênio na faixa de 95 % - 99,9 % de pureza mas a recuperação de oxigênio ainda não é economicamente viável (Shelley, 1991).

Embora as separações por membranas tenham aplicações relativamente limitadas, elas têm vantagens em potencial para problemas especiais de separação (Foust, 1982). As membranas sintéticas são utilizadas na separação de gases, pervaporação, diálise, eletrodiálise, osmose reversa, ultrafiltração e microfiltração. As aplicações são diversas nas áreas de processamento de hidrocarbonetos, purificação química, processamento farmacêutico e biotecnológico, dessanilização da água e processamento de rejeitos líquidos.

#### 3.2.4. Adsorção

As operações de adsorção exploram a habilidade de certos sólidos (*adsorventes*) de concentrar em suas superfícies substâncias específicas (*adsorbatos*) a partir de soluções (*adsortivos*) (Wankat, 1990). Dessa forma, os componentes de soluções, tanto líquidas, quanto gasosas, podem ser separados. É creditado a Kayser a introdução do termo *adsorção* em 1881, para denotar a condensação de gases em superfícies livres, em contraposição à *absorção* gasosa, onde as moléculas do gás penetram na massa do sólido absorvente (Gregg, 1982).

Existem dois tipos de fenômenos de adsorção: *adsorção física* e *adsorção química*. A adsorção física ou de van der Waals, é o resultado de forças de atração entre as moléculas do sólido e da substância adsorvida. Quando as forças de atração intermolecular entre um sólido e um gás, por exemplo, são maiores do que aquelas existentes entre as moléculas do próprio gás, esse condensará sobre a superfície do sólido, mesmo se a pressão do gás for menor do que a pressão de vapor correspondente àquela temperatura (Treybal, 1968). Tal condensação é acompanhada da liberação de calor, em quantidade usualmente maior do que o calor latente de vaporização e da ordem do calor de sublimação do gás. A substância adsorvida não penetra dentro da rede de cristal do sólido e não se dissolve nele, mas permanece inteiramente sobre sua superfície (Treybal, 1968). Se, entretanto, o sólido for altamente poroso, contendo muitos capilares finos, a substância adsorvida penetrará nesses interstícios, se ela “molhar” o sólido. No equilíbrio, a pressão parcial da substância adsorvida se iguala à pressão da fase gasosa e, por abaixamento da pressão do gás ou

elevação da temperatura, o gás adsorvido é rapidamente removido (operação de dessorção), sem se alterar (Treybal, 1968). O fenômeno da adsorção física é explorado em muitos processos de separação gasosa, como os processos PSA e, por isso, será discutido com detalhes neste trabalho.

A adsorção química ou quimissorção é o resultado de interação química entre o sólido e a substância adsorvida (Figueiredo, 1995a). A força da ligação química pode variar consideravelmente, e é possível que sejam formados compostos químicos não identificáveis de forma usual. Em geral a força de adesão é muito maior do que aquela encontrada na adsorção física. O calor liberado durante a quimissorção é geralmente grande, da ordem do calor de uma reação química. O processo é freqüentemente irreversível e, na dessorção, observa-se que a substância original sofreu uma transformação química. A mesma substância que, sob condições de baixa temperatura, sofre apenas adsorção física, exibirá muitas vezes quimissorção em temperaturas maiores, sendo que ambos fenômenos podem ocorrer simultaneamente (Treybal, 1968). A quimissorção é de particular importância em catálise e não será considerada neste trabalho.

A exploração direta do fenômeno da adsorção permaneceu limitada, até início da década de 60, à secagem do ar, recuperação de hidrocarbonetos aromáticos e separação de parafinas normais das ramificadas (Yang, 1987; Ruthven, 1984). Esse cenário mudou radicalmente, entretanto, com o surgimento de novos adsorventes tipo peneiras moleculares (especialmente as zeólitas sintéticas e a peneira molecular carbônica – CMS) e o desenvolvimento de novos processos de separação, como os ciclos PSA. Esses dois eventos foram acompanhados de uma série de desenvolvimentos técnicos e teóricos significativos nas duas últimas décadas, fazendo com que a adsorção se tornasse um processo vital para a separação de gases nas indústrias químicas e petroquímicas (Rodrigues, 1989a; Basta, 1988).

### 3.3. Fundamentos de Adsorção

#### 3.3.1. Adsorventes

A habilidade dos sólidos porosos em adsorver reversivelmente grandes volumes de vapor foi reconhecida no século XVIII, mas a aplicação dessa propriedade para a separação e purificação de correntes de processos industriais, em larga escala, é relativamente recente. Para o desenvolvimento de um processo de adsorção em escala comercial é necessário dispor-se de um adsorvente adequado em grandes quantidades e a baixo custo. Esta necessidade estimulou pesquisas fundamentais em adsorção e levou ao descobrimento de novos adsorventes (Ruthven, 1984).

Em princípio, todos os materiais microporosos podem ser usados como adsorventes para a purificação e separação de gases, como as argilas calcinadas, os óxidos de ferro, a bauxita calcinada e outros (Yang, 1987). Entretanto, para a obtenção de um processo de separação econômico, o adsorvente deve possuir alta seletividade, capacidade de adsorção e vida útil adequadas (Ruthven, 1994).

Os primeiros processos de adsorção utilizaram tanto o carvão ativado quanto a sílica gel como adsorventes. Com o desenvolvimento de adsorventes tipo peneiras moleculares, especialmente as zeólitas sintéticas, as quais tornaram-se disponíveis em escala comercial no final da década de 50, o potencial da adsorção como processo de separação aumentou consideravelmente. Desde então, um amplo espectro de estruturas de zeólitas foi sintetizado, muitas das quais se mostraram bastante úteis como adsorventes e estão disponíveis comercialmente (IZA, 1999; Ruthven, 1994).

A necessidade do adsorvente possuir uma capacidade adsortiva adequada restringe a escolha de materiais para processos de separação a adsorventes com diâmetros de poros na faixa de 3 Å a 50 Å, aproximadamente (Ruthven, 1984). Isto inclui tanto os adsorventes microporosos tradicionais como a sílica gel, alumina ativada e carvão ativado, quanto as zeólitas e as peneiras moleculares carbônicas. Esses adsorventes são altamente porosos e possuem grandes áreas superficiais por grama de adsorvente.

Há uma diferença fundamental entre os adsorventes tradicionais e as zeólitas. Nos primeiros existe uma distribuição de tamanho de microporos e tanto o diâmetro médio do

microporo quanto a amplitude da distribuição em torno desse valor são controlados pelo processo de fabricação. Por outro lado, o tamanho do microporo zeolítico é controlado pela estrutura cristalina e não há virtualmente nenhuma distribuição de tamanho de poro<sup>1</sup>. Isto leva a diferenças significativas nas propriedades adsorptivas tornando as zeólitas uma classe separada entre os adsorventes (Ruthven, 1984, Espitalier-Noel, 1988).

A Figura 3.3 apresenta a distribuição de tamanho de poro para os adsorventes mais comuns. Essa distribuição é uma propriedade que indica a fração de espaço dentro de uma partícula ocupada por microporos ( $d_p < 20 \text{ \AA}$ ), mesoporos ( $20 \text{ \AA} \leq d_p \leq 500 \text{ \AA}$ ) e macroporos ( $d_p \geq 500 \text{ \AA}$ ) (Knaebel, 1995).

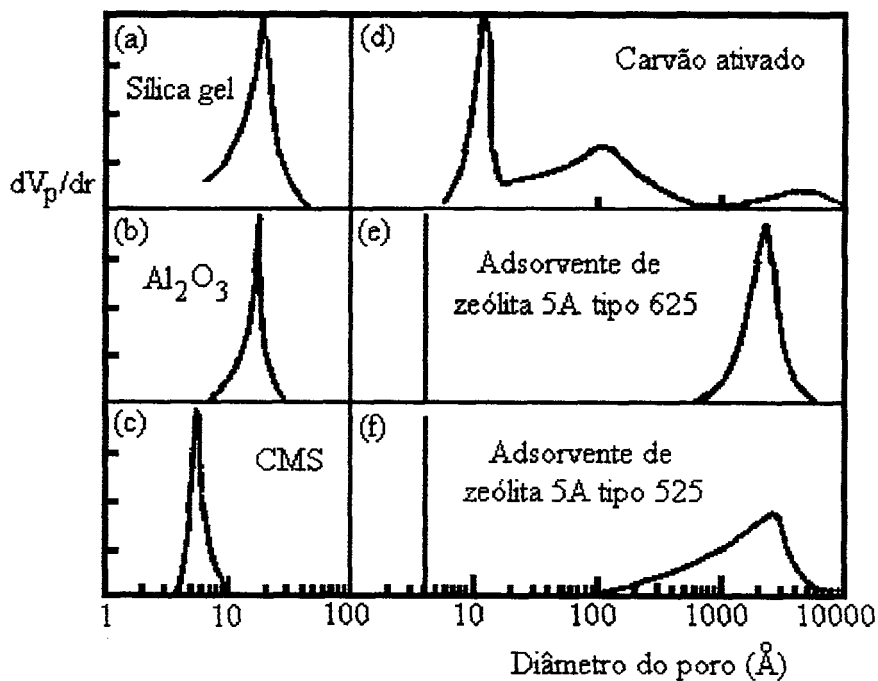


Figura 3.3. Distribuição de tamanho de poro para os adsorventes mais comuns (Ruthven, 1984).

<sup>1</sup> A maioria dos adsorventes zeolíticos são compostos de partículas de cristais agregados formando uma pelota macroporosa, utilizando-se geralmente um ligante. Tais pelotas possuem uma distribuição de tamanho de poros bem definida, com um caráter bimodal, onde o primeiro pico representa os microporos dentro das micropartículas e o segundo pico representa os macroporos entre as partículas, os quais foram gerados no processo de formação das pelotas, conforme pode ser visto na Figura 3.3(e) e (f) (Ruthven, 1984).

O adsorvente ideal para um processo PSA seria aquele que tivesse uma grande capacidade de adsorção seletiva e uma resistência à difusão favorecendo apenas um componente. Apesar de considerável esforço em pesquisa, tal adsorvente ainda não está disponível para a separação do ar (Espitalier-Noel, 1988).

Os adsorventes tradicionais como a sílica gel e a alumina são utilizados em processos PSA para aplicações de secagem, enquanto que, para a separação do ar, são usadas as zeólitas do tipo A, X e mordenita e as peneiras moleculares carbônicas (Farooq, 1989, Chiang, 1988).

Os adsorventes de zeólita são apresentados com maiores detalhes devido à sua importância para este trabalho.

### Caracterização

Os atributos importantes procurados em um adsorvente são: capacidade, seletividade, regenerabilidade, cinética, compatibilidade e custo (Knaebel, 1995). Contudo, dificilmente um adsorvente apresentará condições ótimas em todos esses aspectos.

**Capacidade.** É a quantidade de adsorbato retida pelo adsorvente por unidade de massa ou volume do adsorvente. Geralmente é o atributo mais importante afetando diretamente o custo de capital, pois determina a quantidade necessária de adsorvente e, em consequência, o volume das colunas de adsorção. Para um determinado adsorvente a capacidade depende, principalmente, da concentração da fase fluida, da temperatura e das condições iniciais do adsorvente (Knaebel, 1995). Na prática os dados de capacidade de adsorção são geralmente apresentados em gráficos conhecidos como isotermas, onde as temperaturas são fixas (Hougen, 1972). Isotermas em geral serão vistas, com mais detalhes, no item 2.3.3.

**Seletividade.** É a razão entre a capacidade de um adsorvente em relação a um componente e a sua capacidade em relação a outro componente, para uma dada concentração de fluido (Sircar, 1988b). Esta razão geralmente se aproxima de um valor constante à medida em que a concentração cai para zero. A seletividade em adsorção é análoga à volatilidade relativa em destilação; quanto menor o valor, maior passa a ser o equipamento necessário para realizar a separação (Yang, 1987). A situação ideal é aquela onde o componente presente em maior quantidade em uma mistura binária não é facilmente adsorvido, o que conduz a

uma seletividade muito boa. Nos sistemas de PSA a capacidade pode se tornar menos importante do que a seletividade porque os adsorventes que possuem alta capacidade tendem a ser difíceis de regenerar (Knaebel, 1995).

**Regenerabilidade.** Esse é um fator essencial em todos os sistemas de adsorção cíclicos, pois o adsorvente precisa funcionar com um desempenho constante em ciclos sequenciais. A regeneração pode ser realizada pela variação da temperatura ou da pressão ou, ainda, quimicamente, através de deslocamento, eluição ou extração supercrítica (Yang, 1987). A regenerabilidade de um adsorvente determina a fração da capacidade que é recuperada durante a regeneração, bem como o tempo e energia requeridos na operação (Knaebel, 1995).

**Cinética.** A cinética é importante porque controla o tempo de ciclo de um processo de adsorção em leito fixo. Para que tenham uma alta capacidade, os adsorventes comerciais são feitos de materiais microporosos utilizados na forma de pelotas feitas com um material ligante macroporoso (Sircar, 1988b). A velocidade da adsorção física depende da resistência à transferência de massa. A transferência de massa de um soluto em um leito fixo ocorre em várias etapas. Inicialmente o soluto difunde do seio do fluido para a superfície das partículas, onde ele encontra a resistência do filme externo. Em seguida, ele difunde no fluido através dos poros (macro, meso e microporos) e é adsorvido, ficando ligado ao sólido. O soluto pode, então, difundir ao longo do sólido ou dessorver. Uma vez dessorvido, ele pode difundir através dos poros de volta ao seio do fluido, ou ser novamente adsorvido em um outro centro ativo (Wankat, 1990). Em condições normais de operação nos processos PSA a resistência do fluido externo é raramente o fator limitante da velocidade de adsorção, de modo que as taxas de adsorção/dessorção são geralmente controladas ou pela resistência à difusão nos macro ou microporos ou por um efeito combinado dessas duas resistências (Ruthven, 1994). Para aumentar a difusão podem ser utilizadas partículas de pequeno diâmetro, porém há um aumento correspondente na queda de pressão no leito adsorvedor (Knaebel, 1995).

**Compatibilidade.** Esse aspecto está relacionado com possíveis alterações químicas ou físicas que causam redução na expectativa de vida de um adsorvente, como reações com as correntes de alimentação ou regeneração e condições operacionais que provocam a desintegração das partículas adsorventes.

**Custo.** O custo de um adsorvente pode variar conforme o mercado ou o fornecedor. Mesmo para os adsorventes mais comuns, os preços podem variar de US\$ 0.50 a US\$ 50/libra (Knaebel, 1995).

Para uma determinada separação a capacidade adsortiva do sólido depende de sua porosidade (Yang, 1987). Por isso é importante determinar bem a estrutura porosa do adsorvente, o que é feito através de técnicas padronizadas, como:

**Estrutura cristalina.** A difração de raios X (DRX) é uma das ferramentas mais utilizadas para identificar e caracterizar peneiras moleculares. Além da estrutura cristalina das fases presentes, a DRX pode detectar e medir defeitos do cristal e determinar o tamanho do cristalito (Saavedra, 1995). O infravermelho (IV) é a técnica espectroscópica mais utilizada em estudos de superfície. É utilizada para avaliar o grau de cristalinidade das zeólitas, sendo um complemento à DRX, e para avaliar a estrutura da superfície e sítios de adsorção, entre outros (Martins, 1995). Outra técnica de grande importância é a espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN). A RMN multinuclear e de alta resolução no estado sólido tem auxiliado bastante a elucidação de aspectos importantes da estrutura, formação, modificação e interações na superfície das zeólitas (Menezes, 1995).

**Volume total de poros.** Na caracterização do volume de poros é necessário conhecer o volume total de poros e sua distribuição em relação ao diâmetro do poro. O volume total de poros é obtido por deslocamento de hélio ou mercúrio. A distribuição de tamanho de poros pode ser determinada através de um porosímetro de mercúrio para poros de tamanhos superiores a 100 Å – 150 Å e por adsorção de N<sub>2</sub> para poros na faixa de 10 Å – 250 Å (Yang, 1987). O hélio, por seu pequeno tamanho e adsorção desprezível, fornece o total de vazios, enquanto que o mercúrio não penetra nos poros à pressão ambiente e, assim, fornece os vazios entre as partículas. O volume total de poros é a diferença entre os dois valores.

**Área superficial específica.** Os métodos mais utilizados para estimar a área superficial específica de um adsorvente são baseados na medição da adsorção física de um gás próximo ao seu ponto de ebulição (Thomas, 1967). A área superficial é usualmente determinada pelo método BET, que usa o princípio de adsorção-dessorção desenvolvido por Brunauer, Emmet e Teller (1938), embora o modelo no qual ele se baseia seja simplificado (Sing, 1985).



**Morfologia.** A descrição da morfologia de uma microestrutura consiste na análise dos estados qualitativo, quantitativo e topográfico da amostra (Saavedra, 1995). Utiliza-se, entre outras técnicas, a microscopia eletrônica de transmissão (MET) e/ou varredura (MEV). No caso de uma zeólita sintética é possível observar o desenvolvimento das faces dos cristais.

Outras determinações importantes na caracterização de um adsorvente são: densidade, resistência à compressão, resistência ao atrito e capacidade de troca catiônica (Schvartzman, 1994).

Mais informações sobre caracterização de adsorventes podem ser encontrados nas seguintes referências: Schvartzman, 1999; Schvartzman, 1996; Rodrigues, 1989b, Ruthven, 1984; Lowell, 1982; Breck, 1974.

### **Estrutura das Zeólitas**

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos representados pela seguinte fórmula geral:



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 (Yang, 1987). Nesta representação, a soma  $x+y$  é o número total de tetraedros na célula unitária da zeólita. A célula unitária é a menor estrutura capaz de representar a zeólita em questão, isto é, a estrutura básica que se repete ao longo do cristal (Monteiro, 1995). Nas zeólitas naturais, o cátion  $M$  é, freqüentemente, 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 (Ullmanns, 1979).

A estrutura das zeólitas é composta de uma rede tridimensional de tetraedros de  $AlO_4$  e  $SiO_4$  interligados por átomos de oxigênio compartilhados. Os átomos de Al ou Si ocupam o centro do tetraedro e os átomos de oxigênio ocupam os vértices (Breck, 1974). O fato dos átomos de oxigênio serem compartilhados pelos átomos de Al ou Si vizinhos, faz

com que, na estrutura da zeólita, existam duas vezes mais átomos de oxigênio do que átomos de Si ou Al. Como o Al é trivalente, existe um desbalanceamento de carga que deve ser compensado pela presença de cátions (Monteiro, 1995).

A característica marcante das zeólitas é que os tetraedros se ligam de modo a formar uma rede cristalina com poros de dimensões moleculares formando canais e cavidades regulares e uniformes, com dimensões da ordem de alguns *Ångströms* e no interior dos quais se situam os cátions de compensação e as moléculas de água, os quais possuem grande liberdade de movimento. Esta rede porosa é também responsável pela elevada superfície específica interna das zeólitas. O acesso aos poros é realizado através de anéis contendo 4, 5, 6, 8, 10 ou 12 átomos de oxigênio, com diâmetros variando de 3 a 10 Å (Breck, 1974).

Cerca de 100 diferentes estruturas de zeólitas foram identificadas incluindo as formas natural e sintética (IZA, 1999). Algumas das zeólitas de maior aplicação comercial como adsorventes são: a zeólita A, a faujasita (X e Y) e a pentasil (silicalita/ZSM-5) (Ruthven, 1988). A forma da zeólita A depende do cátion de compensação, sendo as mais comuns: NaA, denominada 4A, KA (3A) e CaA (5A). As zeólitas tipo A são sintetizadas na forma sódica, a qual possui abertura efetiva de 3,8 Å. O cátion sódio pode ser substituído por vários outros cátions e pelo íon hidrogênio. A zeólita 3A é formada pela troca de Na<sup>+</sup> por K<sup>+</sup>, resultando em uma diminuição efetiva da abertura, dada pela dimensão do íon K<sup>+</sup>. Na troca de Na<sup>+</sup> por Ca<sup>+2</sup>, ocorre um aumento no tamanho da abertura pela substituição de 2Na<sup>+</sup> por um cátion bivalente formando a zeólita 5A (Yang, 1987).

A unidade estrutural da zeólita A é o octaedro truncado mostrado na Figura 3.4(a), também chamada de cavidade ou unidade sodalita. As unidades sodalita são ligadas através de prismas, formando a estrutura da zeólita A, como mostrado na Figura 3.4(b). Cada vértice representa um átomo de Si ou Al e as linhas representam átomos de oxigênio. Cada uma dessas cavidades está conectada a seis outras formando canais que permeiam todo o cristal (Van Tassel, 1994).

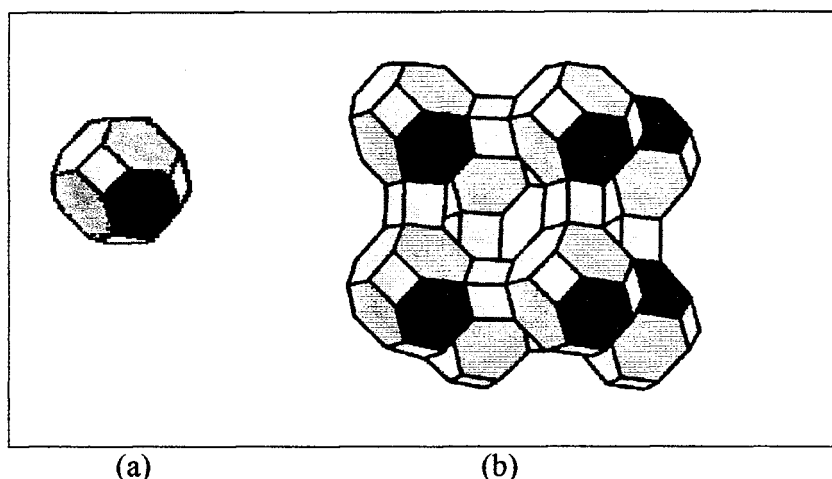


Figura 3.4. Representações da estrutura da zeólita A: (a) unidade sodalita; (b) célula unitária (Yang, 1987).

A célula unitária da zeólita A contém 192 tetraedros (96  $\text{AlO}_4$  e 96  $\text{SiO}_4$ ). Quando totalmente hidratada, 27 moléculas de água ocupam a cavidade central e as 8 pequenas cavidades sodalitas. O diâmetro livre da cavidade central é de 11,4 Å. Esta cavidade é alcançada através de seis aberturas (janelas) do tipo anel formadas por 8 átomos de oxigênio com o diâmetro mínimo de 4,4 Å (Monteiro, 1995).

### Aplicações de Zeólitas

O campo de aplicação das zeólitas é bastante diversificado, podendo ser dividido em categorias baseadas em suas propriedades: separação molecular, adsorção de água, troca iônica e catálise. Além da utilização na separação de gases, já citada, as zeólitas também se destacam no controle da poluição, por exemplo, na remoção de cátions de amônio no tratamento de esgotos e efluentes agrícolas (Rodrigues, /s/n/t/). A zeólita 4A pode ser usada na fabricação de detergentes, em substituição aos polifosfatos, para a remoção dos ions  $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{Mg}^{+2}$  da água (Basaldella, 1995). Na remoção de cátions radioativos as zeólitas também se mostram eficazes. A clinoptilolita (uma zeólita natural) pode ser utilizada na adsorção de  $\text{Sr}^{90}$  e  $\text{Cs}^{137}$  da água e de solos (Lewyckyj, 1996). Outra área de controle da poluição utilizando zeólitas envolve a eliminação de gases tóxicos ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  e hidrocarbonetos) (Keller, 1998; Chue, 1995) e radioativos ( $\text{Kr}^{85}$  e  $\text{I}^{131}$ ) (Sakurai, 1987; Fumoto, 1986; Matsuoka, 1986). As zeólitas sintéticas são amplamente utilizadas nos

processos catalíticos de craqueamento de petróleo em substituição aos catalisadores amorfos de sílica-alumina (Rodrigues, /s/n/t).

### 3.3.2. Estrutura do Leito

Os processos de adsorção são normalmente realizados em um leito fixo de adsorventes como ilustrado na Figura 3.5.

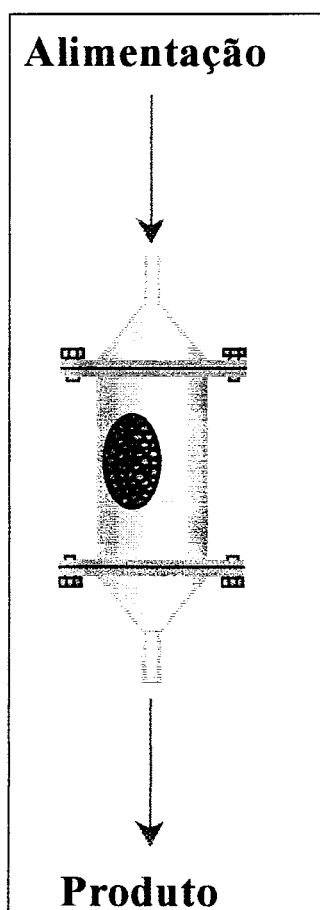


Figura 3.5. Ilustração de um sistema de leito fixo.

Em geral, as partículas adsorventes são de tamanhos e formas diferentes e, quando empacotadas, formam um leito com uma *porosidade interparticular* média (entre diferentes partículas) denominada  $\epsilon_e$  e definida como (Wankat, 1990)

$$\varepsilon_e = \frac{\text{volume de vazios entre as partículas}}{\text{volume total do leito}}. \quad (3.2)$$

Como as partículas são porosas, cada uma possui uma *porosidade intraparticular* (dentro da partícula) denominada  $\varepsilon_p$  e definida como (Wankat, 1990)

$$\varepsilon_p = \frac{\text{volume de fluido dentro das partículas}}{\text{volume total de todas as partículas (sólido + fluido)}}. \quad (3.3)$$

A *porosidade total* do leito,  $\varepsilon_T$ , é a soma de vazios dentro e entre as partículas:

$$\varepsilon_T = \varepsilon_e + (1 - \varepsilon_e)\varepsilon_p. \quad (3.4)$$

Em um leito mau empacotado  $\varepsilon_e$  pode variar consideravelmente em diferentes partes da coluna, levando a uma distribuição irregular de fluxo ou à formação de canais preferenciais, o que conduz a um decréscimo na separação (Wankat, 1990).

As três porosidades  $\varepsilon_e$ ,  $\varepsilon_p$  e  $\varepsilon_T$  são adimensionais. Elas estão exemplificadas na Figura 3.6, onde  $K_d$  é a fração de volume de poros nos quais uma molécula pode penetrar.  $K_d$  pode ser determinado por:

$$K_d = \frac{V_e - V_0}{V_i}, \quad (3.5)$$

onde  $V_e$  é o volume de eluição, o volume de fluido no qual o soluto sai da coluna,  $V_0$  é o volume de vazios entre as partículas e  $V_i$  o volume de vazio dentro das partículas. Quando as moléculas são pequenas de modo a penetrar em todo o volume interparticular,  $V_e = V_i + V_0$  e  $K_d = 1,0$ . Quando as moléculas são grandes e não conseguem penetrar no volume entre as partículas,  $V_e = V_0$  e  $K_d = 0$  (Wankat, 1990).

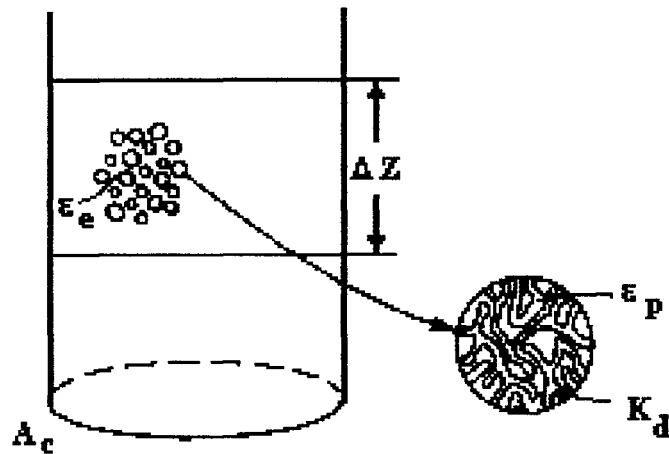


Figura 3.6. Ilustração das porosidades em um leito fixo (*adaptado de Wankat, 1990*).

A *densidade do leito*,  $\rho_B$ , que inclui o fluido nos poros e o fluido entre as partículas, está relacionada com a *densidade volumétrica da partícula*,  $\rho_P$ , que inclui o sólido e o fluido nos poros:

$$\rho_B = (1 - \epsilon_e)\rho_P + \epsilon_e\rho_f. \quad (3.6)$$

A densidade da partícula pode ser estimada a partir da *densidade estrutural* ou *verdadeira* (Lowell, 1984),  $\rho_s$ , que é a densidade do sólido pulverizado e comprimido e sem conter nenhum poro:

$$\rho_P = (1 - \epsilon_p)\rho_s + \epsilon_p\rho_f. \quad (3.7)$$

Quando o fluido é o ar, os termos que contêm  $\rho_f$  são normalmente ignorados ao se estimar  $\rho_P$  e  $\rho_s$  a partir de  $\rho_B$ .

### 3.3.3. Equilíbrio de Adsorção

Uma vez que a maioria dos processos de adsorção está baseada em diferenças de equilíbrio entre diferentes compostos, o equilíbrio de adsorção é um fator importante no

estudo da adsorção. Dados de equilíbrio são importantes na seleção, projeto e simulação de processos de separação por adsorção (Kaul, 1984).

Para um dado par gás-sólido, a quantidade adsorvida em equilíbrio é descrita fenomenologicamente por (Gregg, 1982):

$$q = f(P, T), \quad (3.8)$$

onde  $q$  é a quantidade adsorvida,  $P$  a pressão e  $T$  a temperatura. A uma dada temperatura,  $q$  é função somente de  $P$  e esta relação é denominada *isoterma de adsorção*. O equilíbrio com o gás circundante (ou líquido) é governado pelas leis básicas da termodinâmica.

A adsorção da fase gasosa é um processo exotérmico e portanto, no equilíbrio, a adsorção é favorecida a baixas temperaturas e a dessorção a temperaturas mais elevadas (Ruthven, 1994).

### Classificação de Isotermas

O exame de numerosos resultados experimentais permite classificar as isotermas de adsorção em seis tipos característicos, representados na Figura 3.7. A classificação originalmente proposta por Brunauer (1938) incluía apenas os tipos I-V dessa figura.

Na maioria dos casos, quando a cobertura da superfície pelo soluto é suficientemente baixa, a isoterma se reduz a uma forma linear, que é frequentemente referida como a região da lei de Henry (Sing, 1985).

No tipo I a isoterma é hiperbólica, atingindo um valor assintótico constante a uma saturação relativa igual à unidade. A explicação desse comportamento é que a adsorção está limitada a uma camada superficial com a espessura de uma molécula (Hougen, 1972).

Esse tipo é característico de adsorção física em um material microporoso, como carvões ativados, peneiras moleculares zeolíticas e certos óxidos porosos (Sing, 1985). Neste caso, o limite de saturação corresponde ao completo preenchimento dos microporos, ou de quimissorção, onde o limite de saturação corresponde à ocupação de todos os centros ativos da superfície. É referenciada como uma isoterma favorável.

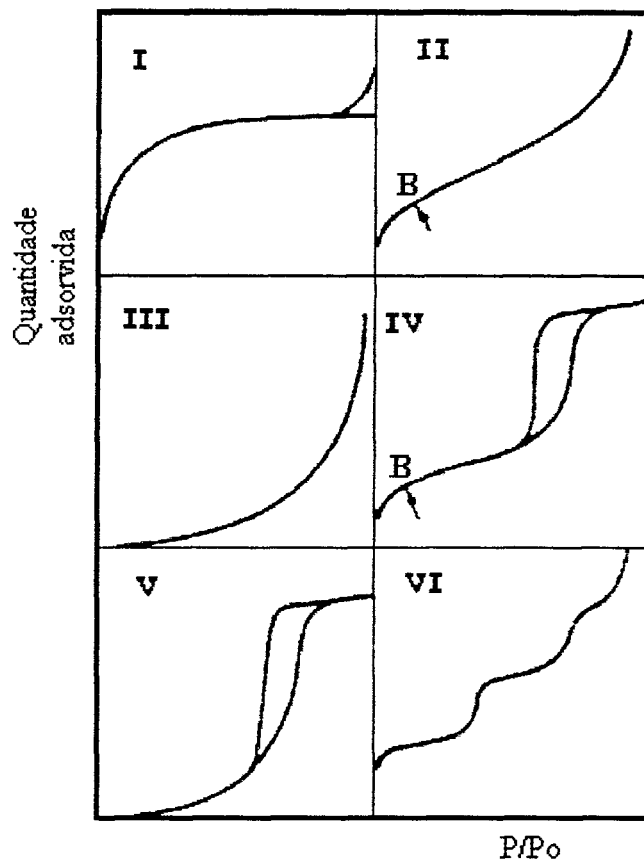


Figura 3.7. Classificação de isothermas (Sing, 1985).

No tipo II a curva de adsorção tem a forma de S e cresce assintoticamente quando a saturação relativa se aproxima da unidade. O tipo II é a forma normal da isoterma obtida com um adsorvente não poroso ou macroporoso (Sing, 1985). A explicação desse comportamento é a formação de uma camada multimolecular de espessura indefinida (Hougen, 1972). O começo da seção média da isoterma, que é quase linear, é denominada ponto B. Esse ponto é geralmente considerado para indicar o estágio no qual a cobertura de monocamada está completa e a adsorção em multicamadas está começando (Sing, 1985).

O tipo III, que tem a forma convexa, é uma isoterma desfavorável. A quantidade de gás adsorvido aumenta sem limite quando a saturação relativa se aproxima da unidade. Esse comportamento corresponde à situação onde a interação adsorbato-adsorvente é mais fraca do que a interação adsorbato-adsorbato, como, por exemplo, na adsorção de vapor de água em uma superfície de carbono (Ruthven, 1994).



Os aspectos característicos do tipo IV são o aparecimento de histerese, que está associada com a formação de condensação capilar em mesoporos, e de um valor finito máximo da quantidade adsorvida quando a saturação relativa aproxima-se da unidade. A parte inicial desta isoterma é atribuída à adsorção de mono e multicamada, uma vez que ela segue a mesma tendência da isoterma II, na região correspondente (Sing, 1985).

A isoterma do tipo V é incomum. Ela é semelhante ao tipo III no fato da interação adsorbato-adsorvente ser fraca. É obtida com certos adsorventes porosos (Sing, 1985). O comportamento da isoterma V é explicado por condensação capilar e pela formação de uma camada de espessura finita, na saturação (Hougen, 1972).

A isoterma do tipo VI representa adsorção em multicamada por etapas em uma superfície uniforme não porosa. Exemplos desse tipo são obtidos pela adsorção de argônio ou criptônio em negro de carvão à temperatura do nitrogênio líquido (Sing, 1985).

Nos sistemas de PSA as isotermas são geralmente do tipo I ou II (Ruthven, 1994).

### Equações de Isotermas

Após a obtenção dos dados de equilíbrio o passo seguinte é selecionar uma equação adequada para ajustá-los. Esta equação pode, então, ser utilizada para prever as quantidades adsorvidas com base em um número limitado de experimentos. Existem muitas opções de equações, com diferentes graus de complexidade e variando entre aquelas quase empíricas até as muito teóricas, conforme pode ser encontrado em várias referências, como Knaebel, 1995; Ruthven, 1994; Adamson, 1990; Yang, 1987 e Hougen, 1972, entre outras.

A seguir são apresentados os dois tipos de isoterma mais comumente utilizadas: as lineares (lei de Henry) e a isoterma de Langmuir.

**Lei de Henry.** Em concentrações suficientemente baixas a relação de equilíbrio geralmente se aproxima da forma linear, a lei de Henry (Ruthven, 1994):

$$q = Kp, \quad \text{ou} \quad q = K'c, \quad (3.9)$$

onde  $p$  é a pressão parcial do adsorbato,  $c$  é a concentração do adsorbato na fase gasosa, e  $K$  (ou  $K'$ ) é a constante de equilíbrio de adsorção, que é a constante de Henry, cuja dependência da temperatura segue as relações vant Hoff usuais:

$$K = K_0 e^{-\Delta H/RT}, \quad \text{ou} \quad K' = K'_0 e^{-\Delta U/RT}, \quad (3.10)$$

onde  $\Delta H$  e  $\Delta U$  são a variação da entalpia na adsorção e da energia interna, respectivamente, e  $K_0$  e  $K'_0$  são constantes. Para um processo exotérmico,  $\Delta H$  e  $\Delta U$  são negativos e a constante de Henry diminui, portanto, com o aumento da temperatura.

**Isoterma de Langmuir.** A isoterma mais simples (com exceção da linear) e ainda a mais utilizada, tanto para adsorção física quanto química, é a isoterma de Langmuir. O tratamento quantitativo formulado por Langmuir, que corresponde a uma isoterma do tipo I, está baseado nas seguintes hipóteses (Figueiredo, 1995a):

- as espécies adsorvidas estão ligadas à superfície em locais fixos, isto é, não têm mobilidade;
- cada centro ativo só pode acomodar uma espécie adsorvida; no limite forma-se uma *monocamada*;
- a adsorção é energeticamente idêntica em todos os centros ativos e independente da presença ou ausência de espécies adsorvidas na sua vizinhança, o que equivale a considerar o mesmo calor de adsorção para todos os centros ativos da superfície.

Considerando-se o equilíbrio de adsorção-dessorção, e sendo  $\theta$  a fração da superfície ocupada, obtém-se a equação de Langmuir:

$$\theta = \frac{q}{q_s} = \frac{bp}{1+bp}, \quad (3.11)$$

onde  $q_s$  é a quantidade adsorvida na saturação e  $b$  é a constante de Langmuir.

As formas assintóticas são:

- para valores de  $bp \ll 1$ ,  $q \cong q_s bp$ , isto é, a quantidade adsorvida é proporcional à pressão (Lei de Henry);
- para valores de  $bp \gg 1$ ,  $q \cong q_s$ , isto é, a monocamada está completa.

A determinação experimental dos dois parâmetros da isoterma,  $b$  e  $q_s$ , pode ser feita representando-se graficamente  $1/q$  em função de  $1/p$ , ou  $p/q$  em função de  $p$ . Em qualquer dos casos obtém-se uma reta, determinando-se os parâmetros a partir da inclinação e da ordenada na origem (Lowell, 1984).

A isoterma de Langmuir nem sempre é verificada, sobretudo devido à incorreção da terceira hipótese feita na sua derivação. Verifica-se usualmente que o calor de adsorção diminui à medida em que aumenta a quantidade adsorvida, significando que a superfície não é homogênea, sendo os centros mais ativos ocupados em primeiro lugar (Figueiredo, 1995a).

Embora haja poucos sistemas que se adaptam com precisão a esse modelo, há muitos outros sistemas que apresentam uma conformidade aproximada. Esse modelo possui também a vantagem adicional de se reduzir à Lei de Henry no limite de baixas concentrações. Por estas razões o modelo de Langmuir tornou-se amplamente aceito como base para a maioria dos estudos qualitativos ou semi-quantitativos em sistemas de PSA (Ruthven, 1994).

### **Sistemas Multicomponentes**

Modelos ou correlações para prever a adsorção de misturas gasosas são importantes para o projeto de processos de separação de gases por adsorção. As teorias que descrevem o equilíbrio de adsorção multicomponente podem fazer a previsão partindo de dados experimentais monocomponentes (teorias preditivas) ou necessitar também de dados experimentais de sistemas binários (teorias correlativas) (Yang, 1987).

Uma maneira de prever o equilíbrio em sistemas binários ou multicomponentes a partir de isotermas monocomponentes é a teoria da solução adsorvida ideal (Ruthven, 1994). Essa teoria admite a hipótese da solução adsorvida ter um comportamento ideal.

O desenvolvimento da teoria da solução adsorvida ideal pode ser encontrado nas referências Ruthven, 1994; Ruthven, 1984 e Yang, 1987 e não será apresentado aqui.

Apresenta-se, a seguir, o sistema de equações que deve ser resolvido para prever o equilíbrio multicomponente, baseado nessa teoria:

$$c_i = c_i^0 z_i$$

$$\frac{1}{n_T} = \sum_{i=1}^N \frac{z_i}{n_i^0}$$

$$\sum_{i=1}^N z_i = 1$$

$$n_i = n_T z_i$$

$$\frac{\pi_i^0 A}{RT} = \int_0^{c_i^0} \frac{n_i^0}{c_i^0} dc_i^0 = \int_0^{n_i^0} \frac{\ln c_i^0}{\ln n_i^0} dn_i^0$$

$$\frac{\pi A}{RT} = \frac{\pi_i^0 A}{RT}$$

O significado de cada símbolo nas equações acima é:

- $c_i^0$  e  $c_i$  = concentração do soluto  $i$  na fase líquida correspondente ao estado padrão e na solução multicomponente, respectivamente.
- $z_i$  = fração molar do soluto  $i$ , em base livre de solvente.
- $n_i^0$  e  $n_T$  = quantidade adsorvida do soluto  $i$  no estado padrão e quantidade total adsorvida, respectivamente, por unidade de massa do adsorvente.
- $\pi$  e  $\pi_i^0$  = pressão de espalhamento e pressão de espalhamento do soluto  $i$  no estado padrão, respectivamente.
- $A$  = área específica do adsorvente.
- $R$  e  $T$  = constante universal dos gases e temperatura absoluta.

## 3.4. Processos PSA

### 3.4.1. Desenvolvimento Histórico

A introdução dos processos PSA é geralmente atribuída a Skarstrom no final da década de 50 (Knaebel, 1984; Doong, 1987). Entretanto, muitos dos aspectos essenciais desse tipo de processo foram delineados muito antes nas patentes pioneiras de Finlayson e Sharp, Hashe e Dargan e Perley, registradas entre 1930 e 1933 (Ruthven, 1994).

Os primeiros processos comerciais de PSA basearam-se em duas técnicas diferentes para a regeneração do adsorvente e limpeza do volume vazio: o processo Esso, desenvolvido por Skarstrom, que emprega a dessorção à pressão atmosférica com purga do leito pelo produto, e o processo Air Liquide, desenvolvido por Guerin de Montgareuil e Domine, o qual utiliza a dessorção a vácuo (Ruthven, 1994). Os detalhes desses dois ciclos serão dados na seqüência desta revisão.

Apesar do seu surgimento ter se dado há mais tempo, foi somente na década de 80 que os processos PSA ganharam ampla aceitação comercial. Provavelmente isto foi devido à oposição de interesses por parte da indústria fornecedora de gás criogênico e também à falta de familiaridade com os princípios do processo. Durante a década de 70 o interesse em processos de separação alternativos foi estimulado pelos custos de energia devido à alta nos preços de petróleo. Embora esses custos tenham caído na década de 80, o ímpeto para examinar processos alternativos e buscar a melhor tecnologia para os produtos especificados continuou (Ruthven, 1994).

A maioria dos avanços em adsorção e PSA ocorreram no século XX e os principais desenvolvimentos estão sumariados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Marcos no desenvolvimento histórico da tecnologia PSA  
(adaptado de Ruthven, 1994 e Espitalier-Noel, 1988).

DATA	EVENTO
1932	McBain introduz o termo <i>peneira molecular</i> para descrever os materiais sólidos porosos.
1932	Finlayson e Sharp desenvolvem o primeiro processo PSA com um único leito.
1942	Kahle registra uma patente alemã descrevendo um processo com dois leitos.
1954	Kahle resume os princípios dos processos PSA, e descreve um processo para remoção de CO <sub>2</sub> , hidrocarbonetos e vapor de água do ar.
1959	As zeólitas sintéticas são produzidas comercialmente pela Union Carbide.
1960	Skarstrom publica patente introduzindo a purga a baixa pressão.
1964	P. Guerin de Montgareuil e Domine publicam patente descrevendo um processo com utilização de bomba de vácuo.
1966	A Union Carbide inicia a comercialização de unidades PSA para produção de H <sub>2</sub> .
1966	Berlin publica patente sugerindo a inclusão de uma etapa de equalização de pressão para conservação de energia e aumento da recuperação.
1970	Comercialização de processos PSA para produção de O <sub>2</sub> do ar.
1971	Juntgen e Knoblauch (Bergbau-Forschung) desenvolvem as peneiras moleculares carbônicas (CMS) seletivas ao O <sub>2</sub> .
1975	Utilização em hospitais de pequenas unidades PSA para produção de O <sub>2</sub> .
1976	Início do processo PSA para produção de N <sub>2</sub> utilizando CMS como adsorvente.
1976	Até meados da década de 70, os sistemas PSA consistiam de 4 ou menos leitos paralelos. Fuderer e Rudelstorfer desenvolvem um sistema com 10 leitos paralelos.
1977	Collins reduz os gradientes de temperatura em leitos de grandes diâmetros pela introdução de placas de alumínio no leito para a condução axial do calor.
1980	Jones, Keller e Wells empregam etapas de alimentação com a duração de 0,5 a 2,0 segundos e etapas de dessorção com a duração de 0,5 a 20 segundos, chegando aos limites permitidos pela mecânica de fluidos e dinâmica de válvulas.
1982	Processos utilizando vácuo para separação do ar em grande escala.
1988	Surgimento da segunda geração de zeólitas (tipo CaX) para separação do ar utilizando vácuo, tornando o processo VSA competitivo com a destilação criogênica para pequenas e médias taxas de produção.

Na década de 90 os desenvolvimentos em PSA foram caracterizados não por grandes inovações no estado da arte da tecnologia mas por pequenos refinamentos nos processos existentes. A tendência atual é desenvolver processos mais compactos, nos quais os tempos de ciclo são mais curtos, visando diminuir os custos de capital e as necessidades energéticas (Li, 1998a). A busca por processos mais eficientes também tem levado ao desenvolvimento de novos adsorventes, baseados em zeólitas e peneiras moleculares carbônicas, ou de adsorventes alternativos, baseados em polímeros (Shanley, 1997).

### 3.4.2. Aplicações dos Processos PSA

A Tabela 3.2 apresenta uma lista representativa de processos comerciais de separação por PSA e alguns deles são comentados a seguir, juntamente com outras aplicações.

Tabela 3.2. Processos PSA comerciais (Ruthven, 1994).

PROCESSO	PRODUTO	ADSORVENTE	SISTEMA
Recuperação de H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> ultra puro	Carvão ativado ou zeólita	Multi-leito
Secagem sem calor	Ar seco (para instrumentação)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ativada	Ciclo Skarstrom de dois leitos ou VPSA
Separação do ar	O <sub>2</sub> (+ argônio)	Zeólita 5A	Ciclo Skarstrom de dois leitos
Separação do ar	N <sub>2</sub> (+ argônio)	CMS	Ciclo com purga , 2 leitos
Separação do ar	N <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	Zeólita 5A ou CaX	VSA
Separação de hidrocarbonetos lineares, cíclicos e ramificados	Hidrocarbonetos lineares ou ramificados	Zeólita 5A	Separação por peneira molecular com vácuo
Separação de gás natural	CO <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub>	CMS	VSA

### Produção de O<sub>2</sub>

Os processos PSA podem ser utilizados para recuperar oxigênio do ar com pureza de 90 a 95 %. A operação normalmente é feita à temperatura ambiente, com a alimentação sendo introduzida à pressão abaixo de 2 atm (Notaro, 1999). Em sistemas avançados, o

adsorvente é regenerado sob vácuo através dos processos VSA, que realizam a adsorção a pressões próximas à ambiente (Kumar, 1996).

Os adsorventes mais comuns para a produção de  $O_2$  são as zeólitas seletivas ao nitrogênio, sendo as principais os tipos CaA e 13X. Recentemente foi demonstrado que as zeólitas X e A contendo o íon  $Li^+$ , possuem maiores seletividades  $N_2/O_2$  e maiores capacidades para  $N_2$  (Cheng, 1995). Notaro (1999) afirma que, graças a esse fato e a outros desenvolvimentos no processo, foi possível quadruplicar o desempenho relativo do adsorvente, reduzir à metade o consumo de energia, diminuir em 65 % o inventário de adsorvente e reduzir à metade os custos de produção de  $O_2$ .

O oxigênio produzido pelos processos PSA pode ser aplicado em situações onde não é necessária uma alta pureza em oxigênio, da ordem de 95 % ou superior. Aplicações na indústria siderúrgica como no aumento da combustão em fornos, queimadores e outros equipamentos requerem teores em oxigênio variando entre 25 a 40 % (Michael, 1997). Esse oxigênio de baixa pureza pode ser utilizado no tratamento biológico de esgotos, na oxigenação de rios e reservatórios, no tratamento do licor negro na indústria do papel, em usos médicos, em processos de oxidação química, na criação de peixes, em equipamentos respiratórios utilizados por pilotos de jatos, etc. (Lee, 1973).

### Produção de $N_2$

Existem dois processos comerciais que realizam a produção de nitrogênio do ar por PSA, operando com diferentes adsorventes (peneiras moleculares carbônicas e adsorventes à base de zeólitas) e utilizando diferentes princípios (Kim, 1995). O processo mais comum para a produção de  $N_2$  utiliza as peneiras moleculares carbônicas. Esse processo comercial faz uso das diferenças de difusividade intrapartícula de moléculas  $O_2$  e  $N_2$  no adsorvente, como base para a separação. O oxigênio, cuja molécula é menor do que a do nitrogênio, difunde-se muito mais rapidamente na peneira molecular carbônica e é, então, preferencialmente adsorvido (Rodrigues, 1989c).

Com o surgimento dos processos PSA, as aplicações para o  $N_2$  inerte aumentaram, como por exemplo: atmosfera inerte como medida de segurança; gás de purga em processos de gases inflamáveis; gás de purga inerte para tanques de petróleo; processamento ou preservação de alimentos; atmosfera inerte na produção de metais; usos diversos em



laboratório (Jasra, 1991).

Nos últimos anos têm sido intensificadas as pesquisas visando a produção de uma zeólita seletiva ao oxigênio em substituição à peneira molecular carbônica. Isto é feito modificando-se a zeólita 4A pela “dissolução” de ferro bivalente e trocando-se parcialmente os cátions sódio por potássio (Jasra, 1991).

### **Recuperação de Argônio**

O argônio é um co-produto obtido durante a produção de  $N_2$  ou  $O_2$  do ar. Com o crescimento de suas aplicações nas indústrias ferrosas e não ferrosas e nas fábricas de componentes eletrônicos, houve um aumento na demanda por argônio e na necessidade de fontes alternativas. Uma fonte importante, rica em argônio, é o gás de purga da síntese de amônia, que contém cerca de 6 a 12 % de argônio, além de  $H_2$ ,  $N_2$  e  $CH_4$ . Os processos normalmente utilizados para a recuperação do argônio desta mistura gasosa são baseados em separação por métodos criogênicos. Um processo alternativo, desenvolvido por Krishnamurthy *et al.* (Jasra, 1991), emprega uma combinação de separação por PSA e destilação criogênica. O adsorvente utilizado é uma peneira molecular do tipo zeólita 5A.

### **Suporte para Criogenia**

No projeto de sistemas criogênicos é essencial controlar o nível de contaminantes do ar, tais como água, dióxido de carbono e hidrocarbonetos leves, os quais podem sujar o trocador de calor primário ou provocar a formação de combustíveis sólidos nos ambientes ricos em oxigênio. Durante muito tempo esse controle foi feito através da reversão periódica do fluxo nas passagens do trocador de calor e pela adsorção em fase líquida das espécies menos solúveis nas correntes ricas em oxigênio líquido. Atualmente os contaminantes são removidos antes do ar entrar no equipamento criogênico, através de tratamento de purificação por PSA (Notaro, 1999).

### **Recuperação de $H_2$**

A crescente demanda por hidrogênio, particularmente no refino de petróleo e no processamento petroquímico, proporcionou um forte estímulo econômico para o desenvolvimento de processos de recuperação de  $H_2$  de gases combustíveis de refinarias, gases provenientes de fornos de carvão e outras fontes similares, além das fontes

tradicionais como os gases de exaustão de reformadores (Notaro, 1999). Uma vez que o hidrogênio não é adsorvido em nenhum adsorvente comercial, um processo PSA bem projetado pode produzir  $H_2$  de alta pureza: 99,9999 % (Jasra, 1991). Normalmente as zeólitas 4A e 5A ou a peneira molecular carbônica são utilizadas, dependendo das impurezas a serem removidas. O principal desenvolvimento foi feito pela Union Carbide no final da década de 70, introduzindo o uso de multi-leitos (Jasra, 1991).

### Recuperação de $CO_2$

A emissão de  $CO_2$  de gases de exaustão emitidos por usinas que queimam combustíveis fósseis é a maior causa de acúmulo de  $CO_2$  na atmosfera (Kikkinides, 1993). Em sua forma purificada, o  $CO_2$  encontra diversos usos na indústria química. Pode ser utilizado na forma sólida como gelo seco, na forma líquida, em equipamentos refrigerantes ou na forma gasosa, em bebidas carbonatadas e em extintores de incêndio, por exemplo. Pode ser utilizado como reagente em diversas reações químicas importantes ou como gás inerte na prevenção de oxidação (Kikkinides, 1993). Esta recuperação tem sido usualmente feita por absorção de gases empregando-se soluções de carbonatos e alcanolaminas. Entretanto, esse processo tem um gasto energético muito grande na recuperação do solvente e também causa muitos problemas de corrosão (Kim, 1994). A partir de 1995 o processo PSA tornou-se uma alternativa para tratar gases de exaustão com alta concentração de  $CO_2$  (da ordem de 25 %) devido ao seu menor gasto energético (Chue, 1995). Para a recuperação de teores mais baixos (por exemplo, 15 %), é necessário ainda um trabalho adicional, como o desenvolvimento de melhores adsorventes e ciclos PSA mais eficientes (Kim, 1994).

Na separação de  $CO_2$  de gases com altos e baixos teores, o carvão ativado, a peneira molecular carbônica e as zeólitas sintéticas são adsorventes promissores. Em geral, as zeólitas apresentam maiores capacidades adsorptivas para  $CO_2$  como também maiores seletividades de equilíbrio para  $CO_2$  em relação ao  $N_2$ , do que o carvão ativado. Por adsorverem  $CO_2$  muito fortemente, a dessorção nas zeólitas é difícil (Kikkinides, 1993).

### Remoção de $H_2S$

A remoção de  $H_2S$  de gases naturais tem sido realizada na indústria através de processos de absorção gás-líquido utilizando-se aminas como solvente (Salman, 1987).

Esses processos são caros e consomem muita energia. O processo PSA tem sido recentemente estudado para a remoção simultânea de pequenas quantidades de componentes de misturas gasosas (Kikkinides, 1995). Esse processo tem um grande potencial como alternativa mais econômica e menos dispendiosa em termos energéticos para a remoção e recuperação de  $H_2S$  de gás natural.

### **Recuperação de Metano**

O metano é encontrado (20 % a 50 %) em combinação com  $CO_2$  e  $N_2$  em diversas situações como, por exemplo, em reservatórios de gases naturais (50 %  $CO_2$ ), no gás efluente de poços de petróleo submetidos à inundação com  $CO_2$  para aumentar a recuperação do petróleo (20 % a 80 %  $CO_2$ ), e em gases provenientes de esgotos municipais e industriais (40 % a 60 %  $CO_2$ ) (Sircar, 1988c). As zeólitas e a peneira molecular carbônica podem ser usadas na recuperação do metano (Jasra, 1991).

### **Produção de CO**

Gases contendo monóxido de carbono são usualmente liberados em indústrias siderúrgicas. Por exemplo, uma composição típica do gás de conversão é  $CO = 75 - 87 \%$ ,  $CO_2 = 3 - 8 \%$ ,  $N_2, H_2 = 1 - 6 \%$ ,  $O_2 = 80 - 90$  ppm,  $COS = 4 - 6 \%$  e  $NO = 4 - 6 \%$ . A recuperação de CO desta mistura proporciona um meio efetivo de utilização de recursos, uma vez que ele pode ser utilizado como matéria-prima na produção de compostos químicos contendo carbono. Kawasaki Steel Corp. e Osaka Oxygen Industries Ltd. desenvolveram um processo de adsorção para a separação do CO, em duas etapas. Na primeira, o  $CO_2$  é removido por PSA usando-se carvão ativado como adsorvente. Na segunda, o CO é recuperado de sua mistura com  $N_2$ , utilizando-se mordenita de sódio (Jasra, 1991).

### **Purificação de Hélio**

Ambos processos PSA e TSA podem ser utilizados para a purificação do hélio. Os sistemas TSA são normalmente empregados para purificar a alimentação antes de entrar em sistemas criogênicos, removendo  $CO_2$  e  $H_2O$  das correntes de hélio cru. Os sistemas PSA, utilizados tanto em operações de refino quanto em recuperações, removem  $O_2$ ,  $N_2$ , CO,  $CO_2$ , hidrocarbonetos e água. Os adsorventes mais utilizados são alumina ativada e zeólitas,

mas as peneiras moleculares carbônicas têm sido introduzidas em alguns sistemas (Notaro, 1999).

### **Remoção de Compostos Orgânicos Halogenados**

Compostos orgânicos halogenados são muito utilizados na indústria química. Suas características de alta pressão de vapor e não flamabilidade os tornam excelentes solventes, líquidos de limpeza e desengordurantes. Entretanto, muitos desses compostos são danosos à saúde e ao ambiente, sendo sua liberação regulada por leis estritas (Keller, 1998). Sua remoção de correntes gasosas pode ser realizada através da passagem dos gases sobre um leito de carvão ativado poroso. Como alternativa para esse processo, podem ser usados os processos PSA e TSA utilizando adsorventes poliméricos sintéticos (Keller, 1998).

### **Enriquecimento de Ozônio**

O ozônio é preferencialmente adsorvido de sua mistura com O<sub>2</sub> ou N<sub>2</sub> utilizando-se sílica gel e zeólita em um processo PSA (Jasra, 1991).

### **Outras Aplicações**

Remoção de NO<sub>x</sub> de gases nítricos, recuperação de SO<sub>2</sub> de gases efluentes (Kikkinides, 1991) e separações diversas: propeno/propano, eteno/etano, buteno/butano, etano/metano e acetileno/eteno (Jasra, 1991).

#### **3.4.3. Principais Etapas de um Processo PSA**

O processo PSA desenvolvido por Skarstrom, originalmente denominado *adsorção sem aquecimento* (Yang, 1987), utiliza, em sua forma básica, dois leitos que são pressurizados e despressurizados alternadamente de acordo com uma seqüência programada (Hassan, 1986). O ciclo Skarstrom original foi utilizado para secagem do ar, através da remoção seletiva de água com sílica gel ou alumina.

A Figura 3.8 apresenta o diagrama esquemático de um processo PSA de dois leitos. As etapas básicas do processo PSA são mostradas na Figura 3.9 e descritas a seguir.

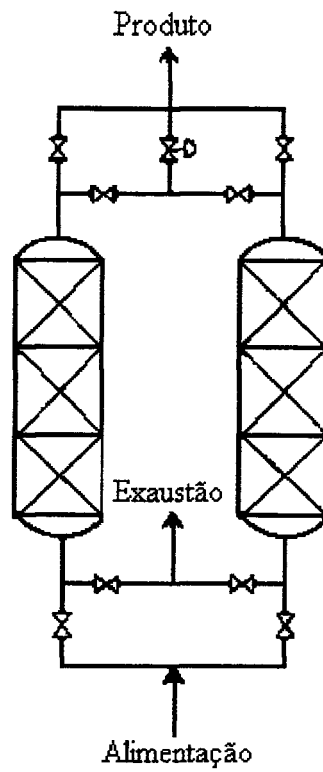


Figura 3.8. Ilustração de um sistema PSA de dois leitos (Ruthven, 1994).

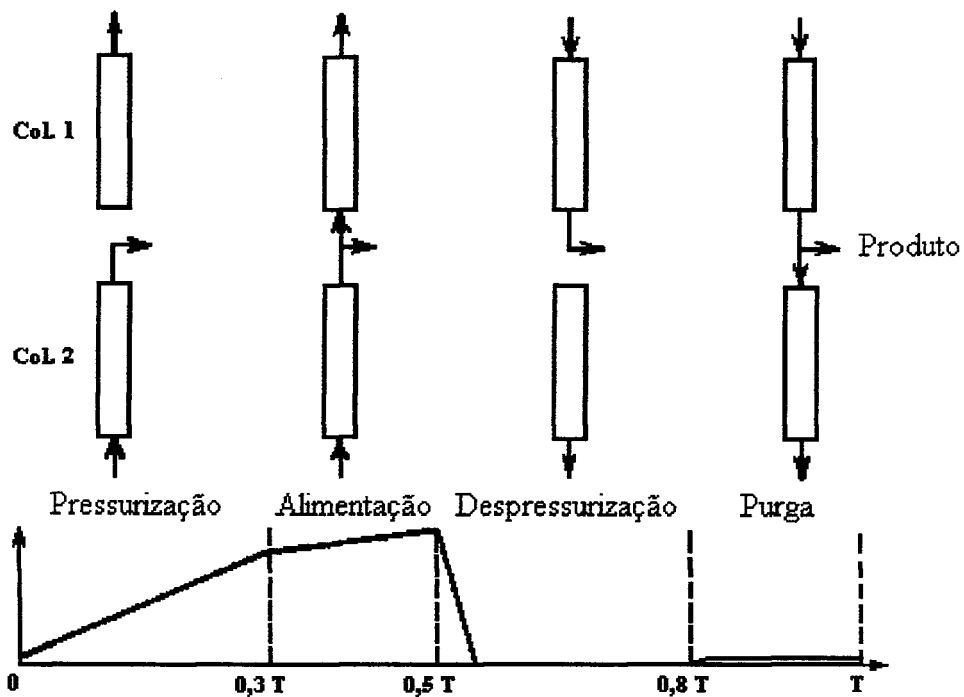


Figura 3.9. Seqüência de etapas no ciclo básico de Skarstrom (Ruthven, 1994).

### Pressurização

O gás de alimentação é introduzido em um leito fixo, contendo o adsorvente, por um lado, enquanto o outro lado permanece fechado. Nessa etapa os componentes menos adsorvidos vão sendo acumulados no lado fechado do leito (Fernandez, 1983).

### Alimentação

O gás livre de adsorbato, usualmente o produto, é retirado do topo do leito à pressão mais alta, enquanto o gás de alimentação é introduzido na parte inferior do leito. Três regiões distintas se desenvolvem dentro do leito adsorvedor, como ilustrado na Figura 3.10:

- próximo à entrada de alimentação o leito está saturado com o adsorbato e a fase gasosa tem a composição da alimentação;
- próximo à saída o leito ainda está livre de adsorbato e a fase gasosa tem a composição do produto;
- a região entre a entrada e a saída da coluna é chamada de *zona de transferência de massa*. É nesta zona que a adsorção ocorre e a composição da fase gasosa varia rapidamente com a posição axial. A frente de adsorção se move ao longo do leito à medida em que nova alimentação é adicionada na parte inferior do leito (Jasra, 1991).

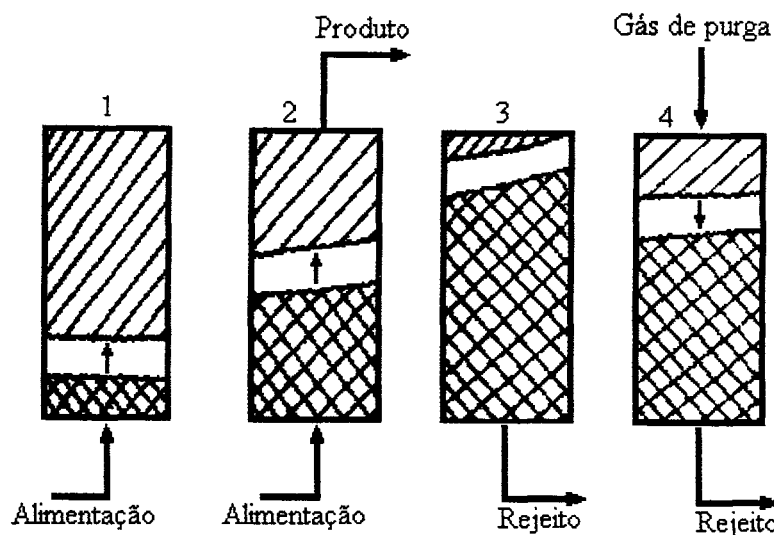


Figura 3.10. Etapas básicas em um processo PSA (Jasra, 1991).

A Figura 3.11 explica mais detalhadamente o que ocorre dentro do leito adsorvedor, o movimento da frente de adsorção.

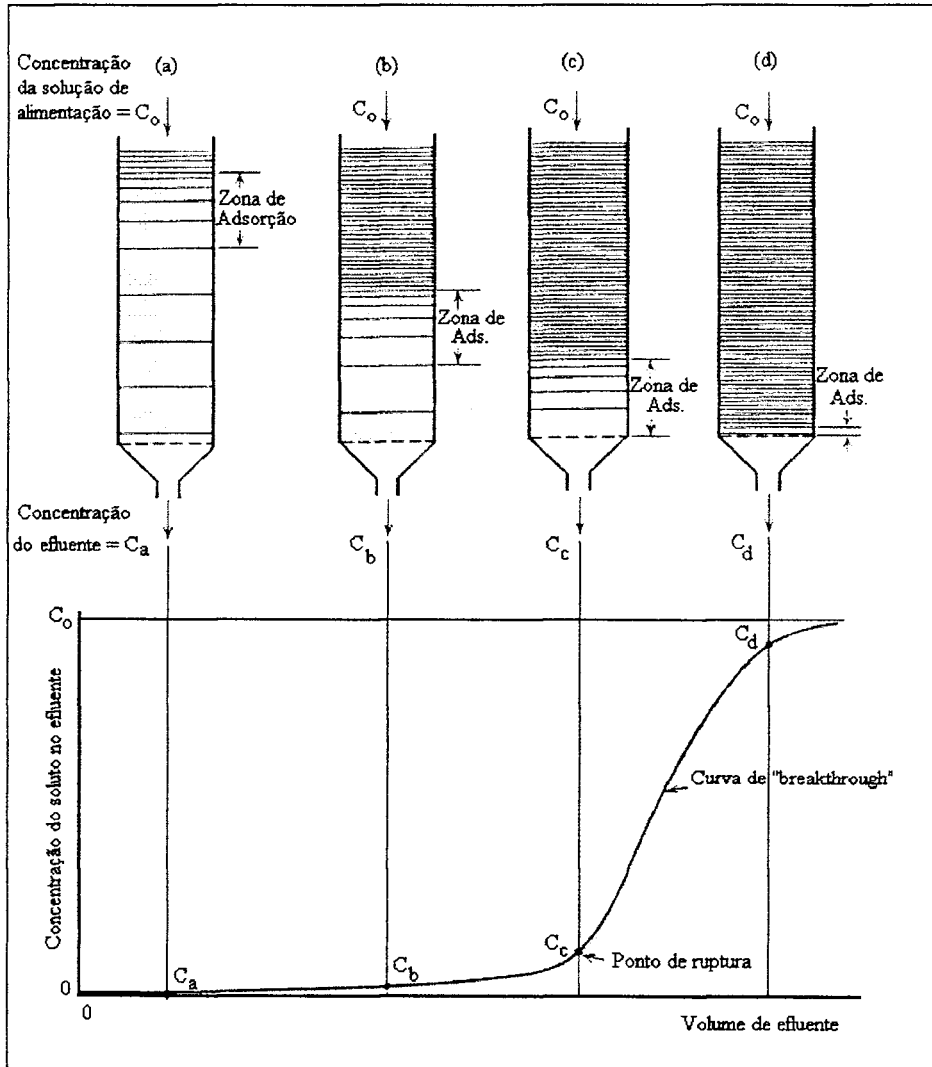


Figura 3.11. A onda de adsorção (Treybal, 1968).

Quando em contato com a solução de alimentação contendo o soluto à concentração  $C_0$ , a parte superior da camada adsorvente adsorve-o rápida e eficientemente. O efluente que sai no fundo da coluna está praticamente livre de soluto como indicado pelo ponto  $C_a$  na parte inferior da Figura 3.11.(a). A distribuição do adsorbato no leito está indicada pelas linhas horizontais, com a parte superior praticamente saturada e a adsorção ocorrendo numa faixa estreita situada pouco abaixo. À medida que a solução continua a

fluir a zona de adsorção se move para baixo como uma onda, a uma taxa geralmente muito mais baixa do que a velocidade linear do fluido através do leito. Na Figura 3.11.(c) a concentração do soluto no efluente aumenta para um valor apreciável, alcançando o *ponto de ruptura*. Em 3.11.(d) a concentração do soluto praticamente se iguala à concentração inicial  $C_0$ . A porção da curva de concentração entre os pontos *c* e *d* é chamada de “*breakthrough*”. Se o gás de alimentação continuar a fluir não ocorrerá mais adsorção, pois o leito e o gás estarão em equilíbrio (Treybal, 1968).

A forma e o tempo de aparecimento da curva “breakthrough” influenciam o modo de operação do leito adsorvedor (Ruthven, 1994). Geralmente as curvas têm o formato de S, mas podem ser íngremes ou achatadas. Se o processo de adsorção fosse infinitamente rápido, a curva seria uma reta vertical (Wankat, 1990). Vários fatores contribuem para a forma da curva “breakthrough”: a taxa real e o mecanismo do processo de adsorção, a natureza do equilíbrio de adsorção, a velocidade do fluido, a concentração do soluto na alimentação e o comprimento do leito adsorvedor. Geralmente o tempo do ponto de ruptura decresce com a diminuição da altura do leito, com o aumento do tamanho da partícula adsorvente, com o aumento da vazão e com o aumento do teor de soluto na solução de alimentação (Treybal, 1968). No planejamento de novos processos é recomendável determinar-se experimentalmente o ponto de ruptura e a curva “breakthrough”, para um sistema particular, em condições o mais próximo possível das encontradas no processo (Knaebel, 1999).

### **Despressurização**

Nesta etapa é feita a redução da pressão de operação a fim de regenerar o leito saturado. O adsorbato é, então, desorvido para a fase gasosa, a qual é removida como rejeito, ou coletada como produto, se for de interesse.

### **Purga a Baixa Pressão ou Evacuação**

Para completar a regeneração do leito, o adsorvente é purgado com um gás da qualidade do produto a baixa pressão, geralmente em contracorrente com a direção do gás de alimentação. Nesse caso também são formadas regiões distintas, como na alimentação (Jasra, 1991).



O ciclo Skarstrom não é muito eficiente para a separação de misturas gasosas devido à baixa recuperação do produto enriquecido no componente menos adsorvido. Por exemplo, para um processo operando à pressão de adsorção de 5,1 atm, fazendo a dessorção à pressão ambiente e usando um adsorvente à base de zeólita 5A, o ciclo Skarstrom produz ar enriquecido contendo 48 % de O<sub>2</sub> com uma recuperação de 27,8 % (Rodrigues, 1989a).

Uma outra maneira de se efetuar a limpeza do leito é utilizando-se uma bomba de vácuo. Em um ciclo com vácuo, utilizando-se a mesma pressão de operação como no ciclo de Skarstrom e para a mesma pureza do produto, a perda das espécies menos adsorvidas na etapa de evacuação é normalmente menor do que a perda correspondente na purga. O ganho na recuperação do refinado é obtido às custas da energia mecânica adicional necessária nesta etapa (Ruthven, 1994).

O ciclo desenvolvido por Guerin-Domine é versátil. Dependendo da natureza da mistura a ser separada pode variar no número de leitos, nas interconexões e no esquema de operação. Uma versão de dois leitos envolve três etapas: pressurização, despressurização passando através do outro leito e evacuação a partir da parte média do leito, quando se dá a remoção do nitrogênio. Utilizando um adsorvente de zeólita 5A e pressão de adsorção de 2,6 atm, foram obtidos bons resultados na separação do ar com o ciclo de Guerin-Domine. A pureza do produto foi de 98 % O<sub>2</sub> (base livre de argônio) com recuperação de 51 % (Yang, 1987). Devido à baixa seletividade de adsorção entre O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, a separação nesse ciclo foi superior ao ciclo de Skarstrom através da utilização de uma etapa de evacuação para dessorver o leito e de um leito adicional para fazer a eluição de O<sub>2</sub>.

#### **3.4.4. Etapas de um Projeto para Separação de Misturas Gasosas por PSA**

O projeto de uma instalação para separação de gases por PSA pode ser realizado em variados níveis de detalhamento. Esse item apresenta um resumo das etapas envolvidas na elaboração de um projeto de PSA, enfocando os princípios básicos, que são importantes no projeto como um todo, mas particularmente associados ao projeto inicial.

### **Etapa 1 – Definição do problema**

Nessa etapa é feita a definição da pureza e vazão do produto desejadas, e de qualquer restrição de projeto, como a composição da mistura gasosa de alimentação. Outras considerações podem ser o tipo de separação desejada, a saber, separação de gases ou purificação de uma mistura diluída e também o tratamento e a disposição do rejeito gasoso.

### **Etapa 2 – Pesquisa e seleção do adsorvente**

A seleção do adsorvente adequado para uma dada separação pode ser decisiva no desempenho do processo. Desde a sua introdução na década de 50, os adsorventes à base de zeólitas foram otimizados através de muitas técnicas, o que resultou em materiais capazes de realizar novas separações com mais eficiência, menor inventário de adsorvente e maior recuperação de produto (Smolarek, s/d/).

Na escolha do adsorvente deve-se considerar as características de capacidade, seletividade, regenerabilidade, compatibilidade, custo, resistência mecânica e dimensão, detalhadas no item 3.3.1.

A definição do tamanho do adsorvente é influenciada por duas considerações básicas: a maximização da transferência de massa e a minimização da queda de pressão no leito adsorvedor. A cinética da transferência de massa está associada à resistência à transferência de massa dentro das partículas adsorventes. A utilização de partículas de pequeno diâmetro auxilia no aumento da cinética de transferência de massa, porém há um aumento correspondente da queda de pressão no leito.

O aumento na velocidade do fluido também contribui para melhorar a transferência de massa mas provoca um aumento nos gradientes de pressão no leito, que, em excesso, podem causar grande atrito entre os grãos adsorventes, aumento no custo operacional do processo PSA, diminuição da efetividade da purga regenerativa e distúrbio na distribuição de fluido nos leitos adsorvedores (White, 1988). Além disso, o aumento da velocidade diminui o tempo de contato entre o fluido e as partículas adsorventes.

A velocidade do fluido está ligada ao diâmetro do leito adsorvedor. Os leitos de pequeno diâmetro proporcionam velocidades de fluido maiores entre os grãos. As baixas velocidades são usualmente obtidas em leitos curtos e de maiores diâmetros ao invés dos

leitões compridos e de pequeno diâmetro. Uma boa distribuição de fluxo e utilização do leito são normalmente obtidos quando o diâmetro do leito é cerca de 30 vezes o diâmetro da partícula adsorvente e o comprimento do leito é aproximadamente 100 vezes o diâmetro do grão (White, 1988).

### **Etapa 3 – Desenvolvimento do processo de operação**

Os esforços de desenvolvimento do processo de operação são direcionados para a redução tanto do custo de capital quanto do consumo energético. Nesta etapa devem ser feitas decisões quanto ao número de leitões, às etapas do ciclo a serem utilizadas e ao tipo de arranjo da planta para acomodar essas etapas, mantendo-se a flexibilidade da instalação.

As principais condições operacionais a serem otimizadas são a temperatura, as pressões de adsorção e dessorção e a duração do ciclo. A temperatura da alimentação é usualmente a temperatura ambiente. A força motriz da separação são as diferenças de pressão parcial do gás entre a pressão de adsorção e a pressão de dessorção. Essa razão de pressões (adsorção/dessorção) deve ser otimizada considerando as características do material e a análise econômica do sistema. Valores ótimos de pressão situam-se tipicamente na faixa absoluta de 1 a 4 bar, na adsorção, e 0,2 a 1 bar (dessorção). Na dessorção a vácuo os valores de pressão de dessorção estão na faixa de 0,2 a 0,5 bar (Smolarek, s/d/).

A seleção da duração do ciclo é o resultado da otimização do custo do leito adsorvedor versus o custo da eficiência do processo. Ciclos de curta duração podem reduzir consideravelmente o inventário de adsorvente, e, assim, o tamanho do leito, mas também reduzem a eficiência do processo.

### **Etapa 4 – Projeto detalhado da instalação**

Essa etapa envolve o dimensionamento e a seleção de cada item de equipamento e a escolha de materiais de construção, levando em conta o *layout* da planta, o tamanho e o peso de cada item da instalação. Também devem ser especificados o tipo de instrumentação e o nível de automação necessários.

Outras considerações no projeto incluem a necessidade de empacotar os adsorventes no leito de forma homogênea e densa, para evitar que o atrito entre eles, devido a mudanças bruscas na pressão, cause a formação de pó e, conseqüentemente, a diminuição

do desempenho da planta. Deve-se também minimizar os vazios nas extremidades do leito, o que levaria a um custo de compressão adicional desnecessário.

### 3.4.5. Análise do Desempenho dos Processos PSA

O desempenho de um processo de separação normalmente é medido através de três parâmetros (Lu, 1993; Yang, 1987; Doong, 1987):

- pureza do produto;
- recuperação do produto;
- produtividade do adsorvente.

A pureza do produto é uma quantidade volumétrica média já que a concentração do efluente e a vazão variam com o tempo, se não for utilizado um tanque tipo “pulmão” para coletar o produto.

A recuperação do produto mede a quantidade do componente de interesse contido na corrente de produto dividida pela quantidade do mesmo componente na alimentação.

A produtividade do adsorvente é medida pela quantidade de produto ou de alimentação processada por unidade de massa de adsorvente por unidade de tempo.

Outro parâmetro muitas vezes utilizado em comparações de desempenho de processos é o consumo energético, que tem a ver essencialmente com a energia consumida na pressurização da alimentação e na evacuação do leito, caso seja utilizada dessorção a vácuo na regeneração do leito (Neves, 1998). A avaliação do processo pelo consumo energético tem como principal objetivo a determinação de custos de operação e da competitividade do processo, em termos econômicos. Esta avaliação não será feita neste trabalho por não estar inserida nos objetivos do mesmo.

Para uma determinada separação, a pureza do produto é pré-determinada, as necessidades energéticas são geralmente proporcionais à recuperação, e o tamanho do leito adsorvente é inversamente proporcional à produtividade do adsorvente. Esses três parâmetros estão inter-relacionados em qualquer processo PSA (Yang, 1987).

### 3.5. Planejamento e Análise de Experimentos

Pode-se definir um experimento como um teste ou uma série de testes nos quais as variáveis de processo são alteradas a fim de se observar as mudanças ocorridas nas respostas do sistema (Montgomery, 1997). O objetivo de uma pesquisa experimental é investigar as condições ótimas para obter um novo produto ou processo, mapear as respostas de interesse dentro da região operacional e escolher as condições para atingir as especificações desejadas.

A metodologia adequada para desenvolver estas aplicações depende do grau de conhecimento que existe sobre a relação entre a variável resposta e as variáveis de processo. Os casos extremos são (Vasconcelos, 1997):

- A relação é conhecida a partir de considerações físicas. Nesse caso, há um conhecimento exato do sistema e da função matemática que relaciona as variáveis de processo e de resposta, a menos de erros experimentais (modelo físico ou teórico) e
- A relação não é conhecida e deve ser pesquisada experimentalmente. Busca-se uma função matemática que represente aproximadamente o fenômeno numa região limitada das variáveis de processo (modelo empírico).

Quando é preciso investigar diversas variáveis ao mesmo tempo, a determinação de relações de causa e efeito torna-se demorada e dispendiosa. A aplicação de conhecimentos estatísticos pode ajudar a resolver problemas como esse, de forma racional e econômica. Experimentos estatisticamente planejados fornecem uma base válida para o desenvolvimento de um modelo empírico do sistema em investigação (Barros Neto, 1995).

Esse item apresenta um resumo sobre os principais conceitos relativos à execução de um planejamento experimental baseado em princípios estatísticos e à análise dos dados resultantes, visando a elaboração de um modelo empírico do processo.

### 3.5.1. Conceitos Estatísticos Básicos

#### Erros

*Erros sistemáticos* são erros que afetam os resultados sempre na mesma direção e surgem como resultados de instrumentos descalibrados, aferições errôneas, padrões primários adulterados, etc. (Barros Neto, 1995).

*Erro experimental* é a flutuação ou ruído observado nos resultados de repetições de determinações experimentais. Esse é um erro estatístico, significando que ele surge de variações não controladas e geralmente inevitáveis e por isso é também chamado de *erro aleatório*. Qualquer determinação experimental estará afetada, em maior ou menor grau, por erros aleatórios pois não é possível controlar rigidamente todos os fatores envolvidos (Montgomery, 1997).

#### Populações, Amostras e Distribuições

O conjunto de todos os indivíduos ou valores possíveis para uma dada situação é o que se chama em estatística de *população*, cuja média aritmética  $\mu$  indica a tendência central. O objetivo da inferência estatística é tirar conclusões sobre uma população utilizando uma *amostra* da população. Em uma *amostragem aleatória* cada membro da população tem a mesma probabilidade de ser escolhido (Peters, 1968). Normalmente a média da amostra é indicada pelo símbolo  $\bar{x}$ , enquanto que os valores individuais são indicados por  $x_1, x_2, x_3$ , etc.

O espalhamento ou dispersão dos dados pode ser estimada pela variância da amostra,  $s^2$ :

$$s^2 = \left( \frac{1}{N-1} \right) \left( \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 \right), \quad (3.12)$$

onde  $x_i$  é a  $i$ -ésima observação,  $N$  o número total de observações na amostra e  $\bar{x}$ , a média amostral (Barros Neto, 1995).

Para que as medidas de dispersão e de posição tenham as mesmas unidades, é usual substituir a variância pela sua raiz quadrada, que é chamada de *desvio padrão* (Brownlee, 1965).

Em análise estatística é necessário utilizar uma quantidade denominada *graus de liberdade*. Esta quantidade permite a correção matemática de dados devido a restrições impostas aos mesmos (Perry, 1973). Se houver um certo número  $p$  de restrições diferentes, o número de graus de liberdade se reduzirá de  $N$  para  $\nu = N - p$ . No cálculo da variância, por exemplo, (Equação 3.12), há uma restrição imposta devido ao cálculo da média, o que retira um grau de liberdade do conjunto de desvios  $x_i - \bar{x}$ .

A ordenação de dados com suas freqüências de ocorrência agrupadas em intervalos de classe é chamada de *distribuição* ou *distribuição de freqüência*. Em muitas aplicações os dados de freqüência seguem adequadamente uma distribuição matemática teórica chamada *distribuição de freqüência normal ou gaussiana*, que é uma distribuição de probabilidades de ocorrência de erros em medições proposta no início do século XIX por Carl F. Gauss (Barros Neto, 1995).

### 3.5.2. Seleção de Variáveis

O primeiro passo no planejamento de um experimento é determinar quais são os fatores, isto é, as variáveis controladas pelo experimentador e as respostas de interesse para o sistema que se deseja estudar. É necessário também definir claramente o objetivo que se deseja alcançar, pois disto dependerá o tipo de planejamento a ser adotado (Barros Neto, 1995).

Para a determinação dos fatores de interesse uma técnica muito eficaz é a pesquisa de variáveis, desenvolvida por Dorian Shainin, que dissocia com precisão os *efeitos principais* e as *interações* entre as variáveis (ver definições no item 3.5.3). A técnica consiste em três fases sucessivas (Sutton, 1997):

### Fase 1

Nesta fase são listadas todas as variáveis potencialmente relevantes para o processo e atribuídos valores “bons” (+) e “ruins” (-) a cada uma (Sutton, 1997). Deve-se levar em conta que:

- A lista deve incluir até mesmo aquelas variáveis que parecem triviais, pois se uma variável crítica for omitida por ter sido considerada irrelevante, todos os experimentos desta fase terão que ser repetidos.
- Deve-se colocar em primeiro lugar na lista as variáveis consideradas mais importantes, pois elas serão examinadas primeiro na Fase 2, e pode-se poupar trabalho se se provar que os fatores mais importantes são os do topo da lista.
- Cada nível (+) deve ser escolhido com a certeza de que levará à resposta desejada ou “boa” e cada nível (-) deve ser selecionado por levar a uma resposta inferior ou “ruim”.

Em seguida são realizados seis experimentos, três com todas as variáveis na posição (+) e três na posição (-), em ordem aleatória. Todos os seis experimentos precisam ser realizados para se estabelecer com um nível de confiança de 95 % que as variáveis críticas foram incluídas na lista.

Se os resultados experimentais mostrarem que as respostas “boas” e “ruins” foram produzidas e com valores bem distintos, levando-se em conta o erro experimental, pode-se afirmar que a lista contém a(s) variável(eis) crítica(s) e passa-se à Fase 2. Se esses dois critérios não forem encontrados, então ou a lista não contém as variáveis críticas ou os resultados bons e ruins foram invertidos, isto é, uma posição (+) na realidade produz um resultado (-) e vice-versa.

### Fase 2

Nesta fase examina-se o significado de cada variável pela utilização de experimentos aos pares, nos quais cada par enfoca uma variável particular. Inicialmente, o nível (-) da variável particular é combinado com o nível (+) de *todas* as outras variáveis; em seguida, os valores são trocados, isto é, o nível (+) daquela variável é combinado com o nível (-) de todas as outras variáveis. Pela troca de apenas uma variável o pesquisador pode



verificar os efeitos daquela variável em particular (incluindo suas interações) pois todos os outros fatores permanecem nas condições escolhidas na Fase 1.

Os resultados desta fase podem ser (Sutton, 1997):

- A variável resposta não é afetada quando a variável em estudo é trocada. Nesse caso a variável particular não influencia a resposta dentro da faixa de condições testada.
- Há uma inversão completa das respostas, isto é, as respostas “boas” tornam-se “ruins” e as “ruins” tornam-se “boas”, quando a variável é trocada. Esse resultado indica que a variável em questão é a única variável crítica e nenhuma outra controlará a resposta, dentro das condições testadas.
- A troca de níveis provoca alterações em uma ou nas duas respostas mas não há uma transposição inequívoca de ambas as respostas.

Os experimentos aos pares são realizados até que ocorra uma completa transposição de respostas ou pelo menos duas variáveis significativas sejam identificadas.

Na seqüência desta fase são realizados mais dois experimentos para confirmação dos resultados. Ajustam-se todas as presumíveis variáveis críticas de modo que seus níveis (-) sejam combinados com os níveis (+) das demais variáveis e vice-versa. Se as respostas se inverterem as variáveis críticas foram identificadas.

### **Fase 3**

Nesta fase são quantificados os efeitos das variáveis críticas e suas interações através de métodos de Análise de Variância (ou ANOVA – “Analysis of Variance”), descritos no item 3.5.4, utilizando-se programas disponíveis comercialmente como, por exemplo, o Statistica da StatSoft (1995).

#### **3.5.3. O Planejamento Fatorial**

Para executar um planejamento fatorial é necessário especificar os níveis em que cada fator será estudado, pois ele requer a realização de experimentos para todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores (Cox, 1958).

Se houver  $n_1$  níveis do fator 1,  $n_2$  do fator 2, ..., e  $n_k$  do fator k, o planejamento será um fatorial  $n_1 \times n_2 \times \dots \times n_k$ . O planejamento  $2^4$  é aquele realizado com 4 fatores em 2 níveis, perfazendo um total de 16 ensaios. O experimentador pode querer repetir ensaios para ter uma estimativa do erro experimental e, nesse caso, o número total de experimentos será maior. No caso de repetições é importante observar que elas sejam feitas rigorosamente de forma idêntica em todas as etapas do processo em estudo. Para evitar que erros atípicos sejam associados a determinadas combinações de níveis, os ensaios devem ser realizados em ordem totalmente aleatória.

A listagem das possíveis combinações em um planejamento fatorial  $2^4$ , que é chamada de *matriz de planejamento*, é apresentada na Tabela 3.3, com os níveis codificados, onde (-) corresponde ao valor mais baixo e (+) ao valor mais alto (Barros Neto, 1995).

Tabela 3.3. Matriz de planejamento fatorial  $2^4$ .

Ensaio	1	2	3	4
01	-	-	-	-
02	+	-	-	-
03	-	+	-	-
04	+	+	-	-
05	-	-	+	-
06	+	-	+	-
07	-	+	+	-
08	+	+	+	-
09	-	-	-	+
10	+	-	-	+
11	-	+	-	+
12	+	+	-	+
13	-	-	+	+
14	+	-	+	+
15	-	+	+	+
16	+	+	+	+

### Efeitos e Interações

O *efeito* de um fator A pode ser definido como a mudança sofrida pela variável resposta quando passamos do nível baixo (-) de A para o nível alto (+) de A (Werkema, 1996). O *efeito principal* de um fator é a média dos efeitos desse fator em todos os níveis dos outros fatores.

A Figura 3.12 mostra os resultados de um experimento com dois fatores.

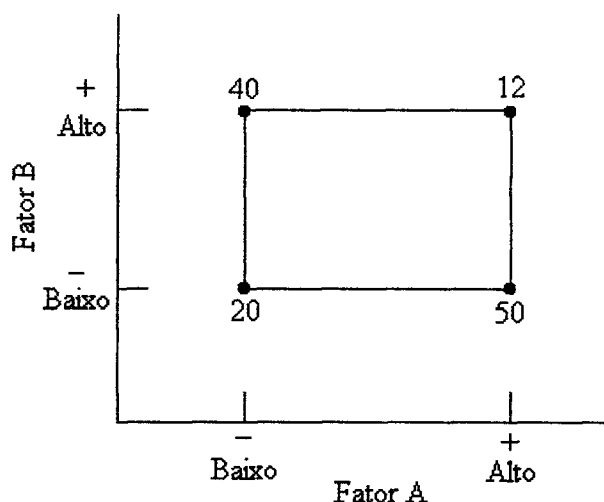


Figura 3.12. Um experimento com 2 fatores, com as respostas  $y$  mostradas nos vértices (Montgomery, 1997).

Para o experimento mostrado na Figura 3.12 o efeito principal do fator A é:

$$A = \frac{50 + 12}{2} - \frac{20 + 40}{2} = 1.$$

Em alguns experimentos, a diferença na resposta entre os níveis de um fator não é a mesma em todos os níveis dos outros fatores. Quando isto ocorre há uma *interação* entre os fatores. No nível B<sup>-</sup> (baixo) da Figura 3.12, o efeito de A é:

$$A = 50 - 20 = 30,$$

e no nível B<sup>+</sup> (alto) o efeito de A é:

$$A = 12 - 40 = -28.$$

Uma vez que o efeito de A depende do nível escolhido para o fator B, verifica-se que há interação entre A e B. A magnitude do efeito de interação é a diferença  $AB = (-28 - 30)/2 = -29$ .

No planejamento fatorial  $2^4$  são calculados, além da média global, quinze efeitos: quatro efeitos principais, seis interações de dois fatores, quatro interações de três fatores e uma interação de quatro fatores. Existem algoritmos e programas comerciais disponíveis que realizam esses cálculos, como o algoritmo de Yates (Sutton, 1997) e o programa Fatorial (Barros Neto, 1995), entre outros.

### Análise por Meio de Gráficos de Probabilidade Normal

A análise dos efeitos por meio de gráficos de probabilidade normal é uma técnica utilizada para se tentar distinguir o que é realmente efeito do que é apenas ruído nos resultados de um planejamento. Nesse tipo de gráfico, os efeitos desprezíveis são distribuídos normalmente e tenderão a cair ao longo de uma linha reta, enquanto que os efeitos significativos estarão fora da linha (Montgomery, 1997). Um gráfico normal desses resíduos deve ser compatível com o aspecto que teria uma amostra aleatória extraída de uma distribuição normal da média zero. Isto é, deve aproximar-se de uma reta passando pelo ponto de abscissa 0 e probabilidade de 50 % (Barros Neto, 1995). Para que os resultados estabelecidos através dessa análise estejam corretos, é necessário que as seguintes suposições sejam válidas: o erro experimental deve possuir distribuição normal, a variância do erro experimental deve ser a mesma em todos os tratamentos e os erros experimentais devem ser independentes (Werkema, 1996).

A Figura 3.13 mostra um exemplo de gráfico de probabilidade normal para um planejamento fatorial  $2^4$ . Esse gráfico mostra na abscissa os dados dos efeitos e na ordenada, cuja escala é especial para a distribuição normal, os valores esperados para as amostras (escores normais). Isto significa que esse gráfico relaciona os valores de efeitos reais das amostras com os valores teóricos que são esperados quando existe uma distribuição normal com média zero e desvio padrão igual a 1 (Werkema, 1996).

No exemplo mostrado na Figura 3.13 os efeitos principais A, B e D e a interação BD são significativos, enquanto que os efeitos representados pelos pontos situados sobre a linha reta não são.

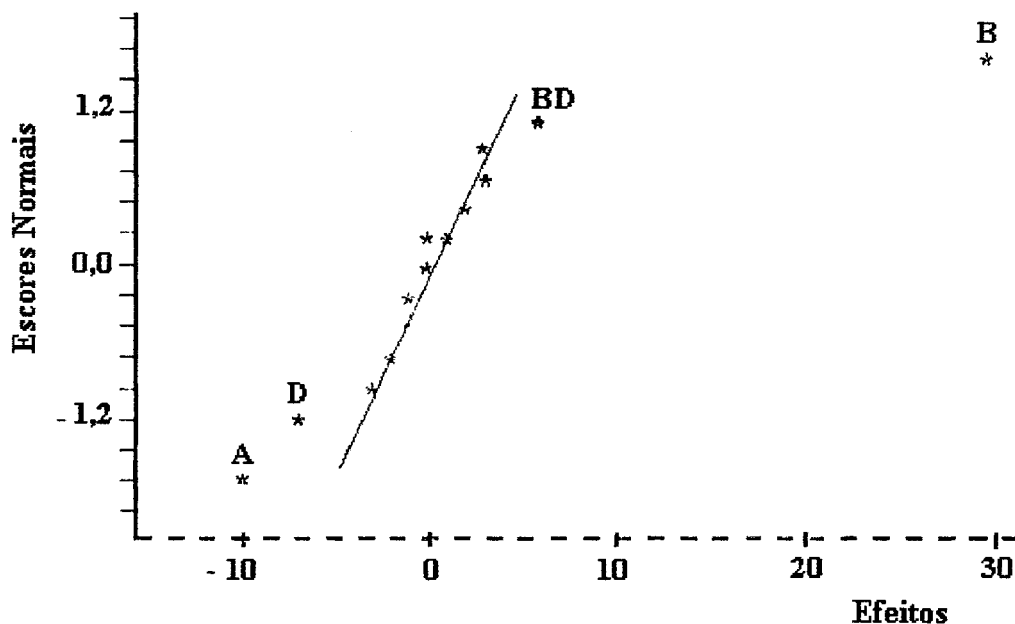


Figura 3.13. Gráfico de probabilidade normal dos efeitos, para um planejamento  $2^4$  (adaptado de Werkema, 1996).

### 3.5.4. Modelos Empíricos

#### Ajuste por Mínimos Quadrados

A partir de planejamentos fatoriais de dois níveis pode-se construir modelos lineares simplificados, válidos apenas para os dois extremos do intervalo, mas que, em muitas situações, configura-se como uma boa aproximação do sistema real (Li, 1964). Contudo, se for necessário um conhecimento maior sobre a relação funcional que liga a resposta do sistema aos fatores que a influenciam, são necessárias informações adicionais sobre o sistema, o que leva à realização de experimentos em pontos intermediários da região de interesse (Barros Neto, 1995).

A Tabela 3.4 mostra os rendimentos observados em um planejamento  $2^2$  para estudar o efeito da temperatura e do catalisador no rendimento de uma reação (Barros Neto, 1995).

Tabela 3.4. Rendimento de uma reação em função da temperatura, para o catalisador A (Barros Neto, 1995).

<b>Temperatura – <math>T</math> (°C)</b>	40	45	50	55	60
<b>Rendimento – <math>y</math> (%)</b>	60	70	77	86	91

O modelo para os dados da Tabela 3.4 pode ser representado por meio da seguinte equação:

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 T_i + \varepsilon_i, \quad (3.13)$$

onde  $y_i$  é o rendimento correspondente à temperatura  $T_i$  e  $\varepsilon_i$  é o erro aleatório associado à determinação experimental do seu valor. Para determinar os valores de  $\beta_0$  e  $\beta_1$  deve-se ajustar a Equação 3.13 aos cinco pares de valores ( $y_i$ ,  $T_i$ ) da Tabela 3.4. A reta resultante, que representa o modelo adotado, deixará resíduos positivos ou negativos, conforme os rendimentos observados estejam acima ou abaixo da reta. A reta mais ajustada será a que minimizar a soma dos quadrados dos resíduos, e esse método é por isso chamado de *ajuste por mínimos quadrados* ou *análise de regressão*.

### Análise da Variância

O exame dos resíduos é fundamental na avaliação da qualidade do ajuste de qualquer modelo. O desvio de um valor observado em relação à média de todas as observações,  $(y_i - \bar{y})$ , pode ser decomposto em duas parcelas (Barros Neto, 1995):

$$(y_i - \bar{y}) = (\hat{y}_i - \bar{y}) + (y_i - \hat{y}_i). \quad (3.14)$$

A primeira parcela representa o afastamento da previsão do modelo para o ponto em questão,  $\hat{y}_i$ , em relação à média global  $\bar{y}$ . A segunda parcela é a diferença entre o valor observado e o valor previsto. Para um modelo bem ajustado essa segunda diferença deve ser pequena. Em termos quantitativos, essa comparação de desvios é feita através da soma dos quadrados, chamada de Soma Quadrática ou SQ. Assim:

$$\left[ \begin{array}{l} \text{SQ em torno} \\ \text{da média} \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{l} \text{SQ devida} \\ \text{à regressão} \end{array} \right] + [\text{SQ residual}].$$

A soma quadrática devida à regressão,  $SQ_R$ , indica a parte da variação total das observações em torno da média que é descrita pela equação de regressão. Quanto maior for a fração descrita pela regressão, melhor será o ajuste do modelo. Isso é quantificado pela razão  $R^2 = SQ_R/SQ_T$  (Barros Neto, 1995).

A soma quadrática residual,  $SQ_r$ , representa a parte das respostas em torno da média que não é explicado pela regressão. Dividindo-a pelo número de graus de liberdade, obtém-se a média quadrática residual, que é uma medida aproximada do erro médio cometido ao se usar a equação de regressão para prever a resposta do sistema a uma dada condição.

Cada SQ tem associado a si um certo número de graus de liberdade, que indica quantos valores independentes envolvendo as  $n$  observações  $y_1, y_2, \dots, y_n$  são necessários para determiná-la. Em geral, o número de graus de liberdade da SQ residual é a diferença entre o número de observações e o número de parâmetros estimados,  $p$ , isto é,  $v_r = n - p$ . O número de graus de liberdade da SQ devida à regressão é o número de parâmetros menos um,  $v_R = p - 1$  (Barros Neto, 1995).

Para o caso de um modelo com apenas dois parâmetros os resultados da análise encontram-se reunidos na Tabela 3.5, que é chamada Tabela de Análise da Variância, onde são apresentadas também as Médias Quadráticas (MQ), que correspondem à divisão das somas quadráticas pelos seus respectivos graus de liberdade (Barros Neto, 1995).

Tabela 3.5. Análise de variância para o ajuste de um modelo linear com 2 parâmetros (Barros Neto, 1995).

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	$\sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	1	$MQ_R = SQ_R$
Resíduos	$\sum (y_i - \hat{y}_i)^2$	$n - 2$	$MQ_r = SQ_r/(n-2) = s^2$
Total	$\sum (y_i - \bar{y})^2$	$n - 1$	

### Intervalos de Confiança

A flutuação nas respostas introduz incerteza na determinação dos parâmetros e nas previsões feitas a partir dele, mesmo quando o modelo adotado está correto. Contudo, pode-se quantificar essa incerteza e determinar *intervalos de confiança* para os valores estimados, que são intervalos dentro dos quais espera-se encontrar os parâmetros em questão (Brownlee, 1965).

Supondo que  $\theta$  seja um parâmetro desconhecido, o intervalo de confiança em torno dele será:

$$\theta \pm t_{n-2} \times [\text{erro padrão (ou desvio padrão) de } \theta],$$

onde a variável aleatória  $t_{n-2}$  segue a *distribuição t* ou *distribuição de Student*, com  $n - 2$  graus de liberdade. A distribuição  $t$  é válida para amostras aleatórias retiradas de uma população normal. O valor de  $t$  também depende do nível de confiança com que se deseja estimar o parâmetro  $\theta$ , usualmente 95 % (Barros Neto, 1995).

O parâmetro  $\theta$  será estatisticamente não significativo quando seu intervalo de confiança contiver o valor 0 (zero), isto é, quando os limites do intervalo tiverem sinais contrários. Como nenhum valor em um intervalo de confiança é mais provável do que outro, o valor de  $\theta$ , nesse caso, pode ser zero.

### Falta de Ajuste e Erro Puro

O gráfico de resíduos é uma boa ferramenta para se avaliar a qualidade do modelo. Entretanto, quando existem observações repetidas, é possível estimar-se o erro aleatório e, com ele, avaliar quantitativamente o ajuste do modelo.

A soma quadrática residual pode ser decomposta em duas parcelas (Barros Neto, 1995):

$$\sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \hat{y}_i)^2 = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2 + \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2. \quad (3.15)$$



Como não depende das estimativas  $\hat{y}_i$ , o primeiro somatório do lado direito nada tem a ver com o modelo e reflete apenas a dispersão das respostas repetidas ao redor de suas médias em cada nível. Esse termo é chamado de *soma quadrática devida ao erro puro* ( $SQ_{ep}$ ) e dá uma medida do erro aleatório que afeta as respostas. A média quadrática devida ao erro puro,  $MQ_{ep}$ , é uma estimativa da variância  $\sigma^2$  postulada para as observações, esteja o modelo bem ajustado ou não.

O segundo somatório depende do modelo e fornece uma medida da falta de ajuste do mesmo às respostas observadas, por isso é chamado de *soma quadrática devida à falta de ajuste*,  $SQ_{faj}$ . A equação 3.15 pode ser resumida assim:

$$\begin{bmatrix} \text{Soma Quadrática} \\ \text{Residual} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{Soma Quadrática} \\ \text{devida ao erro puro} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \text{Soma Quadrática} \\ \text{devida à falta de ajuste} \end{bmatrix}.$$

A média quadrática devida à falta de ajuste,  $MQ_{faj}$ , também estima  $\sigma^2$ , se o modelo for adequado. Um teste F da razão  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$  é utilizado para avaliar se o modelo está bem ajustado às observações. Valores altos dessa razão significam uma grande falta de ajuste.

### 3.6. Teoria de Cascatas

O propósito desse item é apresentar um resumo dos principais conceitos da teoria de cascatas aplicada às separações isotópicas. No item 5.8 será desenvolvida uma analogia entre esta teoria e o processo de separação de gases por adsorção, a qual permitirá estabelecer outro parâmetro de avaliação para os processos PSA.

A separação de isótopos de uma mistura é realizada por meios físicos, com base na pequena diferença de massa entre os isótopos de interesse (Rippon, 1984). A menor unidade de uma instalação de separação isotópica é denominada *elemento de separação* (Villani, 1976). Nele é feita a separação de uma corrente de alimentação em duas frações: uma enriquecida no isótopo desejado e outra empobrecida no mesmo isótopo. O grau de separação isotópica (denominado fator de separação) obtido em um único elemento é geralmente muito pequeno; assim sendo o processo elementar precisa ser repetido muitas vezes a fim de se obter a concentração desejada no produto. Isto pode ser conseguido através da conexão de vários *estágios* em série, formando uma *cascata*, sendo que um estágio pode ser composto de um ou mais elementos de separação conectados em paralelo (Murray, 1955).

Para qualquer processo separativo, a teoria de cascatas permite a avaliação do número de estágios necessários à separação, assim como o cálculo de todos os parâmetros característicos da cascata, tais como as vazões das correntes de alimentação, produto e rejeito e as concentrações do isótopo desejado nestas correntes, estágio por estágio (Villani, 1979).

O desenvolvimento que se segue é referente aos processos contínuos para os quais o fator de separação é independente da composição da mistura isotópica e é restrito a misturas binárias.

#### 3.6.1. Equações do Estágio

A Figura 3.14 ilustra um estágio genérico de uma cascata em condições permanentes de vazão e composição. Nesta figura, a composição de uma mistura isotópica binária é expressa em termos da fração molar,  $N$ , do isótopo de interesse. A corrente de

alimentação, de vazão molar  $L$ , é separada em uma fração produto com composição  $N' > N$  e uma fração rejeito com composição  $N'' < N$ .

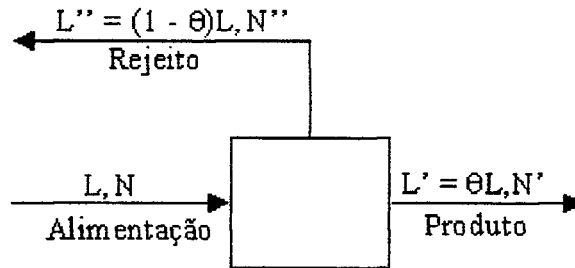


Figura 3.14. Ilustração de um estágio genérico de uma cascata, mostrando as correntes de alimentação, produto e rejeito (Villani, 1976).

O corte  $\theta$ , do estágio é definido como

$$\theta = \frac{L'}{L}. \quad (3.16)$$

O corte indica a fração da corrente de alimentação que sai do estágio como corrente de produto. A abundância relativa,  $R$ , do isótopo de interesse na mistura binária é dada por (Murray, 1955)

$$R = \frac{N}{(1-N)}. \quad (3.17)$$

O fator de separação de um único estágio,  $q$ , que determina a variação da concentração através de cada estágio, é obtido pela razão entre a abundância relativa nas correntes de produto,  $R'$ , e de rejeito,  $R''$  (Villani, 1979)

$$q = \frac{R'}{R''} = \frac{N'(1-N'')}{N''(1-N')}. \quad (3.18)$$

Por balanço de massa e utilizando-se a definição de corte, pode-se deduzir a seguinte expressão para  $N''$ :

$$N'' = \frac{N - \theta N'}{1 - \theta} \quad (3.19)$$

### 3.6.2. A Cascata Simétrica

Uma cascata é dita simétrica quando a corrente de produto de um estágio alimenta o estágio superior mais próximo, enquanto que a corrente de rejeito é reciclada para alimentar o estágio inferior mais próximo (Villani, 1976). Uma cascata genérica desse tipo é mostrada na Figura 3.15.

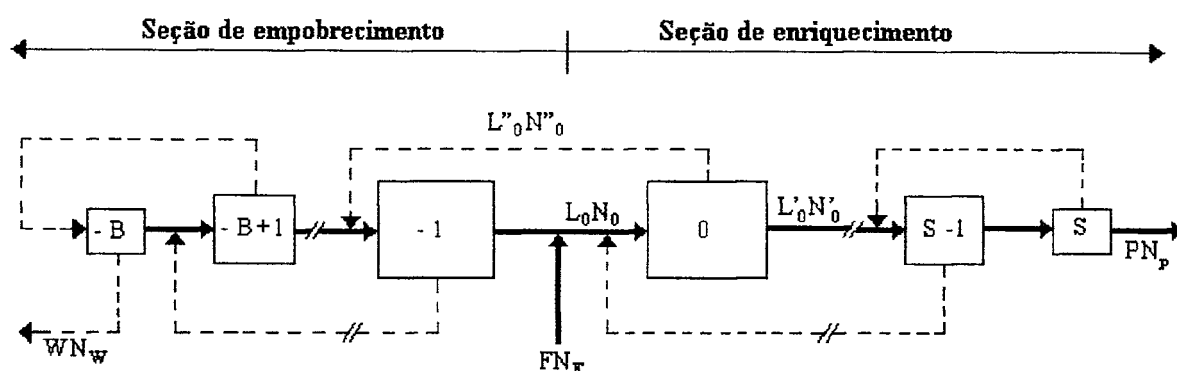


Figura 3.15. Ilustração de uma cascata simétrica genérica, mostrando as seções de enriquecimento e empobrecimento (Villani, 1976).

A cascata é alimentada, no estágio 0 da seção de enriquecimento, com uma corrente de vazão molar  $F$  e composição  $N_F$ , gerando um produto de vazão molar  $P$  e composição  $N_P$  e um rejeito com vazão molar  $W$  e composição  $N_W$ .

Esses seis parâmetros, que definem as condições operacionais externas, são denominados *parâmetros externos* da cascata. Os estágios são numerados consecutivamente de 0 a  $S$ , na seção de enriquecimento, e de  $-1$  a  $-B$ , na seção de empobrecimento, de modo que toda a cascata é formada por  $S + 1 + B$  estágios. Os estágios próximos ao ponto de alimentação são denominados *estágios inferiores*, enquanto que aqueles próximos aos pontos de retirada de produto ou rejeito são denominados *estágios superiores*. Os parâmetros *internos* que definem completamente a cascata são as vazões e composições das correntes de alimentação, produto e rejeito de cada estágio bem como o número total de estágios (Villani, 1976).

Em qualquer ponto da seção de enriquecimento a diferença entre as vazões do isótopo desejado que flui em direção aos estágios superiores e que retorna ao ponto de

alimentação é denominada *transporte isotópico*,  $\tau$ , o qual tem valor constante em condições estacionárias (Villani, 1979). Desprezando possíveis perdas pode-se deduzir que:

$$\tau = PN_p. \quad (3.20)$$

Outro tipo de transporte considerado é o *transporte líquido*,  $\bar{\tau}$ , que é o fluxo líquido do isótopo desejado que sai no produto (Villani, 1979). Esse transporte varia de estágio a estágio e seu valor é:

$$\bar{\tau} = \tau - PN = P(N_p - N) = L''(N - N''). \quad (3.21)$$

O produto do transporte líquido pelo gradiente de concentração ( $dN/ds$ ) é denominado *trabalho separativo* do estágio,  $E$ :

$$E \equiv \bar{\tau} \times \left( \frac{dN}{ds} \right) = L''(N - N'') \times \left( \frac{dN}{ds} \right), \quad (3.22)$$

onde o gradiente de concentração  $dN/ds$  indica a variação da concentração da corrente de alimentação ao longo da cascata.

O trabalho separativo é utilizado para medir o custo do enriquecimento. Esse conceito é baseado na observação de que, uma vez que é necessário realizar trabalho para separar os isótopos, o valor total do produto enriquecido somado ao resíduo empobrecido saindo de qualquer estágio da cascata deve ser maior do que o valor da alimentação que entra naquele estágio (Lamarsh, 1975).

A definição do trabalho separativo depende da fração molar, de modo que o mesmo tipo de estágio leva a valores diferentes do trabalho separativo, de acordo com a posição que ocupa na cascata. Esta dependência desaparece considerando-se a *capacidade separativa* ou *potência separativa*,  $\delta U$ , de um estágio, que representa uma propriedade intrínseca daquele estágio e é definida como (Villani, 1976):

$$\delta U = \frac{E}{[N(I-N)]^2} = \frac{N' - N}{N(I-N)} \times \frac{N - N''}{N(I-N)} \times L'' . \quad (3.23)$$

Na Equação 3.23 o gradiente de concentração  $dN/ds$  na cascata foi substituído pela variação da concentração no estágio, determinada pela diferença  $N' - N$ .

A capacidade de usinas de enriquecimento é medida através de *Unidades de Trabalho Separativo*, UTS, que é função da quantidade de alimentação processada e do grau de enriquecimento. Esta unidade mede a quantidade de trabalho separativo necessário para produzir  $P$  kg de produto à composição  $N_P$ , quando a instalação é alimentada com  $F$  kg de uma mistura de composição  $N_F$  e rejeita  $W$  kg de uma mistura de composição  $N_W$ . As usinas de enriquecimento são caracterizadas em termos de kg UTS/ano.

## CAPÍTULO 4

### MATERIAIS E MÉTODOS

#### 4.1. Introdução

O projeto da instalação de laboratório para a separação de gases por adsorção foi direcionado para permitir a operação de um processo PSA simples constando de quatro etapas básicas: pressurização, adsorção, despressurização e evacuação.

Embora a maioria das instalações experimentais de pesquisa constem de duas colunas, optou-se por um processo com apenas um leito adsorvedor, para diminuir a complexidade do sistema mecânico e do controle da instalação.

Foi escolhida a zeólita 5A como adsorvente, por ser a mais comumente usada na separação do ar por PSA e disponível comercialmente, e definiu-se a operação da instalação em ciclos com pressões superiores à atmosférica (Figueiredo, 1995b).

Existem basicamente duas variações do processo: a) adsorção realizada à pressão de 3 a 4 bar e dessorção à pressão atmosférica, com uma porção do produto sendo utilizada para purgar o leito; b) adsorção à pressão de cerca de 1 bar e dessorção através de uma bomba de vácuo. No presente trabalho optou-se por uma combinação dos dois processos, ou seja, adsorção a pressões variando entre 1,40 bar e 2,40 bar, despressurização à pressão atmosférica e dessorção do leito com uma bomba de vácuo.

No projeto teve-se em vista a total automação e um alto grau de instrumentação para permitir monitorar continuamente as principais variáveis de processo. Isto foi conseguido pela utilização de um controlador lógico programável (CLP) ligado a um microcomputador, que faz o controle da instalação e a aquisição de dados através de um sistema de “software” supervisorio.

São descritos, a seguir, o projeto da instalação, o sistema computacional, os materiais utilizados e a metodologia desenvolvida para a análise dos dados experimentais. As informações apresentadas neste capítulo são complementadas pelos Anexos 1 e 2.

O Anexo 1 apresenta os dados obtidos em um dos testes de separação realizados e mostra a aplicação da metodologia de análise desenvolvida.

O Anexo 2 contém um histórico sobre o projeto e a montagem da instalação, com as várias modificações feitas, especificações detalhadas dos equipamentos, procedimentos de calibração e outros aspectos referentes à construção e operação da instalação.



## 4.2. Descrição da Instalação e Materiais Utilizados

### 4.2.1. Instalação

A Figura 4.1 apresenta o diagrama da instalação.

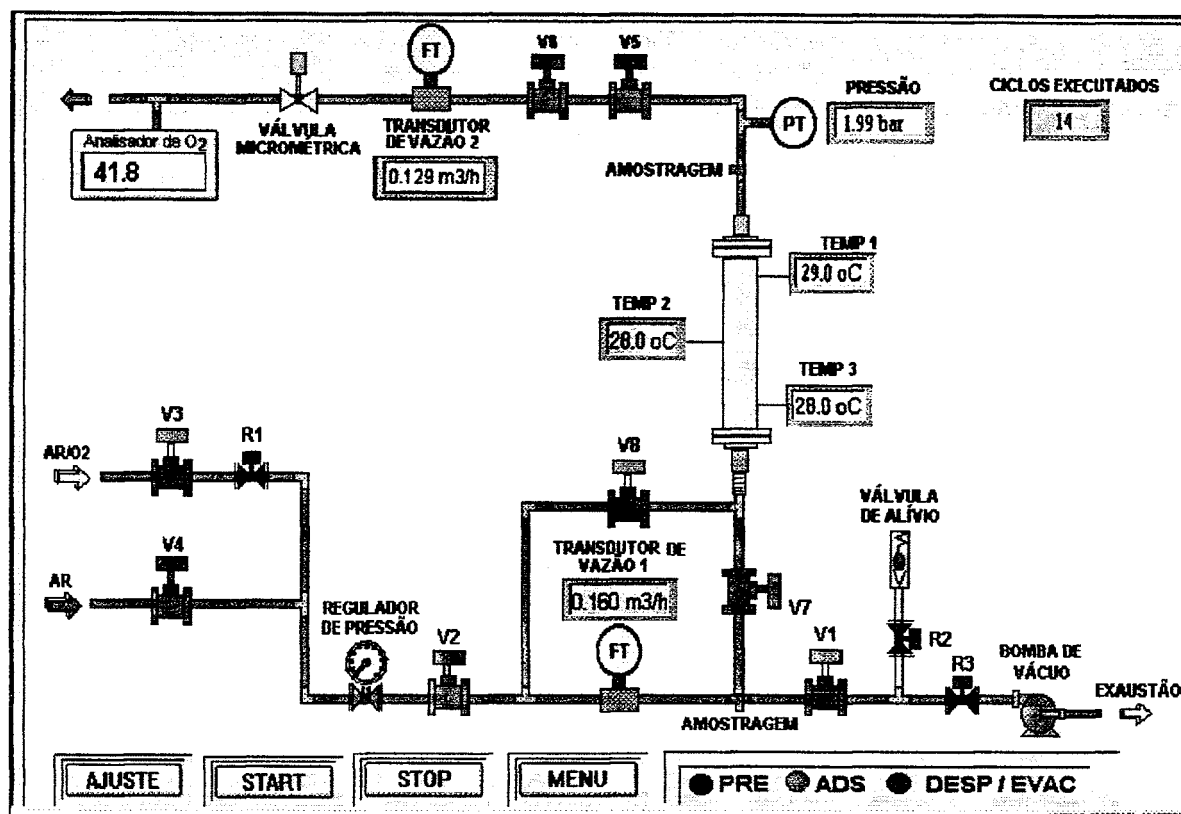


Figura 4.1. Desenho esquemático da instalação PSA, mostrado no menu principal do programa.

A instalação PSA é composta basicamente de:

#### *Leito adsorvedor*

O comprimento do leito adsorvedor é de 40 cm e o diâmetro interno de 2,5 cm. O diâmetro da coluna foi escolhido como um compromisso entre um diâmetro suficientemente grande para não se fazer sentir o efeito de parede no escoamento e suficientemente pequeno para que os efeitos térmicos no processo de adsorção fossem

desprezíveis. Aço inoxidável foi escolhido como material da coluna por sua resistência mecânica e facilidade de manuseio.

As partículas adsorventes foram contidas na coluna através da colocação de uma malha fina de aço presa por um anel e situada nos dois extremos da coluna. A coluna foi fechada utilizando-se flanges soldados a uma estrutura do tipo cone, que tem a função de melhorar a distribuição de ar no leito, evitando a formação de canais preferenciais. A coluna possui, ainda, três pontos de medição de temperatura, através de termopares posicionados no interior de pequenas estruturas tubulares que penetram até o centro do leito.

O adsorvente zeolítico adsorve fortemente a umidade e vapores de óleo. A sua presença no fluido causa a obstrução dos poros do adsorvente e torna ineficaz a adsorção do nitrogênio. Por este motivo, o adsorvente deve sofrer um processo de retirada de umidade, antes de sua utilização na adsorção. Este processo é realizado no próprio leito contendo o adsorvente, suprindo-se calor através das paredes da coluna. Neste trabalho o leito foi aquecido lentamente até  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  e mantido nessa temperatura até retirada de toda a umidade através de uma bomba de vácuo.

O empacotamento do leito foi feito de forma a diminuir o espaço morto dentro da coluna. Isto é conseguido através da colocação gradual e aleatória de pequenas quantidades de adsorvente na coluna, promovendo-se o assentamento das partículas com leves pancadas ao longo da coluna. A massa de adsorvente colocada na coluna foi de  $164\text{ g}$  e a porosidade do leito, determinada experimentalmente através de método gravimétrico, é de  $40\%$ .

A Figura 4.2 mostra a instalação PSA construída. A coluna de adsorção, revestida de uma lâmina de alumínio, está situada na parte central da foto. Na parte central superior da estrutura podem ser vistos o transmissor de pressão, o transdutor de vazão do produto e o painel do analisador de  $\text{O}_2$ . Na parte central, abaixo da coluna, estão o transdutor de vazão de alimentação e o regulador de pressão. O painel à direita da estrutura contém o CLP e os demais instrumentos de controle da instalação. No chão, abaixo da coluna, pode ser vista a bomba de vácuo e o computador no primeiro plano. Ao fundo estão posicionados os cilindros de ar comprimido.

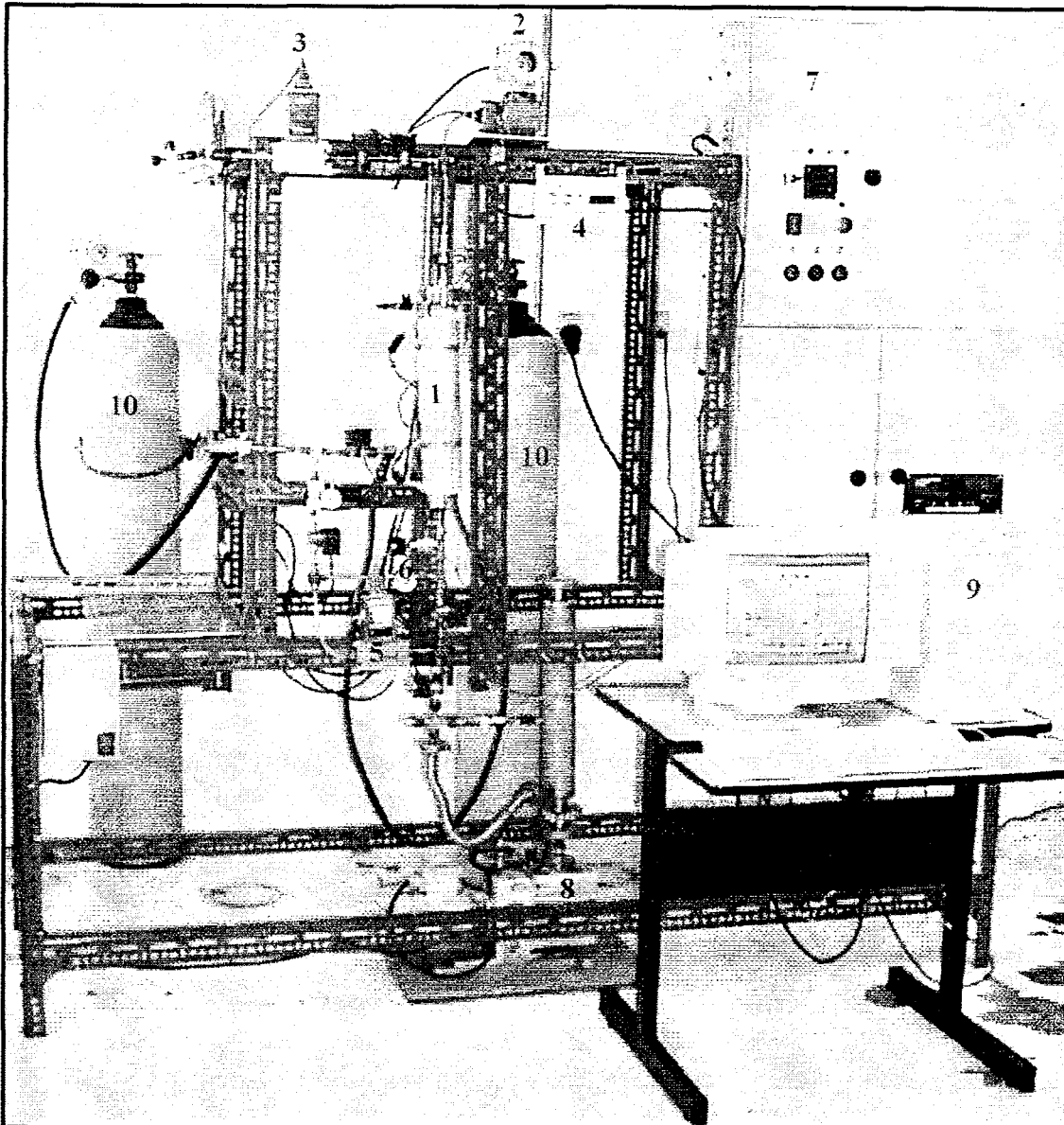


Figura 4.2. Instalação laboratorial de separação de gases pelo processo PSA.

Legenda:

1. Coluna de adsorção
2. Transmissor de pressão
3. Transdutor de vazão do produto
4. Painel do analisador de  $O_2$
5. Transdutor de vazão da alimentação
6. Regulador de pressão
7. Painel de controle
8. Bomba de vácuo
9. Computador
10. Cilindros de ar comprimido

### ***Instrumentos de medição***

Foram utilizados dois transdutores de vazão posicionados na entrada da coluna e na saída do produto, da Hastings, um transmissor de pressão colocado na saída da coluna, da Smar, e um analisador de oxigênio em linha com o processo, da Teledyne.

### ***Instrumentos de comando e aquisição de dados***

Os instrumentos de comando e aquisição de dados são um microcomputador com processador Pentium® e sistema operacional Windows 95® com sistema supervisor Unisoft®, versão 1.91, instalado e painel contendo um controlador lógico programável (CLP), da Altus, interfaces de comunicação e fontes de alimentação.

### ***Instrumentos de controle***

Os instrumentos de controle são válvulas solenóides de duas vias, normalmente fechadas, da Asco, válvula micrométrica para regular a vazão do gás de alimentação, regulador de pressão de precisão situado na entrada da coluna e válvula de alívio, da Festo.

### ***Bomba de vácuo***

Utilizou-se uma bomba de vácuo mecânica do tipo palhetas rotativas, da Leybold-Heraeus, para dessorção do leito após a etapa de despressurização.

### ***Tubulações e conexões***

As tubulações são de poliuretano, diâmetro de 6 mm e as conexões são de alumínio anodizado ou latão (fornecidos pela Festo) ou de aço inoxidável.

## **4.2.2. Materiais**

### ***Adsorvente***

Para a produção de oxigênio é necessária a utilização de um adsorvente seletivo ao nitrogênio, o qual adsorve preferencialmente o N<sub>2</sub>, deixando passar o O<sub>2</sub>. Comercialmente são usados os adsorventes zeolíticos 5A, 13X e mordenita. Neste trabalho optou-se pelo adsorvente de zeólita 5A, na forma esférica (fornecido pela Bayer), que é o mais comumente utilizado (Ruthven, 1988). Pesquisas recentes indicam que a zeólita CaX exibe grande capacidade de adsorção para o N<sub>2</sub> e seletividade na separação do ar e também poderia ser utilizada (Chou, 1998).

O adsorvente zeolítico 5A foi caracterizado por Schwartzman (1999) em seus aspectos físicos, químicos e estruturais. A Tabela 4.1 apresenta as principais características do adsorvente e seu aspecto visual pode ser visto na Figura 4.3. Os dados experimentais de equilíbrio na adsorção dos gases puros  $N_2$  e  $O_2$  podem ser visualizados nas isotermas mostradas na Figura 4.4, onde se observa que a quantidade adsorvida de nitrogênio é maior do que a quantidade adsorvida de oxigênio em toda a faixa de pressão estudada.

Tabela 4.1. Características do adsorvente comercial de zeólita 5A (Schwartzman, 1999).

Tipo	Zeólita 5A
Diâmetro das partículas esféricas (mm)	1,68-2,00 (80 %) 2,00-2,38 (20 %)
Densidade volumétrica da partícula ( $g/cm^3$ )	$1,39 \pm 0,01$
Densidade verdadeira ( $g/cm^3$ )	$2,48 \pm 0,02$
Volume total de poros por grama de material ( $cm^3$ )	0,31
Volume de microporos por grama de material ( $cm^3$ )	0,21
Área superficial específica BET ( $m^2/g$ )	442
Porosidade total do adsorvente (%)	44

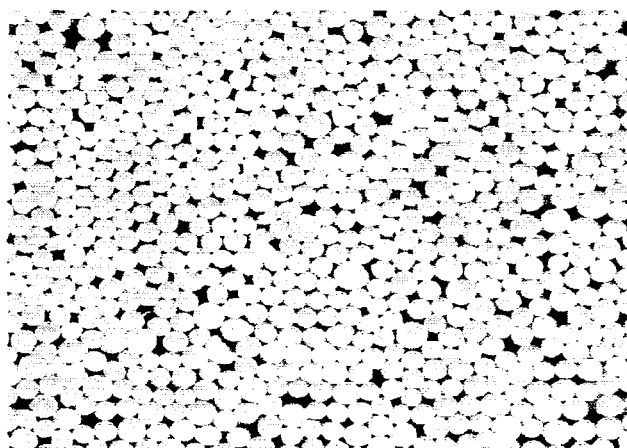


Figura 4.3. Aspecto visual dos adsorventes esféricos de zeólita 5A.

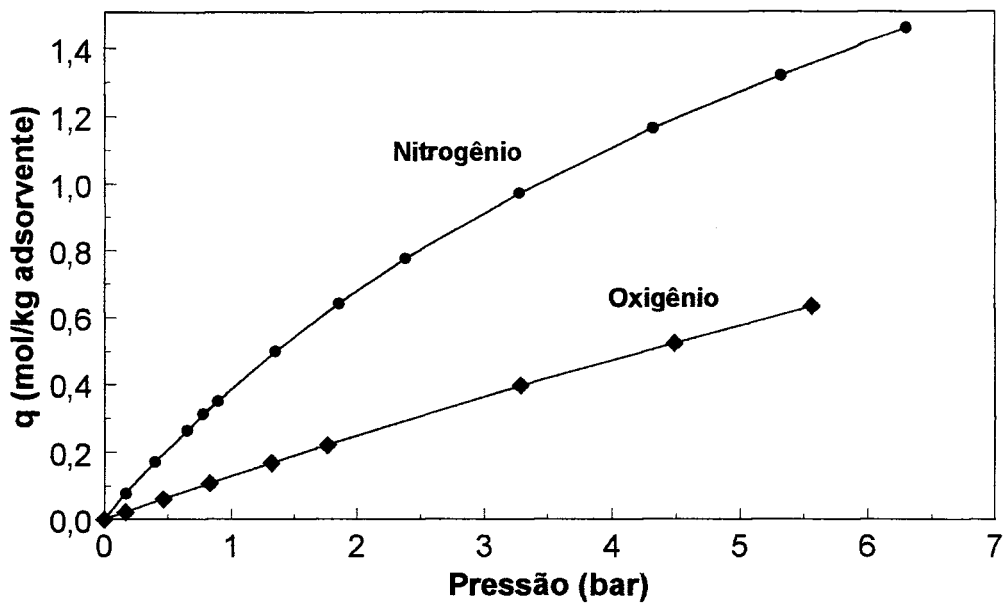


Figura 4.4. Isotermas de adsorção de  $N_2$  e  $O_2$ , obtidas com o adsorvente zeolítico 5A (Schvartzman, 1999).

### Gases

O ar comprimido é fornecido pela White Martins em garrafas do tipo T à pressão de  $200 \text{ kg/cm}^2$ , conteúdo em oxigênio de  $(20,0 \pm 0,5) \%$ , qualidade superseco.

Optou-se por utilizar gases comprimidos ao invés de um compressor para alimentar a coluna para simplificar a instalação, uma vez que o gás de alimentação deve estar limpo e seco. Nesse caso haveria necessidade da colocação de um filtro mecânico para assegurar a limpeza do gás e uma coluna desumidificadora. Como a demanda de gás de alimentação não é grande pois a instalação só dispõe de um pequeno leito adsorvedor, os gases comprimidos foram a melhor solução para os propósitos deste estudo.

Misturas  $O_2/N_2$  de concentração conhecida (30,0, 40,0, 59,9 e 79,9 %  $O_2$ ) são fornecidos pela Aga e Air Liquide em garrafas de  $1 \text{ m}^3$  e pressão de  $100 \text{ kg/cm}^2$ , qualidade mistura padrão de calibração, as quais serviram para a calibração do analisador de  $O_2$ .

## 4.3. Metodologia

### 4.3.1. Introdução

Esse item descreve o funcionamento da instalação PSA, detalhando a seqüência de abertura e fechamento das diversas válvulas em cada etapa do ciclo. Mostra, também, as diversas telas do programa supervisor e o procedimento para acessá-las.

As telas do programa supervisor que apresentam o comportamento das variáveis de processo permitem a visualização do processo como um todo. Contudo, para a análise do desempenho do processo, é necessário dispor-se de tabelas de dados para o cálculo da recuperação e produtividade. Este item apresenta a metodologia desenvolvida para a obtenção desses dados e para a análise do desempenho do processo e lista os programas computacionais usados no desenvolvimento do trabalho.

### 4.3.2. Descrição Funcional da Instalação

A Figura 4.5 esquematiza o circuito de entrada e saída nas colunas durante as diferentes etapas. As setas de entrada representam a alimentação vinda das garrafas de gás e as setas de saída as correntes que deixam a coluna para o exterior. A densidade do preenchimento das colunas está relacionada com o estado de pressão das mesmas.

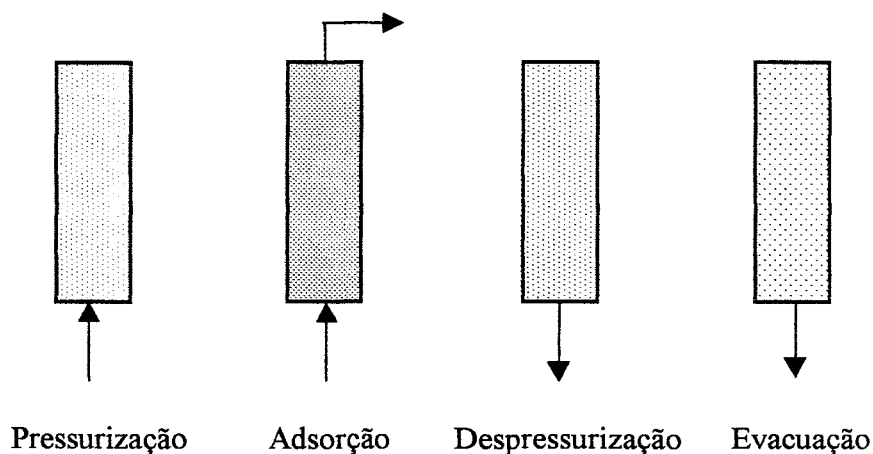


Figura 4.5. Direção do fluxo gasoso no ciclo PSA utilizado.

Durante a etapa de *pressurização* o ar vindo da garrafa de gás comprimido passa pela válvula solenóide V3, pela válvula manual R1, pelo regulador de pressão, pela válvula solenóide V2, pelo transdutor de vazão 1 e pela válvula solenóide V7. Na coluna o gás é comprimido até a pressão de operação, a qual é limitada pelo regulador de pressão, mantendo-se as válvulas V1, V4, V5, V6 e V8 fechadas (Figura 4.1).

O tempo necessário para se atingir a pressão final é o tempo de pressurização, que é uma variável operacional. A velocidade de aumento da pressão pode ser reduzida pela utilização da válvula manual R1. Os componentes do ar que fluem na coluna vão sendo adsorvidos seletivamente pela fase sólida, gerando-se uma zona no topo que fica enriquecida em oxigênio no final da etapa. Na coluna a pressão é monitorada pelo transmissor de pressão absoluta com faixa de medição entre 0 e 3 bar. As temperaturas nos três pontos da coluna são determinadas por meio de termopares do tipo J.

Terminada a pressurização inicia-se a etapa de *adsorção*. Esta etapa, realizada à pressão constante, é iniciada pelo fechamento da válvula V3 e pela abertura das válvulas V4, V5 e V6. As válvulas V1 e V8 continuam fechadas. A válvula micrométrica, situada após o transdutor de vazão 2, tem a função de regular a vazão do ar que entra na coluna ou a vazão do gás que sai como produto, dependendo do que se quiser controlar. O gás que sai da coluna, enriquecido em oxigênio, passa pelas válvulas solenóides V5 e V6, pelo transdutor de vazão 2 e entra no analisador de O<sub>2</sub> sendo, então, liberado para a atmosfera.

O analisador de O<sub>2</sub> é composto de uma célula eletroquímica e uma unidade eletrônica que recebe o sinal vindo da célula e o transforma em leitura de porcentagem de O<sub>2</sub>. Esse equipamento é sensível à variação de pressão, deste modo ele foi instalado na saída da linha de produto, onde o excesso de pressão é liberado para a atmosfera e apenas uma corrente de 1 bar de pressão é admitida nele. Ainda nessa etapa é possível a retirada de amostras para posterior análise do conteúdo de O<sub>2</sub> por cromatografia gasosa, através de um ponto de amostragem situado na saída da coluna. Esse ponto consiste de uma conexão reta contendo um septo cromatográfico preso por meio de uma tampa furada no centro (ver detalhes no Anexo 2).

A fase gasosa que flui na coluna sofre adsorção seletiva pela fase sólida. Eventualmente esta já não será capaz de retirar todo o nitrogênio necessário e a



concentração de oxigênio à saída da coluna começará a baixar, terminando a etapa de adsorção.

A etapa de *despressurização* segue-se à etapa de adsorção. Esta etapa é marcada pelo fechamento das válvulas V2, V4, V5, V6 e V7 e pela abertura das válvulas V1 e V8. O gás que sai da coluna enriquecido em nitrogênio, inicialmente à pressão de operação, passa pelas válvulas V8 e V1 e sai através da válvula de alívio, situada antes da bomba de vácuo. Esta válvula tem a função de aliviar a pressão do gás na coluna até ser atingida a pressão atmosférica, o que retira parte do nitrogênio retido na coluna. Neste momento é possível retirar-se uma amostra do gás através do ponto de amostragem situado na entrada da coluna e analisá-lo por cromatografia gasosa.

Em seguida é acionada a bomba de vácuo na etapa de *evacuação*. Nesta etapa dá-se a dessorção da maior parte do nitrogênio adsorvido na fase sólida durante as etapas anteriores, pois o abaixamento da pressão total leva ao abaixamento da pressão parcial do nitrogênio na fase gasosa, completando-se, assim, a regeneração do leito. A válvula manual R3 pode ser usada para reduzir a vazão do efluente nesta etapa. A etapa de despressurização é bastante rápida e as válvulas que permanecem abertas e fechadas são as mesmas da etapa de evacuação. Por isso as duas etapas são consideradas, para efeito de operação dos ciclos, como uma única etapa.

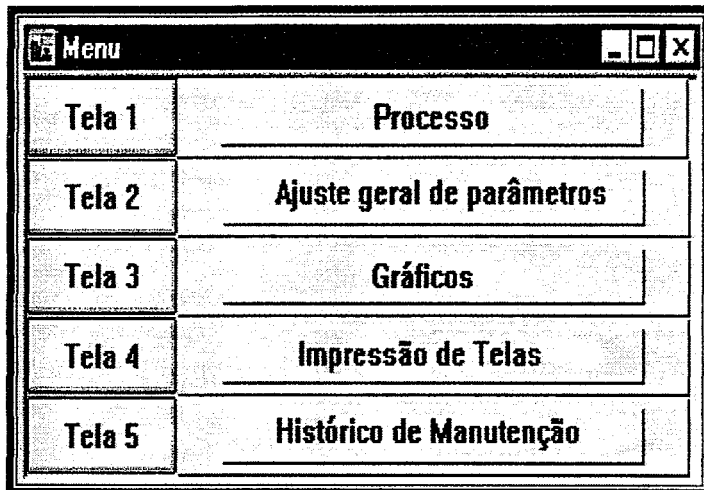
#### **4.3.3. Detalhamento da Instrumentação e Controle**

A automação é feita pelo controlador lógico programável que tem a função de adquirir os sinais da instalação, fazer o controle proposto e enviar dados a um computador, o qual utiliza um “software” supervisorio para gerar gráficos de tendência, relatórios e permitir acessar o CLP para a escolha dos parâmetros de processo.

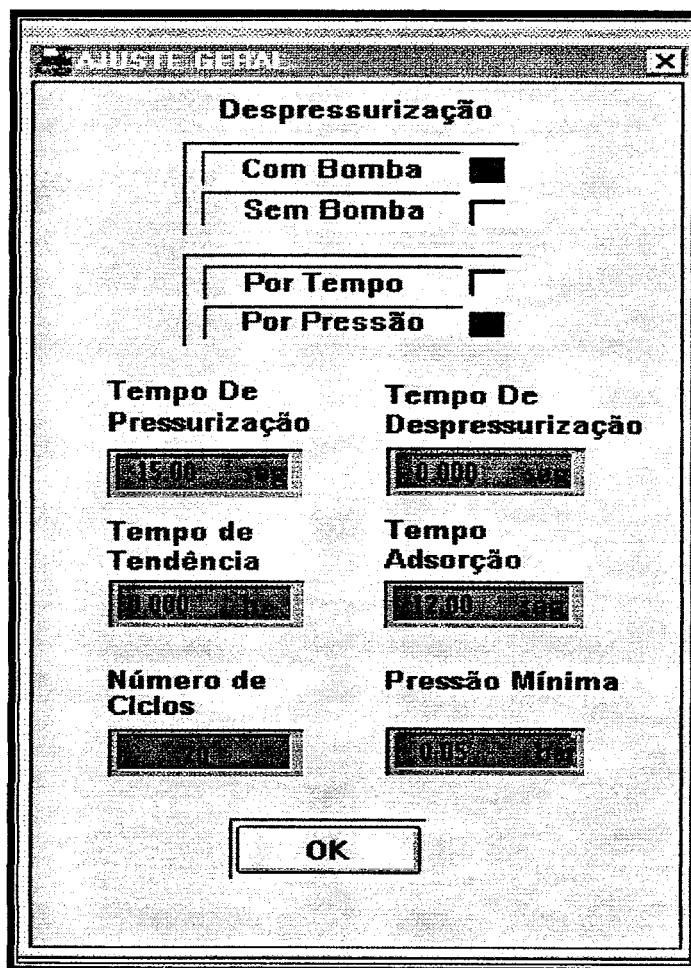
As telas, descritas a seguir, foram desenvolvidas para permitir o controle do processo via computador e a visualização do comportamento de todas as variáveis de processo durante a realização dos testes.

### *Tela de Sinóticos*

- a) Figura 4.1. Tela principal do programa. Apresenta uma visão geral do processo com medição de todas as variáveis, botões de acionamento de *ajuste*, *start*, *stop* e um *menu* que abre outras opções de ajustes e de acionamentos de novas telas. Apresenta, também, uma indicação da etapa em curso e do número de ciclos já executados.
- b) Figura 4.6 (a) Tela que surge ao ser acionado o botão *menu* na tela principal. Esta tela permite escolher a opção de visualização de gráfico de qualquer variável analógica, assim como as telas do processo, ajuste geral e de impressão de telas de sinóticos.
- Figura 4.6 (b). Ao se acionar o botão *ajuste geral de parâmetros* na tela anterior abre-se esta tela. Nela faz-se a escolha do ajuste de despressurização utilizando-se ou não a bomba de vácuo e se o controle será por tempo ou pressão. Faz-se o ajuste dos tempos de pressurização, despressurização e adsorção, da tendência dos gráficos, do número de ciclos e da pressão mínima desejada ao final da evacuação.
- c) Figura 4.7. Ao ser acionado o botão de *gráficos* no menu de sistema, surge esta tela, na qual pode-se escolher a visualização de qualquer tela de tendência das variáveis analógicas, assim como visualizar em qual etapa o processo se encontra.
- d) Figura 4.8(a), (b), (c) e (d). Telas que mostram a tendência das variáveis pressão, vazões, temperaturas e da análise de oxigênio.
- e) Figura 4.9 (a). Permite a impressão de qualquer gráfico de sinótico do supervisor em impressora colorida.
- Figura 4.9 (b). Permite a impressão do relatório em arquivo a cada segundo, se estiver em *auto* ou sempre que o botão *armazenar* for acionado. O item 4.3.4 descreve a obtenção e o conteúdo do relatório gerado.



(a)



(b)

Figura 4.6. Telas de sistema mostrando: (a) Menu de sistema; (b) Ajuste geral de parâmetros.

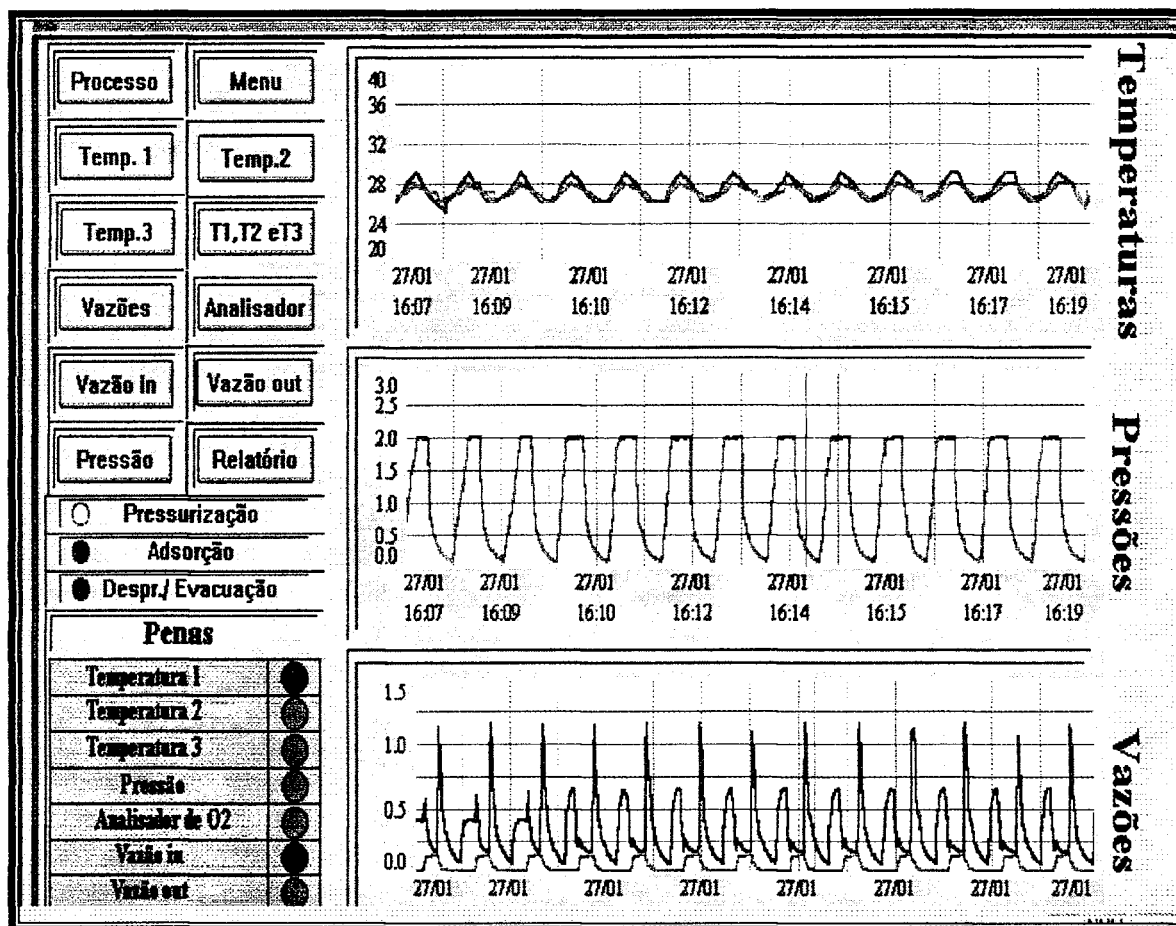
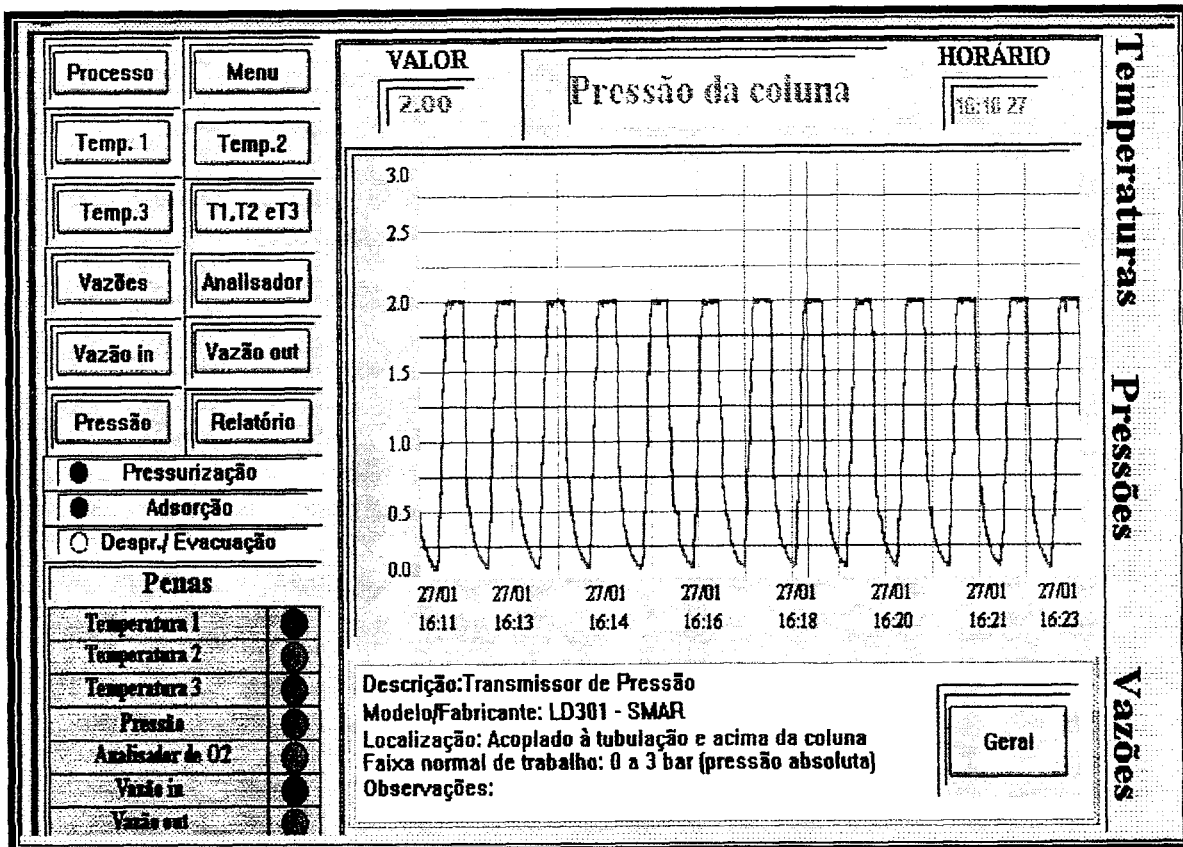
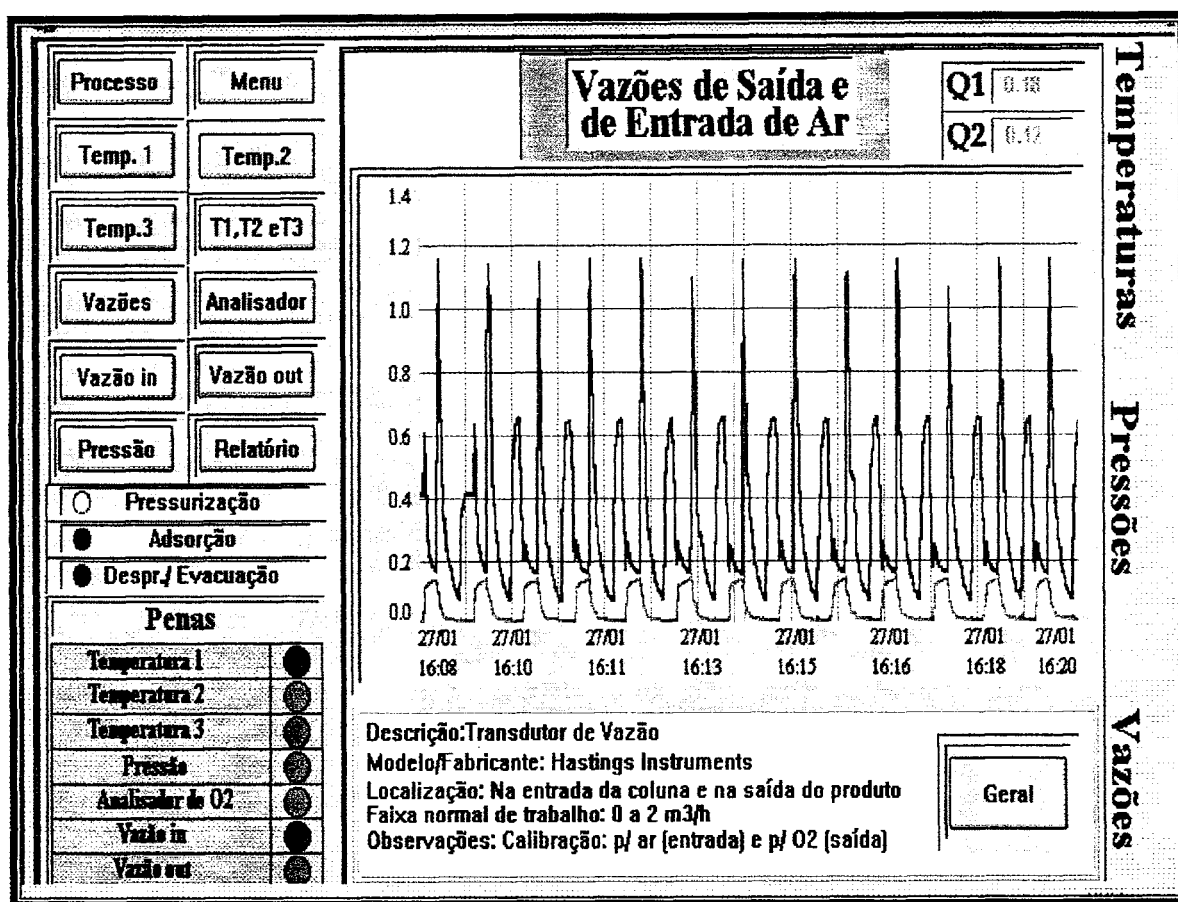


Figura 4.7. Tela de gráficos.



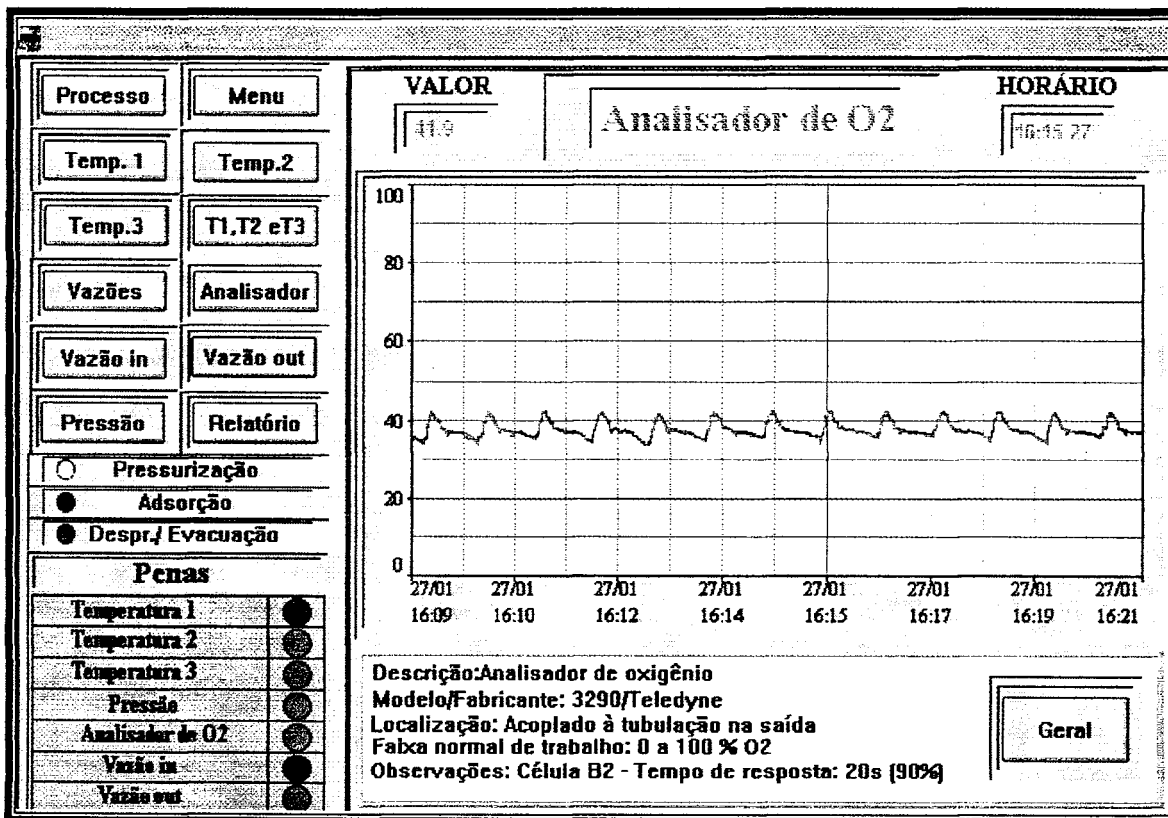
(a)

Figura 4.8. Telas do sistema mostrando: (a) Gráfico de pressão na coluna.



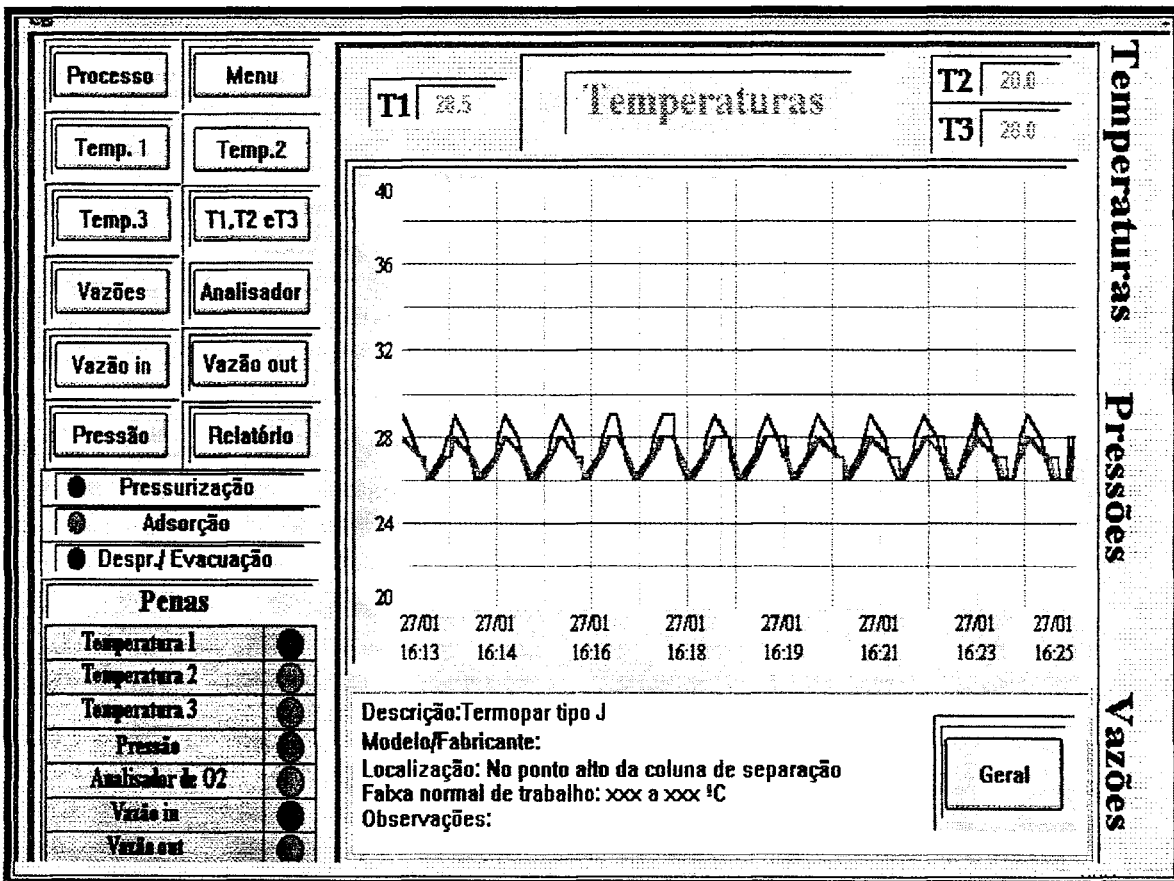
(b)

Figura 4.8. Telas de sistema mostrando:  
(b) Gráfico de vazões de alimentação e de produto (*continuação*).



(c)

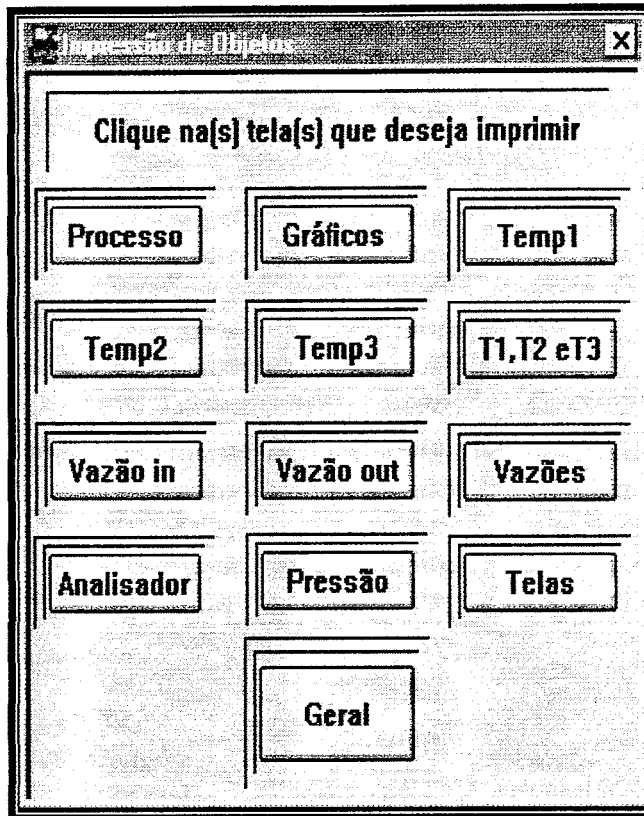
Figura 4.8. Telas de sistema mostrando:  
(c) Gráfico de concentração de O<sub>2</sub> no produto (continuação).



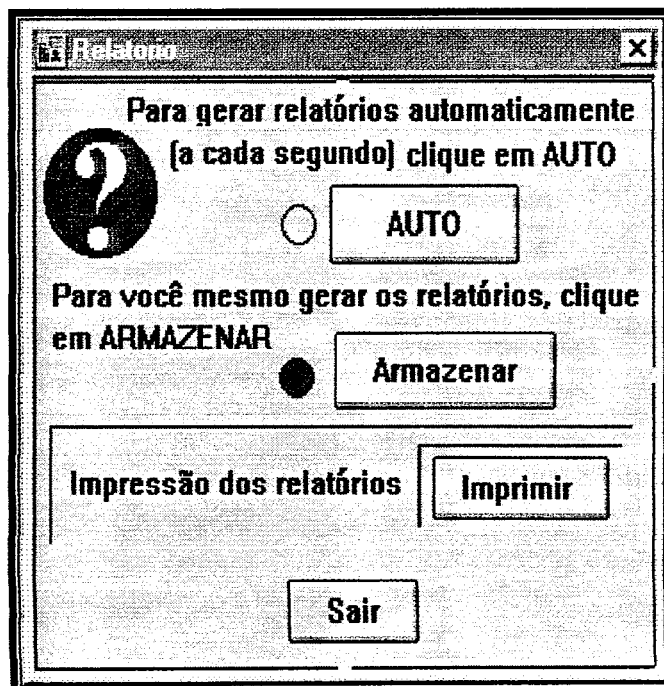
(d)

Figura 4.8. Telas de sistema mostrando:  
(d) Gráfico de temperatura nos 3 pontos da coluna (*continuação*).





(a)



(b)

Figura 4.9. (a) Tela de impressão; (b) Tela de relatórios.

#### 4.3.4. Obtenção da Tabela de Dados

O “software” supervisor foi programado para gerar relatórios, na forma de tabela, contendo todas as informações do processo, como a data e a hora do teste, o número do ciclo e da etapa em curso, as pressões e vazões, o teor de oxigênio no produto e as temperaturas na coluna. Esses relatórios são gerados de duas maneiras:

- automaticamente, a cada segundo;
- sempre que o botão armazenar é acionado (Figura 4.9 b).

O “software” supervisor gera arquivos do tipo texto, que precisam ser convertidos em planilhas eletrônicas para que possam ser utilizados nos cálculos.

A Tabela 4.2 mostra um exemplo de um relatório gerado pelo sistema supervisor, durante a execução de um teste, em formato de planilha eletrônica. Cada linha desta tabela corresponde a um relatório gerado com a frequência de amostragem de 1 segundo. As duas primeiras colunas indicam a data e a hora do teste. A terceira coluna mostra a seqüência em que os dados foram gerados. A quarta coluna indica o ciclo em execução e as três colunas seguintes mostram a etapa em curso através do número 1 (o número 0 indica que a etapa não está em execução). As colunas seguintes apresentam as respostas das diversas variáveis: pressão, vazão de alimentação e do produto (entrada e saída) e as temperaturas nos três pontos da coluna. Tem-se também a leitura da concentração de O<sub>2</sub> no produto.

Conforme detalhado no Anexo 2, os ciclos de PSA utilizados nesse trabalho são muito rápidos para o analisador de O<sub>2</sub>, que tem um tempo de resposta de cerca de 20 segundos. Deste modo, não é possível a obtenção de valores instantâneos da concentração de O<sub>2</sub> e sim, valores médios. Pela Tabela 4.2 verifica-se que, após o início da etapa de adsorção (seqüência nº 475), o analisador levou cerca de 5 segundos para detectar a presença de uma corrente gasosa com teor em O<sub>2</sub> superior ao valor indicado na etapa de pressurização (aproximadamente 33,0 %). Quando a etapa termina o analisador ainda está apresentando leituras do gás que já passou por ele. Por esse motivo esse tempo de atraso é incluído no cálculo da média da concentração de O<sub>2</sub>.

Tabela 4.2 Relatório gerado (formato de planilha eletrônica).

Data	Hora	Sequencia	Ciclo	Pres.	Ads.	Evac.	Pressão	V. entrada	V. saída	Conc. O <sub>2</sub>	T1	T2	T3
05/04/99	08:40:36	460	10	0	0	1	0,12	0,18	0,01	33,9	26	27	27
05/04/99	08:40:37	461	11	1	0	0	0,1	0,19	0,01	33,9	26	27	27
05/04/99	08:40:38	462	11	1	0	0	0,17	0,27	0	33,7	26	26	27
05/04/99	08:40:39	463	11	1	0	0	0,33	0,37	0	33,4	26	26	27
05/04/99	08:40:40	464	11	1	0	0	0,44	0,41	0	33,5	26	26	27
05/04/99	08:40:41	465	11	1	0	0	0,59	0,44	0	33,5	25	26	27
05/04/99	08:40:42	466	11	1	0	0	0,69	0,46	0	33,4	25	26	27
05/04/99	08:40:43	467	11	1	0	0	0,81	0,46	0	33,5	25	26	26
05/04/99	08:40:44	468	11	1	0	0	0,96	0,47	0	33,3	25	26	26
05/04/99	08:40:45	469	11	1	0	0	1,08	0,47	0	33,4	26	26	26
05/04/99	08:40:46	470	11	1	0	0	1,2	0,47	0	33,5	26	26	27
05/04/99	08:40:47	471	11	1	0	0	1,39	0,47	0	33,0	26	26	26
05/04/99	08:40:48	472	11	1	0	0	1,51	0,47	0	33,1	26	26	26
05/04/99	08:40:49	473	11	1	0	0	1,66	0,39	0	33,0	26	26	27
05/04/99	08:40:51	474	11	1	0	0	1,68	0,29	0	33,0	26	26	27
05/04/99	08:40:52	475	11	0	1	0	1,7	0,21	0	33,1	26	27	27
05/04/99	08:40:53	476	11	0	1	0	1,67	0,25	0,09	33,0	27	27	27
05/04/99	08:40:54	477	11	0	1	0	1,69	0,24	0,11	33,0	27	27	27
05/04/99	08:40:55	478	11	0	1	0	1,67	0,22	0,12	33,4	27	27	27
05/04/99	08:40:56	479	11	0	1	0	1,68	0,21	0,13	35,2	27	27	27
05/04/99	08:40:57	480	11	0	1	0	1,68	0,2	0,13	35,0	27	27	27
05/04/99	08:40:58	481	11	0	1	0	1,68	0,19	0,13	37,0	27	27	27
05/04/99	08:40:59	482	11	0	1	0	1,68	0,19	0,14	38,8	27	27	27
05/04/99	08:41:00	483	11	0	1	0	1,68	0,18	0,14	38,9	27	28	27
05/04/99	08:41:01	484	11	0	1	0	1,68	0,18	0,14	39,6	27	28	27
05/04/99	08:41:02	485	11	0	1	0	1,68	0,17	0,14	40,0	27	28	27
05/04/99	08:41:03	486	11	0	1	0	1,68	0,17	0,15	39,9	27	28	28
05/04/99	08:41:04	487	11	0	1	0	1,68	0,17	0,15	40,0	27	28	28
05/04/99	08:41:05	488	11	0	1	0	1,68	0,17	0,15	39,5	27	28	28
05/04/99	08:41:06	489	11	0	1	0	1,68	0,16	0,15	39,2	28	28	28
05/04/99	08:41:07	490	11	0	0	1	1,57	0,58	0,13	38,5	28	28	28
05/04/99	08:41:08	491	11	0	0	1	0,79	1,02	0,09	37,3	28	28	28
05/04/99	08:41:09	492	11	0	0	1	0,6	0,93	0,06	37,2	28	28	28
05/04/99	08:41:10	493	11	0	0	1	0,48	0,78	0,05	36,2	27	28	28
05/04/99	08:41:11	494	11	0	0	1	0,37	0,59	0,03	35,3	27	28	28
05/04/99	08:41:12	495	11	0	0	1	0,32	0,5	0,02	35,5	27	28	28
05/04/99	08:41:13	496	11	0	0	1	0,28	0,43	0,02	34,6	27	28	28
05/04/99	08:41:14	497	11	0	0	1	0,22	0,35	0,01	34,7	27	27	28
05/04/99	08:41:15	498	11	0	0	1	0,19	0,31	0,01	34,1	27	27	28
05/04/99	08:41:16	499	11	0	0	1	0,16	0,26	0,01	34,2	26	27	27

#### 4.3.5. Determinação da Pureza, Recuperação e Produtividade

A pureza é determinada pela concentração média de oxigênio no produto, em porcentagem volumétrica. Essa determinação é feita através da média aritmética dos valores de concentração de O<sub>2</sub>, selecionados do relatório gerado pelo sistema supervisorio, durante a etapa de adsorção de cada ciclo, após o sistema estar em equilíbrio. Neste trabalho, 10 ciclos de cada teste foram incluídos na média geral de concentração de O<sub>2</sub>.

A recuperação é definida como a quantidade de oxigênio produzida sobre a quantidade de oxigênio admitida no sistema, por ciclo (Mendes, 1993):

$$R\% = \frac{\int_{\text{ciclo}} y_{O_2} \times V_{\text{prod.}} dt}{0,20 \times \int_{\text{ciclo}} V_{\text{entrada}} dt} \times 100, \quad (4.1)$$

onde  $y_{O_2}$  é a fração molar de O<sub>2</sub> no produto,  $V_{\text{prod.}}$  a vazão do produto e  $V_{\text{entrada}}$  a vazão da alimentação. A quantidade 0,20 é a fração molar de O<sub>2</sub> no ar sintético.

As integrais foram calculadas pela regra de Simpson (Ayres Jr., 1990) utilizando-se uma rotina de cálculo desenvolvida no programa Matlab<sup>®</sup>, conforme mostrado no Anexo 1. Os dados de vazão, a serem utilizados nas integrais, são selecionados do relatório gerado pelo “software” supervisorio, nas etapas de pressurização e adsorção, no caso da vazão de alimentação, e na etapa de adsorção, no caso da vazão do produto.

A integração da curva vazão x tempo fornece o volume de gás processado durante a etapa selecionada. Conforme mostrado no Anexo 2, os dados de vazão precisam ser corrigidos para a pressão e temperatura do processo, uma vez que os medidores de vazão são calibrados para condições normais de temperatura e pressão. Essa correção é feita na própria rotina desenvolvida.

A partir dos dados de volume de gás processado, são calculadas as quantidades molares de oxigênio produzidas no processo e as quantidades molares de oxigênio admitidas no sistema, utilizando-se a lei dos gases ideais. Esses cálculos são realizados para cada um dos 10 ciclos, após o sistema entrar em equilíbrio, e obtida a média aritmética.

A produtividade do adsorvente é calculada pela expressão:

$$Pr = \frac{massa_{O_2, prod.}}{massa_{zeol.} \times tempo\ ciclo}, \quad (4.2)$$

onde  $massa_{O_2, prod.}$  é a quantidade em mol de  $O_2$  contido no produto,  $massa_{zeol.}$  é a massa de adsorvente no leito e  $tempo\ ciclo$  é a razão entre o ciclo atual e um ciclo normal de 50 segundos.  $Pr$  tem as unidades de mol/kg.ciclo. A produtividade é determinada para cada um dos 10 ciclos e obtida a média aritmética.

O Anexo 1 descreve um teste de separação que ilustra a aplicação da metodologia desenvolvida neste item. No exemplo são apresentados os resultados do teste na forma de tabela, para os ciclos 11 a 20, os gráficos obtidos para cada variável e os cálculos realizados na análise do desempenho do processo.

#### 4.3.6. Programas Computacionais Utilizados

- Sistema supervisorio Unisoft<sup>®</sup>, versão 1.91, para acionamento da instalação, visualização do comportamento das variáveis de processo e aquisição de dados.
- Programa Matlab<sup>®</sup> for Windows, versão 4.2c.1, para a realização de cálculos de integração da área sob a curva vazão  $\times$  tempo, que fornece o volume de gás processado.
- Planilha eletrônica Microsoft<sup>®</sup> Excel, versão 97, para a seleção de dados utilizados no programa Matlab<sup>®</sup>, a realização de cálculos de pureza, recuperação e produtividade e a confecção de gráficos.
- Programa FATORIAL<sup>®</sup> para a realização dos cálculos necessários para a análise do planejamento fatorial de experimentos, descrito no Capítulo 5.
- Programa MODREG<sup>®</sup> para ajustar modelos lineares ou quadráticos aos resultados obtidos a partir do planejamento fatorial, descritos no Capítulo 5.

## **CAPÍTULO 5**

### **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### **5.1. Introdução**

Neste capítulo são descritos os resultados experimentais de separação do ar e a obtenção de modelos empíricos relacionando as principais variáveis operacionais com três respostas do processo: pureza e recuperação do produto e produtividade do adsorvente. Com esse propósito foram realizados testes exploratórios para seleção das variáveis mais importantes e seus níveis, informações necessárias para a execução do planejamento fatorial. Foram executados o planejamento completo com réplica e ensaios adicionais necessários para o ajuste e a validação dos modelos.

Este capítulo apresenta um modelo empírico para cada variável resposta do processo. Os modelos foram ajustados aos dados de processo para os intervalos de observação das variáveis, sendo portanto aplicáveis apenas a determinada região, a qual procurou-se tornar a mais ampla possível, porém limitada às condições da própria instalação e da prática industrial.

Foi proposto outro parâmetro de avaliação do processo de separação, denominado capacidade separativa. Este parâmetro é oriundo da teoria de cascatas para enriquecimento isotópico e os conceitos envolvidos foram adaptados para aplicação à coluna de adsorção.

Neste capítulo é descrita a adaptação do parâmetro capacidade separativa ao processo de separação e discutida sua aplicação na otimização de parâmetros de processo.

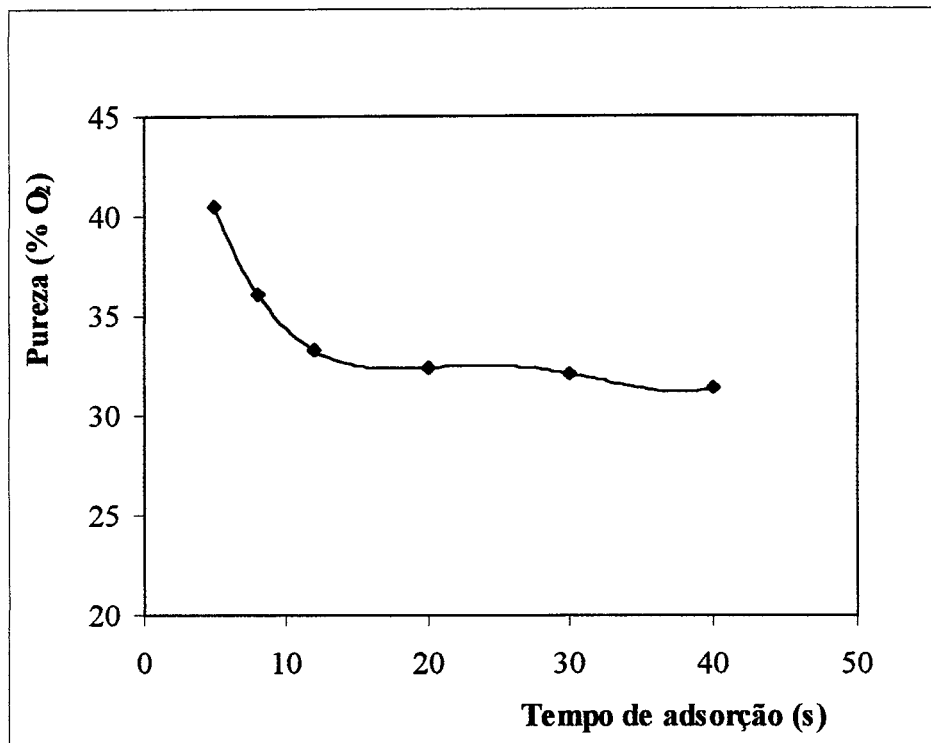
## 5.2. Testes Exploratórios

Foram realizados testes variando-se apenas um parâmetro de cada vez para verificação do seu efeito sobre a resposta pureza. Os parâmetros estudados foram:

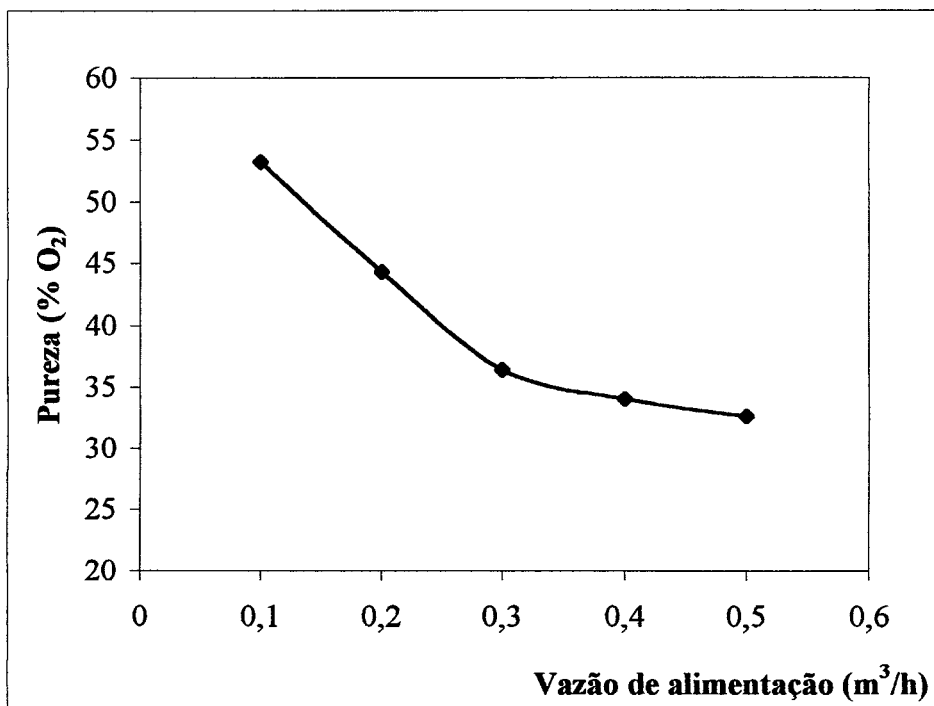
- tempo de adsorção;
- pressão de dessorção ou tempo de evacuação;
- vazão de alimentação;
- pressão de adsorção;
- tempo de pressurização;
- número de ciclos.

Esta fase do trabalho foi realizada utilizando-se a configuração da instalação apresentada no Anexo 2 (Figura A2.1). Como o propósito era ter uma visão geral dos efeitos das variáveis, considerou-se como resposta do processo a maior concentração de O<sub>2</sub> obtida no último ciclo do teste.

A Figura 5.1(a) mostra que a pureza do produto diminui à medida em que aumenta o tempo da etapa de adsorção. Para tempos muito curtos o aumento na pureza é significativo, porém, como será mostrado mais tarde, a recuperação e a produtividade diminuem muito. Na Figura 5.1(b) tem-se o efeito da vazão de alimentação: para vazões menores, a pureza do produto é maior. Os gráficos (c) e (d) da Figura 5.1 estão relacionados – quanto maior o tempo de evacuação menor será a pressão dentro da coluna e assim a qualidade da regeneração. É claro por meio destes gráficos que a qualidade da separação melhora com o tempo desta etapa, até cerca de 15 s ou uma pressão de 100 mbar, respectivamente. O gráfico da Figura 5.1 (e) mostra que a pureza aumenta até um tempo de pressurização de cerca de 15 s, ficando aproximadamente estável para tempos maiores. Em 5.1(f) observa-se que a pureza aumenta ao se aumentar a pressão de adsorção. A Figura 5.1(g) apresenta o efeito do número de ciclos. Verifica-se que o sistema entra em estado estacionário cíclico aproximadamente a partir do 5º ciclo.



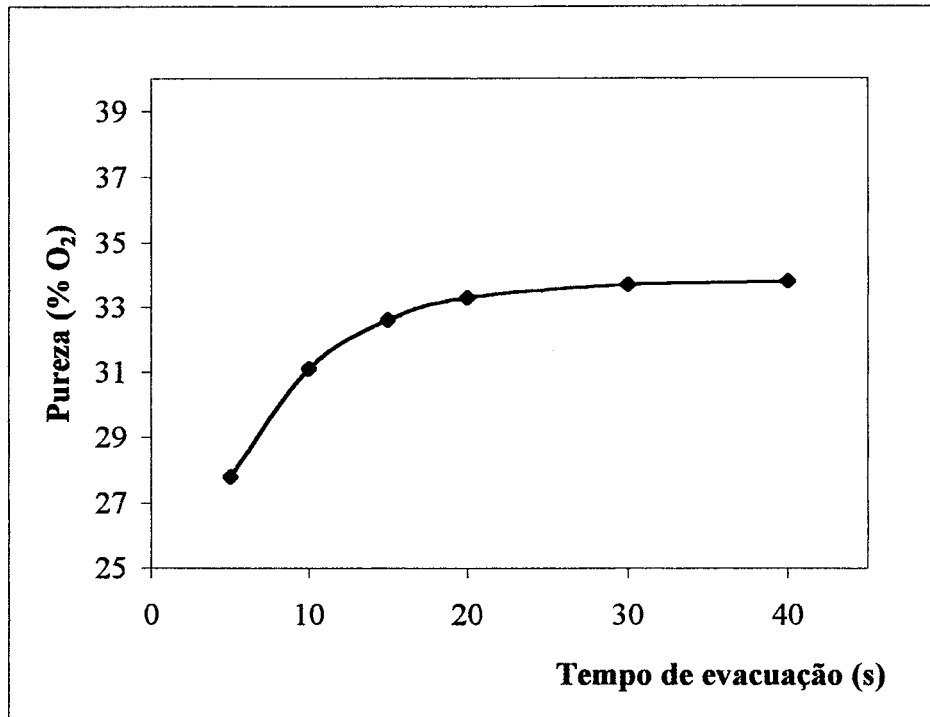
(a)



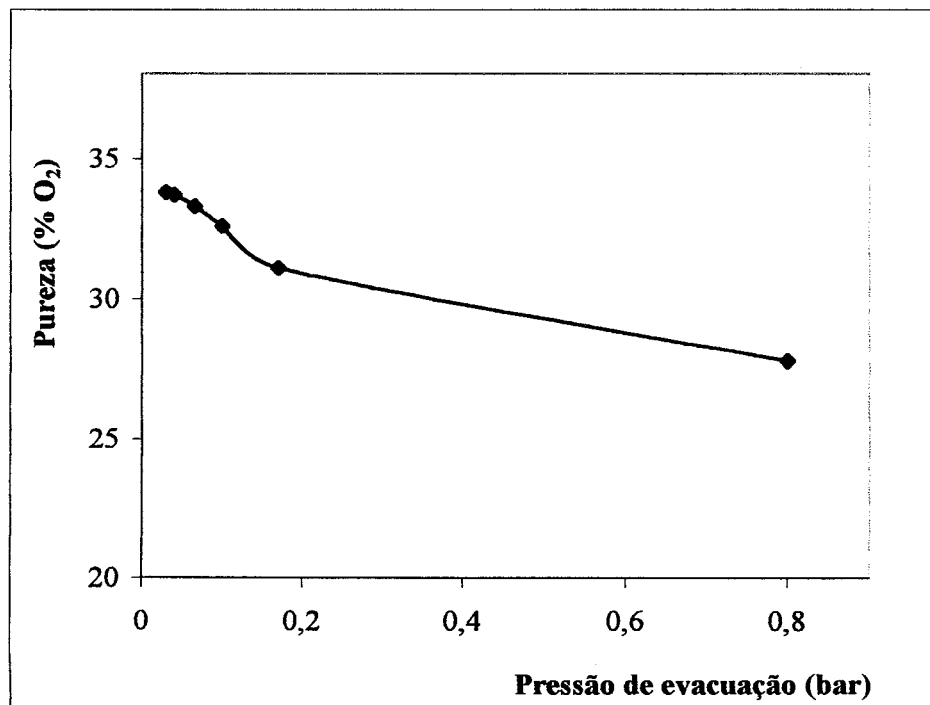
(b)

Figura 5.1. Efeito da variação dos parâmetros sobre a pureza do produto: (a) tempo de adsorção; (b) vazão de alimentação.



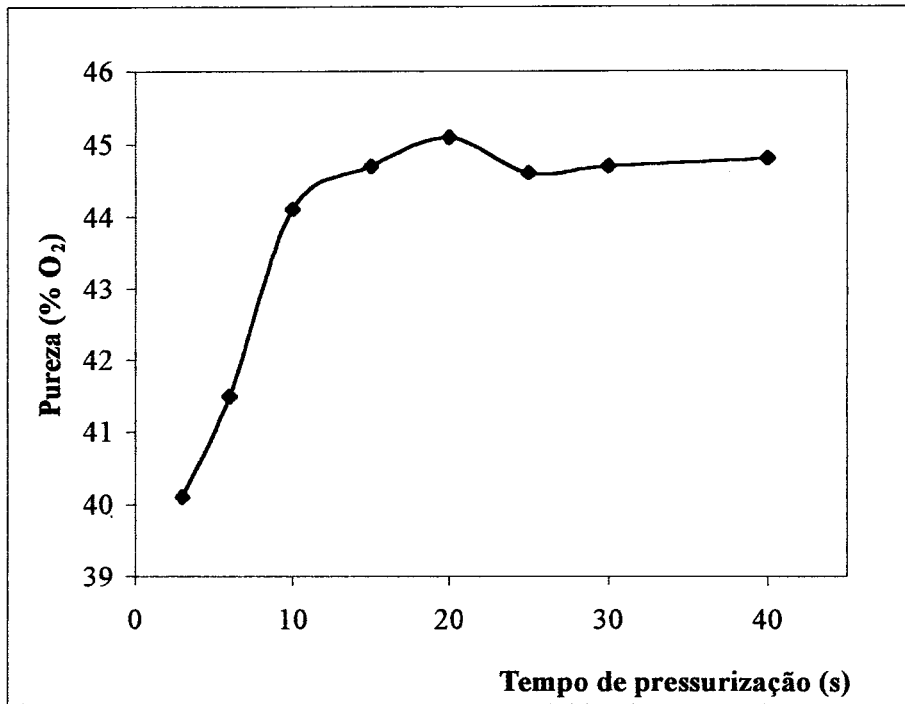


(c)

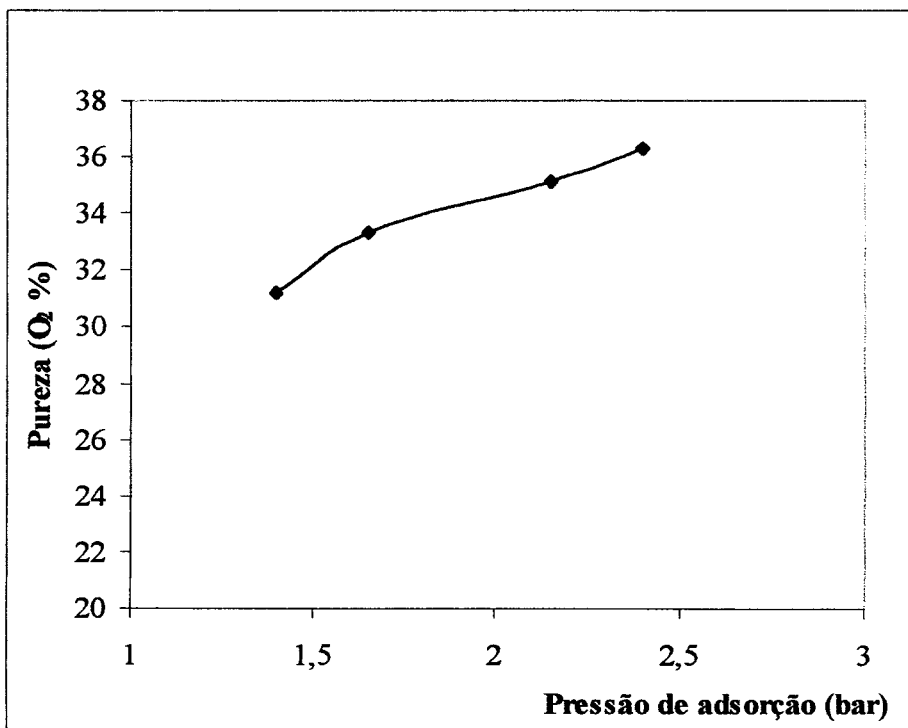


(d)

Figura 5.1. Efeito da variação dos parâmetros sobre a pureza do produto: (c) tempo de evacuação; (d) pressão de evacuação (*continuação*).

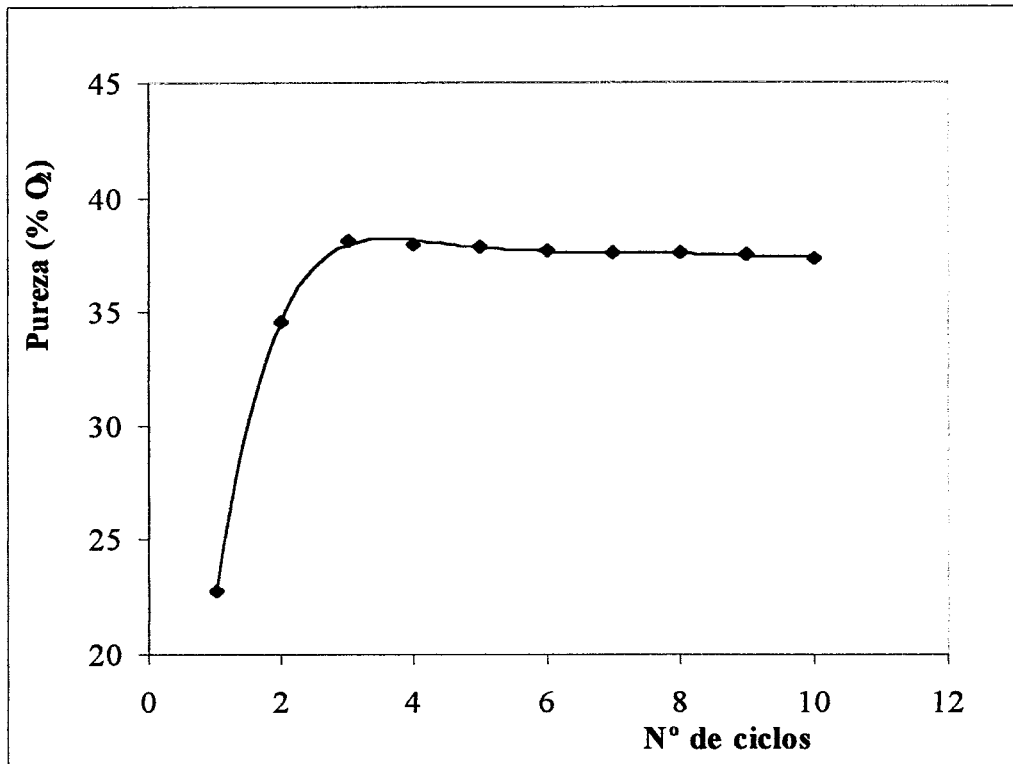


(e)



(f)

Figura 5.1. Efeito da variação dos parâmetros sobre a pureza do produto: (e) tempo de pressurização; (f) pressão de adsorção (*continuação*).



(g)

Figura 5.1. Efeito da variação dos parâmetros sobre a pureza do produto:  
(g) número de ciclos (*continuação*).

### 5.3. Seleção de Variáveis

Com base nas informações obtidas durante a fase exploratória foi possível definir as condições experimentais adequadas para se aplicar a técnica de seleção de variáveis. Conforme delineado no Capítulo 3, esta técnica consiste em selecionar as variáveis críticas do processo, separando aquelas irrelevantes, através de um pequeno número de ensaios.

Na Fase 1 foram listadas e testadas todas as variáveis potencialmente relevantes para o sistema. A Tabela 5.1 apresenta a lista de variáveis com o nível (+), que produz resultados considerados “bons” e (-), que produz resultados considerados “ruins”, tendo como resposta a pureza do produto. A pureza foi obtida conforme explicado no Capítulo 4, fazendo-se a média dos 10 e dos 4 últimos ciclos para os ensaios de nível (+) e (-), respectivamente. Foram realizados 6 ensaios, 3 com nível (+) e 3 com nível (-), sendo que a ordem de execução dos mesmos foi sorteada para garantir que variáveis não controladas não interfiram nos resultados (Sutton, 1997). A Tabela 5.2 apresenta os resultados obtidos nesta fase.

Os resultados da Fase 1 mostraram que as respostas boas e ruins foram invariavelmente obtidas e que os dois conjuntos de resposta são distintos, sem nenhuma probabilidade de superposição de respostas, mesmo levando em conta o erro experimental. Pode-se, então, afirmar que a lista contém a(s) variável(eis) crítica(s), passando-se à Fase 2, na qual serão selecionadas as mais importantes.

Tabela 5.1 . Lista de variáveis para seleção.

Número	Variável	Nível (+)	Nível (-)
1	Vazão de alimentação, m <sup>3</sup> /h	0,10	0,40
2	Pressão de dessorção, bar	0,07	0,50
3	Tempo de adsorção, s	5	30
4	Pressão de adsorção, bar	2,00	1,50
5	Tempo de pressurização, s	20	3
6	Número de ciclos	20	5
7	Condição inicial da coluna	Pressurizada	Em vácuo

Tabela 5.2. Resultados da Fase 1 da seleção de variáveis.

Ensaio	Nível das variáveis	Pureza (% O <sub>2</sub> )
01	+	49,5
02	+	49,3
03	-	20,6
04	-	20,6
05	+	49,3
06	-	20,8

Na Fase 2 é avaliado o significado das variáveis listadas na Fase 1 com a realização de uma série de ensaios aos pares, sendo que cada par focaliza uma variável particular. Primeiro, o nível (-) da variável é combinado com o nível (+) de todas as outras variáveis; e então as posições são trocadas, isto é o nível (+) daquela variável é combinado com o nível (-) de todas as outras variáveis. Os resultados podem ser vistos na Tabela 5.3.

Tabela 5.3. Resultados da Fase 2 da seleção de variáveis.

Ensaio	Variável em estudo	Nível das variáveis	Pureza (% O <sub>2</sub> )	Efeito
07	Vazão de alimentação, m <sup>3</sup> /h	- , + , + , + , + , + , +	36,3	Piorou
08		+ , - , - , - , - , - , -	25,2	Melhorou pouco
09	Pressão de dessorção, bar	+ , - , + , + , + , + , +	30,7	Piorou muito
10		- , + , - , - , - , - , -	25,5	Melhorou pouco
11	Tempo de adsorção, s	+ , + , - , + , + , + , +	39,6	Piorou um pouco
12		- , - , + , - , - , - , -	29,3	Melhorou um pouco
13	Pressão de adsorção, bar	+ , + , + , - , + , + , +	52,5	Melhorou pouco
14		- , - , - , + , - , - , -	23,0	Nenhum
15	Tempo de pressurização, s	+ , + , + , + , - , + , +	40,3	Piorou um pouco
16		- , - , - , - , + , - , -	22,0	Nenhum
17	Número de ciclos	+ , + , + , + , + , - , +	48,1	Nenhum
18		- , - , - , - , - , + , -	22,0	Nenhum
19	Condição inicial da coluna	+ , + , + , + , + , + , -	52,1	Melhorou pouco
20		- , - , - , - , - , - , +	22,1	Nenhum

Avaliando-se a Tabela 5.3, pode-se fazer as seguintes observações:

- O número de ciclos não apresentou nenhum efeito sobre a variável resposta (ensaios 17 e 18), na faixa de condições testada.
- A pressão de dessorção, a vazão de alimentação, o tempo de adsorção e o tempo de pressurização afetaram mais ou menos a variável resposta, no nível (-), e afetaram pouco ou nada a resposta no nível (+) (ensaios 9, 7, 11 e 15 e 10, 8, 12 e 16, respectivamente). Contudo não houve uma inequívoca transposição de respostas, indicando que estas variáveis são significativas mas cada uma delas sofre interação com outras variáveis.
- A pressão de adsorção e a condição inicial da coluna afetaram pouco a resposta no nível (-) e nada no nível (+) (ensaios 13 e 19 e 14 e 20, respectivamente). Contudo os resultados do nível (-) estão no limiar do erro experimental e, por isso, pode-se considerar essas variáveis pouco influentes sobre o sistema.

Para confirmar os resultados obtidos foram realizados mais dois ensaios. No primeiro, as variáveis vazão de alimentação, pressão de dessorção, tempo de adsorção e tempo de pressurização foram ajustadas no nível (-) e as demais variáveis no nível (+) e no segundo ensaio foi feito o contrário, isto é, as quatro variáveis citadas acima foram ajustadas no nível (+) e as outras no nível (-). A Tabela 5.4 mostra os resultados obtidos, sendo que a seqüência das variáveis é a mesma mostrada na Tabela 5.3. As respostas são completamente distintas, como na Fase 1, mostrando que as variáveis críticas foram identificadas.

Tabela 5.4. Confirmação dos resultados da seleção de variáveis.

Ensaio	Nível das variáveis	Pureza (% O <sub>2</sub> )
21	-, -, -, +, -, +, +	22,8
22	+, +, +, -, +, -, -	49,3

Com base nas informações obtidas durante a fase de testes exploratórios e pela técnica de seleção de variáveis é possível a realização de um planejamento fatorial de experimentos, que possibilita a quantificação dos efeitos de cada variável e das interações existentes. Este planejamento é descrito a seguir.

## 5.4. Planejamento Fatorial

O primeiro passo no planejamento de um experimento é determinar quais são os fatores, isto é, as variáveis controladas pelo experimentador, e as respostas de interesse para o sistema que se deseja estudar (Barros Neto, 1995).

Os fatores identificados como críticos, através da técnica de seleção de variáveis apresentada no item 5.3, foram baseados apenas na resposta pureza. Verificou-se, entretanto, que, para a resposta produtividade, o fator pressão de adsorção era significativo e deveria ser incluído no planejamento fatorial, o qual contemplaria, então, 5 fatores críticos.

Para diminuir o número de fatores no planejamento, decidiu-se não incluir o tempo de pressurização, mas fixá-lo em um valor definido como satisfatório nos testes exploratórios. Além dele, foram considerados fatores fixos o número de ciclos e a condição inicial da coluna. Os níveis dos fatores fixados foram:

- tempo de pressurização – 15 s;
- número de ciclos – 20;
- condição inicial da coluna – pressurizada.

Para um planejamento experimental de quatro fatores em dois níveis tem-se, portanto, o planejamento fatorial  $2^4$ .

As respostas do processo que se deseja avaliar são três:

- pureza do produto (**P**);
- recuperação do produto (**R**);
- produtividade do adsorvente (**Pr**).

Os níveis dos fatores críticos foram ajustados para cobrir-se uma região de maior interesse para o processo. A Tabela 5.5 apresenta os fatores considerados no planejamento fatorial e seus níveis.

Neste trabalho foi executado o planejamento fatorial completo (16 experimentos) com réplica, totalizando 32 experimentos. Para evitar a ocorrência de distorção estatística nos resultados, os ensaios foram realizados em ordem totalmente aleatória, através de sorteio.

Tabela 5.5. Fatores e níveis do planejamento fatorial  $2^4$ .

Fatores	Nível (-)	Nível (+)
A – Pressão de adsorção, bar	1,40	2,40
B – Pressão de dessorção, bar	0,05	0,20
C – Vazão de alimentação, m <sup>3</sup> /h	0,10	0,30
D – Tempo de adsorção, s	8	30

A Tabela 5.6 apresenta os resultados obtidos com a execução do planejamento fatorial, para as três respostas de interesse, onde os fatores A, B, C e D foram codificados nos níveis (+) e (-) e denominados  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  e  $x_4$ , respectivamente, segundo as seguintes relações:

$$x_1 = 2 \times (A - 1,9), \quad x_2 = \frac{B - 0,125}{0,075}, \quad x_3 = 10 \times (C - 0,2), \quad x_4 = \frac{D - 19}{11}. \quad (5.1)$$

Tabela 5.6. Resultados do planejamento fatorial  $2^4$  com as respostas P, R e Pr.

Ensaio	Codificação				Respostas					
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	P (% O <sub>2</sub> )		R (%)		Pr (mol/kg.ciclo)	
01	-	-	-	-	50,1	48,1	24,1	24,0	0,028	0,027
02	+	-	-	-	50,7	49,5	20,7	18,7	0,034	0,029
03	-	+	-	-	39,4	39,6	21,2	19,7	0,030	0,027
04	+	+	-	-	42,1	41,7	16,8	17,5	0,035	0,036
05	-	-	+	-	34,5	33,8	35,8	37,8	0,045	0,048
06	+	-	+	-	40,3	39,9	32,3	31,8	0,060	0,057
07	-	+	+	-	30,3	30,2	33,5	34,5	0,053	0,055
08	+	+	+	-	35,6	35,2	27,5	27,1	0,064	0,062
09	-	-	-	+	37,0	37,3	57,4	58,4	0,060	0,059
10	+	-	-	+	43,4	42,1	47,8	49,8	0,063	0,068
11	-	+	-	+	32,0	32,0	47,2	52,1	0,054	0,058
12	+	+	-	+	37,6	36,9	43,2	45,0	0,067	0,068
13	-	-	+	+	26,6	26,3	71,8	73,1	0,12	0,11
14	+	-	+	+	30,4	30,1	67,7	67,4	0,13	0,13
15	-	+	+	+	24,6	24,0	70,0	70,7	0,13	0,12
16	+	+	+	+	27,9	27,6	63,1	64,9	0,14	0,14



A partir destes resultados foi utilizado o programa computacional FATORIAL<sup>®</sup> para realizar os cálculos necessários à análise do planejamento fatorial. Este e outros utilizados neste trabalho são programas de domínio público adaptados e implementados por Barros Neto (1995) para microcomputadores do tipo PC. Além de calcular a média global e todos os efeitos principais e de interação, o programa FATORIAL<sup>®</sup> produz gráficos normais e seminormais, úteis para se identificar os efeitos estatisticamente significativos.

Descrevem-se, a seguir, os resultados dos cálculos dos efeitos obtidos para cada uma das respostas de interesse, **P**, **R** ou **Pr**.

#### 5.4.1. Resultados com a Resposta Pureza

A Tabela 5.7 reúne os resultados dos cálculos dos efeitos para a resposta pureza. Observando-se essa tabela verifica-se que alguns efeitos são mais significativos do que outros. Os valores que parecem ser mais significativos são os dos efeitos principais A, B, C e D e das interações BC, BD e ACD. As demais interações parecem ser de menor importância.

Uma maneira de visualizar se os efeitos são significativos é através do gráfico de probabilidade normal das estimativas dos efeitos, mostrado na Figura 5.2. Esse gráfico parece confirmar as conclusões feitas acima, pois, fora os efeitos A, B, C e D e as interações BD, BC e ACD, todas as demais interações ajustam-se a uma reta cuja interseção com a probabilidade acumulada de 0,50 ocorre praticamente sobre o ponto zero do eixo das abscissas, o que indica que fazem parte de uma população normal de média zero, isto é, pontos sem significado físico.

Uma maneira de se decidir se os efeitos calculados são significativamente diferentes de zero é o emprego de um teste *t*, aplicado na suposição de que os erros se distribuem normalmente. Neste teste, determinam-se intervalos de confiança tendo o valor zero como ponto central:

$$0 \pm t_n \times \text{erro padrão do efeito},$$

onde  $t_n$  é o valor de *t* para *n* graus de liberdade, que se refere ao número de graus de liberdade em que a estimativa do erro padrão está baseada.

Tabela 5.7. Efeitos calculados para o planejamento fatorial  $2^4$  com a resposta pureza.

Média:	36,1750		
Efeitos principais:			
A (Pressão de adsorção)	4,0750		
B (Pressão de dessorção)	- 5,2250		
C (Vazão)	- 10,1250		
D (Tempo de adsorção)	- 7,8000		
Interação de dois fatores:			
AB	- 0,0120	AC	0,5000
AD	0,4750	BC	1,9000
BD	1,3750	CD	0,0250
Interação de três fatores:			
ABC	- 0,2750	ABD	- 0,1500
ACD	- 1,4000	BCD	- 0,4000
Interação de quatro fatores:			
ABCD	0,2750		

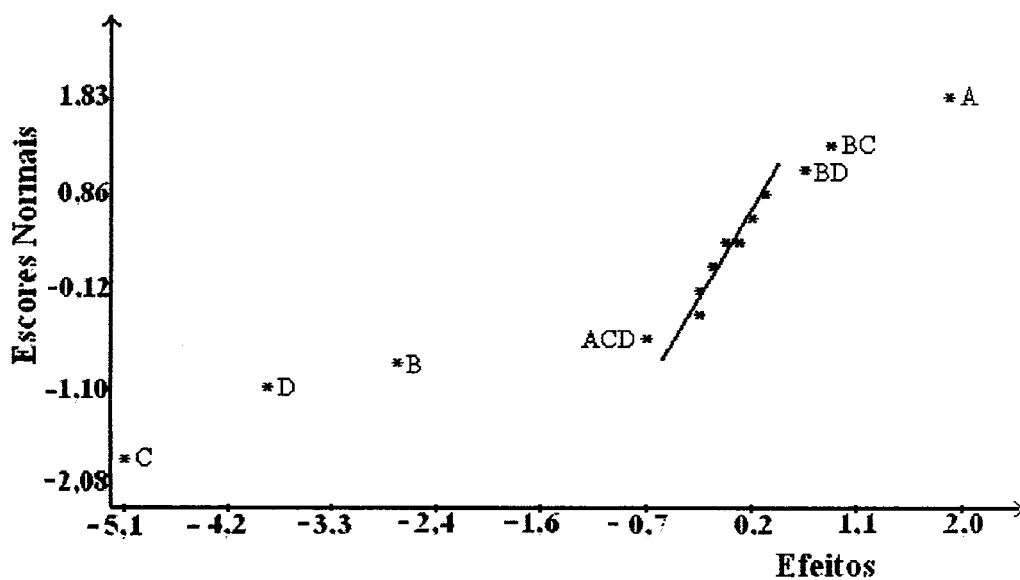


Figura 5.2. Gráfico normal das estimativas dos efeitos para a resposta pureza.

Como as observações individuais no planejamento fatorial foram realizadas em duplicatas, a estimativa combinada da variância de uma observação individual  $s^2$ , para um conjunto de  $N$  ensaios duplicados é dada por:

$$s^2 = \sum_i d_i^2 / 2N = 9,36 / 2 \times 16 = 0,2925, \quad (5.2)$$

onde  $d$  é a diferença entre os dois valores do par numérico.

Em um planejamento fatorial  $2^4$  cada efeito é uma combinação linear de dezesseis valores, com coeficientes  $\pm 1/8$ . Admitindo-se que esses valores sejam independentes, uma vez que as repetições foram autênticas e realizadas de forma aleatória, pode-se utilizar a Equação 5.3 para obter uma estimativa da variância de um efeito (Barros Netos, 1995):

$$\sigma_y^2 = \sum_i a_i^2 \sigma_i^2, \quad (5.3)$$

onde  $\sigma_y^2$  e  $\sigma_i^2$  são a variância populacional da combinação linear e a variância populacional da variável aleatória  $x_i$ , respectivamente, e  $a_i$  são os coeficientes de valor  $\pm 1/8$ .

Cada um dos dezesseis valores da combinação linear é a média de dois outros, porque os ensaios foram feitos em duplicata. Como a variância de uma observação individual é estimada em  $0,2925$ , a variância da média de duas observações será  $0,2925/2 = 0,14625$ . Usando a estimativa de  $s^2 = 0,2925$  no lugar de  $\sigma_i^2$  e aplicando a Equação 5.3, a variância  $\hat{V}$  de um efeito pode ser estimada por:

$$\hat{V}(\text{efeito}) = (1/64 + \dots + 1/64) \times 0,14625 = (16/64) \times 0,14625 = 0,0366. \quad (5.4)$$

O erro padrão de um efeito é a raiz quadrada desse valor, que é  $0,191$ .

No nível de confiança de 95 % o valor de  $t$  correspondente a 16 graus de liberdade é 2,120. Pode ser considerado estatisticamente significativo o efeito cujo valor absoluto exceder

$$0 \pm 2,120 \times 0,191 = 0,405.$$

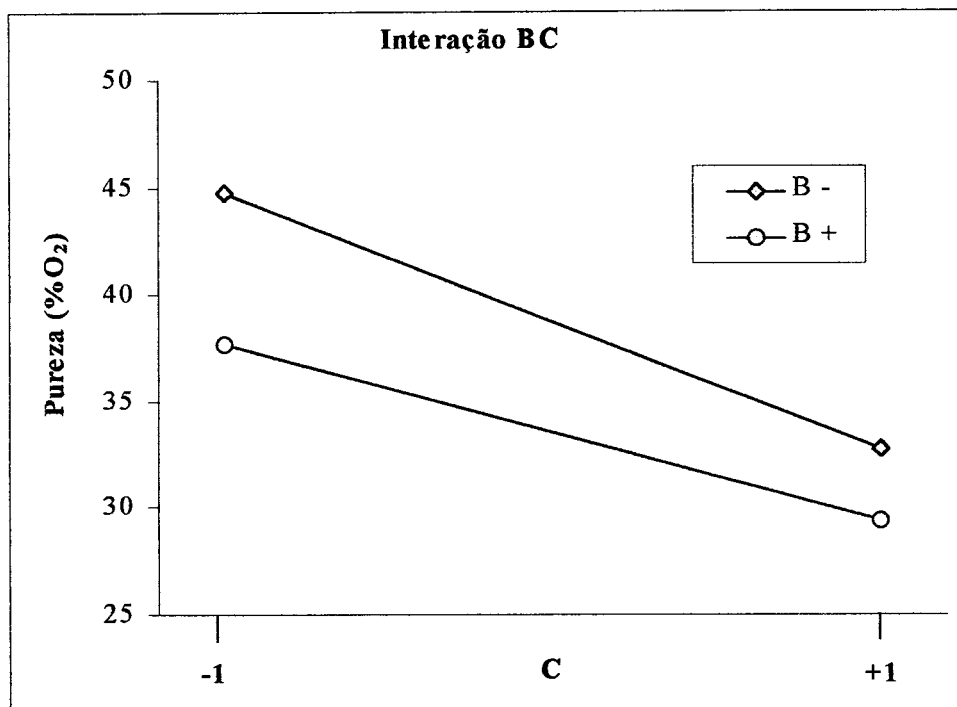
Aplicando-se o teste *t* aos valores da Tabela 5.7 observa-se que são significativos os efeitos principais A, B, C e D e as interações, BC, BD e ACD, cujos valores são todos superiores ao valor de 0,405. Já as interações AC e AD têm valores pouco acima do valor limite e não haviam sido consideradas significativas no exame visual dos efeitos.

Observa-se, pela Tabela 5.7 que o efeito de A é positivo, enquanto que os efeitos de B, C e D são negativos. Isto significa que, ao aumentar-se a pressão de dessorção, a vazão e o tempo de adsorção ocorrerá uma diminuição na concentração de O<sub>2</sub> no produto, conforme esperado (ver item 5.2).

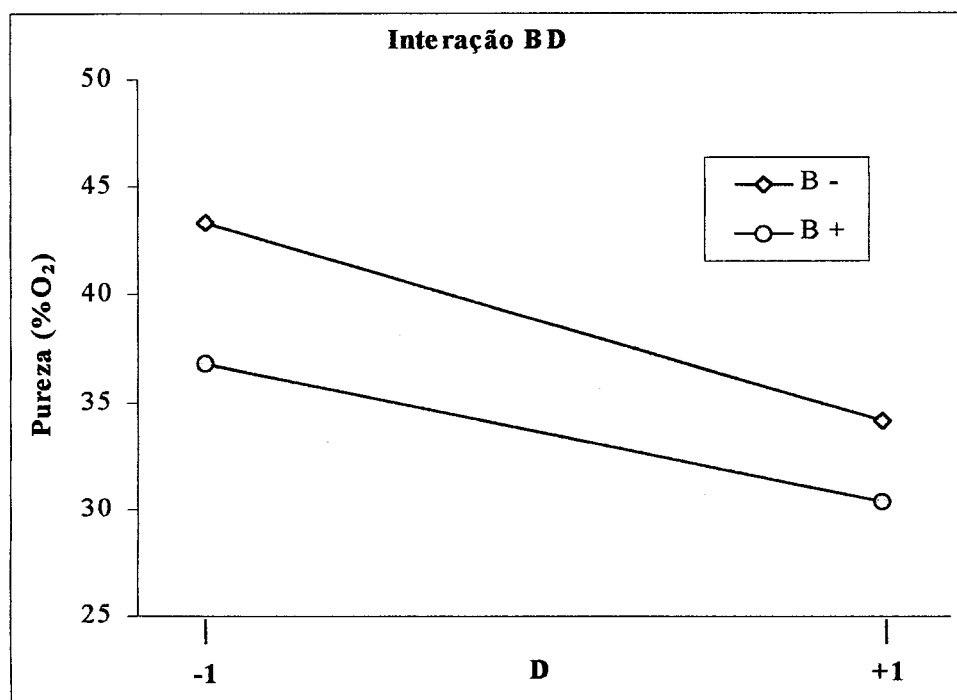
A vazão apresentou a maior influência sobre o processo devido ao maior valor absoluto do efeito. Para maximizar-se a pureza, deve-se realizar o processo com a pressão de adsorção no nível (+) e as demais variáveis no nível (-). Entretanto, como existem interações, estas também devem ser examinadas.

A Figura 5.3 mostra o gráfico das interações BC e BD. Quando a interação das variáveis não é significativa esta é representada por linhas paralelas. Linhas cruzadas significam que houve uma inversão de sinal da influência da interação na resposta experimental. Quando as linhas são convergentes significa que o efeito da interação é negativo na variável resposta e se são divergentes representam um efeito positivo na resposta experimental (Fortes, 1999).

A interação BC tem um efeito negativo sobre o processo. A interação entre a pressão de dessorção e a vazão faz com que a resposta experimental diminua ao passarem, simultaneamente, estas variáveis do nível inferior para o nível superior estudados. Observa-se, também, que o efeito da vazão é menor quando a pressão de dessorção está no nível superior. A interação BD também tem um efeito negativo sobre o processo, embora sua influência seja um pouco menor do que a da interação BC. A pureza do processo diminui quando ambas variáveis passam do nível (-) para o nível (+).



(a)



(b)

Figura 5.3. Efeitos de interação para a resposta pureza: (a) BC; (b) BD.

Para certificar se os efeitos significativos foram realmente identificados, faz-se uma verificação dos resíduos gerados através da estimativa da resposta dada pela equação:

$$\hat{y}_P = 36,175 + \left(\frac{4,075}{2}\right)x_1 - \left(\frac{5,225}{2}\right)x_2 - \left(\frac{10,125}{2}\right)x_3 - \left(\frac{7,800}{2}\right)x_4 + \left(\frac{0,500}{2}\right)x_1x_3 + \left(\frac{0,475}{2}\right)x_1x_4 + \left(\frac{1,900}{2}\right)x_2x_3 + \left(\frac{1,375}{2}\right)x_2x_4 - \left(\frac{1,400}{2}\right)x_1x_3x_4, \quad (5.5)$$

onde  $\hat{y}_P$  é a estimativa da pureza e as variáveis codificadas  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  e  $x_4$  tomam os valores  $+1$  ou  $-1$ . Para o ensaio 1 a estimativa é:

$$\begin{aligned} \hat{y}_P &= 36,175 + 2,0375(-1) - 2,6125(-1) - 5,0625(-1) + \\ &\quad - 3,900(-1) + 0,250(-1)(-1) + 0,2375(-1)(-1) + \\ &\quad + 0,950(-1)(-1) + 0,6875(-1)(-1) - 0,700(-1)(-1)(-1) = 48,5 \end{aligned} \quad (5.6)$$

Uma vez que o valor médio é  $49,1$ , o resíduo é  $e = y_P - \hat{y}_P = 49,1 - 48,5 = 0,6$ .

Os valores de  $y_P$ ,  $\hat{y}_P$ , e  $e = y_P - \hat{y}_P$  para todas as 16 observações são mostrados na Tabela 5.8.

O gráfico de resíduos contra as respostas previstas pode ser visto na Figura 5.4, onde se observa que não foram observadas configurações especiais, indicando que a suposição de igualdade de variâncias postulada para a elaboração do modelo não foi violada (Werkema, 1996).

O gráfico de probabilidade normal dos resíduos da pureza está mostrado na Figura 5.5. Pode-se observar que os componentes dos erros seguem uma distribuição normal, analisando-se, principalmente os pontos centrais do gráfico (Werkema, 1996).

Analisando-se as Figuras 5.4 e 5.5 pode-se concluir que foram identificados os efeitos significativos (os efeitos principais A, B, C, D e as interações AC, AD, BC, BD e ACD).

Tabela 5.8. Análise de resíduos no planejamento fatorial  $2^4$  para a resposta pureza.

Ensaio	$y_P$	$\hat{y}_P$	$e = y_P - \hat{y}_P$
01	49,1	48,5	0,6
02	50,1	50,2	-0,1
03	39,5	40,0	-0,5
04	41,9	41,7	0,2
05	34,2	34,6	-0,5
06	40,1	40,1	0,0
07	30,3	29,9	0,3
08	35,4	35,4	0,0
09	37,2	37,5	-0,3
10	42,8	42,9	-0,2
11	32,0	31,7	0,3
12	37,3	37,2	0,1
13	26,5	26,4	0,1
14	30,3	30,0	0,2
15	24,3	24,4	-0,1
16	27,8	28,1	-0,3

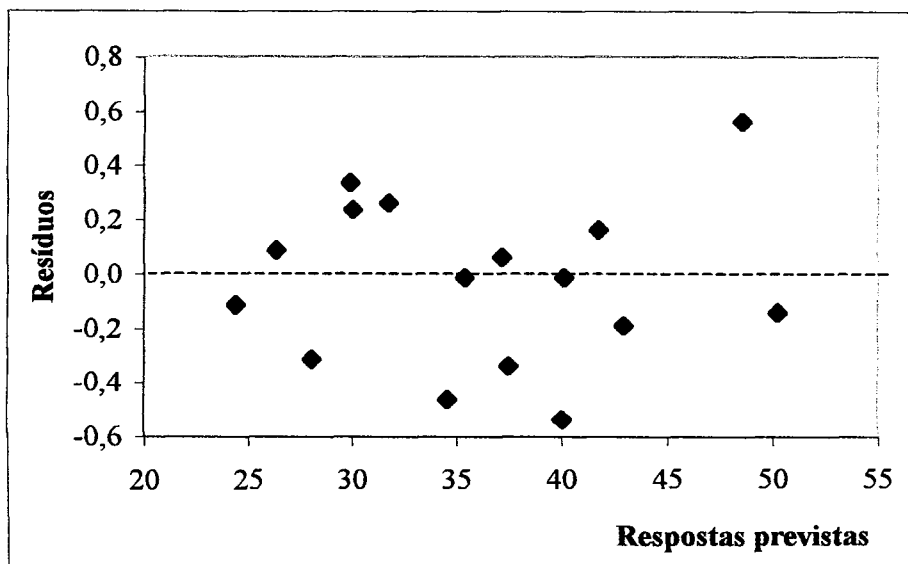


Figura 5.4. Gráfico de resíduos versus respostas previstas para a pureza.

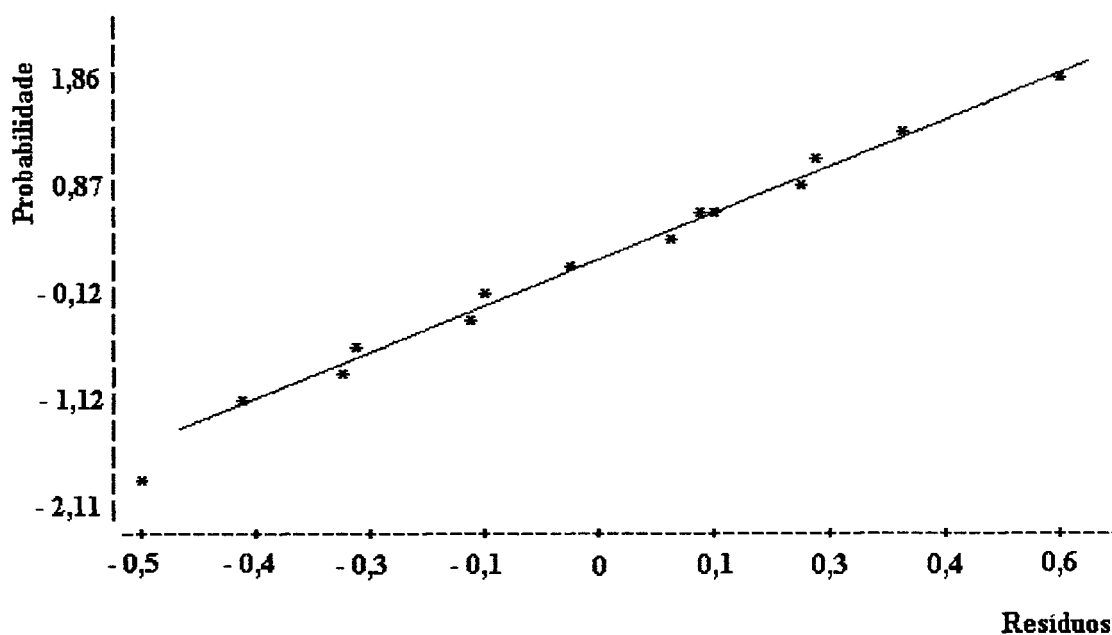


Figura 5.5. Gráfico de probabilidade normal dos resíduos para a pureza.

#### 5.4.2. Resultados com a Resposta Recuperação

A Tabela 5.9 reúne os resultados dos cálculos dos efeitos para a resposta recuperação, onde se observa que os maiores valores são os dos efeitos principais A, B, C e D e da interação CD.

Uma inspeção visual dos efeitos (Figura 5.6) parece indicar que apenas os efeitos principais A, B, C e D e a interação CD são significativos.

A estimativa combinada da variância para a recuperação é  $s^2 = \sum_i d_i^2 / 2N = 1,5308$ . A variância de um efeito é:  $\hat{V}(\text{efeito}) = (1/64 + \dots + 1/64) \times 1,5308/2 = (16/64) \times 0,766 = 0,19135$ . O erro padrão de um efeito é a raiz quadrada desse efeito:  $\sqrt{0,19135} = 0,4374$ . Pode ser considerado estatisticamente significativo o efeito cujo valor absoluto exceder  $0 + 2,120 \times 0,4374 = 0,9274$ .

Aplicando-se o teste  $t$  aos valores da Tabela 5.9 observa-se que são significativos os efeitos principais A, B, C, D e a interação CD, cujos valores são todos superiores ao valor de  $0,9274$  e que as interações ABC e BCD têm valores pouco acima do valor limite.



Tabela 5.9. Efeitos calculados para o planejamento fatorial  $2^4$  com a resposta recuperação.

Média:	42,9188		
Efeitos principais:			
A (Pressão de adsorção)	- 5,6375		
B (Pressão de dessorção)	- 4,0375		
C (Vazão)	15,3375		
D (Tempo de adsorção)	32,9125		
Interação de dois fatores:			
AB	0,1375	AC	- 0,0375
AD	- 0,8625	BC	0,7125
BD	- 0,6125	CD	3,1625
Interação de três fatores:			
ABC	- 1,0125	ABD	0,3625
ACD	0,8875	BCD	1,0875
Interação de quatro fatores:			
ABCD	-0,2375		

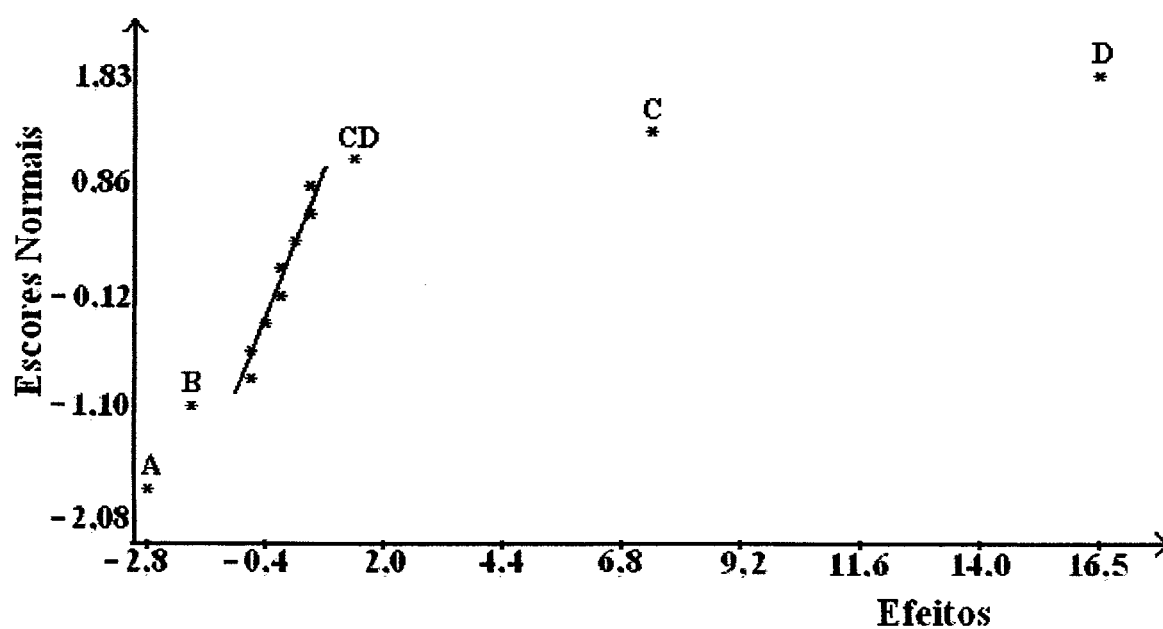


Figura 5.6. Gráfico normal das estimativas dos efeitos para a resposta recuperação.

Observa-se pela Tabela 5.9 que os efeitos A e B são negativos enquanto que os efeitos C e D são positivos. A recuperação mede a quantidade de O<sub>2</sub> que sai no produto dividido pela quantidade que entra na alimentação. Se a vazão e o tempo de adsorção aumentarem haverá maior quantidade de gás no produto e a recuperação aumentará. Se a pressão de adsorção aumentar entrará mais O<sub>2</sub> na alimentação, diminuindo a recuperação. Se a pressão de dessorção aumentar o leito não será completamente dessorvido e prejudicará a separação, diminuindo a quantidade de O<sub>2</sub> que sai no produto e a recuperação.

A Figura 5.7 apresenta o gráfico da interação CD, que mostra que ela tem um efeito positivo sobre o processo, conforme esperado.

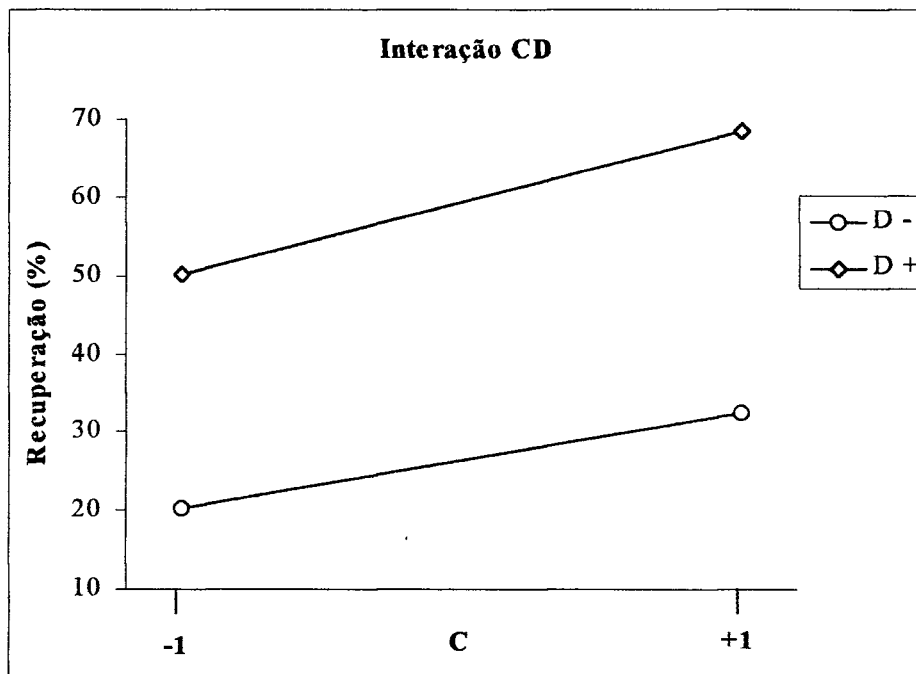


Figura 5.7. Efeito da interação CD para a resposta recuperação.

A verificação dos efeitos significativos da recuperação é dada pela seguinte equação:

$$\hat{y}_R = 42,9188 - \left(\frac{5,6375}{2}\right)x_1 - \left(\frac{4,0375}{2}\right)x_2 + \left(\frac{15,3375}{2}\right)x_3 + \left(\frac{32,9125}{2}\right)x_4 + \left(\frac{3,1625}{2}\right)x_3x_4 - \left(\frac{1,0125}{2}\right)x_1x_2x_3 + \left(\frac{1,0875}{2}\right)x_2x_3x_4, \quad (5.7)$$

onde  $\hat{y}_R$  é a estimativa da recuperação. A Tabela 5.10 apresenta os resíduos obtidos.

Tabela 5.10. Análise de resíduos no planejamento fatorial  $2^4$  para a resposta recuperação.

Ensaio	$y_R$	$\hat{y}_R$	$e = y_R - \hat{y}_R$
01	24,1	25,2	-1,1
02	19,7	18,5	1,2
03	20,5	21,2	-0,8
04	17,2	16,6	0,6
05	36,8	37,4	-0,6
06	32,1	32,8	-0,8
07	34,0	33,3	0,7
08	27,3	26,7	0,6
09	57,9	56,0	1,9
10	48,8	49,4	-0,6
11	49,7	49,9	-0,2
12	44,1	45,3	-1,2
13	72,5	72,4	0,0
14	67,6	67,8	-0,2
15	70,4	70,5	-0,1
16	64,0	63,8	0,2

O gráfico dos resíduos em função das respostas previstas (Figura 5.8) mostra uma aparência aleatória e o gráfico de probabilidade normal dos resíduos (Figura 5.9) mostra que os pontos centrais do gráfico estão localizados, de forma aproximada, ao longo de uma reta, indicando que foram identificados os efeitos significativos: A, B, C, D, CD, ABC e BCD.

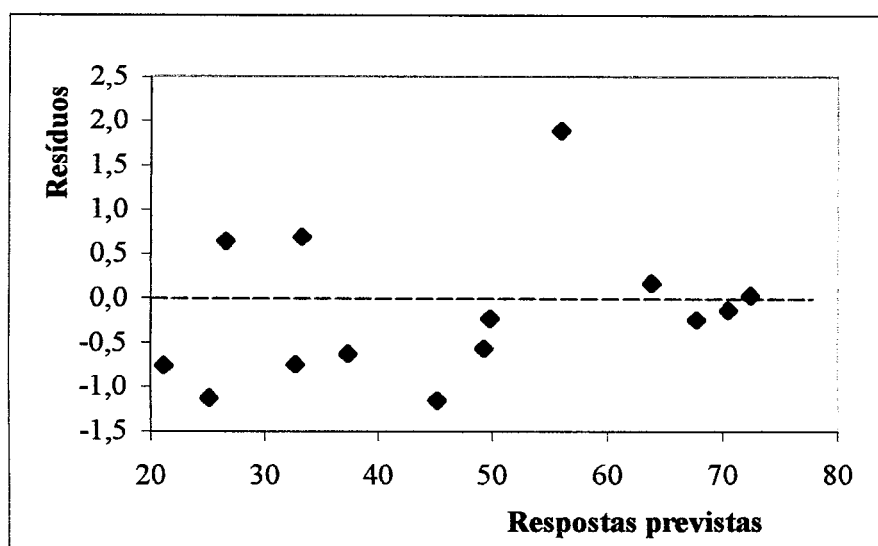


Figura 5.8. Gráfico de resíduos versus respostas previstas para a recuperação.

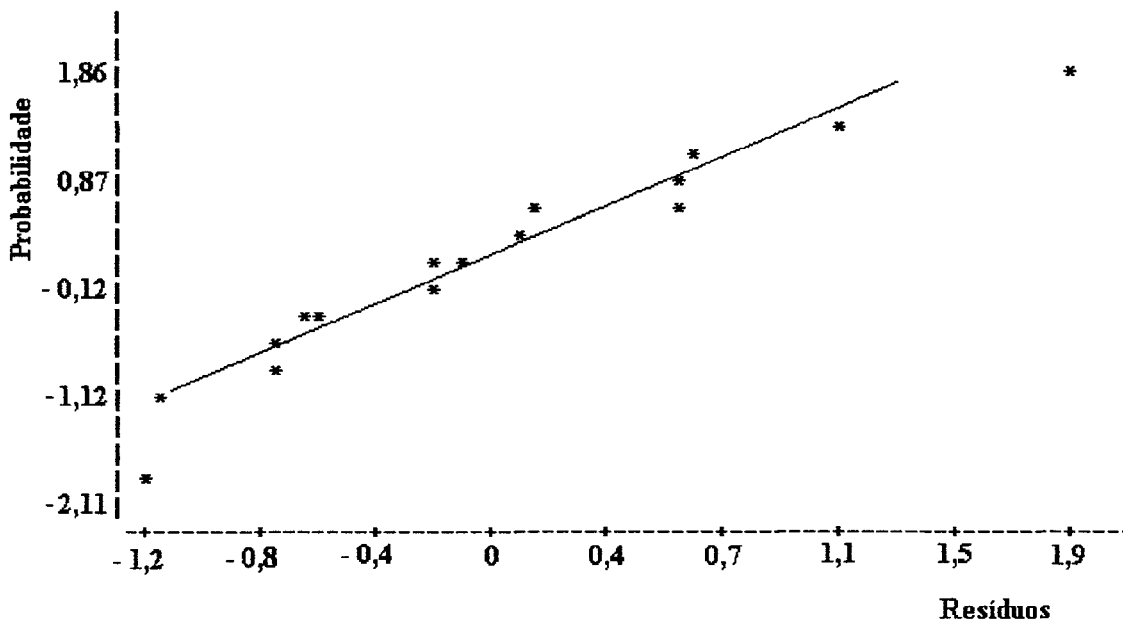


Figura 5.9. Gráfico de probabilidade normal dos resíduos para a resposta recuperação.

### 5.4.3. Resultados com a Resposta Produtividade

A Tabela 5.11 reúne os resultados dos cálculos dos efeitos para a resposta produtividade. O exame dessa tabela parece indicar que apenas os efeitos principais A, C e D e a interação CD são significativos. O valor do efeito principal B é pequeno em relação aos demais efeitos principais, parecendo ser de pouca importância.

O aspecto visual dos efeitos para a resposta produtividade está mostrado na Figura 5.10, que parece confirmar a análise feita acima sobre os valores dos efeitos. É, ainda, aconselhável aplicar o teste *t* para verificar quais efeitos são realmente significativos.

A estimativa combinada da variância para a produtividade é  $s^2 = \sum_i d_i^2 / 2N = 6,03 \times 10^{-6}$ . A variância de um efeito é:  $\hat{V}(\text{efeito}) = (1/64 + \dots + 1/64) \times (6,03 \times 10^{-6}) / 2 = (16/64) \times 3,015 \times 10^{-6} = 7,54 \times 10^{-7}$ . O erro padrão de um efeito é a raiz quadrada desse efeito:  $\sqrt{7,54 \times 10^{-7}} = 8,68 \times 10^{-4}$ .

Pode ser considerado estatisticamente significativo o efeito cujo valor absoluto exceder  $0 + 2,120 \times 8,68 \times 10^{-4} = 0,0018$ .

Tabela 5.11. Efeitos calculados para o planejamento fatorial  $2^4$  com a resposta produtividade.

Média:	0,0690		
Efeitos principais:			
A (Pressão de adsorção)	0,0101		
B (Pressão de dessorção)	0,0040		
C (Vazão)	0,0451		
D (Tempo de adsorção)	0,0517		
Interação de dois fatores:			
AB	0,0007	AC	0,0028
AD	0,0020	BC	0,0032
BD	-0,0002	CD	0,0203
Interação de três fatores:			
ABC	-0,0015	ABD	0,0008
ACD	0,0004	BCD	0,0015
Interação de quatro fatores:			
ABCD	0,0002		

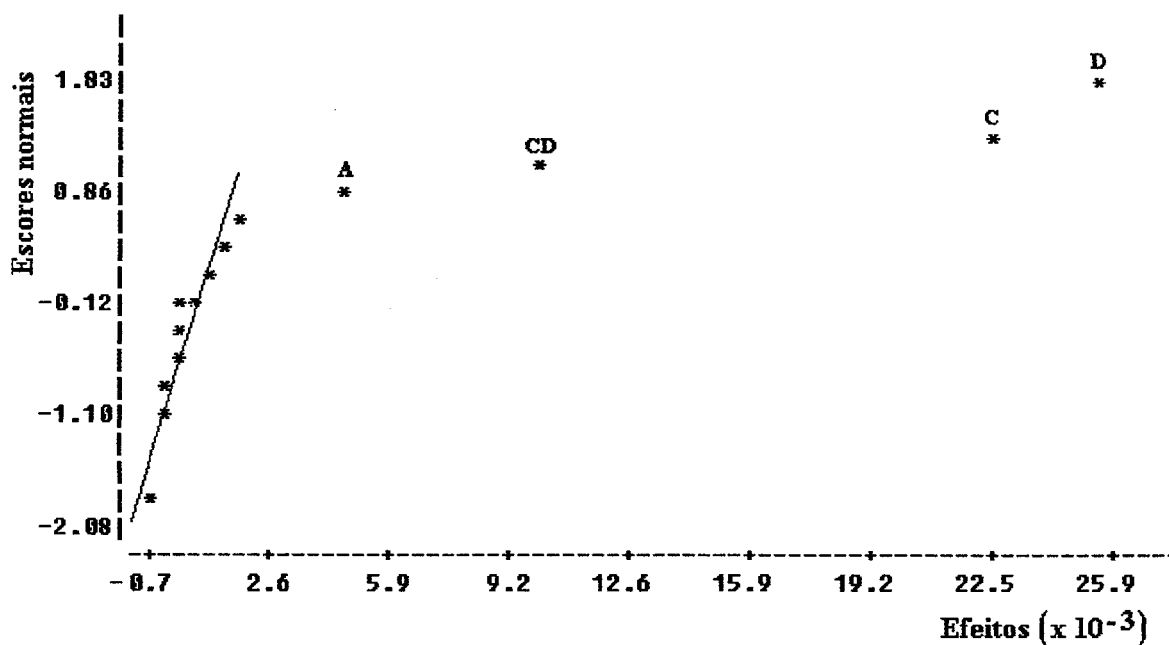
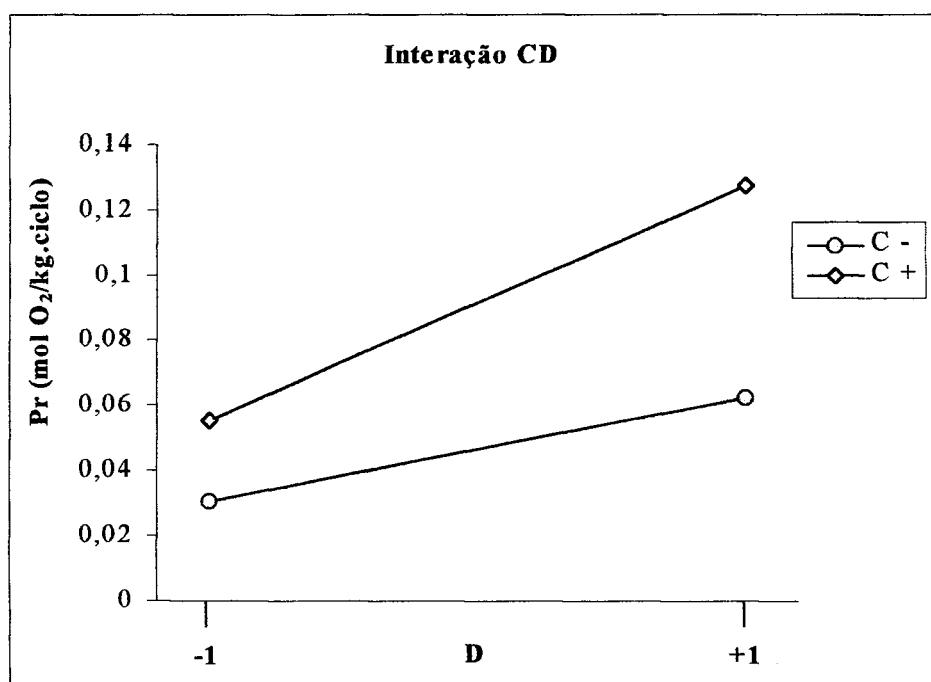


Figura 5.10. Gráfico normal de estimativas dos efeitos para a resposta produtividade.

Aplicando-se o teste  $t$  aos valores da Tabela 5.11 observa-se que são significativos os efeitos principais A, B, C, D e as interações AC, AD, BC e CD, cujos valores são todos superiores ao valor de  $0,0018$ . A aplicação do teste  $t$  mostrou que o efeito principal B também é significativo para a resposta produtividade, apesar de exercer uma influência menor do que os outros efeitos principais.

A Tabela 5.11 mostra que todos os efeitos principais são positivos. Isto significa que, ao aumentar-se as pressões de adsorção e dessorção, a vazão e o tempo será aumentada a produtividade. O tempo de adsorção exerce a maior influência sobre o processo e a pressão de dessorção, a menor. Contudo, como existem interações importantes, estas devem ser analisadas para se chegar a conclusões mais precisas.

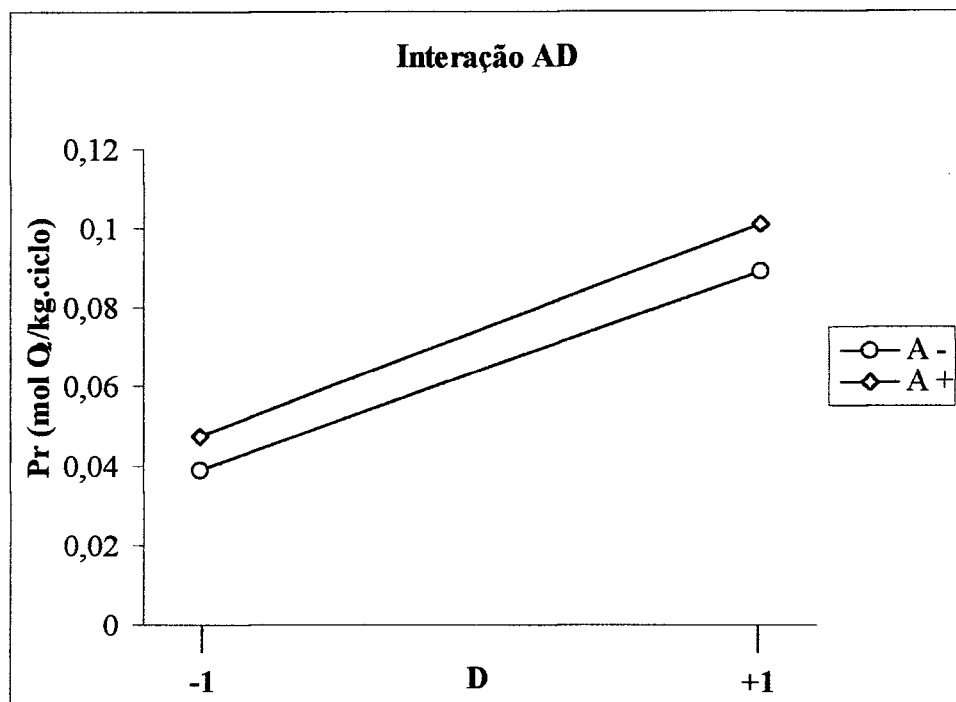
A Figura 5.11 mostra os gráficos dos efeitos de interação CD, BC, AC e AD. A interação CD é divergente, significando que ela tem um efeito positivo sobre a resposta, isto é, quando ambas variáveis aumentam simultaneamente, haverá um aumento na produtividade e o efeito é maior quando a vazão está no nível (+). A influência da interação BC é pequena mas positiva e as interações AC e AD exercem pouca influência sobre o processo, o que é evidenciado pelas retas praticamente paralelas.



(a)

Figura 5.11. Efeitos de interação para a resposta produtividade: (a) CD.





(d)

Figura 5.11. Efeitos de interação para a resposta produtividade:  
(d) AD (continuação).

A verificação dos efeitos significativos da produtividade é dada pela seguinte equação:

$$y_{Pr} = 0,0690 + \left(\frac{0,0101}{2}\right)x_1 + \left(\frac{0,0040}{2}\right)x_2 + \left(\frac{0,0451}{2}\right)x_3 + \left(\frac{0,0517}{2}\right)x_4 + \left(\frac{0,0028}{2}\right)x_1x_3 + \left(\frac{0,0020}{2}\right)x_1x_4 + \left(\frac{0,0032}{2}\right)x_2x_3 + \left(\frac{0,0203}{2}\right)x_3x_4, \quad (5.8)$$

onde  $y_{Pr}$  é a estimativa da produtividade.

A Tabela 5.12 apresenta os resíduos obtidos pela estimativa da resposta produtividade e a Figura 5.12 mostra a distribuição dos resíduos em função das respostas previstas. O gráfico normal de probabilidade para os resíduos está apresentado na Figura 5.13, onde se observa a adequação dos pontos centrais a uma reta. A análise das Figuras 5.12 e 5.13 indica que os efeitos A, B, C, D, AC, AD, BC e CD são significativos.



Tabela 5.12. Análise de resíduos no planejamento fatorial  $2^4$  para a resposta produtividade.

Ensaio	$y_{Pr}$	$\hat{y}_{Pr}$	$e = y_{Pr} - \hat{y}_{Pr}$
01	0,0274	0,0276	-0,00022
02	0,0316	0,0330	-0,00141
03	0,0283	0,0285	-0,00017
04	0,0357	0,0339	0,00178
05	0,0465	0,0465	-0,00003
06	0,0588	0,0574	0,00134
07	0,0541	0,0537	0,00038
08	0,0629	0,0646	-0,00170
09	0,0595	0,0570	0,00241
10	0,0656	0,0664	-0,00077
11	0,0559	0,0579	-0,00204
12	0,0677	0,0673	0,00041
13	0,1159	0,1166	-0,00075
14	0,1309	0,1314	-0,00054
15	0,1242	0,1238	0,00038
16	0,1396	0,1387	0,00093

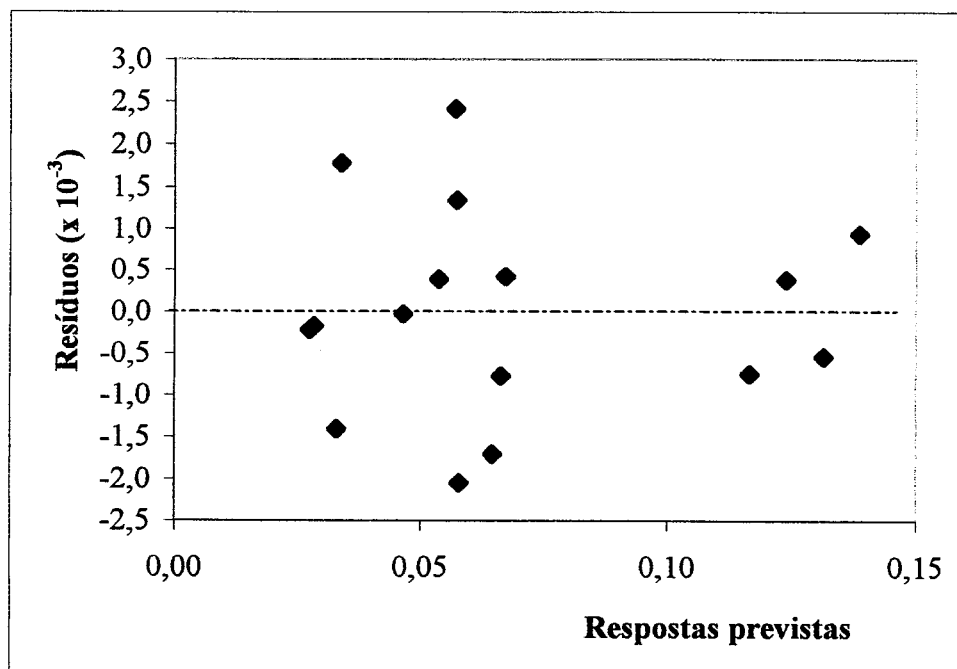


Figura 5.12. Gráfico de resíduos versus respostas previstas para a produtividade.

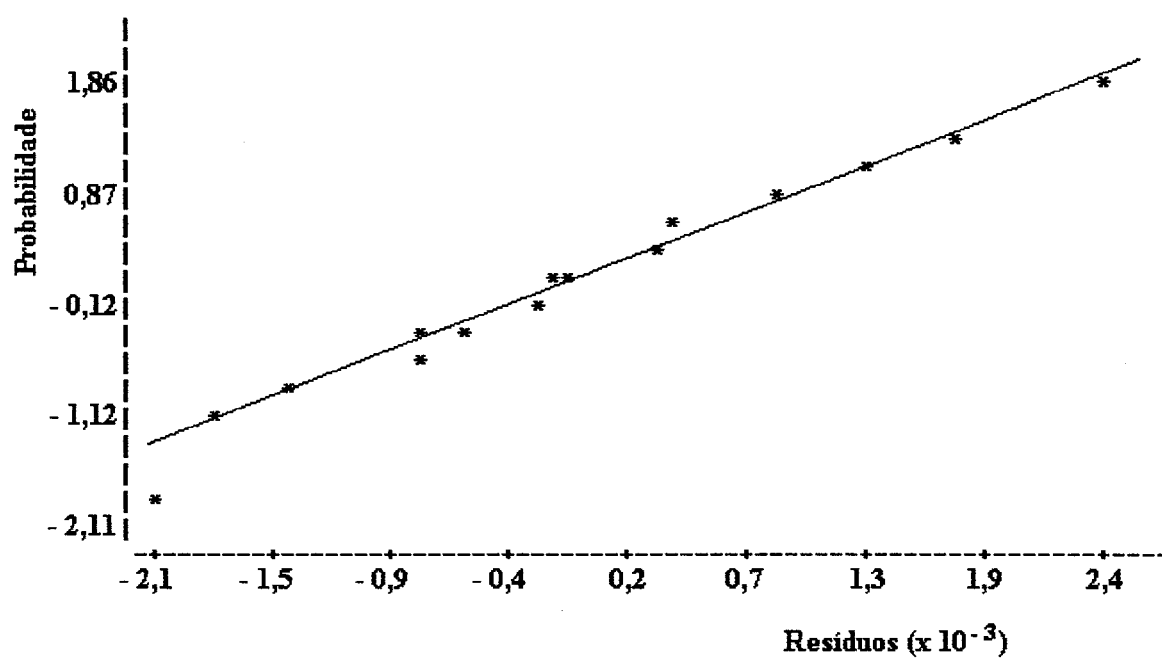


Figura 5.13. Gráfico de probabilidade normal dos resíduos para a resposta produtividade.

## 5.5. Desenvolvimento de Modelos Empíricos

Nos experimentos apresentados nos itens 5.3 e 5.4 cada fator foi estudado em apenas dois níveis. As equações obtidas a partir da análise dos efeitos principais e de interação podem não representar a verdadeira relação funcional ligando as respostas do sistema aos fatores que as influenciam. Para a obtenção de um modelo mais preciso é necessário a aquisição de mais dados sobre o processo, ou seja, a realização de experimentos nas faixas intermediárias dos fatores.

Este item descreve os novos testes realizados com esse objetivo, o tratamento dado e os modelos ajustados a cada uma das respostas: pureza, recuperação e produtividade.

A Tabela 5.13 apresenta a matriz de planejamento dos novos experimentos com a codificação dos fatores e os resultados obtidos para as três respostas de interesse.

Tabela 5.13. Matriz e resultados dos experimentos para construção de modelos.

Ensaio	A	B	C	D	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	x <sub>4</sub>	P	R	Pr
01	1,40	0,13	0,10	30	-1	0	-1	1	32,8	53,9	0,0597
02	1,50	0,17	0,13	18	-0,8	0,60	-0,7	-0,09	33,5	44,1	0,0614
03	1,50	0,19	0,29	29	-0,8	0,87	0,9	0,91	24,7	66,8	0,1264
04	1,70	0,10	0,16	15	-0,4	-0,33	-0,4	-0,36	38,0	41,5	0,0624
05	1,90	0,12	0,20	25	0	-0,07	0	0,55	31,2	57,5	0,0929
06	1,90	0,10	0,18	18	0	-0,33	-0,2	-0,09	34,6	46,5	0,0734
07	1,90	0,13	0,10	8	0	0	-1	-1	44,0	18,5	0,0315
08	1,90	0,05	0,30	30	0	-1	1	1	27,1	67,4	0,1234
09	2,00	0,12	0,20	20	0,2	-0,07	0	0,09	33,3	50,1	0,0871
10	2,10	0,09	0,18	20	0,4	-0,47	-0,2	0,09	35,8	49,4	0,0823
11	2,10	0,15	0,23	22	0,4	0,33	0,3	0,27	30,7	54,3	0,1019
12	2,20	0,07	0,26	11	0,6	-0,73	0,6	-0,73	37,2	39,6	0,0695
13	2,20	0,17	0,26	25	0,6	0,60	0,6	0,55	29,5	58,8	0,1159
14	2,30	0,07	0,12	10	0,8	-0,73	-0,8	-0,82	45,3	26,1	0,0440
15	2,30	0,06	0,11	20	0,8	-0,87	-0,9	0,09	42,8	38,2	0,0565
16	2,30	0,19	0,28	28	0,8	0,80	0,8	0,82	28,0	59,7	0,1299
17	2,40	0,05	0,30	19	1	-1	1	0	32,4	56,4	0,1017
18	1,90	0,13	0,20	19	0	0	0	0	33,6	46,9	0,0767
19	1,90	0,13	0,20	19	0	0	0	0	33,6	46,8	0,0762
20	1,90	0,13	0,20	19	0	0	0	0	33,4	47,1	0,0780

### 5.5.1. Modelo Empírico com a Resposta Pureza

No item 5.4.1 foram identificados como significativos os efeitos A, B, C, D, BC, BD e ACD e ajustadas as respostas do planejamento fatorial a um modelo linear considerado satisfatório contendo esses termos e representado pela equação

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_{13}x_1x_3 + b_{14}x_1x_4 + b_{23}x_2x_3 + b_{24}x_2x_4 + b_{134}x_1x_3x_4, \quad (5.9)$$

onde os termos  $b_i$  são os coeficientes da reta de regressão e os termos  $x_i$  são os fatores codificados.

Ao serem incluídos novos experimentos ao modelo, com faixas de variação intermediárias dos fatores, deve-se verificar se o modelo proposto anteriormente continua válido. Isto é feito através da análise da variância, que permite a avaliação dos resíduos deixados pelo modelo.

A Tabela 5.14 apresenta a análise da variância para o modelo linear apresentado no item 5.4.1 com a resposta pureza, onde foram incluídos os experimentos do planejamento fatorial e os experimentos listados na Tabela 5.13. Essa análise foi feita utilizando-se o programa MODREG<sup>®</sup>.

Tabela 5.14. Análise da variância para o ajuste do modelo linear com a resposta pureza.

Fonte de variação	Soma quadrática	Nº de graus de liberdade	Média quadrática	Teste F
Regressão	2253,85	9	250,43	128,17
Resíduos	82,06	42	1,9538	
Falta de ajuste	77,89	24	3,2456	14,02
Erro puro	4,1667	18	0,2315	
Total	2335,91	51		
% de variância explicada ( $R^2$ ) = 96,5				

Para testar se a equação de regressão é estatisticamente significativa compara-se o valor calculado da razão  $MQ_R/MQ_r$  com o valor tabelado de  $F_{p,q}$ , no nível de confiança desejado, onde  $p$  e  $q$  são o número de graus de liberdade de  $MQ_R$  e  $MQ_r$ , respectivamente. A aplicação do teste F não pode ser feita, entretanto, quando o modelo apresenta falta de ajuste.

A razão  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$  para o modelo em estudo tem o valor de  $14,02$ . Comparado com o valor de  $F_{24,18} = 2,15$ , verifica-se que o modelo proposto apresenta uma significativa falta de ajuste.

Como o modelo linear apresenta falta de ajuste, passa-se a ajustar o modelo quadrático representado pela equação:

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_1^2x_1^2 + b_2^2x_2^2 + b_3^2x_3^2 + b_4^2x_4^2 + b_{13}x_1x_3 + b_{14}x_1x_4 + b_{23}x_2x_3 + b_{24}x_2x_4 + b_{134}x_1x_3x_4, \quad (5.10)$$

onde os termos  $b_i$  e  $x_i$  são os coeficientes da reta de regressão e os fatores codificados, respectivamente.

A Tabela 5.15 mostra os resultados da análise da variância para o modelo quadrático.

Tabela 5.15. Análise da variância para o ajuste do modelo quadrático com a resposta pureza.

Fonte de variação	Soma quadrática	Nº de graus de liberdade	Média quadrática	Teste F
Regressão	2323,59	13	178,74	551,48
Resíduos	12,32	38	0,324	
Falta de ajuste	8,15	20	0,4075	1,76
Erro puro	4,1667	18	0,2315	
Total	2335,91	51		

% de variância explicada ( $R^2$ ) = 99,5

O valor de  $MQ_R/MQ_r$  é 551,38. Quando comparado com  $F_{13,38} = 2,04$ , esse valor indica que o modelo é altamente significativo no nível de confiança de 95 %. A introdução de termos quadráticos ao modelo retirou a falta de ajuste do mesmo, o que é visto pela razão  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$ , que passou para 1,76, cujo valor é comparado com  $F_{20,18} = 2,19$ .

Aplicando-se o teste  $t$  para a determinação de intervalos de confiança para os coeficientes da Equação 5.10 verifica-se que os coeficientes  $b_1^2$  e  $b_3^2$  não são estatisticamente significativos. Como mostra a Tabela 5.16, os limites inferior e superior dos intervalos de confiança dos coeficientes  $b_1^2$  e  $b_3^2$  têm sinais contrários, indicando que o valor zero está incluído nos intervalos. Como todos os valores dentro de um intervalo de confiança têm a mesma probabilidade de ocorrer, os coeficientes  $b_1^2$  e  $b_3^2$  podem ter o valor zero.

Tabela 5.16. Intervalos de confiança (95%) para os coeficientes da Equação 5.10.

Variável	Coefficiente	Erro padrão	Limite inferior	Limite superior
Média global	33,0159	0,1846	32,6421	33,3896
$x_1$	2,0242	0,0945	1,8328	2,2156
$x_2$	-2,5698	0,0944	-2,7609	-2,3787
$x_3$	-5,0924	0,0942	-5,2832	-4,9017
$x_4$	-3,9440	0,0924	-4,1311	-3,7569
$x_1^2$	0,3693	0,4772	-0,5966	1,3353
$x_2^2$	1,1504	0,4984	0,1415	2,1593
$x_3^2$	-0,5154	0,6367	-1,8043	0,7736
$x_4^2$	2,0796	0,4217	1,2259	2,9334
$x_1x_3$	0,2267	0,0961	0,0322	0,4213
$x_1x_4$	0,2654	0,0976	0,0678	0,4631
$x_2x_3$	0,9812	0,0955	0,7878	1,1745
$x_2x_4$	0,6845	0,0977	0,4867	0,8823
$x_1x_3x_4$	-0,7315	0,0988	-0,9314	-0,5315

Retirando-se os termos  $b_1^2x_1^2$  e  $b_3^2x_3^2$  da Equação 5.10 e fazendo-se nova regressão, é obtido o valor de 1,66 para a razão  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$ . Esse valor é comparado com

$F_{22,18} = 2,17$ , mostrando que o ajuste do modelo aumentou. O modelo pode ainda ser simplificado pela retirada do termo  $b_{13}x_{13}$ , sem prejudicar o ajuste do mesmo.

Realizando-se mais uma regressão obtém-se o valor de  $1,942$  para a razão  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$ , que é inferior ao valor de  $F_{23,18} = 2,16$ . Finalmente o modelo empírico está ajustado aos dados obtidos e a equação da pureza com os fatores codificados é:

$$P = 33,0233 + 2,0190x_1 - 2,5533x_2 - 5,0874x_3 - 3,9394x_4 + 1,1591x_2^2 + 1,9052x_4^2 + 0,2672x_1x_4 + 0,9745x_2x_3 + 0,6935x_2x_4 - 0,7193x_1x_3x_4 \quad (5.11)$$

A Figura 5.14 mostra a distribuição dos resíduos contra as respostas previstas para o modelo representado pela equação 5.11. Os resíduos estão bem distribuídos em relação às respostas previstas, não havendo nenhuma tendência dos valores.

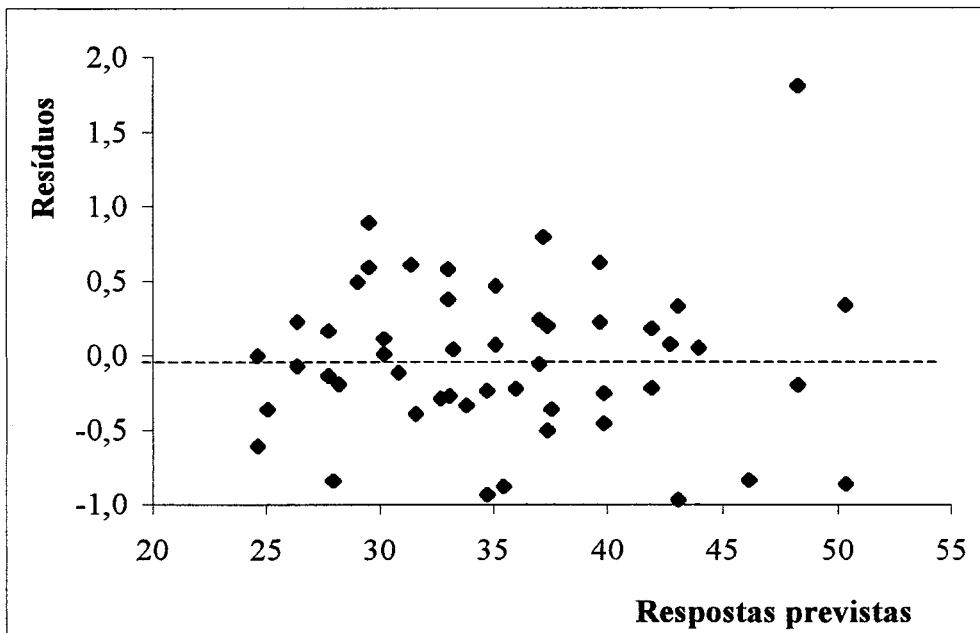


Figura 5.14. Gráfico de resíduos versus respostas previstas para o modelo da pureza.

Para validar o modelo representado pela Equação 5.11 foram realizados novos experimentos, em diferentes condições operacionais, cujos resultados estão apresentados na Tabela 5.17, juntamente com a matriz utilizada. Nessa tabela também estão incluídos os resultados de recuperação e produtividade.

Tabela 5.17. Matriz e resultados dos testes de separação realizados com o objetivo de validar os modelos de pureza, recuperação e produtividade.

Ensaio	A	B	C	D	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	P	R	Pr
1	1,50	0,07	0,13	11	-0,800	-0,733	-0,700	-0,727	41,1	33,0	0,0418
2	1,60	0,06	0,28	28	-0,600	-0,867	0,800	0,818	27,3	70,5	0,1079
3	1,70	0,10	0,16	15	-0,400	-0,333	-0,400	-0,364	37,0	40,9	0,0596
4	2,00	0,15	0,23	22	0,200	0,333	0,300	0,273	31,2	56,1	0,1031
5	2,35	0,06	0,11	9	0,900	-0,867	-0,900	-0,909	46,7	21,9	0,0373
6	1,40	0,20	0,11	29	-1	1	-0,900	0,909	30,7	51,9	0,0561
7	2,30	0,06	0,29	10	0,800	-0,867	0,900	-0,818	37,5	37,5	0,0611

O gráfico seguinte (Figura 5.15) mostra a distribuição dos valores de pureza calculados pela Equação 5.11 em relação aos valores experimentais. Nele foram incluídos os valores experimentais da Tabela 5.17. Observa-se que é excelente a concordância entre os valores calculados pelo modelo e os experimentais. A linha de tendência dos pontos é uma reta com coeficiente angular de  $R^2 = 0,9938$ . O erro médio do modelo é de 1%.

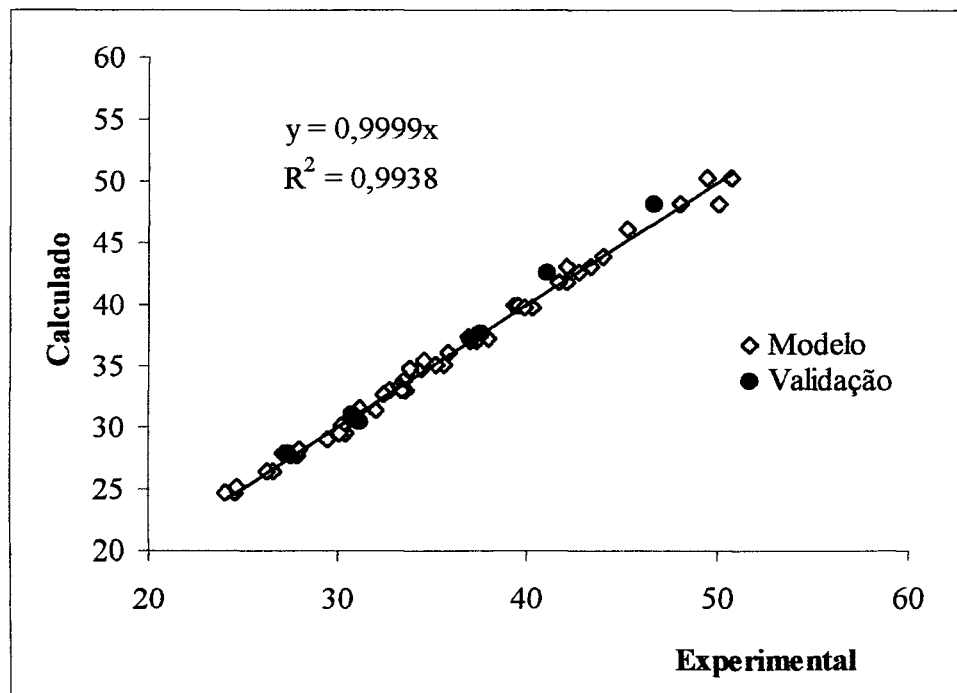


Figura 5.15. Validação do modelo para a resposta pureza.



Portanto, considerando a faixa de processo estudada e as variáveis fixas escolhidas, o modelo pode ser utilizado para prever valores de pureza em função das variáveis de processo escolhidas.

Os itens seguintes descrevem, de forma sucinta, o resultado do ajuste de modelo para as respostas recuperação e produtividade, adotando-se o mesmo procedimento utilizado para a pureza.

### 5.5.2. Modelo Empírico com a Resposta Recuperação

Os efeitos identificados como significativos para a recuperação no planejamento fatorial foram: A, B, C, D, CD, ABC e BCD, com a seguinte equação do modelo

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_{34}x_3x_4 + b_{123}x_1x_2x_3 + b_{234}x_2x_3x_4 \quad (5.12)$$

A Tabela 5.18 apresenta a análise da variância para o ajuste dos dados de recuperação apresentados nas Tabelas 5.6 e 5.13 ao modelo linear representado pela Equação 5.12.

Tabela 5.18. Análise da variância para o ajuste do modelo linear com a resposta recuperação.

Fonte de variação	Soma quadrática	Nº de graus de liberdade	Média quadrática	Teste F
Regressão	13868,56	7	1981,22	236,92
Resíduos	367,95	44	8,3626	
Falta de ajuste	330,37	26	12,706	6,08
Erro puro	37,59	18	2,0881	
Total	14236,51	51		
% de variância explicada ( $R^2$ ) = 97,4				

A razão  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$  para o modelo em estudo tem o valor de 6,08. Comparado com o valor de  $F_{26,18} = 2,14$ , verifica-se que o modelo proposto apresenta falta de ajuste.

Deste modo, passa-se a ajustar o modelo quadrático representado pela equação:

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_1^2x_1^2 + b_2^2x_2^2 + b_3^2x_3^2 + b_4^2x_4^2 + b_{34}x_3x_4 + b_{123}x_1x_2x_3 + b_{234}x_2x_3x_4 \quad (5.13)$$

A Tabela 5.19 apresenta a análise de variância para o modelo quadrático. Verifica-se que a regressão é altamente significativa, indicado pelo valor da razão  $MQ_R/MQ_T$  comparado com  $F_{11,40} = 2,04$ . O modelo não apresenta mais falta de ajuste pois  $MQ_{faj}/MQ_{ep} < F_{22,18} = 2,17$ .

Tabela 5.19. Análise da variância para o ajuste do modelo quadrático com a resposta recuperação.

Fonte de variação	Soma Quadrática	Nº de graus de liberdade	Média Quadrática	Teste F
Regressão	14156,6	11	1286,97	644,40
Resíduos	79,89	40	1,997	
Falta de ajuste	42,30	22	1,923	0,92
Erro puro	37,59	18	2,0881	
Total	14236,5	51		

% de variância explicada ( $R^2$ ) = 99,3

Contudo, o modelo pode ser simplificado retirando-se os termos que não se mostraram significativos na regressão, que são  $b_2^2x_2^2$  e  $b_{234}x_2x_3x_4$ . A razão  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$  muda para o valor de 1,03, que é menor do que o valor de  $F_{24,18} = 2,15$ .

O modelo pode ainda ser simplificado pela retirada dos termos  $b_1^2x_1^2$ ,  $b_3^2x_3^2$  e  $b_{123}x_1x_2x_3$ , sem prejudicar o ajuste do mesmo. Realizando-se mais uma regressão obtém-se o valor de 1,49 para a razão  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$ , que é inferior ao valor de  $F_{27,18} = 2,13$ .

Assim, o modelo empírico está ajustado aos dados obtidos e a equação da recuperação com os fatores codificados é:

$$R = 48,5022 - 2,8538x_1 - 1,9713x_2 + 7,6878x_3 + 16,3431x_4 - 5,6896x_4^2 + 1,3609x_3x_4 \quad (5.14)$$

A Figura 5.16 apresenta o gráfico de resíduos para o modelo da recuperação e a Figura 5.17 mostra o gráfico comparativo entre as respostas calculadas pelo modelo e os valores experimentais, incluindo-se os testes de validação do modelo.

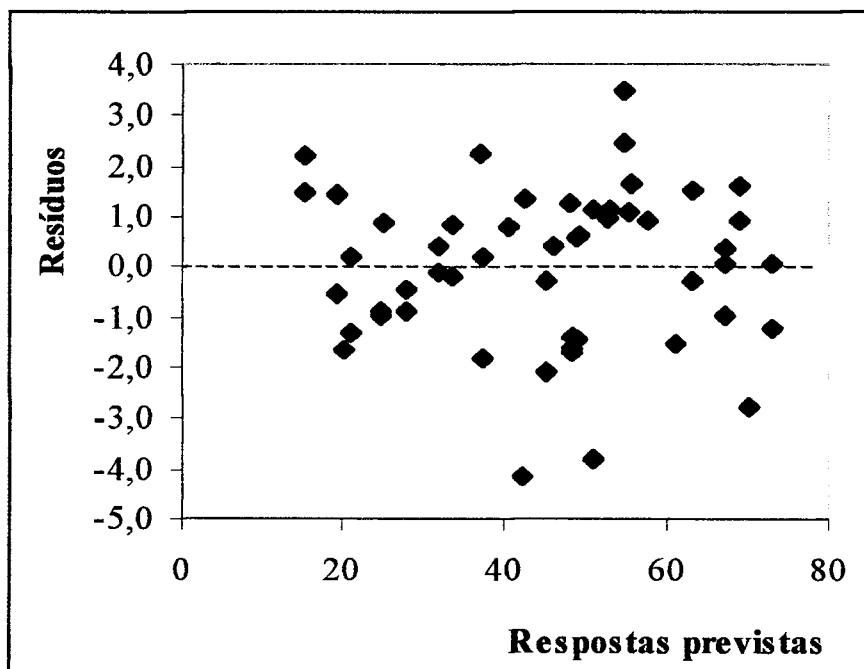


Figura 5.16. Gráfico de resíduos versus respostas previstas para o modelo da recuperação.

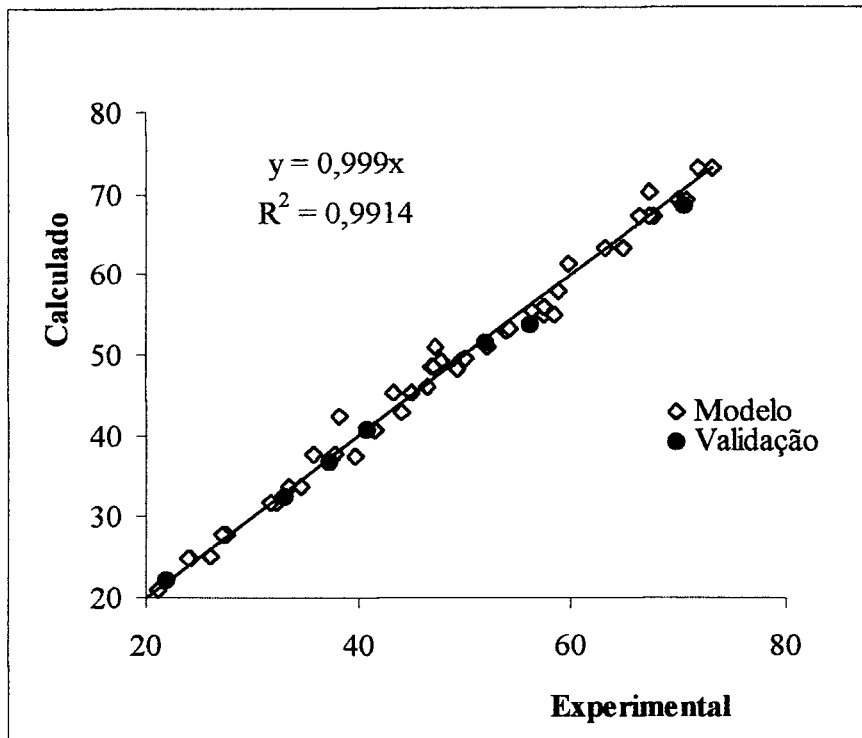


Figura 5.17. Validação do modelo para a resposta recuperação.

Verifica-se que a concordância entre o modelo e os valores experimentais é excelente pois os pontos se ajustam a uma reta com coeficiente de correlação de  $0,9914$ . O erro médio do modelo é de 3 %.

Considerando-se a faixa de processo estudada e as variáveis fixas escolhidas, o modelo representado pela Equação 5.14 pode, pois, ser utilizado para prever valores de recuperação em função das variáveis de processo escolhidas.

### 5.5.3. Modelo Empírico com a Resposta Produtividade

Os efeitos identificados como significativos para a produtividade no planejamento fatorial foram: A, B, C, D, AC, AD, BC e CD, com a seguinte equação do modelo:

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_{13}x_1x_3 + b_{14}x_1x_4 + b_{23}x_2x_3 + b_{34}x_3x_4 \quad (5.15)$$

A Tabela 5.20 apresenta a análise da variância para o ajuste dos dados de produtividade das Tabelas 5.6 e 5.13 ao modelo linear representado pela Equação 5.15.

Tabela 5.20. Análise da variância para o ajuste do modelo linear com a resposta produtividade.

Fonte de variação	Soma quadrática	Nº de graus de liberdade	Média quadrática	Teste F
Regressão	0,05772	8	0,00721	214,5
Resíduos	0,00145	43	$3,36 \times 10^{-5}$	
Falta de ajuste	0,00136	25	$5,42 \times 10^{-5}$	10,89
Erro puro	$8,97 \times 10^{-5}$	18	$4,98 \times 10^{-6}$	
Total	0,05916	51		
% de variância explicada ( $R^2$ ) = 97,6				

A razão  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$  para o modelo em estudo tem o valor de 10,89. Comparado com o valor de  $F_{25,18} = 2,14$ , verifica-se que o modelo proposto apresenta significativa falta de ajuste.

Deste modo, passa-se a ajustar o modelo quadrático representado pela equação:

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_1^2x_1^2 + b_2^2x_2^2 + b_3^2x_3^2 + b_4^2x_4^2 + b_{13}x_1x_3 + b_{14}x_1x_4 + b_{23}x_2x_3 + b_{34}x_3x_4 \quad (5.16)$$

A Tabela 5.21 apresenta a análise de variância do modelo quadrático para a resposta produtividade.

A regressão é altamente significativa, o que é indicado pelo valor da razão  $MQ_R/MQ_r$  (596,2) comparado com  $F_{12,39} = 2,00$ .

O modelo ainda apresenta uma pequena falta de ajuste pois a razão  $MQ_{faj}/MQ_{ep} = 2,21 > F_{21,18} = 2,18$ , que não prejudica a análise da resposta produtividade.

Tabela 5.21. Análise da variância para o ajuste do modelo quadrático com a resposta produtividade.

Fonte de variação	Soma quadrática	Nº de graus de liberdade	Média quadrática	Teste F
Regressão	0,05884	12	$4,90 \times 10^{-3}$	596,2
Resíduos	$3,21 \times 10^{-4}$	39	$8,22 \times 10^{-6}$	
Falta de ajuste	$2,31 \times 10^{-4}$	21	$1,10 \times 10^{-5}$	2,21
Erro puro	$8,97 \times 10^{-5}$	18	$4,98 \times 10^{-6}$	
Total	0,05916	51		
% de variância explicada ( $R^2$ ) = 99,4				

Contudo, o modelo pode ser simplificado retirando-se os termos que não se mostraram significativos na regressão, que são  $b_1^2 x_1^2$ ,  $b_2^2 x_2^2$ ,  $b_3^2 x_3^2$  e  $b_{14} x_1 x_4$ . Realizando-se nova regressão verifica-se que a razão  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$  muda para o valor de 2,26, um pouco maior do que o valor de  $F_{25,18} = 2,14$  e a equação da produtividade, com menos termos, se torna:

$$Pr = 0,08088 + 0,005007x_1 + 0,002320x_2 + 0,02291x_3 + 0,0260x_4 + \\ - 0,01154x_4^2 + 0,001604x_1x_3 + 0,001600x_2x_3 + 0,01032x_3x_4 \quad (5.17)$$

A Figura 5.18 apresenta o gráfico de resíduos para o modelo da produtividade e a Figura 5.19 mostra o gráfico comparativo entre as respostas calculadas pelo modelo e os valores experimentais, incluindo-se os testes de validação do modelo.

O erro médio do modelo é de 4 %. Pode-se observar que houve boa concordância entre o modelo e os valores experimentais, sendo que os pontos se ajustam a uma reta com coeficiente de correlação de 0,9863.

Considerando-se a faixa de processo estudada e as variáveis fixas escolhidas, o modelo representado pela Equação 5.17 pode, pois, ser utilizado para prever valores de produtividade em função das variáveis de processo escolhidas.

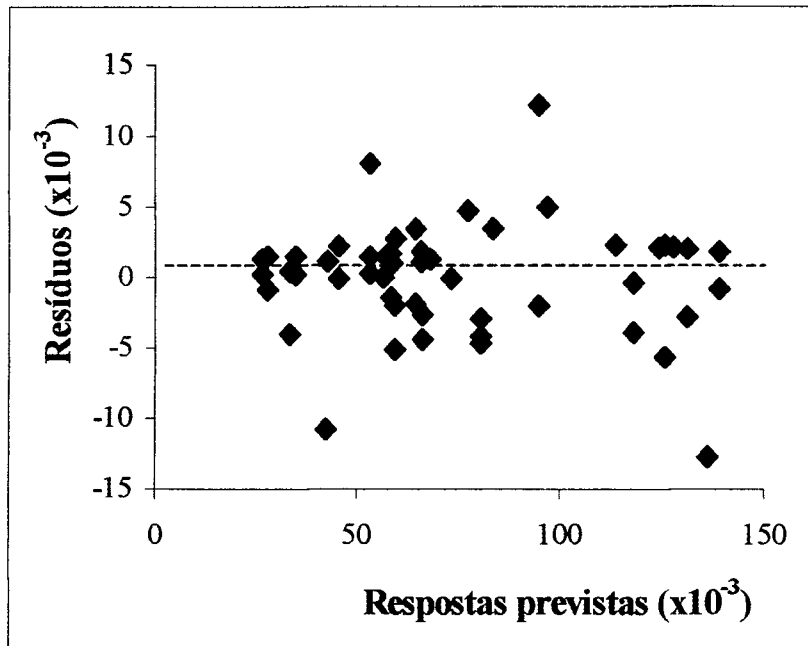


Figura 5.18. Gráfico de resíduos versus respostas previstas para o modelo da produtividade.

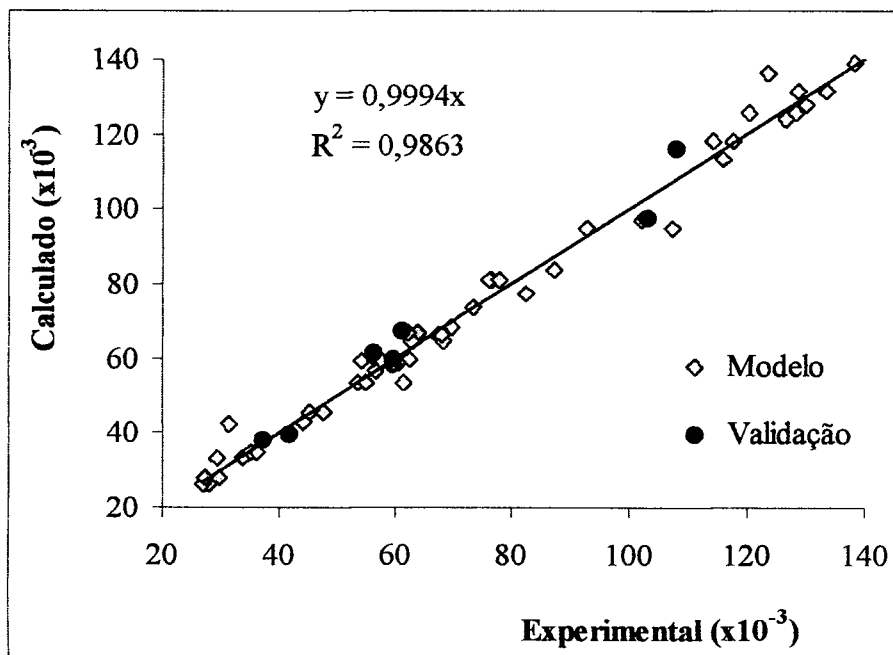


Figura 5.19. Validação do modelo para a resposta produtividade.

## 5.6. Análise do Processo em Função das Condições Experimentais

No item 5.5 foram desenvolvidos modelos relacionando cada resposta do sistema (**P**, **R** e **Pr**) às variáveis de processo. As equações obtidas (5.11, 5.14 e 5.17) permitem, dentro da região experimental do estudo, simular as respostas do sistema a partir de combinações das variáveis de processo que não foram utilizadas nos experimentos. Deste modo, pode-se simular o comportamento do processo em situações diversas e avaliar as tendências das respostas sem a execução de experimentos adicionais.

O objetivo deste item é mostrar a influência de cada uma das quatro variáveis de processo (pressão de adsorção, pressão de dessorção, vazão de alimentação e tempo de adsorção) sobre as respostas **P**, **R** e **Pr**, utilizando-se os modelos empíricos obtidos.

Na execução das simulações foram estabelecidas as condições listadas na Tabela 5.22. Cada valor de uma variável de processo foi combinado com cada valor das outras três variáveis, de modo que foram feitas  $10 \times 10 \times 10 \times 10 = 10.000$  diferentes combinações, resultando em 10.000 simulações.

Tabela 5.22. Condições operacionais utilizadas nas simulações para obtenção das respostas **P**, **R** e **Pr**.

Nº	Pressão de adsorção (bar)	Pressão de dessorção (bar)	Vazão de alimentação (m <sup>3</sup> /h)	Tempo de adsorção (s)
01	1,40	0,05	0,10	8
02	1,50	0,06	0,12	10
03	1,60	0,07	0,14	12
04	1,70	0,08	0,16	14
05	1,80	0,10	0,18	16
06	2,00	0,12	0,22	18
07	2,10	0,14	0,24	21
08	2,20	0,16	0,26	24
09	2,30	0,18	0,28	27
10	2,40	0,20	0,30	30



Com o objetivo de verificar as tendências de comportamento das respostas **P**, **R** e **Pr** nas diferentes condições operacionais, os dados resultantes das simulações foram colocados em gráficos de **P**, **R** e **Pr** em função de cada uma das variáveis operacionais. As Figuras 5.20 a 5.23 apresentam os resultados obtidos. Nessas figuras cada ponto representa a média aritmética de todos os valores de **P**, **R** ou **Pr** calculados para o mesmo valor da variável operacional. Por exemplo, para o valor de 1,40 bar da variável pressão de adsorção, todos os valores correspondentes da pureza, recuperação ou produtividade são somados e divididos por 1000, que é o número de vezes em que a condição 1,40 bar ocorre nas 10.000 combinações. Com esse procedimento pode-se analisar a influência da variável pressão de adsorção separado do efeito das outras variáveis.

A Figura 5.20 mostra que a pureza e a produtividade aumentam com o aumento da pressão de adsorção, enquanto que a recuperação diminui. A pureza aumenta porque, conforme mostrado pelas isotermas de adsorção de  $N_2$  e  $O_2$  (ver item 4.2.2), a quantidade adsorvida aumenta com o aumento da pressão. Conseqüentemente, a produtividade também aumenta porque a quantidade de  $O_2$  que sai no produto aumenta. A recuperação diminui porque a quantidade de ar alimentado ao sistema aumenta numa proporção maior do que o aumento do teor de  $O_2$  no produto.

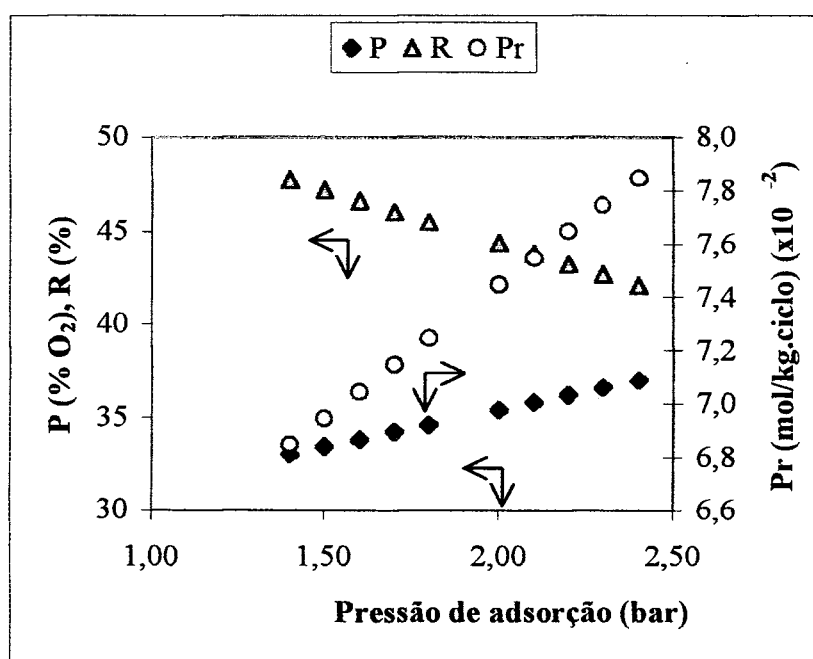


Figura 5.20. Efeito da variação da pressão de adsorção na pureza, recuperação e produtividade.

Pela Figura 5.21 observa-se que tanto a pureza quanto a recuperação diminuem com o aumento da pressão de dessorção, enquanto que a produtividade aumenta. A etapa de evacuação é muito importante para o processo, pois, conforme visto no item 3.4.3, nesta etapa o leito é regenerado e preparado para o próximo ciclo de adsorção. O aumento da pressão de dessorção implica em uma regeneração do leito menos eficiente, prejudicando a adsorção e abaixando a pureza. A recuperação diminui porque a quantidade de  $O_2$  no produto diminui e a produtividade aumenta porque o ciclo se torna mais rápido, já que o tempo da etapa de evacuação diminui.

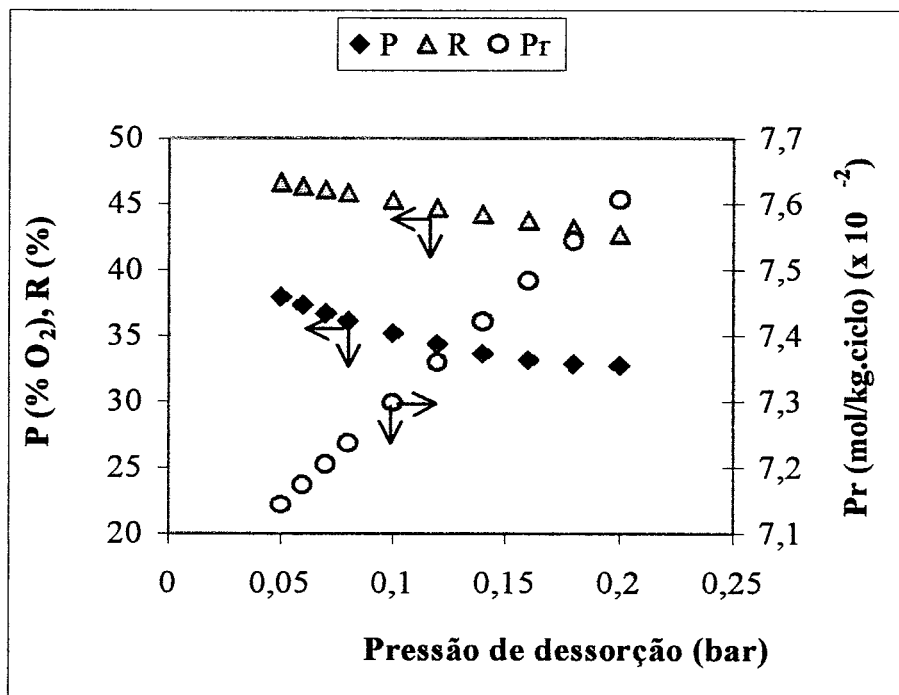


Figura 5.21. Efeito da variação da pressão de dessorção na pureza, recuperação e produtividade.

Na Figura 5.22 pode-se verificar o efeito da vazão de alimentação sobre o processo. Quando a vazão aumenta a pureza diminui e a recuperação e a produtividade aumentam. Este fenômeno está associado ao tempo de contato disponível entre a fase gasosa (móvel) e a fase sólida (estacionária). Um pequeno tempo de contato, motivado por uma vazão maior, origina um equilíbrio pouco eficiente entre as duas fases e assim uma menor separação, o que diminui a pureza. A recuperação e a produtividade aumentam

porque aumenta a quantidade de gás produto em uma proporção muito maior do que o decréscimo na pureza.

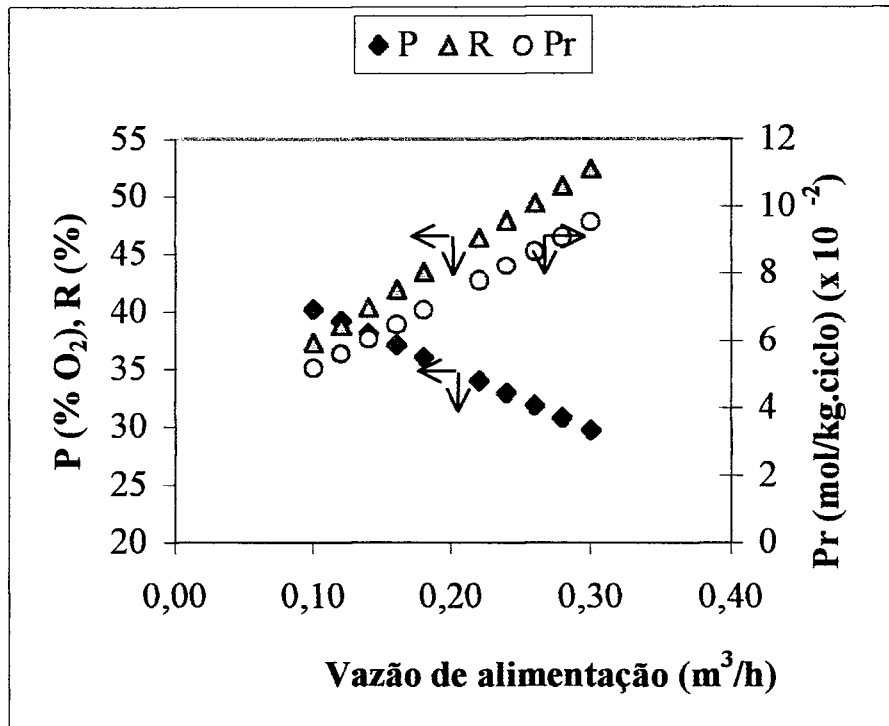


Figura 5.22. Efeito da variação da vazão de alimentação na pureza, recuperação e produtividade.

A Figura 5.23 mostra a influência do tempo de adsorção. A pureza diminui enquanto que a recuperação e a produtividade aumentam. Como visto na Figura 3.11 do item 3.4.3, à medida que o gás de alimentação percorre a coluna, o leito de adsorvente vai retendo as moléculas gasosas até um ponto onde todo o leito fica saturado. A partir daí não é mais possível realizar a separação porque a concentração do gás que sai praticamente se iguala à sua concentração inicial. Quando o processo opera com tempos de adsorção longos ocorre a saturação do leito e a diminuição da pureza. Em contrapartida, a quantidade de gás produto aumenta e, em consequência, aumentam a recuperação e a produtividade.

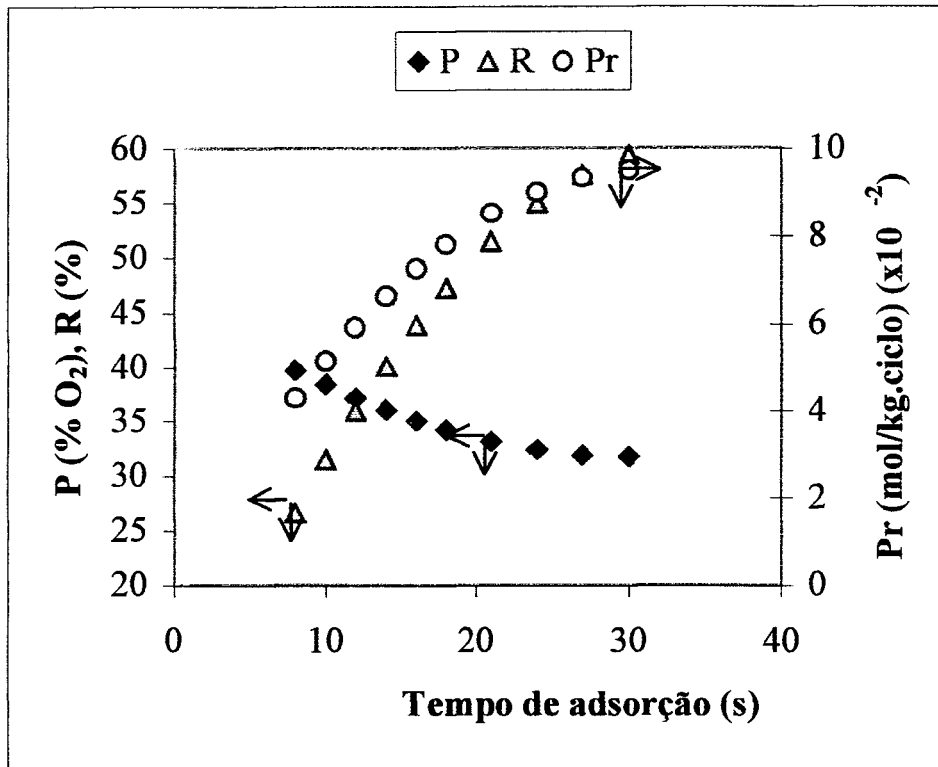


Figura 5.23. Efeito da variação do tempo de adsorção na pureza, recuperação e produtividade.

## 5.7. Avaliação do Desempenho do Processo

Como visto no item 3.4.5, o processo de separação pode ser avaliado em termos de três parâmetros: pureza, recuperação e produtividade, os quais estão inter-relacionados. Uma otimização do processo implica na otimização conjunta destes parâmetros (Yang, 1987).

Tendo sido desenvolvidos modelos para a pureza, recuperação e produtividade em função das variáveis de processo (item 5.5) e verificado o efeito de cada variável sobre o processo (item 5.6), o passo seguinte é a avaliação do seu desempenho em termos dos três parâmetros acima citados. Este item faz a avaliação do processo a partir de simulações com os modelos desenvolvidos e de dados experimentais. Os resultados são comparados com dados da literatura.

Para verificar como variam a recuperação e a produtividade em relação à pureza, foram feitas simulações em diferentes condições de processo, utilizando-se as Equações 5.11, 5.14 e 5.17. A Tabela 5.23 apresenta os resultados das simulações, juntamente com as condições operacionais utilizadas em cada simulação. Os dados da Tabela 5.23 são melhor visualizados nas Figuras 5.24 e 5.25, onde estão representados pelos pontos denominados “Calculado”. Nessas figuras também foram incluídos os dados experimentais mostrados na Tabela 5.13, representados pelos pontos denominados “Experimental”.

Tabela 5.23. Estimativas de **P**, **R** e **Pr**, calculadas por meio dos modelos desenvolvidos, para diversas condições operacionais.

Nº	Pressão de adsorção (bar)	Pressão de dessorção (bar)	Vazão de alimentação (m <sup>3</sup> /h)	Tempo de adsorção (s)	P (%)	R (%)	Pr (mol/kg.ciclo)
01	1,40	0,05	0,10	8	48,3	25,0	0,0266
02	1,45	0,06	0,11	10	45,3	29,7	0,0333
03	1,50	0,07	0,12	11	43,3	32,0	0,0385
04	1,55	0,08	0,13	12	41,4	34,2	0,0438
05	1,60	0,09	0,14	13	39,7	36,4	0,0491
06	1,65	0,10	0,15	14	38,1	38,4	0,0545
07	1,70	0,11	0,16	15	36,7	40,5	0,0598
08	1,75	0,12	0,17	16	35,4	42,4	0,0652

Tabela 5.23. Estimativas de P, R e Pr, calculadas por meio dos modelos desenvolvidos, para diversas condições operacionais (*continuação*).

Nº	Pressão de adsorção (bar)	Pressão de dessorção (bar)	Vazão de alimentação (m <sup>3</sup> /h)	Tempo de adsorção (s)	P (%)	R (%)	Pr (mol/kg.ciclo)
09	1,80	0,13	0,18	18	33,8	45,9	0,0729
10	1,85	0,14	0,19	19	32,8	47,6	0,0784
11	1,90	0,15	0,20	20	32,0	49,3	0,0840
12	1,95	0,15	0,21	21	31,4	51,1	0,0893
13	2,00	0,16	0,22	22	30,7	52,7	0,0950
14	2,05	0,16	0,23	23	30,2	54,4	0,1002
15	2,10	0,17	0,24	24	29,7	55,8	0,1059
16	2,15	0,17	0,25	25	29,3	57,3	0,1112
17	2,20	0,18	0,26	26	28,9	58,6	0,1169
18	2,25	0,18	0,27	27	28,5	60,0	0,1222
19	2,30	0,19	0,28	28	28,2	61,1	0,1280
20	2,35	0,20	0,29	29	28,1	62,2	0,1338
21	2,40	0,20	0,30	30	27,7	63,4	0,1391

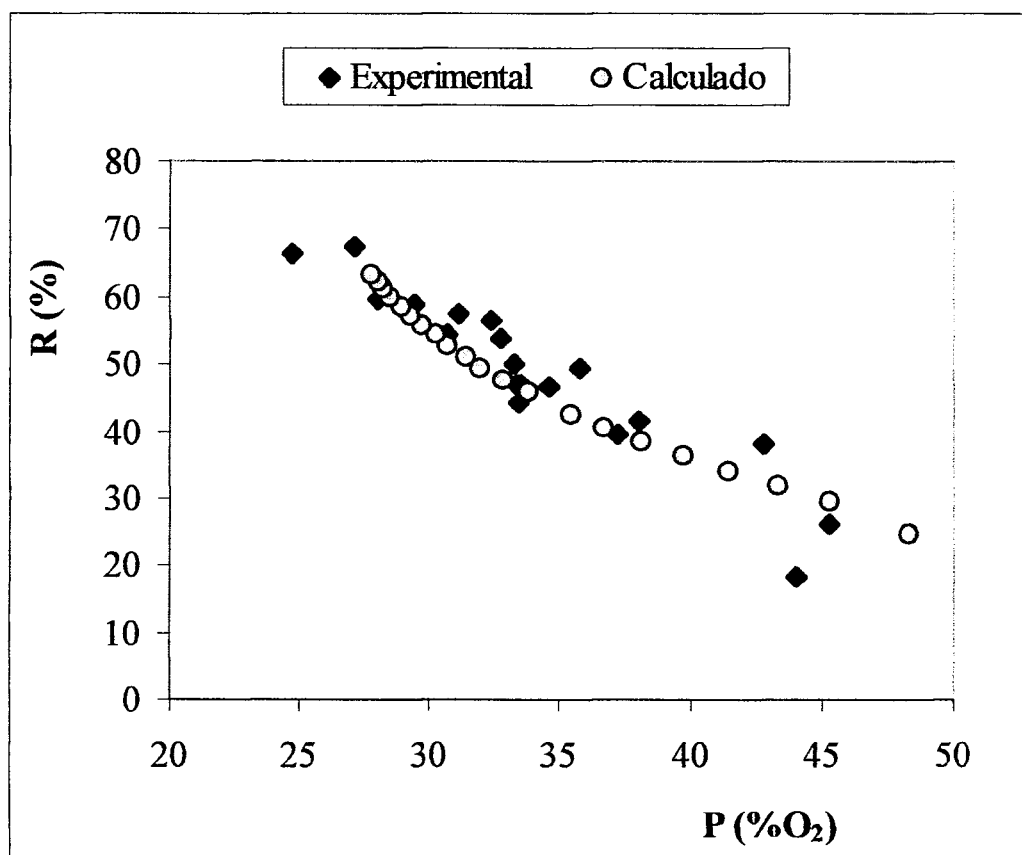


Figura 5.24. Recuperação de O<sub>2</sub> em função da pureza do produto.

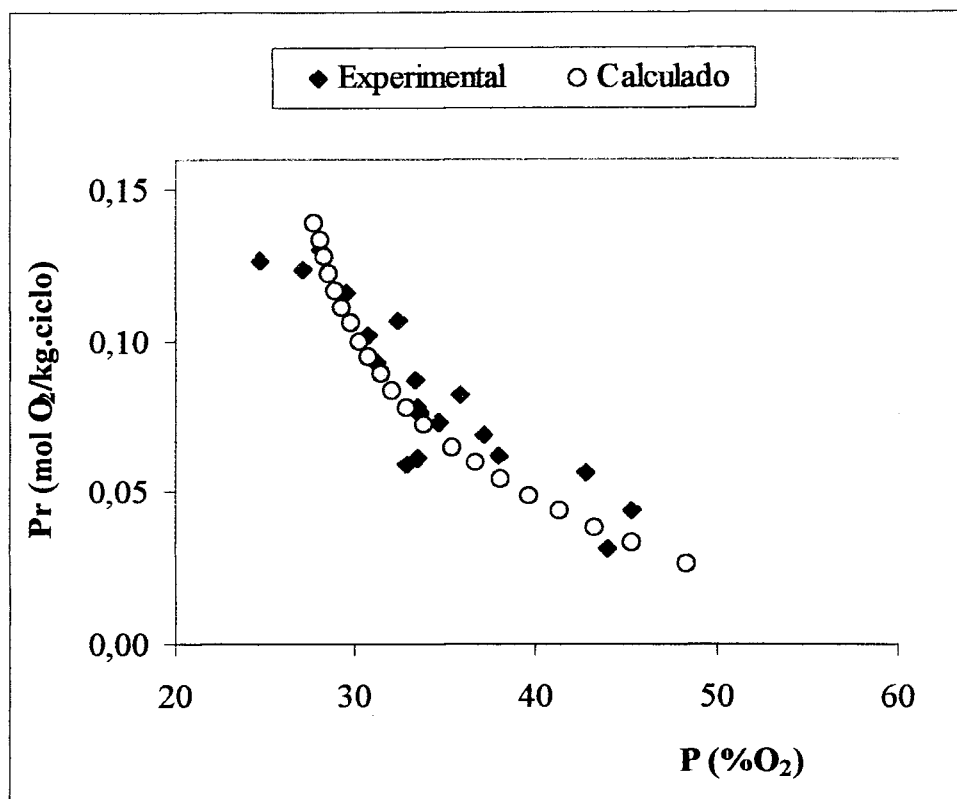


Figura 5.25. Produtividade do adsorvente em função da pureza do produto.

Os gráficos das Figuras 5.24 e 5.25 mostram que tanto a recuperação de O<sub>2</sub> do ar quanto a produtividade do adsorvente diminuem com o aumento da pureza do produto. Como visto no item 5.6, para se aumentar a pureza é necessário utilizar, principalmente, baixas vazões e tempos de adsorção curtos. Nestas condições, a recuperação e a produtividade são mais baixas.

A Tabela 5.23 mostra que a pureza do produto variou entre 28 % e 48 % O<sub>2</sub>, dependendo das condições experimentais. Com esse nível de enriquecimento em oxigênio, esse ar encontra aplicação, por exemplo, em processos de combustão e de oxidação em reatores químicos e bioquímicos, onde as concentrações de O<sub>2</sub> no ar utilizado são da ordem de 23 % a 35 % (Sircar, 1988a).

A recuperação variou entre 25 % e 63 % e a produtividade entre 0,027 mol O<sub>2</sub>/kg.ciclo e 0,14 mol O<sub>2</sub>/kg.ciclo, como mostra a Tabela 5.23. Para os valores mais altos de R e Pr, a pureza situa-se na faixa de 30 %.

Altos valores de recuperação e produtividade na produção de ar enriquecido com baixos teores de oxigênio tornam o processo atrativo em termos econômicos (Sircar, 1998a). Altas recuperações se traduzem em baixo consumo de energia para a separação porque a quantidade de ar a ser comprimido necessário para a alimentação, por quantidade de  $O_2$  contido no produto, é menor (ver Equação 4.1). Por outro lado uma alta produtividade significa que é necessário menor inventário de adsorvente para o processo.

Ruthven (1994) mostrou que uma produtividade típica para obtenção de ar enriquecido a 90 %  $O_2$ , por um processo PSA que opera a pressões de adsorção superatmosféricas e dessorção a pressões próximas da ambiente, é cerca de 0,018 mol produto/kg.ciclo e a recuperação correspondente é de 38 %, utilizando um adsorvente à base de zeólita 5A.

Sircar (1988b) apresentou os dados de um processo com adsorção realizada à pressão de 1 atm e dessorção a vácuo (0,066 atm), para produção de  $O_2$  a 90 % de pureza. A produtividade é de 0,0670 mol  $O_2$ /kg.ciclo e a recuperação de 58,8 %. O adsorvente é a mordenita.

Um processo desenvolvido por Sircar (1988a) produz oxigênio de baixa a média pureza (23 % - 50 %) fazendo a adsorção a 3,72 atm e dessorção à pressão ambiente. A recuperação é da ordem de 55 % e a produtividade de 0,065 mol/kg.ciclo para o nível de pureza de 40 %. O adsorvente utilizado é descrito como um adsorvente seletivo ao  $N_2$ .

O desenvolvimento de um processo PSA para a produção de ar enriquecido em oxigênio também foi feito por Li (1998b), que utilizou um adsorvente do tipo monolito, à base de zeólita 5A. Quando a regeneração do leito foi feita por evacuação, foram obtidas concentrações de oxigênio no produto de até 52 %.

As Figuras 5.24 e 5.25 mostram que, para a instalação desenvolvida, quando a pureza é da ordem de 40 %  $O_2$ , a estimativa da recuperação situa-se próximo a 40 % e a produtividade é aproximadamente 0,05 mol  $O_2$ /kg.ciclo. Entretanto, para uma pureza de cerca de 30 %  $O_2$ , a recuperação seria da ordem de 60 % enquanto que a produtividade alcançaria a marca de 0,10 mol  $O_2$ /kg.ciclo.

Para a obtenção de um produto mais puro, um experimento realizado mostrou ser preciso aumentar o tamanho do leito. Neste experimento, duas colunas de 40 cm,



preenchidas com o mesmo adsorvente, foram unidas por meio de conexões, aumentando-se, assim, o tamanho do leito. Os resultados deste teste indicaram ser possível chegar à pureza de cerca de 70 % de O<sub>2</sub> no produto.

A recuperação pode ser aumentada, por exemplo, pela utilização de adsorventes com maior capacidade de adsorção de nitrogênio e maior seletividade. Kumar (1996) indica que é possível aumentar a recuperação de um processo VSA para produção de O<sub>2</sub>, de 54 % para 71 %, substituindo o adsorvente zeolítico CaA por CaX. Chou (1998) também utiliza o adsorvente CaX em um processo VSA que demanda o uso de um adsorvente com maior capacidade de adsorção de nitrogênio e maior seletividade para o ar. A substituição dos adsorventes citados também melhora a produtividade em cerca de 20 % (Kumar, 1996).

Embora não tenha sido encontrada nenhuma referência bibliográfica descrevendo um sistema de separação por PSA igual ao utilizado nos experimentos, pode-se afirmar que os resultados obtidos com a instalação utilizada estão compatíveis com os dados apresentados na literatura.

## 5.8. Aplicação da Teoria de Cascatas a Processos PSA

Este item apresenta o desenvolvimento de uma analogia que permite aplicar a teoria de cascatas para enriquecimento isotópico ao estudo do processo de separação de gases por adsorção. Outro parâmetro de avaliação de processos PSA é apresentado e é discutida sua aplicação na avaliação de colunas de adsorção.

A Figura 5.26 apresenta uma ilustração de uma coluna de adsorção, onde é mostrada a nomenclatura das concentrações e fluxos das diversas correntes. As quantidades, em mol de gás, que entram na coluna e que saem como produto e como rejeito são indicadas por  $M$ ,  $M'$  e  $M''$ , respectivamente. Os demais símbolos têm o mesmo significado que no estágio de separação para enriquecimento isotópico (item 3.6), isto é,  $L$  representa vazão molar e  $N$ , fração molar do componente de interesse, que, neste caso, é o oxigênio. Nessa figura a linha pontilhada na corrente de rejeito ilustra que o mesmo não é retirado simultaneamente com a retirada do produto.

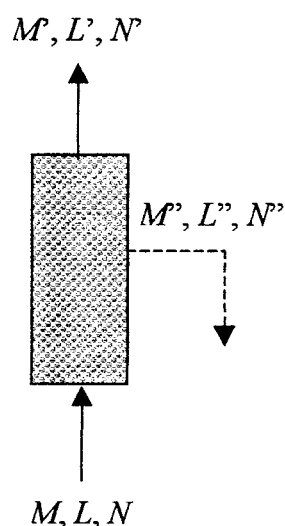


Figura 5.26. Ilustração de uma coluna de adsorção mostrando os fluxos de entrada e saída.

No desenvolvimento que se segue são feitas duas hipóteses:

- A coluna se comporta como um único estágio de separação. Sem levar em conta as variações de concentração que ocorrem ao longo da coluna, pode-se considerá-la como um único estágio de separação alimentado com  $M$  moles de

uma mistura gasosa de composição  $N$ , que gera  $M'$  moles de um produto com composição  $N'$ . O rejeito da coluna é o gás desorvido nas etapas de despressurização e evacuação, que sai com  $M''$  moles e composição  $N''$ .

- Todo o rejeito é retirado. Deste modo todo o gás que entra na coluna sai ou como produto ou como rejeito, de tal forma que, por balanço de massa, pode-se escrever:

$$M = M' + M'' \quad \text{ou} \quad L = L' + L'' \quad (5.18)$$

As vazões molares  $L$ ,  $L'$  e  $L''$  foram estimadas dividindo-se as respectivas massas pelo tempo total do ciclo, isto é, pela soma dos tempos das etapas de pressurização, adsorção, despressurização e evacuação. Por meio deste artifício pode-se considerar a coluna operando continuamente em uma única etapa com entrada e saída simultânea de produto e rejeito:

$$L = \frac{M}{t_{\text{ciclo}}} \quad L' = \frac{M'}{t_{\text{ciclo}}} \quad L'' = \frac{M''}{t_{\text{ciclo}}}, \quad (5.19)$$

onde  $t_{\text{ciclo}}$  é o tempo total do ciclo. Se as hipóteses acima forem válidas, as equações do estágio apresentadas nos itens 3.6.1 e 3.6.2 podem ser aplicadas à coluna de adsorção e o conceito de capacidade separativa poderia ser utilizado para otimizar e avaliar a coluna de adsorção. Para isto é necessário relacionar a capacidade separativa com os três parâmetros de avaliação do processo PSA (pureza, recuperação e produtividade), os quais dependem das condições de operação do processo, o que é mostrado a seguir.

A equação da capacidade separativa de um estágio é:

$$\delta U = \frac{E}{[N(1-N)]^2} = \frac{N' - N}{N(1-N)} \cdot \frac{N - N''}{N(1-N)} \cdot L'' \quad (5.20)$$

Substituindo  $L''$  por  $(L - L')$  na equação acima e multiplicando e dividindo por  $LN$ :

$$\delta U = \frac{N' - N}{N(1-N)} \times \frac{N - N''}{N(1-N)} \times (L - L') \times \frac{LN}{LN} \quad (5.21)$$

Multiplicando e rearranjando os termos e substituindo  $N$  por  $0,20$ , para o caso da separação do ar:

$$\delta U = 1,5625 \times (5LN' - 5L'N' - L + L') \times (1 - 5N''). \quad (5.22)$$

Os parâmetros  $P$ ,  $R$  e  $Pr$  podem ser relacionados com a teoria de cascata utilizando-se a simbologia apresentada na Tabela 5.24 e a nomenclatura mostrada na Figura 5.26.

Tabela 5.24. Simbologia utilizada para os parâmetros  $P$ ,  $R$  e  $Pr$ .

Parâmetro	Unidade	Significado	Simbologia
$P$	%	Concentração $O_2$ no produto	$N'$
$R$	%	$\frac{\text{Massa de } O_2 \text{ no produto}}{\text{Massa de } O_2 \text{ na aliment.}}$	$\frac{MN'}{MN} = \frac{L'N'}{LN}$
$Pr$	mol $O_2$ /kg <sub>ads.</sub> ciclo	$\frac{\text{Massa de } O_2 \text{ no produto}}{\text{Massa de adsorvente} \times \text{tempo}}$	$\frac{L'N' \times t_{\text{ciclo}}}{\text{massa}_{\text{ads.}} \times \text{ciclo}}$

Substituindo os símbolos de  $P$ ,  $R$  e  $Pr$  na Equação 5.22, obtém-se a seguinte equação para o leito adsorvedor, no caso da separação do ar:

$$\delta U = 1,5625L \times \left( 0,05P - 0,01R + \frac{0,328Pr}{LP} - 1 \right) \times (1 - 5N''). \quad (5.23)$$

A Equação 5.23 expressa o esforço despendido para separar uma mistura de vazão  $L$  gerando um produto de concentração  $P$  e um rejeito de concentração  $N''$ . Nesta equação  $\delta U$  tem unidades de vazão (mol/h), mas não se deve confundi-lo com a vazão real do processo, pois ele mede a capacidade separativa quando as quantidades de alimentação e produto são expressas em mol/h. No enriquecimento isotópico a capacidade das usinas é medida através das Unidades de Trabalho Separativo (UTS), que medem a quantidade de trabalho separativo necessário para produzir  $P$  kg de produto de composição  $N_P$ , quando a

instalação é alimentada com  $F$  kg de uma mistura de composição  $N_F$  e rejeita  $W$  kg de uma mistura de composição  $N_W$ . Nesse caso, as massas de alimentação, produto e rejeito são obtidas multiplicando a vazão pelo tempo de operação.

Para fazer a verificação da Equação 5.23, os resultados de  $\delta U$  foram comparados com os valores calculados por meio da Equação 5.20, utilizando-se os dados experimentais das Tabelas 5.6 e 5.13. A Figura 5.27 apresenta os resultados obtidos. Pode-se observar que a concordância entre os cálculos é excelente e o erro médio é de 0,8 %, o que demonstra a correção da Equação 5.23.

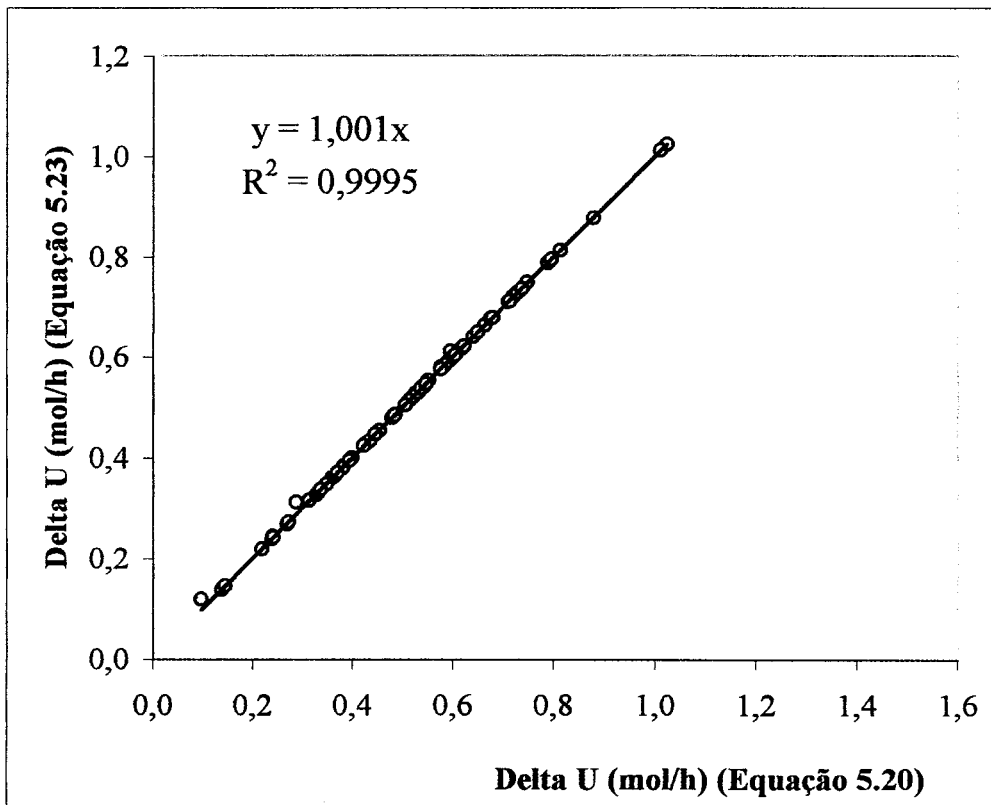


Figura 5.27. Comparação de  $\delta U$  calculado pelas Equações 5.20 e 5.23.

A Equação 5.23 contém cinco parâmetros:  $P$ ,  $R$ ,  $Pr$ ,  $L$  e  $N^?$ . Dispondo-se de dados experimentais os cálculos de  $\delta U$  por meio dessa equação não apresentam dificuldades, embora eles fiquem restritos a condições de processo específicas.

Entretanto, a estimativa de  $\delta U$  para condições de processo não testadas experimentalmente enfrenta dificuldades, que são descritas a seguir.

Os parâmetros **P**, **R** e **Pr** podem ser estimados por meio dos modelos desenvolvidos (Equações 5.11, 5.14 e 5.17). A fração molar de oxigênio no rejeito ( $N''$ ) pode ser estimada através do seguinte modelo, desenvolvido a partir dos resultados do planejamento fatorial, como feito para a pureza, recuperação e produtividade no item 5.5:

$$N'' = 0,145 + 0,00665x_2 - 0,00396x_3 - 0,0186x_4 - 0,00694x_1^2 + 0,00967x_3^2 + 0,00388x_4^2 - 0,000789x_1x_2 - 0,00209x_1x_3 + 0,00270x_2x_4 \quad (5.24)$$

Os valores de  $N''$  utilizados no planejamento fatorial para o desenvolvimento do modelo acima foi obtido através de um balanço de massa para o oxigênio. Os erros médios do modelo são da ordem de 1 %.

A estimativa da vazão molar de gás alimentada ao sistema ( $L$ ) não é simples. A quantidade de ar que entra no sistema é a soma do ar que penetra nos espaços vazios do leito e do ar que entra no leito devido à adsorção, nas etapas de pressurização e adsorção.

A quantidade de ar que entra nos espaços vazios na etapa de pressurização,  $Q_{vazios}^p$ , pode ser estimada pela equação dos gases ideais, a partir dos dados de volume de vazios no leito,  $V_{vazios}$ , pressão e temperatura:

$$Q_{vazios}^p = \frac{PV_{vazios}}{RT} \quad (5.25)$$

O volume de vazios é obtido através do volume do leito, calculado pelas dimensões da coluna, e da porosidade do leito. Na etapa de adsorção a quantidade de gás que entra no leito,  $Q_{leito}^a$ , pode ser calculada pela vazão de alimentação e o tempo de adsorção:

$$Q_{leito}^a = \text{vazão} \times \text{tempo de adsorção} \quad (5.26)$$

A quantidade de ar adsorvido ( $O_2 + N_2$ ) nas duas etapas depende de dados de equilíbrio de misturas, nas condições do processo. Uma maneira de avaliar esses dados é através da aplicação de teorias de equilíbrio que prevêem as quantidades adsorvidas na

mistura com base em dados de equilíbrio dos gases puros, como a teoria da solução adsorvida ideal.

Aplicando-se essa teoria e a equação de equilíbrio de Langmuir como a isoterma monocomponente, foram obtidos dados de equilíbrio para a mistura  $O_2 / N_2$  a partir de dados de equilíbrio dos gases puros  $O_2$  e  $N_2$ . Os parâmetros  $b$  e  $q_s$  da equação de Langmuir, para  $O_2$  e  $N_2$ , à temperatura de  $25^\circ C$ , foram estimados em:

$$\begin{array}{ll} O_2: b = 0,0323 \text{ bar}^{-1} & N_2: b = 0,0134 \text{ bar}^{-1} \\ q_s = 4,4748 \text{ mol/kg} & q_s = 2,8513 \text{ mol/kg} \end{array}$$

Foram realizadas estimativas de  $L$ , da maneira exposta acima, e os valores obtidos foram comparados com os valores experimentais de  $L$ . Os resultados mostraram que as estimativas de  $L$ , em todas as condições de processo testadas experimentalmente, indicaram valores superiores aos valores experimentais, com erros médios da ordem de 11 %.

A Figura 5.28 apresenta um gráfico dos resíduos gerados comparando-se as estimativas de  $L$  com dados experimentais. Observa-se que existe uma tendência de crescimento no valor absoluto dos resíduos quando se aumenta a vazão molar  $L$ .

A determinação de  $\delta U$  utilizando-se a Equação 5.23, com os parâmetros  $P$ ,  $R$ ,  $Pr$ ,  $L$  e  $N^p$  estimados pelos modelos acima descritos, gera diferenças em relação aos valores experimentais, que variam muito, situando-se a maior parte dos valores entre 0 e 25 %, para os experimentos realizados. Alguns pontos apresentaram diferenças muito grandes, conforme pode ser visto na Figura 5.29. Acredita-se que a maior contribuição para essas diferenças esteja na estimativa de  $L$ .

Uma maneira de evitar a realização de previsões para  $L$  é determinar faixas de vazão molar, com base em dados experimentais, e estimar os intervalos de  $\delta U$  correspondentes. Outra maneira de se estimar a capacidade separativa é dispor-se de um modelo de  $\delta U$  em função de variáveis operacionais como feito para  $P$ ,  $R$  e  $Pr$  no item 5.5. Para isso é necessário a realização de um planejamento fatorial de experimentos envolvendo as variáveis críticas para a determinação de  $\delta U$ , como foi feito nos itens 5.3 e 5.4, para as respostas  $P$ ,  $R$  e  $Pr$ .

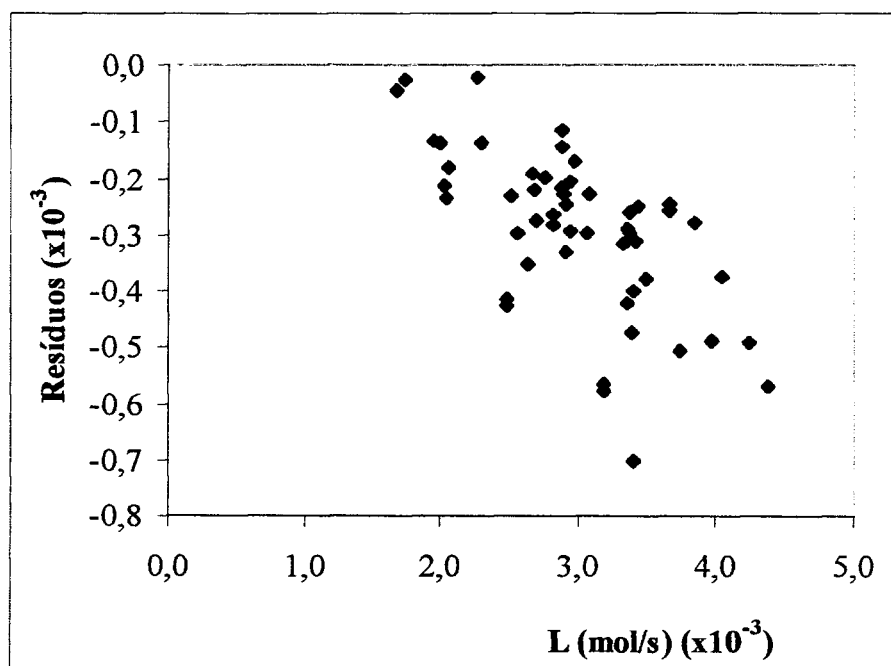


Figura 5.28. Resíduos deixados na comparação dos valores estimados de  $L$  com dados experimentais.

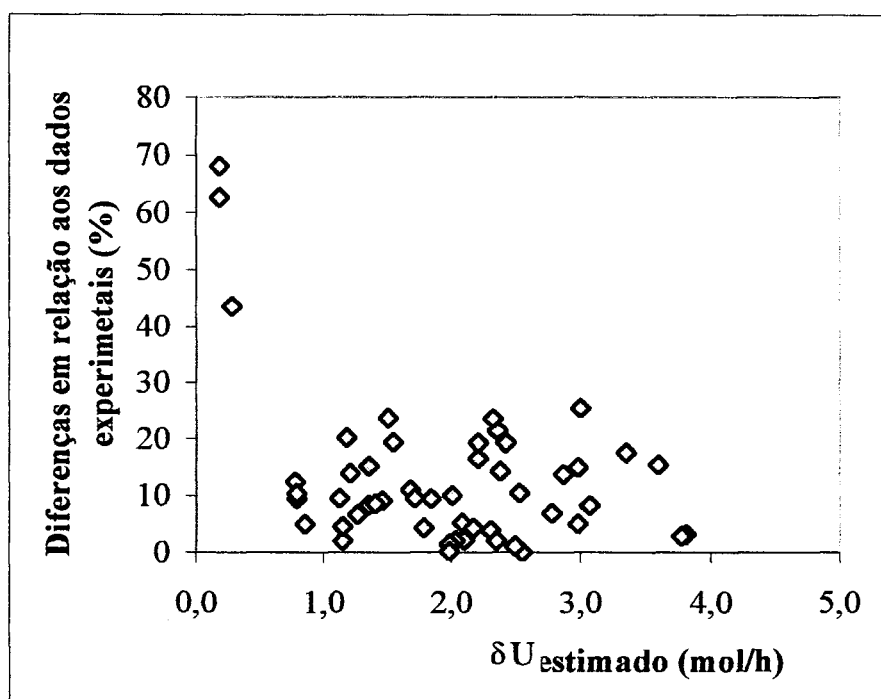


Figura 5.29. Diferenças percentuais na estimativa de  $\delta U$  em relação aos valores de  $\delta U$  calculados por meio de dados experimentais.



Apresenta-se, a seguir, um exemplo de modelagem para  $\delta U$ , considerando-se como variáveis críticas apenas os fatores: pressão de adsorção, pressão de dessorção, vazão de alimentação e tempo de adsorção.

Inicialmente são calculados os valores de  $\delta U$ , por meio da Equação 5.23, para as condições experimentais do planejamento fatorial  $2^4$ . A partir desses resultados utilizou-se o programa FATORIAL<sup>®</sup> para realizar os cálculos dos efeitos, conforme descrito no item 5.4. Para o ajuste dos dados a um modelo empírico, seguiu-se os mesmos passos já descritos no item 5.5, pelo que, os mesmos não serão expostos aqui, mas apenas os resultados obtidos.

Os dados experimentais adicionais para pontos intermediários da região pesquisada no planejamento fatorial foram apresentados na Tabela 5.13 para as respostas pureza, recuperação e produtividade. Esses dados foram utilizados para calcular os valores de  $\delta U$  correspondentes.

Os valores de  $\delta U$  obtidos foram ajustados a um modelo contendo termos quadráticos e um termo cúbico. A equação seguinte expressa o modelo para  $\delta U$ , em função das variáveis operacionais, na forma codificada:

$$\delta U = 2,01272 + 0,56176x_1 - 0,37311x_2 - 0,37500x_3 - 0,64962x_4 + 0,21608x_1^2 - 0,42846x_3^2 + 0,60961x_4^3 - 0,05120x_1x_2 + 0,03752x_1x_3 + 0,08816x_1x_4 + 0,10967x_2x_3 - 0,03571x_2x_4 - 0,22359x_3x_4 - 0,03370x_1x_2x_3 - 0,13889x_1x_3x_4 + 0,03920x_2x_3x_4 \quad (5.27)$$

A Figura 5.30 mostra o gráfico comparativo entre as respostas calculadas pela Equação 5.27 e os valores experimentais, incluindo-se os testes de validação do modelo. Verifica-se que é boa a concordância entre o modelo e os valores experimentais, pois os pontos se ajustam a uma reta com coeficiente de correlação de 0,9801. O erro médio do modelo é da ordem de 5 %. Estes resultados mostram que o modelo representado pela Equação 5.27 pode ser utilizado nas previsões de  $\delta U$ .

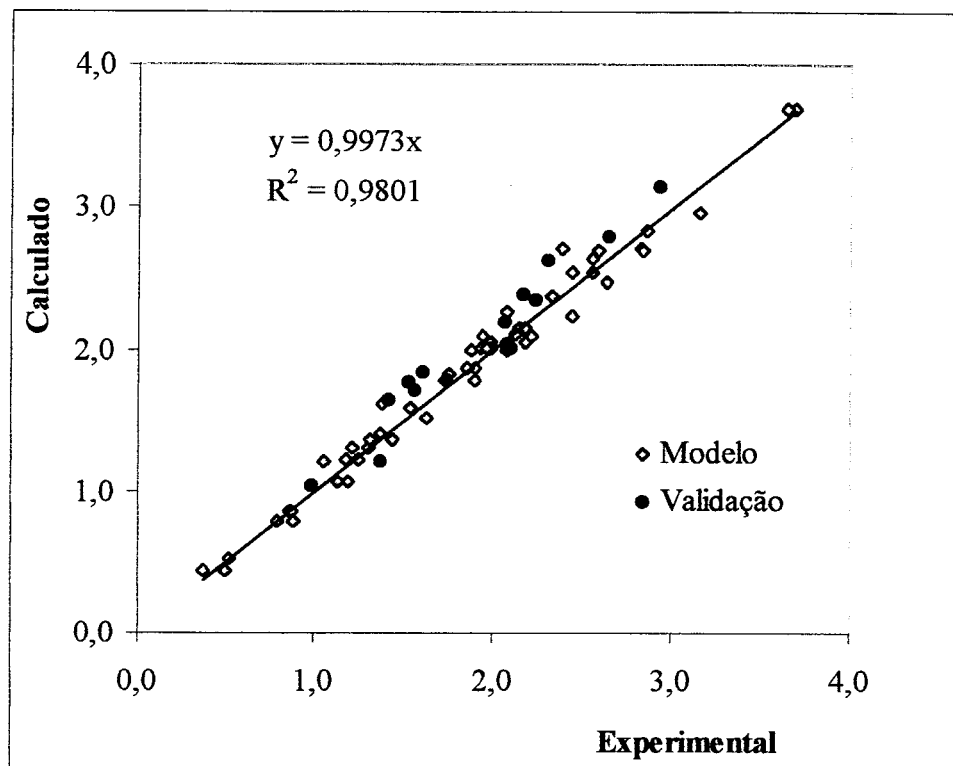
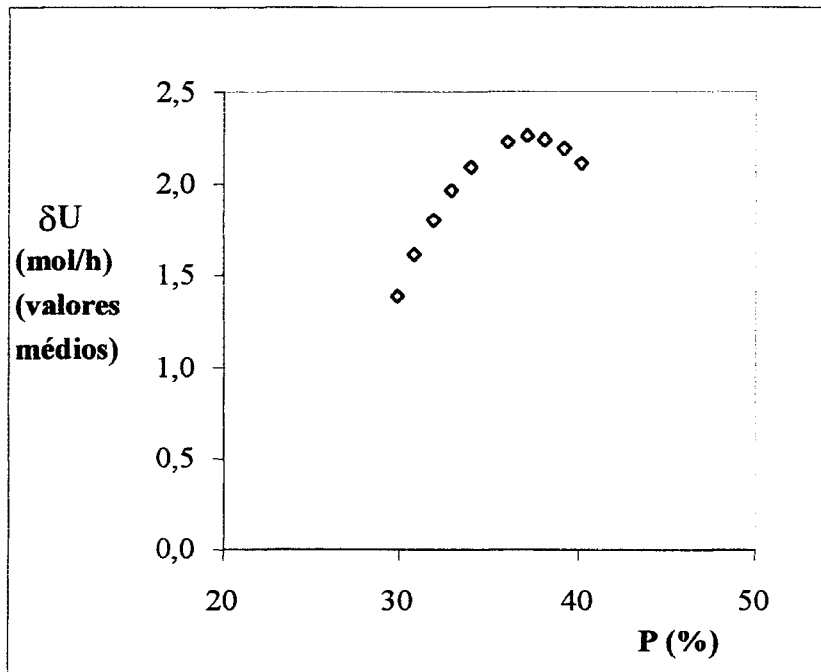
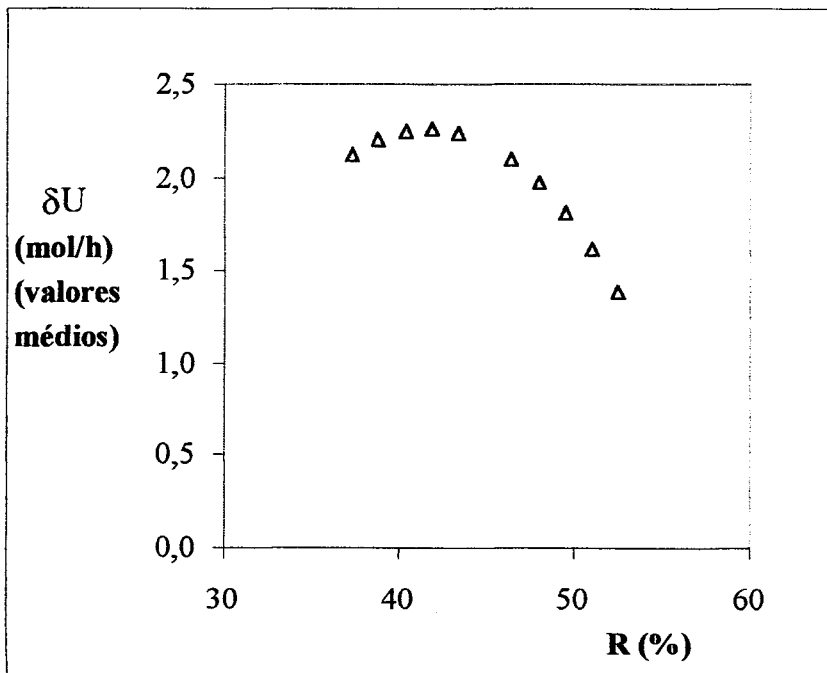


Figura 5.30. Validação do modelo de  $\delta U$ , representado pela Equação 5.27.

A partir da Equação 5.27 foram feitas estimativas de  $\delta U$  utilizando-se as condições operacionais mostradas na Tabela 5.22 e o procedimento descrito no item 5.6, onde foram feitas 10.000 diferentes combinações das condições experimentais. Os resultados das simulações de  $\delta U$  foram colocados na forma de gráfico (Figuras 5.31 a 5.33), com o objetivo de se verificar as tendências de variação  $\delta U$  com os parâmetros pureza, recuperação e produtividade. Os valores de **P**, **R** e **Pr** foram calculados através das Equações 5.11, 5.14 e 5.17 e correspondem à média aritmética de todas as possíveis combinações das condições operacionais, dentro da região de estudo, conforme detalhado no item 5.6.

As Figuras 5.31 a 5.33 mostram que  $\delta U$  passa por um máximo quando os três parâmetros variam em função da variação da vazão de alimentação. Como visto no item 5.7, quando a pureza aumenta, a recuperação e a produtividade diminuem. A Figura 5.31 mostra que  $\delta U$  aumenta com o aumento da pureza até um certo ponto e diminui quando a diminuição da recuperação e da produtividade se tornam mais relevantes do que o aumento da pureza.

Figura 5.31. Variação de  $\delta U$  com a pureza do produto.Figura 5.32. Variação de  $\delta U$  com a recuperação de oxigênio.

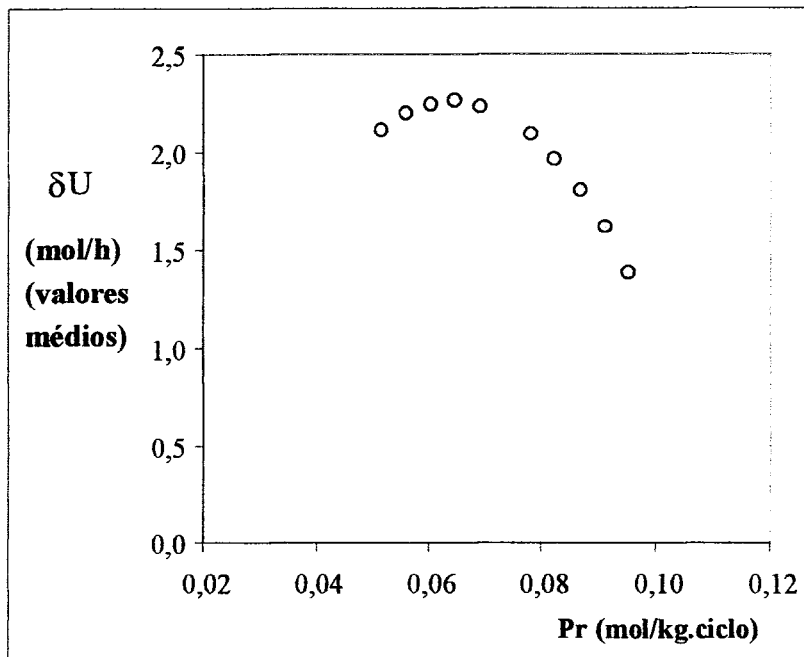


Figura 5.33. Variação de  $\delta U$  com a produtividade do adsorvente.

O ponto de  $\delta U$  máximo indica a melhor condição de operação para se maximizar as três respostas simultaneamente. Para a determinação desse ponto de  $\delta U$  máximo foi desenvolvida uma rotina em linguagem Delphi 3<sup>®</sup> utilizando-se a Equação 5.27. A variação das condições operacionais foi feita em passos correspondentes à capacidade de resolução dos instrumentos de medição de pressão, vazão e tempo. Assim, a variação na pressão de adsorção, pressão de dessorção, vazão de alimentação e tempo de adsorção foi, respectivamente:

- D1: 0,01 bar;
- D2: 0,01 bar;
- D3: 0,01 m<sup>3</sup>/h;
- D4: 1 s.

Os resultados da simulação de  $\delta U$  máximo, estão apresentados na Tabela 5.25, onde também estão incluídos os cálculos de **P**, **R** e **Pr** feitos através das Equações 5.11, 5.14 e 5.17, respectivamente, para as condições operacionais correspondentes ao ponto de  $\delta U$  máximo.

5. Resultados de simulação de  $\delta U$  máximo, obtidos a partir da Equação 5.27.

<b>Condições operacionais para <math>\delta U</math> máximo</b>	<b>Resultados de simulação</b>
Pressão de adsorção = 2,40 bar	$\delta U$ máximo = 3,68 mol/h
Pressão de dessorção = 0,05 bar	<b>P</b> = 43,1 % $O_2$
Taxa de alimentação = 0,10 $m^3/h$	<b>R</b> = 49,2 %
Tempo de adsorção = 30 s	<b>Pr</b> = 0,0648 mol $O_2/kg.ciclo$

Tabela 5.25 mostra que o ponto de  $\delta U$  máximo corresponde a um valor de  $\delta U$ , quando comparado com a faixa de pureza obtida na instalação (25 % a 50 %). A recuperação ficou acima da média da faixa de recuperações obtidas no processo (24 a 26 %). A produtividade correspondente ao ponto de  $\delta U$  máximo ficou abaixo da média dos resultados obtidos na instalação (0,028 a 0,14 mol  $O_2/kg.ciclo$ ).

A seguir, apresentam-se os resultados de  $\delta U$  calculados com dados experimentais, comparados com os resultados obtidos pelo modelo da Equação 5.27.

A Tabela 5.26 apresenta os cálculos de  $\delta U$  feitos por meio da Equação 5.23 e dos dados experimentais de **P**, **R** e **Pr**, utilizando-se os dados das Tabelas 5.6 e 5.13. Na tabela estão indicadas as condições utilizadas em cada teste e os resultados de  $\delta U$  e a recuperação da corrente de rejeito. Os dados foram colocados em ordem decrescente de  $\delta U$ . A primeira coluna não indica a ordem real dos testes, mas apenas serve de referência para a análise dos dados mostrados.

Tabela 5.26. Cálculos de  $\delta U$  a partir dos resultados experimentais de **P**, **R** e **Pr**.

<b>Teste</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>N<sup>o</sup></b>	<b><math>\delta U</math></b>	<b>P</b>	<b>R</b>	<b>Pr</b>
01	2,40	0,05	0,10	30	0,169	<b>3,67</b>	42,8	48,8	0,0656
02	2,30	0,06	0,11	20	0,151	<b>3,16</b>	42,8	38,2	0,0565
03	2,30	0,07	0,12	10	0,167	<b>2,87</b>	45,3	26,1	0,0440
04	2,40	0,05	0,30	8	0,181	<b>2,72</b>	40,1	32,1	0,0588
05	2,10	0,09	0,18	20	0,140	<b>2,64</b>	35,8	49,4	0,0823
06	2,40	0,05	0,10	8	0,162	<b>2,62</b>	50,1	19,7	0,0316

A Tabela 5.27 destaca os resultados obtidos na determinação de  $\delta U$  máximo, a partir de dados experimentais.

Tabela 5.27. Resultados de  $\delta U$  máximo, obtidos a partir de resultados experimentais.

Condições operacionais para $\delta U$ máximo	Resultados experimentais
Pressão de adsorção = 2,40 bar	$\delta U$ máximo = 3,67 mol/h
Pressão de dessorção = 0,05 bar	<b>P</b> = 42,8 % O <sub>2</sub>
Vazão de alimentação = 0,10 m <sup>3</sup> /h	<b>R</b> = 48,8 %
Tempo de adsorção = 30 s	<b>Pr</b> = 0,0656 mol O <sub>2</sub> /kg.ciclo

Comparando-se as Tabelas 5.25 e 5.27, verifica-se uma excelente concordância entre os resultados de  $\delta U$  máximo, **P**, **R** e **Pr**, obtidos pelo modelo da Equação 5.27 e os dados experimentais. As condições operacionais para obtenção do valor máximo de  $\delta U$  foram as mesmas no modelo e nos dados experimentais.

Analisando-se os dados da Tabela 5.26, é possível identificar algumas tendências em relação ao processo de separação de gases por adsorção. Para facilitar a análise, alguns dados dessa tabela foram retirados e colocados na Tabela 5.28. Observa-se, por exemplo, que, para a mesma pureza do produto, a condição experimental que resulta em maiores recuperações e produtividades é aquela de maior capacidade separativa. Isto pode ser verificado através dos testes 01 e 02, 04 e 27, 05 e 16 e 13 e 31.

Quando se deseja determinado valor de recuperação, o parâmetro  $\delta U$  pode ajudar a definir a melhor condição de operação. Por exemplo, observa-se pela Tabela 5.28, que os valores de **P**, **R** e **Pr** não são muito distintos entre si nos testes 10, 21, 22, 25 e 26. A Tabela 5.28 mostra que, para o nível de recuperação próximo a 60 %, a melhor condição de operação é aquela utilizada no teste 10, que tem maior  $\delta U$ , pois é a que melhor otimiza as três respostas.

Tabela 5.28. Cálculos de  $\delta U$  a partir dos resultados experimentais de **P**, **R** e **Pr** (dados extraídos da Tabela 5.26).

Teste	A	B	C	D	N <sup>o</sup>	$\delta U$	P	R	Pr
01	2,40	0,05	0,10	30	0,169	<b>3,67</b>	42,8	48,8	0,0656
02	2,30	0,06	0,11	20	0,151	<b>3,16</b>	42,8	38,2	0,0565
04	2,40	0,05	0,30	8	0,181	<b>2,72</b>	40,1	32,1	0,0588
27	1,40	0,20	0,10	8	0,071	<b>1,26</b>	39,5	20,5	0,0283
05	2,10	0,09	0,18	20	0,140	<b>2,64</b>	35,8	49,4	0,0823
16	2,40	0,20	0,30	8	0,135	<b>1,98</b>	35,4	27,3	0,0629
13	2,40	0,05	0,30	30	0,123	<b>2,09</b>	30,3	67,6	0,1309
31	1,40	0,20	0,30	8	0,072	<b>0,87</b>	30,3	34,0	0,0541
10	2,40	0,05	0,30	19	0,134	<b>2,34</b>	32,4	56,4	0,1071
21	1,90	0,12	0,20	25	0,134	<b>1,73</b>	31,2	57,5	0,0929
22	2,20	0,17	0,26	25	0,137	<b>1,64</b>	29,5	58,8	0,1159
25	2,40	0,20	0,30	30	0,061	<b>1,38</b>	27,8	64,0	0,1396
26	2,30	0,18	0,28	28	0,141	<b>1,37</b>	28,0	59,7	0,1299

A capacidade separativa apresenta-se, portanto, como um parâmetro útil para a otimização do processo e para a avaliação do leito adsorvedor. A instalação está otimizada para a obtenção de ar enriquecido a 43 % O<sub>2</sub>, com a produção média aproximada de 40 ℓ(CNTP)/h de ar enriquecido (equivalente à produtividade de 0,06 mol O<sub>2</sub>/kg.ciclo) e recuperação de 49 %. Nestas condições, a capacidade separativa é de 3,7 mol/h. Se se desejar dobrar a produção, a capacidade de separação da instalação será de 2,1 mol/h, a pureza cairá para 30 % O<sub>2</sub> e a recuperação aumentará para 68 %, conforme se verifica na comparação entre os testes 13 e 01 da Tabela 5.28.

Para se alcançar níveis de pureza superiores a 50 % O<sub>2</sub>, é necessário aumentar a capacidade separativa da instalação. Para obter-se, por exemplo, o nível de 90 % de pureza, com um rejeito contendo 13,2 % O<sub>2</sub> (teste 01) e mantendo-se a mesma produção, a capacidade separativa seria de 6,4 mol/h. Para alcançar esse valor, a vazão de alimentação deveria ser cerca de 2 vezes maior, o que implica em aumentar o leito adsorvedor nesta mesma proporção, conforme já havia sido sugerido no item 5.7.





## CAPÍTULO 6

### CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

Este trabalho descreve o desenvolvimento da primeira instalação laboratorial de PSA projetada e construída no Brasil, a qual permite a realizar a separação do oxigênio do ar utilizando um adsorvente à base de zeólita 5A e um processo com uma coluna. Descreve-se, também, a elaboração de um modelo considerando os principais parâmetros de avaliação do processo, a saber, a pureza e a recuperação do produto e a produtividade do adsorvente.

#### **6.1. Trabalho Experimental**

O projeto e a construção da instalação laboratorial de PSA exigiram um grande esforço de pesquisa bibliográfica e estudo teórico. Para a obtenção dessa instalação foram realizadas as seguintes etapas: seleção do adsorvente adequado à separação desejada, dimensionamento e seleção de cada constituinte da instalação, detalhamento do número de leitos, das etapas necessárias para o processo e do tipo de arranjo da planta para manter a eficiência e a flexibilidade da mesma, definição do grau de instrumentação e da melhor estratégia de automação e controle da instalação e escolha dos materiais de construção. Isso exigiu a formação de uma equipe multidisciplinar com especialistas em diversas áreas como processos, materiais, automação e controle, que muito contribuiu para a consolidação da pesquisa.

Conforme exposto no Anexo 2, diversas alterações no projeto original foram feitas, à medida em que novas informações eram obtidas, o que, apesar de provocar uma certa demora na finalização da instalação, permitiu a aquisição de um grande conhecimento sobre a mesma e seus princípios de funcionamento.

A instalação opera de forma totalmente automatizada utilizando tecnologias avançadas e equipamentos de automação e controle programado. Ela possui grande

flexibilidade e eficiência, encontrando-se operacional para realizar pesquisas básicas e aplicadas em separação de gases por adsorção. Sua obtenção representa um importante avanço no sentido de se dominar a tecnologia de separação e purificação de gases por adsorção.

A instalação PSA construída está realizando, com sucesso, a separação do ar com a produção de uma corrente gasosa contendo até 50 % de oxigênio, podendo ser utilizado em processos de combustão e oxidação química em indústrias siderúrgicas, de cimento, químicas, petroquímicas, etc.

As variáveis mais importantes para o processo, investigadas e selecionadas conforme a técnica descrita por Sutton (1997), são: pressão de adsorção, pressão de dessorção, vazão de alimentação e tempo de adsorção. A utilização dessa técnica permitiu uma rápida e eficiente identificação das variáveis críticas, diminuindo o número de ensaios.

O desempenho de um processo de separação normalmente é medido através dos parâmetros pureza e recuperação do produto e produtividade do adsorvente. A utilização da técnica de planejamento fatorial foi muito útil e eficaz na avaliação do efeito das variáveis mais importantes sobre o processo, tendo em vista cada um dos parâmetros citados.

Para a pureza do produto o efeito da pressão de adsorção é positivo, enquanto que os efeitos das outras variáveis são negativos. Isto significa que, ao aumentar-se a pressão de dessorção, a vazão e o tempo de adsorção ocorre uma diminuição na concentração de O<sub>2</sub> no produto. A vazão de alimentação é a variável que mais afeta o processo, seguida do tempo de adsorção, da pressão de dessorção e pressão de adsorção, nessa ordem. Para se aumentar a pureza é necessário utilizar, principalmente, baixas vazões e tempos de adsorção curtos.

Para a recuperação do produto os efeitos da vazão e do tempo são positivos enquanto que os efeitos das pressões são negativos. O tempo de adsorção é a variável que mais afeta o processo, seguido da vazão de alimentação, cujo efeito é cerca de metade do efeito do tempo. As variáveis pressão de adsorção e vazão têm menor influência sobre o processo.

Para a produtividade do adsorvente todas as variáveis afetam positivamente o processo. Isso significa que a produtividade aumenta ao passarem as variáveis do nível

mais baixo para o nível mais alto. O tempo de adsorção também é a variável mais importante seguida da vazão, que tem efeito um pouco menos pronunciado.

Dentro da região experimental investigada, a pureza do produto variou entre 25 % e 50 %  $O_2$ , a recuperação ficou entre 25 % e 63 % e a produtividade entre 0,027 mol  $O_2$ /kg.ciclo e 0,14 mol  $O_2$ /kg.ciclo, valores compatíveis com dados de literatura (Li, 1998b, Sircar, 1988a).

## 6.2. Modelagem

Em vista do esforço necessário para produzir os resultados experimentais, o desenvolvimento de um modelo matemático explicando os fenômenos em ação no processo está fora dos objetivos desse trabalho. Ao invés disso, o objetivo da modelagem foi desenvolver um modelo empírico capaz de descrever o comportamento do processo em função das condições experimentais. Esse objetivo foi alcançado nesse estudo. As informações obtidas com a execução do planejamento fatorial permitiram obter modelos empíricos satisfatórios para a pureza, recuperação e produtividade em função da pressão de adsorção, pressão de dessorção, vazão de alimentação e tempo de adsorção, com erros médios variando entre 1 % e 4 %.

Esses modelos se mostraram úteis para prever a tendência de comportamento do sistema em condições não testadas experimentalmente, evitando a realização de testes adicionais. A visualização e, em consequência, uma maior compreensão do comportamento do processo foi possível a partir de simulações feitas para os parâmetros pureza, recuperação e produtividade em função de cada uma das variáveis de processo. A construção de gráficos de tendência mostrando a variação da recuperação e produtividade em função da pureza, em toda a região experimental pesquisada, foi também possível a partir dos modelos.

As simulações mostraram que, para a instalação desenvolvida, quando a pureza é da ordem de 40 % em oxigênio, a estimativa da recuperação situa-se próximo a 40 % e a produtividade é aproximadamente 0,05 mol  $O_2$ /kg.ciclo. Entretanto, para uma pureza de cerca de 30 %  $O_2$ , a recuperação seria da ordem de 60 % enquanto que a produtividade

alcançaria a marca de  $0,10$  mol  $O_2$ /kg.ciclo. Estes valores estão compatíveis com os dados da literatura.

Foi proposto outro parâmetro de avaliação do desempenho de um processo PSA, denominado *capacidade separativa* ( $\delta U$ ), o qual utiliza conceitos básicos da teoria de cascatas aplicada à separação de isótopos. Esse parâmetro permitiu a elaboração de um único modelo englobando a pureza, recuperação e produtividade e enriqueceu a análise do processo.

Devido à gama de possibilidades de variação das condições experimentais, é complicada a definição das melhores condições para a obtenção dos resultados esperados. Essa otimização foi facilitada através do parâmetro capacidade separativa, que permitiu identificar a melhor condição para obtenção do máximo de pureza, recuperação e produtividade. A instalação está otimizada para a obtenção de ar enriquecido  $43\%$   $O_2$ , recuperação de  $49\%$  e produtividade de  $0,06$  mol  $O_2$ /kg.ciclo, o que equivale a uma produção média aproximada de  $40$   $\ell$ (CNTP)/h de ar enriquecido.

A capacidade separativa também é útil no dimensionamento do leito adsorvedor. Em condições otimizadas a capacidade separativa é de  $3,7$  mol/h. Para se alcançar níveis de pureza superiores a  $50\%$   $O_2$ , é necessário aumentar a capacidade separativa da instalação. Para obter-se, por exemplo, o nível de  $90\%$  de pureza, com um rejeito contendo  $17\%$   $O_2$  e mantendo-se a mesma produção, a capacidade separativa seria de  $6,4$  mol/h. Para alcançar esse valor a vazão de alimentação deveria ser cerca de  $2$  vezes maior, o que implica em aumentar o leito adsorvedor nesta mesma proporção.

### 6.3. Sugestões para Próximos Trabalhos

Esse item lista melhorias na instalação PSA que podem ser úteis em trabalhos similares e sugere assuntos a serem explorados em novas pesquisas.

*Aumento do tamanho do leito adsorvedor.* Para o mesmo diâmetro de coluna o leito poderia ser aumentado para cerca de  $1$  m de comprimento. Outra opção é especificar outro diâmetro e calcular a altura da coluna necessária para obtenção de volume equivalente. As vazões devem ser recalculadas para essa nova condição e redefinida a

duração das etapas. Deve-se verificar a perda de carga através da colocação de medidores de pressão na entrada e saída da coluna. Acredita-se que esse aumento do leito poderia levar a purezas da ordem de 90 % em oxigênio ou superior.

*Colocação de pontos de amostragem em posições equidistantes na coluna.* Para maior compreensão de um ciclo PSA é necessário conhecer como os perfis de concentração se movem e se alteram dentro do leito. O monitoramento da variação das concentrações ao longo da coluna só é possível mediante a retirada de amostras dos gases em diversos pontos do leito. O ideal é dispor-se de um equipamento de análise em linha com o processo, que fornecerá informações sobre as diversas concentrações em tempo real. Senão, podem ser utilizados pontos de amostragem como aqueles mostrados no Anexo 2, retirando-se as amostras para análise posterior.

*Colocação de um segundo leito adsorvedor.* Além de aumentar a capacidade de produção da instalação, um leito adicional permite explorar outros desenvolvimentos dos ciclos PSA, como a regeneração do leito com purga pelo produto e a equalização da pressão, feita para conservar energia e trabalho separativo.

*Colocação de um recipiente para coleta de produto.* Uma vez que a concentração do produto efluente e as vazões de um ciclo PSA variam com o tempo, a coleta do produto possibilitaria obter dados constantes de concentração, em regime permanente, facilitando assim a análise e o controle das variáveis de processo. Além disso seria possível testar a pressurização do leito com o produto, ao invés de fazê-lo com a alimentação. Para isso seria necessário dispor também de um compressor.

*Utilização de outros adsorventes.* Nesse trabalho foi utilizado apenas um tipo de adsorvente, à base de zeólita 5A. Na separação do ar também poderiam ser utilizadas a zeólita de sódio NaA, as zeólitas X, como NaX, CaX ou com outros cátions, a mordenita, chabazita ou erionita (Jasra, 1991).

*Separação de outras misturas gasosas.* Poderia ser verificada a capacidade da instalação em separar outras misturas gasosas, como, por exemplo, a separação de CO e N<sub>2</sub>, que são os principais componentes do gás liberado em alto-fornos. Outra aplicação em indústrias siderúrgicas é na separação de CO e H<sub>2</sub>, gás efluente do processo de redução.

Com a separação, o CO poderia ser reutilizado no processo. Essas recuperações de CO representariam uma grande economia de energia na produção do aço (Sampaio, 1994).

*Melhoria do modelo para a capacidade separativa.* Sugere-se a inclusão das variáveis vazão molar da alimentação,  $L$ , e fração molar do oxigênio no rejeito,  $N^p$ , com a realização de um novo planejamento fatorial, no desenvolvimento de um modelo para a capacidade separativa em função das condições operacionais.

*Desenvolvimento de um modelo teórico.* O comportamento dinâmico de uma coluna de adsorção depende do relacionamento entre a cinética de adsorção, o equilíbrio de adsorção e a dinâmica de fluido, o qual pode ser representado através de um modelo matemático. Um modelo bem construído é capaz de fornecer o conjunto completo dos valores de  $u$  (velocidade do fluxo gasoso),  $c$  (concentração) ou  $p$  (pressão), e  $T$  (temperatura) em função de  $t$  (tempo) e  $z$  (posição no leito). A partir desses dados um cálculo simples e direto fornecerá os resultados de pureza, recuperação e produtividade. Esse modelo poderia explicar os fenômenos que ocorrem no processo PSA e contribuir, de forma substancial, para a compreensão do mesmo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, J.C.N., FONTES, N.S., NEVES, S.B. Cálculo das difusividades nos macro e microporos de zeólita comercial do tipo Y. In ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, I, 1996, Fortaleza. *Proceedings...* Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 1996, v. I, p.303-310.

ADAMSON, A.W. *Physical chemistry of surfaces*. 5.ed. New York: J. Wiley, 1990, 777 p.

ARAÚJO, A.S., MEDEIROS, J.F. Acidity determination of sulfated ferric oxide catalyst by amine adsorption. In ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, I, 1996, Fortaleza. *Proceedings...* Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 1996, v. I, p.172-179.

ARAÚJO, A.S., VERÍSSIMO, S.A. Síntese, caracterização e propriedades ácidas da peneira molecular Si-MCM-41. In ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, II, 1998, Florianópolis. Programação e resumos, p. T 58. Anais a serem editados.

ARRUDA, E.J., SANTANA, C.C. Resinas macroporosas de afinidade para a adsorção de beta-amilase a partir de soro de soja. In ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, II, 1998, Florianópolis. Programação e resumos, p. T 14. Anais a serem editados.

AYRES, JR., F., MENDELSON, E. *Cálculo diferencial e integral*. 3.ed. São Paulo: Schaum McGraw Hill, 1990, p.548.

AZEVEDO, D.C.S., RODRIGUES, A.E., CAVALCANTE JR., C.L. *et al.* Previsão do comportamento de uma unidade de separação de xilenos por adsorção em leito móvel simulado. In ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, I, 1996, Fortaleza. *Proceedings...* Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 1996, v. I, p.93-100.

BARROS NETO, B., SCARMINIO, I.S., BRUNS, R.E. *Planejamento e otimização de experimentos*. Campinas: Editora da UNICAMP, 1995, 299 p.

BASALDELLA, E. Zeolitas para procesos de intercambio catiónico: zeólita NaA para formulación de detergentes. In CURSO IBEROAMERICANO SOBRE PENEIRAS MOLECULARES, II. São Carlos, 1995. *Proceedings...* São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 1995. v. I, p.383-395.

BASTA, N., SHORT, H., HUNTER, *et al.* Pressure swing adsorption picks up steam. *Chem. Eng.*, v.95, n.13, p.26-31, 1988.

BOC GASES. Air separation. Home page: [www.boc.com/gases/air/air.htm](http://www.boc.com/gases/air/air.htm). Acessado em 28 de Fevereiro de 2000.

BRECK, D.W. *Zeolite molecular sieves*. New York: John Wiley, 1974, 770 p.

BROWNLEE, K.A. *Statistical theory and methodology*. 2.ed. New York: J. Wiley, 1965, 590 p.

BRUNAUER, S., EMMETT, P.H., TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, v.60, p.309-319, february 1938.

CAMILOTI, A.M., ROSSI, A.P., MOURA, L.F. Um novo método para determinação da difusividade efetiva em catalisadores porosos utilizando a técnica de dessorção com temperatura programada (DTP). In ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, I, 1996, Fortaleza. *Proceedings...* Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 1996, v. I, p.78-84.

CARDOSO, D. Catálise sobre zeólitas com seletividade de forma. In CURSO IBEROAMERICANO SOBRE PENEIRAS MOLECULARES, II. São Carlos, 1995. *Proceedings...* São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 1995. v. I, p.323-342.

CARMO, M.J., GUBULIN, J.C. Separação etanol-água via adsorção através de um processo PSA. In ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, II, 1998, Florianópolis. Programação e resumos, p. T 23. Anais a serem editados.

CHENG, L.S., YANG, R.T. A new class of non-zeolitic sorbents for air separation: lithium ion exchanged pillared clays. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.34, n.6, p.2021 -2028, 1995.

CHIANG, A.S.T., HWONG, M.Y., LEE, T.Y., *et al.* Oxygen enrichment by pressure swing adsorption. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.27, n1., p.81-85, 1988.

CHOU, C.T., JU, D.M. e CHANG, S.C. Simulation of a fractionated vacuum swing adsorption process for air separation. *Sep. Sci. Tech.*, v.33, n.13, p.2059-2073, 1998.

CHOU, C.T., HUANG, W.C. Simulation of a four bed pressure swing adsorption process for oxygen enrichment. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.33, n.5, p.1250-1258, 1994.

CHUE, K.T., KIM, J.N., YOO, Y.J., *et al.* Comparison of activated carbon and zeolite 13 X for CO<sub>2</sub> recovery from flue gas by pressure swing adsorption. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.34, n.2, p. 591 - 598, 1995.

COX, D.R. *Planning of experiments*. New York: J. Wiley, 1958, 308 p.

DOONG, S.J., YANG, R.T. A comparison of gas separation performance by different pressure swing adsorption cycles. *Chem. Eng. Comm.*, v.54, p.61-74, 1987.

DOONG, S.J., YANG, R.T. Bulk separation of multicomponent gas mixtures by pressure swing adsorption: pore/surface diffusion and equilibrium models. *AIChE Journal*, v.32, n.3, p.397-410, 1986.

DUARTE, M.A.I., ROSAS, D., COSTA, D. *et al.* Determinação do coeficiente global de resistência à transferência de massa para um catalisador de FCC nas formas virgem desativada e de equilíbrio. In ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, I, 1996, Fortaleza. *Proceedings...* Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 1996, v. I, p.85-92.



ESPITALIER-NOEL, M. *Waste recycle pressure swing adsorption to enrich oxygen from air*. Surrey: Universidade de Surrey, 1988. 257 p. Tese (Doutorado).

FAROOQ, S., RUTHVEN, D.M., BONIFACE, H.A. Numerical simulation of a pressure swing adsorption oxygen unit. *Chem. Eng. Sci.*, v.44, n.12, p.2809-2816, 1989.

FERNANDEZ, G.F., KENNEY, C.N. Modelling of the pressure swing air separation process. *Chem. Eng. Sci.*, v.18, n.6, p.827-834, 1983.

FIGUEIREDO, J.L. Adsorção em sólidos porosos. In CURSO IBEROAMERICANO SOBRE PENEIRAS MOLECULARES, II. São Carlos, 1995. *Proceedings...* São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 1995a. v.I, p.183-202.

FIGUEIREDO, C.A., SCHVARTZMAN, M.M.A.M., LUZ, I.O. *et al.* Projeto de instalação para a separação de gases por PSA. In ENCONTRO DE APLICAÇÕES NUCLEARES, III, 1995, Águas de Lindóia. *Proceedings...* Belo Horizonte: Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, 1995b, v. I, p. 403-409.

FORTES, M.C.B. *Recuperação de índio através de extração por solventes*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, 1999. 451 p. Tese (Mestrado).

FOUST, A.S., WENZEL, L.A., CLUMP, C. W., *et al.* *Princípios das operações unitárias*. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois, 1982, 670 p.

FUMOTO, H., SATO, S., ITO, W. *et al.* A study of mineral zeolite as a nitrogen oxides adsorbent for disover off-gas treatment. *Nuclear Technology*, v.75, n.10, p.96-108, 1986.

FURLAN, L.T., MAZZOTTI, M., MORBIDELLI, M. Separação dos isômeros xilenos por adsorção em fase vapor utilizando a tecnologia dos leitos móveis simulados. In ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, I, 1996, Fortaleza. *Proceedings...* Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 1996, v. I, p. 101-109.

GAZONI, T.A., ASSAF, J.M. Influência do teor de níquel nas propriedades texturais de catalisadores Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, I, 1996, Fortaleza. *Proceedings...* Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 1996, v. I, p.165-171.

GONZALEZ, E.A.U. Catálise ácida sobre zeólitas. In CURSO IBEROAMERICANO SOBRE PENEIRAS MOLECULARES, II. São Carlos, 1995. *Proceedings...* São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 1995. v. I, p.239-258.

GREGG, S.J., SING, K.S.W. *Adsorption, surface area and porosity*. 2.ed. London: Academic Press Limited, 1982, 303 p.

HASSAN, M.M., RUTHVEN, D.M. Air separation by pressure swing adsorption on a carbon molecular sieve. *Chem. Eng.*, v.41, n.5, p.1333-1343, 1986.

HAYASHI, A.M., NETO, L.M., SILVA, M.G.C. Estudo da seletividade de algas marinhas na bioadsorção de cromo, níquel e zinco. In ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE

ADSORÇÃO, II, 1998, Florianópolis. Programação e resumos, p. T 03. Anais a serem editados.

HOLLAND, C.D. *Fundamentals of multicomponent distillation*. New York: McGraw-Hill, 1981, 626 p.

HOUGEN, O.A., WATSON, K.M., RABATZ, R.A. *Princípios dos processos químicos. Parte I - Balanços Materiais e Energéticos*. Porto: Lopes da Silva, 1972, 591 p.

HUZIWARA, W.K., PINTO, R.R.C., BISCAIA JR., E.C. Modelagem e simulação de uma unidade piloto de adsorção. In ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, I, 1996, Fortaleza. *Proceedings...* Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 1996, v. I, p.143-149.

IAS (International Adsorption Society). Adsorption Phenomena. Home page: [www.ias.vub.ac.be/General/Adsorption.html](http://www.ias.vub.ac.be/General/Adsorption.html). Acessado em 22 de Fevereiro de 2000.

IZA (International Zeolite Association). Structure Type Codes. Home page: [http://www.iza-sc.ethz.ch/IZA-SC/Structure\\_Type\\_Codes.html](http://www.iza-sc.ethz.ch/IZA-SC/Structure_Type_Codes.html). Acessado em 25 de Fevereiro de 1999.

JARONIEC, M., MADEY, R. *Physical adsorption on heterogeneous solids*. Amsterdam: Elsevier, 1988, 351 p.

JASRA, R.V., CHOUDARY, N.V., BHAT, S.G.T. Separation of gases by pressure swing adsorption. *Sep. Sci. Tech.*, v.26, n.7, p.885-930, 1991.

KAUL, B.K., SWEED, N.H. Adsorption equilibrium data and model needs. In ENGINEERING FOUNDATION CONFERENCE ON FUNDAMENTALS OF ADSORPTION, 1983, Schloss Elmau, Bavaria. *Proceedings...* New York: Engineering Foundation, 1984, p.249-258.

KELLER, R.A., DYER, J.A. Abating halogenated VOCs. *Chem. Eng.*, v.105, n.1, p.100-105, 1998.

KIKKINIDES, E.S., SIKAVITSAS, V.I., YANG, R.T. Natural gas desulfurization by adsorption: feasibility and multiplicity of cyclic steady states. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.34, n.1, p.255-262, 1995.

KIKKINIDES, E.S., YANG, R.T., CHO, S.H. Concentration and recovery of CO<sub>2</sub> from flue gas by pressure swing adsorption. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.32, n.11, p.2714-2720, 1993.

KIKKINIDES, E.S., YANG, R.T. Simultaneous SO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> removal and SO<sub>2</sub> recovery from flue gas by pressure swing adsorption. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.30, n.8, p.1981-1989, 1991.

KIM, J.N., CHUE, K.T., CHO, S.H. Production of high purity nitrogen air by pressure swing adsorption on zeolite X. *Sep. Sci. Tech.*, v.30, n.3, p.347-368, 1995.

KIM, J.N., CHUE, K.T., KIM, K.I., CHO, S.H., KIM, J.D. Non isothermal adsorption of nitrogen carbon dioxide mixture in a fixed bed of zeolite X. *J. Chem. Eng. Japan.*, v.27, n.1, p.45-51, 1994.

KING, C.J. *Separation processes*. 2 ed. New York: Mcgraw-Hill, 1980, 850 p.

KNAEBEL, K.S. The basics of adsorber design. *Chem. Eng.*, v.106, n.4, p.92-101, 1999.

KNAEBEL, K.S. For your next separation consider adsorption. *Chem. Eng.*, v.102, n.11, p. 92-102, 1995.

KNAEBEL, K.S. Analysis of complementary pressure swing adsorption. In ENGINEERING FOUNDATION CONFERENCE ON FUNDAMENTALS OF ADSORPTION, 1983, Schloss Elmau, Bavaria. *Proceedings...* New York: Engineering Foundation, 1984, p. 273-282.

KUMAR, R. Vacuum swing adsorption process for oxygen production – a historical perspective. *Sep. Sci. Tech.*, v.31, n.7, p.877-893, 1996.

LAM, Y.L. O alumínio fora da rede. In CURSO IBEROAMERICANO SOBRE PENEIRAS MOLECULARES, II. São Carlos, 1995. *Proceedings...* São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 1995. v. I, p.83-90.

LAMARSH, J.R. *Introduction to nuclear engineering*. Menlo Park: Addison-Wesley Publishers, 1975, 626 p.

LEE, H, STAHL, D.E. Oxygen rich gas from air by pressure swing adsorption. *AIChE Symposium Series*, v.69, n.134, p.1-8, 1973.

LEWYCKYJ, N., IVANOV, Y. *Transfer of radionuclides through the terrestrial environment to agricultural products, including the evaluation of agro-chemical practices*. Brussels: European Commission, 1996. Sub-Cap. C2: Vertical migration of Cs<sup>137</sup>, Sr<sup>90</sup> and other radionuclides, p. 95-106. (EUR 16528 EN).

LI, Y.Y., PERERA, S.P. e CRITTENDEN, B.D. Zeolite monoliths for air separation. Part 1: Manufacture and characterization. *Trans. IChemE*, v.76, parte A, p. 921-930, 1998a.

LI, Y.Y., PERERA, S.P. e CRITTENDEN, B.D. Zeolite monoliths for air separation. Part 2: Oxygen enrichment, pressure drop and pressurization. *Trans. IChemE*, v.76, parte A, p. 931-941, 1998b.

LI, C.C. *Introduction to experimental statistics*. New York: McGraw-Hill, 1964, 460p.

LOWELL, S., SHIELDS, J.S. *Powder surface area and porosity*. 2.ed. London: Chapman and Hall Ltd., 1984, 234 p.

LU, Z.P., LOUREIRO, J.M., RODRIGUES, A.E. *et al.* Simulation of a three step one column pressure swing adsorption process. *AIChE Journal*, v.39, n.9, p.1483-1496, 1993.

MARTINS, R. L. Infravermelho aplicado ao estudo de peneiras moleculares. In CURSO IBEROAMERICANO SOBRE PENEIRAS MOLECULARES, II. São Carlos, 1995. *Proceedings...* São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 1995. v.I, p.183-202.

MATSUOKA, S., NAKAMURA, H. TAMURA, T. *et al.* Stability of krypton fixed in zeolite-3A and -5A. *J. Nuclear Science and Technology*, v.23, n.1, p.29-36, 1986.

MATTEDI, A., RIBAS, A., DECHECHI, E.C. *et al.* Análise dinâmica do processo contínuo de purificação de bioprodutos (CARE). In ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, II, 1998, Florianópolis. Programação e resumos, p. T 01. Anais a serem editados.

MENDES, A.M.M. *Adsorção com modulação de pressão: aplicação à separação do oxigênio do ar*. Porto: Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, 1993. Tese (Doutorado).

MENDONÇA, K.C.P., BISCAIA JR., E.C. Modelagem e simulação de reatores separadores cromatográficos. In ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, I, 1996, Fortaleza. *Proceedings...* Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 1996, v. I, p. 118-126.

MENEZES, S. M. C. Caracterização de zeólitas por ressonância magnética nuclear. In CURSO IBEROAMERICANO SOBRE PENEIRAS MOLECULARES, II. São Carlos, 1995. *Proceedings...* São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 1995. v.I, p.183-202.

MICHAEL, K.P. Industrial gas: surveying onsite supply options. *Chem. Eng.* v. 104, n.1, p.72-79, 1997.

MONTEIRO, J.L.F. Introdução. In CURSO IBEROAMERICANO SOBRE PENEIRAS MOLECULARES, II. São Carlos, 1995. *Proceedings...* São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 1995. v.I, p.183-202.

MONTGOMERY, D.C. *Design and analysis of experiments*. New York: J. Wiley, 1997, 704 p.

MURRAY, R.L. *Introduction to nuclear engineering*. London: George Allen & Unwin, 1955, 418 p.

NASCENTE, P.A.P. Técnicas espectroscópicas (XPS e XPI). In CURSO IBEROAMERICANO SOBRE PENEIRAS MOLECULARES, II. São Carlos, 1995. *Proceedings...* São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 1995. v. I, p.147-154.

NEVES, C.F.C., SCHVARTZMAN, M.M.A.M., MENDES, A.M.M. Separação de gases por PSA. In ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, II, 1998, Florianópolis. Programação e resumos, p. T 10. Trabalho apresentado. Anais a serem editados.

NOTARO, F., ACKLEY, M.W., SMOLAREK, J. Recover industrial gases via adsorption. *Chem. Eng.*, v.106, n.4, p.104-108, 1999.

PARKINSON, G., D'AQUINO, R., ONDREY, G. O<sub>2</sub> breathes new life into processes. *Chem. Eng.*, v.106, n.10, p.28-31, 1999.

PERRY, R.H., CHILTON, C.H. *Chemical Engineers' Handbook*, 5.ed. Tokyo: McGraw-Hill Kogakusha, 1973. 547 p.

PETERS, W.S., SUMMERS, G.W. *Statistical analysis for business decisions*. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1968, 540 p.

PINTO, R.R.C., TAVARES, F.W., TELLES, A.S. Previsão de adsorção de gases em zeólitas por simulação molecular. In ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, II, 1998, Florianópolis. Programação e resumos, p. T 30. Anais a serem editados.

PITOL FILHO, L., BECCHI, D., BRINGHENTI, C. et al. Avaliação de modelos de equilíbrio para adsorção de n-butilamina sobre alumina. In ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, II, 1998, Florianópolis. Programação e resumos, p. T 60. Anais a serem editados.

PRATA, A.S., ASSAF, J.M. Estudo da distribuição não-homogênea de catalisador de prata em suporte esférico-alumina. In ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, II, 1998, Florianópolis. Programação e resumos, p. T 19. Anais a serem editados.

RIPPON, S. *Nuclear energy*. London: Heinemann, 1984, 214 p.

RODRIGUES, A.E. et al. *Adsorption: science and technology*. Boston: Kluwer Academic Publishers 1989a. Pressure swing adsorption technology, p. 285-321.

RODRIGUES A.E. et al. *Adsorption: science and technology*. Boston: Kluwer Academic Publisher, 1989b. Characterization of adsorbents. p. 3-14.

RODRIGUES, A.E. et al. *Adsorption: science and technology*. Boston: Kluwer Academic Publishers, 1989c. Gas separation by pressure swing adsorption using carbon molecular sieves, p. 269-283.

RODRIGUES, S., SANTOS, P.S. Zeólitas e seus usos industriais. *REBEQ*, p. 29-33. s/n/t/.

RUTHVEN, D.M., FAROOQ, S., KNAEBEL, K.S. *Pressure swing adsorption*. New York: Vch Publishers, 1994, 352 p.

RUTHVEN, D.M. Zeolites as selective adsorbents. *Chem. Eng. Prog.*, v.84, n.2, p.42-50, 1988.

RUTHVEN, D.M. *Principles of adsorption and adsorption processes*. New York: John Wiley, 1984, 433 p.

SAAVEDRA, A. Difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura. In CURSO IBEROAMERICANO SOBRE PENEIRAS MOLECULARES, II. São Carlos, 1995. *Proceedings...* São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 1995. v.I, p.183-202.

SAKURAI, T., IZUMO, M. TAKAHASHI, A. *et al.* Behavior of iodine-131 in dissolution of irradiated uranium dioxide. *J. Nuclear Science and Technology*, v.24, n.11, p.931-936, 1987.

SALMAN, O.A., BISHARA, A.I. Selective separation of hydrogen sulfide by pressure swing adsorption. *Energy*, v.12, n.12, p.1275-1279, 1987.

SAMPAIO, R.S, REZENDE, M.E.A., OLIVEIRA, S.P. *et al.* O balanço de CO<sub>2</sub> em uma mini-aciaria à base de biomassa. In MEIO AMBIENTE E SIDERURGIA A CARVÃO VEGETAL, 1994, Belo Horizonte. *Proceedings...* Belo Horizonte: Secretaria de Ciência, Tecnologia e Meio Ambiente de Minas Gerais, 1994.

SHANLEY, A. Adsorbents keep their edge. *Chem. Eng.*, v.104, n.12, p.61-64, 1997.

SCHVARTZMAN, M.M.A.M. *Metodologia para seleção de adsorventes de zeólita para a separação de gases pelo processo PSA*. Campinas: Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1999. 183 p. Tese (Doutorado).

SCHVARTZMAN, M.M.A.M, VASCONCELOS, V., VASCONCELOS, W.L. Caracterização de zeólitas e de leitos adsorvedores. In ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, I, 1996, Fortaleza. *Proceedings...* Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 1996. v. I, p. 62-69.

SCHVARTZMAN, M.M.A.M., FIGUEIREDO, C.A , SANTOS, A., *et al.* Synthesis of zeolite and its utilization for production of oxygen enriched air. In MEETING OF THE SOUTHERN HEMISPHERE ON MINERAL, IV, 1994, Concepción. *Proceedings...* Concepción: Universidad de Concepción, 1994. v.I, p. 231-243.

SHELLEY, S. Out of thin air. *Chem. Eng.*, v.98, n.6, p.30-38, 1991.

SILVA, F.R.C., PEREIRA, J.A.M., ARAÚJO, M.O.D. *et al.* Avaliação de parâmetros de transferência de massa na adsorção de proteína em resinas macroporosas: sistema em tanques agitados. In ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, I, 1996, Fortaleza. *Proceedings...* Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 1996, v. I, p.127-134.

SING, K.S.W., EVERETT, D.H. HAUL, R.A.W. *et al.* Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure & Appl. Chem.* v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

SIRCAR, S., KRATZ, W.C. A pressure swing adsorption process for production of 23-50 % oxygen enriched air. *Sep. Sci. Tech.*, v.23, n.4 & 5, p.437-450, 1988a.

SIRCAR, S. Air fractionation by adsorption. *Sep. Sci. Tech.*, v. 23, n.14 & 15, p. 2379-2396, 1988b.

SIRCAR, S. Separation of methane and carbon dioxide gas mixtures by pressure swing adsorption. *Sep. Sci. Tech.*, v.23, n.6 & 7, p.519-529, 1988c.

SOUZA-AGUIAR, E.F., CHAVES, B.C, SILVA, D.F. Influence of the external surface area of small crystallite zeolites on the micropore volume determination. In ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, I, 1996, Fortaleza. *Proceedings...* Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 1996, v. I, p.358-362.

STATISTICA. *Statistica for Windows. V. I. General conventions and statistics I.* 2.ed. Tulsa: Statsoft, 1995.

SUMITOMO SEIKA CHEMICALS. Gas separation system with the PSA. Home page: [www.sumitomoseika.co.jp/product/gss.html](http://www.sumitomoseika.co.jp/product/gss.html). Acessado em 20 de Dezembro de 1999.

SUTTON, N. Variables search: a simple technique for spotting. *Chem. Eng.*, v.104, n.8, p.106-109, 1997.

THOMAS, J.M., THOMAS, W.J. *Introduction to the principles of heterogeneous catalysis*. London: Academic Press, 1967, 544 p.

TREYBAL, R.E. *Mass transfer operations*. 2.ed. Tokyo: Mcgraw-Hill, 1968, 717 p.

ULLMANN'S. *Encyklopädie der Technischen Chemie*. 4.ed. Weinheim: Verlag Chemie, 1979. Vol. 17: Molekularsiebe, p.9-18.

VAN TASSEL, P.R., DAVIS, H.T., MC CORMICK, A.V. Adsorption simulations of small molecules and their mixtures in a zeolite micropore. *Langmuir*, v.10, n.4, p.1257-1267, 1994.

VASCONCELOS, V. *Desenvolvimento e aplicação de uma metodologia para a descrição microestrutural*. Belo Horizonte: Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, 1997. 238 p. Tese (Doutorado).

VILLANI, S., BRIGOLI, B., MASSIGNON, D. *et al. Uranium enrichment*. In Topics in applied physics, v. 35. Berlin: Springer-Verlag, 1979. Cap. II: Cascade theory, p. 13-54.

VILLANI, S. *Isotope Separation.: s.l.:* American Nuclear Society, 1976, 416 p.

WANKAT, P.C. *Rate controlled separations*. London: Elsevier Applied Science, 1990, p.217-287.

WERKEMA, M.C.C., AGUIAR, S. *Otimização estatística de processos: como determinar a condição de operação de um processo que leva ao alcance de uma meta de melhoria*. Série Ferramentas da Qualidade, v. 9, Belo Horizonte: Fundação Christiano Ottoni, 1996, 331 p.

WHITE, D.H.Jr. Practical aspects of air purification by pressure swing adsorption. *AIChE Symposium Series*, v.84, n.264, p.129-132, 1988.

YANG, R.T. *Gas separation by adsorption processes*. Boston: Butterworths Publishers, 1987, 352 p.





## ANEXO 1

**RESULTADOS DE UM TESTE DE SEPARAÇÃO EXEMPLIFICANDO A**  
**APLICAÇÃO DA METODOLOGIA DESENVOLVIDA PARA A**  
**ANÁLISE DE DESEMPENHO DO PROCESSO PSA**

**Condições operacionais**

- Pressão de adsorção: 2,20 bar
- Pressão de evacuação: 0,07 bar
- Vazão de alimentação: 0,26 m<sup>3</sup>/h
- Tempo de adsorção: 11 s
- Tempo de pressurização: 15 s
- Número de ciclos: 21
- Temperatura ambiente: 26,2 °C = 299,35 K
- Pressão atmosférica: 678,0 mmHg = 0,892 atm

**Resultados obtidos**

A Tabela A1.1 mostra parte do relatório gerado pelo “software” supervisor, no formato de planilha eletrônica, durante a execução do teste segundo as condições operacionais listadas acima. Os dados mostrados nessa tabela foram gerados depois que o sistema alcançou o equilíbrio, ciclos 11 a 20.

Com os dados da Tabela A1.1 foram construídos os gráficos mostrados nas Figuras A1.1 a A1.4, os quais permitem visualizar o comportamento das variáveis pressão na coluna, vazão de alimentação, vazão do produto e temperatura na coluna, para os ciclos 11 a 20. A variação da concentração de oxigênio nos ciclos 11 a 20 está mostrada na Figura A1.5.

Tabela A1.1. Relatório gerado mostrando resultados do teste de separação.

Data	Hora	Sequência	Ciclo	Pres.	Ads.	Evac.	Pressão	V.entrada	V.saída	Conc.O <sub>2</sub>	T1	T2	T3
05/04/99	10:04:28	450	10	0	0	1	0,09	0,15	0	33,8	27	27	28
05/04/99	10:04:29	451	11	0	0	1	0,15	0,12	0	34,2	27	27	28
05/04/99	10:04:30	452	11	1	0	0	0,12	0,27	0	33,8	27	27	28
05/04/99	10:04:31	453	11	1	0	0	0,32	0,44	0	33,9	27	27	28
05/04/99	10:04:32	454	11	1	0	0	0,44	0,49	0	33,9	26	27	28
05/04/99	10:04:33	455	11	1	0	0	0,64	0,55	0	33,8	26	26	27
05/04/99	10:04:34	456	11	1	0	0	0,78	0,57	0	33,8	26	26	27
05/04/99	10:04:35	457	11	1	0	0	0,92	0,59	0	34,1	26	26	27
05/04/99	10:04:36	458	11	1	0	0	1,16	0,6	0	33,8	26	26	27
05/04/99	10:04:37	459	11	1	0	0	1,3	0,61	0	33,9	27	26	27
05/04/99	10:04:38	460	11	1	0	0	1,47	0,61	0	33,8	27	26	27
05/04/99	10:04:39	461	11	1	0	0	1,7	0,61	0	33,8	27	27	27
05/04/99	10:04:40	462	11	1	0	0	1,88	0,6	0	33,8	27	27	27
05/04/99	10:04:41	463	11	1	0	0	2,09	0,54	0	33,8	27	27	27
05/04/99	10:04:42	464	11	1	0	0	2,19	0,41	0	33,7	27	27	28
05/04/99	10:04:44	465	11	1	0	0	2,19	0,29	0	33,8	28	27	28
05/04/99	10:04:44	466	11	0	1	0	2,14	0,28	0,1	33,8	28	28	28
05/04/99	10:04:46	467	11	0	1	0	2,16	0,34	0,16	33,8	28	28	28
05/04/99	10:04:47	468	11	0	1	0	2,17	0,34	0,19	33,8	28	28	28
05/04/99	10:04:48	469	11	0	1	0	2,17	0,32	0,21	35,3	28	28	28
05/04/99	10:04:49	470	11	0	1	0	2,18	0,31	0,22	35,3	28	28	28
05/04/99	10:04:50	471	11	0	1	0	2,17	0,3	0,23	37,2	29	28	28
05/04/99	10:04:51	472	11	0	1	0	2,17	0,3	0,23	38,7	29	29	28
05/04/99	10:04:52	473	11	0	1	0	2,16	0,29	0,24	38,4	29	29	29
05/04/99	10:04:53	474	11	0	1	0	2,17	0,28	0,24	38,7	29	29	29
05/04/99	10:04:54	475	11	0	1	0	2,17	0,28	0,25	38,4	29	29	29
05/04/99	10:04:55	476	11	0	1	0	2,17	0,29	0,25	38,3	29	29	29
05/04/99	10:04:56	477	11	0	0	1	1,78	1,07	0,21	37,5	29	29	29
05/04/99	10:04:57	478	11	0	0	1	0,9	1,13	0,14	36,5	29	29	29
05/04/99	10:04:58	479	11	0	0	1	0,66	1,13	0,1	36,5	29	29	29
05/04/99	10:04:59	480	11	0	0	1	0,54	0,93	0,07	35,4	29	29	29
05/04/99	10:05:00	481	11	0	0	1	0,42	0,69	0,05	35,2	29	29	29
05/04/99	10:05:01	482	11	0	0	1	0,36	0,58	0,03	34,9	29	29	29
05/04/99	10:05:02	483	11	0	0	1	0,3	0,49	0,03	34,6	28	29	29
05/04/99	10:05:03	484	11	0	0	1	0,25	0,39	0,02	34,1	28	28	29
05/04/99	10:05:04	485	11	0	0	1	0,21	0,34	0,01	34,1	28	28	29
05/04/99	10:05:05	486	11	0	0	1	0,17	0,28	0,01	34,1	28	28	29
05/04/99	10:05:06	487	11	0	0	1	0,16	0,25	0,01	34,2	27	28	29
05/04/99	10:05:07	488	11	0	0	1	0,13	0,21	0,01	33,9	27	28	28
05/04/99	10:05:08	489	11	0	0	1	0,11	0,18	0,01	33,7	27	27	28
05/04/99	10:05:09	490	11	0	0	1	0,1	0,16	0	33,9	27	27	28
05/04/99	10:05:11	491	11	0	0	1	0,08	0,13	0	33,8	27	27	28
05/04/99	10:05:12	492	12	1	0	0	0,07	0,15	0	33,7	27	27	28
05/04/99	10:05:13	493	12	1	0	0	0,25	0,38	0	33,8	27	27	28
05/04/99	10:05:14	494	12	1	0	0	0,36	0,45	0	33,8	26	27	28
05/04/99	10:05:15	495	12	1	0	0	0,58	0,53	0	33,7	26	27	27
05/04/99	10:05:16	496	12	1	0	0	0,7	0,56	0	33,7	26	26	27

Tabela A1.1. Relatório gerado mostrando resultados do teste de separação (continuação).

Data	Hora	Sequência	Ciclo	Pres.	Ads.	Evac.	Pressão	V.entrada	V.saída	Conc.O <sub>2</sub>	T1	T2	T3
05/04/99	10:05:17	497	12	1	0	0	0,85	0,58	0	33,9	26	26	27
05/04/99	10:05:18	498	12	1	0	0	1,07	0,6	0	33,8	26	26	27
05/04/99	10:05:19	499	12	1	0	0	1,23	0,61	0	34,1	27	26	27
05/04/99	10:05:20	500	12	1	0	0	1,39	0,61	0	33,8	27	26	27
05/04/99	10:05:21	501	12	1	0	0	1,61	0,61	0	33,7	27	27	27
05/04/99	10:05:22	502	12	1	0	0	1,8	0,6	0	33,7	27	27	27
05/04/99	10:05:23	503	12	1	0	0	1,96	0,6	0	33,5	27	27	27
05/04/99	10:05:24	504	12	1	0	0	2,16	0,48	0	33,4	27	27	28
05/04/99	10:05:25	505	12	1	0	0	2,18	0,35	0	33,4	28	27	28
05/04/99	10:05:26	506	12	1	0	0	2,18	0,22	0,02	33,3	28	28	28
05/04/99	10:05:27	507	12	0	1	0	2,14	0,3	0,12	33,4	28	28	28
05/04/99	10:05:28	508	12	0	1	0	2,17	0,34	0,18	33,4	28	28	28
05/04/99	10:05:29	509	12	0	1	0	2,17	0,33	0,2	33,6	28	28	28
05/04/99	10:05:30	510	12	0	1	0	2,17	0,31	0,22	36,5	29	28	28
05/04/99	10:05:31	511	12	0	1	0	2,17	0,31	0,22	36,5	29	28	28
05/04/99	10:05:32	512	12	0	1	0	2,17	0,3	0,23	38	29	29	28
05/04/99	10:05:34	513	12	0	1	0	2,17	0,29	0,24	38	29	29	29
05/04/99	10:05:35	514	12	0	1	0	2,17	0,29	0,24	37,9	29	29	29
05/04/99	10:05:36	515	12	0	1	0	2,17	0,28	0,24	38,8	29	29	29
05/04/99	10:05:37	516	12	0	1	0	2,17	0,28	0,25	38,7	29	29	29
05/04/99	10:05:38	517	12	0	0	1	2,13	0,81	0,23	38	29	29	29
05/04/99	10:05:39	518	12	0	0	1	1,26	1,13	0,17	35,8	29	29	29
05/04/99	10:05:40	519	12	0	0	1	0,75	1,13	0,11	37,1	29	29	29
05/04/99	10:05:41	520	12	0	0	1	0,58	1	0,08	35,7	29	29	29
05/04/99	10:05:42	521	12	0	0	1	0,49	0,81	0,06	34,9	29	29	29
05/04/99	10:05:43	522	12	0	0	1	0,38	0,61	0,04	34,9	29	29	29
05/04/99	10:05:44	523	12	0	0	1	0,32	0,52	0,03	34,5	28	29	29
05/04/99	10:05:45	524	12	0	0	1	0,26	0,41	0,02	34,2	28	28	29
05/04/99	10:05:46	525	12	0	0	1	0,22	0,36	0,02	34,2	28	28	29
05/04/99	10:05:47	526	12	0	0	1	0,18	0,29	0,01	34,1	28	28	29
05/04/99	10:05:48	527	12	0	0	1	0,17	0,26	0,01	33,8	28	28	29
05/04/99	10:05:49	528	12	0	0	1	0,13	0,22	0,01	33,1	27	28	28
05/04/99	10:05:50	529	12	0	0	1	0,12	0,19	0,01	33,8	27	28	28
05/04/99	10:05:51	530	12	0	0	1	0,11	0,17	0	33,7	27	27	28
05/04/99	10:05:52	531	12	0	0	1	0,08	0,14	0	34,1	27	27	28
05/04/99	10:05:53	532	12	0	0	1	0,07	0,12	0	33,7	27	27	28
05/04/99	10:05:54	533	13	1	0	0	0,07	0,22	0,01	33,8	27	27	28
05/04/99	10:05:56	534	13	1	0	0	0,24	0,37	0	33,7	27	27	28
05/04/99	10:05:57	535	13	1	0	0	0,43	0,49	0	33,7	26	27	27
05/04/99	10:05:58	536	13	1	0	0	0,57	0,54	0	33,7	26	26	27
05/04/99	10:05:59	537	13	1	0	0	0,79	0,58	0	33,8	26	26	27
05/04/99	10:06:00	538	13	1	0	0	0,93	0,6	0	33,4	26	26	27
05/04/99	10:06:01	539	13	1	0	0	1,08	0,61	0	33,8	26	26	27
05/04/99	10:06:02	540	13	1	0	0	1,3	0,61	0	33,8	27	26	27
05/04/99	10:06:03	541	13	1	0	0	1,47	0,61	0	33,4	27	27	27
05/04/99	10:06:04	542	13	1	0	0	1,64	0,61	0	33,6	27	27	27
05/04/99	10:06:05	543	13	1	0	0	1,88	0,6	0	33,4	27	27	27

Tabela A1.1. Relatório gerado mostrando resultados do teste de separação (continuação).

Data	Hora	Sequência	Ciclo	Pres.	Ads.	Evac.	Pressão	V.entrada	V.saída	Conc.O <sub>2</sub>	T1	T2	T3
05/04/99	10:06:06	544	13	1	0	0	2,05	0,58	0	33,3	27	27	27
05/04/99	10:06:07	545	13	1	0	0	2,18	0,4	0	32,7	28	27	28
05/04/99	10:06:08	546	13	1	0	0	2,17	0,31	0	33,3	28	27	28
05/04/99	10:06:09	547	13	0	1	0	2,19	0,23	0,06	33,3	28	28	28
05/04/99	10:06:10	548	13	0	1	0	2,15	0,33	0,15	33,3	28	28	28
05/04/99	10:06:11	549	13	0	1	0	2,17	0,34	0,18	33,8	28	28	28
05/04/99	10:06:12	550	13	0	1	0	2,17	0,32	0,2	35	28	28	28
05/04/99	10:06:13	551	13	0	1	0	2,16	0,31	0,22	35	29	28	28
05/04/99	10:06:14	552	13	0	1	0	2,17	0,3	0,23	36,8	29	28	28
05/04/99	10:06:15	553	13	0	1	0	2,17	0,3	0,23	36,8	29	29	28
05/04/99	10:06:16	554	13	0	1	0	2,17	0,29	0,24	38,4	29	29	29
05/04/99	10:06:17	555	13	0	1	0	2,15	0,29	0,24	38,7	29	29	29
05/04/99	10:06:18	556	13	0	1	0	2,17	0,28	0,24	38,8	29	29	29
05/04/99	10:06:19	557	13	0	1	0	2,17	0,28	0,25	38,8	29	29	29
05/04/99	10:06:20	558	13	0	0	1	1,88	0,98	0,22	37,7	29	29	29
05/04/99	10:06:22	559	13	0	0	1	1,13	1,13	0,16	37,7	29	29	29
05/04/99	10:06:23	560	13	0	0	1	0,78	1,13	0,12	36,6	29	29	29
05/04/99	10:06:24	561	13	0	0	1	0,55	0,96	0,07	35,3	29	29	29
05/04/99	10:06:25	562	13	0	0	1	0,47	0,78	0,05	35,4	29	29	29
05/04/99	10:06:26	563	13	0	0	1	0,39	0,65	0,04	35	29	29	29
05/04/99	10:06:27	564	13	0	0	1	0,31	0,5	0,03	34,5	29	29	29
05/04/99	10:06:28	565	13	0	0	1	0,27	0,43	0,02	34,6	28	29	29
05/04/99	10:06:29	566	13	0	0	1	0,22	0,35	0,02	34,2	28	28	29
05/04/99	10:06:30	567	13	0	0	1	0,18	0,3	0,01	34,1	28	28	29
05/04/99	10:06:31	568	13	0	0	1	0,16	0,27	0,01	34,3	28	28	29
05/04/99	10:06:32	569	13	0	0	1	0,13	0,22	0,01	34,4	27	28	28
05/04/99	10:06:33	570	13	0	0	1	0,12	0,19	0,01	33,7	27	27	28
05/04/99	10:06:34	571	13	0	0	1	0,1	0,17	0	33,8	27	27	28
05/04/99	10:06:35	572	13	0	0	1	0,08	0,14	0	33,8	27	27	28
05/04/99	10:06:36	573	13	1	0	0	0,07	0,12	0	33,8	27	27	28
05/04/99	10:06:37	574	14	1	0	0	0,13	0,28	0	33,7	27	27	28
05/04/99	10:06:38	575	14	1	0	0	0,33	0,44	0	33,7	27	27	28
05/04/99	10:06:39	576	14	1	0	0	0,5	0,52	0	33,7	26	27	27
05/04/99	10:06:40	577	14	1	0	0	0,63	0,55	0	33,8	26	27	27
05/04/99	10:06:41	578	14	1	0	0	0,79	0,58	0	33,8	26	26	27
05/04/99	10:06:43	579	14	1	0	0	1,01	0,6	0	33,8	26	26	27
05/04/99	10:06:44	580	14	1	0	0	1,12	0,61	0	33,8	27	26	27
05/04/99	10:06:45	581	14	1	0	0	1,42	0,61	0	33,7	27	27	27
05/04/99	10:06:46	582	14	1	0	0	1,68	0,61	0	33,8	27	27	27
05/04/99	10:06:47	583	14	1	0	0	1,92	0,6	0	33,9	27	27	27
05/04/99	10:06:48	584	14	1	0	0	2,12	0,55	0	33,8	27	27	28
05/04/99	10:06:49	585	14	1	0	0	2,18	0,39	0	33,9	27	27	28
05/04/99	10:06:51	586	14	1	0	0	2,15	0,27	0	33,8	28	27	28
05/04/99	10:06:52	587	14	0	1	0	2,19	0,23	0	33,7	28	28	28
05/04/99	10:06:53	588	14	0	1	0	2,14	0,32	0,14	33,9	28	28	28
05/04/99	10:06:54	589	14	0	1	0	2,17	0,33	0,19	34,2	28	28	28
05/04/99	10:06:54	590	14	0	1	0	2,17	0,32	0,2	34,1	28	28	28

Tabela A1.1. Relatório gerado mostrando resultados do teste de separação (continuação).

Data	Hora	Sequência	Ciclo	Pres.	Ads.	Evac.	Pressão	V.entrada	V.saída	Conc.O <sub>2</sub>	T1	T2	T3
05/04/99	10:06:56	591	14	0	1	0	2,17	0,31	0,21	36,1	28	28	28
05/04/99	10:06:57	592	14	0	1	0	2,17	0,3	0,22	36,1	29	28	28
05/04/99	10:06:58	593	14	0	1	0	2,17	0,3	0,23	37,6	29	29	29
05/04/99	10:06:59	594	14	0	1	0	2,17	0,29	0,24	39	29	29	29
05/04/99	10:07:00	595	14	0	1	0	2,17	0,29	0,24	38,8	29	29	29
05/04/99	10:07:01	596	14	0	1	0	2,17	0,28	0,24	38,7	29	29	29
05/04/99	10:07:02	597	14	0	1	0	2,17	0,28	0,25	38,5	29	29	29
05/04/99	10:07:03	598	14	0	0	1	2,05	0,75	0,23	38,4	29	29	29
05/04/99	10:07:04	599	14	0	0	1	1,06	1,13	0,15	37,2	29	29	29
05/04/99	10:07:05	600	14	0	0	1	0,61	1,06	0,09	36,1	29	29	29
05/04/99	10:07:06	601	14	0	0	1	0,56	0,95	0,07	36,1	29	29	29
05/04/99	10:07:08	602	14	0	0	1	0,4	0,71	0,05	35,3	29	29	29
05/04/99	10:07:09	603	14	0	0	1	0,35	0,57	0,03	34,5	29	29	29
05/04/99	10:07:10	604	14	0	0	1	0,27	0,43	0,02	34,5	28	29	29
05/04/99	10:07:11	605	14	0	0	1	0,23	0,37	0,02	34,2	28	28	29
05/04/99	10:07:12	606	14	0	0	1	0,19	0,31	0,01	34,1	28	28	29
05/04/99	10:07:14	607	14	0	0	1	0,16	0,24	0,01	34,2	28	28	29
05/04/99	10:07:15	608	14	0	0	1	0,12	0,2	0,01	33,8	27	28	28
05/04/99	10:07:16	609	14	0	0	1	0,11	0,18	0,01	33,8	27	27	28
05/04/99	10:07:17	610	14	0	0	1	0,09	0,14	0	33,8	27	27	28
05/04/99	10:07:18	611	14	0	0	1	0,08	0,13	0	33,8	27	27	28
05/04/99	10:07:19	612	15	1	0	0	0,14	0,29	0	33,7	27	27	28
05/04/99	10:07:20	613	15	1	0	0	0,25	0,38	0	33,9	27	27	28
05/04/99	10:07:21	614	15	1	0	0	0,43	0,49	0	33,8	27	27	28
05/04/99	10:07:23	615	15	1	0	0	0,6	0,55	0	33,7	26	27	27
05/04/99	10:07:24	616	15	1	0	0	0,79	0,58	0	33,8	26	26	27
05/04/99	10:07:25	617	15	1	0	0	0,98	0,6	0	33,9	27	26	27
05/04/99	10:07:26	618	15	1	0	0	1,23	0,61	0	33,8	27	26	27
05/04/99	10:07:27	619	15	1	0	0	1,32	0,61	0	33,8	27	27	27
05/04/99	10:07:28	620	15	1	0	0	1,6	0,61	0	33,8	27	27	27
05/04/99	10:07:29	621	15	1	0	0	1,87	0,61	0	33,7	27	27	27
05/04/99	10:07:31	622	15	1	0	0	1,93	0,6	0	33,9	27	27	27
05/04/99	10:07:31	623	15	1	0	0	2,16	0,45	0	33,8	27	27	28
05/04/99	10:07:33	624	15	1	0	0	2,19	0,32	0	33,9	28	27	28
05/04/99	10:07:34	625	15	0	1	0	2,19	0,21	0	33,4	28	28	28
05/04/99	10:07:35	626	15	0	1	0	2,15	0,33	0,14	33,6	28	28	28
05/04/99	10:07:36	627	15	0	1	0	2,17	0,34	0,18	33,8	28	28	28
05/04/99	10:07:37	628	15	0	1	0	2,17	0,32	0,21	35,3	28	28	28
05/04/99	10:07:38	629	15	0	1	0	2,17	0,31	0,21	35,1	29	28	28
05/04/99	10:07:40	630	15	0	1	0	2,17	0,3	0,23	38,4	29	29	29
05/04/99	10:07:41	631	15	0	1	0	2,17	0,29	0,24	38,7	29	29	29
05/04/99	10:07:42	632	15	0	1	0	2,17	0,28	0,24	38,9	29	29	29
05/04/99	10:07:43	633	15	0	1	0	2,17	0,28	0,25	38,8	29	29	29
05/04/99	10:07:45	634	15	0	0	1	2,17	0,28	0,25	38	29	29	29
05/04/99	10:07:45	635	15	0	0	1	1,99	0,81	0,23	38	29	29	29
05/04/99	10:07:46	636	15	0	0	1	1,99	0,81	0,23	38	29	29	29
05/04/99	10:07:48	637	15	0	0	1	0,64	1,09	0,09	35,7	29	29	29

Tabela A1.1. Relatório gerado mostrando resultados do teste de separação (continuação).

Data	Hora	Seqüência	Ciclo	Pres.	Ads.	Evac.	Pressão	V.entrada	V.saída	Conc.O <sub>2</sub>	T1	T2	T3
05/04/99	10:07:49	638	15	0	0	1	0,5	0,86	0,06	35,7	29	29	29
05/04/99	10:07:50	639	15	0	0	1	0,41	0,66	0,04	35,1	29	29	29
05/04/99	10:07:51	640	15	0	0	1	0,3	0,52	0,03	34,5	29	29	29
05/04/99	10:07:52	641	15	0	0	1	0,26	0,42	0,02	34,2	28	29	29
05/04/99	10:07:54	642	15	0	0	1	0,22	0,35	0,02	34,2	28	28	29
05/04/99	10:07:55	643	15	0	0	1	0,19	0,3	0,01	34,2	28	28	29
05/04/99	10:07:56	644	15	0	0	1	0,17	0,26	0,01	34,1	28	28	29
05/04/99	10:07:57	645	15	0	0	1	0,13	0,21	0,01	34,2	27	28	28
05/04/99	10:07:58	646	15	0	0	1	0,12	0,19	0,01	33,6	27	28	28
05/04/99	10:07:59	647	15	0	0	1	0,09	0,15	0	33,8	27	27	28
05/04/99	10:08:00	648	15	0	0	1	0,08	0,13	0	33,9	27	27	28
05/04/99	10:08:01	649	15	0	0	1	0,07	0,11	0	33,8	27	27	28
05/04/99	10:08:02	650	16	1	0	0	0,06	0,14	0,01	33,8	27	27	28
05/04/99	10:08:04	651	16	1	0	0	0,29	0,41	0	32,8	27	27	28
05/04/99	10:08:05	652	16	1	0	0	0,44	0,49	0	33,7	26	27	28
05/04/99	10:08:07	653	16	1	0	0	0,81	0,58	0	34,1	26	26	27
05/04/99	10:08:09	654	16	1	0	0	0,91	0,59	0	33,7	26	26	27
05/04/99	10:08:10	655	16	1	0	0	1,26	0,61	0	34,1	26	26	27
05/04/99	10:08:11	656	16	1	0	0	1,41	0,61	0	33,8	27	26	27
05/04/99	10:08:12	657	16	1	0	0	1,72	0,61	0	33,8	27	27	27
05/04/99	10:08:13	658	16	1	0	0	1,79	0,6	0	33,8	27	27	27
05/04/99	10:08:14	659	16	1	0	0	2,09	0,57	0	33,8	27	27	28
05/04/99	10:08:15	660	16	1	0	0	2,17	0,43	0	33,4	28	27	28
05/04/99	10:08:16	661	16	1	0	0	2,19	0,3	0	33,4	28	27	28
05/04/99	10:08:18	662	16	0	1	0	2,13	0,3	0,11	33,3	28	28	28
05/04/99	10:08:19	663	16	0	1	0	2,16	0,34	0,16	33,4	28	28	28
05/04/99	10:08:20	664	16	0	1	0	2,17	0,33	0,2	34,6	28	28	28
05/04/99	10:08:21	665	16	0	1	0	2,17	0,32	0,21	34,5	28	28	28
05/04/99	10:08:24	666	16	0	1	0	2,17	0,3	0,23	38,1	29	29	29
05/04/99	10:08:25	667	16	0	1	0	2,17	0,29	0,24	39,4	29	29	29
05/04/99	10:08:26	668	16	0	1	0	2,17	0,29	0,24	39,2	29	29	29
05/04/99	10:08:27	669	16	0	1	0	2,17	0,28	0,24	39,1	29	29	29
05/04/99	10:08:28	670	16	0	1	0	2,17	0,28	0,25	38,4	29	29	29
05/04/99	10:08:29	671	16	0	0	1	1,64	1,13	0,21	38,4	29	29	29
05/04/99	10:08:30	672	16	0	0	1	1,12	1,13	0,16	37,3	29	29	29
05/04/99	10:08:31	673	16	0	0	1	0,65	1,13	0,1	35,8	29	29	29
05/04/99	10:08:32	674	16	0	0	1	0,54	0,93	0,07	36,1	29	29	29
05/04/99	10:08:33	675	16	0	0	1	0,42	0,69	0,05	35,4	29	29	29
05/04/99	10:08:35	676	16	0	0	1	0,32	0,52	0,03	35	29	29	29
05/04/99	10:08:36	677	16	0	0	1	0,25	0,41	0,02	34,5	28	29	29
05/04/99	10:08:37	678	16	0	0	1	0,21	0,33	0,01	34,5	28	28	29
05/04/99	10:08:39	679	16	0	0	1	0,18	0,29	0,01	34,5	28	28	29
05/04/99	10:08:39	680	16	0	0	1	0,16	0,27	0,01	34,1	28	28	29
05/04/99	10:08:40	681	16	0	0	1	0,16	0,27	0,01	34,1	28	28	29
05/04/99	10:08:42	682	16	0	0	1	0,1	0,2	0,01	34,1	27	28	28
05/04/99	10:08:43	683	16	0	0	1	0,1	0,16	0	34,1	27	27	28
05/04/99	10:08:44	684	16	0	0	1	0,08	0,13	0	34,1	27	27	28

Tabela A1.1. Relatório gerado mostrando resultados do teste de separação (continuação).

Data	Hora	Sequência	Ciclo	Pres.	Ads.	Evac.	Pressão	V.entrada	V.saída	Conc.O <sub>2</sub>	T1	T2	T3
05/04/99	10:08:45	685	17	1	0	0	0,07	0,14	0,01	33,7	27	27	28
05/04/99	10:08:46	686	17	1	0	0	0,1	0,26	0	33,7	27	27	28
05/04/99	10:08:48	687	17	1	0	0	0,46	0,5	0	33,7	26	27	28
05/04/99	10:08:49	688	17	1	0	0	0,59	0,54	0	33,7	26	27	27
05/04/99	10:08:50	689	17	1	0	0	0,86	0,58	0	33,7	26	26	27
05/04/99	10:08:52	690	17	1	0	0	1,01	0,59	0	33,8	26	26	27
05/04/99	10:08:53	691	17	1	0	0	1,18	0,6	0	34	27	27	27
05/04/99	10:08:53	692	17	1	0	0	1,25	0,6	0	33,7	27	26	27
05/04/99	10:08:54	693	17	1	0	0	1,43	0,6	0	33,7	27	27	27
05/04/99	10:08:55	694	17	1	0	0	1,56	0,6	0	33,9	27	27	27
05/04/99	10:08:57	695	17	1	0	0	1,97	0,59	0	33,8	27	27	27
05/04/99	10:08:58	696	17	1	0	0	2,14	0,5	0	33,7	28	27	28
05/04/99	10:08:59	697	17	1	0	0	2,18	0,31	0	33,7	28	27	28
05/04/99	10:09:01	698	17	0	1	0	2,17	0,24	0,06	33,8	28	28	28
05/04/99	10:09:01	699	17	0	1	0	2,16	0,34	0,16	33,9	28	28	28
05/04/99	10:09:03	700	17	0	1	0	2,17	0,33	0,2	34,9	28	28	28
05/04/99	10:09:04	701	17	0	1	0	2,17	0,32	0,21	35	28	28	28
05/04/99	10:09:05	702	17	0	1	0	2,17	0,31	0,22	36	29	29	28
05/04/99	10:09:06	703	17	0	1	0	2,17	0,3	0,23	38,7	29	29	28
05/04/99	10:09:07	704	17	0	1	0	2,17	0,29	0,24	38,5	29	29	29
05/04/99	10:09:08	705	17	0	1	0	2,18	0,29	0,24	39,1	29	29	29
05/04/99	10:09:10	706	17	0	1	0	2,17	0,28	0,24	38,8	29	29	29
05/04/99	10:09:11	707	17	0	1	0	2,17	0,28	0,25	38	29	29	29
05/04/99	10:09:12	708	17	0	0	1	2,17	0,44	0,25	38	29	29	29
05/04/99	10:09:13	709	17	0	0	1	1,05	1,13	0,16	36,9	29	29	29
05/04/99	10:09:14	710	17	0	0	1	0,65	1,12	0,1	35,7	29	29	29
05/04/99	10:09:16	711	17	0	0	1	0,49	0,84	0,06	35,7	29	29	29
05/04/99	10:09:17	712	17	0	0	1	0,41	0,68	0,04	34,9	29	29	29
05/04/99	10:09:17	713	17	0	0	1	0,36	0,57	0,03	34,5	29	29	29
05/04/99	10:09:19	714	17	0	0	1	0,29	0,46	0,02	34,6	28	29	29
05/04/99	10:09:20	715	17	0	0	1	0,24	0,38	0,02	34,6	28	28	29
05/04/99	10:09:21	716	17	0	0	1	0,19	0,31	0,01	34,2	28	28	29
05/04/99	10:09:22	717	17	0	0	1	0,18	0,28	0,01	34,1	28	28	29
05/04/99	10:09:23	718	17	0	0	1	0,14	0,23	0,01	34,2	27	28	29
05/04/99	10:09:24	719	17	0	0	1	0,12	0,2	0,01	34,2	27	28	28
05/04/99	10:09:25	720	17	0	0	1	0,1	0,16	0	33,8	27	27	28
05/04/99	10:09:26	721	17	0	0	1	0,08	0,14	0	33,8	27	27	28
05/04/99	10:09:28	722	18	1	0	0	0,07	0,13	0,01	33,8	27	27	28
05/04/99	10:09:29	723	18	1	0	0	0,11	0,27	0	33,8	27	27	28
05/04/99	10:09:30	724	18	1	0	0	0,3	0,41	0	33,7	27	27	28
05/04/99	10:09:31	725	18	1	0	0	0,46	0,5	0	33,8	27	27	28
05/04/99	10:09:32	726	18	1	0	0	0,73	0,57	0	33,8	26	27	28
05/04/99	10:09:33	727	18	1	0	0	0,85	0,58	0	33,7	26	26	27
05/04/99	10:09:34	728	18	1	0	0	1,03	0,6	0	34	27	26	27
05/04/99	10:09:35	729	18	1	0	0	1,23	0,61	0	33,7	27	27	27
05/04/99	10:09:36	730	18	1	0	0	1,49	0,61	0	33,7	27	27	27
05/04/99	10:09:38	731	18	1	0	0	1,59	0,61	0	33,8	27	27	27

Tabela A1.1. Relatório gerado mostrando resultados do teste de separação (continuação).

Data	Hora	Seqüência	Ciclo	Pres.	Ads.	Evac.	Pressão	V.entrada	V.saída	Conc.O <sub>2</sub>	T1	T2	T3
05/04/99	10:09:39	732	18	1	0	0	1,91	0,6	0	33,8	27	27	27
05/04/99	10:09:40	733	18	1	0	0	2,06	0,57	0	33,8	27	27	28
05/04/99	10:09:41	734	18	1	0	0	2,18	0,34	0	33,9	28	27	28
05/04/99	10:09:42	735	18	1	0	0	2,18	0,27	0	33,8	28	27	28
05/04/99	10:09:43	736	18	0	1	0	2,15	0,28	0,1	33,8	28	28	28
05/04/99	10:09:44	737	18	0	1	0	2,15	0,32	0,13	33,8	28	28	28
05/04/99	10:09:45	738	18	0	1	0	2,17	0,33	0,2	34,1	28	28	28
05/04/99	10:09:46	739	18	0	1	0	2,17	0,32	0,21	35,8	29	28	28
05/04/99	10:09:47	740	18	0	1	0	2,17	0,31	0,22	35,8	29	28	28
05/04/99	10:09:49	741	18	0	1	0	2,18	0,3	0,23	36,9	29	29	29
05/04/99	10:09:50	742	18	0	1	0	2,17	0,29	0,24	38,8	29	29	29
05/04/99	10:09:51	743	18	0	1	0	2,17	0,29	0,24	38,8	29	29	29
05/04/99	10:09:52	744	18	0	1	0	2,17	0,28	0,24	38,9	29	29	29
05/04/99	10:09:53	745	18	0	1	0	2,17	0,28	0,25	38,4	29	29	29
05/04/99	10:09:54	746	18	0	0	1	2,17	0,28	0,25	38,4	29	29	29
05/04/99	10:09:56	747	18	0	0	1	1,05	1,13	0,15	37,2	29	29	29
05/04/99	10:09:56	748	18	0	0	1	0,69	1,13	0,1	36,1	29	29	29
05/04/99	10:09:57	749	18	0	0	1	0,62	1,07	0,09	36,1	29	29	29
05/04/99	10:09:59	750	18	0	0	1	0,39	0,66	0,04	34,5	29	29	29
05/04/99	10:10:00	751	18	0	0	1	0,33	0,54	0,03	34,5	29	29	29
05/04/99	10:10:02	752	18	0	0	1	0,21	0,34	0,02	34,2	28	28	29
05/04/99	10:10:03	753	18	0	0	1	0,2	0,31	0,01	34,4	28	28	29
05/04/99	10:10:04	754	18	0	0	1	0,16	0,26	0,01	34,1	28	28	29
05/04/99	10:10:06	755	18	0	0	1	0,15	0,24	0,01	34,2	28	28	29
05/04/99	10:10:06	756	18	0	0	1	0,11	0,19	0,01	33,8	27	28	28
05/04/99	10:10:08	757	18	0	0	1	0,11	0,18	0,01	33,7	27	28	28
05/04/99	10:10:09	758	18	0	0	1	0,09	0,14	0	33,8	27	27	28
05/04/99	10:10:10	759	18	0	0	1	0,07	0,12	0	33,9	27	27	28
05/04/99	10:10:11	760	19	1	0	0	0,12	0,27	0	33,9	27	27	28
05/04/99	10:10:12	761	19	1	0	0	0,34	0,44	0	33,9	27	27	28
05/04/99	10:10:13	762	19	1	0	0	0,55	0,53	0	33,7	27	27	28
05/04/99	10:10:14	763	19	1	0	0	0,71	0,57	0	33,8	26	27	27
05/04/99	10:10:15	764	19	1	0	0	0,79	0,58	0	33,7	27	27	28
05/04/99	10:10:16	765	19	1	0	0	1,08	0,6	0	33,8	27	26	27
05/04/99	10:10:18	766	19	1	0	0	1,21	0,61	0	33,7	27	27	27
05/04/99	10:10:19	767	19	1	0	0	1,46	0,61	0	33,8	27	27	27
05/04/99	10:10:20	768	19	1	0	0	1,69	0,61	0	33,8	27	27	27
05/04/99	10:10:21	769	19	1	0	0	1,88	0,6	0	34,2	27	27	28
05/04/99	10:10:22	770	19	1	0	0	2,05	0,58	0	33,8	27	27	28
05/04/99	10:10:23	771	19	1	0	0	2,17	0,43	0	33,3	28	27	28
05/04/99	10:10:24	772	19	1	0	0	2,19	0,28	0	33,4	28	27	28
05/04/99	10:10:25	773	19	0	1	0	2,15	0,25	0,09	33,4	28	28	28
05/04/99	10:10:26	774	19	0	1	0	2,16	0,33	0,16	33,3	28	28	28
05/04/99	10:10:27	775	19	0	1	0	2,17	0,33	0,19	33,4	28	28	28
05/04/99	10:10:28	776	19	0	1	0	2,17	0,32	0,21	34,6	29	28	28
05/04/99	10:10:30	777	19	0	1	0	2,18	0,3	0,22	36,4	29	29	29
05/04/99	10:10:31	778	19	0	1	0	2,15	0,3	0,23	38,1	29	29	29



Tabela A1.1. Relatório gerado mostrando resultados do teste de separação (*continuação*).

Data	Hora	Sequência	Ciclo	Pres.	Ads.	Evac.	Pressão	V.entrada	V.saída	Conc.O <sub>2</sub>	T1	T2	T3
05/04/99	10:10:32	779	19	0	1	0	2,17	0,29	0,24	38	29	29	29
05/04/99	10:10:34	780	19	0	1	0	2,16	0,28	0,25	38,8	29	29	29
05/04/99	10:10:35	781	19	0	1	0	2,17	0,28	0,25	38,7	29	29	29
05/04/99	10:10:37	782	19	0	0	1	1,78	1,05	0,21	37,9	29	29	29
05/04/99	10:10:37	783	19	0	0	1	1,4	1,13	0,18	38	29	29	29
05/04/99	10:10:39	784	19	0	0	1	0,8	1,13	0,13	36,8	29	29	29
05/04/99	10:10:40	785	19	0	0	1	0,5	0,88	0,07	35,8	29	29	29
05/04/99	10:10:41	786	19	0	0	1	0,44	0,72	0,05	35	29	29	29
05/04/99	10:10:42	787	19	0	0	1	0,31	0,51	0,03	34,5	29	29	29
05/04/99	10:10:43	788	19	0	0	1	0,3	0,47	0,03	34,6	28	29	29
05/04/99	10:10:45	789	19	0	0	1	0,2	0,33	0,01	34,2	28	28	29
05/04/99	10:10:47	790	19	0	0	1	0,17	0,27	0,01	34,1	28	28	29
05/04/99	10:10:48	791	19	0	0	1	0,14	0,23	0,01	33,7	28	28	29
05/04/99	10:10:49	792	19	0	0	1	0,11	0,18	0,01	33,8	27	28	28
05/04/99	10:10:50	793	19	0	0	1	0,09	0,16	0	33,8	27	27	28
05/04/99	10:10:51	794	19	0	0	1	0,07	0,13	0	33,7	27	27	28
05/04/99	10:10:53	795	20	1	0	0	0,07	0,17	0,01	33,8	27	27	28
05/04/99	10:10:54	796	20	1	0	0	0,29	0,4	0	33,7	27	27	28
05/04/99	10:10:55	797	20	1	0	0	0,44	0,49	0	33,2	27	27	28
05/04/99	10:10:56	798	20	1	0	0	0,5	0,51	0	33,8	27	27	28
05/04/99	10:10:57	799	20	1	0	0	0,75	0,57	0	33,8	27	27	28
05/04/99	10:10:58	800	20	1	0	0	1,01	0,6	0	33,4	27	27	28
05/04/99	10:10:59	801	20	1	0	0	1,05	0,6	0	33,4	27	27	28
05/04/99	10:11:00	802	20	1	0	0	1,38	0,61	0	33,5	27	27	27
05/04/99	10:11:01	803	20	1	0	0	1,53	0,61	0	33,4	27	27	27
05/04/99	10:11:03	804	20	1	0	0	1,87	0,6	0	33,4	27	27	28
05/04/99	10:11:04	805	20	1	0	0	2,07	0,58	0	33,4	27	27	28
05/04/99	10:11:05	806	20	1	0	0	2,16	0,48	0	33,3	28	27	28
05/04/99	10:11:06	807	20	1	0	0	2,19	0,27	0	33,5	28	28	28
05/04/99	10:11:07	808	20	0	1	0	2,18	0,21	0,04	33,4	28	28	28
05/04/99	10:11:09	809	20	0	1	0	2,17	0,34	0,17	33,5	28	28	28
05/04/99	10:11:09	810	20	0	1	0	2,17	0,33	0,2	34,1	28	28	28
05/04/99	10:11:11	811	20	0	1	0	2,17	0,32	0,21	34,1	29	28	28
05/04/99	10:11:12	812	20	0	1	0	2,17	0,31	0,22	35,3	29	28	28
05/04/99	10:11:13	813	20	0	1	0	2,17	0,3	0,23	37,6	29	29	29
05/04/99	10:11:14	814	20	0	1	0	2,18	0,29	0,23	37,6	29	29	29
05/04/99	10:11:15	815	20	0	1	0	2,17	0,29	0,24	38,4	29	29	29
05/04/99	10:11:16	816	20	0	1	0	2,17	0,28	0,24	38,8	29	29	29
05/04/99	10:11:17	817	20	0	1	0	2,17	0,28	0,25	38	29	29	29
05/04/99	10:11:18	818	20	0	0	1	2,17	0,39	0,25	38,1	29	29	29
05/04/99	10:11:19	819	20	0	0	1	1,79	1,07	0,21	37,2	29	29	29
05/04/99	10:11:21	820	20	0	0	1	0,8	1,13	0,12	35,7	29	30	29
05/04/99	10:11:22	821	20	0	0	1	0,56	1	0,08	35,7	29	29	30
05/04/99	10:11:23	822	20	0	0	1	0,43	0,71	0,05	34,9	29	29	29
05/04/99	10:11:24	823	20	0	0	1	0,35	0,57	0,03	34,6	29	29	29
05/04/99	10:11:25	824	20	0	0	1	0,31	0,49	0,03	34,4	28	29	29
05/04/99	10:11:26	825	20	0	0	1	0,25	0,4	0,02	34,2	28	29	29

Tabela A1.1. Relatório gerado mostrando resultados do teste de separação (*continuação*).

Data	Hora	Sequência	Ciclo	Pres.	Ads.	Evac.	Pressão	V.entrada	V.saída	Conc.O <sub>2</sub>	T1	T2	T3
05/04/99	10:11:28	826	20	0	0	1	0,18	0,29	0,01	34,2	28	28	29
05/04/99	10:11:30	827	20	0	0	1	0,14	0,23	0,01	33,8	28	28	29
05/04/99	10:11:31	828	20	0	0	1	0,13	0,21	0,01	34,1	27	28	29
05/04/99	10:11:32	829	20	0	0	1	0,11	0,17	0	33,7	27	28	28
05/04/99	10:11:33	830	20	0	0	1	0,09	0,15	0	33,8	27	27	28
05/04/99	10:11:34	831	20	0	0	1	0,08	0,13	0	33,8	27	27	28

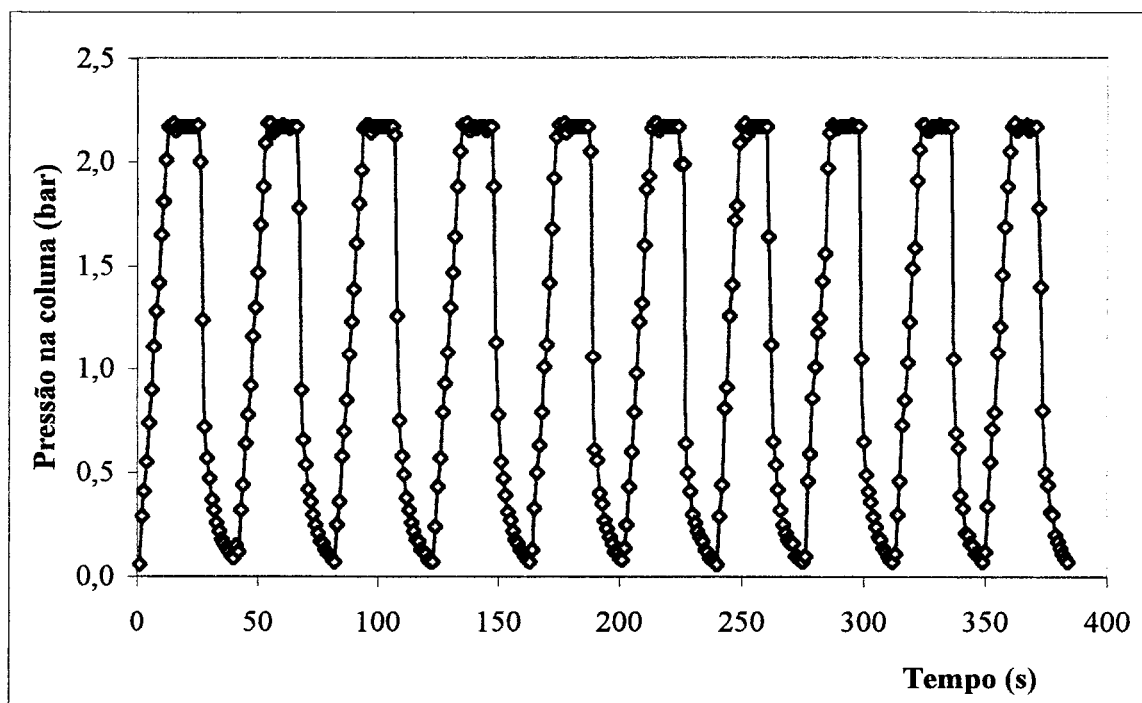


Figura A1.1. Variação da pressão na coluna nos ciclos 11 a 20.

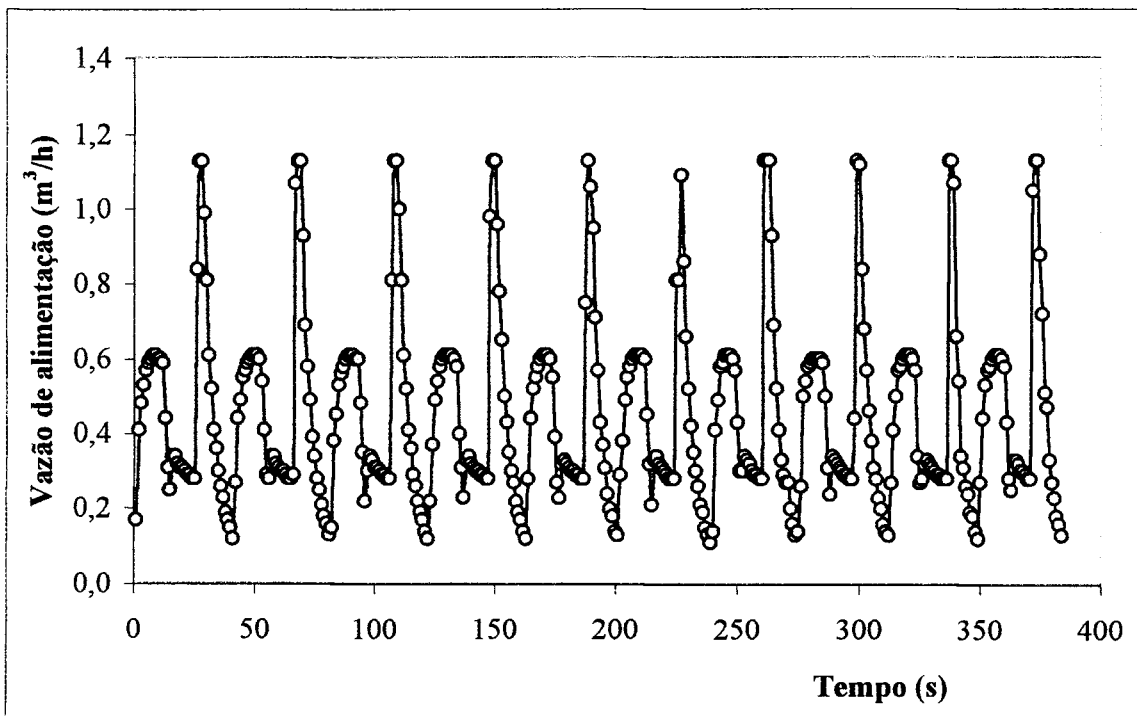


Figura A1.2. Variação da vazão de alimentação nos ciclos 11 a 20.

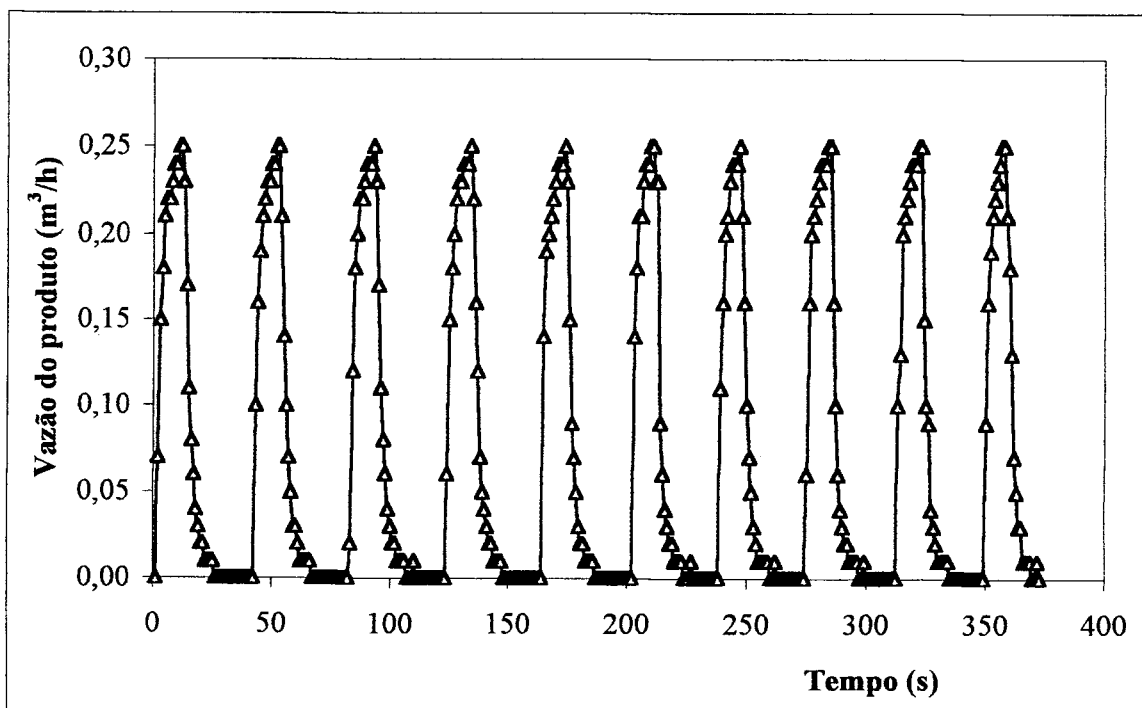


Figura A1.3. Variação da vazão do produto nos ciclos 11 a 20.

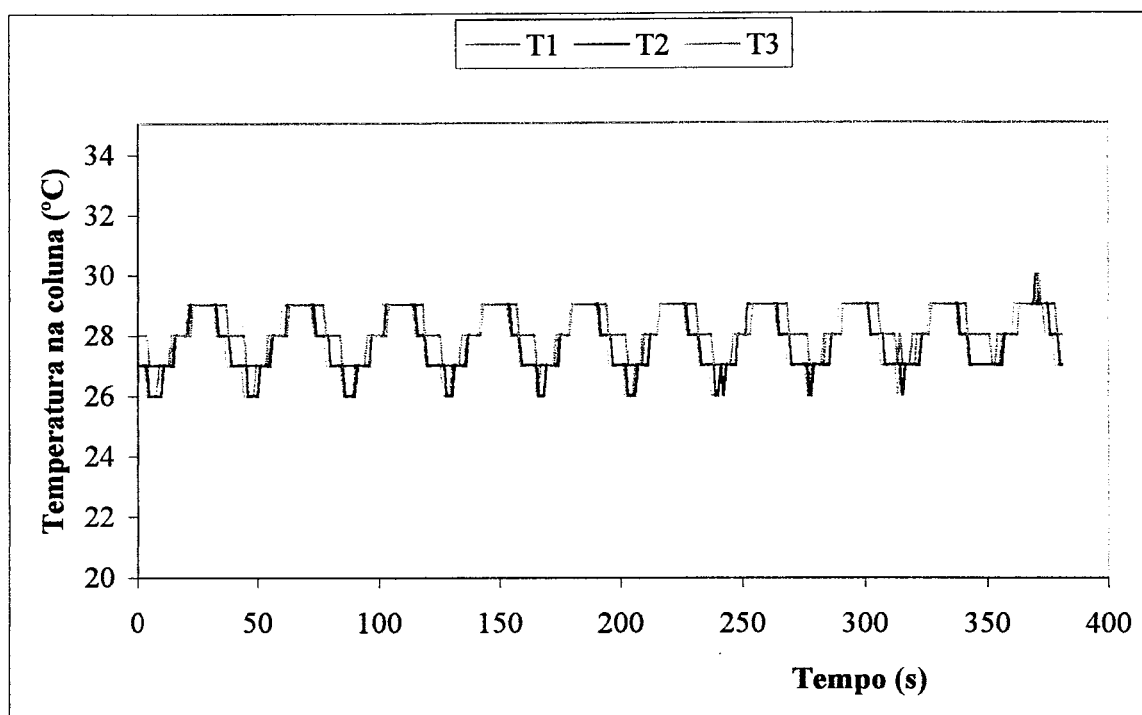


Figura A1.4. Variação da temperatura em três pontos na coluna nos ciclos 11 a 20.

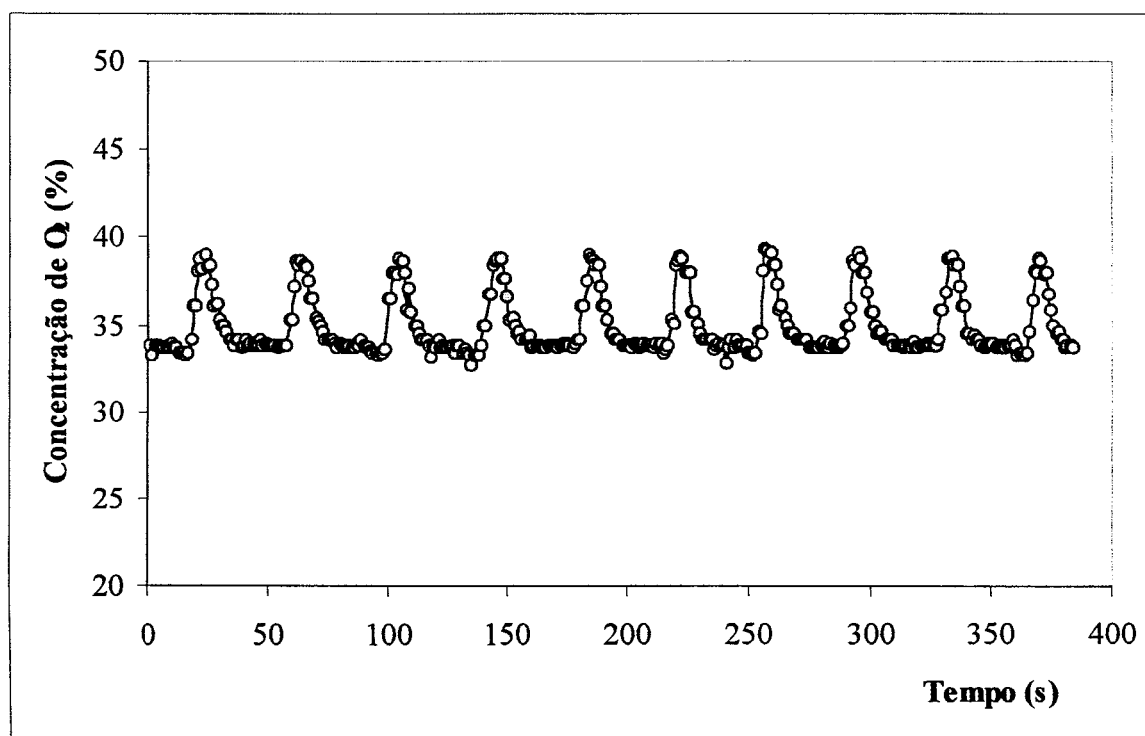


Figura A1.5. Variação da concentração de  $O_2$  no produto nos ciclos 11 a 20.

Análise do desempenho do processo

Para o cálculo da recuperação e da produtividade é necessário conhecer a quantidade de oxigênio processada no sistema. Para isso foi desenvolvida uma rotina no programa Matlab<sup>®</sup> para o cálculo da área sob a curva vazão x tempo, que é o volume de gás que passou pelo transdutor de vazão. Essa rotina, apresentada na Tabela A1.2, calcula a área utilizando a regra de aproximação de Simpson (Ayres Jr., 1990).

Tabela A1.2. Rotina desenvolvida no programa Matlab<sup>®</sup> para cálculo de área sob a curva vazão x tempo.

```
% Conceitos:
% Área =  $\frac{h}{3}(y_1 + 4y_2 + 2y_3 + 4y_4 + 2y_5 + \dots + 4y_{n-1} + y_n)$ 
% onde
%  $h = \frac{\text{limite superior de integração} - \text{limite inferior}}{\text{número de pontos} - 1}$ 
clear all;
close all;
%-----Cálculo de vazão de entrada-----
load vin.mat % arquivo de dados de processo
y = y(:,1);
figure (2)
plot (y);
title ('Vazão de Entrada');
xlabel ('tempo (seg)');
ylabel ('vazão (m3/h)');
y = y'; % transposição do vetor porque os dados vêm do Excel
como coluna
x = 0 : 1 : (size (y,2) - 1); % número de colunas de y
linf = x (1,1); % limite inferior de integração
n = size (x,2); % 2 = número de colunas (número de pontos)
lsup = x (1,n); % limite superior de integração
 $h = \frac{l\text{sup} - l\text{inf}}{n - 1}$ ; % cálculo de h
y1 = y (1,2); % primeira posição do vetor y
```

Tabela A1.2. Rotina desenvolvida no programa Matlab<sup>®</sup> para cálculo de área sob a curva vazão x tempo (*continuação*).

```

yn = y (1,n); % última posição do vetor y
somapar = 0;
somaimpar = 0;
for l = 2 : 2 : (n-1)
s(i) = y (1,i);
somapar = somapar + (4s(i));
end
for i = 3 : 2 : (n-1)
s(i) = y (1,i);
somaimpar = somaimpar + (2s(i));
end;
somatorio = (y1 + somapar + somaimpar + yn);

$$areain = \frac{\frac{h}{3} \times somatorio}{3,6} \quad \% 3,6 \text{ é o fator de correção para litros}$$


```

Os dados de processo necessários para o cálculo de área são obtidos selecionando-se as etapas desejadas:

- Pressurização e adsorção – para o volume de gás de alimentação;
- Adsorção – para o volume de gás produto.

São selecionados os dados de vazão para cada ciclo, após o sistema ter alcançado o equilíbrio, e utilizada a rotina mostrada na Tabela A1.2. Neste trabalho foram feitos os cálculos de área em 10 ciclos de cada teste e tirada a média aritmética dos valores obtidos.

O volume obtido pelo cálculo de área deve ser corrigido para a pressão e temperatura do processo, conforme a Equação A2.3 (Anexo 2). Nesta correção do volume utilizou-se a temperatura ambiente como temperatura de processo, a pressão da coluna, no caso do transdutor de vazão 1 e a pressão atmosférica, no caso do transdutor de vazão 2.

Para o caso exemplo ilustrado neste anexo, os resultados da determinação do volume de gás processado estão apresentados na Tabela A1.3. Essa tabela mostra, também, os resultados dos cálculos de quantidade de oxigênio no processo (alimentação e produto), que permitem determinar a recuperação e a produtividade alcançadas no referido teste.

Tabela A1.3. Dados de processo e análise de desempenho do teste de separação.

TESTE: 99.04.05.3		Pressão de adsorção = 2,20 bar		P atmosf. = 0,892 atm				
		Tempo de adsorção = 11 s		T ambiente = 299,35 K				
		Massa de zeólita = 0,164 kg						
		Tempo de ciclo = 42s						
		Tempo de ciclo normal = 50s						
Ciclo	Vol. Gás (NI) produto	Vol. O <sub>2</sub> (NI) produto	Vol. O <sub>2</sub> (NI) press.+ads.	Quantidade O <sub>2</sub> no produto (mol)	Quantidade O <sub>2</sub> aliment. (mol)	Conc. média O <sub>2</sub> no produto (%)	Recuperação (%)	Produtividade (mol <sub>O<sub>2</sub></sub> /kg <sub>zeol.</sub> .ciclo)
11	0,7076	0,2623	0,2865	0,00953	0,02533	37,1	37,6	0,0691
12	0,7338	0,2722	0,2909	0,00989	0,02571	37,1	38,4	0,0718
13	0,6678	0,2483	0,2843	0,00902	0,02513	37,2	35,9	0,0654
14	0,6996	0,2592	0,2870	0,00941	0,02537	37,0	37,1	0,0683
15	0,7156	0,2671	0,2765	0,00970	0,02444	37,3	39,7	0,0704
16	0,7292	0,2714	0,2687	0,00986	0,02375	37,2	41,5	0,0715
17	0,6985	0,2631	0,2370	0,00955	0,02095	37,7	45,6	0,0694
18	0,7201	0,2671	0,2597	0,00970	0,02296	37,1	42,2	0,0704
19	0,7360	0,2746	0,2755	0,00997	0,02435	37,3	40,9	0,0724
20	0,6780	0,2515	0,2631	0,00913	0,02326	37,1	39,3	0,0663
<b>Média do teste =</b>						<b>37,2</b>	<b>39,6</b>	<b>0,0695</b>





## ANEXO 2

**NOTAS SOBRE A INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL****1.1. Evolução do Projeto e Montagem da Instalação PSA**

Devido às etapas do ciclo PSA serem extremamente rápidas, torna-se impraticável o controle manual de abertura e fechamento de válvulas. O projeto inicial da instalação para a separação de misturas gasosas por PSA, em escala de laboratório, previa o controle automático da instalação utilizando-se temporizadores elétricos e pressostatos, que determinavam a abertura e o fechamento das válvulas solenóides através de relés de contato. As medições de vazão e pressão eram feitas por meio de rotâmetro e manômetro, respectivamente e a análise de gases realizada por cromatografia gasosa, utilizando-se amostradores posicionados na linha de produto. A montagem inicial da instalação está ilustrada na Figura A2.1.

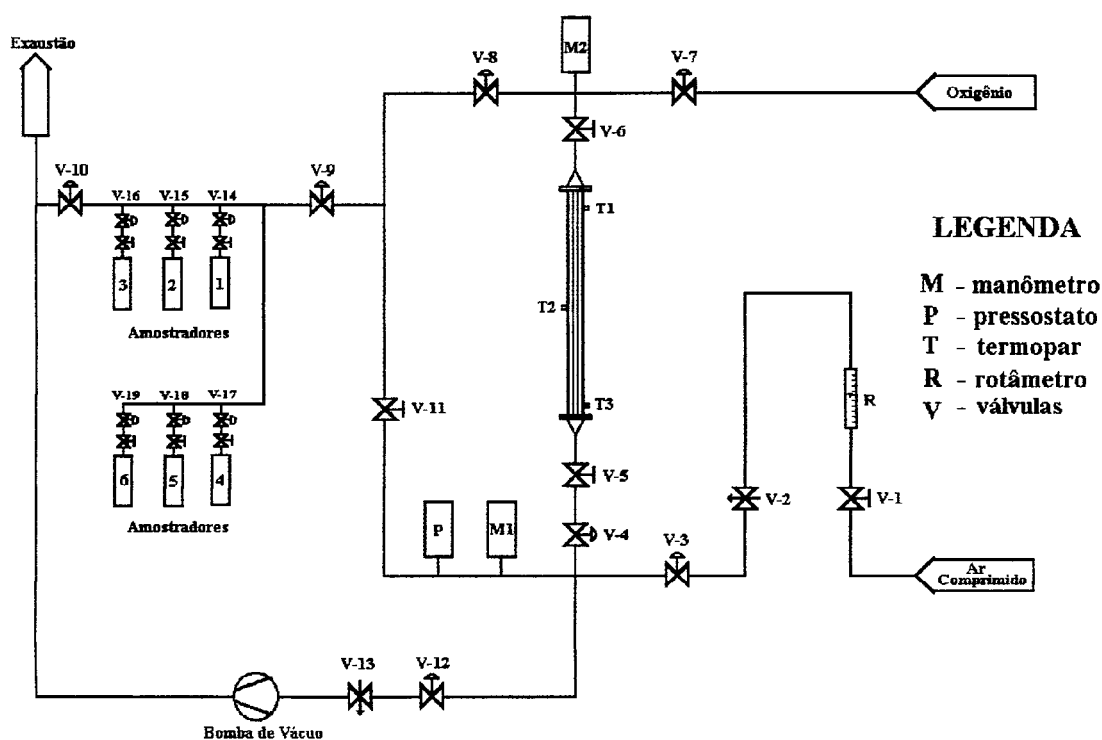


Figura A2.1. Desenho esquemático da primeira instalação PSA.

Esta concepção de projeto de automação trouxe várias dificuldades de operação. O controle da duração das etapas era prejudicado pela limitação dos temporizadores elétricos e dos pressostatos. Esta limitação prejudicava especialmente a retirada de amostras durante a etapa de adsorção, pois o funcionamento dos temporizadores exigia um tempo mínimo de 6 segundos para manter abertas as válvulas solenóides dos coletores de amostras. Como as etapas do ciclo PSA são extremamente rápidas (a etapa de adsorção pode durar cerca de 10 segundos), as amostras retiradas não eram representativas do processo em curso, dificultando a análise do mesmo. Além disso, o sistema não era totalmente automatizado, a definição dos parâmetros de processo era feita diretamente nos equipamentos e a instrumentação utilizada não permitia o registro dos dados, dificultando a análise do processo.

Após a realização de um estudo detalhado do processo, foi identificado que a melhor estratégia de controle seria através de um CLP (controlador lógico programável). Os temporizadores e pressostatos foram retirados e os manômetros e rotâmetro foram substituídos por um transmissor de pressão absoluta e transdutores de vazão, ambos com saída de 0-20 mA. Foi adquirido um “software” comercial para servir de sistema supervisor. A programação do CLP foi feita via “software”, seguido da simulação em bancada do programa elaborado. Efetuaram-se as montagens elétricas necessárias: conexão dos equipamentos à instalação PSA, montagem do painel elétrico, interligação dos equipamentos com o painel elétrico e instalação do microcomputador e conexão elétrica com o CLP. Em seguida, foram elaboradas as telas do sistema supervisor e configurados os canais de comunicação e base de dados do supervisor. As telas de supervisão foram elaboradas de acordo com as necessidades do processo. A etapa final da montagem constou das seguintes etapas: instalação do programa no CLP, testes de comunicação serial, testes da conexão elétrica, testes de operação da instalação, sintonia das malhas de controle. A Figura A2.2 mostra a tela principal com a configuração da segunda instalação PSA construída.

Nesta instalação as correntes gasosas de processo são, ainda, caracterizadas através da retirada de amostras utilizando-se recipientes de aço inox de 70 ml de capacidade, posicionados na linha de produto. O conteúdo de O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> nas amostras é determinado, posteriormente, por cromatografia gasosa.

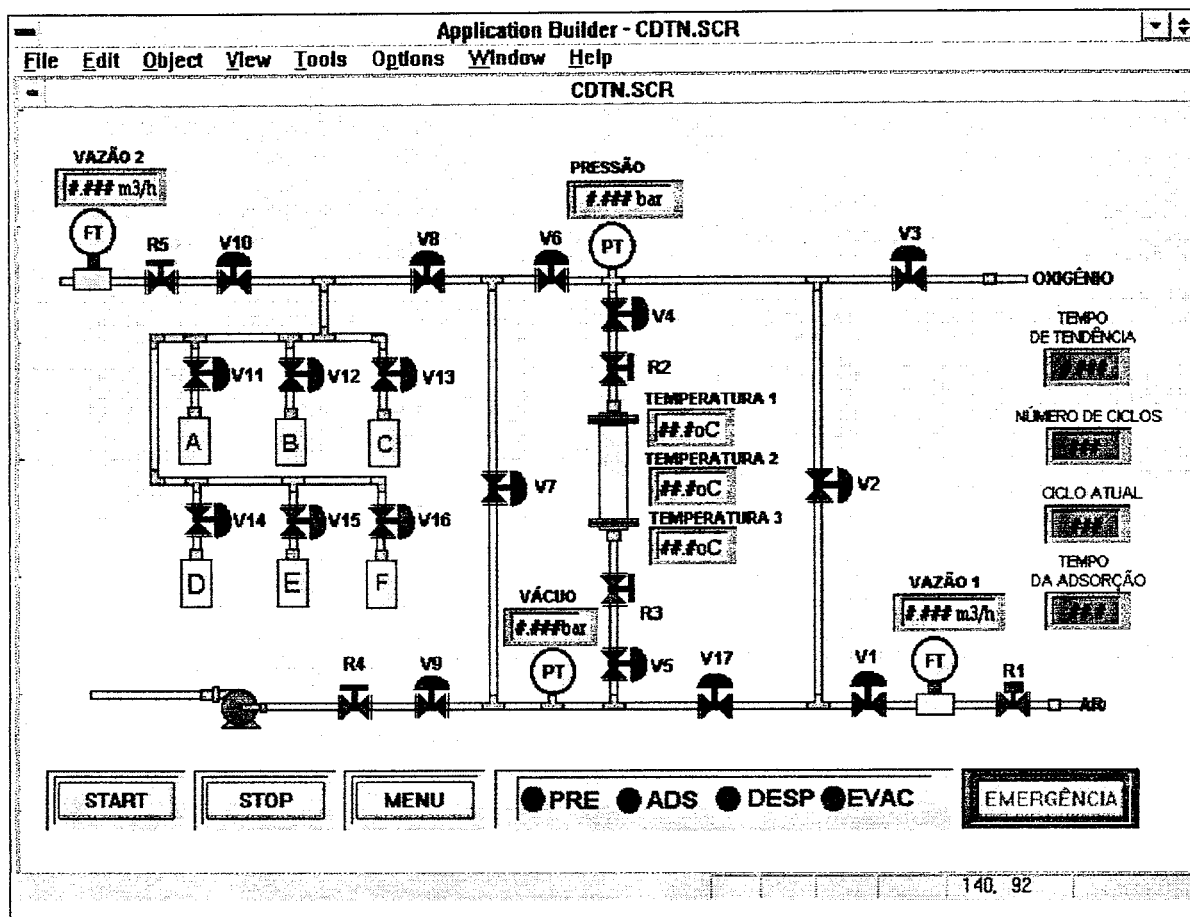


Figura A2.2. Configuração da segunda instalação PSA.

Em vista de problemas resultantes de volumes mortos (ver item 1.6 desse Anexo), foi necessária a substituição da tubulação e a retirada dos recipientes de coleta de amostra.

Foi desenvolvido um novo sistema de amostragem, utilizando-se um septo cromatográfico posicionado na saída da coluna (ver detalhes no item 1.6 deste Anexo). Desta forma o volume das amostras pôde ser bastante reduzido, possibilitando a obtenção de concentrações mais próximas dos valores reais existentes dentro da coluna. Além da mudança no sistema de amostragem também foi colocado um medidor de O<sub>2</sub> na linha de produto, à base de células eletroquímicas.

Foram feitas novas telas do sistema supervisorio e modificações nas configurações dos canais de comunicação e base de dados do supervisorio, em face das mudanças ocorridas na instalação. A versão do "software" supervisorio utilizada foi atualizada, o que exigiu novos testes de comunicação com o CLP.

Todas estas modificações resultaram na configuração atual da instalação, detalhada no Capítulo 4.

## 1.2. Atraso no Tempo de Resposta do Analisador de O<sub>2</sub>

O atraso no tempo de resposta do analisador de O<sub>2</sub> quando mede a composição do gás à saída do produto, pode ser estimado adicionando-se os seguintes atrasos:

1. Tempo para o gás chegar ao analisador.
2. Tempo para o oxigênio se difundir através da membrana sensora e do filme de eletrólito da célula de análise e reagir.
3. Tempo de amplificação do sinal elétrico.

O volume das tubulações e conexões entre a saída da coluna e o analisador de O<sub>2</sub> é de 150 cm<sup>3</sup>, aproximadamente. O tempo para o gás chegar ao analisador depende de sua vazão:

$$\Delta t = \frac{\text{volume}}{\text{vazão}}. \quad (\text{A2.1})$$

Para vazões variando entre 0,1 m<sup>3</sup>/h e 0,3 m<sup>3</sup>/h, o tempo estimado para o atraso 1 é de 1,8 s a 5,4 s, aproximadamente. O tempo para os atrasos 2 e 3 pode ser estimado registrando-se o tempo que o analisador leva para atingir 90 % da resposta. Passando-se uma corrente de oxigênio puro pelo analisador, foi verificado que esse tempo é de cerca de 16 s. O atraso no tempo de resposta do analisador é cerca de 18 s a 21 s. Como os ciclos PSA utilizados neste trabalho são muito rápidos (aproximadamente 1 min), e em vista do atraso na leitura do analisador, foram obtidos apenas valores médios da concentração de O<sub>2</sub> no produto e não os valores instantâneos.

## 1.3. Calibração do Analisador de O<sub>2</sub>

Na calibração do aparelho é preferível usar um gás de referência cujo conteúdo em oxigênio seja próximo ao fundo de escala. Neste trabalho, utilizou-se oxigênio 100 % como gás de referência e as misturas O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> com 79,9 % e 59,9 % O<sub>2</sub>, nas aferições.

Após ligar o aparelho e estabilizá-lo, deixa-se passar o gás de referência a baixa vazão e à pressão atmosférica. Espera-se um tempo suficiente para purga do sistema e para que o analisador entre em equilíbrio, da ordem de 5 minutos. Pressiona-se o botão SPAN uma vez. Imediatamente (dentro de 5 s), pressionam-se os botões  $\Delta$  ou  $\nabla$  até que o mostrador esteja estável e lendo 100 %. A unidade está calibrada. Pode-se conferir a leitura utilizando-se os gases 79,9 % e 59,9 % O<sub>2</sub>. A precisão do analisador é de  $\pm 2$  % do fundo de escala (FS) à temperatura constante.

#### **1.4. Relatório de Dados de Processo**

O sistema supervisorio gera relatórios com os dados de processo enviados pelo CLP, a cada segundo. As mudanças nas etapas do processo ocorrem quando o CLP manda sinais de comando para a abertura e o fechamento das válvulas solenóides. Estes sinais são estabelecidos por contagem de tempo nas etapas de pressurização e adsorção e por contagem de tempo ou determinação de pressão mínima na etapa de despressurização.

Verificou-se nos relatórios que os tempos estabelecidos no ajuste de parâmetros não eram sempre observados. Por exemplo, quando a etapa de adsorção deveria durar 15 segundos, às vezes durava 14, 13 ou até 12 segundos. Não foi possível estabelecer com precisão a causa deste comportamento, mas suspeita-se que o problema esteja na configuração dos temporizadores do CLP ou nas memórias acumuladoras de contagem de tempo. Além disso, ocorre às vezes uma pequena defasagem entre o início de uma etapa e as leituras dos instrumentos. Isto é devido a um certo atraso na resposta dos instrumentos e na abertura/fechamento das válvulas solenóides.

#### **1.5. Transdutores de Vazão Mássica**

O modelo Hastings HFM consiste de um tubo capilar metálico uniformemente aquecido por um fio de resistência conectado no ponto médio do capilar. Dois termopares são soldados a igual distância do ponto médio e geram saídas idênticas quando não há fluxo. Quando ocorre um fluxo através do tubo é gerado calor do tubo para o gás na entrada e do gás de volta ao tubo na saída, criando uma distribuição de temperatura assimétrica. Os

termopares detectam essa variação de temperatura e produzem um sinal de saída em milivolt, proporcional à variação.

A leitura da vazão volumétrica depende das características físicas do gás, a saber, sua capacidade calorífica e massa específica (Mendes, 1993):

$$\Delta T_{\text{sinal}} = K.C_p \cdot \rho \cdot \phi_v, \quad (\text{A2.2})$$

onde  $\Delta T_{\text{sinal}}$  é o sinal lido no transdutor,  $K$  uma constante,  $C_p$  capacidade calorífica,  $\rho$  massa específica do gás e  $\phi_v$  a vazão volumétrica. Uma vez que a capacidade calorífica de muitos gases é relativamente constante para amplas faixas de temperatura e pressão, o transdutor pode ser calibrado diretamente para esses gases. Variações na composição do gás usualmente requerem apenas a aplicação de um fator de correção por causa da diferença na capacidade calorífica, tornando o transdutor de vazão capaz de medir uma grande variedade de gases.

A vazão volumétrica vem normalmente expressa em Nℓ/min (litros normais por minuto), ou seja, referida à pressão de 1 atmosfera e à temperatura de 0 °C. Os transdutores utilizados neste trabalho foram calibrados com nitrogênio em condições normais de T e P. Uma vez que as capacidades caloríficas do N<sub>2</sub> e do O<sub>2</sub> não variam com a temperatura, pode-se corrigir apenas a variação devido à pressão e à temperatura operacionais

$$\phi_2 = \phi_1 \frac{1}{273,15} \frac{T}{P}, \quad (\text{A2.3})$$

onde  $\phi_1$  é a vazão volumétrica lida pelo transdutor.

O fator de correção para o ar é 1,00 e para oxigênio puro 0,97. Para uma mistura O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> com 50 % O<sub>2</sub>, o fator de correção é de 0,985. Assim, o erro máximo cometido por variação da composição é de 1,5 %, que é menor do que o erro que o instrumento apresenta (6,7 a 20 % relativo, para a faixa de vazões utilizadas). Essa correção não foi levada em conta neste trabalho.

## 1.6. Volumes Mortos

Para monitorar eficientemente a composição do gás produto é necessário que o volume morto existente entre a saída da coluna e o analisador de O<sub>2</sub> seja o menor possível. Um grande volume morto gera um acúmulo de gás produto nas tubulações, dificultando o fluxo de gás até o analisador de O<sub>2</sub> e prejudicando os resultados de leitura de composição (Mendes, 1993).

O projeto inicial da instalação previa a retirada de amostras através de um sistema de amostragem com tubulações de 16 mm de diâmetro e amostradores com capacidade de 70 cm<sup>3</sup> posicionados na linha de produto. O conteúdo de O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> nas amostras seria determinado, posteriormente, por cromatografia gasosa.

Testes operacionais realizados indicaram que este sistema era inadequado para o acompanhamento das variações que ocorrem durante o processo, uma vez que as etapas do ciclo são muito rápidas, da ordem de segundos e o volume morto da linha de amostragem era muito grande em relação ao volume da coluna. Isto provocava a retenção de gases nas tubulações, não sendo possível obter uma amostra representativa do produto.

Para sanar esse problema as tubulações foram substituídas por mangueiras flexíveis de 6 mm de diâmetro e conexões compatíveis com esse diâmetro. Além disso, a instalação foi também simplificada pela retirada de várias válvulas solenóides deste sistema de amostragem e pela redução na linha de alimentação, que também teve suas tubulações mudadas para tubos de 6 mm de diâmetro.

Também foi desenvolvido um novo sistema de amostragem (Figura A2.3), utilizando-se um septo cromatográfico posicionado na saída da coluna.

Perfurando-se o septo cromatográfico com uma seringa micrométrica faz-se a retirada de amostras de gás para análise por cromatografia gasosa. Essa seringa possui uma válvula que permite a retenção das amostras, sem risco de contaminação com o meio ambiente.

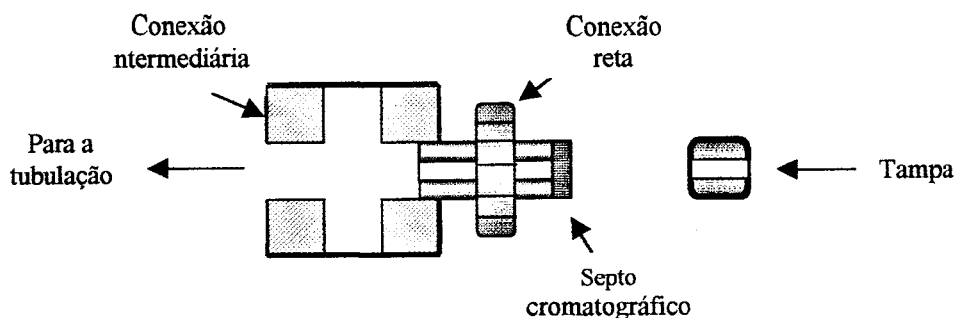


Figura A2.3. Detalhe do ponto de amostragem.

## 1.7. Transmissor de Pressão

O equipamento LD301 da SMAR é um transmissor inteligente de pressão absoluta com controle PID incorporado. Ele é baseado em um sensor capacitivo que proporciona uma operação segura e um excelente desempenho em campo. O tempo de resposta do sensor é de 0,2 s e a precisão de  $\pm 0,1\%$  do span.

## 1.8. Detalhamento da Operação da Instalação

Inicialmente uma massa conhecida de adsorvente é introduzida na coluna de forma a obter um leito uniformemente empacotado. Este é então regenerado a 350 °C durante 3 a 5 dias, dependendo do grau de saturação dos poros do adsorvente.

Ligam-se os transdutores de vazão, que precisam de um pré-aquecimento de 15 minutos, e calibra-se o analisador de O<sub>2</sub>. Abrem-se as garrafas de ar comprimido e regula-se a pressão desejada. Liga-se a chave geral do CLP e, após 5 s, todas as válvulas são automaticamente abertas para equilibrar a pressão na instalação. Em seguida o sistema supervisor é ligado e definidos os parâmetros de processo: tempo de pressurização, tempo de depressurização ou pressão mínima, tempo de adsorção e número de ciclos. Na tela principal do sistema aciona-se o botão “Ajuste”, o que provoca a abertura das válvulas V4, V2, V7, V5 e V6. Neste momento ajustam-se a pressão e a vazão do gás de alimentação. Inicia-se o processo pelo acionamento do botão “Start”. O tempo de pressurização é, então, ajustado através da válvula manual R1. O sistema permite o reajuste de parâmetros durante



a operação, bastando acionar os botões “Menu” e “Ajuste Geral”. Quando todo o processo estiver funcionando adequadamente, faz-se o registro do teste acionando-se o botão Relatórios na tela de Gráficos.

Após o término do teste, pressuriza-se novamente a coluna para evitar a entrada de umidade no leito através das pequenas fugas existentes nas tubulações.

O arquivo texto gerado com os dados de processo é convertido em planilha eletrônica e trabalhado para análise do comportamento das diversas variáveis e cálculo do volume processado.

## **1.9. CLP e Sistema Supervisório**

O controlador lógico programável é um equipamento eletrônico digital com “hardware” e “software” compatíveis com aplicações industriais. Cada sinal recebido pelo CLP, a partir de dispositivos ou componentes externos, é chamado de ponto de entrada, enquanto que cada sinal produzido pelo CLP para acionar dispositivos ou componentes do sistema de controle constitui um ponto de saída. A lógica existente entre os pontos de entrada e de saída e que executa as funções desejadas, de acordo com o estado das entradas no CLP, é o programa.

Os elementos básicos de um controlador programável podem ser vistos na Figura A2.4.

O terminal de programação é um dispositivo conectado temporariamente ao CLP para introduzir o programa do usuário, para verificar programas já introduzidos, efetuar modificações e manutenções.

A Unidade Central de Processamento (UCP) é o centro do CLP, onde todas as decisões para controlar uma máquina ou processo são tomadas. A UCP recebe dados de entrada, realiza as decisões lógicas baseada no programa armazenado e gera as saídas.

A estrutura de E/S é encarregada de filtrar os vários sinais recebidos ou enviados para os componentes externos do sistema de controle.

Os dispositivos do campo são normalmente selecionados, fornecidos e instalados pelo usuário final do sistema CP.

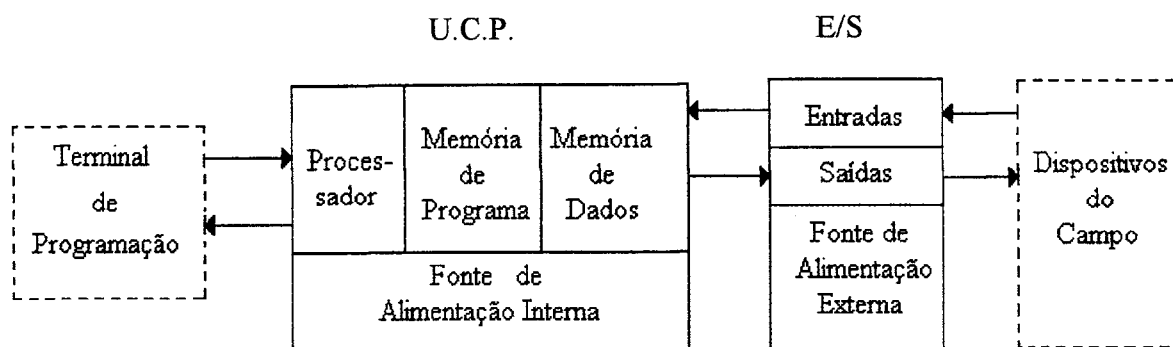


Figura A2.4. Diagrama de blocos generalizado de um CLP.

Um CLP realiza continuamente um ciclo de varredura que consiste em:

- Leitura das entradas;
- Execução do programa, que consiste em calcular novas saídas em função das entradas, de acordo com a seqüência de instruções;
- Atualização das saídas.

Neste trabalho utilizou-se o CLP Altus modelo AL-600, com uma freqüência de amostragem experimental de 1 s.

O sistema supervisorio utilizado é o Unisoft<sup>®</sup> – versão 1.91, da Unisoft Sistemas Ltda., que é um poderoso e flexível “software” para automação de processos, permitindo criar aplicações em diversos segmentos. Utiliza um microcomputador com processador Pentium<sup>®</sup> 200 MHz em ambiente Windows 95<sup>®</sup>, interligado em tempo real ao processo através do CLP. O Unisoft<sup>®</sup> fornece as funções necessárias para controle e supervisão de processos (MMI – Man-Machine Interface), assim como para armazenamento e aquisição de dados (SCADA – Supervisory Control and Data Acquisition) oferecendo uma poderosa ferramenta para automação de processos.