

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA**  
CENTRO TECNOLÓGICO  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**APLICAÇÃO DE PROCESSOS ADSORTIVOS NA  
REMOÇÃO DE COMPOSTOS BTX PRESENTES EM  
EFLUENTES PETROQUÍMICOS**

**ADRIANA DERVANOSKI DA LUZ**

**FLORIANÓPOLIS – SC  
FEVEREIRO DE 2009.**

**ADRIANA DERVANOSKI DA LUZ**

**APLICAÇÃO DE PROCESSOS ADSORTIVOS NA  
REMOÇÃO DE COMPOSTOS BTX PRESENTES EM  
EFLUENTES PETROQUÍMICOS**

Dissertação de mestrado submetida ao  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Química do Centro Tecnológico da  
Universidade Federal de Santa Catarina, como  
requisito à obtenção do título de Mestre em  
Engenharia Química.

**Orientadora:** Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza

**Co-orientadores:** Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza

Prof. Dr. Adriano da Silva

Florianópolis SC, fevereiro de 2009.

# **APLICAÇÃO DE PROCESSOS ADSORTIVOS NA REMOÇÃO DE COMPOSTOS BTX PRESENTES EM EFLUENTES PETROQUÍMICOS**

**Adriana Dervanoski da Luz**

Dissertação de mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Selene M. A. Guelli Ulson de Souza  
**Orientadora**

---

Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza  
**Co-orientador**

---

Prof. Dr. Adriano da Silva  
**Co-orientador**

---

Prof. Dr. Leonel Teixeira  
**Coordenador do CPGENQ**

**Banca Examinadora:**

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Selene M. A. Guelli Ulson de Souza

---

Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza

---

Prof. Dr. Adriano da Silva

---

Profa. Dra. Cláudia Sayer

---

Prof. Dr. Clóvis Raimundo Maliska

Florianópolis SC, fevereiro de 2009.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus, todo-poderoso, pelo dom de vida que me concebeu e por ter iluminado o meu caminho durante todos esses anos, por ter me dado força, persistência, sabedoria e humildade.

Aos meus pais Arlindo e Ires, meus irmãos Anilso e Ademir, e aos meus sogros Azirno e Terezinha, que me incentivaram nos momentos difíceis.

À minha orientadora Professora Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza, que sempre esteve pronta para me ajudar com toda a sua sabedoria, paciência e interesse em repassar seus conhecimentos e pela confiança e credibilidade empregada.

Aos meus co-orientadores Professores Antônio Augusto Ulson de Souza e Adriano da Silva, pelos conhecimentos transmitidos e atenção dedicada neste trabalho.

À Heloisa de Lima Brandão, pela amizade e pelas suas sugestões oferecidas.

A grande amiga Josiane M. Muneron de Mello, por estar sempre pronta e disposta em me ajudar com seus conhecimentos e valiosas sugestões.

A todos(as) os(as) amigos(as) do grupo LABSIN/LABMASSA, em especial às amigas e companheiras Ana Paula, Andressa, Cristiane, Elaine, Fernanda, Fernanda Cristina, Franciele, Gheise, Karin e Suzy, que estiveram durante esta etapa de minha vida mais presentes do que nunca, e que delas obtive todo o apoio, paciência e muita amizade.

Ao Cleuzir, pela troca de idéias, disposição e pelo apoio.

Ao Programa de Formação de Recursos Humanos da ANP, através do PRH 09/MECPETRO, que financiou e forneceu todo suporte necessário para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao programa de Pós-Graduação em Eng. Química da UFSC, pela oportunidade de realizar o mestrado. Aos funcionários do CPGENQ, principalmente ao funcionário Edevilson da Silva, pela sua presteza e profissionalismo.

E a todos que, embora não citados, de uma forma ou outra contribuíram com este trabalho.

*Dedico esta dissertação:  
ao meu querido esposo Cleuzir, por todo amor,  
carinho e incentivo nesta caminhada.*

# ÍNDICE

<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	ix
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	xii
<b>SIMBOLOGIA</b> .....	xvii
<b>RESUMO</b> .....	xxi
<b>ABSTRACT</b> .....	xxii
<b>CAPITULO I – INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	4
<b>2.1 A HISTÓRIA DO PETRÓLEO</b> .....	4
2.1.1 A Indústria do Petróleo.....	5
2.1.2 O Refino.....	6
<b>2.2 CONSUMO DE ÁGUA EM REFINARIAS DE PETRÓLEO</b> .....	8
<b>2.3 GERAÇÃO DE EFLUENTES NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO</b> .....	8
2.3.1 Solubilidade dos Compostos Orgânicos – BTX.....	10
2.3.2 Toxicologia dos Compostos BTX.....	11
2.3.3 Legislação.....	12
2.3.4 Tratamento dos Efluentes.....	13
<b>2.4 ADSORÇÃO</b> .....	14
2.4.1 Fatores que Influenciam a Adsorção.....	17
2.4.2 Adsorventes.....	18
2.4.3 Adsorção em Carvão Ativado.....	21
2.4.4 Cinética de adsorção.....	22
2.4.4.1 Modelo da Difusão Homogênea.....	25
2.4.5 Termodinâmica de Adsorção.....	27
2.4.5.1 Modelos de Isoterma de Adsorção.....	28
2.4.5.1.1 Isoterma de Adsorção para Sistemas Monocomponentes.....	29
2.4.5.1.2 Isoterma de Adsorção para Misturas.....	32
<b>2.5 ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO</b> .....	34
2.5.1 Capacidade de Adsorção da Coluna.....	36
2.5.2 Efeitos da Dispersão Axial em Coluna Adsorviva.....	37
2.5.3 Resistência à Transferência de Massa em Coluna de Leito Fixo.....	37
<b>2.6 ABORDAGENS A MODELAGEM MATEMÁTICA</b> .....	41

2.6.1 Modelos de Adsorção em Colunas de Leito Fixo.....	42
2.6.2 Estudo da Adsorção para Sistema Multissoluto.....	45
<b>CAPÍTULO III – FORMULAÇÃO DO PROBLEMA E METODOLOGIA DE SOLUÇÃO.....</b>	<b>49</b>
<b>3.1 MODELAGEM MATEMÁTICA.....</b>	<b>49</b>
3.1.1 Balanço de Massa na Fase Fluida.....	51
3.1.2 Balanço de Massa na Fase Sólida.....	56
<b>3.2 FORMULAÇÃO NUMÉRICA.....</b>	<b>57</b>
3.2.1 Método de Volumes Finitos.....	58
3.2.2 Discretização das Equações.....	59
3.2.2.1 Equação para a Fase Fluida.....	59
3.2.2.1.1 Funções de Interpolação.....	62
3.2.2.1.2 Condição de Contorno da Fase Fluida.....	64
3.2.2.2 Discretização da Equação para a Fase Sólida.....	65
3.2.2.2.1 Condição de Contorno da Fase Sólida.....	67
<b>3.3 ALGORITMO PARA A SOLUÇÃO NUMÉRICA DO MODELO DA COLUNA.....</b>	<b>68</b>
<b>CAPÍTULO IV - MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>71</b>
<b>4.1 MATERIAL.....</b>	<b>71</b>
4.1.1 Adsorbato.....	72
4.1.2. Adsorvente.....	73
4.1.3. Solventes.....	73
<b>4.2 MÉTODOS ANALÍTICOS.....</b>	<b>73</b>
4.2.1 Caracterização do Adsorvente.....	73
4.2.1.1 Caracterização Química do Adsorvente.....	74
4.2.1.2 Caracterização Textural do Adsorvente.....	76
4.2.1.3 Caracterização Morfológica.....	77
4.2.2 Análises Cromatográficas.....	77
<b>4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>79</b>
4.3.1 Tratamento do Adsorvente.....	79
4.3.2 Cinética de Adsorção em Batelada.....	79
4.3.3 Isoterma de Adsorção.....	81
<b>CAPÍTULO V - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>83</b>
<b>5.1 RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>83</b>
5.1.1 Caracterização do Adsorvente.....	84
5.1.1.1 Análises Físicas e Químicas.....	84

5.1.1.2 Caracterização Textural.....	86
5.1.1.3 Caracterização Morfológica.....	88
5.1.2 Cinética de Adsorção.....	89
5.1.2.1 Cinética de Adsorção para Sistema Monocomponente.....	89
5.1.2.2 Estudo cinético.....	92
5.1.2.2.1 Cinética de Pseudo-Primeira Ordem.....	92
5.1.2.2.2 Cinética de Pseudo-Segunda Ordem.....	94
5.1.2.2.3 Modelo de Difusão Intrapartícula.....	98
5.1.2.3 Valores do Coeficiente de Difusão na Superfície e Coeficiente de Transferência de Massa no Filme Líquido.....	100
5.1.3 Cinética de Adsorção em Sistema Multicomponente.....	101
5.1.3.1 Cinética de Adsorção Bicomponente.....	101
5.1.3.1.1 Efeito do Tolueno e o-Xileno na Adsorção do Benzeno.....	102
5.1.3.1.2 Efeito do Benzeno e o-Xileno na Adsorção do Tolueno.....	103
5.1.3.1.3 Efeito do Benzeno e Tolueno na Adsorção do o-Xileno.....	103
5.1.3.2 Cinética de Adsorção Tricomponente.....	105
5.1.4 Isotermas de Adsorção.....	107
5.1.4.1 Isoterma de Adsorção Monocomponente.....	108
5.1.4.2 Isotermas de Adsorção Multicomponente.....	111
5.1.4.2.1 Isotermas de Adsorção Bicomponente.....	111
5.1.4.2.2 Isotermas de Adsorção Tricomponente.....	117
<b>5.2 RESULTADOS NUMÉRICOS.....</b>	<b>119</b>
5.2.1 Teste da Malha Computacional e do Passo de Tempo.....	119
5.2.2 Validação e Resultados.....	121
5.2.3 Simulação Monocomponente dos Compostos BTX em Coluna de Leito Fixo.....	123
5.2.4 Simulação da Adsorção Bicomponente dos Compostos BTX em Leito Fixo.....	128
5.2.5 Simulação da Adsorção Tricomponente dos Compostos BTX em Leito Fixo.....	130
<b>CAPÍTULO VI - CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....</b>	<b>133</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>136</b>
<b>APÊNDICE A.....</b>	<b>145</b>
<b>APÊNDICE B.....</b>	<b>147</b>
<b>APÊNDICE C.....</b>	<b>148</b>
<b>APÊNDICE D.....</b>	<b>149</b>



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2. 1</b> - Relação entre a idade da refinaria e o volume gerado de despejos líquidos para uma capacidade de processamento de 100.000 barris/dia.....	10
<b>Tabela 2. 2</b> - Propriedades físico-químicas dos compostos BTX presentes no petróleo.....	11
<b>Tabela 2. 3</b> - Limites máximos permitidos para a potabilidade de águas e teores máximos de contaminantes orgânicos segundo a portaria 1469/2000.....	13
<b>Tabela 2. 4</b> - Características da adsorção física e da adsorção química.....	16
<b>Tabela 2. 5</b> - Propriedades do carvão ativado utilizado no processo de adsorção (RUTHVEN, 1984).....	20
<b>Tabela 2. 6</b> - Fator de separação e tipo da isoterma.....	30
<b>Tabela 2. 7</b> - Correlações para determinação do coeficiente de transferência de massa no filme líquido ( $k_f$ ).....	40
<b>Tabela 4. 1</b> – Estrutura e peso molecular dos compostos benzeno, tolueno e o-xileno, os compostos BTX.....	72
<b>Tabela 4. 2</b> - Aberturas das peneiras do tipo MESH TYLER utilizadas na separação granulométrica do carvão ativado.....	74
<b>Tabela 4. 3</b> - Combinações binárias para cinéticas de adsorção dos compostos BTX em carvão ativado.....	80
<b>Tabela 4. 4</b> - Combinações ternárias para cinéticas de adsorção dos compostos BTX em carvão ativado.....	80
<b>Tabela 5. 1</b> - Caracterização química e física do carvão ativado vegetal de casca de coco utilizado na adsorção dos compostos BTX.....	84
<b>Tabela 5. 2</b> - Análise elementar do carvão ativado utilizado na adsorção dos compostos BTX.....	84
<b>Tabela 5. 3</b> - Determinação dos grupos superficiais do carvão ativado através do método de Boehm.....	85
<b>Tabela 5. 4</b> - Características texturais do adsorvente em estudo.....	87
<b>Tabela 5. 5</b> - Constantes das cinéticas de adsorção de Pseudo-Primeira Ordem obtidas para o benzeno em pH inicial 6,4 na temperatura de 23°C e diferentes concentrações dos contaminantes.....	93

<b>Tabela 5. 6</b> - Constantes das cinéticas de adsorção de Pseudo-Primeira Ordem obtidas para o tolueno na temperatura de 23°C em diferentes concentrações dos contaminantes.....	94
<b>Tabela 5. 7</b> - Constantes das cinéticas de adsorção de Pseudo-Primeira Ordem obtidas para o o-xileno na temperatura de 23°C em diferentes concentrações dos contaminantes.....	94
<b>Tabela 5. 8</b> - Constantes das cinéticas de adsorção de Pseudo-Primeira Ordem e Pseudo-Segunda Ordem obtidas para o benzeno na temperatura de 23°C em diferentes concentrações dos contaminantes.....	96
<b>Tabela 5. 9</b> - Constantes das cinéticas de adsorção de Pseudo-Primeira Ordem e Pseudo-Segunda Ordem obtidas para o tolueno em pH inicial 6,4 na temperatura de 23°C em diferentes concentrações iniciais.....	97
<b>Tabela 5. 10</b> - Constantes das cinéticas de adsorção de Pseudo-Primeira Ordem e Pseudo-Segunda Ordem obtidas para o o-xileno em pH inicial 6,4 na temperatura de 23°C em diferentes concentrações iniciais.....	97
<b>Tabela 5. 11</b> - Constantes cinéticas de adsorção do modelo de difusão intrapartícula obtidas para os compostos BTX em pH inicial de 6,4 e temperatura de 23°C e nas concentrações de 15, 50, 100 e 150 mg/L.....	99
<b>Tabela 5. 12</b> - Valores obtidos para o coeficiente de difusão na superfície para os compostos monocomponentes.....	100
<b>Tabela 5. 13</b> - Valores obtidos para o coeficiente de transferência de massa no filme líquido, monocomponente.....	100
<b>Tabela 5. 14</b> - Comparação dos valores experimentais obtidos para o coeficiente de difusão homogênea, bicomponente.....	105
<b>Tabela 5. 15</b> - Valores obtidos para o coeficiente de transferência de massa no filme líquido, bicomponente.....	105
<b>Tabela 5. 16</b> - Comparação dos valores experimentais obtidos para o coeficiente de difusão na superfície, tricomponente.....	107
<b>Tabela 5. 17</b> - Valores obtidos para o coeficiente de transferência de massa no filme líquido, tricomponente.....	107
<b>Tabela 5. 18</b> - Valores dos parâmetros de equilíbrio das isotermas de adsorção para os compostos BTX, monocomponente.....	110
<b>Tabela 5. 19</b> - Valores para as constantes do modelo empírico Freundlich, bicomponente..	116
<b>Tabela 5. 20</b> - Parâmetros utilizados para obtenção das curvas de ruptura do tolueno.....	122

<b>Tabela 5. 21</b> - Condições e parâmetros necessários para a determinação das curvas de ruptura e perfis de concentração dos compostos BTX.....	123
<b>Tabela 5. 22</b> - Condições e parâmetros necessários para determinação das curvas de ruptura do benzeno e tolueno.....	129
<b>Tabela 5. 23</b> - Condições e parâmetros necessários para a determinação das curvas de ruptura dos compostos BTX.....	130

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2. 1</b> - Esquema de refino para a produção de combustíveis. (Fonte: MARIANO, 2001).....	7
<b>Figura 2. 2</b> - Grau de tratamento versus custo. (Fonte: NIEAD/COPPE, 2002).....	9
<b>Figura 2. 3</b> - Ilustração do fenômeno da adsorção (LUS, 2006).....	15
<b>Figura 2. 4</b> - Grupos funcionais encontrados na superfície dos carvões.....	21
<b>Figura 2. 5</b> - Classificação de Isotermas segundo Brunauer. (Fonte: CAVALCANTE JR., 1998).....	28
<b>Figura 2. 6</b> - Curva de ruptura em coluna de leito fixo.....	36
<b>Figura 2. 7</b> - Diagrama esquemático de uma partícula de adsorvente.....	38
<b>Figura 3. 1</b> - Volume de controle da unidade de adsorção em leito fixo.....	50
<b>Figura 3. 2</b> - Partícula de adsorvente esférica.....	56
<b>Figura 3. 3</b> - Volume de controle elementar unidimensional e seus vizinhos.....	58
<b>Figura 3. 4</b> - Volume de controle para a integração da equação de conservação para a fase sólida.....	65
<b>Figura 3. 5</b> - Volume de controle adjacente ao centro para a integração da equação de conservação para a fase sólida.....	67
<b>Figura 3. 6</b> - Volume de controle adjacente à superfície para a integração da equação de conservação para a fase sólida.....	68
<b>Figura 3. 7</b> - Fluxograma do algoritmo implementado.....	69
<b>Figura 3. 8</b> -- Esquema do leito compacto considerando um grão adsorvente em cada volume de controle.....	70
<b>Figura 4. 1</b> - Cromatógrafo de fase líquida de alta eficiência – HPLC. (LABMASSA).....	78
<b>Figura 4. 2</b> - Aparato experimental para realização das cinéticas dos compostos BTX.....	81
<b>Figura 5. 1</b> - Espectro da amostra de carvão ativado vegetal de casca de coco.....	85
<b>Figura 5. 2</b> - Isoterma de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> a 77K para o carvão ativado.....	86
<b>Figura 5. 3</b> - Distribuição do tamanho dos poros do carvão ativado pelo método BJH.....	87
<b>Figura 5. 4</b> - Micrografias do carvão ativado vegetal de casca de coco.....	88
<b>Figura 5. 5</b> - Efeito das diferentes concentrações na cinética do benzeno ( $d_p = 0,85$ mm, $M = 1$ g e $T = 23^\circ$ C).....	90
<b>Figura 5. 6</b> - Efeito das diferentes concentrações na cinética do tolueno ( $d_p = 0,85$ mm, $M = 1$ g e $T = 23^\circ$ C).....	90

- Figura 5. 7** - Efeito das diferentes concentrações na cinética do o-xileno ( $d_p = 0,85$  mm,  $M = 1$  g e  $T = 23^\circ$  C).....90
- Figura 5. 8** - Ajuste das cinéticas de adsorção de Pseudo-Primeira ordem obtidas para o benzeno em pH inicial 6,4 na temperatura de  $23^\circ$ C e nas concentrações de 15, 50, 100 e 150 mg/L.....92
- Figura 5. 9** - Ajuste das cinéticas de adsorção de Pseudo-Primeira ordem obtidas para o tolueno em pH inicial 6,4 na temperatura de  $23^\circ$ C e nas concentrações de 15, 50, 100 e 150 mg/L.....92
- Figura 5. 10** - Ajuste das cinéticas de adsorção de Pseudo-Primeira ordem obtidas para o o-xileno em pH inicial 6,4 na temperatura de  $23^\circ$ C e nas concentrações de 15, 50, 100 e 150 ppm.....93
- Figura 5. 11** - Ajuste das cinéticas de adsorção de Pseudo-Segunda ordem obtidas para o benzeno em pH inicial 6,4 na temperatura de  $23^\circ$ C.....95
- Figura 5. 12** - Ajuste das cinéticas de adsorção de Pseudo-Segunda ordem obtidas para o tolueno em pH inicial 6,4 na temperatura de  $23^\circ$ C.....95
- Figura 5. 13** - Ajuste das cinéticas de adsorção de Pseudo-Segunda ordem obtidas para o o-xileno em pH inicial 6,4 na temperatura de  $23^\circ$ C.....96
- Figura 5. 14** - Ajuste das cinéticas de difusão intrapartícula para o benzeno, para a temperatura de adsorção de  $23^\circ$ C e concentração de 15 mg/L.....98
- Figura 5. 15** - Cinética de adsorção do benzeno na mistura bicomponente com tolueno e o-xileno, avaliando: (a) as diferentes concentrações de tolueno, e (b) as diferentes concentrações de o-xileno, sobre carvão ativado ( $d_p = 0,85$  mm e  $T=23^\circ$ C)....102
- Figura 5. 16** - Cinética de adsorção do tolueno na mistura bicomponente com benzeno e o-xileno, avaliando: (a) as diferentes concentrações de benzeno, e (b) as diferentes concentrações de o-xileno, sobre carvão ativado ( $d_p = 0,85$  mm e  $T=23^\circ$ C)....103
- Figura 5. 17** - Cinética de adsorção do o-xileno na mistura bicomponente com benzeno e tolueno, avaliando: (a) as diferentes concentrações de benzeno, e (b) as diferentes concentrações de tolueno, sobre carvão ativado ( $d_p = 0,85$  mm e  $T=23^\circ$ C).....104
- Figura 5. 18** - Cinética de adsorção da mistura tricomponente dos compostos BTX, avaliando as diferentes concentrações iniciais de: (a) benzeno (b) tolueno e (c) o-xileno, sobre carvão ativado ( $d_p = 0,85$  mm e  $T = 23^\circ$ C).....106
- Figura 5. 19** - Isoterma de adsorção para o benzeno sobre carvão ativado ( $T = 23^\circ$ C, pH inicial 6,4 e 120 rpm).....108

- Figura 5. 20** - Isoterma de adsorção para o tolueno sobre carvão ativado ( $T=23^{\circ}\text{C}$ , pH inicial 6,4 e 120 rpm).....109
- Figura 5. 21** - Isoterma de adsorção para o o-xileno sobre carvão ativado ( $T= 23^{\circ}\text{C}$ , pH inicial 6,4 e 120 rpm).....109
- Figura 5. 22** - Isoterma de adsorção obtida para a mistura bicomponente benzeno e tolueno sobre carvão ativado, (a) benzeno e (b) tolueno ( $T=23^{\circ}\text{C}$ , pH inicial 6,4 e120 rpm).....111
- Figura 5. 23** - Comparação entre a isoterma de adsorção monocomponente e bicomponente do benzeno e tolueno sobre carvão ativado, (a) benzeno monocomponente e benzeno na mistura benzeno tolueno e; (b) tolueno monocomponente e tolueno na mistura benzeno.....112
- Figura 5. 24** - Isoterma de adsorção obtida para a mistura bicomponente benzeno e o-xileno sobre carvão ativado, (a) benzeno e (b) o-xileno ( $T=23^{\circ}\text{C}$ , pH inicial 6,4 e120 rpm).....113
- Figura 5. 25** - Comparação entre a isoterma de adsorção monocomponente e bicomponente do benzeno e o-xileno sobre carvão ativado, (a) benzeno monocomponente e benzeno na mistura benzeno o-xileno e; (b) o-xileno monocomponente e o-xileno na mistura benzeno e o-xileno.....113
- Figura 5. 26** - Isoterma de adsorção obtida para a mistura bicomponente tolueno e o-xileno sobre carvão ativado, (a) tolueno e (b) o-xileno ( $T=23^{\circ}\text{C}$ , pH inicial 6,4 e120 rpm).....114
- Figura 5. 27** - Comparação entre a isoterma de adsorção monocomponente e bicomponente do tolueno e o-xileno sobre carvão ativado, (a) tolueno monocomponente e tolueno na mistura tolueno o-xileno e; (b) o-xileno monocomponente e o-xileno na mistura tolueno e o-xileno ( $T=23^{\circ}\text{C}$ , pH inicial 6,4 e120 rpm).....114
- Figura 5. 28** - Comparação entre os resultados para o p-xileno sobre carvão ativado, (a) p-xileno monocomponente e p-xileno na mistura tolueno e p-xileno; (b) o-xileno na mistura com tolueno e p-xileno na mistura com tolueno ( $T=23^{\circ}\text{C}$ , pH inicial 6,4 e120 rpm).....115
- Figura 5. 29** - Isoterma de adsorção obtida para a mistura tricomponente, benzeno, tolueno e o-xileno sobre carvão ativado, (a) benzeno (b) tolueno e (c) o-xileno ( $T=23^{\circ}\text{C}$ , pH inicial 6,4 e120 rpm).....117
- Figura 5. 30** - Comparação entre a isoterma de adsorção monocomponente e tricomponente dos compostos BTX sobre carvão ativado, (a) benzeno monocomponente e

- benzeno na mistura tolueno e o-xileno; (b) tolueno monocomponente e tolueno na mistura benzeno e o-xileno e; (c) o-xileno monocomponente e o-xileno na mistura benzeno e tolueno ( $T=23^{\circ}\text{C}$ , pH inicial 6,4 e 120 rpm).....118
- Figura 5. 31** – Curva de ruptura do tolueno para uma vazão de alimentação de 345 mL/min e diferentes volumes de controle da malha computacional.....120
- Figura 5. 32** - Perfil de concentração do tolueno ao longo do raio da partícula, na fase sólida, para uma vazão de alimentação de 345 mL/min, em diferentes volumes de controle da malha computacional.....120
- Figura 5. 33** – Curva de ruptura do tolueno para uma vazão de alimentação de 345 mL/min e para diferentes passos de tempo.....121
- Figura 5. 34** - Curva de ruptura do tolueno (a) experimental (Chatzopoulos e Varma (1995)) e simulada, obtida para diferentes concentrações iniciais e (b) a aplicação de um zoom nos primeiros instantes de adsorção.....122
- Figura 5. 35** – Curva de ruptura do tolueno para uma vazão de alimentação de 345 mL/min obtido por Chatzopoulos e Varma (1995) e o obtido com os parâmetros cinéticos e de equilíbrio neste trabalho.....124
- Figura 5. 36** - Curvas de ruptura dos compostos BTX para uma concentração de alimentação  $C_{in}=50$  mg/L e vazão de alimentação  $Q=345$  mL/min.....124
- Figura 5. 37** - Curvas de ruptura do tolueno para diferentes concentrações iniciais; vazão de alimentação  $Q = 345$  mL/min.....125
- Figura 5. 38** - Curvas de ruptura do tolueno para diferentes vazões de entrada: (a) efeito da vazão,  $Q$ , para  $C_{in} = 15$  mg/L, (b) efeito da vazão,  $Q$ , para  $C_{in} = 50$  mg/L...126
- Figura 5. 39** - Curvas de ruptura do tolueno para  $C_{in} = 50$  mg/L e  $Q = 350$  mL/min: (a) efeito do diâmetro da partícula,  $d_p$ , mantendo-se o volume do leio constante, e (b) efeito do comprimento da coluna,  $L$ .....127
- Figura 5. 40** - (a) Perfil da concentração do tolueno ao longo do raio da partícula, na fase sólida, para diferentes tempos de adsorção,  $Q = 345$  mL/min e  $C_{in} = 50$  mg/L; (b) perfil de concentração do tolueno na fase líquida ao longo da posição  $z$  na coluna, para diferentes tempos de adsorção,  $Q = 345$  mL/min e  $C_{in} = 50$  mg/L. ....127
- Figura 5. 41** - Curvas de ruptura do benzeno e tolueno na mistura benzeno / tolueno para uma concentração de alimentação de 50 mg/L e vazão de alimentação de 345 mL/min.....129

- Figura 5. 42** - Curvas de ruptura do benzeno, tolueno e o-xileno na mistura BTX para uma concentração de alimentação de 50 mg/L e vazão de alimentação de 345 mL/min.....131
- Figura 5. 43** - Curvas de ruptura (a) benzeno puro e benzeno na mistura BTX, (b) tolueno puro e tolueno na mistura BTX, e (c) o-xileno puro e o-xileno na mistura BTX para uma concentração de alimentação de 50 mg/L e vazão de alimentação de 345 mL/min.....132



## SIMBOLOGIA

$A$	Área de seção transversal	$[L^2]$
$A_i$	Coefficientes da equação discretizada, onde $i = p, e, w, p'$	
$a_{ij}, b_{ij}$	Parâmetro da isoterma de Freundlich bicomponente	[adim.]
$a_v$	Área específica superficial do adsorvente	$[L^2/L^3]$
BTX	Benzeno, tolueno e o-xileno	
$b_L$	Parâmetro de afinidade da monocamada Langmuir	$[L^3/M]$
$b_{LF}$	Parâmetro de afinidade da monocamada Langmuir-Freundlich	[adim.]
$C_i$	Concentração da espécie química “ $i$ ” no banho	$[M.L^{-3}]$
$C_e$	Concentração do adsorbato na fase líquida no equilíbrio	$[M.L^{-3}]$
$C_0$	Concentração inicial da fase fluida	$[M.L^{-3}]$
$D_L$	Coefficiente de dispersão axial no leito	$[L^2/T]$
$D_S$	Coefficiente de difusão na superfície	$[L^2/T]$
$D_0$	Coefficiente de difusão na superfície quando $k = 0$	$[L^2/T]$
$D_{ef}$	Coefficiente de difusão efetivo	$[L^2/T]$
$D_{AM}$	Difusividade molecular do adsorbato na mistura	$[L^2/T]$
$D_m$	Difusividade molecular	$[L^2/T]$
$D_c$	Diâmetro da coluna	[L]
$d_p$	Diâmetro da partícula	[L]
$F_r$	Parâmetro da isoterma de Radke-Prausnitz	[adim.]
$G$	Vazão mássica da fase fluida	[M/T]
$h$	Velocidade de adsorção inicial	$[M.M^{-1}.T^{-1}]$
$j_D$	Fator de Colburn	[adim.]
$k$	Parâmetro de ajuste	[adim.]

$k_f$	Coeficiente de transferência de massa no filme externo à partícula	[M/T]
$k_1$	Constante da velocidade de adsorção pseudo 1ª ordem	[M.(M.T) <sup>-1</sup> ]
$k_2$	Constante da velocidade de adsorção pseudo 2ª ordem	[M.M <sup>-1</sup> .T]
$k_{in}$	Constante da velocidade para difusão dentro da partícula	[M.M <sup>-1</sup> .(T <sup>1/2</sup> ) <sup>-1</sup> ]
$K_r$	Constante da isoterma de Radke-Prausnitz	[L <sup>3</sup> /M]
$K_L$	Constante de equilíbrio de Langmuir	[L <sup>3</sup> /M]
$k_F$	Constante pré-exponencial de Freundlich	[adim.]
L	Comprimento do leito	[L]
$m_{LF}$	Constante do modelo de Langmuir-Freundlich	[adim.]
M	Massa de adsorvente	[M]
$M_p$	Massa de uma partícula adsorvente	[M]
$n_F$	Expoente da isoterma de Freundlich	[adim.]
$N_r$	Expoente da isoterma de Radke-Prausnitz	[adim.]
$N_{iz}$	Fluxo mássico total da espécie química <i>i</i> na fase fluida, na direção z	[M/área.T]
Pe	Número de Peclet	[adim.]
$q_i$	Concentração da espécie química “ <i>i</i> ” adsorvida na fase sólida	[M.M <sup>-1</sup> ]
$q_e$	Concentração da espécie química adsorvida no equilíbrio	[M.M <sup>-1</sup> ]
$q_t$	Concentração da espécie química adsorvida no tempo <i>t</i>	[M.M <sup>-1</sup> ]
$q_2$	Concentração da espécie química experimental adsorvida no equilíbrio	[M.M <sup>-1</sup> ]
$q_{sat}$	Concentração da espécie química na saturação na superfície	[M.M <sup>-1</sup> ]
$q_{max}$	Quantidade máxima da cobertura da monocamada	[M.M <sup>-1</sup> ]
$q_{mLF}$	Capacidade máxima de adsorção da isoterma	[M.M <sup>-1</sup> ]
Q	Vazão volumétrica	[L <sup>3</sup> .T <sup>-1</sup> ]
r	Distância radial ao centro da partícula	[m]
$r_p$	Raio da partícula adsorvente	[m]
$R_L$	Fator de separação	[adim.]

Re	Numero de Reynolds	[adim.]
S	Termo fonte	
Sh	Número de Sherwood	[adim.]
Sc	Número Schmidt	[adim.]
T	Tempo	[T]
$v_s$	Velocidade superficial do fluido	[m/s]
$v_z$	Velocidade intersticial do fluido	[m/s]
V	Volume da solução	[L <sup>3</sup> ]
$V_L$	Volume do leito	[L <sup>3</sup> ]
$V_{ap}$	Volume aparente de uma partícula	[L <sup>3</sup> ]
Z	Comprimento da coluna	[L]
Z	Variável de distância na direção longitudinal da coluna	[L]

#### Letras Gregas

$\varepsilon$	Porosidade da fase sólida	[adim.]
$\varepsilon_L$	Porosidade do leito	[adim.]
$\tau$	Tortuosidade	[adim.]
$\psi$	Fator de forma	[adim.]
$\rho_F$	Massa específica do fluido	[M.L <sup>-3</sup> ]
$\rho_s$	Massa específica do adsorvente	[M.L <sup>-3</sup> ]
$\rho_{ap}$	Massa específica aparente do adsorvente	[M.L <sup>-3</sup> ]
$\mu_F$	Viscosidade dinâmica do fluido	[M/(LT) <sup>-1</sup> ]
$\sigma$	Espessura da camada de filme estagnada	[L]
$\Delta t$	Intervalo de tempo de integração	[T]
$\Delta z$	Comprimento de um volume elementar	[L]
$\alpha$	Coeficiente usado na função de interpolação	[adim.]
$\beta$	Coeficiente usado na função de interpolação	[adim.]
$\alpha_1$	Parâmetro da isoterma de Fritz & Schlünder	[M/M].[M/L <sup>3</sup> ]
$\alpha_2$	Parâmetro da isoterma de Fritz & Schlünder	[M/L <sup>3</sup> ]

$\beta_1$	Parâmetro da isoterma de Fritz & Schlünder	[adim.]
$\beta_2$	Parâmetro da isoterma de Fritz & Schlünder	[adim.]
$\phi$	Ponto na malha de controle	[adim.]
$\lambda$	Comprimento de onda	[L]

### Índices Inferiores

w, e	Localização das propriedades nas faces do volume de controle centrado em P
W, E	Ponto de localização das propriedades no centro dos volumes de controle vizinhos ao volume de controle centrado em P

### Índices Superiores

n	Contador
---	----------

## RESUMO

Muitos compostos orgânicos tóxicos estão presentes nos efluentes das indústrias petroquímicas, especialmente hidrocarbonetos de difícil remoção, tais como os compostos BTX (benzeno, tolueno e o-xileno). Estes compostos apresentam um elevado potencial de contaminação, representando um sério risco ao meio ambiente e ao homem, sendo que o benzeno é considerado o mais tóxico, devido ao seu potencial carcinogênico e mutagênico. Atualmente o aumento da preocupação com as questões ambientais, bem como o maior rigor da legislação no despejo de contaminantes em corpos receptores tem incentivado a busca por novas tecnologias para o tratamento de efluentes industriais que contenham tais contaminantes. Destas tecnologias o método de adsorção oferece o método mais efetivo, pois este consegue alcançar o limite estabelecido pela resolução do CONAMA para a concentração do descarte nos corpos d'água. As condições favoráveis para operar plantas industriais que visam à adsorção de compostos químicos podem ser preditas através da modelagem matemática e simulação numérica dos fenômenos envolvidos. No presente trabalho é utilizado um modelo fenomenológico que descreve o processo de remoção dos compostos BTX através da adsorção em uma coluna de leito fixo, utilizando-se carvão ativado como adsorvente. Os parâmetros cinéticos e de equilíbrio termodinâmico foram obtidos experimentalmente em reatores batelada para os compostos BTX mono e multicomponente, onde a competitividade por sítio ativo de adsorção também foi investigada. Os ensaios experimentais mostraram que, dos três compostos estudados, o o-xileno é o contaminante mais competitivo pelo sítio ativo de adsorção. Este fato está ligado à interação com a superfície do material, peso molecular e solubilidade dos compostos. O modelo considera as resistências de transferência de massa interna e externa à partícula do adsorvente. As equações foram discretizadas utilizando o método de Volumes Finitos com função de interpolação UDS e CDS. Através do algoritmo computacional desenvolvido em linguagem FORTRAN, foi realizada uma análise de sensibilidade paramétrica das condições operacionais do processo de adsorção. Os resultados obtidos pela simulação apresentaram boa concordância quando comparados com dados experimentais encontrados na literatura. Os resultados das simulações mostraram que todos os parâmetros avaliados influenciam na adsorção dos compostos BTX, e que o modelo matemático e a metodologia numérica podem ser usados como uma ferramenta para prever o comportamento dinâmico e estacionário do processo de adsorção utilizados para determinar as condições economicamente ótimas de uma coluna de adsorção em leito fixo de adsorvente.

## ABSTRACT

Many toxic organic compounds are present in the effluent of petrochemical industries, especially hydrocarbons of removal difficult, such as compounds BTX (benzene, toluene and o-xylene). These compounds have a high potential for pollution, representing a serious risk to the environment and humans, and the benzene is considered the most toxic, because of its carcinogenic and mutagenic potential. Currently the increased concern about environmental issues and the tightening of legislation in the dumping of contaminants into water bodies have encouraged searching for new technologies for the treatment of industrial effluents containing such contaminants. The adsorption method offers the most effective method compared to the other technologies because it can reach the limit set by the CONAMA resolution to the concentration disposed in water bodies. Operations favorable to operate industrial plants, which objective the adsorption of chemical compounds, can be predicted by mathematical modeling and numerical simulation of the phenomena involved. In this work we used a phenomenological model that describes the process of removal of compounds BTX by adsorption in a column of fixed bed, using activated carbon as adsorbent. The kinetic and thermodynamic equilibrium parameters were obtained experimentally in batch reactors for single and multicomponent compounds BTX, where the competition for active sites for adsorption was also investigated. The experimental results showed that o-xylene is the most active contaminant of the competitive adsorption related to the three of the compounds studied. This fact is linked to interaction with the material surface, molecular weight and solubility of compounds. The model considers the internal and external resistance of mass transfer to the particle of adsorbent. The equations were discretized using the Finite Volumes Method with interpolation functions UDS and CDS. Through computational algorithm developed in FORTRAN language, it was realized an analysis of parametric sensitivity of the operational conditions of the adsorption process. The results obtained by the simulation showed good correlation when compared with experimental data found in the literature. The results of the simulations showed that all evaluated parameters have influenced the adsorption of compounds BTX, and the mathematical model and numerical methods can be used as a tool to predict the dynamic and stationary behavior of the adsorption process and can be used to determine the adsorption conditions economically optimum in a column of fixed bed adsorber.

# CAPÍTULO I

## INTRODUÇÃO

As indústrias do petróleo e petroquímica são grandes consumidoras de água gerando, em contrapartida, grandes quantidades de efluentes líquidos. Muitos compostos orgânicos tóxicos estão presentes nos efluentes das indústrias petroquímicas, especialmente hidrocarbonetos de elevada massa molecular e de difícil remoção. Em especial os compostos benzeno, tolueno e xilenos, conhecidos por BTX, apresentam um potencial de contaminação maior pelo fato de serem os compostos mais hidrossolúveis do petróleo.

O benzeno, mesmo correspondendo a apenas 2% do petróleo, é considerado o mais tóxico, fato este que está relacionado diretamente ao seu potencial carcinogênico e mutagênico. Considerando estes aspectos, estudos estão sendo realizados para desenvolver unidades mais compactas que operem com maior flexibilidade e com um bom desempenho na remoção dos compostos BTX.

A portaria 1.469/2000, do Ministério da Saúde, estabelece os seguintes limites permitidos para os hidrocarbonetos presentes em água potável: 5µg/L no caso do benzeno, 170µg/L para o tolueno e 300µg/L para os xilenos (Ministério da Saúde, 2000).

O alto grau de toxicidade destes compostos tem impulsionado as crescentes pesquisas em processos destinados à remoção destes contaminantes do efluente.

Segundo Lin e Huang (1999), existem várias tecnologias de tratamentos para remoção desses compostos orgânicos em efluentes aquosos, tais como: processos biológicos, incineração, oxidação e adsorção.

Cada um desses processos tem suas vantagens e desvantagens, porém o método de adsorção é mais efetivo para o tratamento de águas; além disso, os outros processos geralmente são caros e não conseguem alcançar o limite estabelecido pela resolução do CONAMA para a concentração do efluente descartado nos corpos d'água (LIN e HUANG, 1999).

Um tipo comum e barato de adsorvente que tem grande afinidade com compostos orgânicos é o carvão ativado granular. Este é indicado como adsorvente para a eliminação de compostos orgânicos voláteis, como os compostos BTX, através da adsorção em leito fixo e este foi usado como adsorvente neste trabalho. Segundo Leitão e Rodrigues (1995),

Chatzopoulos *et al.* (1993), a adsorção com carvão ativado é o mais importante e efetivo processo usado na indústria para a separação de contaminantes da fase líquida.

Duas abordagens são possíveis quando há o interesse de realizar o projeto de adsorvedores de leito fixo. A primeira abordagem consiste na escolha de um modelo apropriado que descreva o processo. Para tanto, neste caso, há a necessidade de conhecer um ou mais coeficientes da transferência de massa e a difusividade do soluto no sólido. A estimação de coeficientes pode ser feita usando correlações da literatura. Para a determinação das difusividades, há a necessidade da realização de testes cinéticos em banho agitado. No segundo tipo de abordagem, é realizada uma análise completamente empírica, na qual são realizados diversos experimentos cinéticos e de equilíbrio para a obtenção dos parâmetros experimentais para, posteriormente, predizer as condições operacionais utilizadas em uma coluna de adsorção.

A realização de experimentos para a obtenção dos dados cinéticos e de equilíbrio e, posterior análise matemática desses dados, obtendo modelos que possam prever o comportamento destas curvas, apresenta-se como uma análise completa da operação de adsorção como um todo.

Em vista do exposto e observando que na literatura há deficiência de dados quanto ao processo de adsorção dos compostos BTX multicomponentes em solução aquosa, este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de uma metodologia experimental para a determinação dos dados cinéticos e de equilíbrio mono e multicomponente dos compostos BTX, além do estudo de competitividade por sítio ativo de adsorção. Posteriormente os dados serão analisados por meio da abordagem matemática e numérica, para assim predizer as condições operacionais de uma coluna de adsorção em leito fixo.

A estrutura da dissertação é apresentada a seguir, e é estruturada dessa forma para a melhor compreensão do leitor.

No Capítulo II é apresentado o levantamento bibliográfico dos principais trabalhos abordando os aspectos fundamentais envolvidos no processo de adsorção em batelada, mono, e multicomponente dos compostos BTX. Também são abordados os processos de transferência de massa em uma coluna de adsorção em leito fixo em fase aquosa, utilizada em tratamento de efluentes líquidos, incluindo a sua modelagem matemática. E ainda são apresentados alguns dos trabalhos mais relevantes relacionados com o presente trabalho, enfocando os principais resultados obtidos para posterior comparação.

No Capítulo III é apresentada a metodologia numérica utilizada, onde a modelagem matemática empregada proposta descreve o comportamento de uma coluna de adsorção em



leito fixo em fase aquosa. Este trabalho consiste na utilização de um modelo agrupado de difusão nos poros, que considera as resistências de transferência de massa interna e externa à partícula do adsorvente, descrito por Chatzopoulos e Varma (1995). A modelagem matemática deste processo envolve as equações de conservação da espécie química para a fase líquida e sólida, que descrevem a variação da concentração do soluto no interior da coluna em função do tempo e da posição. O método de Volumes Finitos, com função de interpolação UDS e CDS, é utilizado na discretização das equações, e um algoritmo computacional é implementado em linguagem de programação FORTRAN, onde através deste é realizada uma análise de sensibilidade paramétrica dos parâmetros físicos e das condições operacionais deste processo de adsorção, aplicadas à separação dos compostos BTX.

No Capítulo IV é apresentada a metodologia utilizada neste estudo da operação de adsorção dos compostos BTX envolvendo os métodos para caracterização do carvão e a realização de estudos cinéticos e de equilíbrio termodinâmico de adsorção. Os ensaios experimentais foram realizados no Laboratório de Transferência de Massa – LABMASSA – do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

No Capítulo V são apresentados os resultados de caracterização do material estudado, os resultados experimentais e os resultados numéricos. Visando validar a formulação proposta e a metodologia numérica para a predição das curvas de rupturas multicomponentes do processo de adsorção em coluna de leito fixo dos compostos BTX, os resultados numéricos obtidos pelo algoritmo computacional são comparados com os dados experimentais monocomponentes obtidos do trabalho de Chatzopoulos e Varma (1995). Com a corroboração do algoritmo numérico, fez-se uma análise de sensibilidade paramétrica utilizando os dados cinéticos e de equilíbrio obtidos neste trabalho, com o objetivo de prever as condições de operação adequadas para melhorar o desempenho do processo de adsorção dos compostos BTX mono e multicomponente em coluna de leito fixo de adsorvente.

No Capítulo VI são apresentadas as principais conclusões obtidas neste trabalho e as sugestões para o desenvolvimento de trabalhos futuros.

Nos Apêndices A, B, C e D são apresentadas as curvas de calibração dos compostos estudados, cromatogramas e equações utilizadas para a obtenção de parâmetros experimentais da adsorção dos compostos BTX e as condições empregadas nas simulações obtidas no presente trabalho.

## CAPÍTULO II

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentado o levantamento bibliográfico dos principais trabalhos abordando os aspectos fundamentais envolvidos no processo de adsorção em batelada, mono, e multicomponente dos compostos BTX. Serão abordados os processos de transferência de massa em uma coluna de adsorção em leito fixo em fase aquosa, utilizada em tratamento de efluentes líquidos, incluindo a sua modelagem matemática. Será dada ênfase ao petróleo, à indústria petroquímica, bem como à geração de efluentes e à toxicidade dos compostos BTX.

#### 2.1 A HISTÓRIA DO PETRÓLEO

A palavra petróleo é originada do latim *Petra* (pedra) mais *Oleum* (óleo). O petróleo é conhecido desde épocas remotas, tendo sido utilizado pelos nossos ancestrais para fins diversos. Eram então conhecidos por nomes os mais variados: betume, asfalto, alcatrão, lama, resina, azeite, nafta, óleo de rocha, bálsamo da terra, múmia, bréia, piche de Trinidad, etc. (NEIVA, 1986).

Segundo Fatorelli (2005), o petróleo é formado a partir da decomposição de plantas e animais marinhos, sendo resultado da transformação destes por meio das mudanças de calor e pressão sob a superfície da terra. Ele é uma mistura líquida complexa de muitas substâncias diferentes, mas a grande maioria é hidrogênio e carbono (93% a 99%), na razão de 2:1 aproximadamente. Esses elementos formam os hidrocarbonetos, que são a *espinha dorsal* do petróleo.

Uma quantidade muito pequena (1% a 7%) de outros elementos, como enxofre, nitrogênio e oxigênio, é encontrada no petróleo, assim como baixas concentrações de compostos orgânicos metálicos, principalmente níquel e vanádio.

Os hidrocarbonetos do petróleo são compostos orgânicos constituídos de moléculas formadas por carbono e hidrogênio, dispostas sob diferentes configurações estruturais.

Podem ser divididos em duas classes de compostos químicos, os saturados, também conhecidos como alcanos ou parafinas; e os insaturados, representados pelos hidrocarbonetos aromáticos (PEDROZO *et al.*, 2002).

Estes hidrocarbonetos são caracterizados pela presença de estruturas cíclicas e podem ser subdivididos em:

- Hidrocarbonetos monocíclicos aromáticos (HMAs): são hidrocarbonetos que possuem uma única estrutura cíclica insaturada. Os HMAs mais importantes presentes no petróleo incluem o benzeno, tolueno e xilenos, comumente representados pelo acrônimo BTX.
- Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs): são os hidrocarbonetos que possuem mais de uma estrutura cíclica insaturada (ATSDR, 1995).

Dentre os vários componentes do petróleo, os hidrocarbonetos aromáticos, benzeno, tolueno e xilenos, gerados nas refinarias, apresentam maior potencial de contaminação pelo fato de serem os compostos mais hidrossolúveis do petróleo.

### 2.1.1 A Indústria do Petróleo

A descoberta do petróleo no Brasil aconteceu em Lobato, na Bahia, no subúrbio de Salvador, em 1939, passando pela criação da PETROBRAS em 1953.

Atualmente o parque de refino brasileiro é composto por treze refinarias, sendo que onze pertencem ao grupo PETROBRAS, sendo as outras duas pertencentes a grupos privados.

A produção nacional de petróleo foi de 1.552 mil barris de petróleo por dia em 2003, representando uma produção mundial de 2%, sendo o Brasil o 15º maior produtor mundial de petróleo. Em termos de refino, o Brasil tem uma capacidade instalada de processamento de 1.897 mil barris de petróleo por dia, representando 5,26% da capacidade mundial e o 12º lugar entre os maiores refinadores de petróleo (ANP, 2006, citado por MELLO, 2007).

No mundo, as regiões mais ricas em petróleo são o Oriente Médio, Arábia Saudita, Irã, Iraque e Kuwait que dominam o cenário petrolífero mundial com as maiores reservas e maiores produções de petróleo (MILANI *et al.*, 2000).

Nas refinarias, o petróleo é submetido a diversos processos pelos quais se obtém grande diversidade de derivados, tais como o gás liquefeito de petróleo (GLP), gasolina,

naftas, óleo diesel, gasóleos, querosenes de aviação e de iluminação, óleo combustível, asfalto, lubrificantes, solventes, parafinas, coque de petróleo e resíduos. As parcelas dos derivados produzidos em determinada refinaria variam de acordo com o tipo de petróleo processado. Assim, petróleos mais leves dão maior quantidade de gasolina, GLP e naftas, que são produtos leves. Já os petróleos pesados resultam em maiores volumes de óleos combustíveis e asfaltos. No meio da cadeia estão os derivados médios, como o óleo diesel e o querosene (CLICK MACAÉ, 2007).

O principal objetivo dos processos de refino é a obtenção da maior quantidade possível de derivados de alto valor comercial, ao menor custo operacional possível, com a máxima qualidade, minimizando-se ao máximo a geração de efluentes líquidos, gasosos e resíduos sólidos.

### **2.1.2 O Refino**

O refino do petróleo compreende uma série de operações físicas e químicas interligadas entre si que garantem o aproveitamento pleno de seu potencial energético através da geração dos cortes, ou produtos fracionados derivados, de composição e propriedades físico-químicas determinadas. Refinar petróleo é, portanto, separar suas frações e processá-las, transformando-o em produtos de grande utilidade (NETO, 2007).

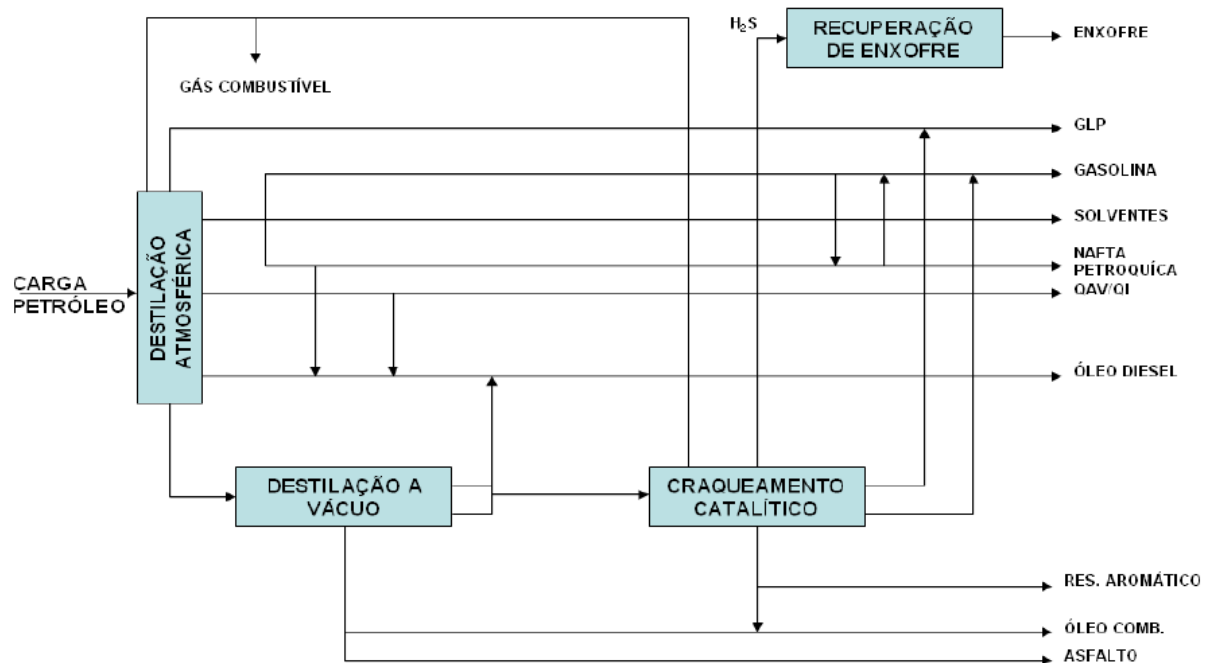
As refinarias de petróleo diferem de tamanho, complexidade, pelos processos existentes e pelo tipo de petróleo processado. Condições ambientais e localização das refinarias influenciam a natureza e a quantidade das emissões e o seu impacto no meio ambiente.

Para compatibilizar as características dos vários petróleos processados em uma dada refinaria com a necessidade de suprir o mercado consumidor de derivados da região de influência desta indústria da forma mais racional e econômica possível, há o arranjo de diferentes unidades de processamento. O encadeamento destas unidades de processamento dentro da refinaria é o que se chama de esquema de refino (NIEAD/COPPE, 2002).

Um esquema de refino define e limita o tipo e a quantidade de derivados produzidos em uma refinaria, além do que determina o tipo de petróleo a ser processado na planta em curto prazo. Por isso, não há duas refinarias iguais no mundo, mesmo que tenham sido construídas na mesma época e com a mesma tecnologia.

Uma refinaria de petróleo pode se destinar a dois objetivos básicos: produção de combustíveis e matérias-primas petroquímicas e/ou produção de lubrificantes básicos e

parafinas. Na Figura 2.1 apresenta-se o esquema de refino básico para a produção de combustíveis utilizada no país (MARIANO, 2001).



**Figura 2.1** - Esquema de refino para a produção de combustíveis. (Fonte: MARIANO, 2001).

Independentemente do objetivo do esquema de refino, as operações de uma refinaria podem ser divididas em quatro grupos de processos, conforme definição a seguir:

- Processos de Separação: são sempre de natureza física e têm por objetivo desdobrar o petróleo em suas frações básicas, ou processar uma fração previamente produzida, no sentido de retirar dela um grupo específico de compostos;
- Processos de Conversão: visam transformar uma fração em outra através de processos químicos;
- Processos de Tratamento: têm por finalidade principal eliminar as impurezas que, estando presentes nas frações, possam comprometer suas qualidades finais, garantindo, assim, estabilidade química ao produto acabado;
- Processos de Suporte: aqueles que se destinam a fornecer insumos à operação dos outros anteriormente citados, ou a tratar rejeitos desses mesmos processos.

As refinarias são grandes geradoras de poluição para o meio físico: ar, água e solo. Além disso, são grandes consumidoras de recursos, como água e energia (NIEAD/COPPE, 2002).

## **2.2 CONSUMO DE ÁGUA EM REFINARIAS DE PETRÓLEO**

As operações iniciais de uma refinaria têm como objetivo o conhecimento da composição do petróleo a destilar, visto que a constituição e o aspecto do petróleo bruto são variáveis de acordo com a formação geológica do terreno de onde é extraído (PETROBRAS, 2004).

Cada refinaria é então projetada e construída de acordo com o tipo de petróleo a ser processado e as necessidades do mercado, devendo apresentar, portanto, um certo grau de flexibilidade (SOUZA *et al.*, 2004).

Segundo Barbosa *et al.* (2005), durante o processo de refino, são consumidas grandes quantidades de água, isto porque, praticamente todas as operações, desde a destilação primária até os tratamentos finais, requerem grandes volumes de água de processo e de resfriamento. Em contrapartida, são geradas grandes quantidades de efluentes líquidos, sendo alguns de difícil tratamento.

De acordo com a PETROBRAS (2004), os principais usos da água em uma refinaria em valores típicos são:

1. Reposição de Caldeira – 30%
2. Reposição de Torre de Resfriamento – 30%
3. Água de Processo e Serviço – 28%
4. Água Potável – 5%
5. Outros usos – 7% .

## **2.3 GERAÇÃO DE EFLUENTES NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO**

Os efluentes líquidos gerados nas refinarias são constituídos de água de refrigeração, água de processo, efluentes sanitários e água de chuva, e variam, tanto em qualidade e

quantidade, em função do tipo de petróleo processado, das unidades de processamento que compõem a refinaria e da forma de operação dessas unidades.

De acordo com Mariano (2001), a quantidade de efluentes líquidos gerados é diretamente proporcional às quantidades de óleo refinado e, no caso do Brasil, as refinarias do sistema PETROBRAS geram entre 0,40 e 1,60 m<sup>3</sup> de efluente por m<sup>3</sup> de óleo refinado.

Segundo World Bank Group (1998), para cada tonelada de petróleo processado, uma refinaria emite aproximadamente: 1,3Kg de SO<sub>x</sub>; 0,06 a 0,5Kg de NO<sub>x</sub> e 0,75g a 6g de BTX.

É importante ressaltar que, conforme SANT'ANNA JR. (NIEAD/COPPE, 2002), o custo para remover contaminantes da água cresce exponencialmente com o grau de descontaminação desejada, ou seja, com a qualidade requerida do efluente final. A Figura 2.2 apresenta a curva de relação entre custo e grau de tratamento requerido.



**Figura 2. 2** - Grau de tratamento versus custo. (Fonte: NIEAD/COPPE, 2002).

Os efluentes são tratados em estações de tratamento de efluentes situadas nas próprias refinarias, sendo então descarregados em estações de tratamento públicas ou em corpos receptores, desde que atendam à legislação ambiental.

Mesmo com os avanços tecnológicos que vêm acontecendo ao longo dos anos, muitas das técnicas utilizadas no tratamento de efluentes nos parques de refino atuais são relativamente primárias, não havendo grandes mudanças tecnológicas. Isto ocorre devido à longa vida útil dos equipamentos utilizados na indústria e a possibilidade de adaptar seus processos para atenderem às especificações de produto sem grandes mudanças nos equipamentos produtivos, conferindo às refinarias de petróleo um certo grau de flexibilidade no médio/longo prazo.

Conforme pode ser observado na Tabela 2.1, dependendo da idade da refinaria, são produzidas diferentes vazões de efluentes, ou seja, uma refinaria antiga (por volta do ano de 1955) produz uma quantidade maior de efluentes, porém de menor concentração de DBO

(Demanda Bioquímica de Oxigênio) por efluente comparado a uma refinaria nova dos tempos atuais (NIEAD/COPPE, 2002).

**Tabela 2. 1** - Relação entre a idade da refinaria e o volume gerado de despejos líquidos para uma capacidade de processamento de 100.000 barris/dia.

<b>Idade</b>	<b>Vazão (Efluentes) 10<sup>6</sup> L.dia<sup>-1</sup></b>	<b>DBO kg/dia</b>	<b>DBO mg/L efluente</b>
Antiga	87,3	5680	65
Típica	37,4	2450	65,5
Nova	17,0	1900	111,8

Fonte: NIEAD/COPPE, 2002.

Devido à variabilidade dos efluentes gerados ao longo do tempo nos diversos processos produtivos de uma refinaria, torna-se difícil estabelecer sua composição típica. Entretanto, pode-se afirmar que o contaminante característico dos despejos da indústria é o óleo (petróleo).

Segundo Sittig (1978), citado por Mariano (2001), os fatores locais como o clima, critérios de disposição, espaço disponível e outras considerações podem influenciar nos tipos diferentes de processos de tratamento destas águas para chegar a um nível de tratamento adequado para o efluente final. Os processos de tratamento destes efluentes têm, entretanto, similaridades nos seus objetivos: maximizar a recuperação de óleos e minimizar o despejo de outros contaminantes.

### **2.3.1 Solubilidade dos Compostos Orgânicos - BTX**

A interação dos hidrocarbonetos entre si e a sua solubilidade na água dependerão da polaridade de suas moléculas. Geralmente, quanto maior é a sua polaridade, maior será a sua solubilidade na água e o seu ponto de ebulição. Os hidrocarbonetos aromáticos são mais solúveis na água e menos voláteis do que os hidrocarbonetos parafínicos com o mesmo número de átomos de carbono correspondentes (PEDROZO *et al.*, 2002).

No grupo de hidrocarbonetos aromáticos presentes no petróleo, os mais perigosos e danosos ao meio ambiente e à saúde são os compostos BTX. Eles são compostos que possuem de 6 a 8 carbonos em uma estrutura de anel. Os átomos de carbono que estão presentes no



anel não contém o número máximo de átomos de hidrogênio possíveis ligados em suas estruturas; logo o composto possui uma estrutura insaturada.

Segundo Corseuil e Fernandes (1996), a solubilidade efetiva em água desses compostos orgânicos particulares presentes em um combustível ou em uma mistura de líquidos de fase não aquosa (NAPL) pode ser estimada conhecendo-se a solubilidade do composto puro e sua fração no combustível. Esta solubilidade poderá aumentar se a este combustível forem misturados compostos oxigenados, tais como alcoóis e éteres.

A solubilidade é um dos principais parâmetros que afetam a distribuição e transporte de compostos químicos no ambiente. Na Tabela 2.2 são apresentados os dados de solubilidade e propriedades físico-químicas de interesse dos compostos BTX estudados neste trabalho.

**Tabela 2. 2** - Propriedades físico-químicas dos compostos BTX presentes no petróleo.

Composto	Nº Carbonos	Massa Molecular (g/gmol)	Ponto de Ebulição (°C)	Solubilidade em água (mg/L)	Pressão de vapor (torr)	Massa específica (g/mL)
Benzeno	6	78,11	80,1	1780	75	0,874
Tolueno	7	92,1	110,8	515	22	0,880
o-Xileno	8	106,17	144,4	175	6	0,870

Fonte: Merck Index (1989).

De acordo com a Lei de Raoult, a partir da solubilidade em água do componente puro e da fração deste componente no combustível, pode-se calcular a concentração dos constituintes na fase aquosa (CORSEUIL e FERNANDES, 1996).

### 2.3.2 Toxicologia dos Compostos BTX

Os hidrocarbonetos aromáticos são altamente voláteis e muito lipossolúveis, sendo rapidamente absorvidos pela via respiratória. Quando inalados, ligam-se às moléculas protéicas e ao tecido gorduroso, devido à grande afinidade por gorduras, tais como, o sistema nervoso central e a medula óssea (MARIANO, 2001).

O benzeno está na lista de substâncias tóxicas e perigosas sendo regulamentado pela *Occupational Safety and Health Administration* (OSHA) e citado pelo *Department of Environment Protection* (DEP), *Environmental Protection Agency* (EPA), entre outros. O

benzeno consta da lista especial de substâncias danosas à saúde por ser carcinogênico, substância capaz de induzir câncer em consequência de exposição aguda ou crônica, tal como leucemia (SILVA, 2002). Quando o benzeno é descartado em água, ocorre uma rápida volatilização.

Os riscos à saúde devido à exposição aguda ao tolueno podem ocorrer imediatamente. A exposição pode irritar os olhos, nariz e garganta. Altas concentrações podem causar tonteiras, delírios e desmaios, além de morte. Níveis mais baixos causam problemas de concentração, dores de cabeça e redução nos reflexos. Os efeitos crônicos podem ocorrer algum tempo após a exposição ao tolueno e podem permanecer por meses ou anos (SILVA, 2002).

A exposição aos xilenos pode irritar os olhos, nariz e garganta; também pode causar dores de cabeça, náuseas e vômitos, além de cansaço e danos ao estômago. Altos níveis podem causar tonteiras, delírios, desmaios e até a morte (SILVA, 2002).

### 2.3.3 Legislação

O padrão de potabilidade aprovado pela Portaria 1.469/2000 do Ministério da Saúde é definido como um conjunto de valores máximos permissíveis para os parâmetros físicos, químicos, físico-químicos e biológicos característicos de qualidade da água, acima dos quais ela é considerada não potável (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2000).

De acordo com esta Portaria, o controle da qualidade da água de abastecimento deve ser realizado pelas companhias de abastecimento de água e pela vigilância sanitária estadual competente, que devem avaliar a qualidade da água e tomar medidas necessárias se a água não atende ao padrão de potabilidade (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2000).

Os valores máximos permissíveis para os vários constituintes da água potável na Portaria 1.469/2000 do Ministério da Saúde são baseados principalmente nas normas de potabilidade do Guia para a Qualidade da Água Potável da OPAS de 1987, além do *Guidelines for Canadian Drinking Water* de 1987, do Conselho das Comunidades Européias de 1980 e do *Federal Register* de 1982 - 1983 dos Estados Unidos, entre outros.

Quanto aos teores de compostos orgânicos em água, a Portaria sofreu mudanças drásticas em seus teores máximos permissíveis e na inclusão de várias substâncias que não constavam na anterior, como tolueno e xilenos, e ainda reduziu o teor máximo permitido do

benzeno de  $10\mu\text{gL}^{-1}$  para  $5\mu\text{gL}^{-1}$ , com isto se adequando perfeitamente às normas internacionais.

Na Tabela 2.3 são mostrados os limites máximos permitidos no Brasil para a potabilidade de águas.

**Tabela 2.3** - Limites máximos permitidos para a potabilidade de águas e teores máximos de contaminantes orgânicos segundo a Portaria 1469/2000.

Parâmetros	Valor máximo permitido ( $\mu\text{g/L}$ )
Benzeno	5
Tolueno	170
Xilenos	300

Fonte: (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2000).

### 2.3.4 Tratamento dos Efluentes

Atualmente o aumento da preocupação com as questões ambientais, bem como o maior rigor da legislação no despejo de contaminantes como os compostos BTX em corpos receptores têm incentivado a busca por novas tecnologias para o tratamento de efluentes industriais que contenham tais contaminantes.

Por causa da sua toxicidade à vida humana e marinha, regulamentos estritos foram impostos nas concentrações destes compostos em tais efluentes para um lançamento seguro. Benzeno, tolueno e os xilenos (BTX) são compostos orgânicos tóxicos que aparecem muito no efluente da indústria petroquímica (DAIFULLAH e GIRGIS, 2003).

Segundo Lin e Huang (1999), existem várias tecnologias de tratamentos para remoção desses compostos orgânicos presentes em efluentes aquosos, tais como: processos biológicos, incineração, oxidação e adsorção.

Tradicionalmente, o tratamento de lodo ativado foi o método mais extensamente usado para o tratamento desses efluentes. Os microrganismos no sistema de lodo ativado somente podem tratar de um efluente que contenha uma concentração relativamente baixa de BTX, geralmente muito menor que  $100\text{ mg/L}$ . Os compostos BTX causam um efeito de baixa biodegradação e/ou efeitos que inibem o seu tratamento. Infelizmente, existem vários tipos de efluentes químicos e petroquímicos que contém concentrações de BTX que excedem de longe

estes níveis de concentração. Para tais casos, tratamentos químicos ou físicos podem oferecer alternativas aceitáveis.

A incineração é também uma alternativa química possível para o tratamento dos compostos BTX. Este processo é prático e funciona com todos os solventes, mas é considerado muito caro quando comparado com os outros processos.

A oxidação é um processo que possui um grande potencial e merece receber atenção. O método de oxidação *wet air oxidation* (WAO) é um método capaz de oxidar altas concentrações de compostos orgânicos presentes na solução aquosa sob elevadas temperaturas e pressões, sendo este processo considerado rápido e eficiente. No entanto, manter as condições de temperatura e pressão do reator não é uma tarefa fácil, e o seu funcionamento é caro e necessita de um grande capital para operá-lo.

Cada um desses processos tem suas vantagens e desvantagens, porém o método de adsorção é mais efetivo para o tratamento de águas; além disso, os outros processos geralmente são caros e não conseguem alcançar o limite estabelecido pela resolução do CONAMA para a concentração do efluente descartado nos corpos d'água (LIN e HUANG, 1999).

O método de adsorção, além de remover esses compostos da água, torna possível recuperá-los, sendo extensamente usado em processos na indústria como matéria prima. O benzeno é utilizado na produção de materiais sintéticos como borracha sintética, plásticos, nylon, inseticidas e tintas. O tolueno é usado como solvente de tintas, coberturas, colas, óleos e resinas. Os xilenos são usados como solvente para plásticos, tintas, borrachas, pesticidas e na indústria de couros (TAVARES, 2007).

Segundo Daifullah e Girgis (2003), a aplicação de sistemas de adsorção com carvão ativado é a mais eficaz das tecnologias para a remoção de Compostos Orgânicos Voláteis (VOCs). A adsorção de BTX pode ser realizada por carvões ativados, resinas, zeólitas etc. Entre eles, a adsorção por carvão ativado é de fácil regeneração e de boa praticidade na indústria.

## 2.4 ADSORÇÃO

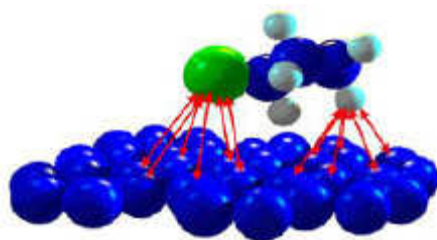
Para a Engenharia Química, adsorção é o fenômeno de superfície no qual um soluto é removido de uma fase fluida e acumulado na superfície de uma fase sólida. O material

adsorvido é denominado de adsorbato, e o material, sobre o qual o soluto é depositado, é chamado de adsorvente (RUTHVEN, 1984).

A migração destes componentes de uma fase para outra tem como força motriz a diferença de concentração entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente.

Usualmente o adsorvente é composto de micropartículas que são empacotadas em um leito fixo por onde passa a fase fluida continuamente até que não haja mais transferência de massa. Uma vez que o adsorbato concentra-se na superfície do adsorvente, quanto maior for esta superfície, maior será a eficiência da adsorção. Por isso geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (BORBA *et al.*, 2006).

A fixação do adsorbato sobre o sólido ocorre devido às forças não balanceadas na superfície do adsorvente, criando um campo de forças tal que atrai as moléculas do adsorbato. A Figura 2.3 apresenta uma ilustração deste fenômeno.



**Figura 2.3** - Ilustração do fenômeno da adsorção (LUS, 2006).

Quando as moléculas de adsorbato presentes na fase fluida atingem a superfície do adsorvente, a força residual, resultante do desequilíbrio das forças de Van der Waals que agem na superfície da fase sólida, cria um campo de força que atrai e aprisiona a molécula. O tempo que esta molécula de adsorbato fica ligada à superfície do adsorvente depende diretamente da energia com que a molécula é presa, ou seja, depende da relação entre as forças exercidas pela superfície sobre essas moléculas e as forças de campo das outras moléculas vizinhas (HOMEM, 2001).

Em alguns casos, a adsorção pode ser resultante da ligação química entre o sólido adsorvente e o adsorbato presente na fase fluida. Essa ligação ocorre pela troca ou compartilhamento de elétrons com elementos químicos como complexos ou íons metálicos, ligados à superfície do material sólido. Este processo denominado quimissorção é exotérmico, ocorre somente como uma monocamada e é irreversível.

No caso em que a adsorção envolve as forças de Van der Waals, o processo é chamado de adsorção física ou fisissorção. Esta é acompanhada por um decréscimo de energia livre e entropia, tratando-se também de um processo exotérmico, porém não ocorre somente em uma monocamada e é reversível uma vez que a energia requerida para a dessorção é pequena (DABROWSKI, 2001; ZAMBON, 2003; HOMEM, 2001, citados por BORBA *et al.*, 2006).

Embora a adsorção física e química sejam caracterizadas por diferentes efeitos térmicos, não existe uma diferença clara entre os dois mecanismos. Uma grande distribuição da nuvem de elétrons perto do adsorvente e o compartilhamento de elétrons é freqüentemente resultado do mesmo efeito de calor. Em alguns casos tem-se observado que a quantidade de adsorbato quimissorvida na superfície aumenta com o aumento de temperatura. Considerando a natureza da ligação este efeito pode ser esperado.

As principais diferenças entre a adsorção física e química são mostradas na Tabela 2.4.

**Tabela 2. 4** - Características da adsorção física e da adsorção química.

<b>Adsorção Física</b>	<b>Adsorção Química</b>
Baixo calor de adsorção (menor que 2 ou 3 vezes o calor latente de vaporização).	Alto calor de adsorção (maior que 2 ou 3 vezes o calor latente de vaporização).
Formação de monocamada ou multicamada. Não há dissociação das espécies adsorvidas. Somente significativa a baixas temperaturas.	Somente formação de monocamada. Pode envolver dissociação das espécies adsorvidas. Possível em uma larga escala de temperatura.
Rápida, não ativada, reversível. Não há transferência de elétron, embora possa haver polarização do adsorbato.	Ativada, pode ser lenta e irreversível. Ocorre a transferência de elétrons formando uma ligação entre o adsorbato e o adsorvente.

Fonte: RUTHVEN (1984), adaptado de Borba *et al.* (2006).

Os processos de separação por adsorção vêm apresentando um crescimento considerável, nos últimos anos, especialmente visando à purificação de matérias-primas, purificação e recuperação de produtos primários, além da remoção de poluentes em efluentes gasosos (SILVA *et al.*, 2005).

Portanto, o processo de adsorção de forma otimizada, ao lado do desenvolvimento de adsorventes cada vez mais eficientes, podem ocupar um lugar de destaque na evolução da Engenharia das Separações. Observou-se que a grande maioria dos trabalhos, até a década de noventa, envolvia gases e não líquidos.

Há uma tendência atual nas pesquisas de trabalhar com o adsorvente agindo também como catalisador, em processo de adsorção com reação, e de usar mais de um tipo de adsorvente em um único processo (SCHEER, 2002).

Os processos industriais, que utilizam adsorção como método de separação, podem ser classificados de acordo com o seu modo de operação.

O modo de operação mais aplicado industrialmente utiliza uma coluna (leito) recheada com partículas de adsorvente, através das quais a mistura vai passar, adsorvendo ou removendo um ou mais componentes. Após um determinado tempo de contato adsorvente-adsorbato, a coluna atingirá a saturação e não continuará a reter os componentes de interesse, sendo necessário trocar o adsorvente ou regenerá-lo (CAVALCANTE JR., 1998).

Uma limitação à aplicação da técnica de separação por adsorção é o custo, normalmente associado à etapa de recuperação dos componentes adsorvidos e da regeneração do adsorvente quando houver reutilização.

Se o produto de interesse for o componente adsorvido, é necessário realizar uma eluição com um solvente adequado para recuperá-lo, que numa etapa posterior deve ser separado dos componentes desorvidos (CORNÉLIO *et. al.*, 2004).

As indústrias químicas e de óleo fazem uso extensivo da adsorção na limpeza e purificação de águas residuárias e desidratação de gases. Verifica-se também a presença deste processo na remoção de corantes de águas residuárias (STEPHEN *et al.*, 2005).

#### **2.4.1 Fatores que Influenciam a Adsorção**

Vários fatores internos e externos ao adsorvente interferem diretamente no processo de adsorção. Dentre eles, citam-se (RUTHVEN, 1984):

*Área superficial do adsorvente:* Uma área superficial específica grande é preferível por aumentar a capacidade de adsorção, mas a criação de uma área superficial interna grande em volume limitado inevitavelmente provoca o aparecimento de grande número de poros de tamanho pequeno em superfície de adsorção. O tamanho do microporo determina a capacidade das moléculas de soluto de acessá-lo, de tal modo que a distribuição de tamanho do poro é outra propriedade importante para a caracterização da adsorvidade dos adsorventes;

*Temperatura:* Normalmente, as reações de adsorção são exotérmicas. Assim sendo, o aumento da temperatura diminui o grau de adsorção. As alterações na entalpia de adsorção são, em geral, da ordem dos calores de condensação e, assim, variações reduzidas de temperatura não alteram significativamente o processo de adsorção;

*pH:* O pH da solução onde se encontra o soluto pode influenciar o grau de adsorção, visto que íons hidrogênio e hidróxido podem ser fortemente adsorvidos, e a adsorção de outros íons é grandemente influenciada pelo pH. Uma vez que a adsorção ocorre devido às forças intermoleculares, a presença de íons na solução exerce influência direta na adsorção;

*Múltiplos solutos:* Diferentes solutos presentes na solução podem aumentar mutuamente a adsorção, agir relativamente independentes ou interferir um com o outro;

*Natureza do adsorvente e do soluto:* As características físico-químicas do adsorvente e do adsorbato influenciam grandemente na taxa e na capacidade de adsorção, pois sua solubilidade será de grande relevância, assim como o número de compostos a serem adsorvidos;

*Solubilidade:* O aumento da solubilidade dificulta a atração do adsorvente. Grupos polares geralmente dificultam a adsorção de soluções aquosas pela alta afinidade com a água.

*Polaridade:* A polaridade superficial corresponde à afinidade com substâncias polares tais como a água. Adsorventes polares são chamados hidrofílicos, enquanto os apolares são hidrofóbicos. Adsorventes, como o carvão, são tipicamente não polares.

*Velocidade de agitação:* Melhores resultados são obtidos quando se tem uma dispersão de partículas homogêneas, porque diminui a espessura da camada limite e aumenta a taxa de transferência de massa.

#### **2.4.2 Adsorventes**

De acordo com Suzuki (1990), os adsorventes são geralmente caracterizados pelas propriedades da sua superfície, como área total, e por sua polaridade. Um adsorvente com



grande área superficial possui maior capacidade de adsorção, pois permite um maior contato das moléculas do adsorbato com os sítios ativos do adsorvente.

O tamanho dos poros determina a acessibilidade das moléculas de adsorbato ao interior do adsorvente; logo a distribuição de tamanho dos poros é outra importante propriedade para caracterizar a capacidade de adsorção. Os adsorventes podem ser classificados em:

**Higroscópicos:** adsorventes com superfície polar, e que por isso têm afinidade com substâncias polares como a água. São eles os aluminossilicatos, as aluminas porosas, a sílica-alumina, etc.

**Hidrofóbicos:** adsorventes não-polares que não possuem afinidade com água. São eles os adsorventes carbonáceos, os adsorventes poliméricos e silicatos.

Os poros podem ser classificados em três categorias, seguindo regras da IUPAC (CAVALCANTE JR., 1998):

- Microporos:  $< 20 \text{ \AA}$
- Mesoporos:  $20\text{-}500 \text{ \AA}$
- Macroporos:  $> 500 \text{ \AA}$

Nos microporos é onde ocorre intensamente a adsorção. Todas as moléculas estão adsorvidas, pois nunca escapam do campo de força da superfície sólida, nem mesmo quando estão localizadas no centro do poro. Já nos meso e macroporos, a molécula no centro do poro não sofre a ação desse campo de força; logo há duas fases no adsorvente, aquela adsorvida na sua superfície, e uma outra fase fluida no interior do poro.

As superfícies dos adsorventes são bastante heterogêneas, devido à diferente composição. Essa heterogeneidade da superfície dos sólidos tornou-se uma característica importante do processo de adsorção, pois criou uma variedade de adsorventes, cada qual com afinidade para determinados adsorbatos (CHEN e WU, 1996).

#### **2.4.2.1 Carvão Ativado**

O carvão ativado é um adsorvente do tipo microporo carbonáceo cuja história pode ser traçada desde 1600 a.C., quando madeira queimada era usada para fins medicinais no Egito.

O tipo disponível comercialmente é preparado a partir do carbono existente em materiais como: carvão antracite, carvão marrom, lignite, madeira, petróleo, e algumas vezes, polímeros sintéticos. Esses materiais são pirolisados e carbonizados a centenas de graus centígrados, durante o qual a fração volatilizada e os produtos moleculares da pirólise são removidos, enquanto o material carbonáceo residual sofre um processo de ativação, usando gases oxidantes como o vapor a aproximadamente 800°C, ou o dióxido de carbono a temperaturas mais altas.

Os microporos são formados durante o processo de ativação. O rendimento do carvão ativado proveniente dessas matérias primas é menor que 50% e às vezes está abaixo de 10%. A carbonização e a ativação podem ser feitas através da utilização de produtos químicos inorgânicos com o cloreto de zinco e o ácido fosfórico que têm um efeito catalítico na condensação pirolítica de carboidratos, que permite a realização da reação em temperaturas mais baixas, incrementando o rendimento durante a carbonização (SUZUKI, 1990).

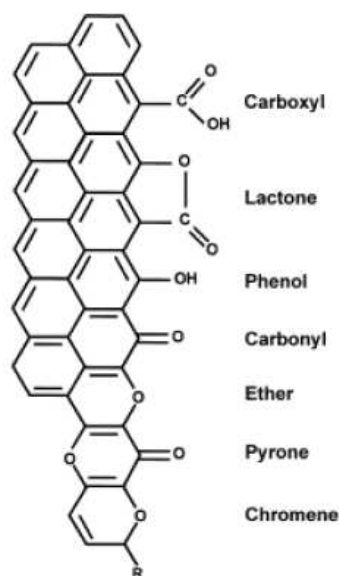
Segundo Cooney (1999), o carvão ativo tem sido cada vez mais utilizado para a remoção de compostos orgânicos na água, devido a sua forte afinidade com estes compostos, podendo trabalhar com efluentes que apresentam altas e baixas concentrações de compostos orgânicos, além de ser usado também no tratamento de água para o consumo humano. A Tabela 2.5 apresenta algumas propriedades do carvão ativado.

**Tabela 2. 5** - Propriedades do carvão ativado utilizado no processo de adsorção (RUTHVEN, 1984).

Caracterização	Microporo	Mesoporos	Macroporos
Diâmetro ( Å )	<20	20-500	>500
Volume de poro (cm <sup>3</sup> /g)	0,15-0,5	0,02- 0,1	0,2-0,5
Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	100-1000	10-100	0,5 - 2
(Massa específica da partícula 0,6 a 0,8 (g/cm <sup>3</sup> ); porosidade 0,4 a 0,6)			

Outro ponto importante que deve ser ressaltado no carvão ativado é a sua química superficial, que depende essencialmente de seu conteúdo de heteroátomos, pois estes determinam a carga da superfície, sua hidrofobicidade e a densidade eletrônica das camadas grafênicas (CASTILLA, 2004).

Dentre os heteroátomos presentes na superfície dos carvões, o mais importante desses elementos é o oxigênio, que pode estar ligado na forma de vários grupos funcionais, os quais são similares aos conhecidos da química orgânica (BOEHM, 2002). Os grupos funcionais podem ser vistos na Figura 2.4.



**Figura 2. 4-** Grupos funcionais encontrados na superfície dos carvões.

Assim, quando um sólido tal como um material carbonáceo é submerso em água, desenvolve sobre sua superfície uma carga proveniente da dissociação de grupos funcionais superficiais. Esta carga superficial depende do pH do meio e das características da superfície do carvão. A carga superficial negativa provém da dissociação dos grupos superficiais de caráter ácido, como os grupos carboxílicos e fenólicos. A origem da carga superficial positiva (em carvões sem grupos nitrogenados) é mais incerta, já que pode provir de grupos de oxigênio de caráter básico, como as pironas ou cromenos, ou da existência de regiões ricas em elétrons  $\pi$ , nas camadas grafênicas, que atuam como base de Lewis (CASTILLA, 2004).

### 2.4.3 Adsorção em Carvão Ativado

Segundo Leitão e Rodrigues (1995), a adsorção com carvão ativado é o mais importante processo usado na indústria para a separação de solutos da fase líquida.

Além disso, a adsorção em carvão ativado é integrada também cada vez mais com processos de degradação biológica em sistemas híbridos que utilizam ambos os mecanismos

para a remoção do contaminante simultaneamente na mesma unidade (CHATZOUPOULOS e VARMA, 1995).

O controle da distribuição do tamanho de poros é um aspecto importante na preparação dos carvões ativados. Geralmente, carvões ativados são principalmente microporosos, mas em aplicações em fase líquida, meso e macroporos são muito importantes para facilitar o acesso das moléculas do adsorbato para o interior da partícula. Vários aspectos devem ser considerados na caracterização dos carvões ativado, além da distribuição do tamanho de poros, como a análise quantitativa de grupos funcionais expostos na superfície externa, avaliação da capacidade de adsorção e determinação da heterogeneidade energética. Tem sido observado que os tamanhos de poros, que fornecem a maior capacidade de adsorção, correlacionam-se com as dimensões das moléculas do adsorbato: a adsorção de pequenas moléculas se relaciona com o volume microporoso e a adsorção de grandes moléculas se correlaciona mais diretamente com o volume de meso e macroporos (KRUPPA e CANNON, 1996).

#### 2.4.4 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção descreve a velocidade de remoção do soluto, sendo dependente das características físicas e químicas do adsorbato, adsorvente e sistema experimental.

O mecanismo de adsorção sobre adsorventes porosos pode envolver as seguintes etapas:

- Difusão das moléculas do adsorbato da solução para a superfície externa dos adsorventes (camada limite);
- Adsorção das moléculas do adsorbato na superfície externa da partícula através de interações moleculares;
- Difusão das moléculas do adsorbato da superfície externa para o interior da partícula (difusão efetiva);
- Adsorção no interior da partícula.

De forma simplificada, considera-se que há somente duas regiões distintas na fase líquida: uma região com um filme estagnado de espessura  $\sigma$ , em que reside toda a resistência

à transferência de massa externa e uma região bem misturada fora do filme estagnado, em que não existe resistência à transferência de massa.

Segundo Sun e Xiangjing (1997), a primeira etapa da adsorção pode ser afetada pela concentração do adsorbato e pela agitação. Portanto, um aumento da concentração do adsorbato pode acelerar a difusão dos adsorbatos da solução para a superfície do sólido. A segunda etapa da adsorção é dependente da natureza das moléculas do adsorbato e a terceira etapa é geralmente considerada a etapa determinante, especialmente no caso de adsorventes microporosos.

A velocidade de adsorção do adsorbato pode ser afetada pela temperatura, pH, concentração inicial, agitação, tamanho das partículas, distribuição do tamanho dos poros e variabilidade do efluente.

Com o decorrer da adsorção, as moléculas de soluto têm que percorrer um caminho maior para encontrar um sítio vazio. Dessa forma, o processo se torna bastante demorado podendo levar algumas semanas para alcançar o equilíbrio, dependendo do tamanho da partícula (COONEY, 1999).

Na literatura existem vários modelos matemáticos simples que concordam com os resultados experimentais para verificar qual é o mecanismo ou etapa limitante em cada processo adsorativo específico (VASQUES, 2008). Dentre os vários modelos cinéticos, os que serão estudados neste trabalho são: Cinética de Pseudo 1ª Ordem; Cinética de Pseudo 2ª Ordem e Difusão intrapartícula.

#### *Cinética de Pseudo 1ª ordem*

Uma análise simples de cinética de adsorção é a equação pseudo 1ª ordem apresentada na Equação (2.1) (GULNAZ *et al.*, 2005; HO e McKAY, 1998).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.1)$$

onde  $k_1$  é a constante da velocidade de adsorção pseudo 1ª ordem ( $L \cdot h^{-1}$ );  $t$  é o tempo de adsorção (h);  $q_e$  e  $q_t$  são as quantidades adsorvidas no equilíbrio e no tempo  $t$ , dados em ( $mg \cdot g^{-1}$ ).

Após a integração e aplicação das condições  $q_t = 0, t = 0$ ; quando  $q_t = q_1, t = t$ , tem-se a Equação (2.2).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_1 - \frac{k_1}{2,303} t \quad (2.2)$$

A Equação (2.2) é uma das equações mais usadas para a velocidade de adsorção de soluto em solução líquida (HO e McKAY, 1999).

Através da Equação (2.2), apresentada na forma linearizada, pode-se por meio do gráfico de  $\log(q_e - q_t)$  versus  $t$  encontrar os valores de  $q_1$  e  $k_1$ .

### *Cinética de Pseudo 2ª Ordem*

Baseada na adsorção de equilíbrio, a equação pseudo 2ª ordem pode ser expressa na forma da Equação (2.3) (HO e McKAY, 1999; GULNAZ *et al.*, 2005).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_2 - q_t)^2 \quad (2.3)$$

Integrando, nos mesmos limites da Equação (2.2), a equação pode ser apresentada na forma da Equação (2.4).

$$\frac{1}{(q_2 - q_t)} = \frac{1}{q_2} + k_2 t \quad (2.4)$$

A Equação (2.4) pode ser linearizada, obtendo-se a Equação (2.5).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_2^2} + \frac{1}{q_2} t \quad (2.5)$$

onde  $k_2$  e  $q_2$  podem ser obtidos do gráfico de  $t/q_t$  versus  $t$ . A variável  $k_2$  é a constante da velocidade de adsorção pseudo 2ª ordem ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}$ );  $q_2$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ).

A velocidade de adsorção inicial,  $h$ , ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ) pode ser calculada pela Equação (2.6).

$$h = k_2 q_2^2 \quad (2.6)$$

### *Cinética da Difusão Intrapartícula*

A etapa limitante do processo de adsorção pode ser consequência de um mecanismo de difusão intrapartícula muito lento, sendo a etapa de adsorção sobre a superfície interna um processo instantâneo (HO e McKAY, 1998; KEITH *et al.*, 2004). Neste caso, a adsorção seria dada por uma equação simplificada (Equação 2.7).

$$q_t = k_{in} t^{1/2} \quad (2.7)$$

A velocidade da difusão dentro da partícula é obtida por linearização da curva  $q_t = k_{in} (t^{1/2})$ . Tais gráficos podem apresentar uma multilinearidade, indicando que duas ou mais etapas limitam o processo de adsorção. A primeira etapa é a adsorção instantânea ou adsorção na superfície externa. A segunda etapa é o estágio de adsorção gradual onde a difusão dentro da partícula é a etapa limitante. A terceira etapa é o estágio de equilíbrio final, onde a difusão dentro da partícula começa a diminuir, devido a concentrações extremamente baixas do adsorbato na solução (CHEN *et al.*, 2003).

A Equação (2.7) considera um transporte difusivo, e a fórmula linearizada é utilizada para calcular o parâmetro da constante da velocidade para difusão dentro da partícula ( $k_{in}$ ), dado em  $\text{mg.g}^{-1}.\text{(h}^{1/2})^{-1}$ . Em todos os casos, a boa qualidade das retas obtidas é dada pelo coeficiente de correlação  $R^2$  (VASQUES, 2008).

#### **2.4.4.1 Modelo da Difusão Homogênea**

Existem três modelos que podem ser utilizados para representar a difusão em um sistema de adsorção. O modelo da camada limite, modelo da difusão homogênea e o modelo de transferência de massa no filme e poro.

Neste trabalho, será utilizado o modelo de difusão homogênea para determinar a difusividade dos compostos orgânicos em carvão ativado.

O mecanismo de difusão resulta de um estudo dos processos difusivos envolvidos. A situação mais simples é aquela em que a velocidade de adsorção é controlada pela difusão dentro das partículas. Nestas circunstâncias, para sistemas isotérmicos e partículas esféricas, considera-se que o único acúmulo acontece na fase sólida no interior dos poros, ou seja, o adsorbato do interior do poro adsorve instantaneamente, ou seja, o controle é somente por difusão interna (RUTHVEN, 1984).

A Equação (2.8) é utilizada para o cálculo do coeficiente de difusão homogêneo,  $D_s$ , através de ajuste dos dados experimentais.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 D_s \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (2.8)$$

Com as seguintes condições de contorno:

$$q(r,0) = q_0; \quad q(r_p, t) = q_0; \quad \left. \left( \frac{\partial q}{\partial r} \right) \right|_{r=0} = 0 \quad (2.9)$$

A solução analítica geral da Equação (2.8) é dada por:

$$\frac{q}{q_e} = \frac{(C_0 - C)}{(C - C_e)} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left( \frac{-n^2 \pi^2 D_s t}{r^2} \right) \quad (2.10)$$

onde  $\frac{q}{q_e}$  é a fração adsorvida na fase sólida,  $\frac{(C_0 - C)}{(C - C_e)}$  é a fração removida da fase fluida,  $r$  é a posição no raio em relação ao centro da partícula considerada esférica em (cm),  $t$  é o tempo (s),  $D_s$  é o coeficiente de difusão homogênea em (cm<sup>2</sup>/s) e  $n$  é o número de termos do somatório.

Esta expressão converge rapidamente na região de longos tempos, desde que os grandes termos da soma tornem-se pequenos, tais como na Equação (2.11):

$$1 - \frac{(C_0 - C)}{(C - C_e)} = \frac{6}{\pi^2} \exp\left( \frac{-\pi^2 D_s t}{r^2} \right) \quad (2.11)$$



A Equação (2.12) mostra que, para região de longos tempos de contato, obtêm-se os valores de  $D_s$  a partir dos gráficos cinéticos monocomponentes e multicomponentes para os primeiros instantes da adsorção (RUTHVEN, 1984).

$$\frac{q}{q_e} = \frac{(C_0 - C)}{(C - C_e)} = \frac{6}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{D_s t}{r^2} \right)^{1/2} \quad (2.12)$$

A taxa de transferência de massa no filme líquido estagnado será apresentada posteriormente.

#### 2.4.5 Termodinâmica de Adsorção

As isotermas de adsorção fornecem a quantidade de fluido adsorvido por unidade de massa de sólido. O número de mols de um fluido por massa de um adsorvente é função da pressão, da temperatura, do fluido e do sólido (SCHEER, 2002).

Quando um adsorvente está em contato com um fluido que possui uma determinada composição específica, o equilíbrio da adsorção acontece depois de um tempo suficientemente longo. Neste estado, a relação entre a quantidade adsorvida  $q_e$  e a concentração da fase fluida  $C_e$  a uma dada temperatura é chamada de Isoterma de Equilíbrio de Adsorção.

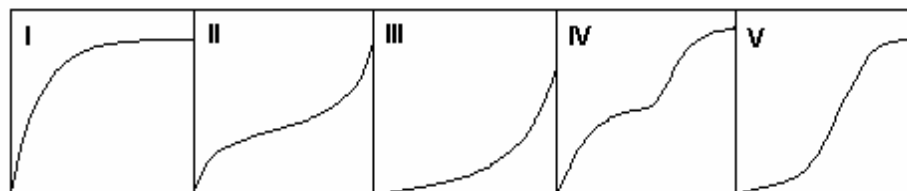
As Isotermas de Equilíbrio de Adsorção indicam:

- Como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto e se a purificação requerida pode ser obtida;
- Uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá; e
- Informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação do líquido.

Em 1945, Brunauer classificou as isotermas de equilíbrio para adsorção de vapor em cinco formas principais como mostra a Figura 2.5 (CAVALCANTE JR., 1998). A isoterma tipo I é classificada como tipo Langmuir e é caracterizada por uma aproximação monotônica para um limite na capacidade de adsorção que corresponde à formação de uma camada

completa. Este tipo é encontrado em sistemas em que o adsorbato é quimissorvido. Este tipo de isoterma tem sido observado para adsorventes microporosos em que os capilares têm uma largura de somente poucos diâmetros moleculares.

A isoterma tipo II é caracterizada pela formação de múltiplas camadas de moléculas do adsorbato na superfície do sólido. Este tipo, que é conhecido como BET (Brunauer, Emmett e Teller), tem sido encontrado em sistema com sólidos não porosos. Embora tanto a isoterma tipo II quanto a tipo III tenham sido observadas para sólidos não porosos, a isoterma tipo III é uma forma relativamente rara. Ambas indicam a formação de múltiplas camadas. E finalmente, as isotermas do tipo IV e V são encontradas em sistemas com sólidos porosos.



**Figura 2.5** - Classificação de Isotermas segundo Brunauer. (Fonte: CAVALCANTE JR., 1998).

Uma isoterma do tipo IV sugere a formação de duas camadas superficiais, quer sobre uma superfície plana ou sobre a parede de um poro muito maior do que o diâmetro molecular do adsorbato (RUTHVEN, 1984).

Vários modelos matemáticos têm sido propostos para descrever o equilíbrio em um processo de adsorção. Em adição, para a adsorção em monocamada e múltiplas camadas, modelos têm sido desenvolvidos para descrever situações em que o adsorbato é retido em sítios específicos ou é móvel sobre a superfície do adsorvente.

#### 2.4.5.1 Modelos de Isoterma de Adsorção

Para descrever a taxa global de adsorção em carvão ativado, é necessário entender o processo de transferência de massa, e também o comportamento de equilíbrio dos sistemas envolvidos. Este tópico aborda a adsorção de equilíbrio em fase líquida para descrever o comportamento do sistema mono, bi e tricomponente estudado neste trabalho.

### 2.4.5.1.1 Isoterma de Adsorção para Sistemas Monocomponentes

#### - Isoterma de Langmuir

Foi o primeiro modelo de isoterma no qual se assumiu a cobertura de monocamada na superfície do adsorvente. Foi proposta por Langmuir, em 1918. A isoterma de Langmuir é um modelo teórico cuja expressão matemática fundamenta-se nas seguintes hipóteses:

- Todos os sítios do sólido têm a mesma atividade para a adsorção;
- Não existe interação entre as moléculas adsorvidas;
- Toda adsorção segue o mesmo mecanismo, e cada adsorvente complexo tem a mesma estrutura;
- É válida para a adsorção em monocamada numa superfície que contém um número finito de sítios idênticos de adsorção (McKAY *et al.*, 1982).

O modelo assume energia de adsorção sobre a superfície uniforme e nenhuma transmigração do adsorbato sobre a superfície, sendo assim tem-se a equação de Langmuir (Equação (2.13)):

$$q_e = \frac{q_{\max} b_L C_e}{1 + b_L C_e} \quad (2.13)$$

onde  $q_e$  (mg/g) é a quantidade adsorvida na fase sólida,  $C_e$  a concentração na fase líquida no equilíbrio (mg/L),  $q_{\max}$  (mg/g) e  $b_L$  (L/g) são os parâmetros de Langmuir. A variável  $q_{\max}$  representa a máxima capacidade de cobertura da monocamada e  $b_L$  é o parâmetro de afinidade, sendo que  $q_{\max}$  está relacionada com a constante de equilíbrio de Langmuir através da Equação (2.14):

$$K_L = q_{\max} b_L \quad (2.14)$$

A constante de equilíbrio  $K_L$  pode ser usada para determinar a entalpia de adsorção,  $(-\Delta H)$ , quando se tem três pontos para temperatura, usando a equação de Clausius-Clapeyron (McKAY, 1982).

$$K_L = A \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (2.15)$$

Valores negativos de  $(-\Delta H)$  indicam que calor é liberado durante o processo de adsorção e valores positivos do calor de adsorção indicam que calor é abstraído das vizinhanças. A análise da forma da isoterma permite prever se a adsorção é favorável ou desfavorável.

Quando as concentrações utilizadas são muito baixas, o termo  $b_L C_e$  é muito menor do que a unidade, e então a Equação (2.13) se reduz para:

$$q_e = q_{\max} b_L C_e \quad (2.16)$$

Os parâmetros de Langmuir podem ser expressos em termos de um fator de separação adimensional,  $R_L$ , definido pela Equação (2.17) podendo assim, avaliar a forma da isoterma.

$$R_L = \frac{1}{(1 + b_L C_0)} \quad (2.17)$$

O valor de  $R_L$  indica a forma da isoterma, de acordo com a Tabela 2.6.

**Tabela 2. 6** - Fator de separação e tipo da isoterma.

Fator de Separação, $R_L$	Tipo de isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

- *Isoterma de Freundlich*

A isoterma de Freundlich, 1926, dada pela Equação (2.18) considera a adsorção em multicamadas e é útil para descrever a adsorção em superfícies altamente heterogêneas e, em muitos casos, fornece uma representação do equilíbrio de adsorção de um único soluto melhor do que a isoterma de Langmuir (FRITZ *et al.*, 1981), sendo que o calor de adsorção depende da concentração na fase sólida.

$$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n_F}} \quad (2.18)$$

onde  $k_F$  e  $n_F$  são os parâmetros empíricos de Freundlich. A desvantagem desta isoterma empírica é que ela não se reduz à Lei de Henry a concentrações próximas de zero (FRITZ *et al.*, 1981) e sua aplicabilidade é restrita a um intervalo de concentração limitado. O expoente  $n_F$  dá uma indicação se a isoterma é favorável ou desfavorável. Valores de  $n_F$  no intervalo de 1 a 10 representam condições de adsorção favorável.

- *Isoterma de Langmuir-Freundlich*

Por causa do sucesso limitado do modelo de Langmuir em prever o equilíbrio da mistura, vários autores têm modificado a equação por introdução de uma expressão na forma de Freundlich. Este modelo une a equação de Langmuir (teórica) com o modelo de potência de Freundlich (experimental) para representar melhor os dados. O modelo tem a seguinte expressão matemática: (RUTHVEN, 1984).

$$q_e = \frac{q_{mLF} b_{LF} C_e^{m_{LF}}}{1 + b_{LF} C_e^{m_{LF}}} \quad (2.19)$$

onde  $m_{LF}$  é uma constante do modelo.

- *Modelo de Radke-Prausnitz*

Uma equação empírica com três parâmetros foi proposta por Radke e Prausnitz (1972) para descrever os dados de equilíbrio em fase líquida para uma vasta gama de concentrações. A Equação (2.20) apresenta o modelo proposto (KOUYOUMDJIEV, 1992):

$$q_e = \frac{K_r C_e}{1 + \left(\frac{K_r}{F_r}\right) C_e^{1-N_r}} \quad (2.20)$$

onde  $K_r$ ,  $F_r$  e  $N_r$  são constantes e  $N_r < 1$ .

Embora empírica, a equação de Radke e Prausnitz tem várias propriedades importantes que faz com que ela seja adequada para muitos sistemas de adsorção. Em baixas concentrações é reduzida à isoterma linear. Em altas concentrações de soluto, torna-se a isoterma de Freundlich e, em um caso especial de  $N_r = 0$ , torna-se a isoterma de Langmuir.

Os três parâmetros são estimados por um ajuste estatístico não linear dos dados experimentais.

Para todos os casos, a quantidade de contaminante adsorvido no equilíbrio,  $q_e$ , em cada sistema, é calculada pela Equação (2.21) através de um balanço de massa, considerando que o contaminante que não se encontra na solução está adsorvido na fase sólida.

$$q_e = \frac{V(C_o - C_e)}{M} \quad (2.21)$$

onde  $V$  (L) é o volume da solução inicial,  $C_o$  (g/L) é a concentração inicial da solução,  $C_e$  (g/L) é a concentração da solução obtida no equilíbrio e  $M$  (g) é a massa de adsorvente presente em cada sistema.

#### 2.4.5.1.2 Isoterma de Adsorção para Misturas

Muitos sistemas de adsorção, na prática, principalmente aqueles de tratamento de água potável e residuárias, contêm mais de um componente. Entretanto, dados de equilíbrios monocomponentes são de importância primordial para correlações e predições de equilíbrio multissoluto quando se trabalha com tal sistema (KOUYOUMDJIEV, 1992).

Nesta seção serão apresentados alguns modelos para sistema multissoluto.

- Modelo baseado na isoterma de Langmuir

O modelo clássico para a adsorção multicomponente é baseado nas mesmas hipóteses do modelo monocomponente. A equação foi derivada primeiramente por Butler e Ockrent, em 1930 (KOUYOUMDJIEV, 1992).

Para o modelo de Langmuir em sistemas multicomponentes, leva-se em conta a resistência do outro adsorbato presente, a partir dos dados experimentais obtidos, e é apresentada na Equação (2.22) (RODRIGUES e KERKHOF, 1997):

$$q_{e_i} = \frac{q_{\max,i} b_{L,i} C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^k b_{L,i} C_{e,i}} \quad (2.22)$$

onde  $k$  e  $i$  são os números de componentes e as constantes  $q_{\max,i}$  e  $b_{L,i}$  são obtidas dos dados de monocomponentes. Este modelo é freqüentemente usado, mas estudos mostram que muitos casos não apresentaram boas correlações com os dados experimentais.

- Modelo baseado na isoterma de Freundlich

Uma extensão da isoterma de Freundlich para sistemas de dois solutos é proposta por Fritz *et al.* (1981), como mostrado nas Equações (2.23 a) e (2.23 b):

$$q_{e1} = \frac{a_1 C_{e1}^{b1+b11}}{C_{e1}^{b11} + a_{12} C_{e2}^{b12}} \quad (2.23 a)$$

$$q_{e2} = \frac{a_2 C_{e2}^{b2+b22}}{C_{e2}^{b22} + a_{21} C_{e1}^{b21}} \quad (2.23 b)$$

As constantes  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $b_1$  e  $b_2$  são determinadas pela isoterma de Freundlich de cada sistema monocomponente (puro) pela Equação (2.18) e os outros parâmetros são obtidos através da correlação dos dados do sistema bisoluto usando o método dos mínimos quadrados. A descrição da adsorção em sistemas multisolutos deve envolver efeitos interativos e competitivos das várias espécies adsorvíveis (FRITZ *et al.*, 1981).

- Modelo baseado na isoterma de Langmuir-Freundlich

A derivação dada na Equação (2.19) nesta seção pode ser facilmente estendida para sistema multicomponente. O resultado da expressão para a isoterma é:

$$q_{ei} = \frac{q_{mLF,i} b_{L,i} C_{e,i}^{m_{LF,i}}}{1 + \sum_{i=1}^n b_{LF,i} C_{e,i}^{m_{LF,i}}} \quad (2.24)$$

onde  $q_{mLF,i}$  e  $b_{mLF,i}$  são obtidos dos dados de monocomponentes. Embora não sejam termodinamicamente consistentes, essas expressões têm mostrado fornecer boa correlação empírica dos dados de equilíbrio binários (RUTHVEN, 1984).

- Modelo baseado na isoterma de Radke-Prausnitz

Mathews (1975), estendendo a isoterma de Radke-Prausnitz para adsorção multicomponente, propôs a Equação (2.25) (KOUYOUUMDJIEV, 1992).

$$q_{ei} = \frac{K_{r,i} C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^k \left( \frac{K_{r,j}}{F_{r,j}} \right) C_{e,j}^{1-N_{r,j}}} \quad (2.25)$$

Nesta equação, as constantes  $K_r$ ,  $F_r$  e  $N_r$  são calculadas a partir dos dados monocomponentes para cada soluto na solução.

Outras isotermas de adsorção utilizadas são: isoterma de Sips (AL-ASHEH *et al.*, 2000), isoterma de Toth (KHAN *et al.*, 1997) e isoterma de BET (KHAN *et al.*, 1997), etc.

## 2.5 ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO

Numa coluna de adsorção em leito fixo, os fatores que afetam as curvas de ruptura, os perfis de concentração na fase fluida e no adsorvente, e o conceito de zona de transferência de massa são importantes para compreender seu comportamento.



Os fatores que afetam a forma da velocidade das curvas ou frentes de adsorção podem ser divididos em três grandes classes: fatores termodinâmicos, fatores cinéticos, e fatores fluidodinâmicos.

Os fatores termodinâmicos são aqueles que determinam a distribuição de equilíbrio dos solutos adsorvidos, entre a fase fluida e a fase sólida. Abrangem a concentração total do fluido, a porosidade do leito e da partícula e a capacidade do adsorvente como uma função da concentração do fluido, pressão e temperatura. Estas informações estão contidas nas isotermas e são fatores essenciais para o estabelecimento da velocidade e forma da frente de adsorção. Quanto maior for a capacidade de adsorção, mais baixa é a velocidade da frente (CERUTTI, 2007).

Os fatores cinéticos são aqueles que governam a velocidade de transferência dos solutos do fluido para o sólido ou do sólido para o fluido. Essa transferência é essencialmente de natureza difusional, e é afetada pela fluidodinâmica local nas vizinhanças da partícula. Uma baixa velocidade de transferência resulta geralmente no alongamento da frente de adsorção.

Os fatores fluidodinâmicos podem ter diferentes origens como, efeitos laminares, efeitos turbulentos, efeitos geométricos (canais devido à heterogeneidade de empacotamento) e instabilidades fluidodinâmicas (devido a diferenças de densidade e/ou viscosidade). Todos esses efeitos tendem a aumentar o tempo de residência das moléculas do soluto e, conseqüentemente, alongar a frente (CERUTTI, 2007).

A possibilidade de predizer a capacidade dinâmica da coluna, sem recorrer a extensivas experimentações, pode representar uma relevante economia, e favorecer aspectos relacionados à segurança (GUELLI U. DE SOUZA *et al.*, 2004).

Um dos elementos mais importantes associados ao projeto de uma coluna de adsorção de leito fixo é predizer quando esta coluna alcançará o ponto de saturação para um dado conjunto de condições de um afluente. A descrição da taxa de transferência de massa para o adsorvente pode ser obtida através das curvas de ruptura. Estas são obtidas passando o fluido que contém o adsorbato através da coluna empacotada com adsorvente monitorando a concentração de saída. Uma curva de ruptura típica é dada como a razão entre a concentração do efluente ( $C_{saída}$ ) pela concentração de afluente ( $C_{entrada}$ ) versus o tempo (BORBA *et al.*, 2006).

A Figura 2.6 apresenta uma típica curva de ruptura em coluna de leito fixo.

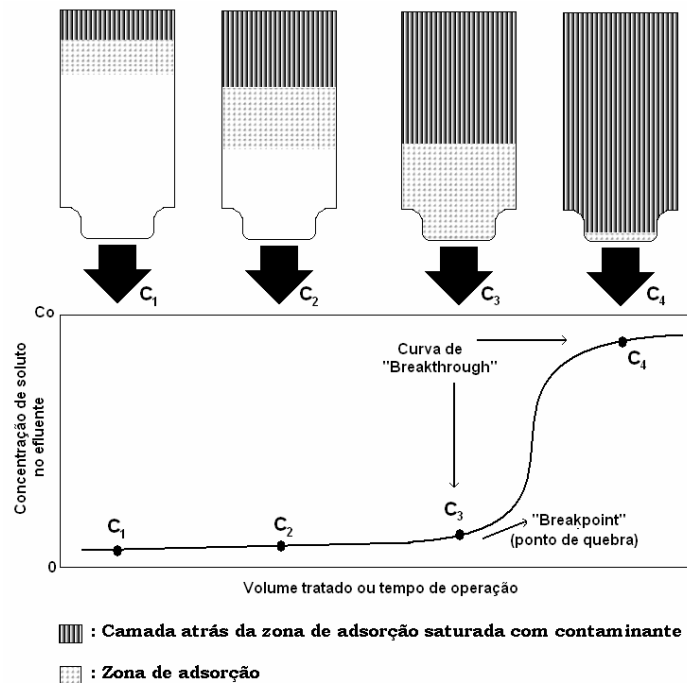


Figura 2. 6 - Curva de ruptura em coluna de leito fixo.

Inicialmente, a maior parte da transferência de massa ocorre próxima à entrada do leito, onde o fluido entra em contato com o adsorvente. Caso a fase sólida esteja livre de adsorbato no início da operação, a concentração do mesmo na fase fluida decai exponencialmente com a distância para um determinado instante de tempo. Depois de decorrido um intervalo de tempo, o adsorvente próximo à entrada torna-se saturado e a maior parte da transferência de massa ocorre dentro do leito. O formato da curva de ruptura ao longo do eixo do tempo depende da capacidade de adsorção da coluna, da concentração de alimentação e da vazão de alimentação (BORBA *et al.*, 2006).

### 2.5.1 Capacidade de Adsorção da Coluna

O cálculo da capacidade de adsorção em colunas de leito fixo pode ser obtido fazendo-se um balanço de massa na coluna, e monitorando a concentração na saída da coluna em função do tempo. Para efetuar este cálculo é necessário garantir que a coluna esteja saturada, isto é, a concentração na saída da coluna é igual à concentração de alimentação. Logo, a capacidade de adsorção da coluna pode ser representada pela Equação (2.26).

$$q_{\max} = \frac{C_0 Q}{M} \int_0^t \left( 1 - \frac{C_{\text{saída}}}{C_0} \right) dt - \frac{V_L \varepsilon_L C_0}{M} \quad (2.26)$$

sendo que  $q_{\max}$  é a capacidade de adsorção do adsorvente (mg/g),  $C_{\text{saída}}$  é a concentração do adsorbato na fase fluida na saída da coluna (mg/L),  $C_0$  é a concentração de alimentação na fase fluida (mg/L),  $M$  é a massa seca de adsorvente (g),  $Q$  é a vazão volumétrica da fase fluida (L/min) e  $V_L$  é o volume do leito (m<sup>3</sup>) (BORBA *et al.*, 2006).

### 2.5.2 Efeitos da Dispersão Axial em Coluna Adsorativa

De acordo com Lus (2006), o efeito da dispersão axial pode ser atribuído principalmente a dois mecanismos: a difusão molecular e a mistura turbulenta que surge devido à separação e recombinação dos fluxos ao redor das partículas adsorventes. O coeficiente de dispersão axial utilizado na simulação dos resultados pode ser expresso pela Equação (2.27), conforme citado em Ruthven (1984).

$$D_L = \gamma_1 D_m + 2\gamma_2 r_p v_s \quad (2.27)$$

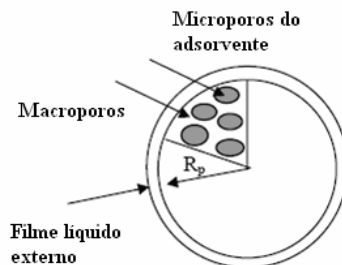
onde  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  são constantes que normalmente tem valores de 0,7 e 0,5. Essas constantes representam, respectivamente, a dependência da porosidade do leito e a turbulência do sistema.

### 2.5.3 Resistência à Transferência de Massa em Coluna de Leito Fixo

Nos processos de adsorção, a transferência de massa envolve uma fase fluida e uma fase estacionária denominada adsorvente. Na adsorção a transferência de massa ocorre da fase fluida para a fase estacionária.

As partículas de adsorvente geralmente têm uma estrutura de poros bidispersos, como indicado na Figura 2.5, e podem, portanto, ser consideradas como oferecendo duas resistências difusionais internas para a transferência de massa em adição à resistência no filme

líquido externo que está em princípio sempre presente nas partículas de adsorvente (RUTHVEN, 1984).



**Figura 2.7** - Diagrama esquemático de uma partícula de adsorvente.

Com relação às resistências à transferência de massa em um processo de adsorção em leito fixo, geralmente, tanto a resistência à transferência de massa no filme líquido externo quanto a difusão interna afetam a taxa de adsorção em colunas de leito fixo (BORBA *et al.*, 2006).

Na descrição de processos de adsorção, uma exata descrição da taxa de transferência de massa dentro das partículas de adsorvente é frequentemente requerida. Contabilizar todos os mecanismos presentes no processo de adsorção requer um grande esforço para resolver as equações governantes.

Outro caminho, além do apresentado no item 2.4.4, para descrever a taxa de transferência de massa intrapartícula, é considerar a partícula como um sólido homogêneo em que o adsorbato se difunde de acordo com a segunda lei de Fick, representada pela Equação (2.28). Quando um perfil de concentração parabólico dentro da partícula é considerado, a integração desta equação conduz a uma força motriz linear (LDF) para transferência de massa (AZEVEDO e RODRIGUES, 1999):

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -D_{ef} \nabla^2 q \quad (2.28)$$

O coeficiente de difusão é definido como a mobilidade do soluto no meio, governada pela interação soluto/meio. A primeira lei de Fick associa o coeficiente de difusão ao inverso da resistência a ser vencida pelo soluto, que é governada pela interação soluto/meio (CREMASCO, 1998).

O coeficiente efetivo de difusão  $D_{ef}$  aparece em razão da natureza tortuosa do sólido poroso. Esse coeficiente depende das variáveis que influenciam a difusão como temperatura,

pressão e das propriedades da matriz porosa: porosidade,  $\varepsilon$ , e tortuosidade,  $\tau$ . O coeficiente efetivo de difusão é representado pela Equação (2.29) (CREMASCO, 1998):

$$D_{ef} = D_{AM} \frac{\varepsilon}{\tau} \quad (2.29)$$

onde  $\tau$  é a tortuosidade da partícula de adsorvente e  $D_{AM}$  é a difusividade molecular do soluto na mistura em (cm<sup>2</sup>/min).

Na modelagem matemática de processos de adsorção, é necessário conhecer o perfil de concentração no interior da partícula de adsorvente, o qual é obtido pela resolução do conjunto de equações que representa a transferência de massa na fase fluida e pela resolução da Segunda Lei de Fick. A obtenção de soluções destas equações em geral são laboriosas e complexas (BORBA *et al.*, 2006).

Nos processos de adsorção em leito fixo, a resistência à difusão do adsorbato no filme externo é outra etapa freqüentemente presente. A resistência no filme externo é influenciada por condições hidrodinâmicas do sistema, como por exemplo, a vazão volumétrica. Porém, mudanças em variáveis como a concentração de alimentação não deve afetar a resistência no filme líquido externo, mas sim a resistência à difusão intrapartícula.

O coeficiente de transferência de massa no filme externo,  $k_f$ , é definido como o inverso da resistência à transferência de massa experimentada pelo soluto para se mover do seio da fase fluida, através da camada limite da superfície (filme externo), para a superfície do adsorvente. Logo, um aumento no valor de  $k_f$  promove um decréscimo na resistência à transferência de massa (STEPHEN *et al.*, 2005).

O grupo adimensional apropriado para caracterizar a transferência de massa no filme líquido externo é o número de Sherwood, definido pela Equação (2.30).

$$Sh = \frac{d_p k_f}{D_{AB}} \quad (2.30)$$

Para elevados números de Reynolds o efeito convectivo torna-se significativo e a correlação toma a forma  $Sh = f(Sc, Re)$  (RUTHVEN, 1984).

Usualmente, o coeficiente de transferência de massa no filme externo é estimado através de correlações empíricas.

Na Tabela 2.7 estão apresentadas algumas correlações empíricas encontradas na literatura.

**Tabela 2. 7-** Correlações para determinação do coeficiente de transferência de massa no filme líquido ( $k_f$ ).

Autor	Correlação	Validade	Observações
Colburn (1934)	$j_D = \frac{k_f \rho_F}{G} Sc^{2/3} = \frac{Sh}{Re Sc^{1/3}}$		$j_D$ é o fator de Colburn definido como $\frac{k_f \rho_F}{G} Sc^{2/3}$ , $Sc$ é o número de Schmidt; $Sh$ é o número de Sherwood $\left(\frac{k_f d_p}{D_{AB}}\right)$ e $Re$ é o número de Reynolds
Yoshida	$j_D = 0,91\psi Re^{-0,51}$	Para $Re < 50$	$\psi$ é o fator de forma, sendo igual a 1 para esfera perfeita e apresenta valores menores para formas não esféricas.
	$j_D = 0,61\psi Re^{-0,41}$	Para $Re > 50$	
Wilson e Geankopolis (1996)	$Sh = \frac{1,09}{\varepsilon} Re^{0,33} Sc^{0,33}$	Líquidos, entre $0,0016 < Re < 55$	
Wilson e Geankopolis (1996)	$Sh = \frac{0,25}{\varepsilon} Re^{0,69} Sc^{0,33}$	Líquidos, entre $55 < Re < 1500$	
Wakao e Funazkri (1978)	$Sh = 2,0 + 1,1 Re^{0,6} Sc^{1/3}$	Para $3 < Re < 10^4$	Para líquidos e gases, com efeitos de dispersão axial.
Gnielinski (1978)	$Sh = \left( 2,0 + 0,644 Re^{1/2} Sc^{1/3} \right) [1 + 1,5(1 - \varepsilon)]$	Para $Re < 100$	Soluções aquosas

Fonte: Dados compilados de COONEY (1999) e ROBERTS *et al.* (1985).

Em colunas de adsorção de leito fixo, o número de Reynolds ( $Re$ ) e o número de Schmidt ( $Sc$ ) são definidos pelas seguintes expressões:

$$Re = \frac{d_p v_z \rho_F}{\mu} \quad (2.31)$$

$$Sc = \left( \frac{\mu}{\rho_F D_{AB}} \right) \quad (2.32)$$

sendo que  $\rho_F$  é a massa específica da fase fluida ( $\text{g/cm}^3$ ),  $\mu$  é a viscosidade da fase fluida ( $\text{g/cm}\cdot\text{min}$ ),  $d_p$  é o diâmetro equivalente da partícula de adsorvente (cm) e  $G$  é a vazão mássica da fase fluida ( $\text{g/min}$ ).

## 2.6 ABORDAGENS A MODELAGEM MATEMÁTICA

Os modelos matemáticos são de suma importância no projeto de colunas de leito fixo, bem como de outros equipamentos. Os modelos são usados com a finalidade de diminuir os custos de um projeto, pois os mesmos podem ser validados através apenas da obtenção de dados experimentais em escala laboratorial.

As equações diferenciais de balanço de massa para um elemento de volume na coluna de adsorção na fase fluida e na partícula de adsorvente, que representa a taxa de adsorção, fornecem o ponto de partida para o desenvolvimento de um modelo matemático para descrever o comportamento dinâmico de um sistema de adsorção em leito fixo (RUTHVEN, 1984). Os modelos matemáticos geralmente diferem entre si pela escolha da taxa de adsorção, pois no balanço de massa na fase fluida, geralmente a única alteração é a negligência ou não da dispersão axial. Dependendo da complexidade dos modelos, estes podem ter solução analítica ou numérica.

Quando o objetivo do modelo é determinar apenas o comportamento de ruptura de uma coluna de adsorção, o uso de modelos simplificados que evitam a necessidade de solução numérica parece ser mais adequado (CHU, 2004).

Os modelos com solução analítica são muito usados para representação da curva de ruptura. No entanto, estes modelos possuem a limitação de serem úteis apenas para sistemas monocomponentes e, além disso, para que seja possível a obtenção de soluções das equações diferenciais parciais são necessárias muitas simplificações na construção do modelo, tais como a consideração de isoterma linear e da dispersão axial negligenciável.

No caso geral, um modelo matemático considera a dispersão axial na direção do fluxo da alimentação, resistência à difusão no filme líquido, resistência à difusão intrapartícula, a

qual pode incluir difusão no poro e na superfície, e cinética de adsorção na superfície do adsorvente. Devido à não linearidade associada com a expressão do equilíbrio, a solução do sistema de equações diferenciais parciais só pode ser obtida numericamente (CHU, 2004).

### 2.6.1 Modelos de Adsorção em Colunas de Leito Fixo

Em geral, os modelos matemáticos podem ser classificados como: modelos de parâmetros concentrados e modelos de parâmetros distribuídos.

Os modelos de parâmetros distribuídos, no caso de adsorção em colunas de leito fixo, levam em conta o perfil de concentração do soluto dentro do adsorvente, conforme mostra a Equação (2.33):

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( D_{ef} r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (2.33)$$

Todos os sistemas reais são distribuídos, mas freqüentemente as variações são relativamente pequenas, e então podem ser ignoradas e o sistema pode ser considerado concentrado (BORBA *et al.*, 2006).

O uso de parâmetros distribuídos na análise de um sistema dificulta a solução numérica, mas o modelo resultante pode representar mais detalhadamente um determinado sistema. No entanto, este detalhamento dificulta a solução matemática.

Liapis e Rippin (1978) modelaram a remoção de dois componentes (2-butanol, t-amylalcohol) de uma solução diluída, em colunas de leito fixo, usando como adsorvente o carvão ativo. Os efeitos de transferência de massa incluídos no modelo foram: difusão intrapartícula, difusão no filme líquido e dispersão axial. As considerações essenciais do modelo foram: coeficientes de difusão e dispersão constantes, porosidade constante, não há gradiente de concentração radial no leito e as partículas do adsorvente são esféricas de tamanho uniforme e estrutura homogênea. A difusão intrapartícula é assumida ocorrer dentro do líquido contido nos poros do adsorvente. O equilíbrio foi representado pela isoterma de Fritz e Schlünder. Os coeficientes de dispersão axial e os coeficientes de transferência de massa no filme foram estimados a partir de correlações, enquanto que os coeficientes de difusão no poro foram ajustados através de experimentos em batelada.



Gomez-Salazar *et al.* (2004) aplicaram o modelo de difusão filme-poro para simular a adsorção de cádmio de soluções aquosas usando como adsorvente a resina SOLAD- IV em colunas de adsorção de leito fixo. O propósito deste artigo foi mostrar a importância do cálculo do perfil de concentração dentro das partículas de adsorvente predizendo assim o desempenho da coluna. Foram realizados experimentos de adsorção de equilíbrio e cinéticos, em batelada e em colunas de leito fixo, para determinar os seguintes parâmetros: constantes de equilíbrio de adsorção, coeficiente de transferência de massa no filme e coeficiente de difusão no poro. O balanço de massa no seio da fase fluida negligenciou a dispersão axial e radial, e considerou a velocidade superficial constante. O balanço de massa na fase sólida considerou significantes as resistências à transferência de massa interfase e intrafase. Os resultados obtidos pelos autores indicaram que a difusão dos íons de cádmio nos poros do adsorvente controla o processo de adsorção.

Ko *et al.* (2001) aplicaram o modelo de difusão filme-poro para a adsorção de dois íons de metais pesados (cobre e cádmio) usando como adsorvente o carvão de osso em colunas de adsorção de leito fixo. Esse modelo assume que a fase sólida consiste de um emaranhado de pequenos poros, e assim o adsorbato difunde do seio da fase fluida para dentro dos poros e a adsorção ocorre na superfície interna do adsorvente. As três variáveis ajustadas neste modelo foram: o coeficiente de transferência de massa externo, a difusividade efetiva e a capacidade de sorção do leito. Estimaram o coeficiente de transferência de massa externo através de correlações presentes na literatura, a difusividade efetiva através do ajuste do modelo aos dados de curva de ruptura experimental e a capacidade de sorção do adsorvente foi determinada a partir de dados de equilíbrio em batelada. Realizaram uma análise de sensibilidade para determinar a influência destes parâmetros no modelo e encontraram que a capacidade de sorção governa o tempo de ruptura na coluna, enquanto que a difusividade efetiva controla a inclinação da curva de ruptura. Entretanto, a curva de ruptura não foi afetada significativamente pelo coeficiente de transferência de massa no filme na análise dos parâmetros.

Critenden *et al.* (1978) desenvolveram um trabalho com o intuito de refinar o modelo matemático preditivo, MADAM (Michigan Adsorption Design and Applications Model), para o projeto e controle de colunas de adsorção de leito fixo, usando como adsorvente o carvão ativo. O modelo matemático MADAM tem as seguintes considerações: (i) resistência à transferência de massa no filme líquido ao redor da partícula de adsorvente, (ii) equilíbrio local de adsorção na superfície do adsorvente e (iii) difusão na superfície como processo predominante na transferência de massa intrapartícula. Este modelo leva em conta o perfil de

concentração dentro da partícula de adsorvente. Outras considerações inerentes ao modelo são as seguintes: (i) o fator de tortuosidade pode ser medido como o raio da partícula e incluído na medida do coeficiente de difusão efetivo, (ii) as condições de solução diluídas prevalecem; desta forma nenhum termo de fluxo de massa é necessário na equação de difusão na superfície, (iii) os coeficientes de difusão não dependem da concentração e (iv) existem somente gradientes de concentração na direção longitudinal da fase fluida. O perfil de concentração intrapartícula na fase sólida foi considerado idêntico para todas as partículas em uma altura particular do leito, pois, segundo Critenden *et al.* (1978), elas estão expostas às mesmas condições de concentração na solução. Os parâmetros de transferência de massa foram ajustados independentemente para os solutos individuais usando o sistema de batelada (difusividade efetiva) e correlações da literatura (coeficiente de transferência de massa no filme). Uma das restrições deste modelo é que ele assume que os solutos se difundem independentemente, através do filme líquido que cerca a partícula de adsorvente e para dentro da partícula. Devido a altos números de Sherwood obtidos, os autores concluíram que a etapa de difusão intrapartícula governa o processo de transferência de massa.

Abdel-Jabbar *et al.* (2001) empregaram um modelo que considera a dispersão axial, a resistência do filme líquido e a difusão intrapartícula para descrever a biossorção do cobre em coluna de leito fixo usando musgo como biossorvente. Os parâmetros ajustáveis do modelo matemático foram os seguintes: dispersão axial, coeficiente de transferência de massa no filme líquido externo e o coeficiente de difusão efetivo.

Chatzopoulos e Varma (2005) avaliaram a adsorção e a dessorção em fase aquosa do tolueno em leito fixo de carvão ativado Filtrasorb-300 (F-300) a 25°C, onde investigaram a influência de diferentes condições de operação. A dinâmica do processo foi descrita com sucesso usando um modelo homogêneo para a partícula de difusão na superfície com transferência de massa externa e um coeficiente de difusão na superfície que aumenta com o aumento de cargas da superfície. O modelo também explicou a adsorção irreversível do tolueno em F-300. Os parâmetros da isoterma de adsorção, o coeficiente de difusão na superfície e sua dependência da concentração na superfície foram determinados independentemente em estudos de adsorção em batelada. O valor do coeficiente de transferência de massa externo como uma função do número de Reynolds foi determinado com o ajuste das curvas breakthrough de adsorção. A fração da adsorção de tolueno irreversível como uma função do aumento da superfície inicial foi encontrada da curva breakthrough de dessorção. O uso destes parâmetros de transporte e de equilíbrio no modelo

permitiu o sucesso da descrição de taxas experimentais de adsorção e de dessorção do tolueno em leito fixo em F-300, em diferentes condições de operação.

### 2.6.2 Estudo da Adsorção para Sistema Multisoluto

No geral, pesquisas para remoção de compostos orgânicos voláteis têm sido focalizadas para componentes puros. Entretanto, muitos problemas na adsorção, que aparecem na prática da engenharia, envolvem misturas de compostos. Medições experimentais de equilíbrios de adsorção multicomponente são complicadas e tediosas para se analisar, especialmente quando o número de componentes ultrapassa dois e quando se tem a influência da dissociação, força iônica, e temperatura. Entretanto vários autores estão investigando a adsorção multisoluto e modelos são necessários para descrever o equilíbrio.

Yanxu *et al.* (2008) investigaram a adsorção multicomponente dos compostos orgânicos voláteis, tolueno, acetato de etila e benzeno e suas misturas binárias e ternárias em semi-coque a 25°C. As concentrações dos compostos foram obtidas por cromatografia gasosa. Os resultados mostraram que a ordem de adsorvidade foi a seguinte: tolueno > acetato de etila > benzeno. Na coluna de leito fixo, o fenômeno *roll-up*, uma pequena inflexão, foi observada nas curvas de ruptura. A equação de Langmuir estendida se ajustou bem aos dados das isotermas experimentais na mistura binária e ternária, com erro menor que 5%.

Hu e Do (1991) apresentam uma análise teórica e experimental da adsorção dinâmica multicomponente de hidrocarbonetos, etano, n-butano e n-pentano em carvão ativado, onde foram investigadas todas as possíveis combinações binárias. O modelo matemático levou em consideração dois modelos de difusão, a difusão intrapartícula e a difusão na superfície do adsorvente. A adsorção de equilíbrio multicomponente foi calculada usando a teoria da solução ideal de adsorção (IAST), com as isotermas monocomponentes descritas pelas equações de Langmuir e Toth. Para o estudo de equilíbrio do etano/n-butano, a espécie mais fortemente adsorvida foi o n-butano e a mais rápida na adsorção foi o etano, sendo semelhante para as outras misturas. A difusividade na superfície para os três hidrocarbonetos foi encontrada pelo ajuste dos dados de adsorção monocomponente e diminuiu com o aumento do comprimento da cadeia do hidrocarboneto.

Mohan e Chander (2006) estudaram a adsorção mono, bi e multicomponente dos íons  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  usando Lignite em diferentes pH. O estudo de equilíbrio foi usado

para avaliar a capacidade máxima de adsorção da lignite. A capacidade de adsorção foi comparada em sistema mono, bi e multicomponente e a isoterma de adsorção foi ajustada pelos modelos de Langmuir e Freundlich em cada sistema. As duas isotermas se ajustaram bem aos dados experimentais. Tanto a isoterma de Langmuir quanto a de Freundlich se ajustaram razoavelmente bem em termos de coeficiente de regressão. Estudos de adsorção em diferentes temperaturas para a obtenção dos parâmetros termodinâmicos também foram realizados. A adsorção de  $\text{Fe}^{2+}$  aumentou com o aumento da temperatura, enquanto que a adsorção de  $\text{Mn}^{2+}$  diminuiu com o aumento da temperatura.

Duong *et al.* (2006) estudaram um sistema binário de adsorção de  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$  em polpas Kraft, onde o modelo seguiu uma cinética de segunda ordem, e o modelo de isoterma de Langmuir se ajustou aos resultados experimentais. A capacidade de adsorção é dependente do pH e da temperatura. Os parâmetros termodinâmicos indicaram que a adsorção é exotérmica e espontânea. Em sistema monocomponente, a capacidade de adsorção para o  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$  na pasta kraft aumenta com o grau de dissociação e ionização dos componentes celulósicos das fibras. Em um sistema bicomponente a troca dos íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$  foi altamente dependente do pH.

Fritz *et al.* (1981) estudaram a adsorção competitiva de dois compostos orgânicos, p-nitrofenol e p-clorofenol, em carvão ativado em sistema batelada. Os experimentos em batelada mostraram que, para baixas concentrações ( $X < 0,1 \text{ mmol/L}$ ), somente a resistência à transferência de massa externa é determinante do processo. Para altas concentrações, a transferência de massa interna torna-se bastante importante. Ajustes bicomponentes foram feitos com os dados monocomponente dos compostos estudados. Sistemas com diferentes comportamentos de equilíbrio, mas propriedades difusionais similares dos solutos foram descritos adequadamente por um modelo que leva em conta a difusão do líquido no poro e na fase adsorvida, bem como a transferência de massa externa. Desvios entre as taxas medidas e previstas foram observados para sistemas com grandes diferenças na mobilidade das moléculas difusionais. É provável que as discrepâncias nesses casos sejam causadas por interações difusionais entre duas diferentes espécies na fase adsorvida.

Merk *et al.* (1980) apresentaram as curvas de “breakthrough” para o sistema bisoluto, da adsorção competitiva dos compostos p-nitrofenol e p-clorofenol, em carvão ativado em leito fixo de adsorvente. Os resultados mostraram que, para baixas concentrações, somente a resistência à transferência de massa externa é a etapa limitante. Entretanto, para altas concentrações, a transferência de massa interna torna-se significativa. As curvas de ruptura foram previstas usando três diferentes modelos de difusão. O equilíbrio de adsorção

multisoluto foi predito a partir dos dados monocomponentes usando a “Ideal adsorbed solution theory” - (IAST), enquanto que o equilíbrio monocomponente foi representado pela isoterma de Freundlich. O coeficiente de transferência de massa externo para cada componente foi calculado por correlações encontradas na literatura. O coeficiente de difusão interno foi determinado em reator batelada para cada componente. Desvios sistemáticos entre as curvas de ruptura experimentais e calculadas usando os diferentes modelos com os dados monocomponentes são observados em todos os experimentos bicomponentes, onde há significativa resistência à difusão interna de um componente dentro do poro. O desvio pode ser devido à interferência mútua difusional das moléculas. A melhor concordância entre as curvas de “breakthrough” observadas e calculadas foi obtida usando um modelo estendido, no qual os dados da mistura são requeridos.

Smith (1990) estudou as isotermas de adsorção em carvão ativado onde determinou experimentalmente o equilíbrio para misturas contendo compostos orgânicos sintéticos específicos. O modelo “Ideal adsorbed solution theory” - (IAST) foi usado para descrever o equilíbrio competitivo. Dois modelos, Freundlich e uma equação de três parâmetros empíricos, foram usados para descrever o equilíbrio para solutos monocomponentes. Como esperado, o modelo dos três parâmetros foi capaz de descrever com maior precisão a isoterma monocomponente. Os ajustes realizados com o modelo (IAST) mostraram variabilidade no grau de idealidade com relação à competitividade soluto-soluto. A metodologia usada para avaliar os dados de equilíbrio dos compostos forneceu uma avaliação quantitativa dos impactos sobre a capacidade de adsorção dos compostos orgânicos.

Digiano (1978) estudou o equilíbrio de adsorção multicomponente em sistemas líquidos compostos por p-nitrofenol, p-clorofenol e ácido benzóico. Foi apresentado um modelo simplificado para a predição da adsorção competitiva de equilíbrio, com somente dados de soluto monocomponente em um dado intervalo de concentração. Este modelo pode ser estendido para um número qualquer de componentes. Uma comparação entre os resultados obtidos com a utilização deste modelo e os obtidos através da teoria IAS (Ideal Adsorbed Solution Model), de Radke e Prausnitz (1972), mostra que ambos os modelos baseiam-se nos mesmos conceitos. No entanto, existem algumas limitações na utilização do modelo simplificado. Pode ser demonstrado que, em um dado intervalo de concentração, os dois modelos estão em boa concordância, enquanto que em concentrações superiores, os resultados podem diferir. Para baixa concentração, o modelo pode ser simplificado, proporcionando uma boa alternativa para a predição do equilíbrio multicomponente, para tratamento de água.

Muller *et al.* (1985) estudaram um modelo termodinâmico molecular para descrever um sistema com dois ou mais solutos em solução aquosa diluída. Os resultados obtidos concordaram com os dados de adsorção experimental para o sistema bicomponente p-nitrofenol/ácido benzóico e anilina/ácido benzóico.

Considerando a flagrante escassez de informações sobre sistemas multicomponentes na literatura, relacionados aos compostos BTX, utilizou-se destes trabalhos apresentados neste capítulo, para realizar a metodologia numérica e experimental.

No próximo capítulo será apresentado o modelo matemático utilizado neste trabalho, bem como os parâmetros necessários para a resolução e a metodologia numérica empregada.

## **CAPÍTULO III**

### **FORMULAÇÃO DO PROBLEMA E METODOLOGIA DE SOLUÇÃO**

Neste capítulo será apresentada a modelagem matemática empregada neste estudo, para descrever o comportamento de uma coluna de adsorção em leito fixo em fase aquosa aplicada na remoção dos compostos BTX. Esta modelagem é obtida a partir do modelo agrupado de difusão nos poros que considera as resistências de transferência de massa interna e externa à partícula do adsorvente, juntamente com as condições iniciais e de contorno. A modelagem envolve equações de conservação da espécie química para as fases líquida e sólida, que descrevem a variação da concentração do soluto em função do tempo e da posição. Serão apresentadas também as hipóteses admitidas visando à solução do problema proposto, além dos parâmetros necessários utilizados no modelo. A formulação numérica adotada será apresentada, sendo que a discretização das equações governantes será efetuada utilizando-se o Método de Volumes Finitos com função de interpolação UDS e CDS.

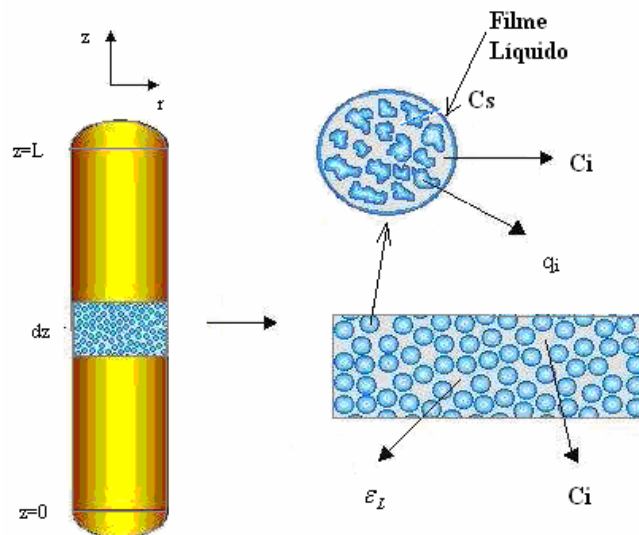
#### **3.1 MODELAGEM MATEMÁTICA**

Diversos modelos, de maior ou menor complexidade, têm sido usados para prever o comportamento dinâmico de uma coluna de adsorção em leito fixo. O que se quer é um modelo matemático que permita prever a concentração da espécie química de interesse a partir de alguma alteração nas condições operacionais da coluna de leito fixo.

A formulação matemática está baseada no trabalho apresentado por Chatzopoulos e Varma (1995) no qual foi desenvolvido um modelo "homogêneo" utilizando um modelo de partícula que representa a difusão no filme externo, seguido por difusão na superfície das partículas do carvão ativo granular. O método de Volumes Finitos (MALISKA, 2005) é utilizado para discretizar as equações de conservação. Sua escolha deve-se ao fato de o mesmo garantir a conservação das grandezas envolvidas, tanto ao nível elementar quanto global.

As equações que descrevem o processo de transferência de massa das espécies químicas em uma coluna de adsorção de leito fixo são as equações de conservação da massa e das espécies químicas na fase fluida e sólida. As partículas de adsorvente são empacotadas em uma coluna formando um leito adsorvente, onde ocorre a transferência de massa entre as fases fluida e sólida. A distribuição de um componente nas fases fluida e sólida é obtida através do balanço de massa na coluna.

Negligenciando a dispersão radial ao longo da coluna, têm-se apenas duas variáveis independentes, o tempo ( $t$ ) e o comprimento da coluna ( $z$ ). Um esquema do sistema em estudo é apresentado na Figura 3.1.



**Figura 3.1** - Volume de controle da unidade de adsorção em leito fixo.

No presente trabalho o processo de separação dos compostos BTX em uma coluna de leito fixo é modelado assumindo as seguintes hipóteses:

1. A transferência de massa na coluna de leito fixo é descrita usando um modelo de difusão transiente;
2. A curva de equilíbrio dos compostos BTX é baseada no modelo de isoterma com melhor ajuste aos dados experimentais;
3. O coeficiente de difusão na superfície da partícula foi assumido variar exponencialmente com o aumento da cobertura da superfície;
4. O adsorvente é feito de material poroso onde o soluto deve difundir-se;
5. As partículas de adsorvente são esféricas e com tamanho uniforme;



6. O processo é considerado isotérmico e isobárico;
7. Não há mudanças nas propriedades físicas do fluido e geométricas da coluna e do empacotamento;
8. Não existe variação na velocidade do líquido axialmente no interior do leito;
9. Fluxo unidirecional em z;
10. Parede impermeável;
11. Fluido sem rotação;
12. Rápida cinética de adsorção.

Considerando uma partícula esférica do adsorvente em um banho finito contendo um componente a ser adsorvido, chama-se de  $C_i$  a concentração mássica do componente na fase fluida que preenche os poros do adsorvente, e  $q_i$  a massa da espécie “ $i$ ” adsorvida por massa de adsorvente.

O balanço da espécie química “ $i$ ” foi realizado no volume de controle definido como um disco de espessura  $\Delta z$  ao longo da coluna de adsorção, conforme ilustrado na Figura 3.1.

### 3.1.1 Balanço de Massa na Fase Fluida

A taxa de massa total da espécie química “ $i$ ” presente na fase fluida, entrando no volume de controle na direção z, pode ser escrita como:

$$\varepsilon_L N_{iz} A|_z \quad (3.1)$$

onde,

$\varepsilon_L$  = Porosidade do leito;

$N_{iz}$  = Fluxo mássico total da espécie química “ $i$ ” na fase fluida, na direção z.

$A$  = Área perpendicular ao fluxo na direção z.

A taxa de massa total da espécie química “ $i$ ” presente na fase fluida, saindo do volume de controle na direção z, pode ser escrita como:

$$\varepsilon_L N_{iz} A \Big|_{z+dz} \quad (3.2)$$

O acúmulo da espécie química “i” na fase fluida no volume de controle pode ser escrito como:

$$\frac{\partial(C_i dV \varepsilon_L)}{\partial t} \quad (3.3)$$

O termo de transferência de massa entre as fases presentes no volume de controle pode ser escrito da seguinte forma:

$$\frac{\rho_s \partial(q_i (1 - \varepsilon_L) dV)}{\partial t} \quad (3.4)$$

onde  $q_i$  indica a massa da espécie química “i” na fase adsorvida, por massa de adsorvente, e  $\rho_s$  a massa específica do sólido adsorvente.

O balanço de massa pode ser escrito como:

$$Entra \Big|_{VC} - Sai \Big|_{VC} \pm Gerado \Big|_{VC} = Acúmulo \Big|_{VC} \quad (3.5)$$

Juntando os termos dados pelas Equações (3.1) a (3.4) na Equação (3.5), tem-se:

$$\varepsilon_L N_{iz} A \Big|_z - \varepsilon_L N_{iz} A \Big|_{z+dz} - \frac{\rho_s \partial(q_i (1 - \varepsilon_L) dV)}{\partial t} = \frac{\partial(C_i dV \varepsilon_L)}{\partial t} \quad (3.6)$$

Substituindo as áreas e o volume, obtém-se

$$\varepsilon_L N_{iz} \pi r^2 \Big|_z - \varepsilon_L N_{iz} \pi r^2 \Big|_{z+dz} - \frac{\rho_s \partial(q_i (1 - \varepsilon_L) \pi r^2 dz)}{\partial t} = \frac{\partial(C_i \pi r^2 dz \varepsilon_L)}{\partial t} \quad (3.7)$$

Dividindo a Equação (3.7) pelo volume,  $dV = \pi r^2 dz$ , tem-se:

$$\frac{\varepsilon_L N_{iz} \pi r^2 \Big|_z}{\pi r^2 dz} - \frac{\varepsilon_L N_{iz} \pi r^2 \Big|_{z+dz}}{\pi r^2 dz} - \frac{\rho_s \partial(q_i (1 - \varepsilon_L) \pi r^2 dz)}{\pi r^2 dz \partial t} = \frac{\partial(C_i \pi r^2 dz \varepsilon_L)}{\pi r^2 dz \partial t} \quad (3.8)$$

Rearranjando a Equação (3.8):

$$\left( \frac{\varepsilon_L N_{iz} \Big|_z}{dz} - \frac{\varepsilon_L N_{iz} \Big|_{z+dz}}{dz} \right) - \frac{\rho_s \partial(q_i(1-\varepsilon_L))}{\partial t} = \frac{\partial(C_i \varepsilon_L)}{\partial t} \quad (3.9)$$

Aplicando limite quando  $\Delta z \rightarrow 0$ , na Equação (3.9), tem-se:

$$-\frac{\partial \varepsilon_L N_{iz}}{\partial z} - \frac{\rho_s \partial(q_i(1-\varepsilon_L))}{\partial t} - \frac{\partial(C_i \varepsilon_L)}{\partial t} = 0 \quad (3.10)$$

Pela hipótese (7) em que não há mudanças nas propriedades físicas do fluido e geométricas da coluna e do empacotamento, a Equação (3.10) fica:

$$-\frac{\varepsilon_L \partial N_{iz}}{\partial z} - \frac{\rho_s (1-\varepsilon_L) \partial q_i}{\partial t} - \frac{\varepsilon_L \partial C_i}{\partial t} = 0 \quad (3.11)$$

O fluxo molar total na direção z é expresso pela Equação (3.12):

$$N_{iz} = -D_{iM} \frac{\partial C_i}{\partial z} + C_i v_z \quad (3.12)$$

Substituindo a equação do fluxo molar, Equação (3.12), na Equação (3.11) tem-se:

$$-\frac{\varepsilon_L \partial \left( -D_{iM} \frac{\partial C_i}{\partial z} + C_i v_z \right)}{\partial z} - \frac{\rho_s (1-\varepsilon_L) \partial q_i}{\partial t} - \frac{\varepsilon_L \partial C_i}{\partial t} = 0 \quad (3.13)$$

Rearranjando a Equação (3.13):

$$-\frac{\varepsilon_L \partial(C_i v_z)}{\partial z} + \frac{\varepsilon_L \partial \left( D_{iM} \frac{\partial C_i}{\partial z} \right)}{\partial z} - \frac{\rho_s (1-\varepsilon_L) \partial q_i}{\partial t} - \frac{\varepsilon_L \partial C_i}{\partial t} = 0 \quad (3.14)$$

Dividindo a Equação (3.14) pela porosidade,  $\varepsilon_L$ , e assumindo a hipótese (7), tem-se:

$$-v_z \frac{\partial C_i}{\partial z} + D_{iM} \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\partial C_i}{\partial z} \right) - \frac{\rho_s (1-\varepsilon_L) \partial q_i}{\varepsilon_L \partial t} - \frac{\partial C_i}{\partial t} = 0 \quad (3.15)$$

Segundo Weber e Liu (1980), o coeficiente de dispersão axial pode ser desprezado quando  $\frac{L}{d_p} > 20$ . Considerando que não há dispersão axial ao longo do leito, a Equação

(3.15) pode ser escrita como:

$$-v_z \frac{\partial C_i}{\partial z} - \frac{\rho_s (1 - \varepsilon_L) \partial q_i}{\varepsilon_L \partial t} - \frac{\partial C_i}{\partial t} = 0 \quad (3.16)$$

A velocidade intersticial através do leito de partículas é calculada através da expressão:

$$v_z = \frac{Q}{A \varepsilon_L}, \text{ sendo } Q = v_s \cdot A \quad (3.17)$$

onde  $Q$  é a vazão volumétrica no leito,  $A$  é a área perpendicular ao fluxo e  $v_s$  é a velocidade superficial do fluido.

Portanto:

$$v_z = \frac{v_s A}{A \varepsilon_L} \quad (3.18)$$

$$v_z = \frac{v_s}{\varepsilon_L} \quad (3.19)$$

Substituindo a Equação (3.19) na Equação (3.16), tem-se:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{v_s}{\varepsilon_L} \frac{\partial C_i}{\partial z} - \frac{\rho_s (1 - \varepsilon_L) \partial q_i}{\varepsilon_L \partial t} \quad (3.20)$$

A transferência de massa por um filme líquido estagnado é usualmente modelada por

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{k_f a_v}{\rho_s} (C_i - C_{ie}) \quad (3.21)$$

onde  $q_i$  é a concentração de soluto na fase sólida (massa da espécie química “i” por massa de adsorvente),  $C_i$  é a concentração uniforme do soluto no líquido, bem longe da superfície do adsorvente,  $C_{ie}$  a concentração de soluto no líquido na interface sólido líquido,  $a_v$  é a área da superfície da partícula do adsorvente dividida pelo volume da mesma e  $k_f$  é o coeficiente de transferência de massa no filme líquido.

$$a_v = \frac{A}{V}, \quad a_v = \frac{4\pi r_p^2}{\frac{4}{3}\pi r_p^3}, \quad a_v = \frac{3}{r_p} \quad (3.22)$$

Substituindo a Equação (3.21) na Equação (3.20) tem-se a equação do balanço de massa na fase fluida, na ausência de dispersão axial do soluto no leito.

A Equação (3.23) apresenta o balanço de massa na fase fluida.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{v_s}{\varepsilon_L} \frac{\partial C_i}{\partial z} - \frac{3(1-\varepsilon_L)}{r_p \varepsilon_L} k_f (C_i - C_{ie}) \quad (3.23)$$

Abaixo são apresentadas as condições inicial e de contorno referentes à Equação (3.23). O conhecimento das condições, espaciais e temporal, da concentração dos compostos advém da solução das equações diferenciais do modelo. Para tanto, é necessária a apresentação de condições que viabilizem sua solução.

A condição inicial implica no conhecimento da propriedade, neste caso a concentração, no início do processo de transferência de massa.

A aplicação das condições de contorno de um determinado problema físico é a parte mais importante da modelagem numérica. A técnica natural para aplicação das condições de contorno, por ser consistente com o procedimento adotado para os volumes internos, é realizar um balanço da propriedade em consideração para o volume de fronteira, incorporando a condição de contorno à equação aproximada do volume de fronteira (MALISKA, 1995).

As condições inicial e de contorno do problema são apresentadas nas Equações (3.24) e (3.25):

$$CI: \quad t = 0 \quad 0 \leq z \leq L \quad C_i = 0; \quad (3.24)$$

$$CC: \quad t > 0 \quad z = 0, \quad C_i = C_{in}(t); \quad (3.25)$$

A condição de contorno de tempo variável, na entrada do leito na Equação (3.25), foi empregada principalmente para dar mais flexibilidade ao modelo, a fim de que ele possa lidar com os experimentos sob condições de concentração de entrada variáveis.

### 3.1.2 Balanço de Massa na Fase Sólida

A equação da conservação da espécie química “i” para a fase sólida, considerando um sistema controlado por difusão no macroporo, será apresentada.

Neste modelo admitiu-se que o coeficiente de difusão na superfície aumentaria exponencialmente com o aumento da cobertura de acordo com

$$D_s(q) = D_0 \exp\left[k\left(\frac{q_i}{q_{sat}}\right)\right] \quad (3.26)$$

A Figura 3.2 apresenta um esquema de uma partícula adsorvente perfeitamente esférica e com uma superfície lisa, sendo que em uma situação real a partícula é aproximadamente esférica e com superfície áspera.

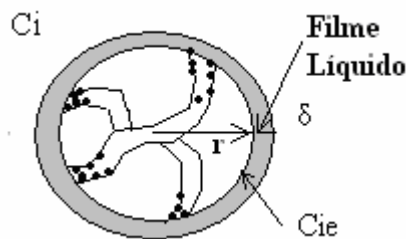


Figura 3. 2 - Partícula de adsorvente esférica.

Considerando-se as hipóteses: (5) - partículas de adsorvente esféricas; (6) - processo isotérmico devido à relativa elevada capacidade calorífica da água; e (12) - rápida cinética de adsorção, o balanço de massa no soluto em fase sólida é dado por:

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{D_0}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ r^2 \exp\left[ k \left( \frac{q_i}{q_{sat}} \right) \right] \frac{\partial q_i}{\partial r} \right\} \quad (3.27)$$

Com as seguintes condições inicial (CI) e de contorno (CC):

$$CI : \quad t = 0, \quad 0 \leq r \leq R, \quad 0 \leq z \leq L, \quad q_i = 0 \quad (3.28)$$

$$CC: \quad t > 0, \quad 0 \leq z \leq L, \quad \left. \frac{\partial q_i}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (3.29)$$

$$0 \leq z \leq L \quad \text{Do} \rho_s \exp \left[ k \left( \frac{q_i}{q_{sat}} \right) \right] \left. \frac{\partial q_i}{\partial r} \right|_{r=R} = k_f (C - C_{ie}) \quad (3.30)$$

A condição inicial empregada para descrever o modelo para fase sólida impõe que, em  $\forall r$  e  $\forall z$  ao longo do leito no tempo zero, a concentração na fase sólida é igual à zero. As condições de contorno empregadas no modelo são de simetria e de igualdade dos fluxos.

A partir do conhecimento desse modelo é possível usá-lo para representar o equilíbrio na fase líquida ao redor da partícula, filme externo da partícula, e a fase sólida.

Neste caso, a concentração em fase líquida do soluto,  $C_i$ , muda com a posição axial  $z$  e tempo  $t$ , enquanto a concentração na fase sólida  $q_i$  é ainda uma função de posição radial  $r$  dentro das partículas.

### 3.2 FORMULAÇÃO NUMÉRICA

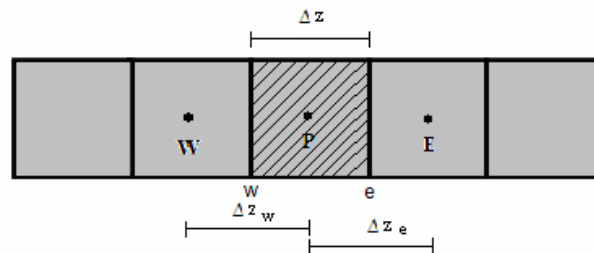
O uso de técnicas numéricas para a solução de problemas complexos de engenharia e da física é hoje uma realidade. A versatilidade e generalidade dos métodos numéricos para a simulação desses problemas, e a relativa simplicidade de aplicação dessas técnicas, são outros fatores motivadores para o seu uso.

Os métodos analíticos e os métodos numéricos formam a classe dos métodos teóricos, pois ambos objetivam resolver as equações diferenciais que formam o modelo matemático. A diferença prática entre eles está apenas na complexidade das equações que cada método pode resolver.

A simulação numérica, por sua vez, praticamente não apresenta restrições, podendo resolver problemas complexos com condições de contorno gerais, definidos em geometrias também complexas e apresentando resultados com uma rapidez muito grande. O tempo e o custo do projeto de um novo equipamento podem ser sensivelmente reduzidos com o uso de simulações numéricas (MALISKA, 1995).

### 3.2.1 Método de Volumes Finitos

O método de Volumes Finitos consiste na discretização do domínio em inúmeros volumes de controle, integrando-se as equações diferenciais no espaço e no tempo no domínio do problema, conforme esquematizado na Figura 3.3.



**Figura 3.3** - Volume de controle elementar unidimensional e seus vizinhos.

A tarefa do método numérico é resolver uma ou mais equações diferenciais, substituindo as derivadas existentes por expressões algébricas que envolvem a função incógnita, por meio de uma discretização. A discretização consiste em dividir o domínio de cálculo em números de pontos menores, gerando uma malha. Quanto maior for esse número de pontos, mais próxima da solução exata será a solução numérica.

As malhas fixas podem ser estruturadas, as quais são obtidas através de um sistema de coordenadas, no qual um volume interno tem sempre o mesmo número de vizinhos e a numeração dos mesmos tem sempre uma seqüência natural; e não estruturadas, que não seguem um sistema de coordenadas, nem existe uma lei de ordenação para a numeração dos volumes elementares e o número de vizinhos pode variar de volume para volume.

A escolha da localização das variáveis dependentes na malha é um aspecto fundamental, pois dela depende a estabilidade do método numérico. Vários arranjos de variáveis na malha computacional podem ser utilizados, sendo que os dois mais empregados são: arranjo de variáveis descontraçadas e co-localizadas. O arranjo de variáveis descontraçadas armazena as variáveis dependentes em diferentes pontos da malha. No arranjo de variáveis co-localizadas, todas as variáveis dependentes estão armazenadas no mesmo ponto, possuindo o mesmo volume de controle (MALISKA, 1995).

Posteriormente é necessário escolher uma função de interpolação, que tenha a capacidade de reproduzir todas as influências do fenômeno físico, na avaliação das variáveis e de suas derivadas nas faces do volume de controle. A escolha de uma função de interpolação adequada é determinante na obtenção de resultados precisos.



As equações diferenciais que governam o problema de transferência de massa em coluna de adsorção em leito fixo foram numericamente resolvidas, no espaço e no tempo, pelo Método de Volumes Finitos.

### 3.2.2 Discretização das Equações

A discretização das equações apresentadas por Chatzopoulos e Varma (1995), Equações (3.23) e (3.27), junto com as suas condições de contorno e inicial, utilizando o método de Volumes Finitos, será apresentada neste tópico.

Neste trabalho, utilizou-se malha estruturada fixa e arranjo de variáveis co-localizadas, para a disposição das variáveis na malha computacional. Uma representação da malha empregada na resolução do problema unidimensional é mostrada na Figura 3.3 onde, para as outras direções, as dimensões são tomadas como unitárias.

Portanto, a integração dessas equações, no tempo e no espaço, conforme proposto por Maliska (1995), são apresentadas a seguir.

#### 3.2.2.1 Equação para a Fase Fluida

A equação diferencial (Equação (3.23)) sujeita às condições inicial e de contorno (Equações (3.24) e (3.25)), foram resolvidas numericamente através do Método dos Volumes Finitos. Nesse método, as equações aproximadas para cada volume de controle são obtidas de forma que a conservação da propriedade seja assegurada no volume de controle. As equações aproximadas são obtidas integrando as equações governantes do problema no espaço e no tempo, em sua forma conservativa. Foi adotada a formulação explícita na integração de todos os volumes de controle (W, P e E) e também foi empregado o esquema de interpolação UDS na equação da fase fluida, para avaliar as propriedades e seus gradientes nas interfaces dos volumes de controle. Na Figura 3.3 são mostrados de forma didática os volumes de controle.

Integrando no volume de controle hachurado (Figura 3.3) cada termo da Equação (3.23), no espaço e no tempo, tem-se

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \left( \frac{\partial C_i}{\partial t} \right) dz dt = - \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \left( \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{C_i v_s}{\varepsilon_L} \right) \right) dz dt$$

$$- \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \frac{3}{r_p} \left( \frac{1 - \varepsilon_L}{\varepsilon_L} \right) k_f (C_i - C_{ie}) dz dt$$
(3.31)

Em seguida é obtida a equação evolutiva para os volumes centrais na coluna, passo a passo.

### Termo Transiente – I

A integração do termo transiente no tempo é obtida de forma direta.

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \left( \frac{\partial C_i}{\partial t} \right) dz dt = \int_w^e \left[ C_i \Big|_P^{t+\Delta t} - C_i \Big|_P^t \right] dz$$
(3.32)

Fazendo-se uma aproximação da integral no volume, resulta em:

$$\int_w^e \left[ C_i \Big|_P^{t+\Delta t} - C_i \Big|_P^t \right] dz = \left[ C_i \Big|_P^{t+\Delta t} - C_i \Big|_P^t \right] \Delta z$$
(3.33)

Utilizando uma nomenclatura simplificada para o tempo, tem-se:

$$\left[ C_i \Big|_P^{t+\Delta t} - C_i \Big|_P^t \right] \Delta z = \left[ C_i \Big|_P^{n+1} - C_i \Big|_P^n \right] \Delta z$$
(3.34)

### Termo Convectivo - II

A integração do termo convectivo na direção  $z$  é realizada considerando-se as variáveis constantes ao longo das faces do volume de controle:

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \left( \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{C_i v_s}{\varepsilon_L} \right) \right) dz dt = \int_t^{t+\Delta t} \left[ \left( \frac{v_s}{\varepsilon_L} \right) C_i \Big|_e - \left( \frac{v_s}{\varepsilon_L} \right) C_i \Big|_w \right] dt$$
(3.35)

Para efetuar a integração no tempo, das variáveis nas faces do volume de controle, seria necessário conhecer a variação desta propriedade no intervalo de tempo, ou utilizar um valor adequado que o represente. Adotando uma variação linear da propriedade e simbolizando-a genericamente por  $\phi$ , pode-se escrever:

$$\phi|_e^{n+\theta} = \theta\phi|_e^{n+1} + (1-\theta)\phi|_e^n \quad (3.36)$$

e igualmente para a face  $w$ , onde  $\theta$  pode variar entre 0 a 1, sendo o seu valor definido pelo tipo de formulação empregada para a solução das equações no tempo, como será discutido adiante. A Equação (3.35) pode ser escrita como

$$\int_t^{t+\Delta t} \left[ \left( \frac{v_s}{\varepsilon_L} \right) C_i|_e - \left( \frac{v_s}{\varepsilon_L} \right) C_i|_w \right] dt = \left[ \left( \frac{v_s}{\varepsilon_L} \right) C_i|_e^{n+\theta} - \left( \frac{v_s}{\varepsilon_L} \right) C_i|_w^{n+\theta} \right] \Delta t \quad (3.37)$$

### Termo Fonte – III

Adotando as mesmas hipóteses do termo II para o termo fonte, pode-se integrar:

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \frac{3}{r_p} k_f \left( \frac{(1-\varepsilon_L)}{\varepsilon_L} \right) (C_i - C_{ie}) dz dt = \int_w^e \frac{3}{r_p} k_f \left( \frac{(1-\varepsilon_L)}{\varepsilon_L} \right) (C_i - C_{ie}) dz \Delta t \quad (3.38)$$

Fazendo-se uma aproximação da integral no volume, resulta em:

$$\int_w^e \frac{3}{r_p} k_f \left( \frac{(1-\varepsilon_L)}{\varepsilon_L} \right) (C_i - C_{ie}) dz \Delta t = \frac{3}{r_p} k_f \left( \frac{(1-\varepsilon_L)}{\varepsilon_L} \right) (C_i - C_{ie}) \Delta z \Delta t \quad (3.39)$$

Substituindo-se a aproximação de cada termo na Equação (3.31), tem-se:

$$\begin{aligned} [C_i|_P^{n+1} - C_i|_P^n] \Delta z = & - \left[ \left( \frac{v_s}{\varepsilon_L} \right) C_i|_e^{n+\theta} - \left( \frac{v_s}{\varepsilon_L} \right) C_i|_w^{n+\theta} \right] \Delta t - \frac{3}{r_p} k_f \Delta z \Delta t \left( \frac{(1-\varepsilon_L)}{\varepsilon_L} \right) C_i|_P^{n+1} + \\ & + \frac{3}{r_p} k_f \Delta z \Delta t \left( \frac{(1-\varepsilon_L)}{\varepsilon_L} \right) C_{ie}|_P^n \end{aligned} \quad (3.40)$$

Para melhorar a convergência da solução, o termo fonte foi linearizado, sendo calculado considerando-se parte no tempo atual e parte no tempo anterior.

### 3.2.2.1.1 Funções de Interpolação

As expressões resultantes para o termo convectivo necessitam do conhecimento das variáveis e de suas derivadas, nas interfaces do volume de controle, indicadas por  $e$  e  $w$ , pois as variáveis somente são conhecidas no centro do volume de controle, indicados pelos pontos  $E$ ,  $W$  e  $P$ . Em virtude disto é necessária uma função de interpolação para avaliar a variável nas interfaces.

Na interpolação linear adotada para a integração no tempo, Equação (3.36) é necessário definir o valor da variável  $\theta$ , que indicará o instante no tempo em que as variáveis estão sendo avaliadas.

Para a interpolação temporal, como foi dito, a variável  $\theta$  pode assumir valores entre 0 e 1. Quando esta variável assume o valor um, todas as variáveis na equação estão sendo avaliadas no mesmo instante de tempo, o que caracteriza a formulação totalmente implícita. No outro extremo, se este valor é igualado a zero, um novo valor da variável da equação é calculado a partir das outras variáveis no instante de tempo imediatamente anterior, caracterizando a formulação explícita. Para qualquer outro valor, a formulação é dita implícita.

Neste trabalho utilizou-se a formulação explícita para a solução das equações discretizadas, ou seja,  $\theta = 0$ .

A função de interpolação utilizada na corrente fluida será o esquema UDS, para avaliar as propriedades e seus gradientes nas interfaces dos volumes de controle. O valor da variável genérica  $\phi$  nas faces do volume de controle é aproximado na face  $e$  pela Equação (3.41), e na face  $w$ , pela Equação (3.42).

$$\phi|_e = \phi|_P \quad (3.41)$$

$$\phi|_w = \phi|_W \quad (3.42)$$

No contexto apenas do fenômeno de difusão, as funções de interpolação usadas nos termos difusivos são lineares (diferenças centrais) e não trazem problemas de estabilidade

para o método numérico. Já o uso de diferenças centrais na aproximação dos termos convectivos cria, quase sempre coeficientes negativos, que associados à natureza do método iterativo usado para a solução do sistema linear, pode impedir totalmente a obtenção da solução. Uma maneira de evitar o coeficiente negativo é usar uma aproximação de um lado só, também conhecida por *upwind* (UDS). O esquema *upwind* tem sua relação direta com o termo parabólico, isto é, o valor da função na interface é igual ao valor da função no volume a montante. O volume a montante muda logicamente, de acordo com o sentido da velocidade.

Portanto, substituindo-se as Equações (3.41) e (3.42) na Equação (3.40), e assumindo a formulação explícita, obtém-se a equação discretizada do Método de Volumes Finitos, utilizando-se o esquema UDS:

$$\left(1 + \frac{3k_f \Delta t}{r_p} \left(\frac{1 - \varepsilon_L}{\varepsilon_L}\right)\right) C_i|_P^{n+1} = \left(1 - \frac{v_s \Delta t}{\varepsilon_L \Delta z}\right) C_i|_P^n + \left(\frac{v_s \Delta t}{\varepsilon_L \Delta z}\right) C_i|_W^n + \frac{3\Delta t k_f}{r_p} \left(\frac{1 - \varepsilon_L}{\varepsilon_L}\right) C_{ie}|_P^n \quad (3.43)$$

A Equação (3.43) pode ser reescrita na forma

$$A_p C_i|_P^{n+1} = A_p^* C_i|_P^n + A_w C_i|_W^n + S_p^\phi \quad (3.44)$$

Os coeficientes da Equação (3.44) para o volume central da coluna são os seguintes:

$$A_p = \left[1 + \frac{3k_f \Delta t}{r_p} \left(\frac{1 - \varepsilon_L}{\varepsilon_L}\right)\right] \quad (3.45)$$

$$A_p^* = \left[1 - \frac{v_s \Delta t}{\varepsilon_L \Delta z}\right] \quad (3.46)$$

$$A_w = \left[\frac{v_s \Delta t}{\varepsilon_L \Delta z}\right] \quad (3.47)$$

$$S_p^\phi = \frac{3k_f \Delta t}{r_p} \left(\frac{1 - \varepsilon_L}{\varepsilon_L}\right) C_{ie}|_P^n \quad (3.48)$$

### 3.2.2.1.2 Condição de Contorno da Fase Fluida

O procedimento mais adequado, devido ao seu embasamento físico e à possibilidade de generalização para sistemas coordenados mais complexos, é realizar a integração das equações de conservação também para os volumes de fronteira, da mesma forma realizada para os volumes internos, respeitando a condição de contorno existente. Assim, não existe aumento no número de equações e as condições de contorno ficam embutidas nas equações para os volumes de fronteira (MALISKA, 1995).

Entrada na coluna:

Partindo da Equação (3.40) e fazendo  $C_i|_w^{n+\theta} = C_{in}$  e  $C_i|_e^{n+\theta} = C_i|_P^n$  obtém-se:

$$\left(1 + \frac{3k_f \Delta t}{r_p} \left(\frac{1 - \varepsilon_L}{\varepsilon_L}\right)\right) C_i|_P^{n+1} = \left(1 - \frac{v_s}{\varepsilon_L} \frac{\Delta t}{\Delta z}\right) C_i|_P^n + \left(\frac{v_s}{\varepsilon_L} \frac{\Delta t}{\Delta z}\right) C_{in} + \frac{3\Delta t k_f}{r_p} \left(\frac{1 - \varepsilon_L}{\varepsilon_L}\right) C_{ie}|_P^n \quad (3.49)$$

A Equação (3.49) pode ser reescrita na forma

$$A_p C_i|_P^{n+1} = A_p^* C_i|_P^n + S_p^\phi \quad (3.50)$$

onde,

$$A_p = \left[1 + \frac{3k_f \Delta t}{r_p} \left(\frac{1 - \varepsilon_L}{\varepsilon_L}\right)\right] \quad (3.51)$$

$$A_p^* = \left[1 - \frac{v_s}{\varepsilon_L} \frac{\Delta t}{\Delta z}\right] \quad (3.52)$$

$$S_p^\phi = \left[\left(\frac{v_s}{\varepsilon_L} \frac{\Delta t}{\Delta z}\right) C_{in} + \frac{3\Delta t k_f}{r_p} \left(\frac{1 - \varepsilon_L}{\varepsilon_L}\right) C_{ie}|_P^n\right] \quad (3.53)$$

### 3.2.2.2 Discretização da Equação para a Fase Sólida

O tratamento numérico proposto para o modelo do grão é o mesmo utilizado no modelo da coluna. A Equação (3.27), sujeita às condições inicial e de contorno (Equações (3.28), (3.29) e (3.30)), foi resolvida numericamente através do Método dos Volumes Finitos (MALISKA, 1995). Foi adotada a formulação explícita na integração de todos os volumes de controle utilizado (W, P e E). Foi empregado o esquema de interpolação CDS, para avaliar as propriedades nas interfaces dos volumes de controle. Foram adotadas algumas hipóteses simplificadoras na integração da Equação (3.27):

- Coeficiente de difusão na superfície varia exponencialmente com a cobertura da superfície dentro do volume de controle, sendo atualizado da iteração anterior;
- A propriedade se conserva dentro do volume de controle.

Na Figura 3.4 são mostrados de forma didática os volumes de controle.

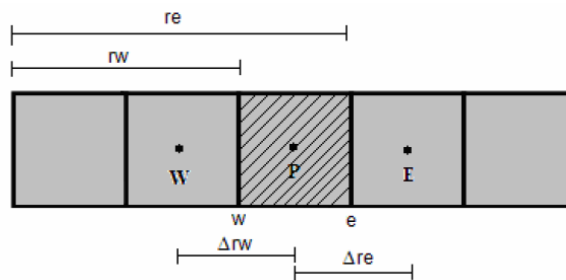


Figura 3.4 - Volume de controle para a integração da equação para a fase sólida.

A Equação (3.27) será integrada no espaço e no tempo conforme e mostrado a seguir:

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \left( \frac{\partial q_i}{\partial t} \right) 4\pi.r^2 dr dt = \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \left( \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 D_s \frac{\partial q}{\partial r} \right) \right) 4\pi.r^2 dr dt \quad (3.54)$$

Em seguida obteve-se a equação evolutiva para o volume central no grão

$$\left( \frac{r_e^3}{3} - \frac{r_w^3}{3} \right) q_i|_P^{n+1} = \left( \frac{r_e^3}{3} - \frac{r_w^3}{3} \right) q_i|_P^n + \frac{\Delta t r_e^2 D_s|_e}{\Delta r} q_i|_E^n - \frac{\Delta t r_e^2 D_s|_e}{\Delta r} q_i|_P^n - \frac{\Delta t r_w^2 D_s|_w}{\Delta r} q_i|_P^n + \frac{\Delta t r_w^2 D_s|_w}{\Delta r} q_i|_W^n \quad (3.55)$$

onde  $D_s$  nas faces  $e$  e  $w$  é dado por:

$$D_s|_e = Do \exp \frac{q_i|_e^n}{q_{sat}} \quad (3.56)$$

$$D_s|_w = Do \exp \frac{q_i|_w^n}{q_{sat}} \quad (3.57)$$

A variável  $Do$  é a difusividade na superfície do carvão ativado. Essa equação necessita da aplicação das seguintes funções de interpolações:

$$q_i|_e^n = \frac{q_i|_E + q_i|_P}{2} \quad (3.58)$$

$$q_i|_w^n = \frac{q_i|_P + q_i|_W}{2} \quad (3.59)$$

onde  $q_i|_e^n$  e  $q_i|_w^n$  são pegos da iteração anterior.

Desta forma, a Equação (3.55) pode ser reescrita como:

$$A_p q_i|_P^{n+1} = A_p^* q_i|_P^n + A_e q_i|_E^n + A_w q_i|_W^n \quad (3.60)$$

Os coeficientes da Equação (3.60) para o volume central do grão são os seguintes:

$$A_p = \left( \frac{r_e^3 - r_w^3}{3\Delta t} \right) \quad (3.61)$$

$$A_p^* = \left( \frac{r_e^3 - r_w^3}{3\Delta t} \right) - \frac{r_e^2 D_s|_e}{\Delta r} - \frac{r_w^2 D_s|_w}{\Delta r} \quad (3.62)$$

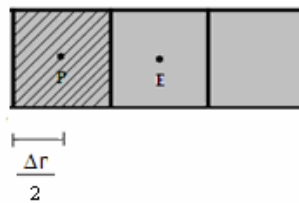
$$A_e = \frac{r_e^2 D_s|_e}{\Delta r} \quad (3.63)$$



$$A_w = \frac{r_w^2 D_s |_w}{\Delta r} \quad (3.64)$$

### 3.2.2.2.1 Condição de Contorno da Fase Sólida

A Figura 3.5 ilustra o volume de controle para a integração da equação para a fase sólida no volume adjacente ao centro do grão.



**Figura 3.5** - Volume de controle adjacente ao centro para a integração da equação de conservação para a fase sólida.

Para o volume adjacente ao centro da esfera, tem-se:

$$A_p q_i |_P^{n+1} = A_p^* q_i |_P^n + A_e q_i |_E^n \quad (3.65)$$

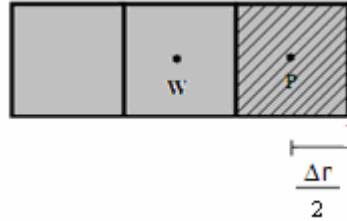
onde,

$$A_p = \left( \frac{r_e^3 - r_w^3}{3\Delta t} \right) \quad (3.66)$$

$$A_p^* = \left( \frac{r_e^3 - r_w^3}{3\Delta t} \right) - \frac{r_e^2 D_s |_e}{\Delta r} \quad (3.67)$$

$$A_e = \frac{r_e^2 D_s |_e}{\Delta r} \quad (3.68)$$

A Figura 3.6 ilustra o volume de controle para a integração da equação da conservação para a fase sólida no volume adjacente à superfície da esfera.



**Figura 3.6** - Volume de controle adjacente à superfície para a integração da equação de conservação para a fase sólida.

Para o volume adjacente a superfície da esfera tem-se:

$$q_i|_p^{n+1} = A_p^* q_i|_p^n + A_w q_i|_w^n + S_p^\phi \quad (3.69)$$

onde,

$$A_p = \left( \frac{r_e^3 - r_w^3}{3\Delta t} \right) \quad (3.70)$$

$$A_p^* = \left( \frac{r_e^3 - r_w^3}{3\Delta t} \right) - \frac{r_w^2 D_s|_w}{\Delta r} \quad (3.71)$$

$$A_w = \frac{r_w^2 D_s|_w}{\Delta r} \quad (3.72)$$

$$S_p^\phi = \frac{r_e^2 k_f}{\rho_s} (C|_p^n - C_{ie}|_p^n) \quad (3.73)$$

### 3.3 ALGORITMO PARA A SOLUÇÃO NUMÉRICA DO MODELO DA COLUNA

As equações aproximadas foram resolvidas com o uso de um algoritmo computacional desenvolvido no SOFTWARE FORTRAN 5.0, e os gráficos construídos com o auxílio do Software MATLAB R12, seguindo o fluxograma ilustrado na Figura 3.7.

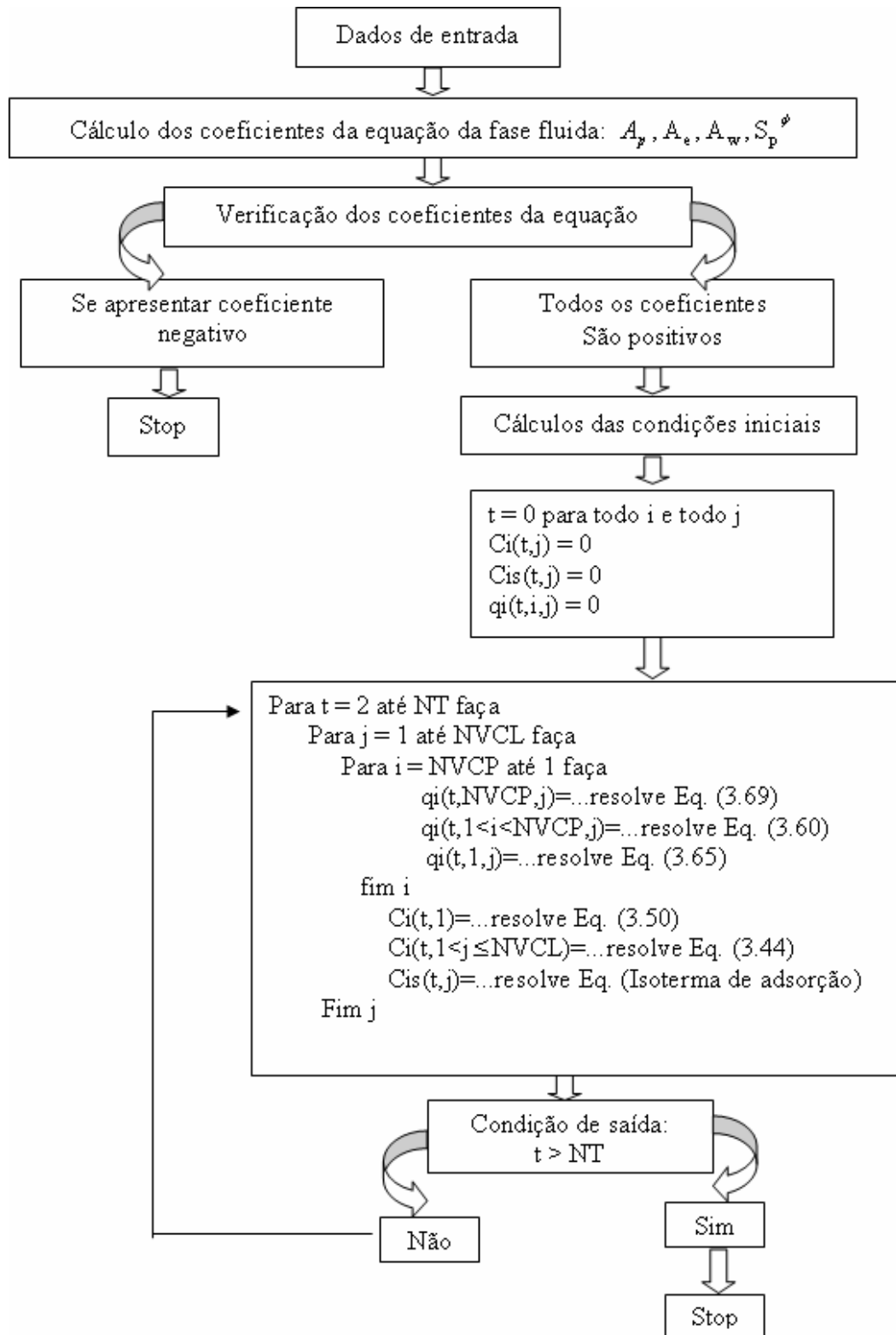
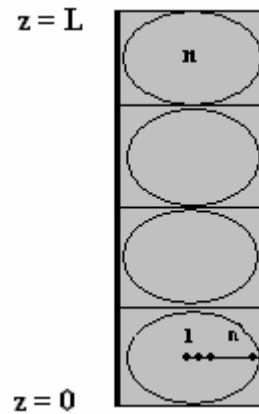


Figura 3. 7 - Fluxograma do algoritmo implementado.

O procedimento de solução do problema físico consiste em resolver primeiro todas as posições no interior da partícula e avançar uma posição na coluna, até que o problema

convirja para a solução desejada. A Figura 3.8 ilustra um esquema do leito compacto, considerando um grão adsorvente em cada volume de controle para o melhor entendimento do problema.



**Figura 3. 8** - Esquema do leito compacto considerando um grão adsorvente em cada volume de controle.

Para resolver o conjunto formado pelas equações mostradas no fluxograma ilustrado na Figura 3.7, foi utilizado um método de solução explícito, onde as equações são resolvidas uma de cada vez, segundo um método iterativo. O ciclo iterativo permanece até que um determinado critério de convergência seja satisfeito.

O critério de convergência empregado para interromper o processo iterativo foi o número máximo de iterações informado ao programa.

## **CAPÍTULO IV**

### **MATERIAIS E MÉTODOS**

Neste capítulo serão descritos os equipamentos e materiais utilizados, bem como as principais metodologias empregadas no desenvolvimento dos experimentos laboratoriais realizados.

Os procedimentos adotados para a remoção de compostos orgânicos, os BTX, do efluente sintético envolvem as etapas de caracterização dos adsorventes, determinação dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio em reatores batelada para aplicação na simulação das curvas de ruptura em coluna de leito fixo.

Os ensaios experimentais foram realizados no Laboratório de Transferência de Massa – LABMASSA – do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

#### **4.1 MATERIAL**

##### **4.1.1 Adsorbato**

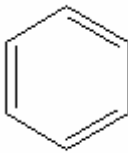
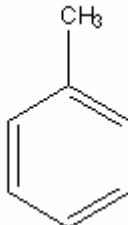
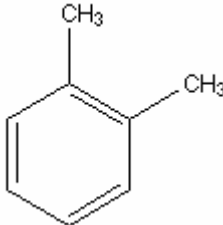
Benzeno, Tolueno e o-Xileno foram selecionados como os compostos orgânicos para o estudo, pois são os contaminantes mais representativos no efluente da indústria petroquímica.

Os adsorbatos utilizados são hidrocarbonetos aromáticos, de elevada massa molecular, que possuem uma cadeia de baixa densidade. São solúveis em água e apresentam um potencial de contaminação maior pelo fato de serem os compostos mais hidrossolúveis do petróleo.

Foram utilizados os seguintes adsorbatos: Benzeno (marca Fluka) para HPLC, Tolueno (marca VETEC) UV/HPLC – Espectroscópico e o-Xileno (marca Aldrich) para HPLC 98%.

A Tabela 4.1 apresenta a estrutura e massa molecular dos compostos benzeno, tolueno e o-xileno, os compostos BTX.

**Tabela 4. 1** – Estrutura e massa molecular dos compostos benzeno, tolueno e o-xileno, os compostos BTX.

Adsorbato	Estrutura Molecular	Massa Molecular (g/gmol)
Benzeno		78,1
Tolueno		92,1
o-Xileno		106,2

#### 4.1.2. Adsorvente

O carvão ativado, utilizado como adsorvente, foi obtido da indústria Carbomafra, devido ao mesmo ser usado em tratamentos finais de efluentes visando à remoção de contaminantes no processo. A especificação do adsorvente utilizado é o carvão granulado “Carbono 119”, de origem vegetal, produzido a partir de casca de coco, obtido pelo processo físico de ativação número 119.

Esse carvão ativado é dotado de elevada dureza e densidade, facilitando os processos que necessitam de regenerações sucessivas. Este carvão foi desenvolvido para ser utilizado em leitos fixos e móveis, no tratamento e purificação de diversos fluidos (CARBOMAFRA, 2006).

Na etapa de ativação, são injetados no material os agentes ativantes, normalmente ar, vapor ou gás carbônico, à temperatura de 800 a 1000°C. Nesta fase ocorrem reações e uma mistura de gases, composta principalmente de monóxido de carbono e hidrogênio, é liberada. Os gases são produzidos como consequência da reação do agente ativante com o material carbonáceo, sendo que o consumo de carbono resultante produz a estrutura porosa.

Após a ativação, o Carvão Ativado é submetido a etapas subsequentes, como resfriamento, peneiramento, lavagem, secagem, moagem, polimento, separação granulométrica até a embalagem.

#### **4.1.3. Solventes**

Os solventes utilizados foram a água destilada, obtida nos laboratórios LTE, PROFI e ENGBIO do EQA/UFSC, com o objetivo de preparar as soluções dos compostos BTX. Para o uso no HPLC (High-Performance Liquid Chromatography), foram utilizados: Água MilliQ, obtida no laboratório LIMA na Engenharia Sanitária e Ambiental da UFSC, e Metanol para HPLC, série Gold da Carlo Erba.

Para o preparo das soluções foram utilizados os componentes puros misturados com água destilada. Foram utilizados Benzeno (marca Fluka) para HPLC, Tolueno (marca VETEC) UV/HPLC – Espectroscópico e o-Xileno (marca Aldrich) para HPLC 98%.

## **4.2 MÉTODOS ANALÍTICOS**

### **4.2.1 Caracterização do Adsorvente**

A caracterização do adsorvente foi realizada a partir dos seguintes ensaios: tamanho de partícula, dureza (realizada pela Indústria Carbomafra), testes de umidade, material volátil, cinzas e carbono fixo. Também foram realizados experimentos para determinação dos grupos funcionais de superfície do carvão ativado.

Os testes BET e BJH foram feitos com o objetivo de conhecer a área superficial do material estudado, volume de poros, distribuição do tamanho de poros e irregularidade da partícula.

A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada com o objetivo de se obter as micrografias da estrutura física e alguns elementos químicos contidos na amostra.

- Tamanho da Partícula

A determinação do tamanho da partícula é feita pela análise granulométrica, colocando-se 100 ou 200 gramas de carvão ativado em peneiras com abertura padrão MESH TYLER, as quais são mecanicamente agitadas por no mínimo 15 minutos. O agitador de peneiras utilizado é da marca Minor Endecotts. Então o carvão ativado de cada peneira é separado e armazenado. Na Tabela 4.2 é apresentado o tamanho nominal das peneiras utilizadas.

**Tabela 4. 2** - Aberturas das peneiras do tipo MESH TYLER utilizadas na separação granulométrica do carvão ativado.

Tamanho nominal da Peneira (MESH TYLER)	Tamanho da Abertura (mm)
12	1,40
14	1,18
16	1,00
18	0,92
20	0,85

#### - Dureza

A habilidade do carvão em resistir à abrasão é importante, posto que a abrasão resulta na fragmentação das partículas, alterando o tamanho das mesmas e aumentando a presença de pó no local de trabalho, o que pode tornar o ambiente insalubre e gerar perdas de carvão ativado. No teste de dureza, o carvão ativado foi submetido à ação de várias bolas de aço sob agitação em bandeja por 30 minutos. O equipamento usado neste experimento é o Ro-Tap. Após este processo foi feita a classificação granulométrica novamente sendo a medida da dureza determinada a partir da relação da fração de partículas que modificou de tamanho. Este teste segue a norma ASTM D 3802/79 e foi realizado na Indústria Carbomafra.

#### 4.2.1.1 Caracterização Química do Adsorvente

##### - Teor de Umidade, Material Volátil, Cinzas e Carbono Fixo

Conhecer a quantidade de umidade, material volátil, cinzas e carbono fixo é muito importante para a adsorção de qualquer soluto em carvão ativado. Estes experimentos foram



realizados no LEMA, Laboratório de Energia e Meio Ambiente – no Departamento de Engenharia Química e de Alimentos – EQA – Universidade Federal de Santa Catarina.

A umidade do carvão foi determinada pelo aquecimento de massa conhecida à temperatura de 105°C em estufa Biopar Ltda., Modelo B22ST, até estabilização de peso. Por diferença do peso da amostra inicial pela final, obteve-se a umidade. Após esta etapa, a amostra restante foi levada ao forno mufla a 950°C por cerca de 5 a 7 minutos, resfriada em dessecador e pesada, encontrando desta forma o conteúdo de matéria volátil. Para determinar o conteúdo de cinzas, o material residual da análise anterior foi levado ao forno mufla (Forno Lavoisier, Modelo 400 D), inicialmente à temperatura ambiente e elevada até a temperatura de 800°C, permanecendo até que todo o material fosse queimado. Em seguida o resíduo foi removido do forno, resfriado em dessecador e pesado. Por diferença se obteve o conteúdo de cinzas e carbono fixo. Esse procedimento segue a Norma ABNT MB-15, 1949.

#### - Determinação de Grupos Funcionais de Superfície

Os métodos para determinação dos grupos funcionais, encontrados na superfície do carvão, incluem técnicas titulométricas, espectroscopia de infravermelho, espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS), espectroscopia de dessorção térmica e medidas eletrocinéticas (BOEHM, 2002).

A determinação dos grupos funcionais da superfície seguiu o método titulométrico de Boehm, onde 10 g de amostra de carvão foram colocados em contato com 50 mL de 0,1 N das seguintes soluções: NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub> e HCl. Os frascos foram selados e agitados em Shaker por 24 horas. Após este período, uma alíquota de 10 mL foi filtrada, onde o excesso de base ou ácido foi titulado com HCl (0,1N) ou NaOH (0,1N), respectivamente. O número de grupos ácidos foi determinado, usando a consideração de que NaOH neutraliza grupos carboxilas, lactonas e fenólicos; Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> neutraliza grupos carboxílicos e lactonas; e NaHCO<sub>3</sub> neutraliza somente os grupos carboxílicos. O número de sítios básicos foi calculado considerando-se a quantidade de HCl que reagiu com o carvão. Todas as soluções foram padronizadas antes dos ensaios titulométricos.

#### 4.2.1.2 Caracterização Textural do Adsorvente

##### - Adsorção B.E.T.

Para calcular a área de superficial dos adsorventes microporosos, utiliza-se a isoterma de adsorção B.E.T.. Criado em 1938, por Brunauer, Emmett e Teller, o método é baseado na determinação do volume de nitrogênio adsorvido a diversas pressões na temperatura do nitrogênio líquido, empregando no cálculo uma equação por eles deduzida, que permite, a partir de algumas experiências, determinar o volume de nitrogênio necessário, para formar uma camada monomolecular sobre o material adsorvido. A equação de B.E.T. foi desenvolvida com o objetivo de relacionar valores obtidos a partir das isotermas de adsorção com a área específica de um sólido. Para tal, obtém-se o volume da monocamada, através do volume de gás adsorvido, a uma determinada pressão. A relação linear só é obedecida, para a maioria dos sistemas adsorvente/adsorbato, na faixa de valores de pressão relativa entre 0,05-0,35. O valor máximo dessa faixa determina o ponto onde começa a formação de camadas múltiplas (Coutinho *et al.*, 2001; Suzuki, 1990).

##### - BJH

A determinação da porosidade do carvão ativado requer o uso combinado de várias técnicas. Para os macroporos e a parte maior de tamanho dos mesoporos se recomenda a porosimetria de mercúrio. Essa técnica se baseia na penetração do mercúrio nos poros mediante pressão. Para determinar o volume e a distribuição de mesoporos e microporos, a técnica mais utilizada é a adsorção de gases, normalmente de N<sub>2</sub> a 77K (COUTINHO *et al.*, 2001).

Segundo Claudino (2003), Barret, Joyner e Halenda em (1951) propuseram um método matemático denominado BJH que é utilizado até hoje no cálculo da distribuição de tamanho de poros. O método utiliza a equação de Kelvin e assume o esvaziamento progressivo dos poros cheios de líquido, com o decréscimo da pressão. Pode ser aplicado tanto ao ramo de adsorção, como ao de dessorção, desde que o decréscimo da pressão se inicie do ponto onde os poros sejam considerados totalmente preenchidos, normalmente para P/P<sub>0</sub> igual a 0,95 ou uma pressão igual a 95% da pressão de saturação. Este método fornece a Porosidade do Material, Volume do Poro e Tamanho do Poro Distribuído.

Os testes de B.E.T. e BJH foram realizados na Central de Análises da USP.

### 4.2.1.3 Caracterização Morfológica

#### - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura, MEV (Scanning Electron Microscope, SEM) é um equipamento que permite a obtenção de informações estruturais e químicas de amostras diversas. Um feixe fino de elétrons de alta energia incide na superfície da amostra onde, ocorrendo uma interação, parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem de BSE (ou ERE) – imagem de elétrons retroespalhados – ou nesta interação a amostra emite o elétron produzindo a chama imagem de ES (elétrons secundários). Ocorre também a emissão de raios-X que fornece a composição química elementar de um ponto ou região da superfície, possibilitando a identificação de praticamente qualquer elemento presente.

As imagens microscópicas e a composição elementar das amostras foram obtidas utilizando o Microscópio Eletrônico de Varredura Philips, modelo XL 30 com filamento de tungstênio, equipado de EDAX (Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X) do Laboratório de Caracterização Microestrutural (LCM) da UFSC. As amostras foram recobertas com ouro utilizando o aparelho Sputter Coater SCD 005 da BAL-TEC.

### 4.2.2 Análises Cromatográficas

As análises dos compostos BTX foram realizadas em um cromatógrafo de fase líquida de alta eficiência, mais conhecido por sua sigla em inglês HPLC (High performance liquid chromatography), da marca CG composto de uma bomba modelo CG 480-E, conectado a um detector UV/visível modelo CG 437-B e coluna Nucleosil C18 fase reversa de 250 mm, diâmetro interno de 4,6 mm. Junto ao sistema, está acoplado um microcomputador que monitora a resposta de saída da coluna cromatográfica através de um programa de aquisição de dados. A Figura 4.1 apresenta o cromatógrafo empregado no estudo.



**Figura 4. 1-** Cromatógrafo de fase líquida de alta eficiência – HPLC (LABMASSA, EQA/UFSC).

No HPLC, a fase móvel é uma variável de grande importância. Dentre as suas propriedades, a fase móvel deve possuir alta pureza, compatibilidade com o detector e baixa viscosidade, dentre outras. Os eluentes utilizados nas corridas experimentais foram o metanol para HPLC (marca Carlo Erba) e água MiliQ (cedida pelo Laboratório Integrado ao Meio Ambiente – LIMA – do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFSC). Estocados individualmente em recipientes de vidro com capacidade de 1 litro, os eluentes foram previamente filtrados em membranas de nylon (metanol) e de acetato de celulose (água MiliQ), com diâmetro de 47 mm e poro de 0,45  $\mu\text{m}$ . A fase móvel (eluente) foi preparada diariamente, nas proporções de 80:20 (metanol/água) e então desaerada em ultra-som por aproximadamente 40 minutos, para evitar a formação de bolhas de ar no cabeçote da bomba ou na saída do detector. A vazão da fase móvel foi de 0,8 mL/min.

A injeção das amostras foi realizada através de uma válvula de duas posições (INJECT e LOAD). A amostra coletada em uma seringa de vidro foi previamente filtrada em uma unidade filtrante em poliéster, com carcaça em polipropileno, com diâmetro de 25 mm e poro de 0,20  $\mu\text{m}$ , sendo transferida para um *loop*, em posição “LOAD”. Através da ação manual da válvula para a posição “INJECT”, o *loop* conectava-se à corrente que conduzia a fase móvel à coluna. A quantidade de amostra que o “INJECT” carregava foi de 20  $\mu\text{L}$ .

O detector utilizado identificava as amostras pelo comprimento de onda, podendo ser operado nas regiões ultravioleta e visível. Os compostos BTX foram identificados na região ultravioleta em um comprimento de onda de  $\lambda = 254 \text{ nm}$ .

Um microcomputador, modelo AMD 586, apresentando os terminais específicos para o sistema cromatográfico fazia a aquisição dos dados através do programa DDS 1000 (*Dani Data Station*). O programa é amplamente utilizado para aplicação em cromatografia líquida e gasosa, pois permite processar análises de picos cromatográficos.

Para obtenção das curvas de calibração dos compostos BTX, foram realizadas leituras com variação na concentração de 5 a 150 ppm. Para cada ponto obteve-se a leitura da área correspondente à concentração da amostra. Com os valores obtidos, elaboraram-se os gráficos da área *versus* a concentração dos compostos, obtendo-se a curva de calibração. De posse da curva de calibração, a concentração do composto de cada alíquota pode ser facilmente determinada. As curvas de calibração estão apresentadas no Apêndice A.

### **4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

#### **4.3.1 Tratamento do Adsorvente**

Antes dos ensaios laboratoriais, as amostras passaram por tratamento prévio que consistiu no ajuste da granulometria do carvão ativado, lavagem por um período de 10 dias e secagem do mesmo.

O carvão ativado granulado, fornecido pela empresa Carbomafra, em amostra de 12 a 25 MESH, foi classificado na faixa granulométrica entre 18 a 20 MESH, que foi a faixa escolhida para o trabalho. O ajuste granulométrico foi realizado através de peneiramento em peneiras da marca BRONZINOX, e foi utilizado também um agitador de peneiras da marca MINOR ENDECOTTS.

#### **4.3.2 Cinética de Adsorção em Batelada**

Com o objetivo de eliminar a umidade, o carvão utilizado como adsorvente foi inicialmente seco em estufa da marca MARCONI a 110°C no mínimo 3 horas. Em seguida foi pesado, em uma balança analítica da marca SHIMADZU modelo AW 220, cerca de 1 g de adsorvente com precisão de 0,1 mg.

As curvas cinéticas foram obtidas durante 13 horas de contato sólido-solução para a maior concentração. Em intervalos regulares de tempo eram retiradas alíquotas de 0,5 mL. As curvas cinéticas monocomponentes foram determinadas em concentrações iniciais numa faixa de 15 a 150 mg/L, para os componentes puros.

Para o estudo multicomponente, a metodologia foi baseada no trabalho de Dou *et al.* (2008), em estudo da biodegradação dos compostos BTEX.

Nesse trabalho, uma série de experimentos, com todas as possíveis combinações binárias dos compostos BTX, foram realizados. A Tabela 4.3 mostra as combinações binárias para cinéticas de adsorção dos compostos BTX em carvão ativado empregadas.

**Tabela 4. 3** - Combinações binárias para cinéticas de adsorção dos compostos BTX em carvão ativado.

Benzeno (mg/L)	Tolueno (mg/L)	Tolueno (mg/L)	o-Xileno (mg/L)	Benzeno (mg/L)	o-Xileno (mg/L)
50 +	0	50 +	0	50 +	0
	30		30		30
	50		50		50
	100		100		100
Tolueno (mg/L)	Benzeno (mg/L)	o-Xileno (mg/L)	Tolueno (mg/L)	o-Xileno (mg/L)	Benzeno (mg/L)
50 +	0	50 +	0	50 +	0
	30		30		30
	50		50		50
	100		100		100

Cada solução de composto isolado foi misturada com as diferentes concentrações iniciais de BTX, contendo o adsorbato de interesse, onde foi preparada e colocada em frasco Erlenmeyer de 250 mL, com volume de solução de 275 mL, fechado com uma tampa de silicone para evitar contaminação da mesma e a volatilização do adsorbato e então colocado sobre uma bandeja agitadora no interior de um banho termostático da marca DIST, sob temperatura de 23°C e agitação de 120 rpm, ambas controladas. O pH inicial de adsorção foi medido num pHmetro da marca QUIMIS e estava em torno de 6,4. Para a combinação tricomponente, foram empregadas as mesmas condições dos experimentos bicomponentes. A Tabela 4.4 mostra a combinação empregada para o estudo tricomponente.

**Tabela 4. 4** - Combinações ternárias para cinéticas de adsorção dos compostos BTX em carvão ativado.

Benzeno (mg/L)	Tolueno (mg/L)	o-Xileno (mg/L)
50	30	30
30	50	30
30	30	50
50	50	50

A Figura 4.2 apresenta o aparato experimental empregado para obtenção das cinéticas mono e multicomponentes dos compostos BTX.



**Figura 4. 2** - Aparato experimental utilizado para realização das cinéticas dos compostos BTX.

As amostras foram tomadas em duplicata, coletadas por uma micropipeta de volume de 0,5 mL, as quais foram armazenadas em um tubo de vidro de 1,5 mL para análise cromatográfica; à amostra se mistura em mesma proporção 1:1 de metanol para então analisar no HPLC.

### 4.3.3 Isoterma de Adsorção

Os estudos de equilíbrio termodinâmico entre o adsorvente e o adsorbato, relativos aos compostos orgânicos estudados, em batelada, foram realizados para cada composto isoladamente, e multicomponente. Os ensaios foram realizados à temperatura de 23°C e 120 rpm, sendo adicionado 0,5 g de adsorvente, pesado com precisão de 0,1 mg, a 7 Erlenmeyers com tampa esmerilhada de 250 mL. A cada Erlenmeyer foi adicionado 275 mL de solução aquosa de cada um dos componentes dos BTX, com a concentração inicial previamente conhecida.

Para que se garantisse que o equilíbrio da solução fosse atingido, foi utilizado um banho termostatizado da marca DIST, durante 24 horas.

Para os ensaios de equilíbrio monocomponente, as soluções foram preparadas com os componentes do BTX puros e água destilada nas seguintes concentrações: 150, 130, 110, 90, 70, 50 e 30 mg/L, para os compostos BTX.

Para os ensaios de equilíbrio bicomponente e tricomponente, as soluções foram preparadas com os componentes e água destilada em proporções iguais de cada adsorbato. Para bicomponente a relação utilizada foi: 150/150, 130/130, 110/110, 90/90, 70/70, 50/50 e 30/30 mg/L. Para tricomponente, a relação utilizada foi: 150/150/150, 130/130/130, 110/110/110, 90/90/90, 70/70/70, 50/50/50 e 30/30/30 mg/L. O pH inicial de adsorção foi de 6,4.

A quantidade de BTX adsorvido no equilíbrio,  $q_e$  (mg/g), em cada Erlenmeyer, foi calculada pela Equação (2.21) apresentada no Capítulo II, através de um balanço de massa, considerando que o contaminante que não se encontra na solução está adsorvido na fase sólida.

Todos os ensaios de equilíbrio foram realizados em triplicata. Foram coletadas amostras por uma micropipeta volume de 0,6 mL, com o auxílio de uma micropipeta de 1 mL as quais foram armazenadas em um tubo de vidro de 1,5 mL para análise cromatográfica; a amostra se mistura em mesma proporção 1:1 de metanol para então analisar no HPLC.

Os métodos utilizados para o ajuste das isotermas foram apresentados no Capítulo II.



## **CAPÍTULO V**

### **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados experimentais e numéricos obtidos do estudo da remoção dos compostos BTX. Serão apresentados os resultados da caracterização do carvão ativado, bem como as cinéticas e estudo de equilíbrio termodinâmico, mono e multicomponentes para a análise de competitividade por sítios ativos de adsorção.

Visando validar a formulação proposta e a metodologia numérica para a predição das curvas de rupturas multicomponentes do processo de adsorção em coluna de leito fixo dos compostos BTX, os resultados numéricos obtidos pelo algoritmo computacional são comparados com os dados experimentais monocomponentes obtidos do trabalho de Chatzoupoulos e Varma (1995).

Com a corroboração do algoritmo numérico, faz-se uma análise de sensibilidade paramétrica utilizando os dados cinéticos e de equilíbrio obtidos neste trabalho, com o objetivo de prever as condições de operação adequadas para melhorar o desempenho do processo de adsorção dos compostos BTX mono e multicomponente em coluna de leito fixo de adsorvente.

#### **5.1 RESULTADOS EXPERIMENTAIS**

O trabalho experimental desenvolvido teve como objetivo a caracterização do adsorvente (análises físicas e químicas, caracterização textural e caracterização morfológica) e a determinação dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio da adsorção dos compostos BTX. Tais parâmetros foram obtidos em reatores em batelada no Laboratório de Transferência de Massa – LABMASSA, EQA/UFSC, com carvão ativado em sistema mono e multicomponente.

## 5.1.1 Caracterização do Adsorvente

### 5.1.1.1 Análises Físicas e Químicas

O carvão ativado utilizado neste estudo foi secado em estufa a 105°C por 3 horas e, posteriormente, foi submetido à análise imediata. Os resultados da caracterização química e física do carvão ativado estão apresentados na Tabela 5.1

**Tabela 5. 1** - Caracterização química e física do carvão ativado vegetal de casca de coco utilizado na adsorção dos compostos BTX.

Parâmetros	
Umidade	0,03 (% B.S.)
Cinzas	1,40 (% B.S.)
Matéria Volátil	3,59 (% B.S.)
Carbono Fixo	94,99 (% B.S.)
Dureza	Min. 90% (fonte Carbomafra)
Massa específica	0,57 g/mL
Tamanho da partícula	0,85 mm

O carvão ativado usado na adsorção dos compostos BTX apresenta baixas umidade e quantidade de cinzas e alta quantidade de carbono fixo, o que o caracteriza como um bom material para um processo adsorptivo.

A Tabela 5.2 apresenta a análise elementar obtida no MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura).

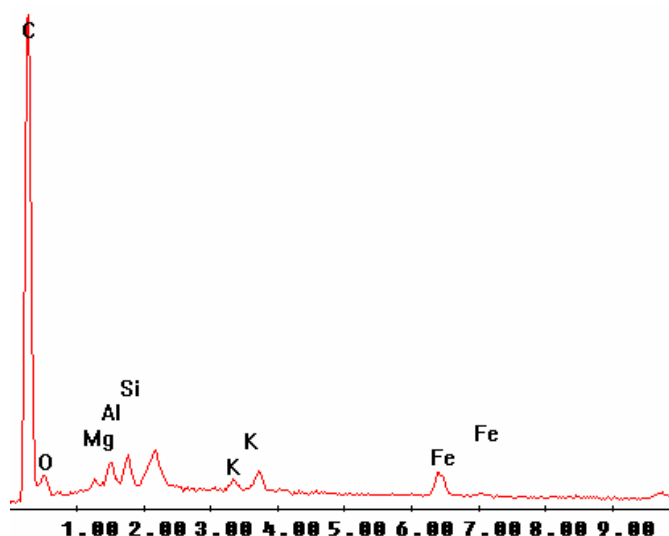
**Tabela 5. 2** - Análise elementar do carvão ativado utilizado na adsorção dos compostos BTX.

Análise Elementar	(% BS)
C	76,64
O	9,15
Mg	0,85
Al	2,16
Si	2,38
K	1,22
Fe	7,59

BS Base seca; C Carbono; O oxigênio; Mg Magnésio; Al Alumínio; Si Silício; K Potássio; Fe ferro.

Através da análise elementar, é confirmado que o elemento carbono é encontrado em maior percentagem, sendo que o segundo elemento em maior quantidade é o oxigênio, em torno de 9% em massa. Pequenas quantidades de Magnésio, Alumínio, Silício, Potássio e Ferro também são encontrados.

A Figura 5.1 fornece os espectros das amostras de carvões ativados obtidos por espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDAX) no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).



**Figura 5. 1-** Espectro da amostra de carvão ativado vegetal de casca de coco.

A determinação dos grupos funcionais de superfície seguiu o método titulométrico de Boehm, conforme apresentado no Capítulo IV.

A Tabela 5.3 apresenta os resultados obtidos da determinação dos grupos superficiais.

**Tabela 5. 3 -** Determinação dos grupos superficiais do carvão ativado através do método de Boehm.

Grupos Funcionais	(mEq/100g)
GBT	$8,19 \times 10^{-4}$
GAT	$2,86593 \times 10^{-4}$
AC	n.d.
L	$4,35 \times 10^{-5}$
F	$2,43 \times 10^{-4}$

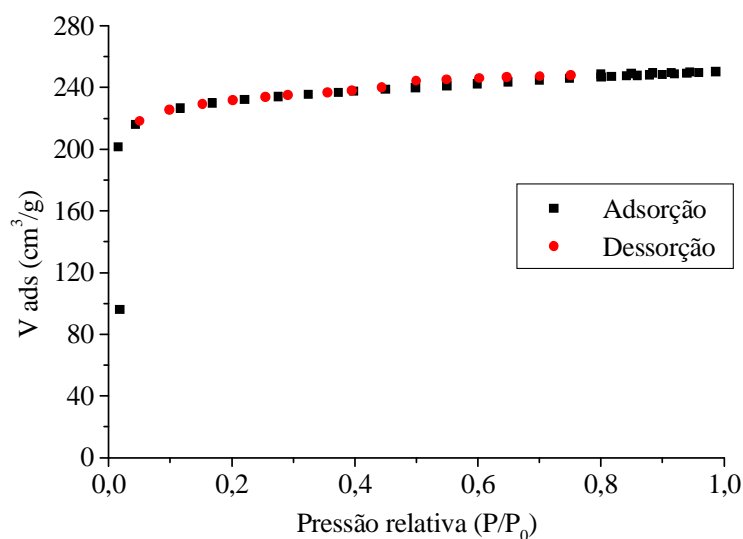
n.d não detectado; GBT grupos funcionais básicos totais; GAT grupos ácidos totais, AC ácidos carboxílicos; L lactonas; e F fenóis.

Com relação aos grupos funcionais, resultados apresentados na Tabela 5.3, o carvão ativado utilizado apresentou maior quantidade de grupos funcionais básicos, o que mostra que o carvão apresenta caráter básico, indicando que a adsorção terá uma maior eficiência em pH ácido.

### 5.1.1.2 Caracterização Textural

A análise da propriedade estrutural do carvão inclui: a determinação da área superficial, extensão da microporosidade e a distribuição do tamanho dos poros.

A Figura 5.2 representa a isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77K da amostra do carvão ativado.

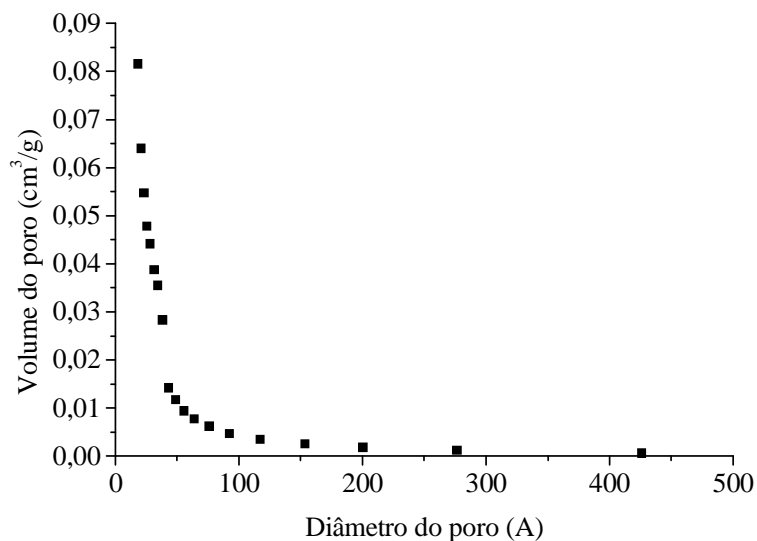


**Figura 5. 2** - Isotherma de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> a 77K para o carvão ativado.

Através da classificação de isotermas propostas por BET, a isoterma que representa a curva encontrada na Figura 5.2 através da adsorção de N<sub>2</sub> é a do tipo I. A forma da isoterma é típica de sólidos com alta microporosidade.

As medidas da pressão relativa e do volume adsorvido do gás N<sub>2</sub> são comumente usadas em vários modelos matemáticos para calcular a cobertura da monocamada de N<sub>2</sub> adsorvido na superfície do adsorvente. O modelo BET foi aplicado aos dados de adsorção de N<sub>2</sub> à pressão relativa de 0,05-0,35, quando a cobertura da monocamada de moléculas de N<sub>2</sub> é assumida para ser completa, obtendo-se deste modo a área superficial do carvão ativado.

A Figura 5.3 mostra a distribuição do tamanho dos poros, segundo o método BJH (Barret, Joyner e Halenda), para o carvão ativado.



**Figura 5.3** - Distribuição do tamanho dos poros do carvão ativado pelo método BJH.

Na Figura 5.3 é mostrada a distribuição do tamanho dos poros do carvão ativado em estudo, onde é possível concluir que esse carvão possui grande quantidade de poros na faixa de 18 a 40 angstroms.

A Tabela 5.4 apresenta as características texturais do adsorvente em estudo.

**Tabela 5.4** - Características texturais do adsorvente em estudo.

Características texturais	
Área Superficial	724 m <sup>2</sup> /g
Volume de Poro	0,39 cm <sup>3</sup> /g
Diâmetro médio dos poros	21,35 Å
Volume do microporo	0,31 cm <sup>3</sup> /g
Área do microporo	614 m <sup>2</sup> /g
Distribuição dos Poros da Partícula	Valor Mínimo: 18 Å; Valor Máximo: 400 Å

Através da Tabela 5.4, é possível verificar que o carvão ativado em estudo apresenta uma grande área superficial e um vasto volume de poros, o que caracteriza o carvão ativado de casca de coco como um ótimo adsorvente para adsorção dos compostos BTX.

### 5.1.1.3 Caracterização Morfológica

As imagens da superfície do carvão ativado foram obtidas através da Microscopia Eletrônica de Varredura, na ampliação de 30, 125, 250, 500 e 1000 vezes e são apresentadas na Figura 5.4.

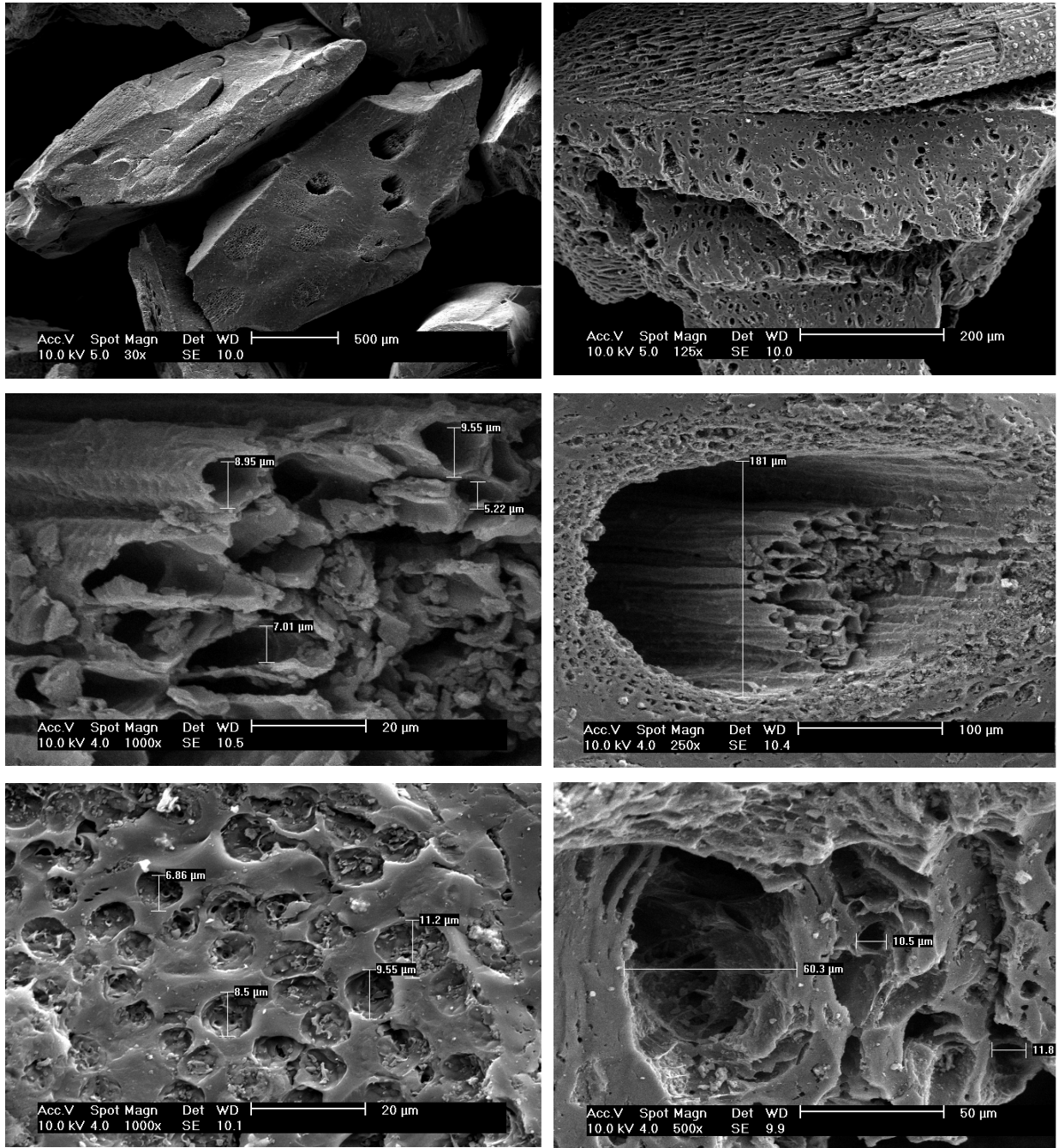


Figura 5. 4 - Micrografias do carvão ativado vegetal de casca de coco.

Ao analisar as imagens obtidas através de MEV, pode-se observar que o carvão apresenta boa característica morfológica, apresentando estruturas lamelares obtidas pelo processo de ativação.

### 5.1.2 Cinética de Adsorção

Os testes cinéticos em batelada são realizados com o objetivo de determinar o tempo necessário para se alcançar o equilíbrio entre o adsorbato e o adsorvente, conhecido como equilíbrio de adsorção.

Os resultados cinéticos serão apresentados em curvas de concentração dos compostos BTX na fase líquida em função do tempo. Para o estudo cinético de adsorção dos compostos BTX, monocomponentes, o tempo de duração para a maior concentração utilizada foi de 13 horas. Os ensaios foram realizados com concentrações iniciais de 15 a 150 mg/L, à temperatura de 23°C e 120 rpm de agitação.

Para bi e tricomponente, seguiu-se a metodologia de Dou *et al.* (2008), apresentada no Capítulo IV.

#### 5.1.2.1 Cinética de Adsorção para Sistema Monocomponente

As Figuras 5.5, 5.6 e 5.7 apresentam as cinéticas de adsorção para sistema monocomponente, realizadas com os compostos orgânicos benzeno, tolueno e o-xileno, os compostos BTX. Para cada composto, variou-se a concentração de 15 a 150 mg/L; a temperatura foi mantida constante em 23°C e o pH inicial de adsorção foi de 6,4. Devido ao o-xileno ser considerado praticamente insolúvel, ou seja, com uma solubilidade em água de aproximadamente 175 mg/L, optou-se por trabalhar nas cinéticas, com todos os compostos, perto do limite máximo de solubilidade do o-xileno, 150 mg/L.

Comparando os compostos a 15 mg/L, percebe-se uma maior eficiência do adsorvente para a remoção do o-xileno. A concentração do contaminante remanescente no equilíbrio para o benzeno a esta concentração foi de 4,03 mg/L, para o tolueno foi de 2,76 mg/L e para o o-xileno foi de 0,7 mg/L.

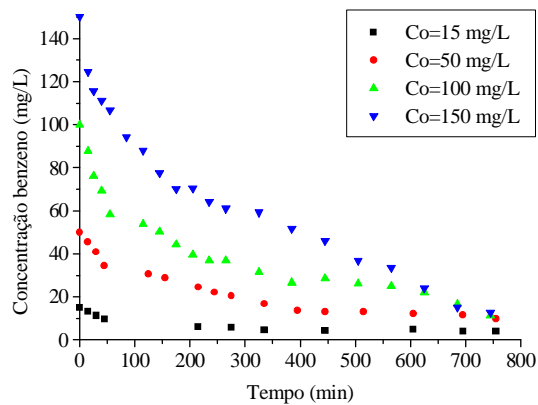


Figura 5. 5 - Efeito das diferentes concentrações na cinética do benzeno ( $d_p = 0,85$  mm,  $M = 1$  g e  $T = 23^\circ$  C).

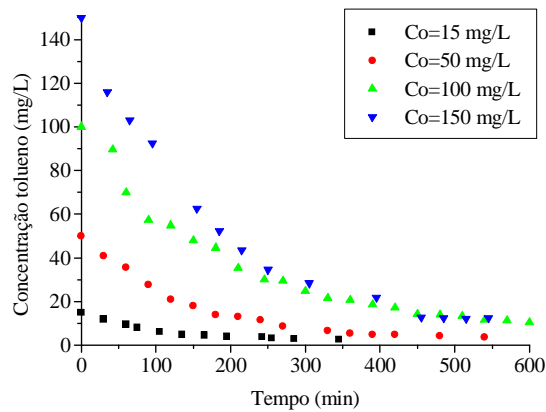


Figura 5. 6 - Efeito das diferentes concentrações na cinética do tolueno ( $d_p = 0,85$  mm,  $M = 1$  g e  $T = 23^\circ$  C).

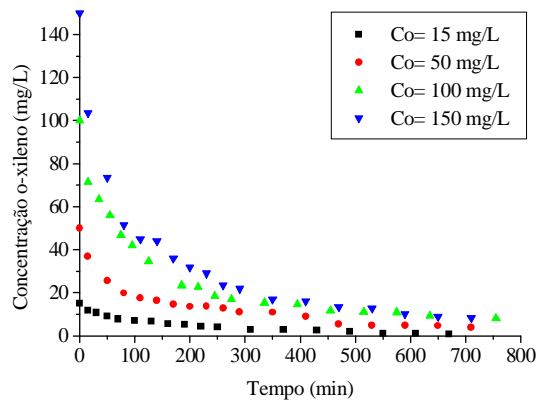


Figura 5. 7 - Efeito das diferentes concentrações na cinética do o-xileno ( $d_p = 0,85$  mm,  $M = 1$  g e  $T = 23^\circ$  C).



Segundo Daifullah e Girgis (2003), a adsorção dos BTEX acontece na seguinte ordem: xileno > etilbenzeno > tolueno > benzeno. A adsorção favorável desta ordem dos compostos é corretamente explicada com a diminuição da solubilidade e aumento da massa molecular.

A etapa de rápido decaimento das cinéticas é governada pela difusão na camada limite e o restante da curva onde a velocidade é menor tem-se forte influência da difusão interna. A concentração inicial do soluto é importante uma vez que dada massa de adsorvente pode adsorver somente uma quantidade limitada do contaminante. Portanto, quanto maior a concentração inicial da solução, menor será o volume que uma dada massa de adsorvente pode purificar. É visível nas Figuras 5.5, 5.6 e 5.7 que dois processos de difusão têm um papel importante durante o processo de adsorção. O primeiro mecanismo de difusão é rápido, pois se tem a difusão na camada limite, seguido pela difusão dos solutos dentro dos poros e capilares da estrutura do carvão. Este comportamento foi observado em vários processos de adsorção de diversos compostos orgânicos sobre carvão ou outros adsorventes porosos (AL-DURI e McKAY, 1992).

Beck e Schultz (1970), citado por Al-Duri e McKay (1992), relacionaram a difusão interna com a razão entre o diâmetro molecular do adsorbato e o diâmetro do poro do adsorvente. Assim, a distribuição do tamanho de poros influenciará na difusividade efetiva, considerando-se a possibilidade do contaminante se difundir nos macros ou microporos. Al-Duri e McKay (1992) propuseram que a difusividade intrapartícula e a porosidade do adsorvente são interdependentes e observaram um decaimento exponencial da difusividade efetiva à medida que aumenta a concentração inicial do contaminante.

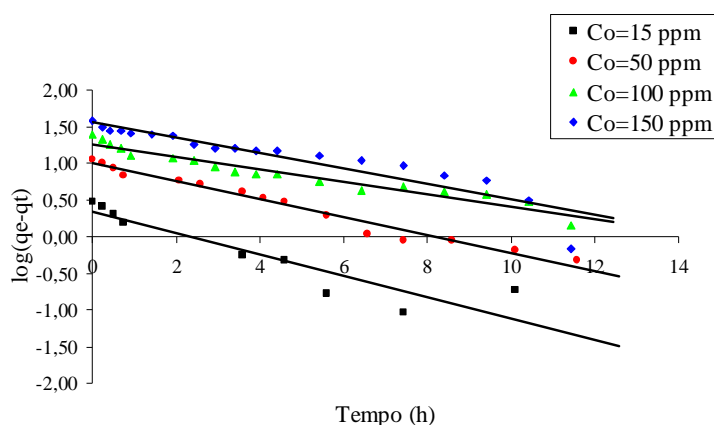
O coeficiente de difusão efetivo depende da porosidade da partícula, do diâmetro do poro, da tortuosidade e da natureza das espécies que se difundem. A difusão de moléculas adsorvidas ao longo das paredes dos poros, chamada difusão superficial, também pode contribuir com o fluxo difusivo. A difusão superficial é particularmente importante na adsorção de gases e vapores sobre sólidos. Para a adsorção de solutos em solução aquosa, a migração superficial é menos importante, e a resistência à difusão interna geralmente domina o processo de transferência de massa (McCABE *et al.*, 1993).

O tempo de equilíbrio para estes ensaios cinéticos não ultrapassou 700 minutos ( $\cong$  12 horas) para o benzeno, 500 minutos ( $\cong$  8,5 horas) para o tolueno e 750 minutos ( $\cong$  13 horas) para o o-xileno, para a maior concentração estudada.

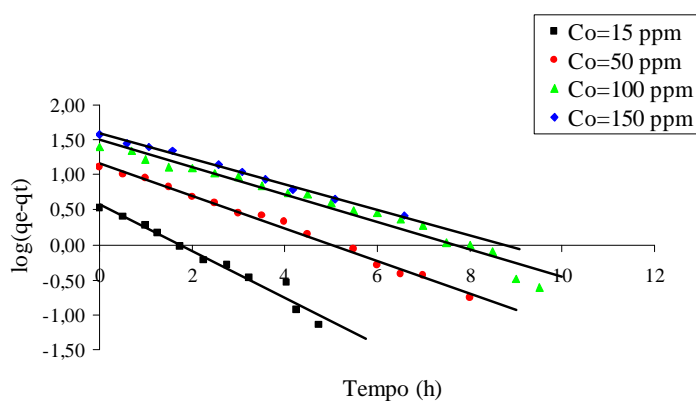
### 5.1.2.2 Estudo cinético

#### 5.1.2.2.1 Cinética de Pseudo-Primeira Ordem

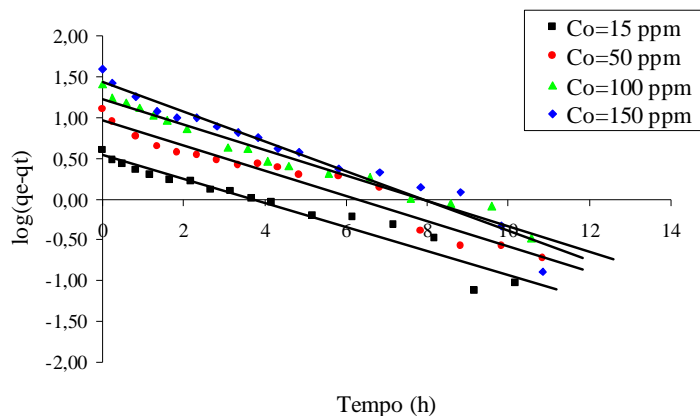
As Figuras 5.8, 5.9 e 5.10 apresentam os ajustes das cinéticas de adsorção de Pseudo-Primeira ordem, obtidas para os compostos benzeno, tolueno e o-xileno, em pH inicial de 6,4 e temperatura de 23°C e nas concentrações de 15, 50, 100 e 150 ppm.



**Figura 5.8** - Ajuste das cinéticas de adsorção de Pseudo-Primeira ordem obtidas para o benzeno em pH inicial 6,4 na temperatura de 23°C e nas concentrações de 15, 50, 100 e 150 mg/L.



**Figura 5.9** - Ajuste das cinéticas de adsorção de Pseudo-Primeira ordem obtidas para o tolueno em pH inicial 6,4 na temperatura de 23°C e nas concentrações de 15, 50, 100 e 150 mg/L.



**Figura 5. 10** - Ajuste das cinéticas de adsorção de Pseudo-Primeira ordem obtidas para o o-xileno em pH inicial 6,4 na temperatura de 23°C e nas concentrações de 15, 50, 100 e 150 mg/L.

Como se pode observar nas Figuras 5.8, 5.9 e 5.10, as cinéticas de Pseudo-Primeira ordem não possuem o comportamento linear esperado, resultando em baixos coeficientes de correlação linear para os compostos BTX, como apresentado nas Tabelas 5.5, 5.6 e 5.7. São apresentados também os resultados das constantes do modelo de cinética de Pseudo-Primeira ordem para os ensaios realizados com os compostos BTX em diferentes concentrações dos contaminantes, bem como a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio por grama de adsorvente obtido experimentalmente.

**Tabela 5. 5** - Constantes das cinéticas de adsorção de Pseudo-Primeira Ordem obtidas para o benzeno em pH inicial 6,4 na temperatura de 23°C em diferentes concentrações dos contaminantes.

	$q_e$ experimental (mg/g)	$k_1$ (g/mg.h)	$q_1$ (mg/g)	$R^2$
C (mg/L)				
15	4,027	0,3339	2,1414	0,8487
50	11,0659	0,2814	9,8855	0,9755
100	24,3598	0,1962	17,9763	0,9428
150	37,7914	0,1927	32,2255	0,9641

**Tabela 5. 6** - Constantes das cinéticas de adsorção de Pseudo-Primeira Ordem obtidas para o tolueno em pH inicial 6,4 na temperatura de 23°C em diferentes concentrações dos contaminantes.

	$q_e$ experimental (mg/g)	$k_1$ (g/mg.h)	$q_1$ (mg/g)	$R^2$
C (mg/L)				
15	3,3646	0,7644	3,7711	0,9684
50	12,7443	0,5359	14,6251	0,9919
100	24,6417	0,4475	31,4267	0,9642
150	37,8410	0,4194	38,7525	0,9952

**Tabela 5. 7** - Constantes das cinéticas de adsorção de Pseudo-Primeira Ordem obtidas para o o-xileno em pH inicial 6,4 na temperatura de 23°C em diferentes concentrações dos contaminantes.

	$q_e$ experimental (mg/g)	$k_1$ (g/mg.h)	$q_1$ (mg/g)	$R^2$
C (mg/L)				
15	3,93217	0,3362	3,4261	0,9447
50	12,67203	0,3576	9,3821	0,9723
100	25,31818	0,3604	17,0059	0,9724
150	38,97715	0,4209	27,7077	0,9557

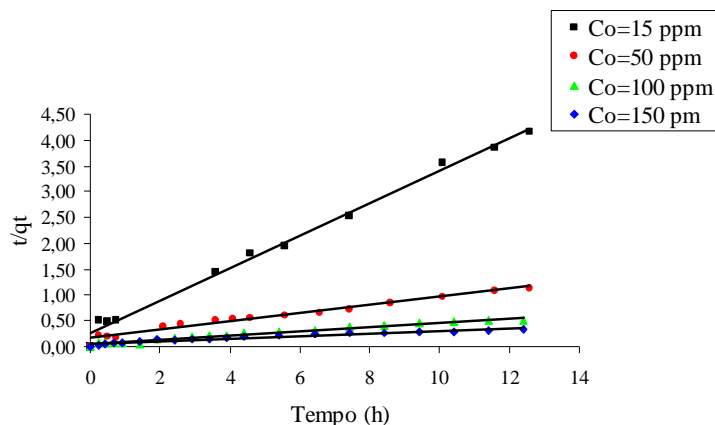
Os resultados de  $q_1$  (mg/g) apresentados nas Tabela 5.5, 5.6 e 5.7 não são representativos da cinética de Pseudo-Primeira ordem, pois estes se afastaram dos dados obtidos de  $q_e$  (mg/g) experimental para todos os casos estudados. Portanto, os resultados sugerem que o sistema adsorativo em estudo não obedece a uma cinética de reação de Pseudo-Primeira ordem. Este modelo não é adequado para descrever o fenômeno de adsorção dos compostos BTX em estudo sob diferentes concentrações.

Visando melhor caracterizar o adsorvente quanto ao processo cinético, realizou-se posteriormente o estudo do modelo cinético de Pseudo-Segunda ordem.

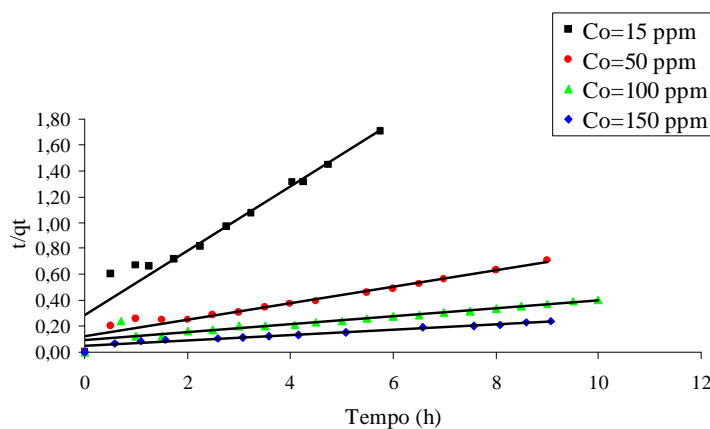
#### 5.1.2.2.2 Cinética de Pseudo-Segunda Ordem

As Figuras 5.11, 5.12 e 5.13 apresentam os ajustes das cinéticas de adsorção de Pseudo-Segunda ordem obtidas para os compostos BTX em pH inicial de 6,4 e temperatura de 23°C.

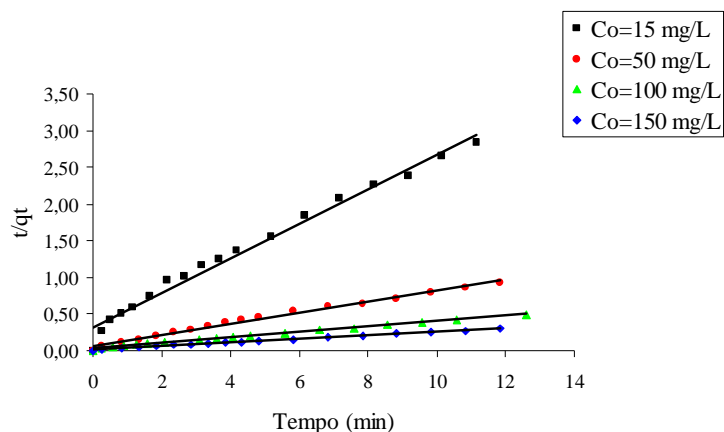
É possível observar que, para todos os compostos, a cinética de Pseudo-Segunda ordem apresentou bons coeficientes de correlação linear para as quatro concentrações estudadas.



**Figura 5. 11** - Ajuste das cinéticas de adsorção de Pseudo-Segunda ordem obtidas para o benzeno em pH inicial 6,4 na temperatura de 23°C.



**Figura 5. 12** - Ajuste das cinéticas de adsorção de Pseudo-Segunda ordem obtidas para o tolueno em pH inicial 6,4 na temperatura de 23°C.



**Figura 5. 13** - Ajuste das cinéticas de adsorção de Pseudo-Segunda ordem obtidas para o o-xileno em pH inicial 6,4 na temperatura de 23°C.

As Tabelas 5.8, 5.9 e 5.10 apresentam as constantes das cinéticas de adsorção de Pseudo-Primeira ordem e Pseudo-Segunda ordem obtidas para os compostos BTX, em pH inicial de 6,4, temperatura de 23°C e diferentes concentrações de BTX, bem como a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio por grama de adsorvente obtido experimentalmente.

O modelo cinético de Pseudo 2ª ordem é um modelo empírico, não apresentando um significado físico, mas é muito citado na literatura por diversos autores, e se aplicou muito bem aos dados cinéticos obtidos para os compostos BTX em diferentes concentrações. Isto pode ser confirmado pelos valores dos coeficientes de correlação linear apresentados nas Tabelas 5.8, 5.9 e 5.10 os quais variaram entre 0,9641 e 0,9955 para todos os compostos estudados e também devido aos valores de  $q_e$  (mg/g) experimentais que se aproximam dos valores de  $q_2$  (mg/g) calculados.

**Tabela 5. 8** - Constantes das cinéticas de adsorção de Pseudo-Primeira Ordem e Pseudo-Segunda Ordem obtidas para o benzeno em pH inicial 6,4 na temperatura de 23°C em diferentes concentrações iniciais.

C (mg/L)	$q_e$ experimental (mg/g)	Constantes do modelo Pseudo-Primeira ordem			Constantes do modelo Pseudo-Segunda ordem			
		$k_1$ (g/mg h)	$q_1$ (mg/g)	$R^2$	$k_2$ (g/mg h)	$q_2$ (mg/g)	$h_2$ (mg/g.h)	$R^2$
15	4,027	0,3339	2,1414	0,8487	0,3667	3,1888	3,7288	0,9935
50	11,0659	0,2814	9,8855	0,9755	0,040	12,4378	6,1879	0,9715
100	24,3598	0,1962	17,9763	0,9428	0,03233	23,8663	18,4152	0,9853
150	37,7914	0,1927	32,2255	0,9641	0,02283	23,8663	13,0039	0,9641

**Tabela 5. 9** - Constantes das cinéticas de adsorção de Pseudo-Primeira Ordem e Pseudo-Segunda Ordem obtidas para o tolueno em pH inicial 6,4 na temperatura de 23°C em diferentes concentrações iniciais.

C (mg/L)	$q_e$ experimental (mg/g)	Constantes do modelo Pseudo-Primeira ordem			Constantes do modelo Pseudo-Segunda ordem			
		$k_1$ (g/mg h)	$q_1$ (mg/g)	$R^2$	$k_2$ (g/mg h)	$q_2$ (mg/g)	$h_2$ (mg/g.h)	$R^2$
15	3,3646	0,7644	3,7711	0,9684	0,2178	4,5914	1,2627	0,9795
50	12,7443	0,5359	14,6251	0,9919	0,02499	16,6945	6,9649	0,9844
100	24,6417	0,4475	31,4267	0,9642	0,010	32,3624	10,9289	0,9955
150	37,8410	0,4194	38,7525	0,9952	0,00667	52,2820	17,5410	0,9909

**Tabela 5. 10** - Constantes das cinéticas de adsorção de Pseudo-Primeira Ordem e Pseudo-Segunda Ordem obtidas para o o-xileno em pH inicial 6,4 na temperatura de 23°C em diferentes concentrações iniciais.

C (mg/L)	$q_e$ experimental (mg/g)	Constantes do modelo Pseudo-Primeira ordem			Constantes do modelo Pseudo-Segunda ordem			
		$k_1$ (g/mg h)	$q_1$ (mg/g)	$R^2$	$k_2$ (g/mg h)	$q_2$ (mg/g)	$h_2$ (mg/g.h)	$R^2$
15	3,93217	0,3362	3,4261	0,9447	0,2433	3,9001	3,7009	0,9797
50	12,67203	0,3576	9,3821	0,9723	0,0839	13,3156	14,8759	0,9917
100	25,31818	0,3604	17,0059	0,9724	0,04556	26,7379	32,5731	0,996
150	38,97715	0,4209	27,7077	0,9557	0,03594	40,8163	59,8749	0,997

Comparando os coeficientes de correlação lineares obtidos para o ajuste cinético de Pseudo-Primeira ordem com os resultados obtidos para o modelo cinético de Pseudo-Segunda ordem apresentados nas Tabelas 5.8, 5.9 e 5.10, é possível afirmar que o modelo cinético de Pseudo-Segunda ordem apresentou melhores resultados de  $R^2$ . Este modelo, portanto, foi o escolhido para representar o processo cinético de adsorção para todos os compostos estudados, em diferentes concentrações iniciais adicionadas às soluções.

Para os ensaios realizados em diferentes concentrações para o benzeno (Tabela 5.8), tolueno (Tabela 5.9) e o-xileno (Tabela 5.10), observa-se que a constante  $k_2$  (g/mg.h) diminui à medida que a concentração dos ensaios adsorptivos aumenta, indicando que o parâmetro concentração influencia no comportamento da constante  $k_2$ .

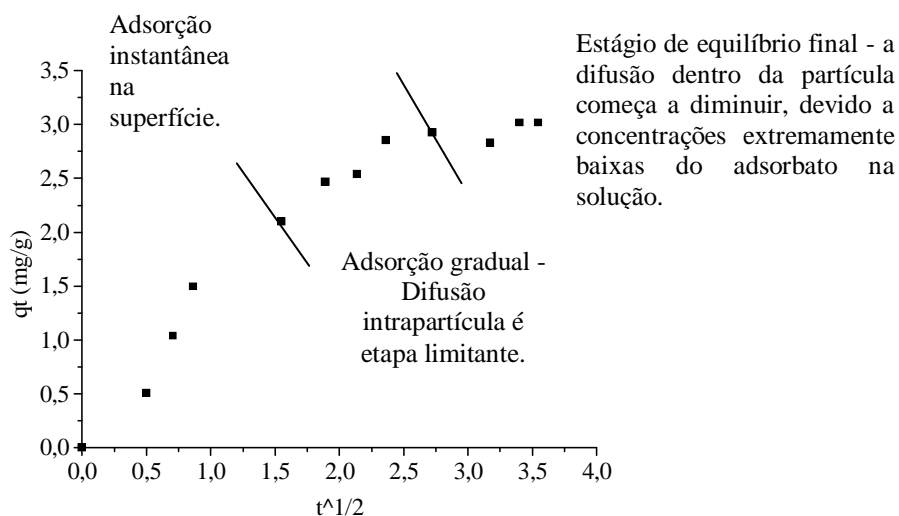
Também é possível observar que a adsorção é mais rápida quanto maior for a constante da velocidade inicial de adsorção ( $h_2$ ) e, para todas as concentrações estudadas, a velocidade inicial de adsorção foi maior para o o-xileno.

De maneira geral, conclui-se que o modelo cinético de Pseudo-Segunda ordem é adequado para descrever o processo de adsorção em questão, porém, por meio de um estudo detalhado dos ensaios cinéticos, é possível identificar o estágio que controla o processo de adsorção do adsorvente. Este estudo é feito por meio do ajuste do modelo de difusão intrapartícula aos dados de cinética obtidos experimentalmente.

### 5.1.2.2.3 Modelo de Difusão Intrapartícula

Este modelo assume que a adsorção é controlada por três estágios: estágio linear que começa com uma rápida difusão na superfície externa da partícula; estágio linear que começa com um estágio de adsorção gradual, onde a difusão intrapartícula é a taxa limitante; e estágio final que começa no equilíbrio final onde a difusão intrapartícula começa a decair devido à baixa concentração de soluto na solução, bem como uma menor disponibilidade de sítios para adsorção.

As curvas das cinéticas de difusão intrapartícula, obtidas experimentalmente, mostraram que a adsorção acontece em três estágios como apresentado na Figura 5.14.



**Figura 5. 14** - Ajuste das cinéticas de difusão intrapartícula para o benzeno, para a temperatura de adsorção de 23°C e concentração de 15 mg/L.



A Tabela 5.11 apresenta as constantes cinéticas de adsorção do modelo de difusão intrapartícula obtidas para os compostos BTX em pH inicial 6,4, temperatura de 23°C, nas concentrações de 15, 50, 100 e 150 mg/L.

**Tabela 5. 11** - Constantes cinéticas de adsorção do modelo de difusão intrapartícula obtidas para os compostos BTX em pH inicial de 6,4 e temperatura de 23°C e nas concentrações de 15, 50, 100 e 150 mg/L.

	$k_{in}$ (benzeno) (mg/g.h <sup>(1/2)</sup> )	R <sup>2</sup>	$k_{in}$ (tolueno) (mg/g.h <sup>(1/2)</sup> )	R <sup>2</sup>	$k_{in}$ (o-xileno) (mg/g.h <sup>(1/2)</sup> )	R <sup>2</sup>
C (mg/L)						
15	1,8033	0,9724	1,8735	0,9440	1,1068	0,9937
50	3,4924	0,9642	4,9321	0,9535	2,0923	0,9652
100	9,0572	0,9712	9,4448	0,9861	9,4497	0,9790
150	10,5360	0,8564	11,122	0,9554	9,6154	0,9795

A partir da Tabela 5.11 observa-se que a velocidade de adsorção intrapartícula ( $k_{in}$ ), é maior para o tolueno, em seguida vem a do benzeno e, por último, a do o-xileno. Há uma indicação de que o tolueno e o benzeno possivelmente adsorvam nos microporos do carvão ativado, por apresentarem uma menor estrutura. Pelos resultados apresentados para adsorção intrapartícula para o o-xileno, verifica-se que esse soluto apresenta menor difusão intrapartícula; entretanto, é o que apresenta maior capacidade de adsorção, sendo explicado pela sua adsorção nos mesos e macroporos do material carbonáceo.

Para o processo de adsorção utilizando-se os compostos BTX em diferentes concentrações, o modelo de difusão intrapartícula se ajustou aos dados experimentais, com valores dos coeficientes de regressão linear entre 0,8564 e 0,9724, para o benzeno; entre 0,944 e 0,9861, para o tolueno e entre 0,9652 a 0,9937, para o o-xileno.

Na determinação dos valores de  $k_{in}$ , os altos valores dos coeficientes de regressão linear, obtidos para a segunda etapa controladora do processo, indicam que o processo é fortemente controlado pela difusão intrapartícula no segundo estágio para os compostos estudados em diferentes concentrações.

Os dados da Tabela 5.11 também indicam que, para um aumento da concentração nos ensaios adsorptivos, há um aumento nos valores de  $k_{in}$ .

### 5.1.2.3 Valores do Coeficiente de Difusão na Superfície e Coeficiente de Transferência de Massa no Filme Líquido

Os dados experimentais dos sistemas monocomponentes foram ajustados ao modelo de difusão homogênea na partícula, conforme a Equação (2.12). Os coeficientes de difusão na superfície são calculados e apresentados na Tabela 5.12.

**Tabela 5. 12** - Valores obtidos para o coeficiente de difusão na superfície para os compostos monocomponentes.

	Benzeno	Tolueno	o-Xileno
$C_o$ (mg/L)	$D_s$ ( $\times 10^7$ ) (cm <sup>2</sup> /s)	$D_s$ ( $\times 10^7$ ) (cm <sup>2</sup> /s)	$D_s$ ( $\times 10^7$ ) (cm <sup>2</sup> /s)
15	10,42	10,28	10,92
50	9,17	7,17	10,8
100	5,50	6,83	10,75
150	4,83	3,83	10,65

Observa-se que os coeficientes de difusão na superfície  $D_s$ , obtidos para os sistemas monocomponentes, apresentaram valores na mesma ordem de grandeza e diminuem com o aumento de concentração.

Os valores de  $D_s$  encontrados através da utilização do modelo de difusão homogênea são próximos quando comparados com a ordem de grandeza dos valores encontrados na literatura para outros sistemas soluto/adsorvente (TAVARES, 2007; CHATZOPOULOS e VARMA, 1995).

A Tabela 5.13 apresenta os resultados obtidos para o coeficiente de transferência de massa no filme líquido, para os dados monocomponentes.

**Tabela 5. 13** - Valores obtidos para o coeficiente de transferência de massa no filme líquido, monocomponente.

	Benzeno	Tolueno	o-Xileno
Vazão (cm <sup>3</sup> /min)	$k_f$ ( $\times 10^3$ ) (cm/s)	$k_f$ ( $\times 10^3$ ) (cm/s)	$k_f$ ( $\times 10^3$ ) (cm/s)
200	5,34	4,89	4,81
345	6,39	5,85	5,77
500	7,22	6,62	6,52

Segundo Chatzopoulos e Varma (1995), os valores do coeficiente de transferência de massa no filme líquido,  $k_f$ , são influenciados pelas condições hidrodinâmicas do processo de adsorção. Existem muitas correlações na literatura, para o cálculo desse parâmetro. Nesse trabalho foi utilizada a correlação de Wilson e Geankopolis (1996) citado por Cooney (1999), para líquidos, que foi a que apresentou melhores valores de  $k_f$ .

Através da Tabela 5.13, pode-se observar que os valores de  $k_f$  aumentam com a vazão, confirmando a influência das condições hidrodinâmicas do processo, como obtido nos trabalhos de Tavares (2007) e Chatzopoulos e Varma (1995).

### 5.1.3 Cinética de Adsorção em Sistema Multicomponente

#### 5.1.3.1 Cinética de Adsorção Bicomponente

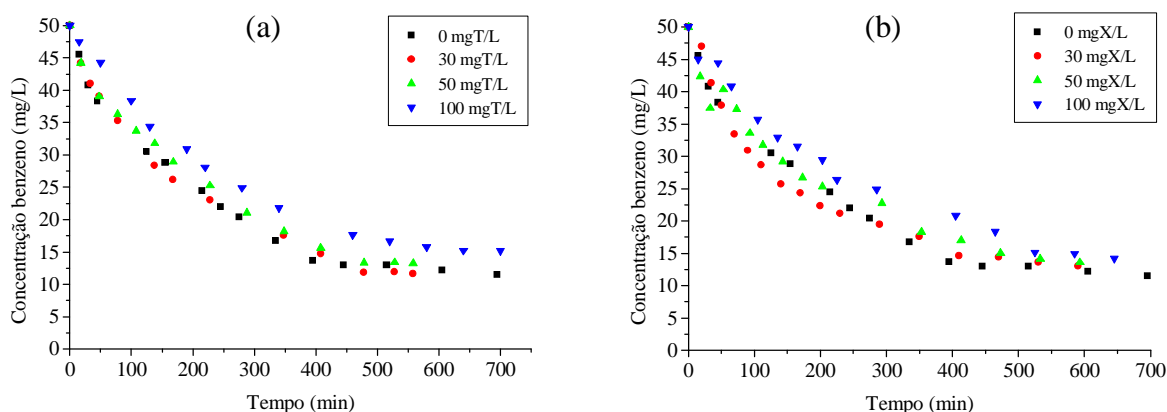
Na secção anterior centrou-se a atenção sobre a adsorção de um único componente, onde um segundo (inerte) não afetava a taxa de adsorção. Esse pressuposto requer uma análise mais aprofundada uma vez que se um segundo componente for adsorvido ele também poderá afetar a taxa de difusão intrapartícula (RUTHVEN, 1984).

Uma série de experimentos, com todas as possíveis combinações binárias, foram investigados para análise de competitividade por sítio ativo de adsorção. Foram analisadas diferentes cinéticas com o composto puro na concentração de 50 mg/L, e posteriormente avaliou-se a mistura bicomponente de 50 mg/L de um contaminante com 30 mg/L, 50 mg/L e 100 mg/L do outro composto a ser investigado. Para o caso do benzeno na Figura 5.11 (a), foram representadas todas as concentrações de 50 mg/L de benzeno (puro, 50B +30T, 50B +50T, 50B+100T) e avaliada a influência da presença do tolueno sobre a adsorção do benzeno. Para o caso do benzeno na Figura 5.11 (b), foram representadas todas as concentrações de 50 mg/L de benzeno (puro, 50B +30X, 50B +50X, 50B+100X) e avaliada a influência da presença do o-xileno sobre a adsorção do benzeno. Esta análise foi aplicada a todas as combinações dos compostos BTX, onde benéficas e prejudiciais interações entre os contaminantes foram identificadas.

Todos os experimentos cinéticos foram conduzidos em pH inicial 6,4 e 1g de carvão ativado.

### 5.1.3.1.1 Efeito do Tolueno e o-Xileno na Adsorção do Benzeno

Nas cinéticas do benzeno a presença do outro contaminante resulta numa menor velocidade de adsorção comparada à cinética de adsorção monocomponente, devido à ocupação dos sítios do adsorvente por esse outro contaminante.



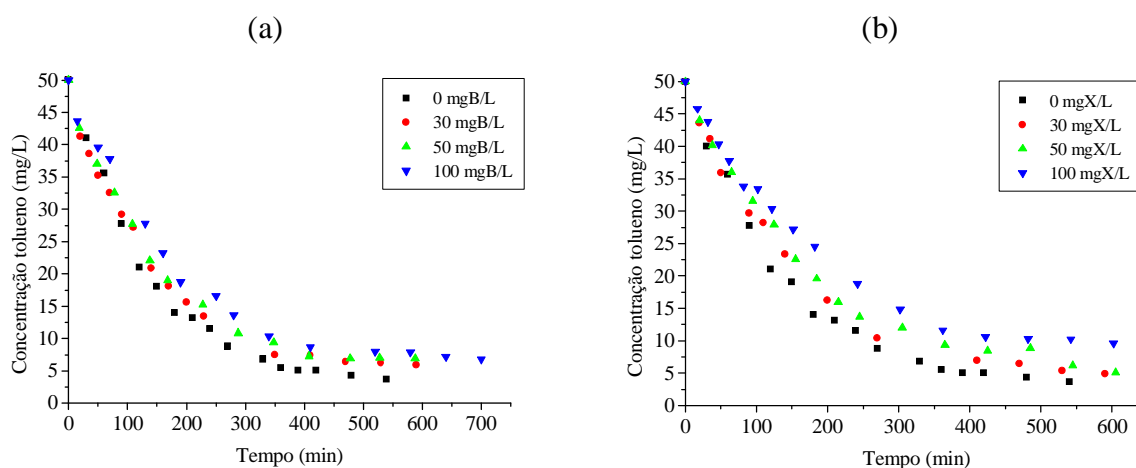
**Figura 5.15** - Cinética de adsorção do benzeno na mistura bicomponente com tolueno e o-xileno, avaliando: (a) as diferentes concentrações de tolueno, e (b) as diferentes concentrações de o-xileno, sobre carvão ativado ( $d_p = 0,85$  mm e  $T=23^\circ\text{C}$ ).

Através da Figura 5.15, verifica-se que para uma concentração inicial de 50 mg/L de benzeno, a adsorção foi estudada com simultânea presença de tolueno e o-xileno em diferentes concentrações. Os resultados da adsorção do benzeno com simultânea presença de tolueno e o-xileno estão apresentados na Figura 5.15 (a) e (b) respectivamente. Pela Figura 5.15 (a), percebe-se que a adsorção do benzeno foi inibida na presença de elevada concentração de tolueno, em aproximadamente 100 mg/L. Semelhantemente pode ser visto na Figura 5.15 (b) que a adsorção do benzeno é novamente inibida, agora na presença de o-xileno, sendo esse efeito maior conforme for aumentando a concentração do o-xileno.

Em todas as concentrações iniciais avaliadas, a sua concentração decai rapidamente nos primeiros 400 minutos ( $\cong 6,5$  horas) e depois lentamente atinge o equilíbrio em cerca de 700 minutos ( $\cong 12$  horas).

### 5.1.3.1.2 Efeito do Benzeno e o-Xileno na Adsorção do Tolueno

A adsorção do tolueno com diferentes concentrações de benzeno e o-xileno é apresentada na Figura 5.16 (a) e (b), respectivamente.



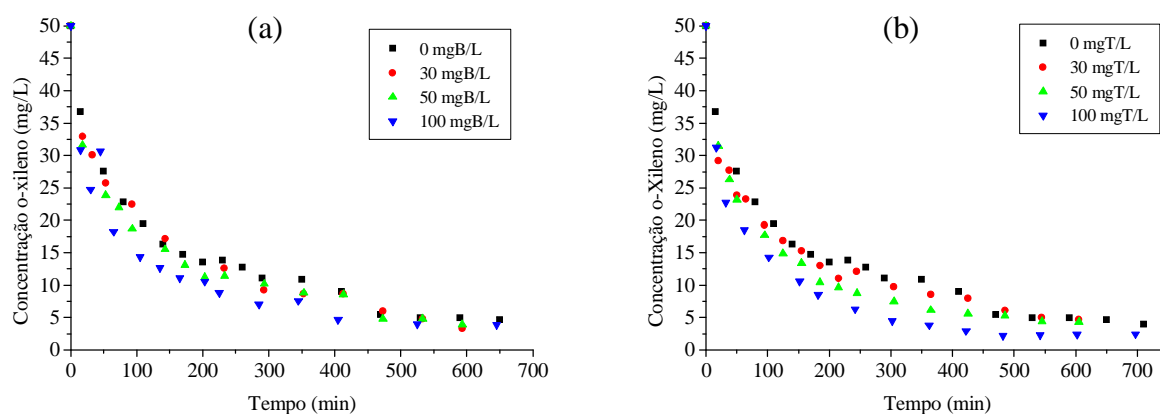
**Figura 5. 16** - Cinética de adsorção do tolueno na mistura bicomponente com benzeno e o-xileno, avaliando: (a) as diferentes concentrações de benzeno, e (b) as diferentes concentrações de o-xileno, sobre carvão ativado ( $d_p = 0,85$  mm e  $T=23^\circ\text{C}$ ).

Pela Figura 5.16 (a), é possível concluir que a presença do benzeno exerce um efeito inibitório na adsorção do tolueno. Pela Figura 5.16 (b), verifica-se que a presença do o-xileno inibe a adsorção do tolueno. Esse efeito torna-se maior com o aumento da concentração de o-xileno.

Também para o tolueno a presença do outro contaminante resultou em uma menor velocidade de adsorção, devido também à ocupação dos sítios do adsorvente pelo outro contaminante.

### 5.1.3.1.3 Efeito do Benzeno e Tolueno na Adsorção do o-Xileno

As Figuras 5.17 (a) e (b) apresentam as cinéticas de adsorção do o-xileno, na presença dos contaminantes benzeno e tolueno, respectivamente. Para os perfis das Figuras 5.17 (a) e (b), pode ser inferido que a influência do benzeno e do tolueno apresentou efeito que favorece a adsorção do o-xileno.



**Figura 5.17** - Cinética de adsorção do o-xileno na mistura bicomponente com benzeno e tolueno, avaliando: (a) as diferentes concentrações de benzeno, e (b) as diferentes concentrações de tolueno, sobre carvão ativado ( $d_p = 0,85$  mm e  $T=23^\circ\text{C}$ ).

Comparando os resultados das Figuras 5.15, 5.16 e 5.17, nas quais são apresentados os resultados cinéticos bicomponentes para os compostos BTX, pode-se perceber que, entre todos os compostos, o o-xileno é mais competitivo pelo sítio ativo de adsorção. O o-xileno é o composto que apresenta maior afinidade pelo carvão ativado. Um dos motivos que explica essa alta afinidade pelo adsorvente é a polaridade, pois o carvão ativado é um material com superfície apolar. Dentre os compostos BTX, o que apresenta menor polaridade é o o-xileno, seguido do tolueno e do benzeno. Este efeito pode ser explicado através do princípio de separação de solutos em uma coluna cromatográfica apolar, na qual se passou os compostos BTX, sendo que o composto mais apolar (o-xileno) fica retido por mais tempo na coluna.

Os dados experimentais dos sistemas bicomponentes foram ajustados ao modelo de difusão homogênea, através da Equação (2.12), para calcular os coeficientes de difusão na superfície, conforme apresentado na Tabela 5.14.

Observou-se que os coeficientes de difusão na superfície, para os sistemas bicomponentes, também apresentaram valores na mesma ordem de grandeza dos obtidos para o sistema monocomponente, conforme apresentado na Tabela 5.12.

**Tabela 5. 14** - Comparação dos valores experimentais obtidos para o coeficiente de difusão homogênea, bicomponente.

Mistura	$C_o$ (mg/L)	$D_s$ ( $\times 10^7$ ) ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )
B (B/T)	50/50	10,55
B (B/X)	50/50	10,05
T (T/B)	50/50	10,4
T (T/X)	50/50	10,33
X (X/B)	50/50	20,43
X (X/T)	50/50	20,57

Como sugerido por Al-Duri e McKay (1992), existe uma interação mútua entre os componentes na presença de uma segunda espécie no sistema de adsorção, e os altos valores encontrados de  $D_s$ , em concentrações menores, apresentados na Tabela 5.12, demonstram o melhor emprego do modelo para concentrações mais diluídas.

A Tabela 5.15 apresenta os valores obtidos para o coeficiente de transferência de massa no filme líquido, para o sistema bicomponente.

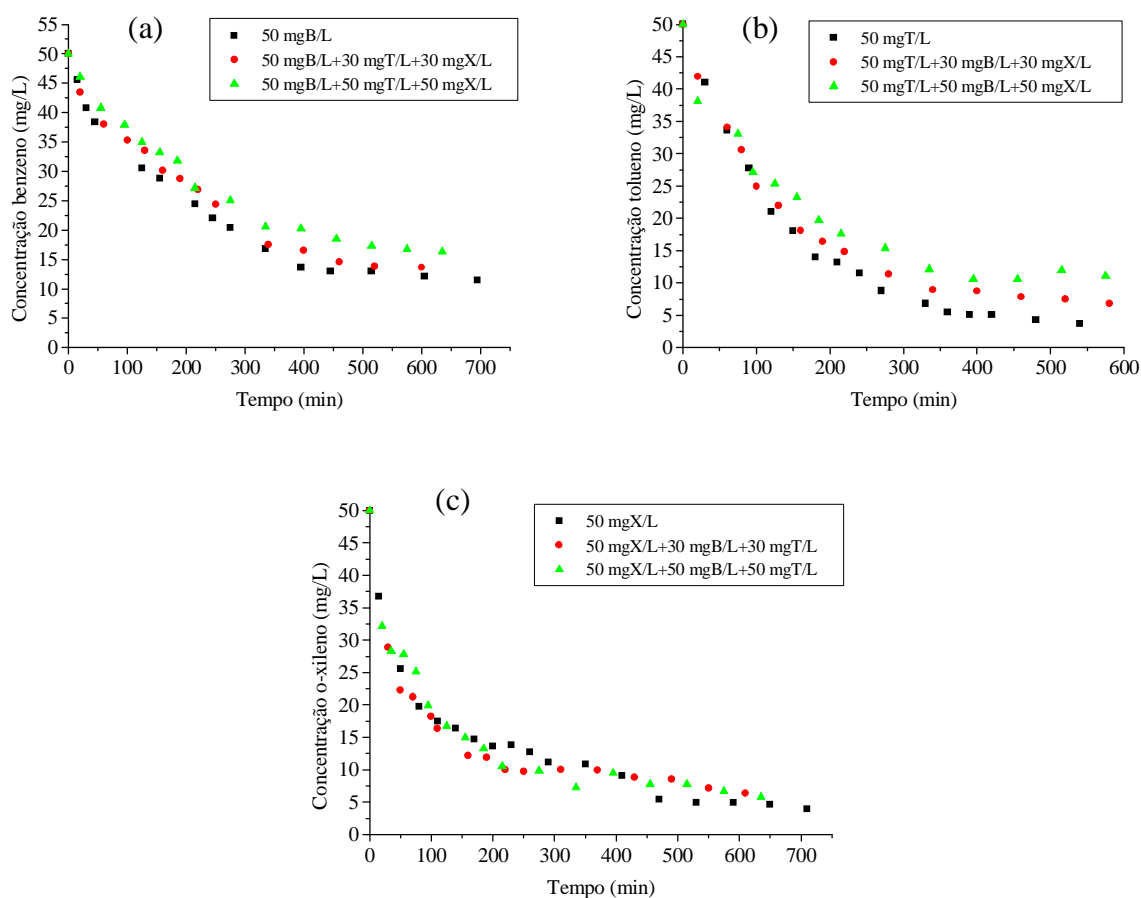
**Tabela 5. 15** - Valores obtidos para o coeficiente de transferência de massa no filme líquido, bicomponente.

Mistura	Vazão (mL/min)	$k_f$ ( $\times 10^7$ ) ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )
B (B/T)	345	$6,39 \times 10^{-3}$
T (T/B)	345	$5,86 \times 10^{-3}$

Esses resultados foram utilizados na simulação para a predição da curva de ruptura para o sistema bicomponente.

### 5.1.3.2 Cinética de Adsorção Tricomponente

As Figuras 5.18 (a)-(c) apresentam a cinética de adsorção para os compostos BTX, para o sistema tricomponente.



**Figura 5.18** - Cinética de adsorção da mistura tricomponente dos compostos BTX, avaliando as diferentes concentrações iniciais de: (a) benzeno (b) tolueno e (c) o-xileno, sobre carvão ativado ( $d_p = 0,85$  mm e  $T = 23^\circ\text{C}$ ).

Através da análise da Figura 5.18 (a), verifica-se que, quando a concentração dos compostos na mistura é aumentada, há um maior efeito de inibição do contaminante benzeno. Este efeito fica mais acentuado em um tempo de aproximadamente 300 min ( $\cong$  5 horas) onde eles começarão a disputar os sítios ativos disponíveis no adsorvente.

Na Figura 5.18 (b), é avaliada a adsorção do tolueno, e verifica-se que essa disputa pelo sítio ativo acontece antes, num tempo de 125 minutos ( $\cong$  2 horas).

Para Figura 5.18 (c), é analisada a adsorção do o-xileno, na presença do benzeno e tolueno. Verifica-se que há um leve efeito de competitividade pelo sítio ativo de adsorção, parte favorável e parte desfavorável.

Para todas as misturas houve alteração na velocidade e quantidade adsorvida comparadas as dos compostos monocomponentes, como pode ser visto na Tabela 5.16. Segundo Al-Duri e McKay (1992), a presença do segundo componente aumenta a velocidade



relativa de difusão do componente originariamente mais lento e retarda a adsorção do componente mais rápido, conforme observado pelos referidos autores.

**Tabela 5. 16** - Comparação dos valores experimentais obtidos para o coeficiente de difusão na superfície, tricomponente.

Mistura	$C_o$ (mg/L)	$D_s$ ( $\times 10^7$ ) ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )
B (B/T/X)	50/50/50	9,12
T (B/T/X)	50/50/50	10,53
X (B/T/X)	50/50/50	10,68

Os resultados cinéticos apresentados mostram que as interações entre a mistura dos compostos BTX são complexas, pois levam em conta vários fatores de natureza física e química do material e do soluto. Vê-se que um soluto pode apresentar efeitos negativos ou positivos na adsorção do outro contaminante. Segundo Kouyoumdjiev (1992), esses efeitos são muito complexos.

A Tabela 5.17 apresenta os valores obtidos para o coeficiente de transferência de massa no filme líquido, para o sistema tricomponente, obtidos pela correlação de Wilson e Geankopolis (1996), para líquidos.

**Tabela 5. 17** - Valores obtidos para o coeficiente de transferência de massa no filme líquido, tricomponente.

Mistura	Vazão ( $\text{cm}^3/\text{min}$ )	$k_f$ ( $\times 10^7$ ) ( $\text{cm}/\text{s}$ )
B (B/T/X)	345	6,39
T (B/T/X)	345	5,86
X (B/T/X)	345	6,76

Esses resultados foram utilizados para a predição da curva de ruptura, no sistema tricomponente.

#### 5.1.4 Isotermas de Adsorção

Experimentos foram realizados para determinar as isotermas de adsorção para sistemas mono e multicomponentes em agitação em Shaker por 24 horas, para garantir que o equilíbrio

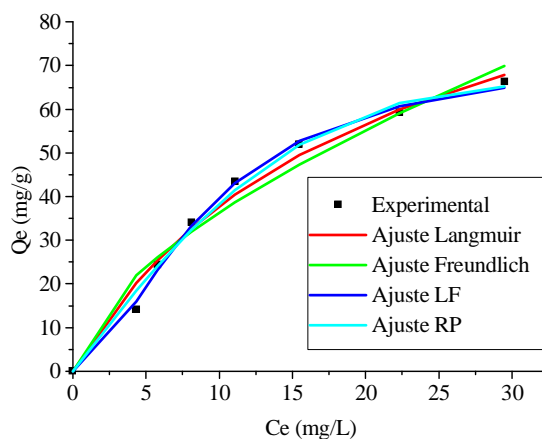
da adsorção fosse atingido. Assim a quantidade de contaminante removido por unidade de massa do sólido adsorvente foi determinada através do uso da Equação (2.21).

Todos os resultados experimentais dos compostos BTX foram ajustados pelo Software STATISTICA 7.0, seguindo os modelos de Langmuir (Equações (2.13) e (2.22)), Freundlich (Equações (2.18) e (2.23)), Langmuir-Freundlich (Equações (2.19) e (2.24)), e Radke-Prausnitz (Equações (2.20) e (2.25)), como apresentado no Capítulo II.

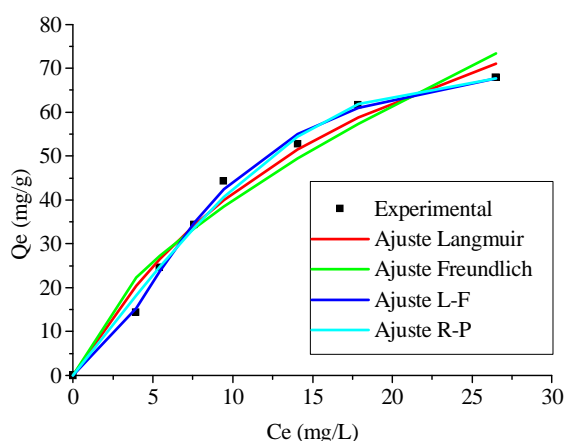
#### 5.1.4.1 Isoterma de Adsorção Monocomponente

As isotermas de adsorção para sistemas monocomponentes foram obtidas para todos os compostos BTX. Todos os experimentos foram realizados na temperatura de 23°C, 120 rpm, utilizando-se 0,5 g de carvão ativado.

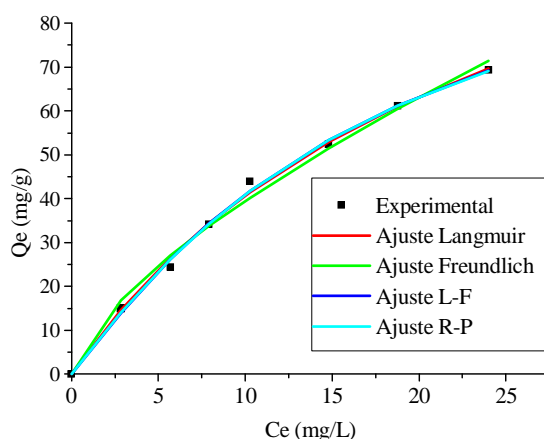
As Figuras 5.19 a 5.21 apresentam os resultados da isoterma de adsorção, ajustados pelos quatro modelos de isotermas de adsorção, para o benzeno, tolueno e o-xileno, respectivamente.



**Figura 5.19** - Isoterma de adsorção para o benzeno sobre carvão ativado (T= 23°C, pH inicial 6,4 e 120 rpm).



**Figura 5.20** - Isoterma de adsorção para o tolueno sobre carvão ativado ( $T=23^{\circ}\text{C}$ , pH inicial 6,4 e 120 rpm).



**Figura 5.21** - Isoterma de adsorção para o o-xileno sobre carvão ativado ( $T= 23^{\circ}\text{C}$ , pH inicial 6,4 e 120 rpm).

Com o objetivo de avaliar as características essenciais de uma isoterma e saber a sua forma, calcularam-se os parâmetros  $R_L$ , fator de separação adimensional, e  $n_F$  de (Freundlich). O fator de separação adimensional ou comumente chamado de parâmetro de equilíbrio de Langmuir,  $R_L$  (Equação (2.17)), variou de 0,1198 a 0,1413. O parâmetro  $n_F$  (Freundlich), (Equação (2.18)), revelou valores entre 1 e 10 sendo inferior para o o-xileno. Estes resultados estão apresentados na Tabela 5.18, o que indica adsorção favorável para todos os ensaios adsorptivos com exceção para o o-xileno. Esse comportamento das isotermas favoráveis pode ser observado também nas Figuras 5.19 a 5.21.

Os parâmetros dos modelos para os compostos BTX foram calculados e são apresentados na Tabela 5.18.

**Tabela 5. 18** - Valores dos parâmetros de equilíbrio das isotermas de adsorção para os compostos BTX, monocomponente.

	<b>Benzeno</b>	<b>Tolueno</b>	<b>o-Xileno</b>
<b>Langmuir</b>			
$q_{\max}$ (mg/g)	114,7721	125,0972	141,3028
$b_L$ (L/g)	0,049	0,0497	0,0405
$R_L$	0,1198	0,1182	0,1413
$R^2$	0,9921	0,9896	0,9962
<b>Freundlich</b>			
$n_F$	1,651472	1,601976	0,6761
$k_F$	9,013974	9,489425	8,326991
$R^2$	0,9827	0,9787	0,9986
<b>Langmuir-Freundlich</b>			
$q_{mLF}$ (mg/g)	72,90224	75,21167	121,8101
$b_{LF}$ (L/g)	0,021083	0,019801	0,011149
$m$	1,759077	1,863521	1,090888
$R^2$	0,9986	0,9886	0,9988
<b>Radke-Prausnitz</b>			
$K_r$ (m <sup>3</sup> /kg)	4,368445	4,688764	5,240231
$F_r$	2052,234	7068,454	314,7915
$N_r$	-0,810452	-1,17845	-0,225624
$R^2$	0,9918	0,9901	0,9848

Ao avaliar os parâmetros obtidos na Tabela 5.18, para a adsorção dos compostos BTX, verifica-se que a capacidade máxima de adsorção é obtida para o o-xileno, que apresenta maior estrutura, maior massa molecular e menor solubilidade em água. A capacidade máxima de adsorção foi seguida pelo tolueno e benzeno.

Mattson *et al.* (1969) postularam que a adsorção de compostos orgânicos de soluções aquosas sobre carvão ativado é resultado de propriedades hidrofóbicas do adsorvente e/ou da alta afinidade dos compostos orgânicos pelo adsorvente. Os compostos aromáticos são adsorvidos sobre carvão ativado por meio de um mecanismo que envolve grupos carbonílicos da superfície do carvão, que agem como doadores de elétrons, e os anéis aromáticos do adsorbato, que agem como receptores de elétrons.

Segundo Daifullah e Girgis (2003), a adsorção dos compostos BTEX é favorecida com a diminuição da solubilidade e o aumento da massa molecular. Daifullah e Girgis (2003) também relataram que o aumento da acidez na superfície do carvão ativado reduz a eficiência

na adsorção dos BTEX. A adsorção neste caso é dificultada pela hidratação dos grupos BTEX, na qual a água junto do BTEX na superfície do carvão bloqueia a entrada do poro, fazendo com que o adsorvente perca uma parte da superfície de adsorção. Também ocorre a liberação de elétrons na superfície do carvão que acaba reduzindo a capacidade adsortiva do mesmo.

Os valores encontrados para  $R^2$  indicam que, todos os modelos para isoterma de adsorção monocomponente, apresentaram bons ajustes com os dados experimentais, sendo que a melhor média do  $R^2$  dos compostos foi obtida pela isoterma de Langmuir .

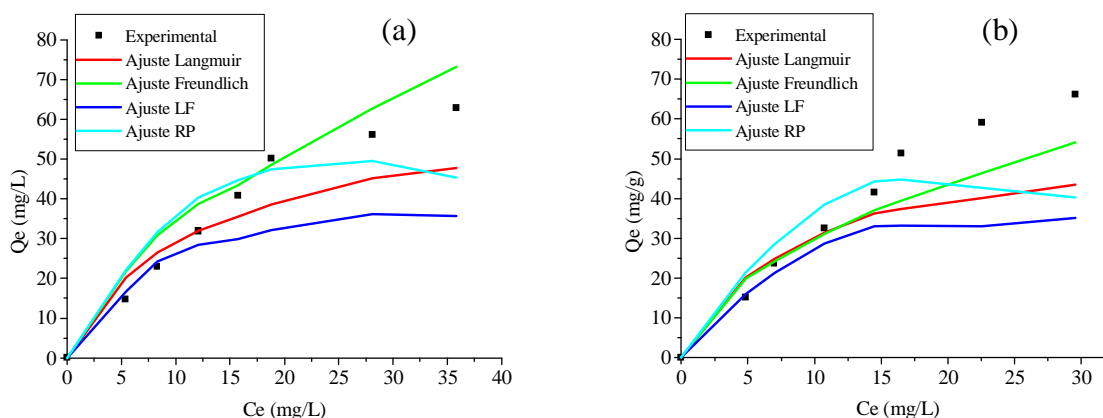
### 5.1.4.2 Isotermas de Adsorção Multicomponente

#### 5.1.4.2.1 Isotermas de Adsorção Bicomponente

As isotermas de adsorção dos sistemas bicomponentes foram obtidas para todas as combinações binárias na temperatura de 23°C, 120 rpm utilizando-se 0,5 g de carvão ativado.

As Figuras 5.22 (a) e (b) apresentam as isotermas de adsorção obtidas para a mistura bicomponente benzeno e tolueno sobre carvão ativado. Na Figura 5.23 (a) e (b), tem-se a comparação entre as isotermas de adsorção mono e bicomponente do benzeno e tolueno.

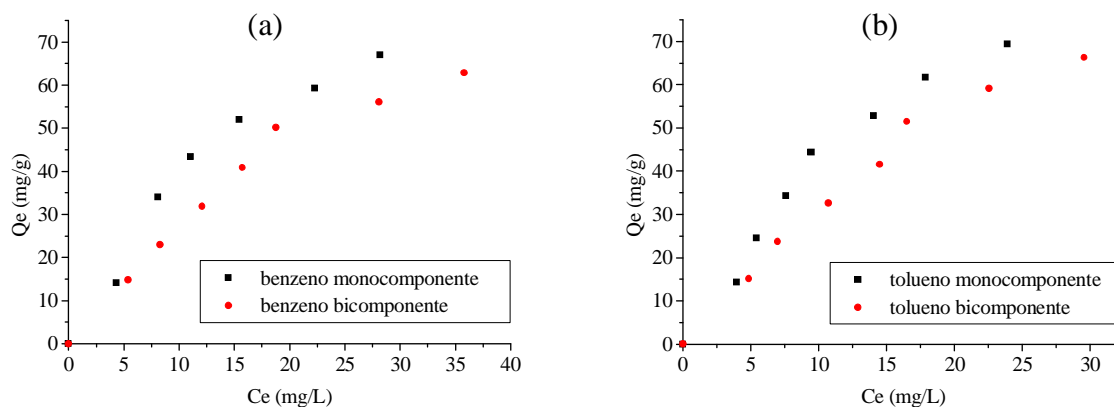
Todas as isotermas foram ajustadas pelos quatro modelos apresentados no Capítulo II, utilizando-se os parâmetros da isoterma monocomponente.



**Figura 5. 22** - Isotherma de adsorção obtida para a mistura bicomponente benzeno e tolueno sobre carvão ativado, (a) benzeno e (b) tolueno ( $T=23^{\circ}\text{C}$ , pH inicial 6,4 e 120 rpm).

Através da Figura 5.22 (a) e (b) pode-se verificar que o melhor ajuste da isoterma de adsorção foi obtido para a isoterma de Freundlich bicomponente. Segundo Fritz *et al.* (1981), o modelo empírico bisoluto de Freundlich representa melhor os resultados da adsorção bicomponente, com erro médio para o benzeno de 16,79% e para o tolueno de 8,80%.

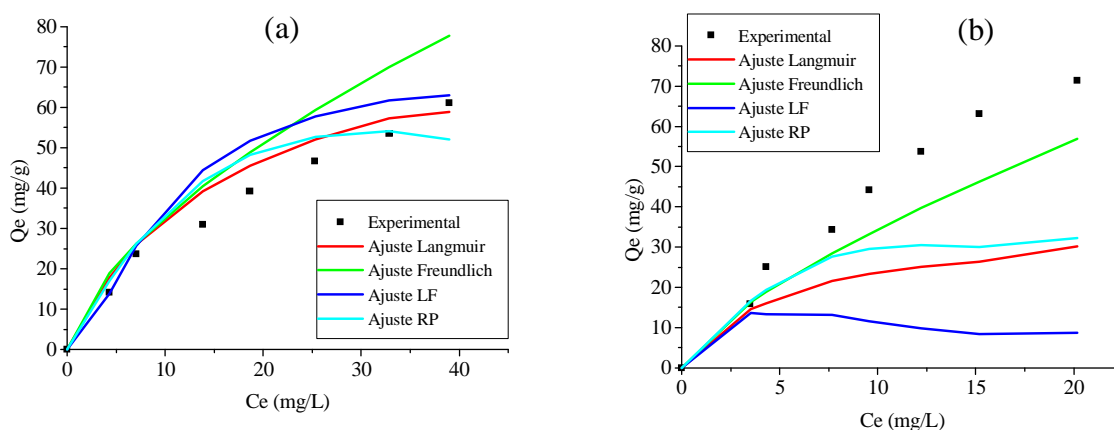
As Figuras 5.23 (a) e (b) apresentam a comparação entre a isoterma de adsorção mono e bicomponente entre as misturas benzeno e tolueno. Pode-se verificar que o benzeno influencia negativamente na adsorção do tolueno e vice-versa, pois na mistura há uma competição pelo sítio ativo do carvão ativado. Como eles apresentam estruturas químicas semelhantes, pode se dizer que concorrem pelo mesmo sítio ativo de adsorção.



**Figura 5.23** - Comparação entre a isoterma de adsorção monocomponente e bicomponente do benzeno e tolueno sobre carvão ativado, (a) benzeno monocomponente e benzeno na mistura benzeno tolueno e; (b) tolueno monocomponente e tolueno na mistura benzeno tolueno.

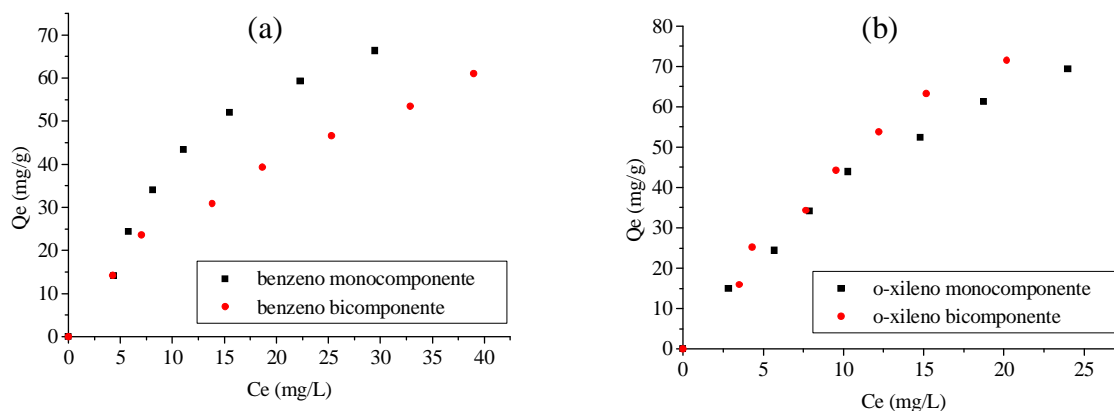
As Figuras 5.24 (a) e (b) representam as isotermas de adsorção obtidas para a mistura bicomponente benzeno e o-xileno sobre carvão ativado.

Através das Figuras 5.24 (a) e (b), pode-se verificar, para o benzeno, que um melhor ajuste foi obtido com a isoterma de Langmuir. Para o o-xileno, os resultados não se ajustaram bem aos dados experimentais. O desvio encontrado para o ajuste do benzeno foi de 9,85%, enquanto que para o o-xileno o menor desvio encontrado foi de 14,69%, para a isoterma de Freundlich.



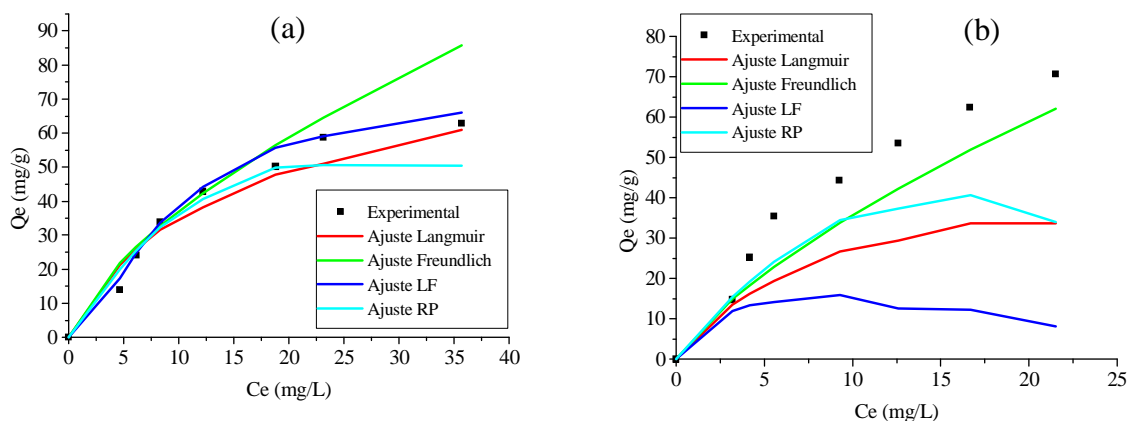
**Figura 5. 24** - Isotherma de adsorção obtida para a mistura bicomponente benzeno e o-xileno sobre carvão ativado, (a) benzeno e (b) o-xileno (T=23°C, pH inicial 6,4 e 120 rpm).

As Figuras 5.25 (a) e (b) apresentam a comparação entre a isoterma de adsorção mono e bicomponente entre as misturas benzeno e o-xileno. Pode-se verificar que o o-xileno influencia negativamente na adsorção do benzeno, fazendo com que a quantidade adsorvida seja menor do que se ele estivesse sozinho em solução. Já para o benzeno, tem-se que ele influencia positivamente sobre a adsorção do o-xileno.



**Figura 5. 25** - Comparação entre a isoterma de adsorção monocomponente e bicomponente do benzeno e o-xileno sobre carvão ativado, (a) benzeno monocomponente e benzeno na mistura benzeno o-xileno e; (b) o-xileno monocomponente e o-xileno na mistura benzeno e o-xileno.

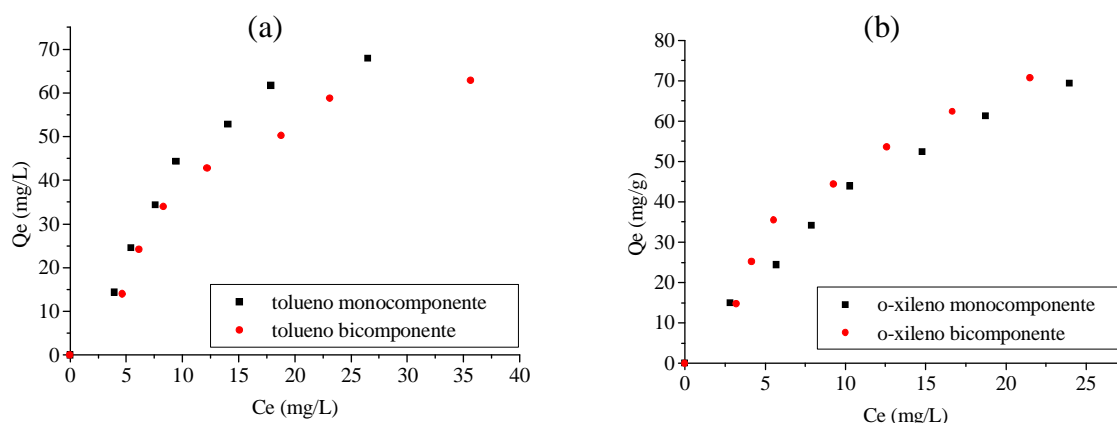
As Figuras 5.26 (a) e (b) representam as isotermas de adsorção obtidas para a mistura bicomponente tolueno e o-xileno sobre carvão ativado.



**Figura 5. 26** - Isotherma de adsorção obtida para a mistura bicomponente tolueno e o-xileno sobre carvão ativado, (a) tolueno e (b) o-xileno (T=23°C, pH inicial 6,4 e120 rpm).

Pelas Figuras 5.26 (a) e (b), pode-se verificar um bom ajuste do modelo de isoterma de Langmuir-Freundlich para o tolueno. Para o o-xileno os resultados não se ajustaram bem aos dados experimentais. O desvio encontrado para o ajuste do tolueno foi de 0,15 %, enquanto que para o o-xileno o desvio encontrado foi de 18,69 %, para a isoterma de Freundlich.

As Figuras 5.27 (a) e (b) apresentam a comparação entre a isoterma de adsorção mono e bicomponente entre as misturas tolueno e o-xileno. Pode-se verificar que o o-xileno exerce um influencia negativa na adsorção do tolueno, fazendo com que a quantidade adsorvida seja menor do que se ele estivesse sozinho em solução. Já para o tolueno, tem-se que ele influencia positivamente sobre a adsorção do o-xileno, favorecendo a sua adsorção.



**Figura 5. 27** - Comparação entre a isoterma de adsorção monocomponente e bicomponente do tolueno e o-xileno sobre carvão ativado, (a) tolueno monocomponente e tolueno na mistura tolueno o-xileno e; (b) o-xileno monocomponente e o-xileno na mistura tolueno e o-xileno (T=23°C, pH inicial 6,4 e120 rpm).



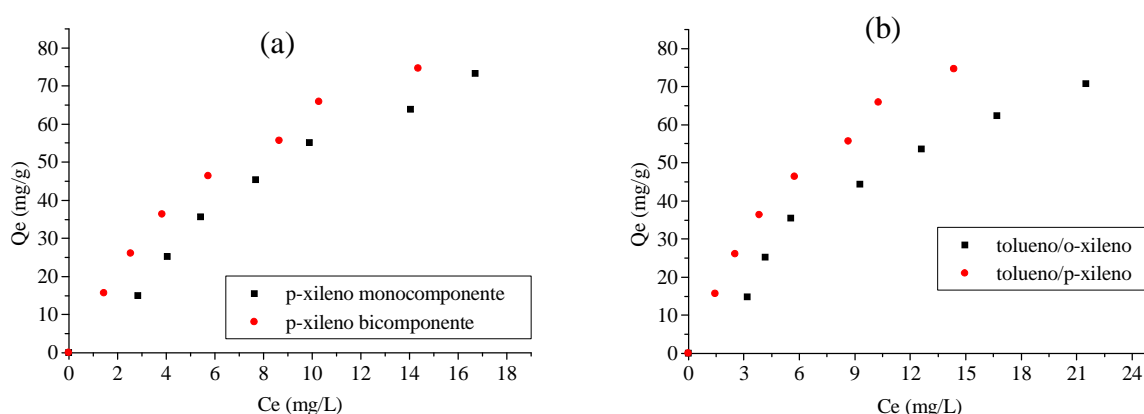
Uma possível explicação para o o-xileno estar reduzindo a adsorção dos compostos benzeno e tolueno seria o impedimento estérico, onde o o-xileno estaria barrando a entrada do benzeno e tolueno, fazendo com que a adsorção desses compostos fosse reduzida.

Para comprovar o porquê do o-xileno estar adsorvendo mais na presença dos outros contaminantes, fêz-se um teste adicional com p-xileno com o objetivo de verificar se o resultado seria parecido com o do o-xileno.

A Figura 5.28 (a) ilustra a comparação entre a isoterma de adsorção monocomponente para o p-xileno e a isoterma de adsorção bicomponente, observando o p-xileno na mistura tolueno e p-xileno. Observa-se que o p-xileno adsorve uma maior quantidade na presença do tolueno, como observado para o o-xileno e tolueno.

Na Figura 5.28 (b) foi realizada uma comparação entre a adsorção do tolueno e o-xileno, e tolueno e p-xileno, onde novamente foi estudada a influência do p-xileno. Pode-se verificar que o p-xileno na mistura com tolueno se encontra em maior quantidade na fase sólida do que o caso do o-xileno com tolueno.

Isso pode ser explicado pela estrutura dos compostos p-xileno e o-xileno, pois como o grupo metila se encontra mais afastado no p-xileno, e a ligação na superfície do carvão acontece quando a dupla ligação do anel aromático se quebra, o p-xileno apresenta menores repulsões eletrônicas quando comparado ao o-xileno, adsorvendo em maior quantidade.



**Figura 5. 28** - Comparação entre os resultados para o p-xileno sobre carvão ativado, (a) p-xileno monocomponente e p-xileno na mistura tolueno e p-xileno; (b) o-xileno na mistura com tolueno e p-xileno na mistura com tolueno ( $T=23^{\circ}\text{C}$ , pH inicial 6,4 e 120 rpm).

Através desse estudo, verifica-se que o o-xileno é o que apresenta maior afinidade pela superfície do carvão.

Portanto, através do estudo dos compostos na mistura bicomponente, observou-se que para todas as misturas dos compostos BTX, (Figuras 5.22, 5.24 e 5.26), alguns modelos se ajustaram melhor e, em alguns casos, não houve um bom ajuste por nenhum dos modelos investigados.

Os modelos apresentados para a adsorção de dois componentes não se ajustaram bem aos dados experimentais, especialmente quando a concentração é elevada. A comparação dos resultados experimentais com os modelos teóricos mostra que a capacidade de adsorção obtida experimentalmente para o caso bicomponente é menor do que a prevista pelos modelos monocomponentes.

Segundo Merk *et al.* (1980), o desvio entre o resultado experimental e o resultado de ajuste usando os dados de adsorção monocomponente são altos. Estes desvios podem ser atribuídos a efeitos interativos e competitivos dos dois contaminantes pela superfície do sólido. Os autores destacam que a transferência de massa interna é maior nos experimentos monocomponentes do que nos bicomponentes, sugerindo-se fazer um ajuste diretamente dos dados bicomponentes.

Os valores dos parâmetros do ajuste e o respectivo valor do  $R^2$  referentes ao modelo empírico de Freundlich bicomponente se encontram na Tabela 5.19.

**Tabela 5. 19** - Valores para as constantes do modelo empírico de Freundlich, bicomponente.

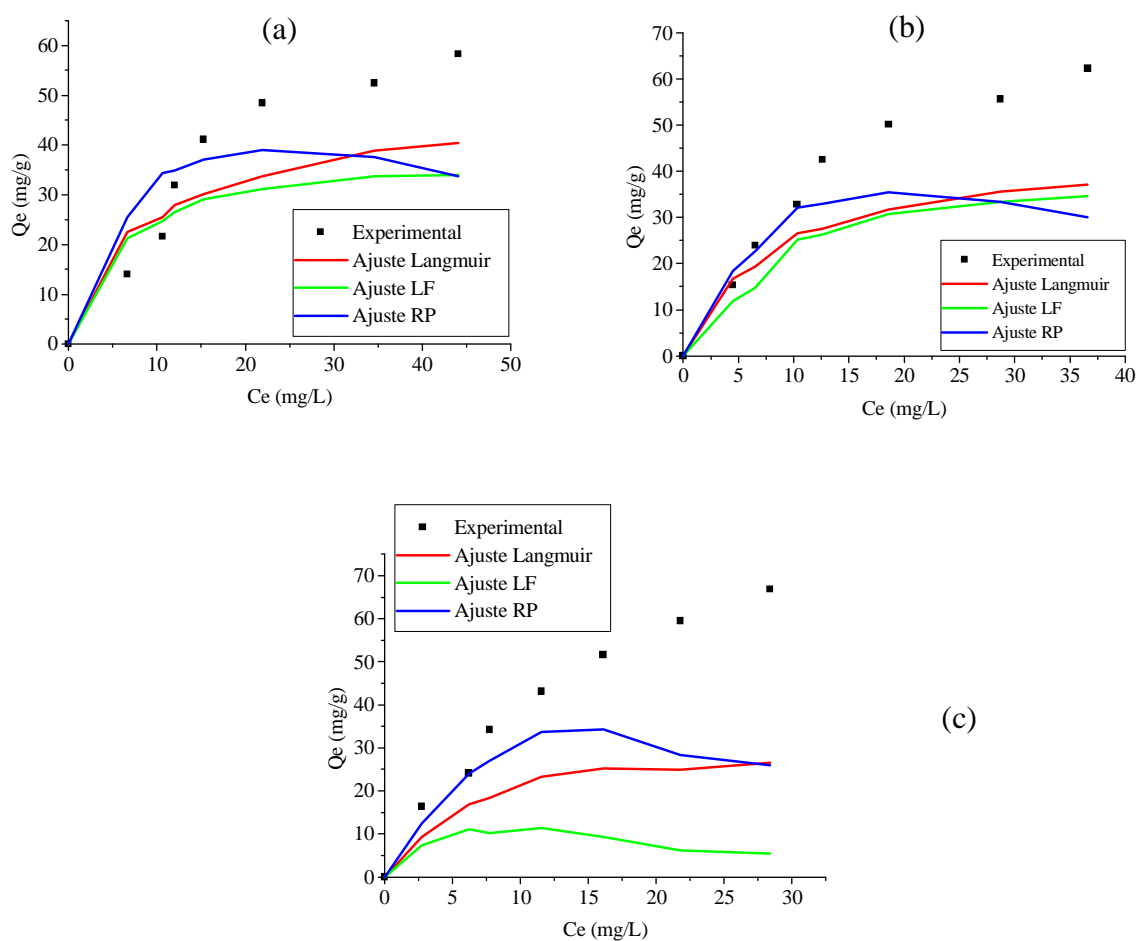
	a1	b1	a12	b11	b12	$R^2$		a2	b2	a21	b22	b21	$R^2$
B	9,0139	0,6055	0,1833	0,35	0,5833	0,99	T	9,4894	0,6242	0,1833	0,35	0,5833	0,99
B	9,0139	0,6055	0,2667	0,60	0,2667	0,99	X	8,3269	0,6761	0,2667	0,60	0,2667	0,99
T	9,4894	0,6242	0,4267	1,10	0,4267	0,99	X	8,3269	0,6761	0,4267	1,10	0,4267	0,99

A partir dos parâmetros determinados, apresentados na Tabela 5.19, pode-se ajustar o modelo empírico de Freundlich com suas respectivas equações, aos dados experimentais, sendo  $a_1$ ,  $b_1$ ,  $a_2$  e  $b_2$  os valores dos parâmetros ajustados ao modelo de Freundlich monocomponente e  $a_{12}$ ,  $b_{11}$ ,  $b_{12}$ ,  $a_{21}$ ,  $b_{22}$ ,  $b_{21}$  obtidos por um ajuste pelo método dos mínimos quadrados aos dados experimentais bicomponentes.

### 5.1.4.2 Isotermas de Adsorção Tricomponente

As isotermas de adsorção dos sistemas tricomponentes foram obtidas para o sistema ternário dos compostos BTX. O experimento foi realizado na temperatura de 23°C, 120 rpm utilizando-se 0,5 g de carvão ativado.

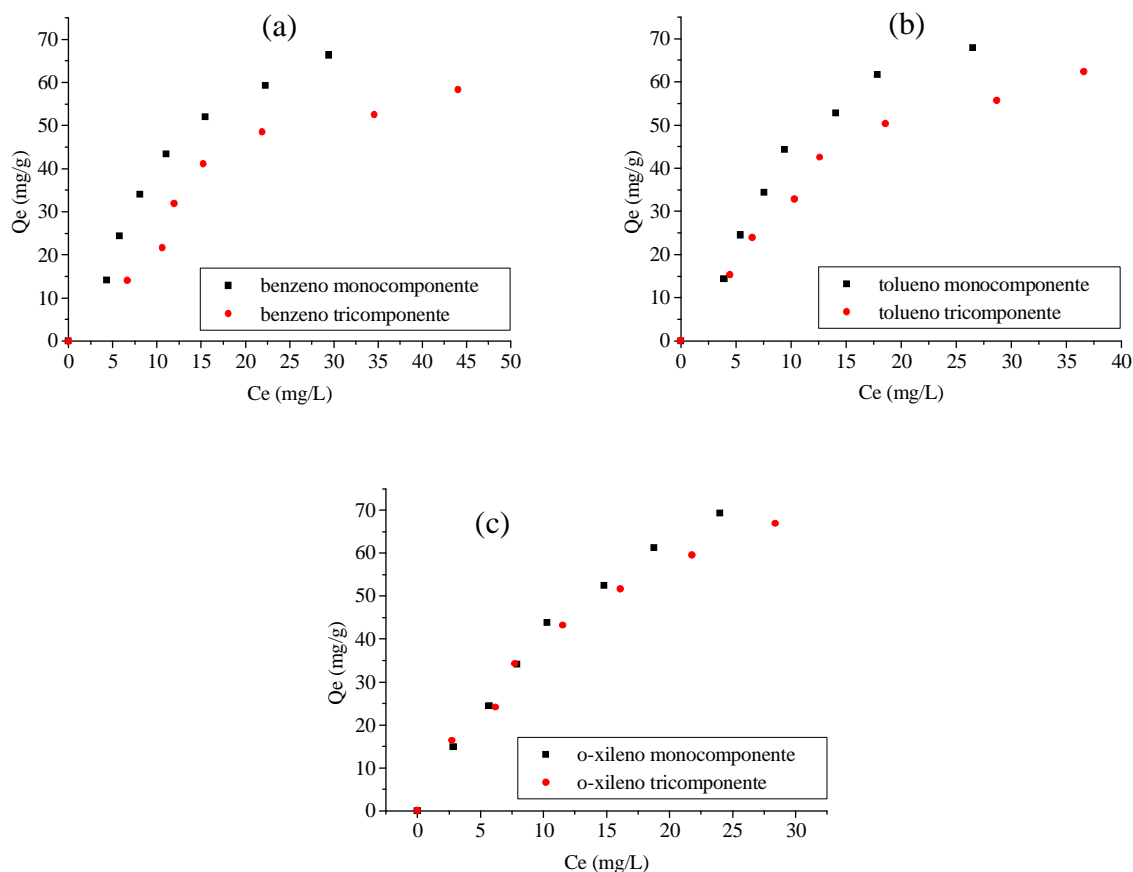
As Figuras 5.29 (a)-(c) representam as isotermas de adsorção obtidas para a mistura tricomponente dos compostos BTX sobre carvão ativado.



**Figura 5. 29** - Isoterma de adsorção obtida para a mistura tricomponente, benzeno, tolueno e o-xileno sobre carvão ativado, (a) benzeno (b) tolueno e (c) o-xileno ( $T=23^{\circ}\text{C}$ , pH inicial 6,4 e 120 rpm).

Através das Figuras 5.29 (a)-(c), pode-se verificar que, como obtido para o sistema bicomponente, os modelos apresentados para a adsorção de três componentes não se ajustaram bem aos dados experimentais, especialmente quando a concentração é elevada. Isso pode ter ocorrido devido ao uso dos dados monocomponentes para o ajuste tricomponente.

Na Figura 5.30 (a)-(c), é apresentada a comparação entre as isotermas de adsorção monocomponente e tricomponente dos compostos BTX, sobre carvão ativado.



**Figura 5. 30** - Comparação entre a isoterma de adsorção monocomponente e tricomponente dos compostos BTX sobre carvão ativado, (a) benzeno monocomponente e benzeno na mistura tolueno e o-xileno; (b) tolueno monocomponente e tolueno na mistura benzeno e o-xileno e; (c) o-xileno monocomponente e o-xileno na mistura benzeno e tolueno ( $T=23^{\circ}\text{C}$ , pH inicial 6,4 e 120 rpm).

Verifica-se que a influência de mais de um soluto sobre um único composto é negativa, pois há uma maior competição pelo sítio ativo do carvão ativado. Na mistura tricomponente, o benzeno é o composto que menos é adsorvido na fase sólida, seguido do tolueno e posteriormente o o-xileno.

Devido à maior interação do o-xileno com o carvão ativado, como apresentado para os resultados monocomponentes, sendo o o-xileno um composto menos solúvel, menos polar, e com maior massa molecular, é o contaminante que mais interage com a fase sólida apresentando maior capacidade de adsorção que os outros dois compostos. Estes resultados foram obtidos para o carvão ativado de casca de coco, cedido pela empresa Carbomafra.

## 5.2 RESULTADOS NUMÉRICOS

Com a ajuda da modelagem e simulação numérica, pode-se projetar uma coluna em escala piloto e industrial com maior segurança, pois o comportamento e as melhores condições de operação da coluna passam a ser previstas em função dos fenômenos presentes. O algoritmo numérico desenvolvido é utilizado para simular o processo de adsorção dos compostos BTX, em uma coluna de adsorção de leito fixo empacotada com carvão ativado. Tal simulação se dá através da solução numérica do modelo proposto no Capítulo III, utilizando o Método de Volumes Finitos, com função de interpolação UDS e CDS.

### 5.2.1 Teste da Malha Computacional e do Passo de Tempo

Através do algoritmo numérico podem ser determinados os perfis de concentração dos compostos BTX para qualquer intervalo de tempo, seja no estado transiente ou no estado estacionário, bem como para qualquer posição ao longo do raio da partícula e da altura da coluna. Portanto, em uma solução numérica, os resultados devem ser independentes do número de divisões feitas na malha computacional ( $\Delta z$ ,  $\Delta r$ ) e independentes do passo de tempo empregado para o avanço da solução ao longo do tempo ( $\Delta t$ ).

Os testes para verificar a influência da malha computacional adotada e do passo de tempo empregado na solução numérica foram realizados para o composto tolueno, utilizando-se as dimensões da coluna apresentadas em Chatzopoulos e Varma (1995).

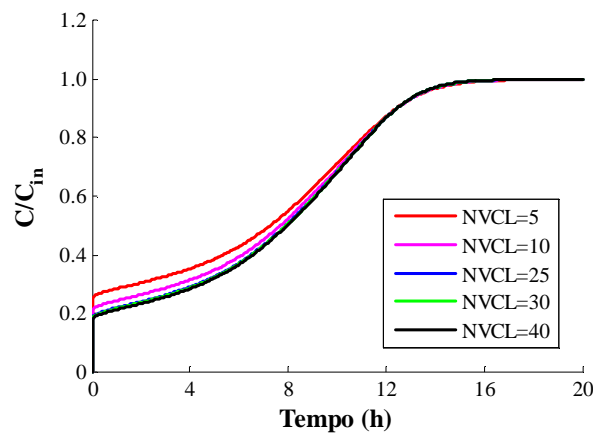
Realizou-se um teste para a malha com 5 volumes ( $\Delta z = 1,5$ ), 10 volumes ( $\Delta z = 0,75$ ), 25 volumes ( $\Delta z = 0,3$ ), 30 volumes ( $\Delta z = 0,25$ ) e 40 volumes ( $\Delta z = 0,1875$ ), ao longo da coluna, e com 15 volumes ( $\Delta r = 0,0086$ ), 18 volumes ( $\Delta r = 0,0072$ ), 25 volumes ( $\Delta z = 0,0052$ ) e 35 volumes ( $\Delta z = 0,0037$ ), ao longo do raio da partícula, sendo que os resultados estão ilustrados nas Figuras 5.31 e 5.32.

Através das Figuras 5.31 e 5.32, pode-se verificar que um menor valor de  $\Delta z$  e  $\Delta r$  torna a malha computacional mais refinada e que a solução independe desses valores. Para este trabalho adotou-se a malha 30 para a coluna de adsorção e 25 para a partícula de carvão ativado, por apresentar o mesmo resultado do que malhas mais refinadas, exigindo um menor esforço computacional e, conseqüentemente, menor tempo para obtenção dos resultados.

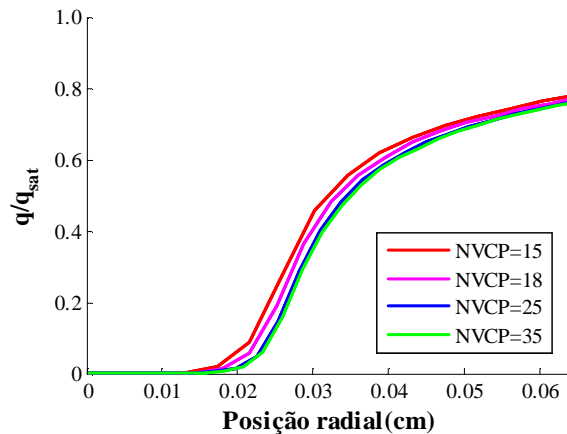
Foram realizados testes com o passo de tempo e o resultado obtido é apresentado na Figura 5.33. Verifica-se que o  $\Delta t$  não altera o comportamento da curva de adsorção do

composto, mas o que limita seu valor é a convergência da solução numérica. Quando se usa a formulação explícita, para a solução das equações no tempo, existe uma limitação no valor do  $\Delta t$ , onde os coeficientes das equações começam a resultar em valores negativos.

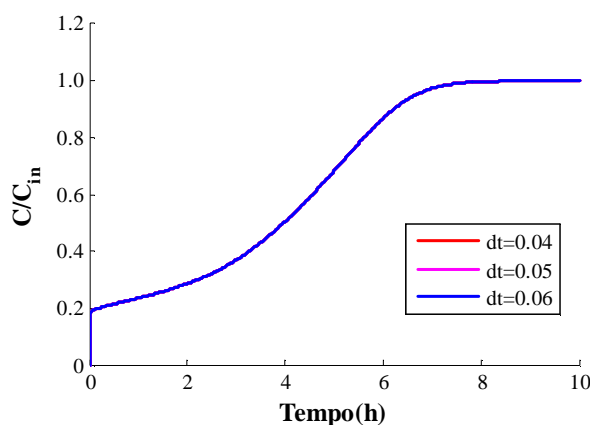
Segundo Maliska (1995), o uso de coeficientes negativos, associado à natureza do método iterativo usado para a solução do sistema linear, pode impedir totalmente a obtenção da solução. Para evitar problema de convergência do código computacional desenvolvido neste trabalho, o valor do passo de tempo usado foi de 0,05 segundos.



**Figura 5. 31** – Curva de ruptura do tolueno para uma vazão de alimentação de 345 mL/min e diferentes volumes de controle da malha computacional.



**Figura 5. 32** – Perfil de concentração do tolueno ao longo do raio da partícula, na fase sólida, para uma vazão de alimentação de 345 mL/min, em diferentes volumes de controle da malha computacional.



**Figura 5.33** – Curva de ruptura do tolueno para uma vazão de alimentação de 345 mL/min e para diferentes passos de tempo.

O tempo computacional para obter a convergência dos resultados foi de aproximadamente 10 minutos para cada simulação realizada.

### 5.2.2 Validação e Resultados

Com o objetivo de validar o modelo matemático proposto e a metodologia numérica desenvolvida, são resolvidas as equações que descrevem o processo de adsorção do tolueno, utilizando uma coluna de leito fixo. Os resultados obtidos pela simulação numérica são comparados com três diferentes situações estudadas experimentalmente por Chatzopoulos e Varma (1995). A coluna utilizada para obter os dados experimentais possui comprimento de 7,5 cm e diâmetro interno de 2,54 cm, preenchida com carvão ativado. Uma descrição mais detalhada do experimento pode ser encontrada em Chatzopoulos e Varma (1995). Os parâmetros de entrada do modelo, utilizados nos três casos em estudo, para determinar os perfis de concentração do tolueno, são apresentados na Tabela 5.20.

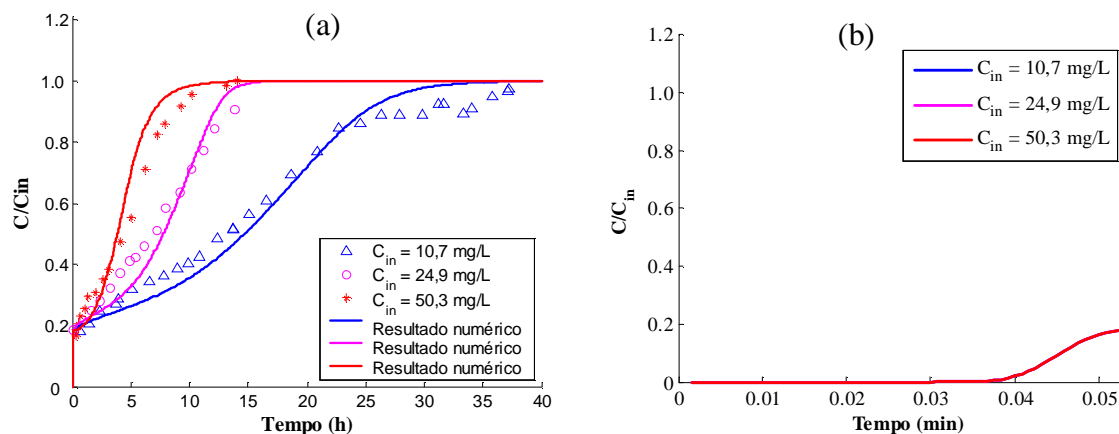
A solução numérica é obtida neste trabalho utilizando-se uma malha de 30 volumes de controle na direção axial,  $z$ , e 25 volumes de controle na posição radial,  $r$ , pois a solução obtida com tal malha está em concordância com a solução obtida com malhas mais refinadas.

A Figura 5.34 apresenta a curva de ruptura do tolueno obtida empregando-se o modelo matemático, utilizando-se os parâmetros apresentados na Tabela 5.20. Os resultados numéricos obtidos neste trabalho são confrontados com os resultados experimentais obtidos na literatura, para os três casos diferentes, variando-se a concentração inicial na entrada da coluna, designados de caso 1, caso 2 e caso 3, conforme dados apresentados na Tabela 5.20.

A Figura 5.34 (a) e (b) apresenta os resultados obtidos para a concentração normalizada ( $C/C_{in}$ ), onde  $C_{in}$  é a concentração mássica do tolueno na alimentação, em função do tempo para todos os casos estudados, e um zoom dos primeiros instantes da adsorção.

**Tabela 5. 20** - Parâmetros utilizados para obtenção das curvas de ruptura do tolueno Chatzopoulos e Varma (1995).

Parâmetros		Caso 1	Caso 2	Caso 3
$C_{in}$	(mg/L)	10,70	24,90	50,30
$\varepsilon_L$	(adim.)	0,423	0,423	0,423
$k$	(adim.)	5,086	5,086	5,086
$D_s$	(cm <sup>2</sup> /s)	$3,59 \times 10^{-5}$	$3,59 \times 10^{-5}$	$3,59 \times 10^{-5}$
$D_m$	(cm <sup>2</sup> /s)	$9,8 \times 10^{-6}$	$8,6 \times 10^{-6}$	$8,4 \times 10^{-6}$
$q_{sat}$	(mg/g)	241,93	241,93	241,93
$\rho_s$	(g/L)	600	600	600
$M$	(g)	15	15	15
$d_p$	(mm)	1,295	1,295	1,295
$D_c$	(cm)	2,54	2,54	2,54
$k_f$	(cm/s)	$10,1 \times 10^{-3}$	$10,1 \times 10^{-3}$	$10,1 \times 10^{-3}$
$Q$	(mL/min)	345	345	345
$T$	(°C)	25	25	25
$L$	(cm)	7,5	7,5	7,5
$\alpha_1$	(mg/g)(mg/L) <sup>-<math>\beta_1</math></sup>	120,03	120,03	120,03
$\alpha_2$	(mg/L) <sup>-<math>\beta_2</math></sup>	0,306	0,306	0,306
$\beta_1$	(adim.)	0,5675	0,5675	0,5675
$\beta_2$	(adim.)	0,5955	0,5955	0,5955



**Figura 5. 34** - Curva de ruptura do tolueno (a) experimental (Chatzopoulos e Varma (1995)) e simulada, obtidas para diferentes concentrações iniciais e (b) a aplicação de um zoom nos primeiros instantes da adsorção.



Analisando-se os resultados apresentados na Figura 5.34, é possível observar que os resultados obtidos no presente trabalho apresentam uma boa concordância com os valores experimentais obtidos por Chatzopoulos e Varma (1995), corroborando o modelo matemático utilizado e a metodologia numérica empregada, demonstrando que estes representam com boa precisão o real processo de adsorção, permitindo que outras situações sejam simuladas. O erro máximo obtido numericamente em relação aos dados experimentais foi de 11,52%.

### 5.2.3 Simulação Monocomponente dos Compostos BTX em Coluna de Leito Fixo

A Tabela 5.21 apresenta as condições e os parâmetros necessários para a determinação das curvas de ruptura e perfis de concentração dos compostos BTX utilizando os parâmetros cinéticos e de equilíbrio determinados experimentalmente neste trabalho. A isoterma utilizada para descrever os dados de equilíbrio obtidos experimentalmente foi a isoterma de Langmuir. Os outros parâmetros foram tomados como base o caso 3 da Tabela 5.20.

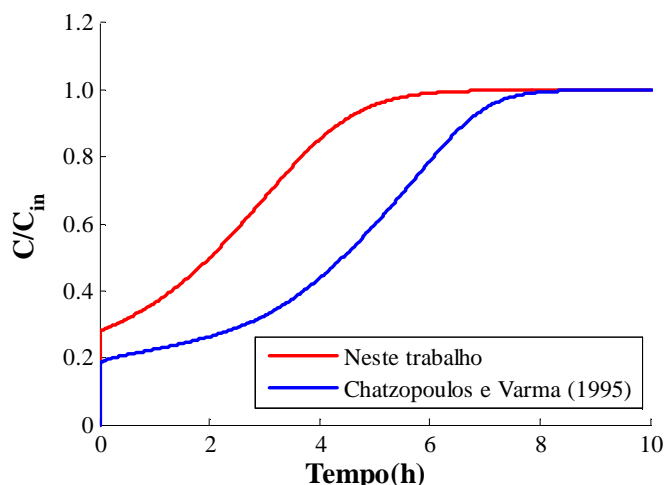
**Tabela 5. 21** - Condições e parâmetros necessários para a determinação das curvas de ruptura e perfis de concentração dos compostos BTX.

Parâmetros		Benzeno	Tolueno	o-Xileno	
$C_{in}$	(mg/L)	(1)	50	50	50
$\varepsilon_L$	(adim.)	(2)	0,51	0,51	0,51
$D_s$	(cm <sup>2</sup> /s)	(2)	9,17x10 <sup>-7</sup>	7,17x10 <sup>-7</sup>	10,8x10 <sup>-7</sup>
$D_m$	(cm <sup>2</sup> /s)	(2)	9,8x10 <sup>-6</sup>	8,6x10 <sup>-6</sup>	8,4x10 <sup>-6</sup>
$\rho_s$	(g/L)	(2)	1123	1123	1123
$d_p$	(cm)	(2)	0,085	0,085	0,085
$D_c$	(cm)	(1)	2,54	2,54	2,54
$k_f$	(cm/s)	(2)	6,39x10 <sup>-3</sup>	5,85x10 <sup>-3</sup>	5,77x10 <sup>-3</sup>
$Q$	(mL/min)	(1)	345	345	345
$T$	(°C)	(2)	23	23	23
$L$	(cm)	(1)	7,5	7,5	7,5
$b$	(L/g)	(2)	0,0490	0,0497	0,0405
$q_{max}$	(mg/g)	(2)	114,77	125,09	141,30

<sup>(1)</sup> CHATZOPOULOS e VARMA (1995), <sup>(2)</sup> Valores obtidos experimentalmente neste trabalho.

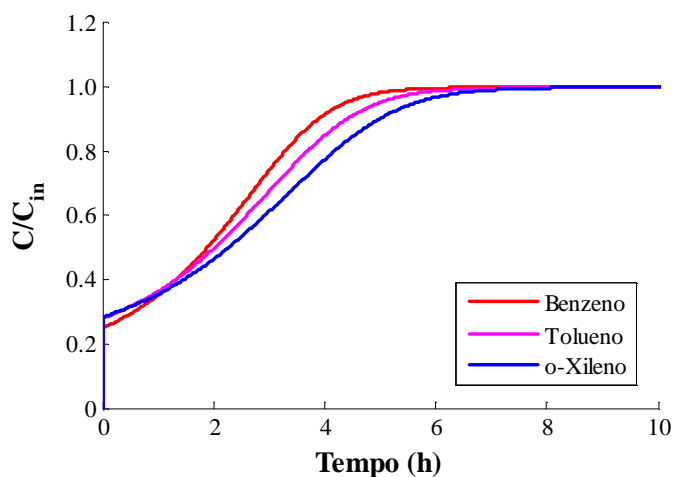
A Figura 5.35 apresenta a curva de ruptura do tolueno obtida neste trabalho com os dados cinéticos e de equilíbrio termodinâmicos experimentais e a curva de ruptura obtida a

partir dos dados do trabalho de Chatzopoulos e Varma (1995). Verifica-se que as curvas de ruptura apresentam uma mesma tendência, e o desvio obtido pelas duas curvas é devido a diferentes propriedades físicas dos diferentes carvões ativados utilizados.



**Figura 5. 35** – Curva de ruptura do tolueno para uma vazão de alimentação de 345 mL/min obtido por Chatzopoulos e Varma (1995) e o obtido com os parâmetros cinéticos e de equilíbrio neste trabalho.

A Figura 5.36 apresenta as curvas de ruptura dos compostos BTX, para uma concentração de alimentação de 50 mg/L e uma vazão de alimentação de 345 mL/min, obtido com os resultados cinéticos e termodinâmicos deste trabalho.



**Figura 5. 36** - Curvas de ruptura dos compostos BTX para uma concentração de alimentação  $C_{in}=50$  mg/L e vazão de alimentação  $Q=345$  mL/min.

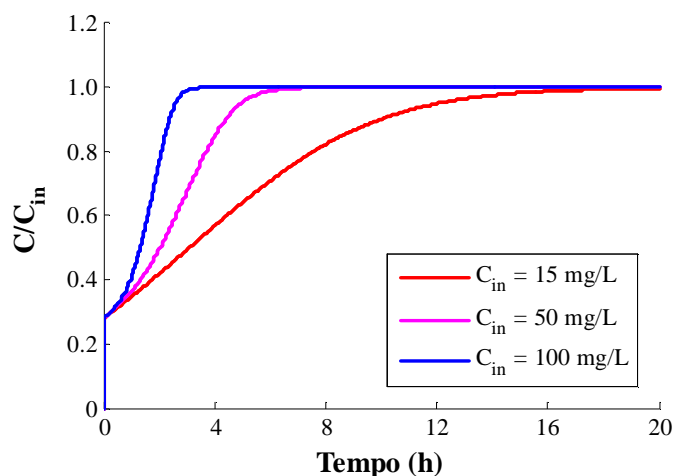
Analisando-se os resultados apresentados na Figura 5.36, verifica-se que a ordem de adsorção dos compostos é confirmada para o-xileno > tolueno > benzeno. Para as mesmas

condições experimentais empregadas na adsorção dos compostos BTX, verifica-se que a saturação da coluna acontece antes para o tolueno, em torno de 5,8 horas ( $\cong 350$  min) seguida pelo benzeno de 6,6 horas ( $\cong 400$  min) e do o-xileno em torno de 8 horas ( $\cong 480$  min), confirmando os dados experimentais das Figuras 5.3 a 5.5.

Com o objetivo de prever a influência de algumas das condições de operação na eficiência de um processo de adsorção, realizou-se uma análise de sensibilidade paramétrica. Os parâmetros estudados incluem: diferentes concentrações de alimentação, diferentes vazões de alimentação variando duas concentrações de alimentação, diferentes diâmetros de partícula e diferentes alturas do leito. São apresentados também os perfis de concentrações obtidos no interior da partícula adsorvente e ao longo do comprimento da coluna.

Aqui, serão apresentadas apenas as simulações das curvas de ruptura e perfis de concentração do tolueno, sendo que para o benzeno e o o-xileno, o comportamento é análogo, conforme mostra a Figura 5.36.

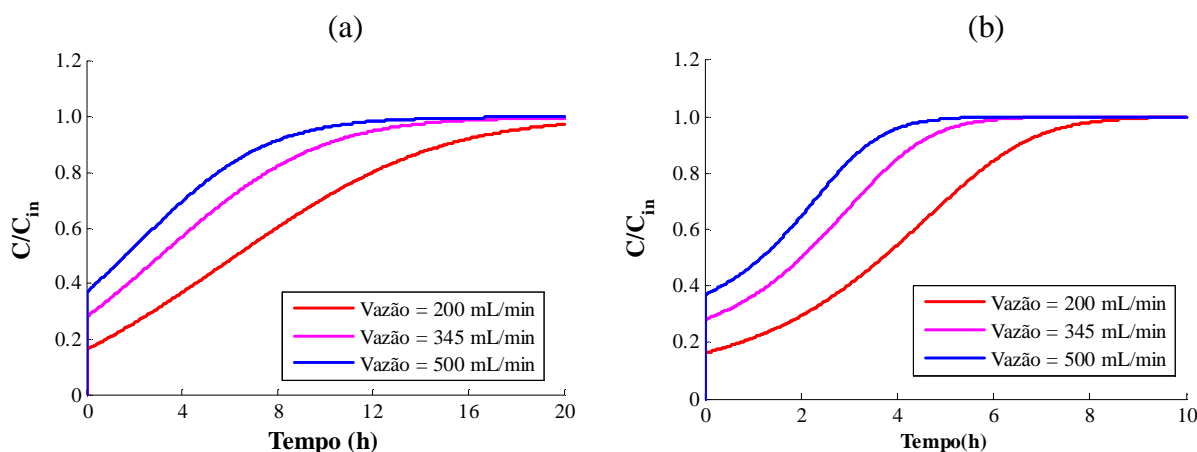
A Figura 5.37 apresenta as curvas de ruptura para diferentes concentrações de alimentação do tolueno para uma vazão de alimentação de 345 mL/min.



**Figura 5.37** - Curvas de ruptura do tolueno para diferentes concentrações iniciais; vazão de alimentação  $Q = 345$  mL/min.

Através da Figura 5.37, pode-se observar que a saturação da coluna, para uma maior concentração de alimentação do tolueno, no caso  $C_{in} = 100$  mg/L, ocorre em um tempo menor, aproximadamente 3 horas, quando comparado com uma concentração menor,  $C_{in} = 15$  mg/L. Isto ocorre devido à maior concentração de entrada do tolueno na corrente de alimentação, que ocupa mais rapidamente os sítios ativos disponíveis no adsorvente, comparativamente à situação de quando a concentração de alimentação é menor.

A Figura 5.38 apresenta os resultados numéricos das curvas de ruptura da adsorção do tolueno em diferentes vazões de entrada, sendo que para a Figura 5.38 (a) é utilizada uma concentração de alimentação de 15 mg/L e, para a Figura 5.38 (b), de 50 mg/L.

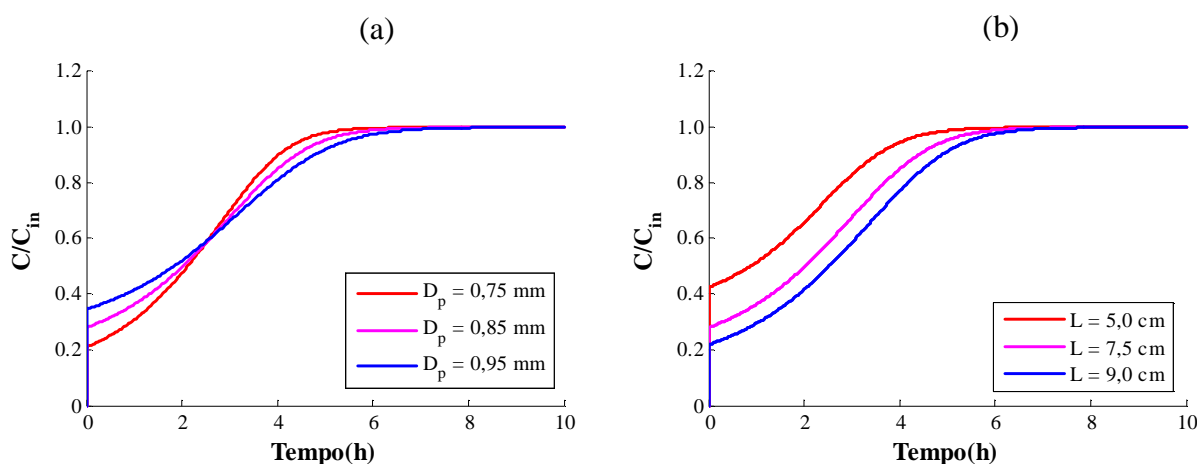


**Figura 5.38** - Curvas de ruptura do tolueno para diferentes vazões de entrada: (a) efeito da vazão,  $Q$ , para  $C_{in} = 15$  mg/L, (b) efeito da vazão,  $Q$ , para  $C_{in} = 50$  mg/L.

Analisando-se a Figura 5.38, verifica-se que quanto maior for a vazão de alimentação do tolueno, menor é o tempo de saturação da coluna. Isto ocorre porque a coluna receberá uma carga maior para uma vazão maior, fazendo com que os sítios ativos sejam ocupados em um tempo menor. Analisando-se os resultados obtidos para uma concentração maior, mantendo-se a vazão fixa,  $Q = 500$  mL/min, observa-se que para uma concentração de alimentação maior,  $C_{in} = 50$  mg/L, a saturação da coluna ocorre em um tempo menor.

Na Figura 5.39 é avaliada a influência do diâmetro da partícula do carvão ativado, e a altura do leito para uma mesma vazão e concentração de alimentação.

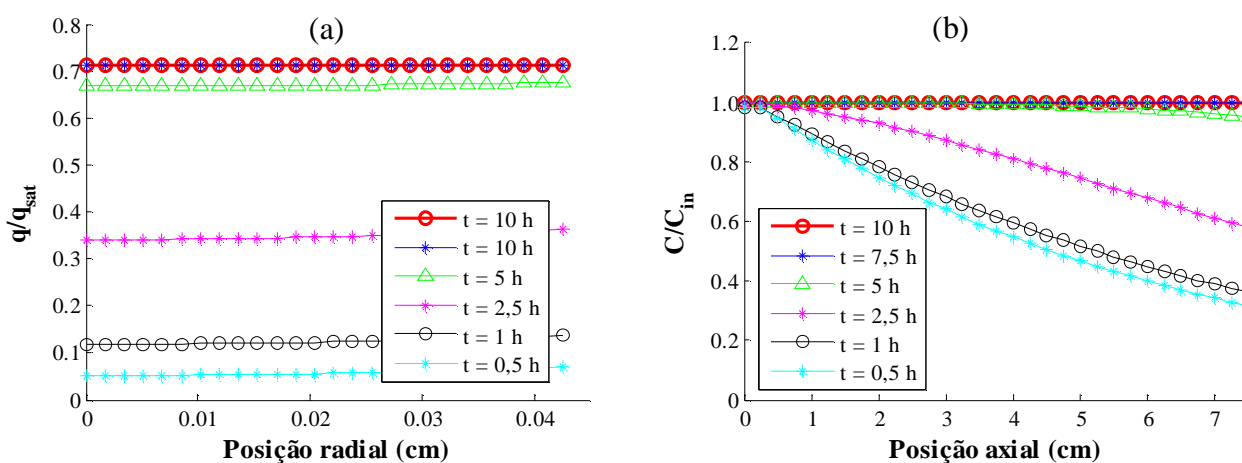
Através da Figura 5.39 (a), observa-se que quanto maior for o diâmetro da partícula do adsorvente, maior é o tempo para se obter a saturação, resultado este semelhante ao obtido por Chatzopoulos e Varma (1995). Analisando a Figura 5.39 (b), verifica-se que quanto menor for a altura do leito, por exemplo,  $L = 5$  cm, menor é o tempo para saturação do adsorvente. Isto se deve ao fato de uma menor altura do leito apresentar menos partículas adsorventes na coluna; com isso a coluna satura antes, comparativamente a uma altura de leito maior, por exemplo,  $L = 9$  cm.



**Figura 5.39** - Curvas de ruptura do tolueno para  $C_{in} = 50$  mg/L e  $Q = 350$  mL/min: (a) efeito do diâmetro da partícula,  $d_p$ , mantendo-se o volume do leito constante, e (b) efeito do comprimento da coluna,  $L$ .

Portanto, quanto maior é o leito, maior é o tempo de ruptura. A altura do leito é um parâmetro bastante importante no processo de adsorção, pois está relacionada com a quantidade de carvão ativo na coluna de adsorção; logo, quanto maior é essa altura, maior é a capacidade de adsorção de soluto.

Na Figura 5.40 são apresentados os perfis de concentração do tolueno na fase sólida, Figura 5.40 (a), para vários tempos de adsorção, ao longo do raio da partícula, e os perfis de concentração do tolueno, na fase líquida ao longo da coluna, Figura 5.40 (b), para diferentes tempos de adsorção. Os perfis foram obtidos na saída da coluna para uma concentração de alimentação de 50 mg/L e vazão de 345 mL/min.



**Figura 5.40** - (a) Perfil da concentração do tolueno ao longo do raio da partícula, na fase sólida, para diferentes tempos de adsorção,  $Q = 345$  mL/min e  $C_{in} = 50$  mg/L; (b) perfil de concentração do tolueno na fase líquida ao longo da posição  $z$  na coluna, para diferentes tempos de adsorção,  $Q = 345$  mL/min e  $C_{in} = 50$  mg/L.

Através da Figura 5.40 (a), é possível observar uma variação acentuada da concentração de tolueno na direção radial. Isso acontece quando o tamanho das partículas é muito pequeno, sendo que a resistência à transferência de massa interna é baixa, fazendo com que a concentração no centro da partícula seja praticamente igual a sua concentração na superfície. Também podemos observar que quanto maior for o tempo de adsorção, maior será a concentração do tolueno dentro da partícula. Isto quer dizer que a partícula, com o passar do tempo, vai se saturando e, para o tempo de adsorção de aproximadamente 7,5 horas, a partícula se encontra completamente saturada, cessando o processo de transferência de massa da fase líquida para a fase sólida. Quando a partícula está saturada, a concentração de tolueno no interior da coluna, na fase líquida, se iguala à concentração do composto na entrada da coluna,  $C_{in}$ . Isto é devido ao fato das partículas do adsorvente já estarem saturadas, conforme pode ser visto na Figura 5.40 (b). Com isso confirma-se a saturação da fase sólida e, conseqüentemente, a saturação da coluna.

#### 5.2.4 Simulação da Adsorção Bicomponente dos Compostos BTX em Leito Fixo

A Tabela 5.22 apresenta as condições e os parâmetros necessários para a determinação das curvas de ruptura dos compostos benzeno e tolueno utilizando os parâmetros cinéticos determinados experimentalmente neste trabalho. Como não foram obtidos bons ajustes para os dados de equilíbrio termodinâmicos para os dados bicomponentes, ajustou-se uma equação polinomial aos dados experimentais de equilíbrio, com o objetivo de predizer a curva de ruptura.

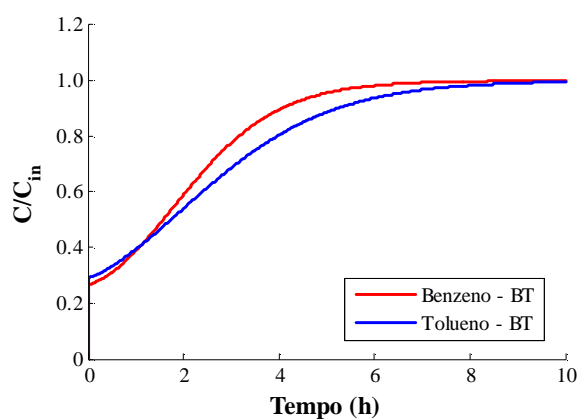
Os polinômios de ajuste aos dados experimentais bicomponentes são  $q_{eB} = 0,0067C_{eB}^2 + 0,0962C_{eB} + 1,2527$  e  $q_{eT} = 0,0037C_{eT}^2 + 0,1653C_{eT} + 0,7195$  apresentando coeficientes de correlação de  $R_B^2 = 0,9717$  e  $R_T^2 = 0,9821$ , respectivamente. Os outros parâmetros foram tomados como base o caso 3 da Tabela 5.20.

**Tabela 5. 22** - Condições e parâmetros necessários para determinação das curvas de ruptura do benzeno e tolueno.

Parâmetros		Benzeno	Tolueno
$C_{in}$ (mg/L)	(1)	50	50
$\varepsilon_L$ (adim.)	(2)	0,51	0,51
$D_s$ (cm <sup>2</sup> /s)	(2)	$10,55 \times 10^{-7}$	$10,4 \times 10^{-7}$
$D_m$ (cm <sup>2</sup> /s)	(2)	$9,8 \times 10^{-6}$	$8,6 \times 10^{-6}$
$\rho_s$ (g/L)	(2)	1123	1123
$d_p$ (cm)	(2)	0,085	0,085
$D_c$ (cm)	(1)	2,54	2,54
$k_f$ (cm/s)	(2)	$6,39 \times 10^{-3}$	$5,86 \times 10^{-3}$
$Q$ (mL/min)	(1)	345	345
$T$ (°C)	(2)	23	23
$L$ (cm)	(1)	7,5	7,5

<sup>(1)</sup> CHATZOPOULOS e VARMA (1995), <sup>(2)</sup> Valores obtidos experimentalmente neste trabalho.

A Figura 5.41 representa as curvas de ruptura da mistura benzeno e tolueno com os dados cinéticos e de equilíbrio obtidos neste trabalho.

**Figura 5. 41** - Curvas de ruptura do benzeno e tolueno na mistura benzeno / tolueno para uma concentração de alimentação de 50 mg/L e vazão de alimentação de 345 mL/min.

Através da Figura 5.41 pode-se verificar que a ruptura do leito acontece em torno de 7 horas para o benzeno e em 9 horas para o tolueno. Para a mistura benzeno e tolueno, houve alteração na velocidade de adsorção, quando comparada aos resultados dos compostos monocomponentes. Conforme Al-Duri e McKay (1992), a presença do segundo componente

umenta a velocidade relativa de difusão do componente originariamente mais lento e retarda a adsorção do componente mais rápido.

### 5.2.5 Simulação da Adsorção Tricomponente dos Compostos BTX em Leito Fixo

A Tabela 5.23 apresenta as condições e os parâmetros necessários para a determinação das curvas de ruptura dos compostos BTX multicomponentes, utilizando os parâmetros cinéticos determinados experimentalmente neste trabalho. Aqui novamente os dados de equilíbrio foram ajustados por uma equação polinomial, pois as equações apresentadas no Capítulo II, para o ajuste dos dados multicomponente, não apresentaram bons coeficientes de correlação. Os polinômios de ajuste aos dados experimentais tricomponentes são  $q_{eB} = 0,0135C_{eB}^2 - 0,1425C_{eB} + 2,9564$ ,  $q_{eT} = 0,0102C_{eT}^2 - 0,1084C_{eT} + 1,6467$  e  $q_{eX} = 0,0056C_{eX}^2 + 0,0282C_{eX} + 0,5777$ , apresentando coeficientes de correlação de  $R_B^2 = 0,9277$ ,  $R_T^2 = 0,9661$  e  $R_X^2 = 0,9919$ , respectivamente. Os outros parâmetros também foram tomados como base o caso 3 da Tabela 5.20.

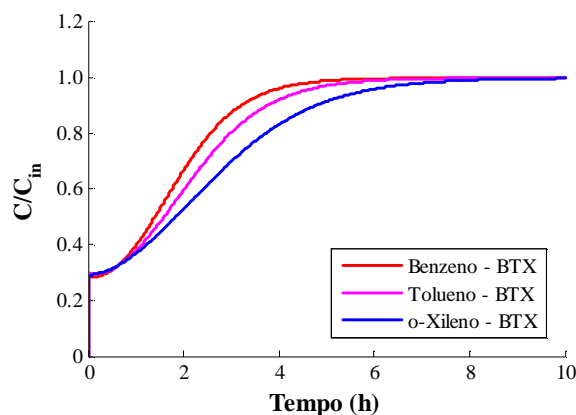
**Tabela 5. 23** - Condições e parâmetros necessários para a determinação das curvas de ruptura dos compostos BTX.

Parâmetros		Benzeno	Tolueno	o-Xileno
$C_{in}$ (mg/L)	(1)	50	50	50
$\varepsilon_L$ (adim.)	(2)	0,51	0,51	0,51
$D_s$ (cm <sup>2</sup> /s)	(2)	9,12x10 <sup>-7</sup>	10,53x10 <sup>-7</sup>	10,68x10 <sup>-7</sup>
$D_m$ (cm <sup>2</sup> /s)	(2)	9,8x10 <sup>-6</sup>	8,6x10 <sup>-6</sup>	8,4x10 <sup>-6</sup>
$\rho_s$ (g/L)	(2)	1123	1123	1123
$d_p$ (cm)	(2)	0,085	0,085	0,085
$D_c$ (cm)	(1)	2,54	2,54	2,54
$k_f$ (cm/s)	(2)	6,39x10 <sup>-3</sup>	5,86x10 <sup>-3</sup>	5,76x10 <sup>-3</sup>
$Q$ (mL/min)	(1)	345	345	345
$T$ (°C)	(2)	23	23	23
$L$ (cm)	(1)	7,5	7,5	7,5

<sup>(1)</sup> CHATZOPOULOS e VARMA (1995), <sup>(2)</sup> Valores obtidos experimentalmente neste trabalho.



A Figura 5.42 apresenta as curvas de ruptura da mistura benzeno, tolueno e o-xileno, obtido utilizando os dados cinéticos e de equilíbrio deste trabalho.

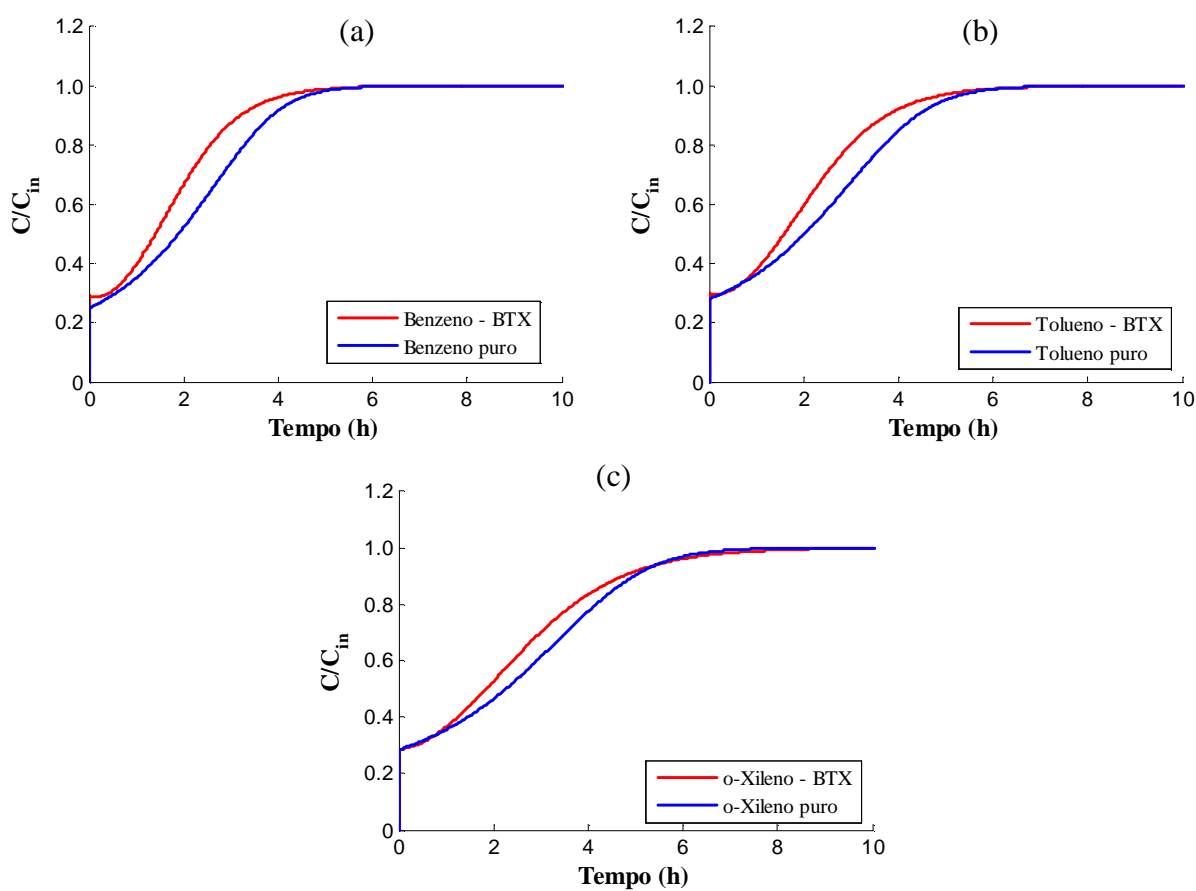


**Figura 5. 42** - Curvas de ruptura do benzeno, tolueno e o-xileno na mistura BTX para uma concentração de alimentação de 50 mg/L e vazão de alimentação de 345 mL/min.

A Figura 5.42 apresenta as curvas de ruptura para a mistura tricomponente dos compostos BTX. Pode-se verificar que o tempo de saturação da coluna para o benzeno é em torno de 5,5 horas, do tolueno é em torno de 6 horas e do o-xileno, em torno de 8 horas. O o-xileno é o composto que se encontra em maior quantidade na fase sólida, seguido do tolueno e do benzeno, confirmando os resultados obtidos anteriormente.

As Figuras 5.43 (a)-(c) representam as curvas de ruptura do benzeno, tolueno e o-xileno na mistura BTX para uma concentração de alimentação de 50 mg/L e vazão de alimentação de 345 mL/min e as curvas de ruptura dos compostos BTX puros, nas mesmas condições estudadas.

Para a mistura tricomponente, pode-se inferir que cada contaminante é influenciado negativamente na presença do outro composto, e que o contaminante na mistura satura a coluna antes do que se estivesse sozinho em solução.



**Figura 5. 43** - Curvas de ruptura (a) benzeno puro e benzeno na mistura BTX, (b) tolueno puro e tolueno na mistura BTX, e (c) o-xileno puro e o-xileno na mistura BTX para uma concentração de alimentação de 50 mg/L e vazão de alimentação de 345 mL/min.

Através do uso da solução computacional, foi possível reproduzir adequadamente a situação de ruptura de uma coluna de adsorção, nas condições prescritas nos experimentos e, a partir dessas simulações, é possível extrapolar as condições geométricas do leito e condições operacionais da coluna, para obter uma solução em qualquer escala industrial.

## CAPÍTULO VI

### CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste trabalho foi realizado o estudo do processo de adsorção dos compostos BTX em solução aquosa utilizando como adsorvente carvão ativado. Foram realizados estudos cinéticos e de equilíbrio termodinâmico mono e multicomponente em sistema batelada para predição das curvas de ruptura, a partir de solução numérica, em leito fixo de adsorvente.

Os parâmetros cinéticos e de equilíbrio foram obtidos experimentalmente em reatores batelada, no LABMASSA – Laboratório de Transferência de Massa, do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da UFSC.

A cinética de adsorção dos compostos BTX, para uma concentração de 50 mg/L, atinge o equilíbrio em torno de 7 horas para o benzeno, 6 horas para o tolueno e em torno de 8 horas para o o-xileno, monocomponente. Pelo ajuste cinético, comprova-se que a adsorção do tolueno é a mais rápida comparativamente aos contaminantes estudados. Para o sistema bicomponente, a cinética de adsorção é rápida, sendo que os valores de difusão homogênea encontrados são muito próximos aos encontrados nos respectivos sistemas monocomponentes.

Os dados experimentais da cinética de adsorção ajustaram-se bem ao modelo de difusão homogênea. Os valores de difusão homogênea para os sistemas mono e multicomponente são coerentes quando comparados a outros trabalhos na literatura para a adsorção sobre carvão ativado.

Para a adsorção multicomponente, pode-se concluir que benéficas e prejudiciais interações entre os contaminantes e a superfície do adsorvente foram determinadas, sendo que a presença do segundo componente aumenta a velocidade relativa de difusão do componente originariamente mais lento e retarda a adsorção do componente mais rápido.

Para o aumento da concentração inicial de cada contaminante, ocorre uma diminuição na velocidade de adsorção devido à rápida saturação dos sítios ativos.

O coeficiente de transferência de massa no filme líquido foi determinado pela correlação de Wilson e Geankopolis (1996), citado por Cooney (1999), sendo influenciado pelas condições hidrodinâmicas do processo de adsorção.

Os modelos de isotermas de adsorção utilizados para o sistema monocomponente se ajustaram bem aos resultados experimentais e, portanto, descrevem com boa precisão o equilíbrio termodinâmico do sistema estudado.

No sistema monocomponente, o modelo utilizado para descrever o equilíbrio foi o modelo de Langmuir. As isotermas de adsorção são favoráveis, sendo que o o-xileno adsorveu em maior quantidade quando comparado ao tolueno e benzeno.

Para os modelos de isoterma utilizados na adsorção multicomponente, não se obteve bons ajustes com os dados experimentais, principalmente para concentrações elevadas. A comparação dos resultados experimentais com os modelos teóricos mostra que a capacidade de adsorção obtida experimentalmente para o caso bicomponente é menor do que a prevista pelos modelos monocomponentes. O desvio entre o resultado experimental e o resultado de ajuste usando os dados de adsorção monocomponente é alto. Estes desvios podem ser atribuídos a efeitos interativos e competitivos dos contaminantes pela superfície do sólido, sendo que a transferência de massa interna é maior nos experimentos monocomponentes do que bicomponentes, sugerindo se fazer um ajuste diretamente dos dados bicomponentes.

Quanto à competitividade por sítio ativo de adsorção, o mais competitivo dos contaminantes BTX é o o-xileno, devido provavelmente à sua elevada massa molecular, e sua menor solubilidade em água comparada aos outros compostos. Outra explicação possível é com relação à polaridade, pois o carvão é apolar, e o o-xileno é o mais apolar, seguido do tolueno e benzeno.

Os resultados obtidos através da metodologia matemática e do procedimento numérico utilizando o Método de Volumes Finitos adotado neste trabalho foram validados através da comparação com resultados experimentais obtidos na literatura para o tolueno com erro máximo de 11,52%. Estes resultados demonstraram que a metodologia proposta permite prever com boa precisão o perfil de concentração dos compostos estudados no interior de uma coluna de adsorção em leito fixo, apresentando uma boa concordância com os dados experimentais, corroborando a modelagem proposta.

Através das simulações efetuadas utilizando-se os parâmetros cinéticos e de equilíbrio obtidos neste trabalho, pode-se observar a influência da vazão e concentração de alimentação, diâmetro de partícula e altura do leito na eficiência do processo de adsorção dos compostos BTX em partículas adsorventes. Foram obtidos também os perfis de concentração dos compostos BTX no leito e no interior da partícula com o passar do tempo. Verifica-se que a saturação da coluna, para uma maior concentração de alimentação do tolueno, acontece antes quando comparada com uma concentração menor, devido à maior concentração de entrada dos contaminantes na corrente de alimentação, ocupando mais rapidamente os sítios ativos disponíveis no adsorvente. Quanto maior for a vazão de alimentação dos compostos BTX, menor é o tempo de saturação da coluna, pois a coluna receberá uma maior carga de

contaminante para uma vazão maior, fazendo com que os sítios ativos sejam ocupados em um tempo menor. Quanto maior for o diâmetro da partícula do adsorvente, maior é o tempo para se obter a saturação. Quanto menor for a altura do leito, menor é o tempo para saturação do adsorvente; isso porque, para uma menor altura do leito, menos partículas adsorventes estão presentes no interior na coluna, saturando rapidamente as partículas e, conseqüentemente, a coluna.

Com relação aos perfis de concentração dos compostos BTX no interior da partícula sólida e ao longo da coluna (fase líquida), verifica-se que quanto maior for o tempo de adsorção, maior será a concentração dos compostos BTX dentro da partícula até chegar à concentração de saturação. Quando a partícula está saturada, a concentração dos compostos BTX no interior da coluna, na fase líquida, se iguala à concentração do composto na entrada e cessa o processo de transferência de massa entre as fases líquida e sólida.

De forma geral, pode-se concluir que os parâmetros avaliados influenciam na eficiência do processo de adsorção dos compostos BTX. O código computacional desenvolvido, juntamente com a modelagem matemática, representa uma ferramenta importante para prever o comportamento dinâmico do processo de adsorção no interior de uma coluna de leito fixo, podendo ser utilizado para determinar condições operacionais economicamente ótimas do sistema, e no dimensionamento de colunas adsorptivas, para remoção de contaminantes tóxicos presentes em efluentes industriais.

Algumas sugestões são propostas para continuidade aos estudos iniciados neste trabalho:

- Sugere-se levar em consideração o modelo de difusão no filme e nos poros do carvão ativado em vez de um modelo de difusão homogênea na superfície, pois geralmente a difusão no filme e nos poros controla o processo de adsorção.
- Realizar estudos de modelos mais complexos para descrever o processo de transferência de massa em coluna de adsorção, levando em consideração modelos de isotermas multicomponentes, não utilizando dados do sistema monocomponente, pois este procedimento introduz erros, sendo que a capacidade de adsorção bicomponente é diferente da capacidade de adsorção monocomponente.
- Realizar experimentos cinéticos em coluna e determinar os parâmetros por ajustes aos dados experimentais em coluna de leito fixo, tais como o coeficiente de transferência de massa no filme líquido.
- Sugere-se ainda fazer experimentos de dessorção dos contaminantes em leito fixo, apresentando um destino ambientalmente correto para o resíduo dessorvido da coluna.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDEL-JABBAR, N., AL-ASHEH, S., HADER, B. Modeling Parametric Estimation and Sensitivity Analysis for Copper Adsorption with Moss Packed Bed, *Sep. Sci. Technol.*, v. 36, p. 2811-2833, 2001.
- AL-ASHEH, S., BANAT, F., AL-OMARI, R., DUVNJAK, Z. Predictions of Binary Sorption Isotherms for the Sorption of Heavy Metals by Pine Bark Using Single Isotherm Data, *Chemosphere*, v. 41, p. 659-665, 2000.
- AL-DURI, B., McKAY, G. Pore Diffusion: Dependence of the Effective Diffusivity on the Initial Sorbate Concentration in Single and Multisolute Batch Adsorption Systems, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, v. 55, p. 245-250, 1992.
- ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry. *Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. 1995. pg. 487. (<http://atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp69.pdf>.) acesso em: 28/11/07.
- AZEVEDO, D.C.S., RODRIGUES, A.E. Bilinear Driving Force Approximation in the Modeling of a Simulated Moving Bed Using Bidisperse Adsorbents, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 38, p. 3519-3529, 1999.
- BARBOSA, F.L., SZKLO, A., MAGRINI, A. “Regulamentação do Reuso da Água em Refinarias – Análise do Modelo Americano e Perspectivas para o Cenário Nacional”. Programa de Planejamento Ambiental – PPE/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.
- BOEHM, H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment, *Carbon*, v. 40, p. 145-149, 2002.
- BORBA, C.E., GUIRARDELLO, R., SILVA, E.A., VEIT, M.T. e TAVARES. C.R.G. Removal of Nickel (II) Ions from Aqueous Solution by Biosorption in a Fixed Bed

Column: Experimental and Theoretical Breakthrough Curves, *Biochemical Engineering Journal*, p.184-191, 2006.

CARBOMAFRA. “Boletim Técnico Carvão Ativado 119 Granulado”, Curitiba, Paraná, 2006.

CASTILLA, M.C. “Eliminación de Contaminantes Orgânicos de las aguas mediante adsorción en materiales de carbón”, Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidade de Granada, España, 2004.

CAVALCANTE JR, C.L. “Separação de Misturas por Adsorção: Dos Fundamentos ao Processamento em Escala Comercial. Tese Submetida a Concurso Público para Professor, UFC – Fortaleza, 1998.

CERUTTI, M.L.M.N. “Dessulfurização da Gasolina por Adsorção em Zeólitas “Y” Trocadas com Cobre”. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

CHATZOPOULOS, D., VARMA, A., IRVINE, R. L. Activated carbon adsorption and desorption of toluene in the aqueous phase. *A.I.Ch.E.J.*, v. 39, p. 2027-2041, 1993.

CHATZOPOULOS, D., VARMA, A. Aqueous-Phase Adsorption and Desorption of Toluene in Activated Carbon Fixed Beds: Experiments and Model. *Chemical Engineering Science*, v. 50, p.127-141, 1995.

CHEN, C.Y., WU, S.C. The Effects of Pretreatment on the Surface Properties of Soils. *Chemosphere*, v. 32, p. 1083-1090, 1996.

CHEN, J.P., WU, S., CHONG, K-H. Surface Modification of a Granular Activated Carbon by Citric Acid Enhancement of Copper Adsorption, *Carbon*, v.41, p. 1979-1986, 2003.

CHU, K.H. Improved Fixed Bed Models for Metal Biosorption, *Chem. Eng. Journal*, v. 97, p. 233-239, 2004.

CLAUDINO, A. “Preparação de Carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes”. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

CLICK MACAÉ, “O Refino – Passo a Passo”. Disponível em: <[www.clickmacae.com.br](http://www.clickmacae.com.br)>  
Acesso em 25 de novembro de 2007.

COONEY, D.O. “*Adsorption Design for Wastewater Treatment*”, Lewis Publishers, USA, 1999.

CORNÉLIO, A.R., FERRUA, F.Q., GUERREIRO, M.C. Influência de Solventes Orgânicos na Adsorção de Linalol a Decanal em Sílica Gel. *Ciênc. Agrotec.*, v. 28, p. 863-870, 2004.

CORSEUIL, H.X., FERNANDES, M. “Efeito do Etanol no Aumento da Solubilidade de Compostos Aromáticos Presentes na Gasolina Brasileira”, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, 1996.

COUTINHO, B.M.F., GOMES, S.A., TEIXEIRA, G.V. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas a base de divinilbenzeno, *Química Nova*, v. 24, nº 6, p. 808-818, 2001.

CREMASCO, M.A. “*Fundamentos de Transferência de Massa*”, Editora Unicamp, 1998.

CRITENDEN, J.C., ASCE, A.M., WEBER Jr., W.J., ASCE, M. Predictive Model for Design of Fixed Bed Adsorbers: Single Component Model Verification, *The Journal of the Environ. Eng. Division*, v. 104, p. 433-443, 1978.

DAIFULLAH, A.A.M., GIRGIS, B.S. Impact of Surface Characteristics of Activated Carbon on Adsorption of BTEX, *Colloids and Surfaces*, p. 181-193, 2003.

DIGIANO, F.A. A Simplified Competitive Equilibrium Adsorption Model. *Chemical Engineering Science*, v.33, p. 1667-1673, 1978.



- DUONG, T. D., NGUYEN, K.L., HOANG, M. Competitive Sorption of Na<sup>+</sup> and Ca<sup>++</sup> Ion on Unbleached Kraft Fibres – A Kinetics and Equilibrium Study. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 301, p. 446–451, 2006.
- DOU, J., LIU, X., HU, Z. Substrate Interactions during Anaerobic Biodegradation of BTEX by the Mixed Cultures under Nitrate Reducing Conditions. *Journal of Hazardous Materials*, v. 158, p. 264-272, 2008.
- FATORELLI, L. "Proposta de Avaliação de Risco Ecológico para Contaminações de Petróleo e Derivados – Estudo de Caso". Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- FRITZ, W., MERK, W., SCHLÜNDER, E.U. Competitive Adsorption of two Dissolved Organics onto Activated Carbon – II. Adsorption Kinetics in Batch Reactors. *Chemical Engineering Science*, v. 36, p. 721-730, 1981.
- GOMEZ-SALAZAR, S., HEYDWEILLER, J.C., TAVLARIDES, L.L. Solution of Adsorption Problems with Steep Concentration Gradients and Nonlinear Isotherms, *Computers and Chem. Eng.*, v. 28, p. 1913-1917, 2004.
- GUELLI U. SOUZA, S.M.A., BORGES DA SILVA, E.A., ULSON DE SOUZA, A.A. "Modelagem da Transferência de Massa em Processos Adsorptivos", Capítulo 2 do Livro: Adsorbentes en la Solución de Algunos Problemas Ambientales, Editor Francisco Rodriguez Reinoso, Editora CEE Limencop, S. L., Madrid – Espanha, pp.15-35, Edición - Mayo de 2004, Depósito Legal: A-478-2004 (ISBN: 84-96023-20-6).
- GULNAZ, O., SAYGIDEGER, S., KUSVURAN, E. Study of Cu(II) Biosorption by Dried Activated Sludge: Effect of Physico-Chemical Environment and Kinetics Study. *Journal of Hazardous Materials*, B120, p. 193–200, 2005.
- HO, S.Y.; McKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Engineering Journal*, v. 70, p. 115-124, 1998.

- HO, S.Y., McKAY, G. Pseudo-second order model for sorption process. *Process Biochemistry*, v. 34, p. 451-465, 1999.
- HOMEM, E.M. "Remoção de Chumbo, Níquel e Zinco em Zeólita Utilizando Sistema de Leito Fluidizado". Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2001.
- HU, X., DO, D.D. Multicomponent Adsorption Kinetics of Hydrocarbons onto Activated Carbon: Effect of Adsorption Equilibrium Equations. *Chemical Engineering Science*, v. 47, p. 1715-1725, 1992.
- KEITH, K.H., CHOY, J.F., POTER, G.M. Intraparticle Diffusion in Single and Multicomponent Acid Dye Adsorption from Waster onto Carbon. *Chemical Engineering Journal*, v. 103, p. 133-145, 2004.
- KHAN, A.R., ATAULLAH, R., AL-HADDAD, A. Equilibrium Adsorption Studies of Some Aromatic Pollutants from Dilute Aqueous Solutions on Activated Carbon at Different Temperatures, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 194, p. 154–165, 1997.
- KO, D.C.K., PORTER, J.F., McKAY, G. Film-Pore Diffusion Model for the Fixed Bed Sorption of Copper and Cadmium Ions Onto Bone Char, *Wat. Res.*, v.35, p. 3876-3886, 2001.
- KOUYOUMDJIEV, M.S. "Kinetics of Adsorption from Liquid Phase on Activated Carbon". Thesis, University of Technology, 1992.
- KRUPPA, N.E., CANNON, F.S. Pore Structure Versus Dye Adsorption, *J. Am. Water Association*, v. 88, p. 94, 1996.
- LEITÃO, A., RODRIGUES, A.E. The Simulation of Solid-Liquid Adsorption in Activated Carbon Columns Using Estimates of Intraparticle Kinetic Parameters Obtained from Continuous Stirred Tank Reactor Experiments, *The Chemical Engineering Journals*, p. 239-244, 1995.

- LIAPIS, A.I., RIPPIN, D.W.T. Simulation of Binary Adsorption in Activated Carbon Columns using Estimates of Diffusional Resistance within Carbon Particles Derived from Batch Experiments, *Chemical Engineering Science*, v. 33, p. 593-600, 1978.
- LIN, H.S., HUANG, C.Y. Adsorption of BTEX from Aqueous Solutions by Macroreticular Resins, *Journal of Hazardous Material*, v. 70, p. 21-37, 1999.
- LUS, D.A. “*Estudo de equilíbrio e dinâmica de adsorção em leito fixo para o sistema glicose/frutose em resinas catiônicas: aplicação ao suco de caju clarificado*”. Dissertação de Mestrado, Engenharia Química, UFC, 2006.
- MALISKA, C.R. “*Transferência de calor e mecânica dos fluidos computacional - fundamentos e coordenadas generalizadas*”. Rio de Janeiro, Ed. LTC, 1995.
- MARIANO, J.B. “*Impactos Ambientais do Refino de Petróleo*”. Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2001.
- MATTSON, J. S., MARK, H. B., MALBIN, M. D.; *Journal. Coll. Interface Science*. v. 31, p. 116, 1969.
- McKAY, G., BLAIR, H.S., GARDNER, J.R. Adsorption of dyes on chitin. I. Equilibrium studies, *Journal of applied Polymer Science*, v. 27, p. 3043-3057, 1982.
- McKAY, G. Adsorption of Dyestuffs from Aqueous Solutions with Activated Carbon I: Equilibrium and Batch Contact-Time Studies, *Society of Chemical Industry*, p.759-772, 1982.
- MCCABE, W.L., SMITH, J.C., HARRIOTT, P. “*Unit Operations of Chemical Engineering*”, 5 Ed., McGraw-Hill, 1993.
- MELLO, J.M.M. “*Biodegradação dos Compostos BTEX em um Reator com Biofilme*”. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

- MERK, W., FRITZ, W., SCHLÜNDER, E.U. Competitive Adsorption of two Dissolved Organics onto Activated Carbon – III – Adsorption Kinetics in Fixed Beds, *Chemical Engineering Science*, v. 36, p. 743-757, 1980.
- MERCK INDEX: *An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*, 10th edn. BUDAVARI, S., O'NEIL, M.J., SMITH, A., HECKELMAN, P.E. - Inc., Rahway, New Jersey, 1989.
- MILANI, E.J., BRANDÃO, J.A.S.L., ZALÁN, P.V., GAMBOA, L.A.P. Petróleo na Margem Continental Brasileira: Geologia, Exploração, Resultados e Perspectivas. *Brazilian Journal of Geophysics*, v. 18, 2000.
- MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2000. *Portaria No. 1469, de 29 de dezembro de 2000*.
- MOHAN, D., CHANDER, S. Single, Binary, and Multicomponent Sorption of Iron and Manganese on Lignite, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 299, p. 76-87, 2006.
- MULLER, G., RADKE, C.J., PRAUSNITZ, J.M. Adsorption of Weak Organic Electrolytes from Dilute Aqueous Solution onto Activated Carbon – Part II. Multisolute Systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 103, p. 484-491, 1985.
- NETO, A.A.D. “*Refino de Petróleo e Petroquímica*”, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Disponível <[www.nupeg.ufrn.br/downloads/deq0370/curso\\_refino\\_ufrn-final\\_1.pdf](http://www.nupeg.ufrn.br/downloads/deq0370/curso_refino_ufrn-final_1.pdf)>. Acesso em: 26 nov. 2007.
- NEIVA, J. “*Conheça o Petróleo / Prefácio de Ozires Silva*”. 5<sup>a</sup> ed., Rio de Janeiro: Ao Livro Técnico, 1986.
- NIEAD/COPPE. “*Curso de Tratamento de Efluentes na Indústria de Petróleo*”, Núcleo Interdisciplinar de Estudos Ambientais e Desenvolvimento - NIEAD, COPPE/UFRJ, 2002.
- PEDROZO, M.F.M., BARBOSA, E.M., CORSEUIL, H.X., SCHNEIDER, M.R., LINHARES, M. M. “*Ecotoxicologia e Avaliação de Risco do Petróleo*”, Salvador: Centro

de Recursos Ambientais, Governo da Bahia, Secretaria do Planejamento, Ciência e Tecnologia, Salvador, 2002.

PETROBRAS, 2004. *On Line*. Disponível na internet em: <http://www.petrobras.com.br>  
Acessado 4 de Dezembro de 2007.

RADKE, C.J., PRAUSNITZ, J.M. Adsorption of Organic Solutions from Dilute Aqueous Solution on Activated Carbon. *Ind. Eng. Chem.*, v. 11, p. 445-451, 1972.

RODRIGUES, A.E., KERKHOF, P.J., “*Apostila do 2º Curso de Adsorção e Troca Iônica*”, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, UFSC, 1997.

ROBERTS, P.V., CORNAL, P., SUMMERS, R.S. External Mass-Transfer Rate in Fixed-Bed Adsorption. *Journal of the Environmental Engineering Division*, v. 111, n. 6, p. 891–905, 1985.

RUTHVEN, D.M. “*Principles of Adsorption and Adsorption Process*”, John Wiley & Sons, New York, 432 p., 1984.

SCHEER, A.P. “*Desenvolvimento de um Sistema para Simulação e Otimização do Processo de Adsorção para Avaliação da Separação de Misturas Líquidas*”. Tese de Doutorado, Campinas, 2002.

SILVA, A., MARIANI, V.C., ULSON DE SOUZA, A. A., GUELLI U. SOUZA, S.M.A. Numerical Study of n-pentane Separation Using Adsorption Column. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, v. 48, p. 267-274, 2005.

SILVA, R.L.B. “*Contaminação de Poços Rasos no Bairro Brisamar, Itaguaí RJ, por Derramamento de Gasolina: Concentração de BTEX e Avaliação da Qualidade da Água Consumida pela População*”. Tese de doutorado, Escola Nacional de Saúde Pública da Fundação Oswaldo Cruz, Departamento de Saneamento Ambiental, RJ, 2002.

SMITH, E.H. Evaluation of Multicomponent Adsorption Equilibria for Organic Mixtures onto Activated Carbon. *Wat. Res.*, v. 25, p. 125-134, 1990.

- SOUZA, A., CARDOSO, A., PINTO, C., BARBOSA, F. “*Análise Comparativa entre Municípios para Atendimento das Demandas de uma Refinaria: A Viabilidade da Instalação de uma Refinaria no Norte Fluminense*”, Rio de Janeiro: COPPE/PPE, 2004.
- STEPHEN, J.A., GAN, Q., MATTHEWS, R., JOHNSON, A. Mass Transfer Processes in the Adsorption of Basic Dyes by Peanut Hulls, *Industrial Engineering Chemical Research*, v. 44, p. 1942-1949, 2005.
- SUN, G., XIANGJING, X.U. Sunflower Stalks as Adsorbents for Color Removal from Textile Wastewater, *Ind. Eng. Res.*, v. 36, p. 808-812, 1997.
- SUZUKI, M. “*Adsorption Engineering*”, Kodansha, Tokyo, 1990.
- TAVARES, J.K. “*Remoção de Compostos BTEX de Soluções Aquosas por Adsorção*”. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.
- VASQUES, A.R. “*Caracterização e aplicação de Adsorventes para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Coluna de Leito Fixo*”. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.
- WEBER, W.J., LIU, K. Determination of Mass Transport Parameters for Fixed-Bed Adsorbers. *Chem. Eng. Commun.*, v. 6, p. 49-60, 1980.
- WORLD BANK GROUP. “*Pollution Prevention and Abatement Handbook - Petroleum Refining*”, 1998. Disponível em: <[www.miga.org/miga\\_documents/PetroleumRefining.pdf](http://www.miga.org/miga_documents/PetroleumRefining.pdf)>. Acesso em: 25 nov. 2007.
- YANXU, L., JIANGYAO, C., YINGHUANG, S. Adsorption of Multicomponent Volatile Organic Compounds on Semi-Coke. *Carbon*, v. 46, p. 858-863, 2008.

## APÊNDICE A

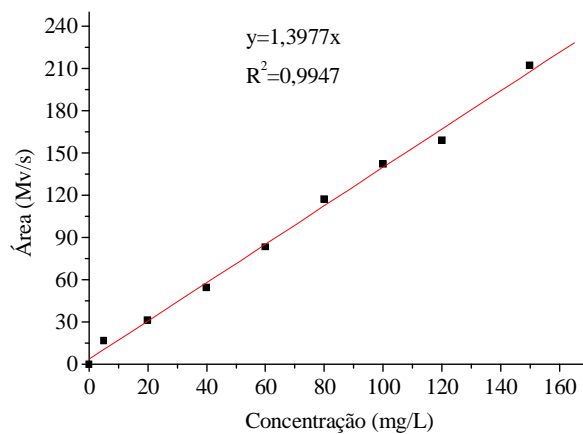
### CURVAS DE CALIBRAÇÃO DOS COMPOSTOS BTX

Neste Apêndice são apresentados os valores utilizados para construção das curvas de calibração para os compostos BTX.

**Tabela B.1** – Dados de concentração *versus* área para construção da curva de calibração dos compostos BTX.

Ponto	Concentração (mg/L)	Área (Mv/s)	Concentração (mg/L)	Área (Mv/s)	Concentração (mg/L)	Área (Mv/s)
	Benzeno		Tolueno		o-Xileno	
0	0	0	0	0	0	0
1	5	16,49025	5	10,0449	5	6,2246
2	20	31,29130	20	28,786	20	30,155
3	40	54,55370	40	46,6244	40	69,3016
4	60	83,20790	60	76,6706	60	99,1474
5	80	117,16260	80	122,218	80	122,8411
6	100	141,99010	100	141,3011	100	166,4861
7	120	158,94240	120	182,1646	120	187,3842
8	150	212,22090	150	218,000	150	220,9114

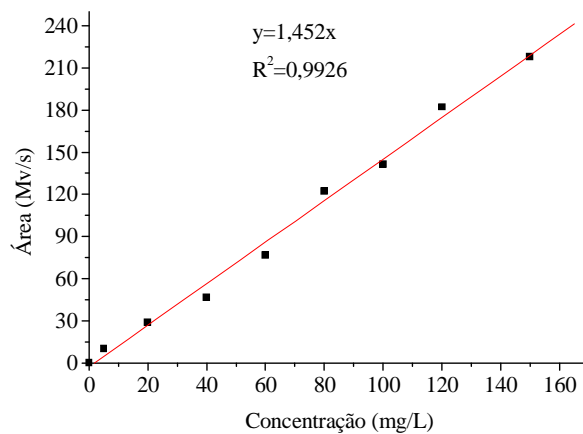
A Figura B.1 representa a curva de calibração obtida para o benzeno, para leitura dos valores de concentração obtidos experimentalmente.



**Figura B.1** – Curva de calibração do benzeno.

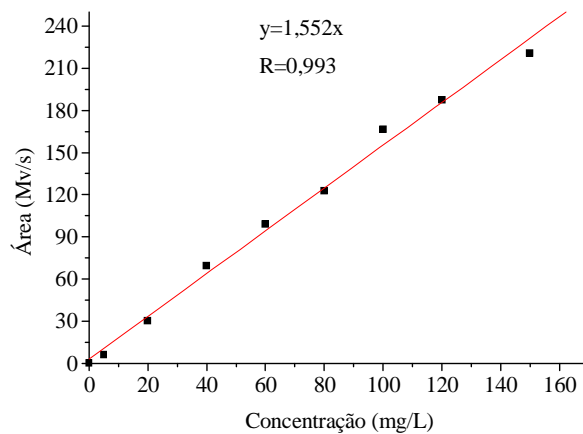
Através da equação ajustada dos pontos experimentais e, conhecendo-se a área, facilmente se encontra o valor da concentração.

A Figura B.2 representa a curva de calibração para o tolueno.



**Figura B.2** – Curva de calibração do tolueno.

Na Figura B.3 é apresentada a curva de calibração para o o-xileno.



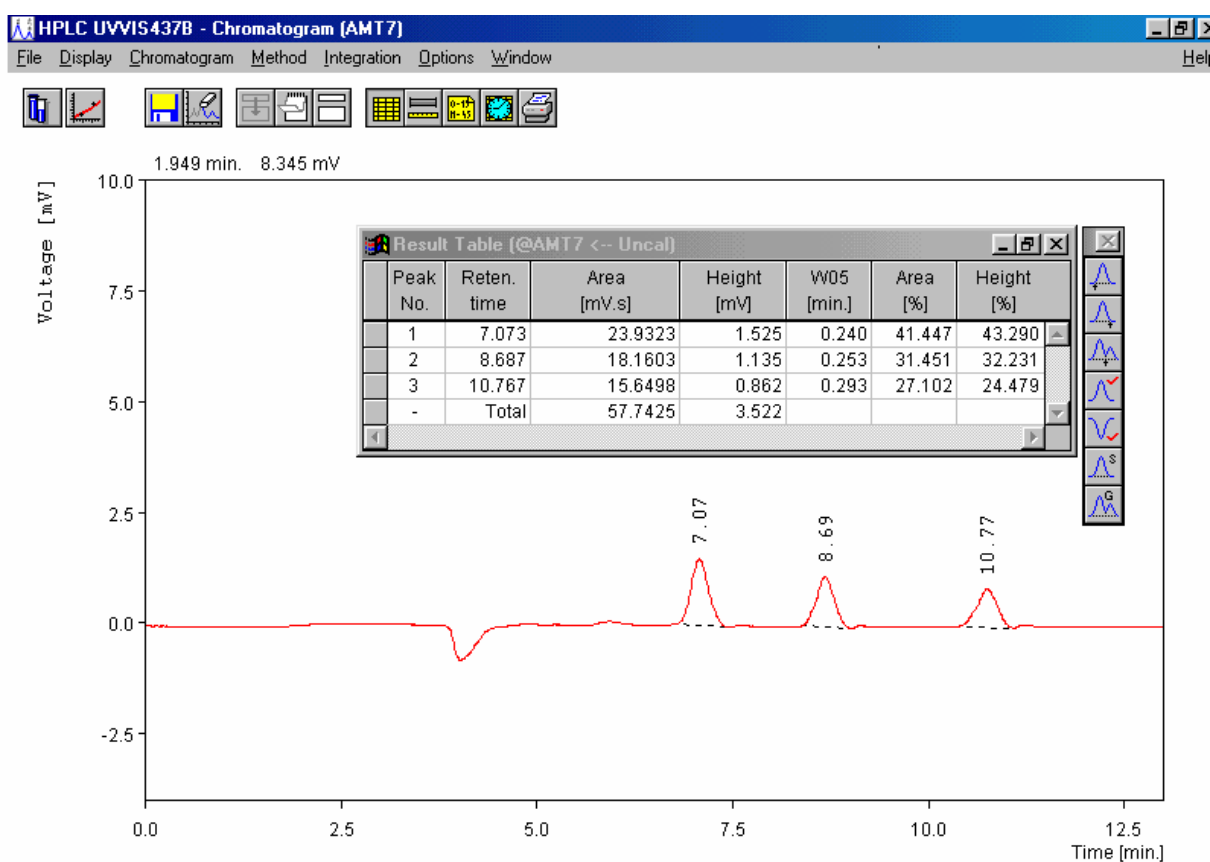
**Figura B.3** – Curva de calibração do o-xileno.



## APÊNDICE B

### CROMATOGRAMA DOS COMPOSTOS BTX

A Figura B.1 representa um cromatograma dos compostos BTX obtido no cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC).



**Figura B.1** – Cromatograma dos compostos BTX, concentração inicial de 150 mg/L de cada composto, durante 24 horas, 120 rpm e 0,5 g de carvão ativado.

Na Figura B.1 é apresentada uma tabela na qual está expresso o tempo de retenção e a área obtida de cada contaminante. Para determinar a área é utilizada a curva de calibração relativa a cada composto apresentada no Apêndice A. A área é multiplicada por dois, para levar em conta a diluição realizada na amostra em metanol em 1:1.

## APÊNDICE C

### CÁLCULO DOS PARÂMETROS E MÉTODOS UTILIZADOS PARA A CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE E DO LEITO FIXO DE ADSORVENTE

As Tabelas 1C e 2C apresentam os parâmetros e métodos utilizados para a caracterização do leito fixo de adsorvente e do adsorvente.

**Tabela 1C** - Parâmetros e métodos utilizados para a caracterização do leito fixo de adsorvente.

Caracterização do leito	
Parâmetros	Método
Diâmetro da coluna, (Dc)	Medição
Comprimento do leito, (L)	Medição
Volume do leito, (V <sub>L</sub> )	$V_L = \frac{\pi D_c^2 L}{4}$
Massa do adsorvente, (M)	Pesagem
Massa específica do empacotamento, ( $\rho_L$ )	$\rho_L = \frac{M}{V_L}$
Porosidade ( $\varepsilon$ )	$\varepsilon = 1 - \frac{M}{\rho_{ap} V_L}$

**Tabela 2C** - Parâmetros e métodos utilizados para a caracterização do leito fixo de adsorvente e do adsorvente.

Caracterização do carvão ativo granular	
Parâmetros	Método
Diâmetro médio das partículas (dp)	Análise granulométrica
Massa da partícula (M)	Pesagem
Volume do leito, (V <sub>L</sub> )	$V_L = \frac{\pi D_c^2 L}{4}$
Massa específica aparente	$\rho_{ap} = \frac{M_p}{V_{ap}}; \quad V_{ap} = \frac{\pi d_p^3}{6}$

## APÊNDICE D

As Tabelas D.1, D.2, D.3 e D.4 ilustram as condições empregadas na simulação da adsorção do benzeno (monocomponente), tolueno (monocomponente), o-xileno (monocomponente) e BTX (multicomponente), respectivamente.

**Tabela D.1** – Condições empregadas para a simulação da adsorção do benzeno monocomponente.

Nome	$C_{in}$ (mg/L)	$Q$ (mL/min)	$\varepsilon_L$	$d_p$ (cm)	$L$ (cm)	$D_s$ (cm <sup>2</sup> /s)	Re	$K_f$ (cm/s)
CixtB	15	345	0,51	0,085	7,5	10,42x10 <sup>-7</sup>	18,87	6,39x10 <sup>-3</sup>
Cixt1B	50	345	0,51	0,085	7,5	9,17x10 <sup>-7</sup>	18,87	6,39x10 <sup>-3</sup>
Cixt2B	100	345	0,51	0,085	7,5	5,50x10 <sup>-7</sup>	18,87	6,39x10 <sup>-3</sup>
Cixt3B	50	200	0,51	0,085	7,5	9,17x10 <sup>-7</sup>	10,94	5,34x10 <sup>-3</sup>
Cixt4B	50	345	0,51	0,085	7,5	9,17x10 <sup>-7</sup>	18,87	6,39x10 <sup>-3</sup>
Cixt5B	50	500	0,51	0,085	7,5	9,17x10 <sup>-7</sup>	27,35	7,22x10 <sup>-3</sup>
Cixt6B	50	345	0,41	0,085	7,5	9,17x10 <sup>-7</sup>	-	-
Cixt7B	50	345	0,51	0,085	7,5	9,17x10 <sup>-7</sup>	-	-
Cixt8B	50	345	0,61	0,085	7,5	9,17x10 <sup>-7</sup>	-	-
Cixt9B	50	345	0,51	0,075	7,5	9,17x10 <sup>-7</sup>	16,65	6,95x10 <sup>-3</sup>
Cixt10B	50	345	0,51	0,085	7,5	9,17x10 <sup>-7</sup>	18,87	6,39x10 <sup>-3</sup>
Cixt11B	50	345	0,51	0,095	7,5	9,17x10 <sup>-7</sup>	21,10	5,93x10 <sup>-3</sup>
Cixt12B	50	345	0,51	0,085	5,0	9,17x10 <sup>-7</sup>	18,87	6,39x10 <sup>-3</sup>
Cixt13B	50	345	0,51	0,085	7,5	9,17x10 <sup>-7</sup>	18,87	6,39x10 <sup>-3</sup>
Cixt14B	50	345	0,51	0,085	9,0	9,17x10 <sup>-7</sup>	18,87	6,39x10 <sup>-3</sup>
							Tempo (h)	NT
qi15B	50	345	0,51	0,085	7,5	9,17x10 <sup>-7</sup>	10	720000
qi16B	50	345	0,51	0,085	7,5	9,17x10 <sup>-7</sup>	7,5	540000
qi17B	50	345	0,51	0,085	7,5	9,17x10 <sup>-7</sup>	5,0	360000
qi18B	50	345	0,51	0,085	7,5	9,17x10 <sup>-7</sup>	2,5	180000
qi19B	50	345	0,51	0,085	7,5	9,17x10 <sup>-7</sup>	1,0	72000
qi20B	50	345	0,51	0,085	7,5	9,17x10 <sup>-7</sup>	0,5	36000
							Tempo (h)	NT
Ci15B	50	345	0,51	0,085	7,5	9,17x10 <sup>-7</sup>	10	720000
Ci16B	50	345	0,51	0,085	7,5	9,17x10 <sup>-7</sup>	7,5	540000
Ci17B	50	345	0,51	0,085	7,5	9,17x10 <sup>-7</sup>	5,0	360000
Ci18B	50	345	0,51	0,085	7,5	9,17x10 <sup>-7</sup>	2,5	180000
Ci19B	50	345	0,51	0,085	7,5	9,17x10 <sup>-7</sup>	1,0	72000
Ci20B	50	345	0,51	0,085	7,5	9,17x10 <sup>-7</sup>	0,5	36000

**Tabela D.2** – Condições empregadas para a simulação da adsorção do tolueno monocomponente.

Nome	$C_{in}$ (mg/L)	$Q$ (mL/min)	$\varepsilon_L$	$d_p$ (cm)	$L$ (cm)	$D_s$ (cm <sup>2</sup> /s)	Re	$K_f$ (cm/s)
CixtT	15	345	0,51	0,085	7,5	10,42x10 <sup>-7</sup>	18,87	5,85x10 <sup>-3</sup>
Cixt1T	50	345	0,51	0,085	7,5	9,17x10 <sup>-7</sup>	18,87	5,85x10 <sup>-3</sup>
Cixt2T	100	345	0,51	0,085	7,5	5,50x10 <sup>-7</sup>	18,87	5,85x10 <sup>-3</sup>
Cixt4T	15	200	0,51	0,085	9,0	10,28x10 <sup>-7</sup>	10,94	4,89x10 <sup>-3</sup>
Cixt5T	15	345	0,51	0,085	9,0	10,28x10 <sup>-7</sup>	18,87	5,85x10 <sup>-3</sup>
Cixt6T	15	500	0,51	0,085	9,0	10,28x10 <sup>-7</sup>	27,35	6,62x10 <sup>-3</sup>
Cixt7T	50	200	0,51	0,085	7,5	9,17x10 <sup>-7</sup>	10,94	4,89x10 <sup>-3</sup>
Cixt8T	50	345	0,51	0,085	7,5	9,17x10 <sup>-7</sup>	18,87	5,85x10 <sup>-3</sup>
Cixt9T	50	500	0,51	0,085	7,5	9,17x10 <sup>-7</sup>	27,35	6,62x10 <sup>-3</sup>
Cixt10T	50	345	0,41	0,085	7,5	9,17x10 <sup>-7</sup>	-	-
Cixt11T	50	345	0,51	0,085	7,5	9,17x10 <sup>-7</sup>	-	-
Cixt12T	50	345	0,61	0,085	7,5	9,17x10 <sup>-7</sup>	-	-
Cixt13T	50	345	0,51	0,075	7,5	9,17x10 <sup>-7</sup>	16,65	6,37x10 <sup>-3</sup>
Cixt14T	50	345	0,51	0,085	7,5	9,17x10 <sup>-7</sup>	18,87	5,85x10 <sup>-3</sup>
Cixt15T	50	345	0,51	0,095	7,5	9,17x10 <sup>-7</sup>	21,10	5,43x10 <sup>-3</sup>
Cixt16T	50	345	0,51	0,085	5,0	9,17x10 <sup>-7</sup>	18,87	5,86x10 <sup>-3</sup>
Cixt17T	50	345	0,51	0,085	7,5	9,17x10 <sup>-7</sup>	18,87	5,86x10 <sup>-3</sup>
Cixt18T	50	345	0,51	0,085	9,0	9,17x10 <sup>-7</sup>	18,87	5,86x10 <sup>-3</sup>
							Tempo (h)	NT
qi19T	50	345	0,51	0,085	7,5	9,17x10 <sup>-7</sup>	10	720000
qi20T	50	345	0,51	0,085	7,5	9,17x10 <sup>-7</sup>	7,5	540000
qi21T	50	345	0,51	0,085	7,5	9,17x10 <sup>-7</sup>	5,0	360000
qi22T	50	345	0,51	0,085	7,5	9,17x10 <sup>-7</sup>	2,5	180000
qi23T	50	345	0,51	0,085	7,5	9,17x10 <sup>-7</sup>	1,0	72000
qi24T	50	345	0,51	0,085	7,5	9,17x10 <sup>-7</sup>	0,5	36000
							Tempo (h)	NT
Ci19T	50	345	0,51	0,085	7,5	9,17x10 <sup>-7</sup>	10	720000
Ci20T	50	345	0,51	0,085	7,5	9,17x10 <sup>-7</sup>	7,5	540000
Ci21T	50	345	0,51	0,085	7,5	9,17x10 <sup>-7</sup>	5,0	360000
Ci22T	50	345	0,51	0,085	7,5	9,17x10 <sup>-7</sup>	2,5	180000
Ci23T	50	345	0,51	0,085	7,5	9,17x10 <sup>-7</sup>	1,0	72000
Ci24T	50	345	0,51	0,085	7,5	9,17x10 <sup>-7</sup>	0,5	36000

**Tabela D.3** – Condições empregadas para a simulação da adsorção do o-xileno monocomponente.

Nome	$C_{in}$ (mg/L)	$Q$ (mL/min)	$\varepsilon_L$	$d_p$ (cm)	$L$ (cm)	$D_s$ (cm <sup>2</sup> /s)	Re	$K_f$ (cm/s)
CixtX	15	345	0,51	0,085	7,5	$10,92 \times 10^{-7}$	18,87	$5,77 \times 10^{-3}$
Cixt1X	50	345	0,51	0,085	7,5	$10,8 \times 10^{-7}$	18,87	$5,77 \times 10^{-3}$
Cixt2X	100	345	0,51	0,085	7,5	$10,75 \times 10^{-7}$	18,87	$5,77 \times 10^{-3}$
Cixt3X	50	200	0,51	0,085	7,5	$9,17 \times 10^{-7}$	10,94	$4,81 \times 10^{-3}$
Cixt4X	50	345	0,51	0,085	7,5	$9,17 \times 10^{-7}$	18,87	$5,77 \times 10^{-3}$
Cixt5X	50	500	0,51	0,085	7,5	$9,17 \times 10^{-7}$	27,35	$6,52 \times 10^{-3}$
Cixt6X	50	345	0,41	0,085	7,5	$9,17 \times 10^{-7}$	-	-
Cixt7X	50	345	0,51	0,085	7,5	$9,17 \times 10^{-7}$	-	-
Cixt8X	50	345	0,61	0,085	7,5	$9,17 \times 10^{-7}$	-	-
Cixt9X	50	345	0,51	0,075	7,5	$9,17 \times 10^{-7}$	16,65	$6,27 \times 10^{-3}$
Cixt10X	50	345	0,51	0,085	7,5	$9,17 \times 10^{-7}$	18,87	$5,77 \times 10^{-3}$
Cixt11X	50	345	0,51	0,095	7,5	$9,17 \times 10^{-7}$	21,10	$5,35 \times 10^{-3}$
Cixt12X	50	345	0,51	0,085	5,0	$9,17 \times 10^{-7}$	18,87	$5,77 \times 10^{-3}$
Cixt13X	50	345	0,51	0,085	7,5	$9,17 \times 10^{-7}$	18,87	$5,77 \times 10^{-3}$
Cixt14X	50	345	0,51	0,085	9,0	$9,17 \times 10^{-7}$	18,87	$5,77 \times 10^{-3}$
							Tempo (h)	NT
qi15X	50	345	0,51	0,085	7,5	$9,17 \times 10^{-7}$	10	720000
qi16X	50	345	0,51	0,085	7,5	$9,17 \times 10^{-7}$	7,5	540000
qi17X	50	345	0,51	0,085	7,5	$9,17 \times 10^{-7}$	5,0	360000
qi18X	50	345	0,51	0,085	7,5	$9,17 \times 10^{-7}$	2,5	180000
qi19X	50	345	0,51	0,085	7,5	$9,17 \times 10^{-7}$	1,0	72000
qi20X	50	345	0,51	0,085	7,5	$9,17 \times 10^{-7}$	0,5	36000
							Tempo (h)	NT
Ci15X	50	345	0,51	0,085	7,5	$9,17 \times 10^{-7}$	10	720000
Ci16X	50	345	0,51	0,085	7,5	$9,17 \times 10^{-7}$	7,5	540000
Ci17X	50	345	0,51	0,085	7,5	$9,17 \times 10^{-7}$	5,0	360000
Ci18X	50	345	0,51	0,085	7,5	$9,17 \times 10^{-7}$	2,5	180000
Ci19X	50	345	0,51	0,085	7,5	$9,17 \times 10^{-7}$	1,0	72000
Ci20X	50	345	0,51	0,085	7,5	$9,17 \times 10^{-7}$	0,5	36000

**Tabela D.4** – Condições empregadas para a simulação da adsorção dos compostos BTX multicomponente.

Nome	$C_{in}$ (mg/L)	$Q$ (mL/min)	$\varepsilon_L$	$d_p$ (cm)	$L$ (cm)	$D_s$ (cm <sup>2</sup> /s)	Re	$K_f$ (cm/s)
Bicomp.								
CixtB-BT	50	345	0,51	0,085	7,5	$10,55 \times 10^{-7}$	18,87	$6,39 \times 10^{-3}$
CixtT-BT	50	345	0,51	0,085	7,5	$10,4 \times 10^{-7}$	18,87	$5,86 \times 10^{-3}$
Tricomp.								
CixtB-BTX	50	345	0,51	0,085	7,5	$9,12 \times 10^{-7}$	18,87	$6,39 \times 10^{-3}$
CixtT-BTX	50	345	0,51	0,085	7,5	$10,53 \times 10^{-7}$	18,87	$5,86 \times 10^{-3}$
CixtX-BTX	50	345	0,51	0,085	7,5	$10,68 \times 10^{-7}$	18,87	$6,76 \times 10^{-3}$