

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. ABSORÇÃO

Os processos de separação constituem um dos aspectos fundamentais da indústria química. Vários dos processos que se utilizam atualmente são conhecidos há muito tempo, passando, apenas por modernizações em função do desenvolvimento associado aos métodos de controle de processos. As operações unitárias de separação são o coração das engenharias de processo e química (Garside, 1994). O conhecimento e domínio destas operações unitárias sempre foram primordiais para que não houvesse nem perda do produto, nem desperdício de energia, preservando a economia do processo.

A importância das separações advém do fato de que, para a maioria dos processos de obtenção dos mais diversos produtos químicos, uma vez efetuada a reação química principal, quando se sintetizou o composto, objeto da unidade, requer-se separá-lo, sem perdas, preservando, tanto as características do produto, quanto a economia do processo produtivo. As separações envolvidas são operações unitárias cobrindo uma extensa gama de possibilidades, desde as etapas de purificação do produto – filtração, evaporação e destilação, seu condicionamento, como, por exemplo, a precipitação, cristalização, lavagem e secagem, como ainda as separações requeridas para evitar a emissão de poluentes diversos ao meio-ambiente, como filtração, separação por ciclones, colunas de absorção, que também podem ser utilizadas para recuperá-los.

As operações unitárias convencionais de separação são, em sua maioria, grandes consumidoras de energia, estimando-se que, de forma geral, entre 40 e 70 % dos custos de investimento e operacionais sejam relativos a estas operações unitárias, requerendo ainda continuidade e intensidade de investimentos, sempre crescentes, levando em conta a pressão da concorrência, em termos de custos e padrões de qualidade, bem como o aumento da abrangência e exigência da legislação ambiental (Technical Insights, 1988).

A maior parte das operações unitárias na indústria química se referem aos problemas de mudança de composição de soluções e misturas utilizando métodos que não envolvem reações químicas, podendo ser totalmente mecânicas, tais como a separação de sólidos suspensos em líquidos, envolvendo a filtração, ou separando sólidos por diferença granulométrica, utilizando peneiras. Quando, porém, as operações unitárias envolvem mudanças nas composições das soluções, elas são conhecidas como difusionais, ou então operações envolvendo transferência de massa.

É bastante conhecido que, ao final de uma operação envolvendo métodos mecânicos de separação, a substância tratada estará tecnicamente pura, ao passo que, se o tratamento ocorrer por métodos difusionais, a substância tratada não estará totalmente pura, mas impregnada ou associada a outras substâncias, o que se deve ao caráter de equilíbrio que caracterizam os métodos difusionais (Treybal, 1980).

As operações difusionais podem, grosso modo, ser classificadas como:

- contato direto de fases miscíveis, de pequena aplicação industrial, devido à dificuldade de manter gradientes de concentração sem misturar o fluido; a difusão térmica envolve a formação de uma diferença de

concentração através de um líquido único ou fase gasosa pela imposição de um gradiente de temperatura sobre o fluido, tornando então a separação dos componentes da solução possível, como é o caso, por exemplo, dos isótopos de urânio, na obtenção do hexafluoreto de urânio (Treybal, 1980);

- contato de fases miscíveis, separadas por uma membrana, necessária para evitar a mistura das fases, sendo, contudo, permeável, aos componentes das soluções, caracterizando os processos difusionais; comuns para todos os casos de utilização de membranas densas, como, por exemplo, no caso da permeação gasosa, a permeação de vapores orgânicos contidos no ar, tornando possível sua recuperação (Amaral, 2008; Amaral, 2009; Braga et alli, 2007; Braga, 2009, Ferraz et alli, 2009), ou então, no caso de processos difusionais envolvendo líquidos dos dois lados da membrana densa, processo de nano-filtração para a purificação de corrente constituída de solução aquosa de ácido acético, na fabricação de acetato de celulose (Nasser & Iacovone, 2000; Nasser & Taqueda, 2007^B), como ainda, para exemplificar processo difusional envolvendo líquido-vapor, cita-se processo de pervaporação para a desidratação parcial da massa reacional de produção de metil-iso- butil-cetona (MIBK) através da hidrogenação de acetona, em reação de pseudo-equilíbrio, em que a retirada parcial da água, como vapor, desloca o equilíbrio para o lado do produto, aumentando o rendimento da reação (Nasser et alli, 2008);

- contato de fases imiscíveis, assinalando a marcante aplicação industrial de duas das seis diferentes combinações possíveis, que são: líquido-líquido, em que dos diversos casos cita-se, como exemplo, a recuperação de ácido acético a baixas concentrações de soluções aquosas, utilizando a extração com metil-tércio-butil-éter (MTBE), pela impossibilidade de efetuar destilação direta, devido à baixa volatilidade relativa de ambos componentes (Nasser & Ramos, 2001), além da combinação mais comum, gás-líquido, que inclui as operações unitárias

de destilação e absorção, sendo a primeira caracterizada pela presença em ambas as fases de todos os componentes da mistura em quantidades apreciáveis; portanto, a absorção se caracteriza por ter apenas um ou vários dos diversos componentes das misturas das fases líquida e gás; por exemplo, se a mistura amônia e ar for colocada em contato com água, uma boa parte da amônia e praticamente nada do ar se dissolverá na água, sendo, portanto, uma maneira de separar a amônia do ar, caracterizando, portanto, a operação de absorção de amônia na água (D'Andrea et alli, 2008), sendo seu inverso possível, pela passagem de ar pela solução de amônia em água, ocorrendo a passagem de alguma quantidade de amônia para o ar, o que caracteriza a operação de esgotamento (conhecida tecnicamente pelo termo em inglês, *stripping*), ou, ainda dessorção (Treybal, 1980).

Esta classificação geral das operações unitárias é muito significativa, porque define quais fenômenos de transporte de troca de movimento, massa e energia estão envolvidos, cujo conhecimento é fundamental para definir o equacionamento que se requer para dimensionar e especificar os equipamentos requeridos, seqüência esta que caracteriza a fenomenologia (Bird, 2002).

2.1.1. ABSORÇÃO GERAL

2.1.1.1. DEFINIÇÕES

A absorção gasosa é uma operação unitária difusional em que um ou vários componentes da mistura gasosa de alimentação se dissolve no líquido. Consiste na operação inversa ao esgotamento ou dessorção ("stripping"), utilizada quando se deseja transferir compostos voláteis, contidos na mistura líquida alimentada para a fase gasosa (Green, 2007).

Apesar de ambas operações referenciadas se constituírem em operações unitárias difusionais de separação, diferem da destilação pelo caráter da separação do componente mais volátil, que, no caso da destilação, é separado por evaporação total da mistura, seguida de condensação e refluxo parcial, garantindo a obtenção da pureza adequada do elemento mais volátil. Ou seja, na destilação, a transferência de massa, ou processo difusional, ocorre entre a mistura líquida e seu vapor, ao passo que, tanto na absorção quanto no *stripping*, a transferência de massa ocorre entre a fase líquida da mistura e um outro gás.

Na absorção, o soluto, único, ou uma mistura deles, todos em fase vapor, contidos numa corrente gasosa, são transferidos para a fase líquida do produto em fase líquida que os absorve. No caso do *stripping*, o inverso ocorre, ou seja, o soluto, ou a mistura deles, desta feita em fase líquida, são transferidos, para o produto gasoso utilizado na operação (Humphrey & Keller, 1997).

Em comum, ambas as operações unitárias, destilação e absorção, são representadas como uma seqüência de estágios de equilíbrio entre as fases, líquida e vapor (ou então outro gás, que não seu vapor, para a absorção), o que, na prática, ocorre em colunas verticais cilíndricas, nas quais são instalados dispositivos de contato, tais como pratos ou recheios.

Os fluxos das correntes de gás - vapor e líquido normalmente ocorrem em contra corrente e os dispositivos garantem superfície de contato e turbulência necessária para que ocorra transferência de massa e de energia.

2.1.1.2. APLICAÇÕES

Tanto a absorção como a dessorção ou *stripping* têm importantes aplicações na purificação do produto como também em processos de proteção ambiental. Nesta área, a absorção é muito utilizada para remover contaminantes de gases, como é o caso da separação de amônia com água (D'Andrea et alli, 2008). A dessorção ou *stripping* é comumente utilizado para remover compostos orgânicos voláteis (VOC's), tais como o benzeno, de águas residuárias (Humphrey & Keller, 1997).

A remoção de gás sulfídrico do gás natural por absorção no solvente mono-di-etanol-amina (MDEA) pode ser feita tanto em colunas providas de pratos, como de recheios, apesar de que a experiência evidencia que a utilização de recheios estruturados para esta aplicação resulta em colunas de menores alturas e diâmetros, desde que a viscosidade do líquido não seja elevada. Da mesma forma, a desidratação de gás natural utilizando como solvente o tri-etileno glicol se constitui numa operação de absorção tradicionalmente realizada em pratos providos de campânulas, que foram melhorados, seja em termo de eficiência, como de capacidade, pela substituição dos pratos por recheios estruturados. Cita-se ainda a recuperação de óxido de etileno, por absorção em água, experiência em que a substituição de pratos perfurados por recheios estruturados resultou numa redução de 20% do consumo requerido de água (Humphrey & Keller, 1997).

As diversas utilizações têxteis do acetato de celulose sempre têm em comum a obtenção de um colódio, extremamente viscoso, resultado da obtenção de solução homogênea de elevada concentração de sólidos em acetona, que necessita ser recuperada após a fiação, por razões ambientais e econômicas. Apesar de existirem unidades fabris que utilizam processos de recuperação tais como a adsorção em leitos de carvão ativado, a recuperação da acetona contida no ar que sai da etapa de fiação e das

etapas subseqüentes da produção, é feita de forma mais econômica e segura pela absorção da acetona em água fria, alimentada pelo topo das colunas, que eram originalmente equipadas por pratos perfurados, sendo atualmente também utilizado o recheio estruturado (Nasser & Taqueda, 2008).

2.1.2. CONCEITOS DE PROJETO

Conforme o explicitado no objetivo específico, o presente trabalho não pretende conceituar os critérios de projeto de forma exaustiva e completa, como tão bem realizado em trabalhos de referência (Salvagnini, 1984), mas tão somente referenciá-los para a aplicação que constitui o objeto do presente estudo, para que se permita executar a contraposição dos procedimentos fenomenológicos à pretendida utilização de ferramentas estatísticas com a finalidade de aumentar a abrangência dos primeiros.

O procedimento de projeto de uma coluna de absorção, comum para os processos similares de dessorção ou *stripping*, bem como para a destilação, requer a determinação do diâmetro e da altura. O diâmetro é função da capacidade de operação, o que, no caso específico da absorção, é determinado pela vazão de alimentação da corrente gasosa, contendo o vapor do produto ou produtos que se deseja esgotar.

De forma geral, simplificada e esquemática, o projeto de uma coluna envolve várias etapas, conforme o indicado na Figura 2.1.

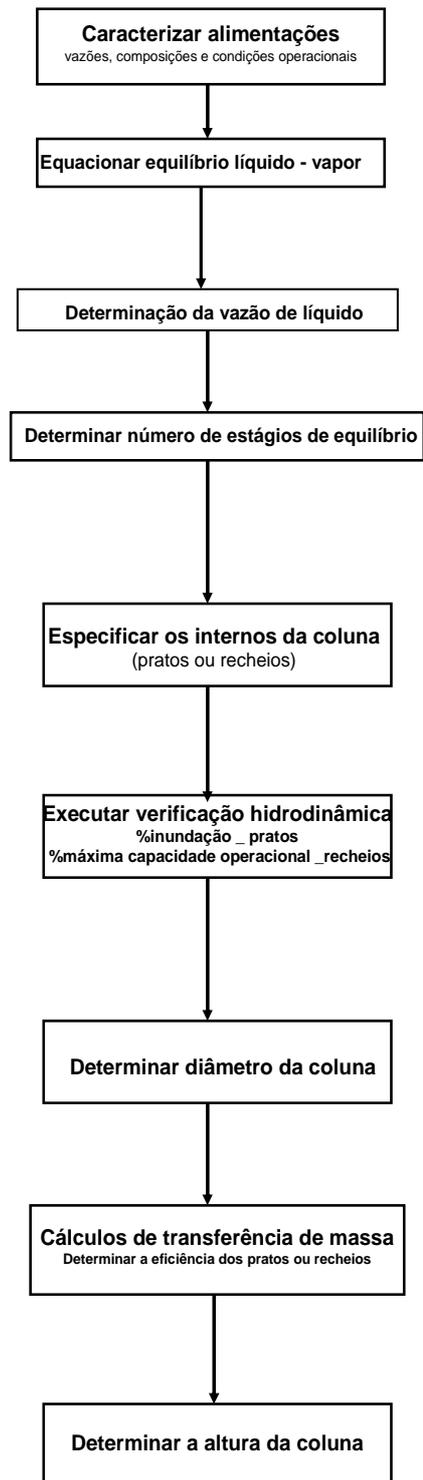


Figura 2.1 Etapas fundamentais do projeto de coluna de absorção
Fonte: Humphrey & Keller, 1997

Como o escoamento hidráulico do líquido utilizado influi na eficiência dos pratos ou dos recheios, a verificação hidrodinâmica executada para o diâmetro calculado, determina a altura da coluna. Através do procedimento usual, inicia-se a especificação da coluna pela determinação de seu diâmetro, com base na vazão da corrente gasosa alimentada, impondo-se, para o interno a ser utilizado, o nível de inundação, para o caso de pratos, ou, para o caso de recheios, a porcentagem da máxima capacidade operacional, dada como o nível de perda de carga que se pretende ou com a qual é permitido trabalhar. Para a especificação dos pratos, impõe-se uma porcentagem de aproximadamente 80% da capacidade de inundação, ao passo que, para o caso de utilização de recheios, impõe-se aproximadamente 70% da máxima capacidade operacional, como sendo a porcentagem que não compromete o consumo energético da operação.

Concluída esta etapa de verificação hidrodinâmica, bem como o diâmetro da coluna calculado, utiliza-se o número de estágios de equilíbrio e a eficiência dos pratos ou recheios, para determinar a altura da coluna. No caso da coluna de pratos, o espaçamento entre eles ainda possibilita verificar a ocorrência de inundação pelo vertedouro, que também compromete a efetividade da coluna.

Da descrição geral, detalha-se a seguir os pontos de maior significado conceitual, importantes tanto para uma explicação geral, quanto para o caso específico em estudo.

2.1.3. EQUILÍBRIO LÍQUIDO VAPOR

Para qualquer dos tipos de operação unitárias que envolvam seqüências de estágios de equilíbrio, como é o caso da absorção, sendo também válido tanto para o *stripping* como para a destilação, a escolha do modelo de

equilíbrio é fundamental. No caso de absorção de voláteis orgânicos, visando evitar sua emissão à atmosfera, bem como recuperá-los, devido às baixas concentrações envolvidas, principalmente no topo da coluna, a coerência do modelo de equilíbrio líquido-vapor deve ser avaliada.

Na fase líquida, forças entre moléculas não esféricas dependem não somente das distâncias entre seus centros, mas também de sua orientação relativa, o que é evidenciado, por exemplo, por seus pontos de ebulição, com relação aos seus pesos moleculares. Soma-se a estas interações físicas, as químicas, levando à formação de novas espécies moleculares, como também, de forma freqüente, alterando as propriedades termodinâmicas das misturas, resultando, no caso de equilíbrio líquido-vapor, em desvios da idealidade causados pela alteração das volatilidades dos componentes originais, com conseqüente impacto em suas fugacidades. As pontes de hidrogênio se constituem num efeito comum de interação química na termodinâmica das soluções, pois, embora sejam mais fracas que as ligações covalentes, diminuem a distância entre os centros das moléculas ligadas, aumentando a polaridade, freqüentemente levando à formação de complexos, além de persistirem na forma vapor (Prausnitz et alli, 1999).

O presente trabalho estuda o binário acetona – água. A água e a acetona são conhecidas por apresentar um equilíbrio líquido-vapor de comportamento não ideal, explicado e justificado por suas estruturas moleculares: elevada polaridade da água, devido às ligações angulares entre oxigênio e hidrogênio e à elevada eletronegatividade do oxigênio, resultando na ocorrência das pontes de hidrogênio, que explica a elevada temperatura de ebulição da água, apesar de seu baixo peso molecular.

A acetona tem um átomo de oxigênio com uma dupla ligação a um átomo de carbono, não permitindo a formação de ponte de hidrogênio, apresentando baixa polaridade, resultando numa relativamente baixa temperatura de ebulição.

Em mistura, as moléculas de acetona rompem as pontes de hidrogênio entre as moléculas de água, formando novas pontes de hidrogênio entre suas moléculas e as de água, resultando num comportamento do equilíbrio líquido-vapor com um desvio positivo, com relação à idealidade, caracterizado, para pressões próximas à atmosférica, por um comportamento segundo a lei de Henry para a acetona. Isto fica claro para a região de baixa concentração de acetona, em que ela se comporta como qualquer outro gás dissolvido.

Conseqüentemente, para o sistema em estudo, todos componentes se encontram na fase líquida, cada qual interferindo no comportamento da outra substância, e, em específico, a presença dos componentes do ar no sistema de absorção interfere no equilíbrio líquido-vapor da mistura água-acetona (Prausnitz et alli, 1999).

A modelagem do equilíbrio líquido-vapor de sistemas como o estudado requerem habilidade de lidar com o desvio da idealidade em ambas fases.

A não idealidade da fase líquida de misturas é equacionada pela análise de sua fugacidade expressando suas funções de excesso, que relacionam as propriedades das soluções reais àquelas das soluções ideais, através da determinação dos coeficientes de atividade, utilizados na equação de cálculo da energia de Gibbs, cuja exatidão depende da composição e da variabilidade dos coeficientes com a temperatura e concentração. Contudo, mesmo se os dados forem extremamente exatos, os resultados são somente aproximados porque, sem nenhuma informação adicional, as

equações com dois parâmetros ajustáveis são muito limitadas, como é o caso de equações como as de van Laar, Margules, Wilson e UNIQUAC. Para melhor descrever a não idealidade da fase líquida das misturas, se faz necessário expressão para cálculo da energia de Gibbs que contenha mais do que os dois parâmetros binários. Este é o caso da equação NRTL, que é a que melhor se adapta às misturas líquidas não ideais, através da adequação do parâmetro de não aleatoriedade, que leva apenas em consideração a natureza do sistema, conferindo a flexibilidade requerida para representar a forma de excesso da energia de Gibbs, constituindo-se na equação mais simples e com melhor base teórica, com resultados muito precisos, aplicável para sistemas binários, ternários e múltiplos (Prausnitz et alli, 1999, Renon & Prausnitz, 1968).

A não idealidade da fase vapor das misturas é corrigida pela determinação da fugacidade parcial dos componentes, que expressa sua dependência pelas interações moleculares através de diferentes equações de estado. Entretanto, é mais usual o emprego da equação virial de estado por sua simplicidade. A equação virial de estado é constituída por uma série exponencial da densidade molar em que os coeficientes viriais dependem das interações moleculares. Trunca-se usualmente a equação no segundo coeficiente virial, para o qual os dados experimentais são muito mais abundantes e precisos. Portanto, as correções da não idealidade da fase vapor de uma mistura são calculadas a partir de correlações empíricas do segundo coeficiente virial (Prausnitz et alli, 1999).

Os métodos originalmente utilizados para calcular o segundo coeficiente virial apresentavam a desvantagem de requererem parâmetros obtidos a partir de levantamentos de dados, nem sempre precisos ou com resultados inexatos. A vantagem do modelo Hayden-O'Connel é que a determinação do segundo coeficiente virial é feita usando apenas as propriedades críticas e a estrutura molecular, obtendo um método muito mais exato. Esta exatidão é

ainda aprimorada por levar em consideração os diversos componentes que influem nas interações moleculares, tais como as que se verificam em estado livre, em equilíbrio meta-estável, ligações físicas e químicas, confirmando que a não idealidade de uma mistura gasosa afeta principalmente o componente mais pesado, que, no caso presente, é a acetona (Hayden, 1975).

Existem relatos positivos quanto à utilização combinada da equação Hayden-O'Connel, para a correção da não idealidade da fase vapor de uma mistura, através da adequação do segundo coeficiente virial, com a correção de sua fase líquida, utilizando a equação NRTL para misturas em que o desvio da idealidade na fase vapor é ainda mais significativo, por haver dimerização, portanto, mais importante do que a complexação descrita para o sistema estudado (Zhicai, Y. et alli, 1998, Bernatová et alli, 2006), ou outras referências, em que são relatadas a combinação da equação Hayden-O'Connel para a fase vapor, com diversos modelos de correção da não idealidade da fase líquida (Margules, van Laar, Wilson, UNIQUAC e NRTL), concluindo pelo melhor desempenho da combinação NRTL – Hayden-O'Connel (Yu et alli, 2001, Chang et alli, 2006). Por fim, cita-se relato em que a combinação NRTL – Hayden-O'Connel foi utilizada para o desenvolvimento de processo, como fonte confiável de dados (Wu et alli, 2007).

2.1.4. NÚMERO DE ESTÁGIOS TEÓRICOS

Para a especificação de uma coluna de absorção, independente de ser equipada de pratos ou recheios, as duas dimensões mais importantes são o diâmetro e a altura. O diâmetro é o que deve ser inicialmente definido, pois depende das vazões de alimentação das correntes de gás e líquido, sendo, todavia, o peso da vazão de alimentação de gás muito mais determinante. A

altura da coluna depende de uma série de fatores, como, por exemplo, o tipo de dispositivo de contato, ou seja, pratos ou recheios, que requerem dimensões características dos internos muito distintas, que muito influenciam a altura final da coluna (McCabe & Smith, 1987).

Contudo, antes mesmo de definir o tipo de dispositivo de contato, se faz necessário definir o número de estágios teóricos necessários para efetuar a absorção requerida.

Um estágio teórico ou ideal é definido como aquele em que o tempo de contato entre as fases, supondo uma mistura perfeita, seja suficiente para que as correntes de saída do estágio estejam verdadeiramente em equilíbrio. Para uma dada mistura binária, expressa graficamente por sua curva de equilíbrio, e, para uma coluna de absorção ou destilação provida de um meio de contato definido, representado graficamente por sua linha de operação, estando relacionado à força motriz requerida para estabelecer o equilíbrio, o que depende da distância entre a curva de equilíbrio e a linha de operação, o número de estágios teóricos é, portanto, a quantidade de estágios requerida para efetuar o serviço proposto, considerada a composição do soluto na alimentação e a desejada à saída.

Para pratos, a eficiência de um estágio real é expressa pela aproximação da composição real do soluto na corrente de saída, com relação à composição de equilíbrio. Para uma coluna de absorção, contando os estágios de cima para baixo, define-se a eficiência Murphree do prato, E_G , como a expressão de aproximação do equilíbrio com o real, expressa, para a fase gasosa, como:

$$E_G = \frac{Y_{n+1} - Y_n}{Y_{n+1} - Y_n^*} \quad (2.1)$$

sendo:

Y_n – composição do soluto, usualmente expressa pela fração molar do soluto na corrente gasosa, deixando o prato;

Y_n^* – composição do soluto na fase gás em equilíbrio com o líquido sobre o estágio, em que a composição molar do soluto é X_n , constante, considerando que o líquido esteja perfeitamente agitado;

Y_{n+1} – composição do soluto na fase gás entrando no prato em estudo, vinda do prato imediatamente inferior.

Na situação descrita, supondo que o líquido esteja perfeitamente agitado sobre o prato n , E_G é sempre inferior a 1.

O número de estágios reais, N_R , é, conseqüentemente obtido pela relação entre o número de estágios teóricos, N_T , e a eficiência.

$$N_R = \frac{N_T}{E_G} \quad (2.2)$$

O cálculo do número de estágios teóricos é muito complexo quando o número de componentes é grande. No caso de misturas binárias, como a de acetona e água, utilizada no presente estudo, existem diversos métodos consagrados, podendo ser rigorosos, de solução trabalhosa, via sucessivas tentativas e erros, ou simplificados, em que a precisão é mantida, dentre os quais o método gráfico de McCabe-Thiele (Salvagnini, 1984).

Este método gráfico é o mais empregado e utilizado, principalmente para a destilação, na determinação do número de estágios de equilíbrio para as duas partes desta operação unitária, qual seja, a de esgotamento e de retificação, são também utilizados no caso da absorção, como também para a dessorção ou *stripping*, já que ambos se constituem em seqüências de estágios de equilíbrio, com a diferença que ambas são constituídas de uma

única parte. Em ambas as operações unitárias, a solicitação inicial é a mesma, qual seja, a de desenhar a curva de equilíbrio, dada pela equação:

$$Y^* = f(X) \quad (2.3)$$

Esta função é determinada a partir dos dados de equilíbrio X-Y, disponíveis na literatura (Green, 2007) ou também em bancos de dados digitais.

O requisito seguinte é o de desenhar a linha de operação, com base nas informações das vazões das correntes de vapor e líquido. Como estas vazões variam prato-a-prato, uma generalização usual é a de se trabalhar com o prato de topo e com o de fundo, tornando então a linha de operação uma reta. Adotando a forma generalizada, para soluções diluídas a temperatura praticamente constante e numa coluna na qual a variação radial na pressão é desprezível (Bennet, 1978), a equação geral que define a linha de operação é dada por:

$$\frac{(Y_b - Y_a)}{(X_b - X_a)} = \frac{L}{V} \quad (2.4)$$

sendo:

X_a – composição do soluto na fase líquida, no estágio de alimentação;

X_b – composição do soluto na fase líquida, no estágio de saída;

Y_a – composição do soluto na fase gasosa, no estágio de alimentação;

Y_b – composição do soluto na fase gasosa, no estágio de saída;

L – vazão molar da corrente líquida;

V – vazão molar da corrente gasosa ou vapor.

Atualmente, os simuladores permitem obter os dados prato-a-prato, melhorando a precisão da determinação, tornando as linhas de operação não lineares.

Com a curva de equilíbrio e a linha de operação disponíveis, o procedimento é idêntico ao utilizados na destilação, referindo-se, porém, no presente estudo à absorção. O método consiste em estabelecer os degraus, a partir da composição de alimentação da corrente gasosa, alimentada à coluna por sua porção inferior, expressa pela concentração molar do soluto na alimentação, Y_a , traçando uma paralela à abcissa, até que a linha de operação, em que a intersecção corresponde à composição do soluto na fase líquida do estágio de equilíbrio de alimentação, expressa por sua concentração molar, X_a . A partir da intersecção da perpendicular de X_a com a curva de equilíbrio, traçar uma linha horizontal, portanto, paralela à abcissa, que, na intersecção com a linha de operação corresponde à composição na fase gasosa no estágio de equilíbrio imediatamente superior ao de alimentação, expressa por sua concentração molar Y_1 . Esta mistura está em equilíbrio com a fase líquida sobre este estágio, em que a composição do líquido é expressa por sua concentração molar X_1 , obtida a partir da perpendicular ao último ponto de intersecção de X_1 à curva de equilíbrio. A partir desta última intersecção, traçar nova horizontal, paralela à abcissa, que, na intersecção com a linha de operação, corresponde à composição na fase gasosa no estágio de equilíbrio imediatamente superior ao anteriormente descrito, expressa pela concentração molar do soluto Y_2 . Da mesma forma que o anteriormente descrito, esta mistura está em equilíbrio com a fase líquida contida sobre este estágio, em que a composição do líquido é expressa por sua composição molar X_2 . A seqüência descrita é repetida até que a composição especificada do gás à saída, pelo topo da coluna, expressa pela composição molar do soluto Y_T , seja atingida. O número de estágios de equilíbrio para efetuar a operação de

absorção descrita é dado pelo número de intersecções dos degraus com a curva de equilíbrio.

A seqüência descrita está ilustrada na Figura 2.2.

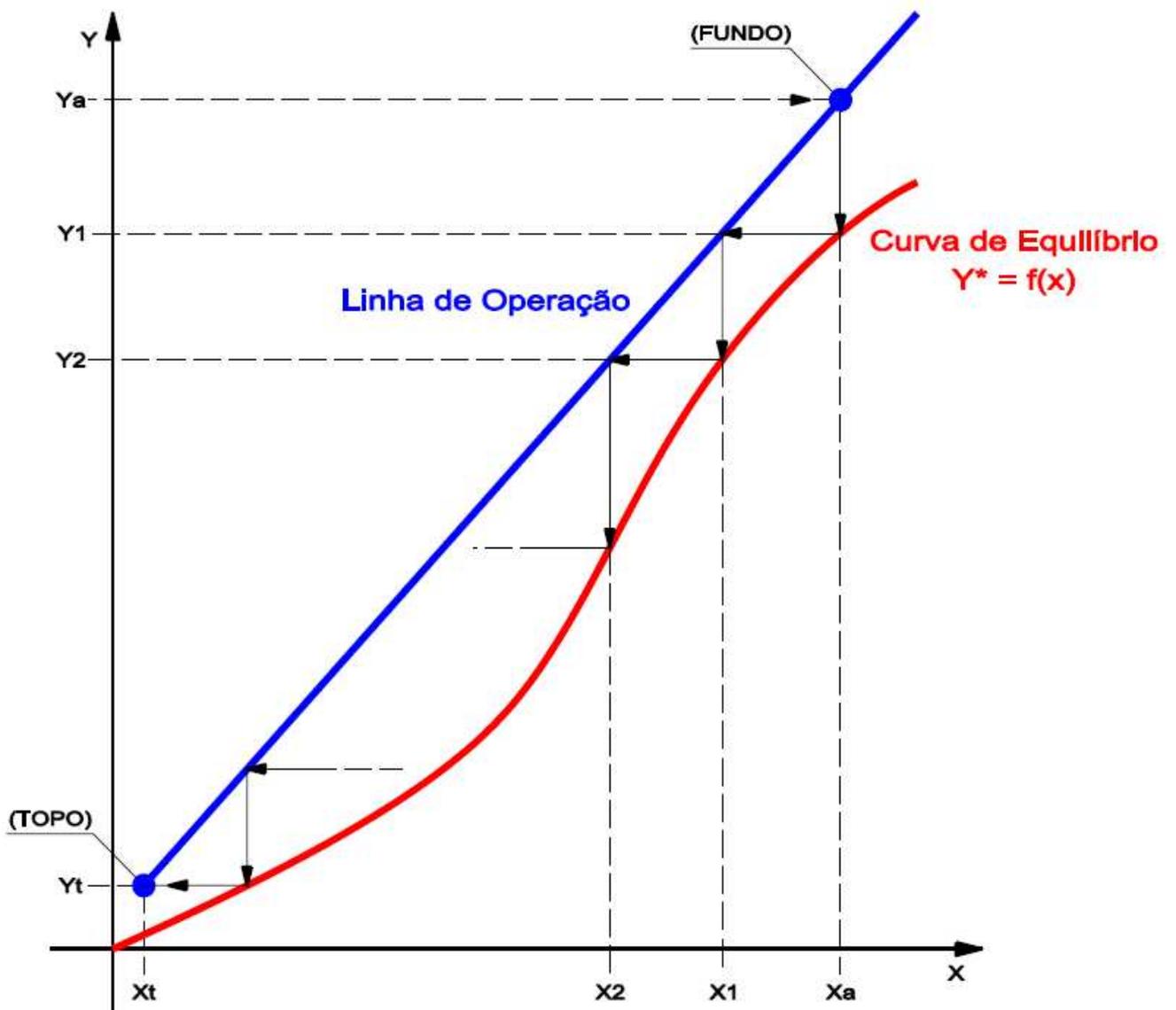


Figura 2.2 Determinação gráfica do número de estágios teóricos na absorção.

O estágio de equilíbrio, no qual as correntes estão em equilíbrio, é um padrão, ao qual um estágio real pode ser comparado. Como no prato real o equilíbrio não é total, mas parcial, define-se como eficiência do dispositivo de contato o fator de correção utilizado para determinar a altura do recheio ou o número de pratos reais (Treybal, 1980).

O método gráfico exposto é o básico para misturas binárias, mais usuais na operação unitária de absorção. Para a destilação, diversos métodos numéricos foram desenvolvidos a partir do método gráfico de McCabe-Thiele, com o objetivo de otimizar o número de estágios de equilíbrio. Na indústria, os diversos simuladores disponíveis contendo algoritmos de cálculo estágio-a-estágio, são comumente utilizados para determinar o número de estágios de equilíbrio. Tais simuladores possuem bancos de dados termodinâmicos, que permitem determinar o equilíbrio líquido vapor, oferecendo ainda opções que permitem não somente selecionar o tipo de algoritmo, mas também determinar todos os dados e características do equilíbrio líquido vapor envolvido. Além do mais, estes simuladores permitem analisar os dispositivos de contato, incorporando, por exemplo, a eficiência de pratos reais, permitindo determinar o número de pratos reais, como ainda análise da hidrodinâmica resultante de sua utilização, determinando ainda a porcentagem de inundação sobre o prato e nos vertedouros, como ainda perda de carga através de cada prato, além de no caso dos recheios, permitir determinar a porcentagem de sua máxima capacidade operacional e perda de carga, dados que permitem avaliar a efetividade de sua utilização no processo de absorção em avaliação. Os usuários destes simuladores necessitam ter uma boa compreensão dos fundamentos da operação unitária de absorção, para que possam avaliar as limitações dos métodos e modelos, reconhecendo e identificando os possíveis erros (Humphrey & Keller, 1997).

Para os recheios, a eficiência da transferência de massa é traduzida pela altura da unidade de transferência, que, no caso da absorção de vapores orgânicos contidos na fase gasosa por líquidos, é governada pela fase gasosa, em que a força motriz é a diferença da composição do meio da corrente de gás alimentada e a composição do vapor em equilíbrio com o meio da corrente de líquido. A eficiência expressa a mudança da composição do meio da corrente gasosa com relação à força motriz média e é representativa do grau de separação requerido (Humphrey & Keller, 1997). Os diversos fornecedores de recheios desenvolveram suas próprias correlações, usualmente empíricas, o que se verifica com a *Interpacking* (Riemer, 1993, Riemer, 2007, Nasser & Taqueda, 2008). A altura de uma unidade de troca de massa, H , numa coluna de absorção provida de recheios, pode ser calculada pela equação:

$$H = \frac{N_A}{K_G A \times P_i \times Y_{lm}} \quad (2.5)$$

sendo:

$K_G A$ – coeficiente de troca de massa, expresso em lbmol/atm.ft³.h;

N_A – fluxo molar de A, expresso em lbmol/h;

Y_{lm} – fração molar logarítmica média, expressa por:

$$Y_{lm} = \frac{(Y_i - Y_o)}{\ln\left(\frac{Y_i}{Y_o}\right)} \quad (2.6)$$

em que Y_0 , concentração na fase vapor do soluto que está em equilíbrio com o soluto na fase líquida, no prato i , onde se encontra na concentração X_0 ; o equilíbrio é dado pela relação:

$$Y_0 = C \cdot X_0 \quad (2.7)$$

sendo:

C – constante de equilíbrio.

O K_GA , coeficiente de troca de massa, é determinado empiricamente. A *Interpacking* desenvolveu seus métodos empíricos de cálculo a partir de relações empíricas propostas pela Norton Chemical Process Products (Riemer, 1993, Strigle, 1987, Navaes, 2007).

A expressão empírica do K_GA é dada por:

$$K_GA = C_1 \cdot C_2 \cdot (L')^{0,17} \cdot (F_S)^{C_3} \cdot (P_i)^{-0,21} \cdot f \quad (2.8)$$

sendo:

C_1 - Constante empírica para o binário em estudo;

C_2 - Constante empírica para o tipo de recheio e sua dimensão;

C_3 - Constante empírica para o tipo de processo (processo governado pela fase líquida ou pela fase gasosa);

- L' - Taxa de líquido na seção transversal da coluna (ft³/ft².h);
 P_i - Pressão parcial do vapor do componente absorvido (atm);
 f - Grau de conversão, para sistema com reação química (%);
 F_s - Fator cinético da fase gasosa (ft/s), expresso por:

$$F_s = v \cdot (d_g)^{0,5} \quad (2.9)$$

onde:

- v - velocidade da fase gasosa (ft/s);
 d_g - densidade da fase gasosa (lb/ft³).

Devido ao caráter empírico da Equação 2.8 é pertinente discutir sua consistência dimensional.

O significado físico da constante C_1 , característica de cada binário estudado, é que para este binário, ela seria idêntica ao coeficiente de transferência de massa $K_G A$, na condição padrão, isto é, na condição operacional em que todos os demais componentes da Equação 2.8 sejam idênticos à unidade. Portanto, na condição padrão, temos:

$$K G_a = C_1 \quad (2.10)$$

Para referência, valores de C_1 são fornecidos na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 Valores empíricos de C_1 para diversos binários. Fonte: Riemer, 1993.

$K_G A$	COMPONENTE ABSORVIDO	SOLVENTE	RAZÃO MOLAR SOLUTO/REAGENTE	C_1 lb _{mol} /ft ³ .atm.h	C_3
<4 Controle Filme Líquido	CO ₂	NaOH (4%pp)	CO ₂ /NaOH = 0,125	0,97	0,05
	CO ₂	KOH (4%pp)	CO ₂ /KOH = 0,125	1,31	
	CO ₂	MEA (17%pp)	CO ₂ /MEA = 0,3	3,10	
	CO ₂	H ₂ O	----	2,00	
	Cl ₂	H ₂ O	----	0,10	
	H ₂ S	NaOH (4%pp)	S/Na = 0,25	1,94	
	H ₂ S	MEA (17%pp)	S/MEA = 0,3	3,40	
	H ₂ S	H ₂ O	----	0,17	
	H ₂ S	DEA (20%pp)	S/DEA = 0,3	2,13	
	SO ₂	NaOH (30%pp)	S/Na = 1 a 1,2	2,62	
	SO ₂	Na ₂ CO ₃ (11%pp)	----	0,52	
	Br	H ₂ O	----	0,20	
	O ₂	H ₂ O	----	0,006	
	Benzeno	Óleo Leve	----	1,90	
MEK	H ₂ O	----	3,00		
>10 Controle Filme Gasoso	Cl ₂	NaOH (5%pp)	< 0,95 Cl/Na	10,25	0,66
	ClO ₂	H ₂ O	----	3,07	
	HCl	H ₂ O	----	10,25	
	HBr	H ₂ O	----	10,25	
	HF	H ₂ O	----	10,25	
	HCN	H ₂ O	----	3,07	
	HCHO	H ₂ O	----	3,07	
	SO ₂	NaOH (4%pp)	< 0,5 S/Na	8,71	
	Br ₂	NaOH (4%pp)	< 0,5 Br/Na	2,77	
	NH ₃	H ₂ O	----	8,20	
	Acetona	H ₂ O	----	8,00	

Todos os demais componentes da Equação 2.8 são, portanto, fatores de correção com relação à condição padrão, sendo, conseqüentemente adimensionais, apesar de serem constituídos de grandezas a serem informadas com suas dimensões, quando pertinente e para efetuar a correção, sem, contudo, introduzir qualquer alteração dimensional.

Detalhando os demais componentes da Equação 2.8, temos:

C_2 - constante empírica de correção devido à alteração do tipo de recheio e sua dimensão, sendo um adimensional, conforme os valores constantes da Tabela 2.2.

Tabela 2.2 Valores empíricos de C_2 para diferentes tipos de recheios de dimensões diversas. Fonte: Riemer, 1993

TIPO	TAMANHO milímetros polegadas					
	16 5/8	25 1	32 1 ^{1/4}	40 1 ^{1/2}	50 2	70 3 ou 3 ^{1/2}
ORDERPAC	----	1,22	1,05	0,94	0,82	0,67
IMTP	----	1,00	----	0,81	0,67	0,53
HY-PAK	----	0,82	----	0,69	0,59	0,40
Pall Ring Metálicos	1,00	0,85	----	0,69	0,62	0,52
Pall Ring Plásticos	0,74	0,64	----	0,59	0,51	0,35
Telleretes	----	0,82	----	----	0,71	0,64
Interlox Plásticos	----	0,80	----	----	0,53	0,35
Interlox Cerâmicos	----	0,69	----	0,61	0,53	0,37
Raschig Cerâmicos	----	0,69	----	0,61	0,53	0,37

C_3 - constante empírica de correção devido à alteração de tipos de fluidos, sendo 0,05 para os de menor coeficiente transferência de massa, que constituem os binários em que a transferência de massa é governada pelo filme líquido, e 0,66 para os de maior coeficiente transferência de massa, que constituem os binários em que a transferência de massa é governada pelo filme gasoso. Este coeficiente também é um adimensional, encontrando-se indicado na Tabela 2.1.

$(L')^{0,17}$ - relação da taxa de líquido da condição operacional com a taxa de líquido da condição padrão, expresso por sua vazão volumétrica, dividida pela secção transversal da coluna, dimensionalmente expresso por LT^{-1} . Contudo, a expressão é um adimensional, incluída a exponencial,

empiricamente e fisicamente se explicando por: quanto maior a taxa de líquido, L' , maior o coeficiente de transferência de massa, $K_G A$, e, conseqüentemente, melhor a absorção, já que há mais líquido para absorver a mesma quantidade de gás. Ao contrário, quanto menor a taxa de líquido, L' , menor o coeficiente de transferência de massa, $K_G A$, pior a absorção, havendo menos líquido para absorver a mesma quantidade de soluto.

$(F_S)^{C_3}$ - relação da energia cinética da condição operacional com a da condição padrão, ambas determinadas pela velocidade da fase gasosa multiplicada por sua massa específica, elevada ao expoente C_3 , conforme já detalhado, sendo também um adimensional. Fisicamente, explica-se: quanto mais turbulenta a fase gasosa, usualmente de baixa massa específica, melhor a absorção.

$(P_i)^{-0,21}$ - relação da pressão parcial do soluto na condição operacional com a da condição padrão, também adimensional. Explica-se: quanto menor a concentração do soluto, maior a correção requerida, para que se mantenha o coeficiente de troca de massa. Por exemplo, no caso estudado de absorção de acetona contida no ar, o teor pretendido de 80 ppm de acetona no ar lavado, o fator de correção requerido é 7,25 [$((80 \times 10^{-6})^{-0,21}) = 7,25$]. Se for reduzido para 1 ppm, o fator de correção é 18,20 [$((1 \times 10^{-6})^{-0,21}) = 18,20$].

f - relação da ocorrência da condição operacional, em que há ocorrência com a da condição padrão, sem reação química, expresso em percentagem, idêntico ao fator de conversão; quando não há reação química $f = 1$.

Justifica-se, portanto, a consistência dimensional da Equação 2.8, afirmando que, apesar dos cálculos dos fatores de correção requererem a informação de suas dimensões, por serem relativos à condição padrão, em

que a constante C_1 foi determinada experimentalmente, sua inclusão é adimensional.

No caso da utilização de simuladores, obtém-se, a partir da entrada dos dados de operação, todos os dados requeridos de processo e hidráulicos para satisfazer as Equações 2.5 a 2.8 prato a prato, consistindo das composições molares e mássicas das correntes líquida e gás, como ainda as vazões volumétricas e mássicas de ambas correntes, como também suas propriedades físicas e condições operacionais, caracterizando o equilíbrio líquido-vapor.

Usando a Equação 2.5, calcula-se a altura de uma unidade de transferência de massa, ou de um prato teórico, designado HTO_G , uma vez que, conforme já mencionado, o processo em estudo, de absorção de vapores do soluto em líquido usando recheios, é governado pela turbulência da corrente gasosa e pela pressão parcial da acetona. Como o cálculo é efetuado prato a prato, determina-se o valor médio de HTO_G .

Com este valor, multiplicado pelo número de estágios de equilíbrio teóricos, obtém-se a altura do leito de recheio a ela correspondente (Nasser & Taqueda, 2008).

Em sistemas utilizando recheios, em que a taxa de absorção pode ser aumentada pela utilização de reações químicas, a modelagem, para determinação da altura da unidade de transferência de massa, requer a resolução de equações diferenciais complexas, exigindo sistemas computacionais complexos, o que pode ser significativamente simplificado pela utilização de métodos numéricos aproximados (Meldon, 1999), coerentes com o objetivo do presente estudo.

Outra abordagem semelhante, se bem que muito mais complexa, mas certamente mais precisa, consiste na utilização de modelagem por CFD (Computational Fluid Dynamics) para o cálculo do coeficiente de transferência de massa, considerando as difusividades radiais e axiais, melhorando a precisão do cálculo da altura da unidade de transferência de massa (Liu et alli, 2006).

2.1.5. DISPOSITIVOS DE CONTATO

Neste item, pretende-se fornecer uma descrição razoavelmente detalhada, porém não minuciosa dos tipos mais comuns de dispositivos de contato, sobre os quais serão fornecidos alguns detalhes de instalação, incluindo itens auxiliares, como também uma breve discussão sobre eficiência e verificação, além de uma comparação entre eles. Por fim, os outros tipos já em uso, bem como em desenvolvimento, serão descritos de forma sumária, para referência.

2.1.5.1. PRATOS

2.1.5.1.1. TIPOS ^(FRI,1966)

Uma classificação inicial se refere ao número de passagens ou passes da fase líquida sobre o prato, sendo o mais comum utilizar pratos de uma única passagem, podendo haver, contudo, processos em que até seis passagens sejam requeridas. Na operação de destilação de solventes, por exemplo, utiliza-se pratos de passe único na seção de retificação e de duplo passe na de esgotamento, como uma forma de aumentar o tempo de residência da fase líquida sobre o prato.

Na absorção de solventes em água é comum a utilização de pratos de duplo passe, pela mesma razão exposta na frase anterior (Nasser, 1997)

Qualquer que seja o tipo de prato de projeto tradicional deve-se também informar que, independente do número de passagens de líquido sobre o prato, o fluxo de líquido é cruzado, isto é, se, por exemplo, num prato de passe simples, o fluxo da fase líquida sobre o prato é da esquerda para a direita, no prato imediatamente abaixo, o fluxo da fase líquida sobre o prato ocorre da direita para esquerda. Para o caso de um prato de passe duplo, se num prato o fluxo da fase líquida sobre o prato é do centro para os lados, no prato imediatamente abaixo, o fluxo da fase líquida ocorre dos lados para o centro. Em ambos os casos, a fase líquida flui de um determinado prato para o imediatamente abaixo por ladrões, ou, como o designado em inglês, *downcomers*, no primeiro caso único, sempre mudando de lado, no segundo caso, quando o fluxo da fase líquida sobre o prato é do centro para os lados, o prato possui dois ladrões laterais, e, quando o fluxo da fase líquida ocorre dos lados para o centro, o ladrão é único e central.

Além do número de passes da fase líquida sobre o prato, entende-se por geometria dos pratos: diâmetro interno da coluna (D), espaçamento entre pratos (TS), área das seções transversais dos ladrões, área ativa (A_A), que é a área da coluna menos a área dos ladrões, porcentagem de furos (a_h), que é a área dos furos com relação à área ativa, espaço livre entre o vertedouro e a base do prato (c), comprimento do vertedouro (W e W_{eff} , para vertedouros inclinados), altura do vertedouro (h_w), altura de líquido no ladrão (DC_{bk}), entre outros (Treybal, 1980). Estas características geométricas garantem a continuidade do fluxo de ambas as fases, garantindo sua homogeneidade, mesmo considerando características do sistema, tais como formação de espuma ou borrifamento, impactando tanto sobre a perda de carga das correntes líquida e gasosa através do prato, como também sobre

sua eficiência operacional, constituindo-se nas únicas que o projetista pode atuar, com o objetivo de melhorá-la (Salvagnini, 1984).

A Figura 2.3 fornece uma indicação esquemática de algumas destas características operacionais.

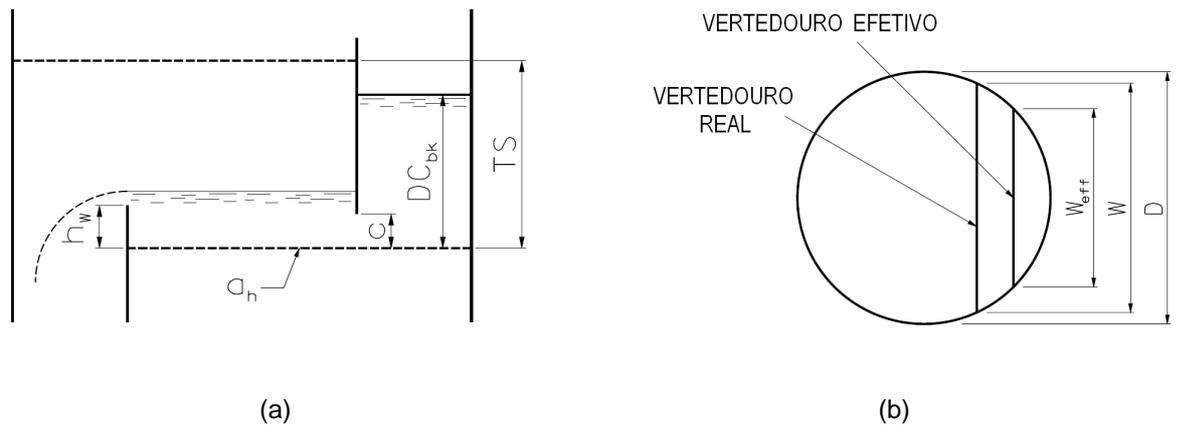


Figura 2.3 (a) Prato perfurado de 1 passe e (b) Comprimento efetivo do vertedouro

A influência do diâmetro da coluna sobre a eficiência do prato é relevante. Colunas de pequeno diâmetro têm o líquido totalmente homogeneizado sobre os pratos, apresentando elevadas eficiências, o que não ocorre nas colunas de grande diâmetro, em que zonas de estagnação, junto às paredes, podem eventualmente ocorrer, formando caminhos preferenciais de escoamento de líquido, reduzindo a eficiência.

A influência das condições operacionais de pressão e temperatura sobre a eficiência não é marcante.

A composição do líquido, determinante sobre as propriedades físicas e a volatilidade relativa, tem forte influência sobre a eficiência do prato, explicando porque, ao longo de uma coluna, seja ela de destilação, ou de

absorção, observa-se uma marcante variação, impactando sobre a eficiência global da coluna.

A influência da formação de espuma sobre a eficiência depende da velocidade do vapor; se esta for elevada, aumenta a altura da espuma, tendendo a formar bolhas de vapor maiores, resultando em descontinuidades, diminuindo a área de troca de massa e, conseqüentemente a eficiência. Em situações extremas, de elevada velocidade de vapor, verifica-se a ocorrência de borrifamento de gotículas na camada superior da camada líquida, também comprometendo a eficiência. Ao contrário do descrito, caso a velocidade de vapor não seja excessiva, a presença de espuma promove grande contato entre as fases, melhorando a eficiência.

A relação entre a tendência de formação de espuma e a tensão superficial não é evidenciada pela literatura. Em misturas em que o componente mais volátil apresenta a menor tensão superficial, há o comprometimento da eficiência. O mesmo pode ser relatado para a viscosidade, com relação à sua baixa influência sobre a tendência de formação de espuma, contraposta ao seu impacto sobre a sua eficiência; o aumento da viscosidade do líquido diminui o coeficiente de transporte de massa, por diminuir a área interfacial devido ao aumento do tamanho das bolhas, reduzindo a eficiência (Salvagnini, 1984).

O tipo mais comum entre os pratos usuais e também o mais barato, por ser o de mais simples construção, é o prato perfurado. Seu funcionamento se baseia no equilíbrio de pressões entre a altura da camada da fase líquida sobre o prato, menor que a pressão da corrente gasosa, garantindo que esta borbulhe na camada líquida, garantindo a troca de massa e de energia. Este equilíbrio garante que fase líquida só flua de um prato para o imediatamente

abaixo pelo vertedouro, não fluindo pelos furos, o que reduziria a eficiência do prato.

As geometrias típicas de pratos perfurados estão indicadas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 Geometria dos pratos perfurados

Parâmetro	Faixa
Diâmetro dos furos, mm	5,1 – 25,4
Área ocupada pelos furos sobre a área ativa, %	6 – 16
Área dos vertedouros sobre a área ativa, %	5 – 30
Relação entre passo dos furos e diâmetro dos furos	2,5 – 4,0
Espaçamento entre os pratos, mm	304,8 – 914,4
Altura do vertedouro, mm	25,4 – 76,2

Mantidas as relações geométricas indicadas na Tabela 2.3, os pratos perfurados apresentam como vantagem: bom desempenho, flexibilidade operacional satisfatória, além do custo mais baixo, tanto de compra como de manutenção. Estas vantagens justificam sua grande utilização, inclusive porque são os que melhor se adequam à presença de sólidos. E, como desvantagem: baixa capacidade, elevada perda de carga, além de flexibilidade inferior aos demais tipos.

Os pratos providos de campânulas (“bubble cap”) são de antiga utilização, principalmente nas colunas de destilação. Devido à sua concepção mecânica mais complexa, são significativamente mais caros, mas mais efetivos, principalmente quando a vazão de gás é menor. As campânulas ficam submersas no líquido sobre os pratos; o vapor entra nas campânulas, mudando então de direção, fluindo através dos rasgos da

campânula, borbulhando no líquido. Apesar destes pratos serem muito efetivos, também apresentam como desvantagem a elevada perda de carga. Têm capacidade superior aos pratos perfurados, sendo, porém ainda baixas.

A Figura 2.4 ilustra a descrição das campânulas.



Figura 2.4 Fotografia de campânulas. Fonte: Riemer, 2007.

Os pratos valvulados são, entre as concepções mais comuns, o de desenvolvimento mais recente. As válvulas são na verdade tampas presas ao prato por pernas móveis, presas em suas extremidades. O movimento das válvulas depende do fluxo da corrente gasosa; se for pequeno, as válvulas fecham, ao contrário abrem. Este tipo de prato é o de maior flexibilidade operacional, como também de boa eficiência, o que constitui sua vantagem. A desvantagem é a mesma dos outros tipos de pratos, além de serem os mais caros.

A título de referência, fornece-se na Figura 2.5 um prato valvulado desmontado, e a Figura 2.6 detalhes de acessórios de montagem e fixação, incluindo as válvulas desmontadas.

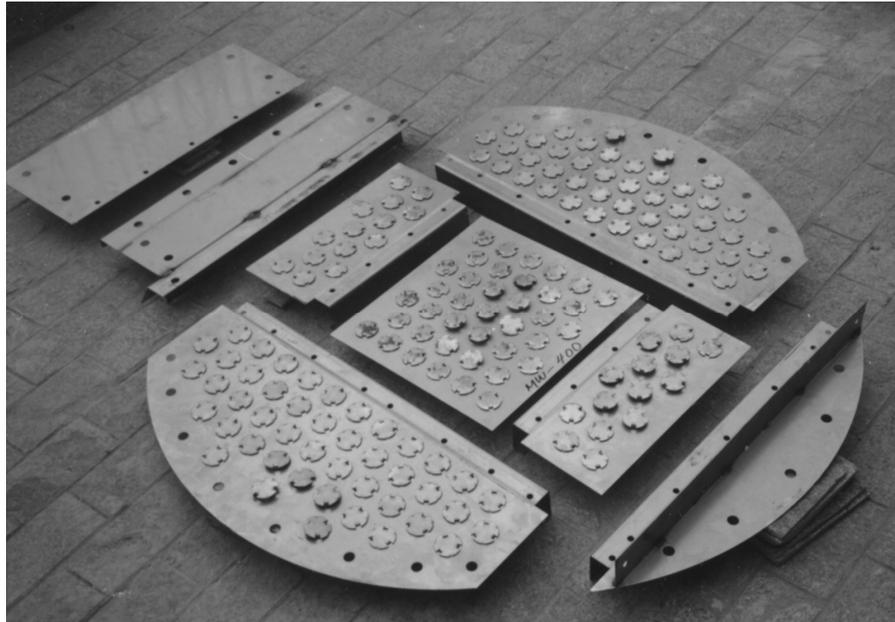


Figura 2.5 Prato valvulado desmontado. Fonte: Riemer, 2007.



Figura 2.6 Detalhes de acessórios de montagem de prato valvulado. Fonte: Riemer, 2007.

Para concluir este item sobre os diversos tipos de pratos, também com o intuito de situar o local de desenvolvimento do presente estudo, fornece-se uma visão geral de parte da unidade de recuperação de acetona da produção de Filter Tow da Rhodia Acetow em Santo André.

Na Figura 2.7, visualiza-se em primeiro plano a nova coluna de destilação, de 1700 mm de diâmetro e aproximadamente 25 m de altura, provida de 54 pratos valvulados, sendo 27 de passe simples na seção de retificação e 27 de passe duplo na seção de esgotamento, em sua fase final de montagem, o que ocorreu no final do ano de 2000. Vê-se ainda 3 colunas de absorção de 2076 mm de diâmetro e aproximadamente 12 m de altura, providas de 30 pratos perfurados de duplo passe. Entre elas, por fim, pode-se ver a coluna de destilação antiga, de 1400 mm de diâmetro e aproximadamente 22 metros de altura, também provida de 54 pratos valvulados, em que os 27 pratos da seção de retificação são igualmente de passe simples e os 27 da seção de esgotamento igualmente de passe duplo.



Figura 2.7 Visão parcial da unidade de recuperação de acetona.

Da nova coluna de destilação, ainda durante a fase de montagem, vê-se, na Figura 2.8, uma vista superior do prato da seção de retificação, como ainda, na Figura 2.9, detalhe de fixação e, na Figura 2.10, detalhe de movimentação das válvulas, fechada (a) e aberta (b).



Figura 2.8 Vista superior de prato valvulado durante a montagem.



Figura 2.9 Detalhe de fixação de prato valvulado.



(a)



(b)

Figura 2.10 Detalhes das válvulas (a) fechada e (b) aberta.

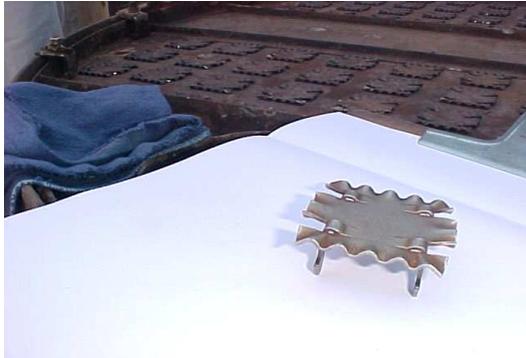
Da coluna de destilação antiga, em sua primeira parada após 31 anos de operação, ocorrida no ano de 2002, vê-se, na Figura 2.11, uma vista geral de um prato de duplo passe da seção de esgotamento, seguida, na Figura 2.12, de vista aproximada das válvulas, e ainda, na Figura 2.13, da válvula desmontada, vista de cima (a) e das pernas de sustentação (b).



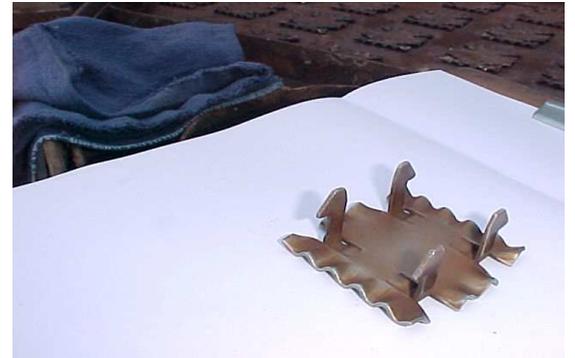
Figura 2.11 Vista geral de prato de duplo passe da coluna antiga.



Figura 2.12 Vista em detalhe das válvulas da coluna antiga.



(a)



(b)

Figura 2.13 Detalhe da válvula desmontada (a) superior e (b) pernas.

2.1.5.1.2. EFICIÊNCIA

2.1.5.1.2.1. EFICIÊNCIA GLOBAL DA COLUNA

Para coluna provida de pratos, a definição de eficiência global, a partir da Equação 2.2, é dada pela relação entre o número ideal de estágios de equilíbrio e o número real de pratos.

2.1.5.1.2.2. EFICIÊNCIA DOS PRATOS

A eficiência Murphree é a forma mais utilizada de relacionar a concentração do soluto que realmente sai do prato com a concentração de equilíbrio que sairia do prato, sendo expressa pela Equação 2.1.

Para que a eficiência operacional da absorção seja razoável, métodos de cálculo usuais apregoam que as colunas de pratos perfurados sejam projetadas para 80% da inundação, para a qual a eficiência Murphree é máxima, caracterizando que a operação da absorção de colunas providas de pratos seja governada pela corrente líquida (FRI, 1966).

A Figura 2.14 resume o diagnóstico de desempenho de pratos através da determinação da eficiência Murphree.

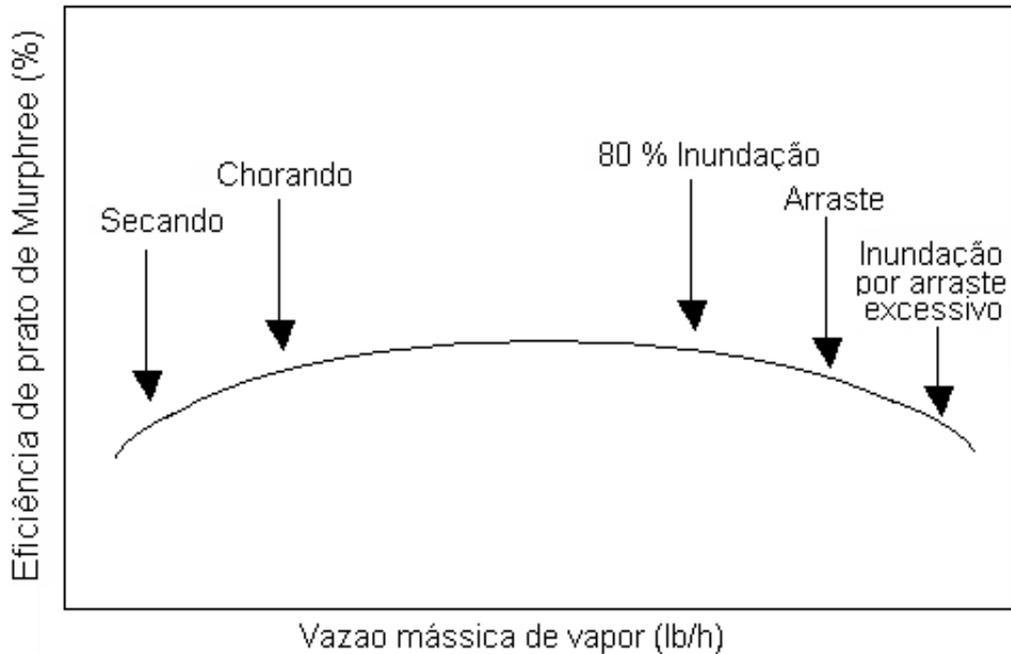


Figura 2.14 Desempenho de pratos via determinação da eficiência Murphree. Fonte: Humphrey & Keller, 1997.

Além da porcentagem da inundação sobre os pratos, a eficiência Murphree também é influenciada por outras características geométricas dos pratos, que influenciam a perda de carga. A altura do líquido nos vertedouros (DC_{bk}) é outro parâmetro de relevância na verificação hidrodinâmica, por se constituir na garantia da distribuição uniforme do líquido sobre o prato, devendo ser cuidadosamente examinado, pois influi fortemente na eficiência do prato; além de ser influenciado pelo espaço livre entre o fim do vertedouro e a base do prato (c), não deve ser superior ao espaçamento entre os pratos (TS), o que seria característico de inundação pelo vertedouro.

Uma referência experimental da determinação da eficiência do prato em função da corrente vapor é exposta no trabalho *Montagem de Coluna Experimental de Destilação e Elaboração de Método de Determinação da Eficiência do Prato* (Salvagnini, 1984).

Nele, além de toda a detalhada conceituação de caracterização construtiva dos pratos de colunas, há uma exaustiva e útil discussão sobre os fatores que influenciaram a eficiência, cobrindo desde os dados construtivos da coluna, passando pelos fatores operacionais, incluindo composição, características dos fluidos, incluindo a tendência de formação de espuma, todos incorporados no presente trabalho, considerada a importância de sua contribuição.

Com o objetivo de conceituar o método experimental de determinação da eficiência do prato, foi feito um extenso levantamento de métodos, evidenciando existirem muitos, sendo em grande parte de boa fundamentação teórica, mas de aplicação restrita, devido à sua complexidade, por dependerem de variáveis dificilmente correlacionáveis. De forma muito didática, foram expostos cronologicamente os diversos fabricantes que introduziram correlações empíricas de boa reprodutibilidade para os sistemas de instalações já realizadas, mas que, devido à falta de critério de extrapolação, levaram muitas vezes a conclusões errôneas. Seguindo este caminho, a American Institute of Chemical Engineering – AIChE (Moura, 1970) estabeleceu um método de correlações semi-empíricas de boa reprodutibilidade, considerando propriedades físicas dos fluidos envolvidos, dados operacionais, além dos dados construtivos dos pratos. Estas relações permitem o cálculo do número de unidades de transferência para as fases gasosa e líquida, bem como, a partir delas, o número global de unidades de transferência, bem como a eficiência do prato.

Segue-se detalhado levantamento dos métodos de determinação experimental da eficiência de pratos, demonstrando claramente o quanto é representativo fazer esta determinação utilizando três pratos, como o que melhor reproduz uma coluna industrial, considerando o prato central como o

foco da investigação. O reduzido custo da instalação evidenciou-se como um forte argumento.

Este levantamento referenciado foi ilustrado com a exposição das curvas características da eficiência do prato em função da concentração, bem como da vazão de vapor, em experimentação reproduzida e relatada para o sistema etanol-água. Inicialmente, mantendo a vazão de vapor fixa, foi determinada a melhor eficiência com relação à concentração molar de etanol na fase líquida sobre o prato. Em seguida, mantendo esta concentração aproximadamente constante, a vazão de vapor foi variada, através do fator F (fator de velocidade de vapor), obtendo uma curva muito próxima à referência utilizada no referido trabalho, principalmente quando utilizado diâmetro próximo, conforme é possível observar na Figura 2.15, que é exatamente a evidência experimental da exposta na Figura 2.14.

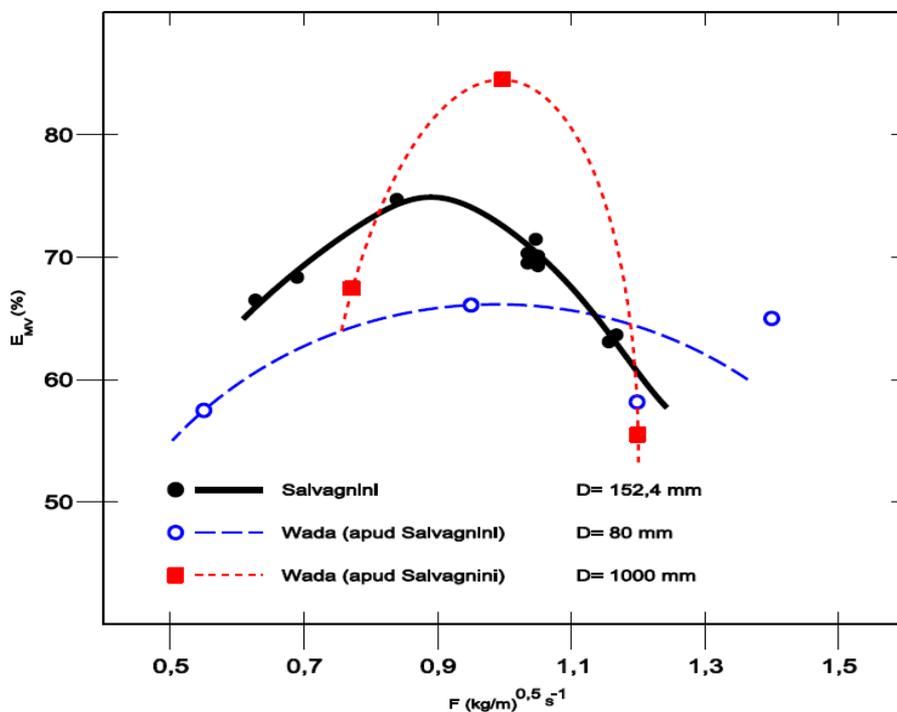


Figura 2.15 Curva experimental da eficiência de prato em função do Fator cinético de alimentação de vapor, comparada com referências de literatura. Fonte: Salvagnini, 1984.

2.1.5.2. RECHEIOS

Os recheios têm como característica principal elevada área por unidade de volume, o que é o ideal para otimizar qualquer processo de transferência de massa, como é o caso das operações unitárias de destilação e absorção (Humphrey & Keller, 1997).

A reconhecida vantagem dos recheios sobre os pratos é sua inferior perda de carga, com relação ao verificado com os pratos. Expressões utilizadas para o cálculo da perda de carga da corrente gasosa fluindo através de um leito de recheios secos evidencia que existem dois componentes, um que determina as perdas de energia viscosa (atrito) e a outra pela perda resultante do aumento da energia cinética (a diminuição da pressão ao longo do leito aumenta o volume específico, incrementando a velocidade), que é muito superior a primeira componente, evidenciando que o uso de recheios é apropriado para o caso em que o fluido esteja limpo, o que posteriormente foi confirmado pelo cálculo da perda de carga de uma corrente gasosa através de leito de recheios molhados (Treybal, 1980). Esta sensibilidade dos recheios à qualidade do líquido foi confirmada na prática, demonstrando ser uma desvantagem com relação aos pratos (Santos et alli, 2006, Santos et alli, 2008).

Para que a efetividade de qualquer tipo de recheio seja maximizada, há necessidade de que a fase líquida “molhe” a superfície do recheio, que também necessita ter características hidráulicas desejáveis como elevado teor de espaços vazios, garantindo a livre passagem de ambas as correntes, líquida e gasosa, concomitantemente à garantia de contato entre elas (Humphrey, & Keller 1997). Para tanto, a operação unitária de absorção requer uma taxa de líquido de no mínimo $10 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{h}$ (Riemer, 2007).

2.1.5.2.1. TIPOS DE RECHEIOS, INCLUINDO INTERNOS

Uma classificação geral é a de que os recheios podem ser desordenados ou aleatórios, ou então estruturados.

Os recheios aleatórios podem ser de diversos tipos, como também construídos de diversos materiais, dependendo de sua aplicação. Os recheios mais tradicionais são: anéis de Raschig, sela Intalox e sela Berl, todos originalmente construídos em cerâmica, com a característica principal de que instalados no leito de recheios, eles não se encaixam entre si, garantindo uma grande superfície específica.

Os tipos mais novos, mas de aplicação já consagrada, todos metálicos, são os anéis Pall, as selas Intalox ou anéis IMTP. Tanto estes recheios, como os tradicionais têm em comum o problema da instalação, os primeiros por serem frágeis, quebrando-se em caso de manuseio errado, e os metálicos por se deformarem, perdendo eficiência. Contorna-se este problema, enchendo a coluna de água, antes de instalar os recheios, evitando as deformações. Outra limitação é a altura do leito, que, se for muito elevada, resulta em deformação dos recheios instalados na parte inferior do leito. A Figura 2.16 ilustra os anéis tipo IMTP.



Figura 2.16 Anéis IMTP metálicos. Fonte: Riemer, 2007.

Atualmente, todos estes tipos de recheios são também fabricados em plástico, o que fornece leveza ao sistema, maior resistência à corrosão, baixo custo e facilidade de instalação, pela flexibilidade do plástico. A Figura 2.17 ilustra um anel Pall plástico.



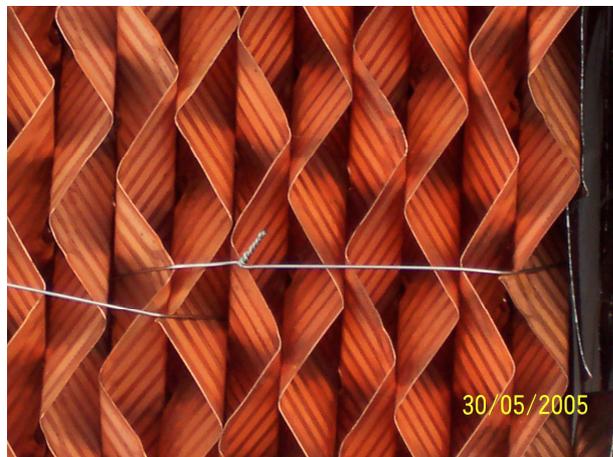
Figura 2.17 Anel Pall plástico. Fonte: Riemer, 2007.

Os recheios estruturados são constituídos de lâminas metálicas corrugadas de pequena espessura dispostas verticalmente, na direção do fluxo ascendente da corrente gasosa. As lâminas são ranhuradas, com inclinação de 45°, e perfuradas de forma descontínua de tal forma que o líquido escoe pelas ranhuras, por ação da gravidade, de forma contínua, formando uma tênue película uniforme sobre as lâminas, facilitando a troca de massa entre ele e a corrente turbulenta gasosa. Uma vez que o líquido atinja um furo, muda de direção, o que resulta num aumento de sua turbulência, sem, contudo, causar nenhuma perda de carga. As lâminas são soldadas em suas pontas, formando uma estrutura espacial de colméia, razoavelmente rígidas, mas permitindo o movimento das lâminas com a turbulência do fluxo gasoso, minimizando a perda de carga. A Figura 2.18

ilustra detalhe das lâminas corrugadas de recheio estruturado, construídas em aço inoxidável e cobre.



(a)



(b)

Figura 2.18 Detalhes de lâminas corrugadas de recheio estruturado, construídas em aço inoxidável (a) e cobre (b). Fonte: Riemer, 2007.

As lâminas corrugadas e soldadas descritas são fornecidas em camadas de aproximadamente 190 mm, arranjadas em segmentos, de modo a permitir sua montagem na coluna, através das bocas de visita. As Figuras 2.19 e 2.20 ilustram camadas segmentadas de recheio estruturado em aço inoxidável e cobre.

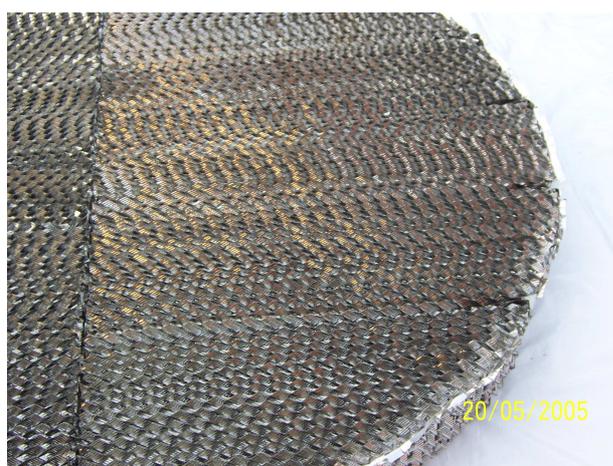
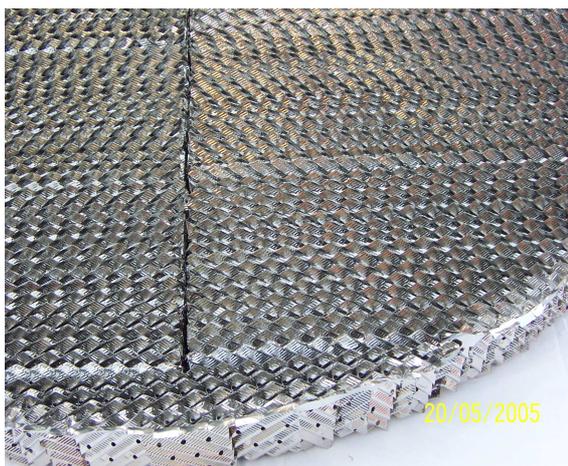


Figura 2.19 Camada segmentada de recheio estruturado, construída em aço inoxidável. Fonte: Riemer, 2007.

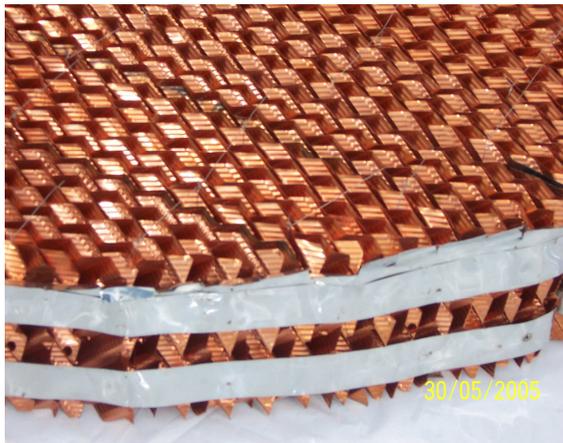


Figura 2.20 Camada segmentada de recheio estruturado, construída em cobre. Fonte: Riemer, 2007.

A Figura 2.21 ilustra as camadas de recheios estruturados de pequenos diâmetros.



Figura 2.21 Camadas de recheio estruturado de pequeno diâmetro. Fonte: Riemer, 2007.

Cada camada é montada com uma defasagem de 30° com relação à anterior, o que resulta num incremento adicional da turbulência, uma vez

mais sem aumentar a perda de carga, garantindo a elevada efetividade do conjunto (Riemer, 2007).

Os recheios estruturados têm a característica de fornecer a melhor eficiência de transferência de massa a elevada capacidade, possível de ser praticada por sua configuração, que impõe perda de carga muito baixa à corrente gasosa. Esta configuração requer elevada taxa de líquido para garantir a integridade da tênue película líquida sobre a superfície ranhurada das lâminas, conforme o descrito. As mudanças de direção descritas garantem a turbulência requerida ao processo, sem, contudo, causar perdas de carga ao escoamento da corrente gasosa, que governa o processo, utilizando este tipo de interno, tornando-o conveniente para situações em que elevadas vazões de correntes gasosas estão envolvidas, assim como por sua significativa flexibilidade operacional (Riemer, 2007).

A aplicação de recheios estruturados é crescente, mesmo em melhorias de colunas, sejam elas de destilação ou absorção, substituindo até mesmo os recheios aleatórios, indicando aí outra vantagem marcante dos recheios estruturados, que não se deterioram com o tempo, ao contrário do que ocorre com os randômicos. Nos últimos anos, a indústria demanda de forma crescente recheios estruturados de maiores eficiências e de menores perdas de carga (Launaro, 1999).

O desempenho adequado dos recheios seja na destilação ou na absorção, depende primordialmente de sua instalação nas colunas, bem como da instalação dos internos requeridos para sua operação (Treybal, 1980). Para tanto, ambos os tipos descritos, aleatórios ou estruturados requerem a instalação de suportes apropriados, que não restrinjam a passagem da corrente gasosa. Os recheios aleatórios requerem a instalação de limitadores de leito, necessário inclusive para evitar que se percam com a operação. A Figura 2.22 ilustra um limitador de leito.



Figura 2.22 Limitador de leito de recheios aleatórios. Fonte: Riemer, 2007.

A alimentação da corrente gasosa, no caso da absorção, ou de vapor vivo, no caso da destilação, deve ser feita por meio de injetores adequados, de diâmetro suficiente para garantir a injeção a baixa velocidade, evitando assim perdas de cargas localizadas, bem como a formação de caminhos preferenciais. Estes injetores são constituídos por tubos perfurados em sua porção inferior que garantem a homogeneidade da alimentação (Riemer, 2007). A Figura 2.23 mostra um injetor em sua posição de operação.

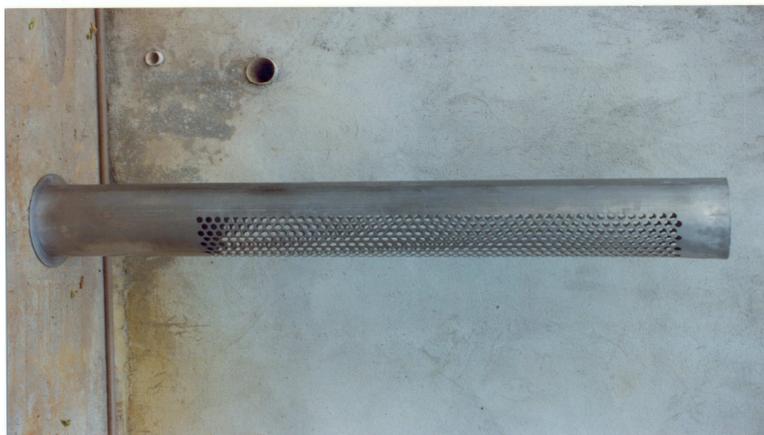


Figura 2.23 Injetor de gás ou vapor. Fonte: Riemer, 2007.

A distribuição da corrente líquida deve ser feita de forma a manter a taxa de líquido uniforme através de toda a seção transversal da coluna. Isto é garantido pela utilização de tubos alimentadores, providos de ramais, que distribuem uniformemente o líquido alimentado sobre os pratos distribuidores, providos de furos, uniformemente distribuídos, através dos quais o líquido irrigará os recheios. A corrente gasosa flui através de dutos retangulares, de tal forma que a perda de carga seja desprezível. A Figura 2.24 ilustra um distribuidor de líquido.



Figura 2.24 Distribuidor de líquido. Fonte: Riemer, 2007.

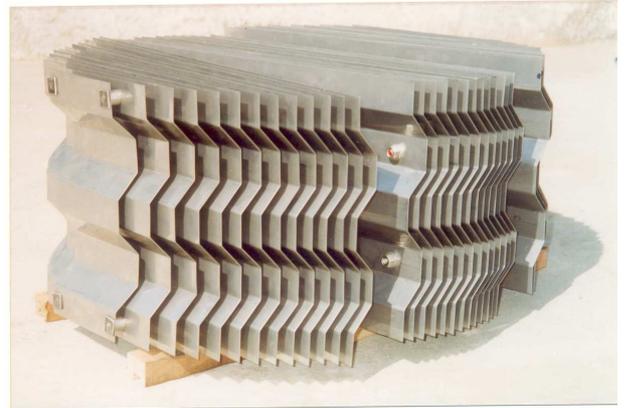
A importância da utilização de distribuidores de líquido no desempenho de colunas providas de recheios é comprovada pela experiência, como também por cálculos, como evidenciado em literatura, seja para recheios randômicos, operando a elevada taxa de líquido (Duss et alli, 2001), como para recheios estruturados (Dzhonova-Atanasova et alli, 2007).

Para as colunas de absorção, instala-se usualmente um desnebulizador (*demister*) acima do prato distribuidor de forma a reduzir o arraste de líquido,

que podem ser constituídos de malhas metálicas, poliméricas (a) ou de placas corrugadas (b), sendo os dois últimos ilustrados na Figura 2.25.



(a)



(b)

Figura 2.25 Desnebulizador polimérico(a) e placas (b). Fonte: Riemer, 2007.

Dependendo da altura do leito de recheios, há necessidade de instalar pratos distribuidores de líquido intermediários, de modo a garantir o bom desempenho dos recheios ao longo de toda a altura do leito.

2.1.5.2.2. VERIFICAÇÃO HIDRODINÂMICA

Com base no exposto no item 2.1.4, referente ao cálculo do número de estágios de equilíbrio, bem como referenciando à determinação da eficiência dos pratos, conforme exposto no item 2.1.5.1.2.2, o equivalente para os recheios seria a verificação hidrodinâmica, observando a porcentagem da máxima capacidade operacional e confirmando a altura do estágio de equilíbrio.

O método de verificação hidrodinâmica varia para cada fornecedor, sendo, de forma geral resultado de equações empíricas. Dependendo da condição que se deseje verificar, mas, supondo a análise de uma coluna existente, da qual se toma a altura do leito de recheios, bem como, o que é o mais usual hoje, tomando os resultados de uma simulação, com a qual foi determinado o número de estágios de equilíbrio, a partir dos dados de operação observados. Desta simulação, tomam-se os dados hidráulicos, com os quais realiza-se a seqüência exposta, para satisfazer as Equações 2.2 a 2.5, prato-a-prato, consistindo das composições molares e mássicas das correntes líquida e gás, como ainda as vazões volumétricas e mássicas de ambas correntes, como também suas propriedades físicas e condições operacionais, caracterizando o equilíbrio líquido-vapor.

2.1.5.3. COMPARAÇÃO PRATOS x RECHEIOS

De forma geral, referencia-se como vantajosa a operação de colunas providas de recheios, sobre os pratos, desde que o projeto e a implantação tenham sido feitos de forma criteriosa, principalmente no que se refere à instalação do distribuidor de líquido. Seguido este item, verifica-se que usualmente a utilização de recheios resulta em maior capacidade e melhor eficiência. A maior desvantagem é relativa à limpeza, requerendo, portanto, qualidade da corrente líquida (Humphrey & Keller, 1997).

2.1.5.4. OUTROS TIPOS DE DISPOSITIVOS DE CONTATO

A literatura cita outros tipos de pratos que, como os de fluxo cruzado, com diversas variações, mas que não deixam de ser pratos, com características semelhantes aos já descritos (Humphrey & Keller, 2007).

Interessante, contudo, é citar nova tendência de utilizar membranas de fibra ôca como dispositivo de contato, que se constituem nos contactores a membranas. O soluto a ser absorvido permeia através das paredes das fibras ôcas, sendo absorvido pelo fluido posteriormente. Um exemplo citado é o da absorção de dióxido de carbono, contido em gases de combustão, que, permeado através das paredes seletivas de membranas de fibra ôca é absorvido por uma solução de mono-etanol-amina ou 12-amino-2-metil-1-propanol, resultando em níveis de absorção mais efetivos do que os verificados por coluna provida de recheios estruturados (de Montigny et alli, 2005).

Outra aplicação se refere à absorção de SO_2 , gerado nas mais diversas formas de combustão de combustíveis fósseis, também utilizando os contactores a membrana, desta feita detalhando-as como hidrofóbicas, construídas de fluoreto de polivilideno (PVDF), obtida por inversão de fase, com características morfológicas específicas, em que sua eficiência foi testada, utilizando diversos líquidos de absorção soluções aquosas de Na_2SO_3 , Na_2CO_3 , NaHCO_3 e NaOH , realizando os ensaios com diversas concentrações de 0,01 a 2 M, concluindo que uma concentração de até 85% de SO_2 foi obtida com soluções 0,02 M de Na_2CO_3 (Park et alli, 2008).

Novo relato de utilização de contactores a membrana avaliou a absorção de H_2S em concentrações muito baixas, variando de 18 a 1160 ppm, em N_2 , usando como líquido de absorção uma solução aquosa 2 M de Na_2CO_3 , empregando membrana assimétrica porosa de fluoreto de polivilideno (PVDF), que se mostrou eficaz de efetuar a completa remoção do soluto, com baixos tempos de residência, num processo cujo coeficiente de transferência de massa depende fortemente da pressão da fase gasosa e de sua vazão (Wang et alli, 2002).

Em uma revisão muito mais abrangente (Li & Chen, 2005), também se referindo à absorção de CO₂ em contactores a membrana, se evidenciou sua diferença, em termos de mecanismos, com os processos de separação com membranas; nestes há maior ênfase na seletividade da membrana, sempre a aumentando, com prejuízo da permeabilidade, que é sempre o mais importante para contactores a membrana, o que torna possível a utilização de membranas porosas, mais simples e mais econômicas, garantindo ao sistema:

- *maior flexibilidade operacional*, o que se constitui num grande problema das colunas de absorção, principalmente se forem providas de pratos perfurados, de elevada porcentagem de furos, muito comum, nas colunas antigas;

- *mais econômicos*, devido à natureza mais compacta dos sistemas providos de módulos de membranas, reportando-se, para esta aplicação estudada, uma redução acima de 70% de tamanho e cerca de 66% em peso;

- *fácil ampliação de escala*, característica usual dos sistemas com membranas, usualmente fornecidos em módulos;

- *fácil previsão de performance do sistema industrial*, desde que a membrana tenha sido selecionada de forma adequada, bem como avaliada experimentalmente.

Este estudo mostrou de forma detalhada que o contactor a membrana tem um desempenho processual melhor do que as colunas de absorção providas de pratos, em que líquidos viscosos sejam utilizados como absorventes, que, para o caso do CO₂, se verifica com a mistura água – glicerol. No caso da coluna de pratos, o aumento da viscosidade afeta tanto a área interfacial, como o coeficiente de transferência de massa, ao passo que, no caso do contactor a membrana, somente a transferência de massa.

Contudo, a desvantagem dos contactores a membrana diz respeito ao coeficiente de transferência de massa, usualmente menor que os sistemas convencionais, devido ao reduzido diâmetro das fibras, resultando em fluxos laminares. O pequeno diâmetro das fibras e a própria presença da membrana resultam em aumento da resistência à transferência de massa. Todavia, a enorme área interfacial do contactor a membrana o torna um absorvedor mais eficiente.

As fibras ôcas podem ser constituídas de produtos diversos, tais como polietileno, polipropileno, poli (éter sulfona), poli(dimetil siloxano), entre outros, dependendo da natureza do líquido absorvente e da temperatura da membrana.

A transferência de massa deste processo é constituída de três etapas consecutivas:

- difusão do soluto através da superfície seletiva da membrana;
- difusão do soluto através da espessura da membrana;
- dissolução ou reação química do soluto no líquido de absorção.

Um relato ainda mais prático (Amaral, 2008; Amaral, 2009) se refere à remoção de CO_2 e H_2S do gás natural, cuja qualidade é comprometida pela presença destes compostos. Foram utilizadas membranas densas de fibras ôcas, diferenciando-se das demais, concluindo, por este fato em si só, que a absorção química é maior que a absorção física, além de observar sua maior eficiência em relação à absorção convencional.

As membranas utilizadas são compostas, sendo a base fabricada em poli(éter sulfona), recoberta por uma fina camada densa de poli(tetrafluoretileno)_ PES/PTFE.

Pelo fato desta referência ser de caráter mais prático, a listagem das vantagens e desvantagem é feita de forma mais apropriada que a anterior, como detalhado a seguir e na Figura 2.26:

- maior área de contato por unidade de volume;
- maior flexibilidade operacional, permitindo ajustar as vazões das correntes gasosa e líquida de forma mais independente e sem problemas hidrodinâmicos das colunas, tais como a ocorrência de inundações, choro ou esgotamento;
- ampliação de escala mais fácil, devido ao fornecimento modular das membranas.

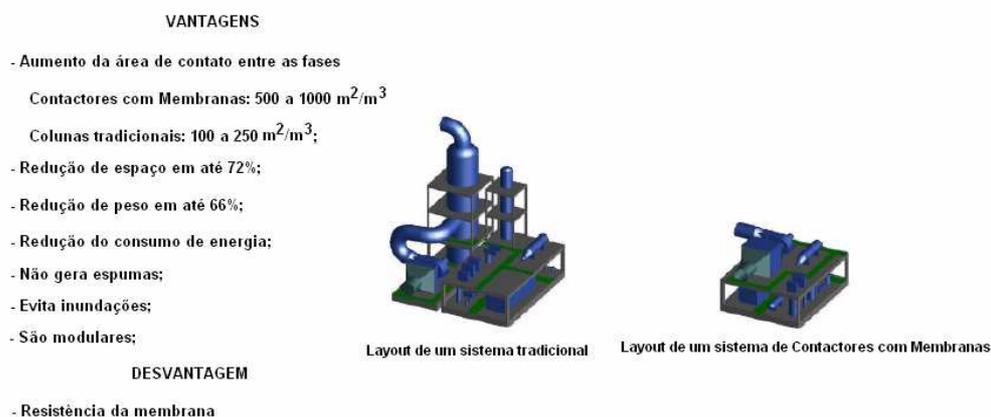


Figura 2.26 Vantagens e desvantagem dos contactores a membrana. Fonte: Amaral, 2008; Amaral, 2009.

Para complementar este item da revisão bibliográfica, relativo aos outros tipos de dispositivos de contato utilizados em operações unitárias, como a absorção, objeto deste estudo, e mais especificamente com relação aos expostos contactores a membranas, em que a intensificação do processo é, sem qualquer dúvida, considerada como uma vantagem, é apropriado referenciar, com base numa experiência citada de permeação de

vapores orgânicos através de membranas (Braga et alli, 2007; Braga, 2009), um estudo em desenvolvimento, que, após a fase exploratória de ensaios em laboratório, identificou a possibilidade de recuperar acetona, utilizando a permeação de vapores de acetona através de membranas de fibras ôcas densas, produzidas em poli (dimetil siloxano)_ PDMS, com 200 µm de espessura de parede, que se mostraram efetivas na permeação de vapores de acetona numa corrente de ar, numa concentração de 1 a 2% em massa, recuperando até 98% da acetona em até 100 módulos de diâmetro 400 mm e comprimento 700 mm, o que, em termos da referida intensificação não constituiria uma vantagem com relação à absorção, que para a mesma vazão (9000 m³/h), duas colunas de absorção são necessárias, sendo a primeira, amortecedora, requerida devido às flutuações de vazão, de 500 mm de diâmetro e 3000 mm de altura, e a principal, de 1082 mm de diâmetro e 6630 mm de altura, evidenciando, portanto, que a possibilidade referente aos contactores a membrana seria provavelmente vantajosa, apesar de nenhuma verificação experimental tenha sido feita. Contudo, como usual em processos de separação com membranas e, contrariando o apregoado em uma das referências de contactores a membrana (Li & Chen, 2005), de que os processos com membranas são de fácil previsibilidade (Habert et alli, 2006, Nasser & Iacovone, 2000, Nasser & Taqueda, 2006), os resultados exploratórios citados evidenciam a necessidade de realização de ensaios em nível piloto, em módulos de 5 e 10 m², com a finalidade inicial de validar os resultados dos ensaios realizados em laboratório, mas, principalmente para continuar a levantar dados, que possibilitem a ampliação de escala, aí incluindo determinar a durabilidade da membrana. Tendo em vista reduzir o número de módulos, membranas compostas serão também testadas, considerando película seletiva de 5 µm, o que provavelmente aumentará a permeabilidade em 10 vezes, permitindo reduzir o número de módulos requeridos para 10, o que tornaria este processo um marcante exemplo de intensificação (Schwartz et alli, 2009).

Uma tendência recente é a de utilizar membranas impregnadas de íons metálicos, que formam complexos com o permeado, melhorando sua integridade mecânica e estabilidade e, principalmente a questão da ambivalência entre a permeabilidade e seletividade. Usualmente, em processos de separação com membranas, ao aumento da permeabilidade corresponde uma diminuição de sua seletividade. O transporte facilitado através de membranas impregnadas de íons metálicos, com, por exemplo, a prata, permite que haja a elevação da permeabilidade, como o correspondente aumento da seletividade. Esta possibilidade já está comprovada para as separações de misturas orgânicas de olefinas com parafinas, como a de etileno – etano e propileno – propano, com boa seletividade e permeabilidade, utilizando membrana impregnada de AgNO_3 , sendo vantajosa sobre a destilação convencional, que, pelo fato dos componentes da mistura terem tamanhos moleculares próximos, têm propriedades físicas semelhantes e baixas volatilidades relativas, requerendo elevado número de estágios teóricos (Feng, 2009; Pollo, 2009). A recuperação de acetona por processos envolvendo transporte facilitado, utilizando membranas impregnadas de íons prata pode ser igualmente melhorada, devendo ser investigada.