



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E
ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

**APLICAÇÃO DE COLUNA DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO
PARA A REMOÇÃO DE COMPOSTOS BTX
MULTICOMPONENTES PRESENTES EM EFLUENTES
PETROQUÍMICOS**

ADRIANA DERVANOSKI DA LUZ

FLORIANÓPOLIS – SC

2012

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E
ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

Adriana Dervanoski da Luz

**APLICAÇÃO DE COLUNA DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO
PARA A REMOÇÃO DE COMPOSTOS BTX
MULTICOMPONENTES PRESENTES EM EFLUENTES
PETROQUÍMICOS**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadora: Profa. Dra. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza

Coorientador: Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza

Florianópolis – SC

2012

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

da Luz, Adriana Dervanoski

**APLICAÇÃO DE COLUNA DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO PARA
A REMOÇÃO DE COMPOSTOS BTX MULTICOMPONENTES
PRESENTES EM EFLUENTES PETROQUÍMICOS [tese] / Adriana
Dervanoski da Luz ; orientadora, Selene M. A. Guelli Ulson de Souza ;
co-orientador, Antônio Augusto Ulson de Souza. –
Florianópolis, SC, 2012.**

193 p. ; 21cm

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. adsorção multicomponente; . 3.
regeneração do leito;. 4. BTX;. 5. método de Volumes
Finitos.. I. Ulson de Souza, Selene M. A. Guelli . II.
Ulson de Souza, Antônio Augusto . III. Universidade Federal
de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química. IV. Título.

Adriana Dervanoski da Luz

**APLICAÇÃO DE COLUNA DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO
PARA A REMOÇÃO DE COMPOSTOS BTX
MULTICOMPONENTES PRESENTES EM EFLUENTES
PETROQUÍMICOS**

Tese julgada para a obtenção do título de **Doutor em Engenharia Química**, área de concentração **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos** e aprovada em sua forma final pelo programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis SC, 25 maio de 2012.

Prof^a. Dr^a. Selene M. A. Guelli Ulson de Souza
Orientadora

Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza
Coorientador

Prof. Dr. Leonel Teixeira
Coordenador do CPGENQ

Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Selene M. A. Guelli Ulson de Souza

Prof. Dr. Adriano da Silva

Prof. Dr. Erasmo Mancusi

Prof. Dr. Henry França Meier

Prof. Dr. José Antonio Ribeiro de Souza

Prof^a. Dr^a. Tirzhá Lins Porto Dantas

Dedico este trabalho:

*Ao meu esposo, Cleuzir, amigo,
companheiro que tanto me
incentivou nesta caminhada.*

*Aos meus queridos pais, pelo
exemplo de vida e humildade.*

AGRADECIMENTOS

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

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

Ao CNPq, pelo apoio financeiro de parte desta pesquisa.

À UDESC, por entender a importância da qualificação profissional.

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.

Ao meu coorientador Professor Antônio Augusto Ulson de Souza, que não mediu esforços para que essa pesquisa se desenvolvesse no Laboratório.

Ao Cleuzir, pela troca de idéias, por todo apoio e incentivo.

Aos meus pais: Arlindo e Ires, irmãos: Anilso e Ademir, meus sogros: Azirmo e Terezinha, e cunhadas (os): Rosane, Simone, Eliza, Flávio, Cleni e Idu que me incentivaram nos momentos difíceis.

Às grandes amigas Josiane M. Muneron de Mello e Cristiane Hildebrand e ao amigo Ricardo Rezende, por estarem sempre prontos e dispostos a trocar idéias com seus conhecimentos e valiosas sugestões.

Ao bolsista Diego Colombo Pelegrin pela seriedade e dedicação em me ajudar nos demorados experimentos.

A todos(as) os(as) amigos(as) do grupo LABSIN/LABMASSA, em especial às amigas(os) e companheiras(os) Ana Paula, Andressa, Aniela, Diego, Elaine, Fernanda, Franciele, Hevelin, Ingrid, Munique e Vódice, que estiveram presente durante esta etapa de minha vida, e que deles obtive apoio, paciência e muita amizade.

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

RESUMO

Neste trabalho foi realizado o estudo da adsorção e dessorção dos compostos BTX (benzeno, tolueno e o-xileno) em carvão de casca de coco, ativado termicamente. Os parâmetros cinéticos foram obtidos experimentalmente em reatores batelada e em coluna de leito fixo para os compostos BTX mono e multicomponentes, onde a competitividade por sítio ativo de adsorção também foi investigada. A maioria dos trabalhos existentes na literatura, abordam a adsorção monocomponente, sendo que o efeito competitivo e aditivo dos compostos por sítio ativo não é muito explorado. Este efeito é de grande importância para avaliação das condições operacionais em uma coluna de adsorção que opere com remoção multicomponente. As isotermas de adsorção foram obtidas para os compostos mono e multicomponentes com o objetivo do conhecimento dos parâmetros de equilíbrio termodinâmico, sendo que o modelo que apresentou melhores resultados foi o modelo de isoterma de Langmuir para os compostos individuais e para a mistura. 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, massa molar e solubilidade dos compostos. Foram realizados ensaios variando as condições operacionais da coluna e a adsorção ao longo do leito também foi analisada. Neste trabalho, foi utilizado um modelo fenomenológico que descreve o processo de remoção dos compostos BTX em uma coluna de leito fixo de carvão ativado. 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 formulação WUDS (*Weight Upstream Differencing Scheme*) e CDS (Esquema de Diferenças Centrais). O algoritmo computacional foi desenvolvido em linguagem FORTRAN. Os resultados das curvas de ruptura obtidos pela simulação apresentaram boa concordância quando comparados com dados experimentais (erro máximo de 11,52 %). Foi realizada uma análise de sensibilidade paramétrica das condições operacionais do processo de adsorção, sendo os resultados comparados com os dados experimentais. Os resultados das simulações e os resultados experimentais 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 mono e

multicomponente, tendo os parâmetros do processo, e assim determinar as condições economicamente ótimas de uma coluna de adsorção. O estudo da regeneração do leito com solvente água e em diferentes pHs mostrou que este processo é ineficiente, enquanto que a regeneração com metanol e etanol apresentou bons resultados. O melhor resultado para a remoção dos compostos BTX do adsorvente foi encontrado com o solvente etanol, obtendo-se uma média percentual de remoção dos ciclos de regeneração de (90 % benzeno; 82 % tolueno e 78 % o-xileno), sendo que este foi escolhido como solvente dessorvente deste trabalho por apresentar melhor recuperação dos contaminantes e por ser um solvente que não apresenta toxicidade, além de ser produzido em grande escala no Brasil.

Palavras-chave: adsorção multicomponente; BTX; simulação numérica; método de Volumes Finitos; regeneração do leito.

ABSTRACT

The purpose of this study was to investigate the adsorption (and subsequent desorption) of BTX compounds (benzene, toluene and o-xylene) onto thermally-activated carbon obtained from coconut shell. The kinetic parameters were obtained experimentally in batch reactors and a fixed-bed column for mono and multi BTX compounds, and competitiveness for the active site of adsorption was also investigated. Most studies in the literature are addressed the single component adsorption and the competitive and additive effect of the compounds by active site is not much explored. This effect is of great importance for obtaining the operational conditions in an adsorption column operating with multicomponent removal. The adsorption isotherms were obtained for the mono and multicomponent compounds with the aim of understanding the thermodynamic equilibrium parameters. The model which provided the best results was the Langmuir isotherm model both for individual compounds and for the mixture. Experimental tests showed that of the three compounds studied, o-xylene is the most competitive contaminant for the active site of adsorption. This finding is related to the interaction with the material surface, molecular weight and solubility of the compounds. Tests were carried out varying the operating conditions of the column and adsorption along the bed was analyzed. In this study a phenomenological model that describes the process involved in the removal of BTX compounds in a fixed-bed column of activated carbon was applied. The model considers the mass transfer resistance inside and outside the adsorbent particle. The equations were discretized using the Finite Volume Method with the interpolation functions WUDS (Weighted Upstream Differencing Scheme) and CDS (Central Difference Scheme). The computational algorithm was developed in FORTRAN language. The results obtained by breakthrough curves simulation showed good agreement when compared with experimental data (maximum error of 11.52%). A parametric sensitivity analysis of the operational conditions of the adsorption process was performed and the results were compared with experimental data. The simulation results and experimental results showed that the parameters influencing the adsorption of BTX compounds can be used together with the mathematical model and the numerical methodology as a tool to predict the dynamic behavior and stationary process of mono and multicomponent adsorption, and thereby design an economically optimized adsorption column. The regeneration of the bed with water as a solvent at different pH values was found to be

ineffective; however, methanol and ethanol provided better results. The best results for the desorption of BTX compounds from the adsorbent were obtained with ethanol as a solvent, obtaining average removal percentages in the regeneration cycles of 90% for benzene, 82% for toluene and 78% for o-xylene. This solvent was thus chosen as the desorbent solvent in this study since it is non toxic, allows good contaminant recovery and is produced on a large-scale in Brazil.

Keywords: multicomponent adsorption, BTX, numerical simulation, finite volume method, bed regeneration.

LISTA DE QUADROS

Quadro 2.1 - Propriedades físico-químicas dos compostos benzeno, tolueno e o-xileno (BTX's)	37
Quadro 2.2 - Propriedades do carvão ativado utilizado no processo de adsorção.....	43
Quadro 2.3 - Fator de separação e tipo da isoterma.	52
Quadro 2.4 - Correlações para determinação do coeficiente de transferência de massa no filme líquido (k_f).....	60
Quadro 4.1 - Estrutura e massa molar dos compostos benzeno, tolueno e o-xileno, os compostos BTX.	96
Quadro 4.2 - Diferentes proporções de álcool/água.	105
Quadro 4.3 - Variação das condições operacionais: concentração de entrada, vazão de alimentação e comprimento do leito para cada composto BTX monocomponentes.	108
Quadro 4.4 - Condições utilizadas no estudo da adsorção multicomponente dos composto BTX, $Q = 40$ mL/min, $L = 7$ cm.....	109
Quadro 4.5 - Parâmetros e métodos utilizados para a caracterização do leito fixo de adsorvente e do adsorvente.	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 - Valores dos parâmetros de equilíbrio das isothermas de adsorção para os compostos BTX, monocomponente.....	120
Tabela 5.2 - Parâmetros utilizados para obtenção da curva de ruptura do tolueno (CHATZOPOULOS e VARMA, 1995).....	137
Tabela 5.3 - Condições e parâmetros necessários para a determinação das curvas de ruptura e perfis de concentração dos compostos BTX.....	140
Tabela 5.4 - Parâmetros da adsorção monocomponente dos compostos BTX: coeficiente de transferência de massa no filme líquido e número de Reynolds.....	150
Tabela 5.5 - Difusividade efetiva para as misturas bicomponentes....	154

LISTA DE FIGURAS

Nenhuma entrada de índice de ilustrações foi encontrada.

Figura 2.1 - Ilustração do fenômeno da adsorção.....	39
Figura 2.2 - Grupos funcionais encontrados na superfície dos carvões.....	44
Figura 2.3 - Classificação de Isotermas segundo Brunauer.....	50
Figura 2.4 - Curva de ruptura em coluna de leito fixo	57
Figura 2.5 - Diagrama esquemático de uma partícula de adsorvente	59
Figura 3.1 - Volume de controle da unidade de adsorção em leito fixo.	70
Figura 3.2 - Partícula de adsorvente esférica.....	77
Figura 3.3 - Volume de controle elementar unidimensional e seus vizinhos.	79
Figura 3.4 - Volume de controle para a integração da equação para a fase sólida.....	89
Figura 3.5 - Volume de controle adjacente ao centro para a integração da equação de conservação para a fase sólida.	91
Figura 3.6 - Volume de controle adjacente à superfície para a integração da equação de conservação para a fase sólida.	92
Figura 3.7 - Fluxograma do algoritmo implementado.....	94
Figura 4.1 - Cromatógrafo de fase líquida de alta eficiência – HPLC (LABMASSA, EQA/UFSC).	101
Figura 4.2 - Desenho esquemático do banho termostático com bandeja agitadora utilizado para a realização das cinéticas dos compostos BTX.....	103
Figura 4.3 - Desenho esquemático e fotografia da configuração utilizada para estudos de adsorção e dessorção dos compostos BTX em coluna de leito fixo com carvão ativado.....	106
Figura 5.1 - (a) Isoterma de adsorção e dessorção de N ₂ a 77K para o carvão ativado (b) Distribuição do tamanho dos poros do carvão ativado pelo método BJH.	113
Figura 5.2 - Micrografias do carvão ativado vegetal de casca de coco.	114
Figura 5.3 - Efeito das diferentes concentrações iniciais nas cinéticas do (a) benzeno; (b) tolueno; (c) o-xileno (dp = 0,85 mm, M = 1,0 g e T = 23° C).....	116

Figura 5.4 - Isoterma de adsorção monocomponente para o (a) benzeno; (b) tolueno; (c) o-xileno ($d_p = 0,85 \text{ mm}$, $M = 0,5 \text{ g}$ e $T = 23^\circ \text{ C}$).	119
Figura 5.5 - Isoterma de adsorção obtida para a mistura bicomponente benzeno e tolueno sobre carvão ativado, (a) benzeno, (b) tolueno e (c) BT ($T = 23^\circ \text{ C}$, pH inicial 6,4 e 120 rpm).....	122
Figura 5.6 - Comparação entre a isoterma de adsorção monocomponente e bicomponente do benzeno e tolueno sobre carvão ativado, (a) benzeno monocomponente e benzeno na mistura benzeno e tolueno e; (b) tolueno monocomponente e tolueno na mistura benzeno e tolueno.....	124
Figura 5.7 - Isoterma de adsorção obtida para a mistura bicomponente benzeno e o-xileno sobre carvão ativado, (a) benzeno, (b) o-xileno e (c) mistura bicomponente (BT) ($T = 23^\circ \text{ C}$, pH inicial 6,4 e 120 rpm).	125
Figura 5.8 - 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 e o-xileno e; (b) o-xileno monocomponente e o-xileno na mistura benzeno e o-xileno.	126
Figura 5.9 - Isoterma de adsorção obtida para a mistura bicomponente tolueno e o-xileno sobre carvão ativado, (a) tolueno, (b) o-xileno e (c) mistura bicomponente (TX) ($T = 23^\circ \text{ C}$, pH inicial 6,4 e 120 rpm).	128
Figura 5.10 - 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 e 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 e 120 rpm).	129
Figura 5.11 - Isoterma de adsorção obtida para a mistura tricompente, 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).....	131
Figura 5.12 - Comparação da adsorção obtida para a mistura tricompente, 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).....	132

Figura 5.13 - 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 ($T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$, pH inicial 6,4 e 120 rpm).	133
Figura 5.14 - Curva de ruptura do tolueno para uma vazão de alimentação de 345 mL/min e diferente número de volumes de controle da malha computacional.	135
Figura 5.15 - Perfil de concentração do tolueno ao longo do raio da partícula, na fase sólida, para uma vazão de alimentação de 345 mL/min, em diferente número de volumes de controle da malha computacional.	136
Figura 5.16 - Curva de ruptura do tolueno para uma vazão de alimentação de 345 mL/min e para diferentes passos de tempo.	136
Figura 5.17 - Curva de ruptura do tolueno experimental (CHATZOPOULOS e VARMA (1995)) e simulada, obtida para diferentes concentrações iniciais.	138
Figura 5.18 - Curvas de ruptura experimental e simulada dos compostos BTX, (a) Benzeno (b) Tolueno e (c) Xileno com o erro padrão obtido pelo Software STATISTICA 6.0.	141
Figura 5.19 - Perfil de concentração dos compostos BTX monocomponentes: Experimental e simulado, na fase líquida, ao longo da posição z, na coluna para o (a) Benzeno (c) Tolueno e (e) Xileno; Simulado, na fase sólida, ao longo do raio da partícula, para o (b) Benzeno (d) Tolueno e (f) Xileno.	144
Figura 5.20 - Curvas de ruptura dos compostos BTX, (a) Benzeno, (b) Tolueno e (c) o-Xileno, para diferentes concentrações iniciais (C_{in}); $Q = 30\text{ mL/min}$ e $L = 7\text{ cm}$	146
Figura 5.21 - Curvas de ruptura dos compostos BTX, (a) Benzeno, (b) Tolueno e (c) o-Xileno, para diferentes vazões de alimentação (Q); $C_{in} = 50\text{ mg/L}$ de cada contaminante e $L = 7\text{ cm}$	146
Figura 5.22 - Curvas de ruptura dos compostos BTX: (a) Benzeno, (b) Tolueno e (c) o-Xileno, para diferentes alturas de leito (L), $Q = 30\text{ mL/min}$ e $C_{in} = 50\text{ mg/L}$ de cada contaminante.	148

Figura 5.23 - Resultado experimental e numérico das curvas de ruptura dos compostos BTX: (a) Benzeno e tolueno (b) tolueno e o-xileno e (c) benzeno e o-xileno, para $C_{in} = 50$ mg/L de cada contaminante na mistura, $L = 7$ cm e $Q = 40$ mL/min.	152
Figura 5.24 - Resultado experimental das curvas de ruptura dos compostos BTX para as combinações: (a) $C_{in} = (30, 30, 50)$ mg/L; (b) $C_{in} = (30, 50, 30)$ mg/L; (c) $C_{in} = (50, 30, 30)$ mg/L; e (d) numérico e experimental $C_{in} = (50, 50, 50)$ mg/L; para $L = 7$ cm e $Q = 40$ mL/min	156
Figura 5.25 - Curva de ruptura de adsorção do benzeno puro e na mistura tricomponente com tolueno e o-xileno, avaliando a influência de diferentes concentrações de tolueno e o-xileno, sobre carvão ativado ($d_p = 0,85$ mm e $T = 23$ °C).	159
Figura 5.26 - Curva de ruptura de adsorção do tolueno puro e na mistura tricomponente com benzeno e o-xileno, avaliando a influência das diferentes concentrações de benzeno e o-xileno, sobre carvão ativado ($d_p = 0,85$ mm e $T = 23$ °C).	160
Figura 5.27 - Curva de ruptura de adsorção do o-xileno puro e na mistura tricomponente com benzeno e tolueno, avaliando a influência das diferentes concentrações de benzeno e tolueno, sobre carvão ativado ($d_p = 0,85$ mm e $T = 23$ °C).	161
Figura 5.28 - Efeito do pH sobre a dessorção dos compostos BTX... ..	163
Figura 5.29 - Efeito de diferentes concentrações de etanol sobre a dessorção dos compostos BTX.	164
Figura 5.30 - Efeito de diferentes concentrações de metanol sobre a dessorção dos compostos BTX.	164
Figura 5.31 - Influência de vários ciclos de adsorção e dessorção da mistura tricomponente BTX , (a) 1º ciclo adsorção/dessorção (b) (a) 2º ciclo adsorção/dessorção e (c) 3º ciclo adsorção/dessorção, sobre carvão ativado utilizando-se água destilada como solvente ($d_p = 0,85$ mm e $T = 23$ °C).	168

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A	Área de seção transversal	[L ²]
A_i	Coeficientes 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.]
Bi	Número de Biot	[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_{in}	Concentração inicial da fase fluida	[M.L ⁻³]
D_L	Coeficiente de dispersão axial no leito	[L ² /T]
D_S	Difusividade na superfície	[L ² /T]
Do	Difusividade na superfície quando $k = 0$	[L ² /T]
D_{ef}	Difusividade efetiva	[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]
j_D	Fator de Colburn	[adim.]
k	Parâmetro de ajuste	[adim.]
k_f	Coefficiente de transferência de massa no filme externo à partícula	[L/T]
k_{in}	Constante da velocidade para difusão dentro da partícula	$[M.M^{-1}.(T^{1/2})^{-1}]$
K_r	Constante da isoterma de Radke-Prausnitz	$[L^3/M]$
K_L	Constante de equilíbrio de Langmuir	$[L^3/M]$
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 na fase fluida, na direção z	$[M/L^2.T]$
Pe	Número de Peclet	[adim.]
q_i	Concentração da espécie química “ i ” adsorvida na fase sólida	[M/M de adsorvente]
q_e	Concentração da espécie química adsorvida no equilíbrio	[M/M de adsorvente]
q_{sat}	Concentração da espécie química na saturação na superfície	[M/M de adsorvente]
q_{max}	Quantidade máxima da cobertura da monocamada	[M/M de adsorvente]
q_{mLF}	Capacidade máxima de adsorção da isoterma	[M/M de adsorvente]

Q	Vazão volumétrica	$[L^3.T^{-1}]$
R	Distância radial ao centro da partícula	$[L]$
r_p	Raio da partícula adsorvente	$[L]$
R_L	Fator de separação	[adim.]
Re	Numero de Reynolds	[adim.]
S	Termo fonte	
Sh	Número de Sherwood	[adim.]
Sc	Número Schmidt	[adim.]
T	Temperatura	$[^{\circ}C]$
T	Tempo	$[T]$
v_s	Velocidade superficial do fluido	$[L/T]$
v_z	Velocidade intersticial do fluido	$[L/T]$
V	Volume da solução	$[L^3]$
V_L	Volume do leito	$[L^3]$
V_{ap}	Volume aparente de uma partícula	$[L^3]$
Z	Comprimento da coluna	$[L]$
Z	Variável de distância na direção longitudinal da coluna	$[L]$

Letras Gregas

ε	Porosidade da fase sólida	[adim.]
ε_L	Porosidade do leito	[adim.]
τ	Tortuosidade	[adim.]
ψ	Fator de forma	[adim.]
ρ_F	Massa específica do fluido	$[M.L^{-3}]$
ρ_s	Massa específica do adsorvente	$[M.L^{-3}]$

ρ_{ap}	Massa específica aparente do adsorvente	[M.L ⁻³]
μ_F	Viscosidade dinâmica do fluido	[M/(LT) ⁻¹]
σ	Espessura da camada de filme estagnada	[L]
Δt	Intervalo de tempo de integração	[T]
Δz	Comprimento de um volume elementar	[L]
α	Coefficiente usado na função de interpolação	[adim.]
β	Coefficiente usado na função de interpolação	[adim.]
ϕ	Ponto na malha de controle	[adim.]
λ	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
---	----------

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO	31
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	37
2.1	COMPOSTOS BTX.....	37
2.2	PRINCÍPIO FUNDAMENTAIS DE ADSORÇÃO.....	38
2.2.1	Fatores que Influenciam a Adsorção	40
2.2.2	Adsorventes.....	41
2.2.3	Carvão Ativado	42
2.3	ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO	44
2.4	CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	48
2.5	TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO	49
2.5.1	Modelos de Isoterma de Adsorção	50
2.5.1.1	Isoterma de Adsorção para Sistemas Monocomponentes	51
2.5.1.2	Isoterma de Adsorção para Misturas	54
2.6	ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO	56
2.6.1	Resistência à Transferência de Massa em Coluna de Leito Fixo	58
2.7	ABORDAGENS DA MODELAGEM MATEMÁTICA	61
2.7.1	Adsorção Competitiva.....	62
2.8	ESTUDO DA DESSORÇÃO.....	65
3	MODELAGEM FENOMENOLÓGICA E FORMULAÇÃO NUMÉRICA.....	69
3.1	MODELAGEM MATEMÁTICA.....	69
3.1.1	Cinética de Adsorção em Leito Fixo.....	69
3.1.2	Balço de Massa da Espécie Química “i” na Fase Fluida	71
3.1.3	Balço de Massa da espécie química “i” na Fase Sólida.....	76
3.2	FORMULAÇÃO NUMÉRICA.....	78
3.2.1	Método de Volumes Finitos	78
3.2.2	Discretização das Equações	79
3.2.2.1	Equação para a Fase Fluida.....	80

3.2.2.1.1	Funções de Interpolação	83
3.2.2.1.2	Condição de Contorno da Fase Fluida.....	86
3.2.2.2	Discretização da Equação para a Fase Sólida.....	88
3.2.2.2.1	Condição de Contorno da Fase Sólida.....	91
3.3	ALGORITMO PARA A SOLUÇÃO NUMÉRICA DO MODELO DA COLUNA	93
4	MATERIAIS E MÉTODOS	95
4.1	MATERIAL	95
4.1.1	Adsorbato	95
4.1.2	Adsorvente	96
4.1.3	Solventes	97
4.2	MÉTODOS ANALÍTICOS.....	97
4.2.1	Caracterização do Adsorvente	97
4.2.1.1	Caracterização Física do Adsorvente	97
4.2.1.2	Caracterização Química do Adsorvente	98
4.2.1.3	Caracterização Textural do Adsorvente	99
4.2.1.4	Caracterização Morfológica	100
4.2.2	Análises Cromatográficas.....	100
4.3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	102
4.3.1	Tratamento do Adsorvente	102
4.3.2	Cinética de Adsorção em Batelada.....	102
4.3.3	Isoterma de Adsorção em Reator Batelada.....	103
4.3.4	Isotermas de Dessorção em Reator Batelada.....	104
4.3.5	Coluna de Leito Fixo	105
4.3.5.1	Cálculo dos Parâmetros do Leito Fixo e do Carvão Ativado Granular.....	109
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	111
5.1	RESULTADOS EXPERIMENTAIS	111
5.1.1	Caracterização do Adsorvente	111
5.1.1.1	Análises Físicas e Químicas	111
5.1.1.2	Caracterização Textural.....	112
5.1.1.3	Caracterização Morfológica	113

5.1.2	Cinética de Adsorção em Reator Batelada.....	114
5.1.3	Isotermas de Adsorção	117
5.1.3.1	Isoterma de Adsorção Monocomponente	118
5.1.3.2	Isotermas de Adsorção Multicomponente	121
5.1.3.2.1	Isotermas de Adsorção Bicomponente	121
5.1.3.2.2	Isotermas de Adsorção Tricomponente	130
5.2	RESULTADOS NUMÉRICOS	134
5.2.1	Teste da Malha Computacional e do Passo de Tempo	134
5.2.2	Validação e Resultados	136
5.3	RESULTADOS EXPERIMENTAIS E NUMÉRICOS OBTIDOS EM COLUNA DE LEITO FIXO.....	139
5.3.1	Cinética de Adsorção Monocomponente em Coluna de Leito Fixo	139
5.3.2	Cinética de Adsorção Multicomponente em Coluna de Leito Fixo	151
5.3.2.1	Adsorção Bicomponente	151
5.3.2.2	Adsorção Tricomponente	155
5.3.2.2.1	Estudo Competitivo.....	158
5.3.2.2.2	Efeito do Benzeno e Tolueno na Adsorção do o-Xileno	161
5.4	REGENERAÇÃO DO ADSORVENTE EM REATOR BATELADA	162
5.5	REGENERAÇÃO DO ADSORVENTE EM COLUNA DE LEITO FIXO.....	165
5.5.1	Regeneração com água.....	165
5.5.2	Regeneração com etanol	170
6	CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	175
	REFERÊNCIAS	179
	APÊNDICES.....	189

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A contaminação de recursos naturais, principalmente os hídricos, tem levado à maior conscientização da população para a necessidade da preservação do meio ambiente. A legislação ambiental, os instrumentos de fiscalização e as implicações econômicas têm sido instrumentos fundamentais da política ambiental, no que diz respeito a lançamento de efluentes. O lançamento de efluentes não tratados aumentou nas últimas décadas, com impactos eutróficos severos sobre a fauna, flora e os próprios seres humanos. Estes e diversos outros problemas ambientais globais estão afligindo a humanidade, pois a cada ano a degradação do meio ambiente vem crescendo de forma descontrolada, deteriorando-se a qualidade de vida das populações. Diante desta constatação, surge a ideia do Desenvolvimento Sustentável, buscando consolidar o desenvolvimento econômico com a preservação ambiental. Com isso, as mudanças no ambiente dos negócios mostraram-se bastante profundas, exigindo das empresas maior flexibilidade e transparência do que no passado (GUELLI U. DE SOUZA *et al.*, 2011).

Para as indústrias, a busca de novas tecnologias está na necessidade de processos mais eficientes na remoção dos contaminantes, processos menos onerosos de menor custo de instalação e operação, unidades mais compactas que operem com maior flexibilidade e com bom desempenho na remoção dos compostos tóxicos (GUELLI U. DE SOUZA *et al.*, 2008). O setor petroquímico apresenta um especial destaque; devido ao seu grande parque industrial instalado, gera grandes volumes de efluentes, os quais, quando não corretamente tratados, podem causar sérios problemas de contaminação ambiental.

Os compostos BTX, benzeno, tolueno e xilenos, presentes nos efluentes das indústrias do petróleo são hidrocarbonetos de elevada massa molar e de difícil remoção. Estes compostos apresentam um elevado potencial de contaminação, devido suas propriedades neurotóxicas, carcinogênicas e teratogênicas, representando um sério risco ao meio ambiente e ao ser humano (MURATA *et al.*, 1999). A USEPA (*United States Environmental Protection Agency*) classificou estes compostos como contaminantes de prioridade química devido às suas propriedades tóxicas (DEAN, 1985; MANAHAN, 1992). Eles são poderosos depressores do sistema nervoso central, apresentando

toxicidade crônica e potencial mutagênico, mesmo em pequenas concentrações. O benzeno é o mais tóxico dentre os compostos BTX, devido à sua confirmada ação carcinogênica, podendo causar leucemia e tumores em múltiplos órgãos. Uma exposição aguda por inalação ou ingestão pode causar até mesmo a morte de uma pessoa (DEAN, 1985; MANAHAN, 1992; GUELLI U. DE SOUZA *et al.*, 2011). A portaria 1.469/2000, do Ministério da Saúde, estabelece os seguintes limites para estes 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).

Segundo Lin e Huang (1999), existem várias tecnologias de tratamentos para a 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 efluentes; além disso, os outros processos geralmente são caros e não conseguem alcançar os limites estabelecidos para a concentração do efluente descartado nos corpos d'água.

No geral, pesquisas para a remoção desses compostos por adsorção têm sido realizadas para componentes puros. Entretanto, muitos problemas que aparecem na prática da engenharia envolvem misturas de compostos. Medições experimentais das cinéticas de adsorção e isotermas de equilíbrio de adsorção multicomponente são complexas para se analisar, especialmente quando o número de componentes ultrapassa dois e quando se tem a influência da dissociação, força iônica e temperatura (KOUYOUUMDJIEV, 1992).

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. Segundo Leitão e Rodrigues (1995), Chatzopoulos *et al.* (1993) e Wibowo *et al.* (2007), a adsorção com carvão ativado é uma tecnologia comprovada e confiável para a remoção de pequenas quantidades de compostos orgânicos solúveis em águas e efluentes na indústria. De acordo com Wibowo *et al.* (2007), o carvão ativado é um dos mais importantes adsorventes microporosos do ponto de vista industrial. Este adsorvente tem características de superfície muito complexas (porosidade e química de superfície), com tamanho de poro que varia a partir de microporos (menos de 2 nm) para macroporos (mais de 50 nm). Para a adsorção dos compostos orgânicos em solução aquosa, a química da superfície e o pH da solução são os fatores mais importantes no controle do processo de

adsorção. A sua química de superfície determina as propriedades catalíticas, caráter ácido-base e capacidade de adsorção e está relacionada com a presença de heteroátomos.

Apesar do fato de a adsorção do soluto de soluções aquosas em leito fixo de adsorvente ter sido estudada extensivamente para uma larga escala de soluto e adsorvente (NOLL *et al.*, 1992), a dessorção do soluto de dentro do adsorvente raramente é investigada (MERK *et al.*, 1981; CHATZOPOULOS e VARMA, 1995). Do ponto de vista ambiental, a regeneração do leito é recomendada pois geralmente o adsorvente gasto é depositado em aterros trazendo sérios problemas ao meio ambiente (SABIO *et al.*, 2004).

Dois 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. 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, prever 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.

Assim, este trabalho teve como objetivo geral estudar a adsorção e dessorção monocomponente e multicomponente dos compostos BTX sob diferentes condições operacionais.

Os objetivos específicos do presente trabalho foram:

- realizar o estudo da cinética de adsorção em reator batelada para se determinar o tempo de equilíbrio de adsorção dos compostos BTX;
- realizar o estudo de equilíbrio termodinâmico mono e multicomponente dos compostos BTX em reator batelada, para a determinação dos parâmetros e, no caso multicomponente, avaliar a competição dos contaminantes por sítio ativo do adsorvente, pois é nas isotermas que é possível verificar a interferência e a competitividade por sítio ativo de adsorção;
- realizar estudos para a determinação da melhor dimensão da coluna, que minimize os efeitos de dispersão axial e garanta um tempo de retenção favorável dos compostos na coluna.

- desenvolver um modelo computacional que represente adequadamente as curvas de rupturas do sistema de adsorção dos compostos BTX mono e multicomponentes e validar este modelo com dados experimentais da literatura;
- determinar experimentalmente as curvas de rupturas monocomponentes e multicomponentes e avaliar numericamente a taxa da adsorção ao longo do leito (z) e ao longo do raio (r) do adsorvente;
- avaliar a competição por sítio ativo nas curvas de rupturas experimentais e simuladas de cada contaminante;
- determinar experimental e numericamente a influência de diferentes condições operacionais no leito de adsorvente;
- desenvolver as isotermas de dessorção dos compostos BTX do adsorvente;
- testar a eficiência do adsorvente na remoção dos compostos BTX realizando sucessivos ciclos de adsorção e dessorção com água e também com solvente apropriado;

Estes resultados são de grande relevância para a tecnologia dos processos de separação por adsorção, e complementam o trabalho de Luz (2009) que estudou experimentalmente a remoção dos compostos BTX em reator batelada e simulou utilizando-se dos dados cinéticos e de equilíbrio termodinâmico as melhores condições operacionais de uma coluna de adsorção em leito fixo. Esta tese busca avaliar experimental e numericamente a adsorção multicomponente em coluna de leito fixo e a regeneração eficiente de leitos que contenham BTX, para o descarte de um efluente praticamente isento de BTX no meio ambiente, haja vista a ausência de trabalho na literatura que aborde adsorção multicomponente dos compostos BTX em fase líquida. Afinal, para se projetar um processo o mais próximo do real, deve-se considerar a mistura de compostos presentes no efluente e o estudo deverá abordar o efeito aditivo e a competição de cada contaminante pelo sítio ativo do adsorvente, além da recuperação do leito para sucessivas adsorções com o mesmo adsorvente.

O trabalho está estruturado da seguinte forma: no capítulo II é apresentada uma revisão bibliográfica sobre o assunto abordado; no capítulo III apresenta-se a metodologia numérica empregada; no

capítulo IV, discute-se a metodologia experimental empregada para o trabalho; no capítulo V, são apresentados os resultados e discussão; e, posteriormente, no capítulo VI, as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentado o levantamento bibliográfico dos trabalhos da literatura abordando aspectos sobre os compostos BTX presentes no efluente petroquímico, os aspectos fundamentais envolvidos no processo de adsorção mono e multicomponente, e a dessorção dos compostos BTX na superfície do adsorvente. Serão abordados os processos de transferência de massa em uma coluna de adsorção em leito fixo em fase aquosa, utilizada no tratamento de efluentes líquidos, incluindo a sua modelagem matemática.

2.1 COMPOSTOS BTX

As indústrias petroquímicas são grandes consumidoras de água, gerando em contrapartida grande quantidade de efluentes líquidos. Esses efluentes líquidos contêm diversos contaminantes orgânicos tóxicos, dentre eles destacam-se os compostos benzeno, tolueno e xilenos, conhecidos coletivamente por BTX (Quadro 2.1) que, frequentemente contaminam o meio ambiente em consequência de descartes industriais e derramamentos de combustíveis.

Quadro 2.1 - Propriedades físico-químicas dos compostos benzeno, tolueno e o-xileno (BTX's).

Composto	Nº Carbonos	Massa Molar (g/mol)	Ponto de Ebulição (°C)	Solubilidade em água (mg/L)	Pressão de vapor (atm)	Massa específica (g/cm ³)
Benzeno	6	78,11	80,1	1780	0,0930	0,874
Tolueno	7	92,10	110,8	515	0,0290	0,880
o-Xileno	8	106,17	144,4	175	0,0008	0,870

Fonte: Adaptado de Merck Index (1989).

Segundo World Bank Group (1998), a quantidade de efluentes líquidos gerados é diretamente proporcional à quantidade de óleo refinado e, no caso do Brasil, as refinarias do sistema PETROBRAS geram entre 0,40 e 1,60 m³ de efluente por m³ de óleo refinado.

Para cada tonelada de petróleo processado, uma refinaria descarta no efluente aproximadamente: 0,75 g a 6 g de BTX.

Estes compostos apresentam um potencial de contaminação elevado devido às suas propriedades neurotóxicas, carcinogênicas e teratogênicas, representando um sério risco ao meio ambiente e ao ser humano (MURATA *et al.*, 1999). A USEPA (*United States Environmental Protection Agency*) classificou estes compostos como poluentes de prioridade química devido às suas propriedades tóxicas (MURATA *et al.*, 1999; DEAN, 1985; MANAHAN, 1992). Eles são poderosos depressores do sistema nervoso central, apresentando toxicidade crônica e potencial mutagênico, mesmo em pequenas concentrações. O benzeno é o mais tóxico dentre os compostos BTX, podendo causar leucemia e tumores em múltiplos órgãos (DEAN, 1985; MANAHAN, 1992). Uma exposição aguda por inalação ou ingestão pode causar até mesmo a morte de uma pessoa (MURATA *et al.*, 1999).

Diversos processos que envolvem princípios físicos e químicos são utilizados para o tratamento destes contaminantes. Apesar da capacidade destes processos em remover os compostos BTX, alguns são tecnicamente menos atrativos pelo fator econômico e por razões de segurança. Dentre as tecnologias utilizadas, a adsorção vem despontando como uma técnica bastante eficaz para o tratamento de efluentes contaminados pelos BTXs.

2.2 PRINCÍPIO FUNDAMENTAIS DE ADSORÇÃO

Adsorção é um 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 potencial químico 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 (RUTHVEN, 1984).

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 2.1 apresenta uma ilustração deste fenômeno.

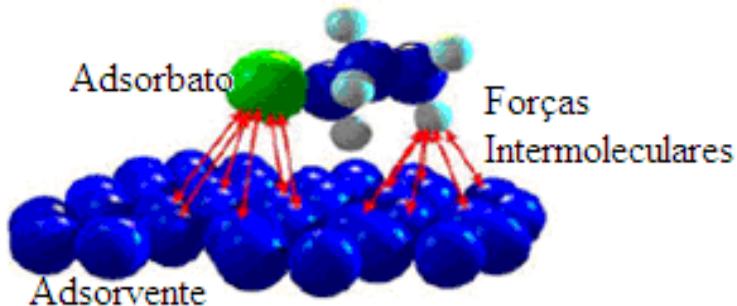


Figura 2.1 - Ilustração do fenômeno da adsorção.

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 aprisionada, ou seja, depende da relação entre as forças exercidas pela superfície sobre essas moléculas e as forças de campo das outras moléculas vizinhas (RUTHVEN, 1984).

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 é denominado quimissorção, é exotérmico, ocorre somente em 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 (KARGE e WEITKAMP, 2008).

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 empacotada com partículas de adsorvente (leito fixo), através da qual a mistura vai percolar, adsorvendo ou removendo um ou mais componentes na mistura. 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.

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 dessorvidos (CORNÉLIO *et al.*, 2004).

As indústrias químicas e de óleos 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 (VASQUES *et al.*, 2009; STEPHEN *et al.*, 2005).

2.2.1 Fatores que Influenciam a Adsorção

Vários fatores internos e externos ao adsorvente interferem diretamente no processo de adsorção. Dentre eles, citam-se: a área superficial do adsorvente, o tamanho dos poros, a temperatura, o pH, a velocidade de agitação, as características físico-químicas do adsorvente e do adsorbato (RUTHVEN, 1984).

A área superficial do adsorvente é um parâmetro muito importante para determinar a eficiência de adsorção, sendo que uma área superficial específica grande é preferível por aumentar a capacidade de adsorção; mas a obtenção de uma área superficial interna grande em volume limitado inevitavelmente provoca o aparecimento de grande número de poros de tamanho pequeno. 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 adsorvidividade dos adsorventes.

Normalmente, as reações de adsorção são exotérmicas. Assim sendo, o aumento da temperatura diminui a capacidade 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.

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 fortemente influenciada pelo pH. Uma vez que a adsorção ocorre devido às forças intermoleculares, a presença de íons na solução exerce influência direta na adsorção.

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

As características físico-químicas do adsorvente e do adsorbato influenciam grandemente na taxa e na capacidade de adsorção, pois sua solubilidade é de grande relevância, assim como o número de compostos adsorvidos. O aumento da solubilidade dificulta a atração do adsorvente.

Grupos polares geralmente dificultam a adsorção de soluções aquosas pela alta afinidade com a água. A polaridade superficial corresponde à afinidade com substâncias polares. Adsorventes, como o carvão, são tipicamente não polares.

A velocidade de agitação é uma condição muito importante na adsorção, pois melhores resultados são obtidos quando se tem uma dispersão homogênea de partículas, porque diminui a espessura da camada limite e aumenta a taxa de transferência de massa.

2.2.2 Adsorventes

De acordo com Suzuki (1990), os adsorventes são geralmente caracterizados pelas propriedades da sua superfície, como área total e 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 as regras da IUPAC: em microporosos ($< 20 \text{ \AA}$), mesoporosos ($20\text{-}500 \text{ \AA}$) e macroporosos ($> 500 \text{ \AA}$).

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 pode não sofrer 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 (RUTHVEN, 1984).

As superfícies dos adsorventes são bastante heterogêneas, devido à diferente composição. Essa heterogeneidade da superfície dos sólidos torna-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).

2.2.3 Carvão Ativado

O carvão ativado é um adsorvente do tipo microporo carbonáceo cuja história pode ser traçada desde 1600 a.C. no antigo Egito, quando madeira queimada era usada para fins medicinais (SUZUKI, 1990).

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, sendo que durante este processo de pirólise 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 de água a aproximadamente 800°C , ou o dióxido de carbono a temperaturas mais altas (SUZUKI, 1990).

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).

O Quadro 2.2 apresenta algumas propriedades do carvão ativado.

Quadro 2.2 - Propriedades do carvão ativado utilizado no processo de adsorção.

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

Fonte: (RUTHVEN, 1984).

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 (BOEHM, 2002). Os grupos funcionais podem ser vistos na Figura 2.2.

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 positiva provém da dissociação dos grupos superficiais de caráter ácido, como os grupos carboxílicos e fenólicos. A origem da carga superficial negativa 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 π , nas camadas grafênicas, que atuam como base de Lewis (CASTILLA, 2004).

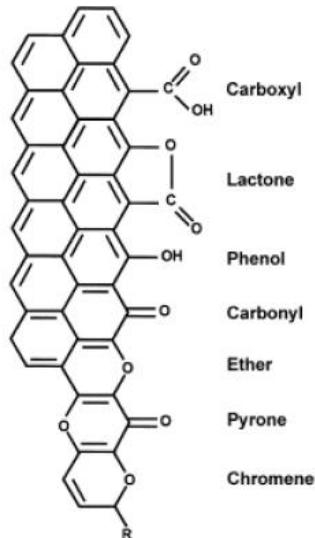


Figura 2.2 - Grupos funcionais encontrados na superfície dos carvões

Fonte: CASTILLA, 2004.

Quando o objetivo é uma grande quantidade de grupos básicos na superfície do adsorvente, a ativação térmica é a mais recomendada, pois este procedimento permite a fixação do oxigênio nos locais ativos gerados pela decomposição de ácidos carboxílicos, lactonas e grupos fenólicos. Estes novos grupos superficiais contendo oxigênio são básicos, tais como grupos pironas, que resultam da combinação dos grupos oxigênio do tipo éter e o restantes dos grupos carbonilas (VILLACANAS et al., 2006).

Segundo Sulaymon e Ahmed (2007) e Babu e Gupta (2004), o carvão ativado, por apresentar uma superfície apolar (hidrofóbica), geralmente favorece a adsorção de compostos apolares (YUN e CHOI, 1999), mas na prática, alguns complexos carbono-oxigênio estão presentes e podem tornar a superfície ligeiramente polar.

2.3 ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO

O processo de adsorção pode ser realizado utilizando-se diferentes adsorventes, tais como carvões ativados, resinas, argilas,

zeólitas, etc. Segundo Daifullah e Girgis (2003), Leitão e Rodrigues (1995) e Alexander e Zayas (1989), a aplicação de sistemas de adsorção com carvão ativado é o processo mais eficaz das tecnologias para a remoção de Compostos Orgânicos Voláteis (VOCs), sendo de fácil regeneração e de boa praticidade na indústria.

Segundo Cooney (1999), o carvão ativado apresenta uma forte afinidade com os compostos BTX, podendo funcionar com efluentes que apresentam altas e baixas concentrações destes compostos orgânicos, além de ser usado também no tratamento de água para o consumo humano.

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 ativados, além da distribuição do tamanho de poros, como a análise quantitativa de grupos funcionais expostos na superfície externa 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)

A superfície do carvão ativado geralmente é dividida em três zonas: plano basal, grupos superficiais heterogêneos (grupos oxigenados de superfície) e as cinzas inorgânicas. Para os compostos aromáticos a maior parte dos sítios de adsorção são encontrados nos planos basais, que correspondem a cerca de 90% da superfície do carvão (VILLACANAS *et al.*, 2006). No entanto, grupos heterogêneos têm uma elevada atividade e define as características químicas da superfície do carvão.

Diferentes estudos têm mostrado que grupos superficiais oxigenados ácidos diminuem a adsorção de compostos orgânicos em solução aquosa, enquanto que a sua ausência favorece a adsorção, independentemente da polaridade dos compostos. Isto foi justificado pelo fato de que a água é adsorvida na superfície, estabelecendo pontes de hidrogênio com os grupos superficiais de oxigênio, que podem produzir aglomerados e bloquear a passagem das moléculas de adsorção nos microporos (VILLACANAS *et al.*, 2006).

No mecanismo de adsorção de compostos aromáticos em fase líquida sobre carvões ativados, existem dois tipos principais de interações que podem ocorrer: eletrostática e dispersiva (WIBOWO *et al.*, 2007). O grupo funcional ligado ao anel aromático adsorptivo pode ativar ou desativar o anel, deslocando sua carga eletrônica. Grupos ativantes, chamados elétron-doadores, criam uma carga negativa no anel, enquanto que os grupos de desativação produzem o efeito oposto, criam uma carga parcial positiva no anel aromático (VILLACAÑAS *et al.*, 2006).

A interação eletrostática aparece quando a adsorção é dissociada; para a interação dispersiva são propostos três mecanismos: mecanismo interação dispersão π - π , mecanismo de formação de pontes de hidrogênio (Coughlin e Esdras (1968) *apud* Villacañas *et al.* (2006)), e o mecanismo doador e aceitador de elétron, mecanismo complexo (Mattson *et al.* (1969) *apud* Villacañas *et al.* (2006)). O mecanismo de interação dispersão π - π é o mais aceito (VILLACAÑAS *et al.*, 2006).

Outro fator importante além da química de superfície, é o pH da solução. Estes dois fatores são os principais controladores do processo de adsorção (MORENO-CASTILLA *et al.*, 1995). A maioria dos contaminantes aromáticos são encontrados em solução no estado molecular para uma ampla faixa de pH. Neste caso, as interações dispersivas são predominantes, principalmente por causa da atração entre os orbitais π do carbono basal e a densidade eletrônica do anel aromático do adsorbato (interações π - π). Entretanto quando o pH da solução é muito elevado ou muito baixo, íons podem estar presentes, de modo que interações eletrostáticas entre os grupos funcionais e a superfície de carbono podem ser significativa (VILLACAÑAS *et al.*, 2006).

Wibowo *et al.* (2007) estudaram a influência da química de superfície e pH da solução na adsorção de benzeno e tolueno sobre carvões ativados tratados com ácido nítrico e termicamente com fluxo de nitrogênio. O adsorvente utilizado foi o carvão comercial F-400. O tratamento com ácido nítrico causou a introdução de um número significativo de grupos superficiais oxigenados ácidos sobre a superfície do carvão, enquanto que o tratamento térmico aumentou a basicidade do adsorvente. As características dos poros não foram significativamente alteradas após estas modificações. O carvão ativado com baixos grupos ácidos oxigenados de superfície apresentou a melhor capacidade de adsorção. Neste trabalho os compostos estão na forma molecular na faixa de pH estudada, não havendo significativa variação na capacidade de adsorção para a faixa estudada. Neste caso, interações dispersivas são

predominantes por causa da atração entre o orbital π sobre o plano basal do carbono e a densidade eletrônica no anel aromático do benzeno e do tolueno (iterações $\pi - \pi$).

Yu *et al.* (2011) estudaram a adsorção dos compostos tolueno, etilbenzeno e m-xileno (TEX) monocomponentes, utilizando como adsorvente nanotubos de carbono (MWCNTs) puros e oxidados (NaClO) com diferentes teores de oxigênio na superfície. Os resultados demonstram que a capacidade de adsorção é significativamente aumentada para uma concentração de oxigênio na superfície de 3,2 %, mas é drasticamente reduzida para a concentração de oxigênio de 5,9 %. No entanto, quando o conteúdo de oxigênio aumenta até uma certa medida, grupos hidroxilas causam a formação de aglomerados de água na extremidade de superfície do adsorvente, que dificulta a interação entre os compostos (TEX) e o adsorvente MWCNTs. Neste estudo também foi avaliado o efeito do pH numa faixa de 2,0 a 10, sobre a capacidade de adsorção e observou-se alterações semelhantes com o efeito do pH inicial, não havendo significativa capacidade de adsorção para (TEX) com a mudança de pH. Em geral, a adsorção de TEX não é sensível com a variação do pH inicial da solução, o que reflete uma elevada estabilidade de nanotubos de carbono como adsorventes em ampla faixa de pH da solução. A boa adsorção aconteceu devido às moléculas dos compostos (TEX) serem carregadas positivamente, e a adsorção dos (TEX) ser favorecida por adsorventes que apresentem a superfície negativa. Os autores ainda relataram que a capacidade de adsorção dos compostos TEX está de acordo com a ordem dos grupos carboxílicos; embora estas concentrações sejam relativamente baixas, o que indicou que grupos carboxilos podem desempenhar um papel chave na adsorção dos compostos TEX. As isotermas de adsorção foram ajustadas pelo modelo de Langmuir e para os diferentes adsorventes, os valores de q_e (mg/g) seguiram as ordens: m-X > E > T para diferentes concentrações iniciais de TEX. A adsorção favorável desta ordem dos contaminantes pode ser atribuída à diminuição da solubilidade (T, 515 mg/L > m-X, 175 mg/L > E, 152 mg/L) e o aumento da massa molar (T, 92,15 < E, X, 106,18) g/mol e ponto de ebulição (T, 110,63 °C < E, 136,19 °C < m-X, 139,1 °C). Estes resultados também estão de acordo com Su *et al.* (2010), que estudaram a adsorção de benzeno, tolueno, etilbenzeno e p-xileno oxidados por NaOCl em nanotubos de carbono.

Villacañas *et al.* (2006) estudaram a adsorção dos compostos aromáticos (fenol, anilina, nitrobenzeno) em carvões ativados. O principal objetivo do trabalho foi avaliar a influência da superfície dos

carvões ativados tratados termicamente e quimicamente com ácido nítrico, e compreender a natureza da interação entre a superfície de carvão ativado e as moléculas do adsorbato. O efeito do pH foi avaliado fazendo-se testes em condições de soluções com diferentes pHs (fenol 2-12; anilina 2, 7 e 12; nitrobenzeno 2, 7 e 12). Para pH 2 o fenol está na forma molecular e somente interações dispersivas desempenham um papel importante na superfície do adsorvente. Para o pH 12 interações eletrostáticas com o fenol podem ser analisadas, pois neste pH o fenol está praticamente na forma aniônica. Para pH 2 a anilina está sobre a forma de cátion e adsorve mais do que as outras amostras, onde a repulsão eletrostática desempenha um papel importante. Já na região de pHs 7 a 12, a anilina está sob a forma molecular. Já o nitrobenzeno está na forma molecular em todo o intervalo de pH. Devido a isso, as interações dispersivas para esse trabalho são as mais importantes no processo de adsorção. Como resultado obtiveram que o fenômeno de adsorção de compostos aromáticos em carvões ativados é governado por dois diferentes tipos de interações: dispersivas e eletrostáticas. Os autores afirmam que a química de superfície dos carvões ativados desempenha um papel-chave na adsorção de compostos aromáticos, porque afeta tanto as interações eletrostáticas quanto as dispersivas. Foi observado que o tratamento oxidativo do carvão ativado proporciona um material com uma baixa densidade eletrônica; e o tratamento térmico favorece as interações dispersivas. Geralmente, a amostra mais básica apresentou a melhor capacidade de adsorção mostrando que o mecanismo é o mais importante para a adsorção de compostos aromáticos em carvões ativados. A ordem usual observada para a capacidade de adsorção acompanhou o aumento da basicidade das amostras. Assim foi mostrado que os adsorventes podem ser otimizados para adsorver um composto orgânico específico, através de modificação apropriada da superfície.

2.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção descreve a velocidade de remoção do soluto, sendo dependente das características físicas e químicas do adsorbato, do adsorvente e do sistema experimental. O mecanismo de adsorção sobre adsorventes porosos pode envolver as seguintes etapas (RUTHVEN, 1984):

- 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.

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.

2.5 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção fornecem a quantidade de massa de um certo contaminante adsorvido por unidade de massa de sólido (RUTHVEN, 1984). 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 (mg/g) e a concentração da fase fluida C_e (mg/L) 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 remoção 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 remoção do contaminante.

Em 1945, Brunauer classificou as isotermas de equilíbrio para a adsorção de vapor em cinco formas principais como mostra a Figura 2.3 (RUTHVEN, 1984). 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 observada 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.

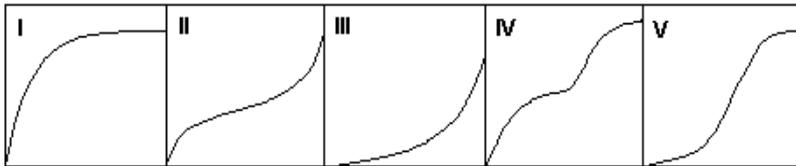


Figura 2.3 - Classificação de Isotermas segundo Brunauer

Fonte: RUTHVEN, 1984.

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.

2.5.1 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 e multicomponente estudado neste trabalho.

2.5.1.1 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 considera que a energia de adsorção sobre a superfície é uniforme e que nenhuma transmigração do adsorbato ocorre sobre a superfície. Sendo assim, tem-se a equação de Langmuir (Equação (2.1)):

$$q_e = \frac{q_{\max} b_L C_e}{1 + b_L C_e} \quad (2.1)$$

em que q_e (mg/g) é a quantidade adsorvida na fase sólida, C_e (mg/L) é a concentração na fase líquida no equilíbrio, 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 do contaminante com a monocamada, sendo que q_{\max} está relacionada com a constante de equilíbrio de Langmuir através da Equação (2.2):

$$K_L = q_{\max} b_L \quad (2.2)$$

Quando as concentrações utilizadas são muito baixas, o termo $b_L C_e$ é muito menor do que a unidade, e então a Equação (2.1) se reduz para:

$$q_e = K_L C_e \quad (2.3)$$

Os parâmetros de Langmuir podem ser expressos em termos de um fator de separação adimensional, R_L , definido pela Equação (2.4) podendo assim, avaliar a forma da isoterma.

$$R_L = \frac{1}{(1 + b_L C_{in})} \quad (2.4)$$

O valor de R_L indica a forma da isoterma, de acordo com o Quadro 2.3.

Quadro 2.3 - 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 dada pela Equação (2.5), considera a adsorção em multicamadas e é útil para descrever a adsorção em superfícies altamente heterogêneas (FRITZ *et al.*, 1981).

$$q_e = k_F C_e^{1/n_F} \quad (2.5)$$

em que 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 aplicação é restrita a um intervalo limitado de concentração. 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 melhor representar os dados experimentais (RUTHVEN, 1984). O modelo tem a seguinte expressão matemática:

$$q_e = \frac{q_{mLF} b_{LF} C_e^{mLF}}{1 + b_{LF} C_e^{mLF}} \quad (2.6)$$

em que m_{LF} é uma constante do modelo.

- Modelo de Radke-Prausnitz

Uma equação empírica com três parâmetros foi proposta por Radke e Prausnitz em 1972 para descrever os dados de equilíbrio em fase líquida para uma vasta gama de concentrações. A Equação (2.7) apresenta o modelo proposto (KOUYOUMDJIEV, 1992):

$$q_e = \frac{K_r C_e}{1 + \left(\frac{K_r}{F_r} \right) C_e^{1-N_r}} \quad (2.7)$$

em que K_r , F_r e N_r são constantes e $N_r < 1$.

Embora empírica, a equação de Radke e Prausnitz tem 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 (2.8) através de um balanço de massa, considerando que o contaminante que não se encontra na solução está adsorvido na fase sólida,

$$q_e = \frac{V(C_{in} - C_e)}{M} \quad (2.8)$$

em que V (L) é o volume da solução inicial, C_{in} (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.

2.5.1.2 Isoterma de Adsorção para Misturas

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

Nesta seção são 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, leve-se em conta a resistência do outro adsorbato presente a partir dos dados experimentais obtidos (Equação (2.9)) (RODRIGUES e KERKHOF, 1997):

$$q_{ei} = \frac{q_{\max i} b_{L,i} C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^k b_{L,j} C_{e,j}} \quad (2.9)$$

em que k é o número de componentes na mistura e as constantes $q_{\max i}$ e $b_{L,i}$ são obtidas dos dados monocomponentes da espécie “i” (RODRIGUES e KERKHOFF, 1997).

- *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 (2.10 a) e (2.10 b):

$$q_{e1} = \frac{a_1 C_{e1}^{b1+b11}}{C_{e1}^{b11} + a_{12} C_{e2}^{b12}} \quad (2.10 a)$$

$$q_{e2} = \frac{a_2 C_{e2}^{b2+b22}}{C_{e2}^{b22} + a_{21} C_{e1}^{b21}} \quad (2.10 b)$$

As constantes a_1 , a_2 , b_1 e b_2 são determinadas pela isoterma de Freundlich de cada sistema monocomponente (puro) pela Equação (2.5) e os outros parâmetros são obtidos através da correlação dos dados do sistema bissoluto usando o método dos mínimos quadrados. A descrição da adsorção em sistemas multissolutos 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 (2.6) nesta seção pode ser facilmente estendida para sistema multicomponente. O resultado da expressão para a isoterma é:

$$q_{ei} = \frac{q_{mLF,i} b_{L,i} C_{e,i}^{mLF,i}}{1 + \sum_{i=1}^n b_{LF,i} C_{e,i}^{mLF,i}} \quad (2.11)$$

onde $q_{mLF,i}$ e $b_{mLF,i}$ são obtidos dos dados de sistemas monocomponentes. Embora não seja termodinamicamente consistente, essa expressão tem apresentado boa concordância com os dados de equilíbrio binário (RUTHVEN, 1984).

- Modelo baseado na isoterma de Radke-Prausnitz

Mathews em 1975, estendendo a isoterma de Radke-Prausnitz para a adsorção multicomponente, propôs a Equação (2.12) (KOUYOUMDJIEV, 1992),

$$q_{ei} = \frac{K_{r,i} C_{e,i}}{1 + \sum_{j=1}^k \left(\frac{K_{r,j}}{F_{r,j}} \right) C_{e,j}^{1-N_{r,j}}} \quad (2.12)$$

Nesta equação, as constantes $K_{r,i}$, $F_{r,i}$ e $N_{r,j}$ são calculadas a partir dos dados monocomponentes para cada soluto na solução.

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

2.6 ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO

A adsorção em coluna de leito fixo tem sido amplamente aplicada em muitas áreas de separação e purificação (YUN e CHOI, 1999). Ao lidar com um sistema multicomponente, o desempenho de um leito fixo é avaliado através da análise das curvas de concentração versus tempo. Essas curvas, chamadas de “breakthrough” ou de ruptura, têm sido consideradas a base mais comum para a avaliação do comportamento de adsorventes (PARK e KNAEBEL, 1992; TIEN, 1994).

Um dos elementos mais importantes associados ao projeto de uma coluna de adsorção de leito fixo é prever quando a 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 (SHAHALAM *et. al.* 1997). A Figura 2.4 apresenta uma típica curva de ruptura em coluna de leito fixo.

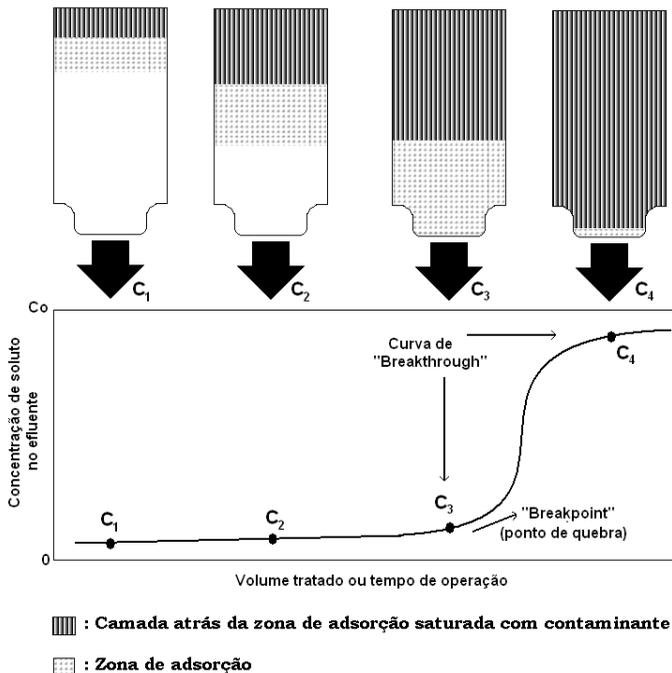


Figura 2.4 - Curva de ruptura em coluna de leito fixo

Fonte: SHAHALAM *et al.*, 1996.

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).

Segundo Sulaymon e Ahmed (2008), a compreensão da dinâmica da coluna de adsorção de leito fixo para a modelagem é uma tarefa árdua, devido à forte não-linearidade nas isotermas de equilíbrio, à interferência e efeitos de competição de solutos pelos sítios ativos do adsorvente, à resistência de transferência de massa entre a fase fluida e a fase sólida, e ao fenômeno de dispersão fluidodinâmico. A interação desses efeitos produz efeitos que devem ser contabilizados na modelagem (BABU E GUPTA, 2004).

2.6.1 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).

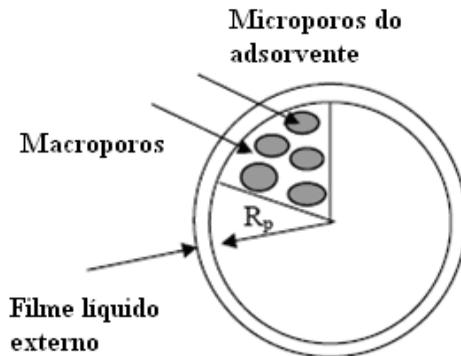


Figura 2.5 - Diagrama esquemático de uma partícula de adsorvente

Fonte: RUTHVEN, 1984.

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. 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 (SULAYMON e AHMED, 2008).

A resistência no filme externo é influenciada por condições hidrodinâmicas do sistema, como por exemplo, a vazão volumétrica. Mudanças em variáveis como a concentração de alimentação não devem afetar a resistência no filme líquido externo, mas sim a resistência à difusão intrapartícula (STEPHEN *et al.*, 2005).

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 do filme líquido da superfície, 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 (2.13).

$$Sh = \frac{d_p k_f}{D_{AB}} \quad (2.13)$$

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.

O número de Reynolds (Re) e o número de Schmidt (Sc) são definidos pelas seguintes expressões:

$$Re = \frac{d_p v_z \rho_F}{\mu} \quad (2.14)$$

$$Sc = \left(\frac{\mu}{\rho_F D_{AB}} \right) \quad (2.15)$$

sendo que ρ_F é a massa específica da fase fluida (g/cm^3), μ é a viscosidade da fase fluida (g/cm.min), d_p é o diâmetro equivalente da partícula de adsorvente (cm), v_z é a velocidade intersticial (m/s) e G é a vazão mássica da fase fluida (g/min).

No Quadro 2.4 estão apresentadas algumas correlações empíricas encontradas na literatura.

Quadro 2.4 - 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, Sc é o número de Schmidt; Sh é o número de Sherwood e Re é o número de Reynolds
Wilson e Geankoplis (1966)	$Sh = \frac{1,09}{\varepsilon} Re^{0,33} Sc^{0,33}$	Líquidos, entre $0,0016 < Re < 55$	
Wilson e Geankoplis (1966)	$Sh = \frac{0,25}{\varepsilon} Re^{0,69} Sc^{0,33}$	Líquidos, entre $55 < Re < 1500$	
Wakao e Funazkri	$Sh = 2,0 + 1,1 Re^{0,6} Sc^{1/3}$	Para $3 < Re < 10^4$	Para líquidos e gases, com efeitos

(1978)			de dispersão axial.
Gnielinski (1978)	$Sh = \left(2,0 + 0,644 Re^{\frac{1}{2}} Sc^{\frac{1}{3}} \right) [1 + 1,5(1 - \varepsilon)]$	Para Re < 100	Soluções aquosas

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

2.7 ABORDAGENS DA MODELAGEM MATEMÁTICA

Os modelos matemáticos são de suma importância no projeto de colunas de leito fixo, bem como de outros equipamentos. 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. 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 (RUTHVEN, 1984).

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 a 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; SULAYMON e AHMED, 2008).

2.7.1 Adsorção Competitiva

Muitos adsorbatos estão presentes nos sistemas reais em efluentes petroquímicos. Estes diferentes adsorbatos competem pelos sítios de adsorção caracterizados pelo máximo calor de adsorção e mínima energia livre de adsorção (GUN'KO, 2007). Como demonstrado por Krishna *et al.* (2002), altas cargas de entropia podem controlar a adsorção da mistura; a molécula com maior capacidade de adsorção e/ou favorável configuração molecular é preferida.

Adsorção multicomponente, similar à adsorção monocomponente, leva a uma diminuição na energia livre do sistema. Neste caso, a contribuição da entropia ($T\Delta S$) é sempre desestabilizante (ADAMSON e GAST, 1997). Ambas variáveis, entalpia e entropia de adsorção dependem do tamanho molecular dos adsorbatos, estruturas químicas das moléculas, das características da superfície e do tipo de adsorção. O caráter multifatorial da natureza da adsorção competitiva (fatores dinâmicos, termodinâmicos, do adsorvente e do efeito do meio) na estática e na dinâmica da adsorção pode levar a resultados muito diferentes (ADAMSON e GAST, 1997).

Para a adsorção competitiva, o tempo para que ocorra a adsorção é diferente da adsorção dos mesmos compostos monocomponentes, sendo menor na mistura do que na adsorção dos mesmos compostos individuais. O estabelecimento do equilíbrio na adsorção multicomponente de compostos de baixa massa molar acontece mais rapidamente e exige minutos ou décimos de minutos, dependendo da concentração em solução (GUN'KO, 2007).

No geral, pesquisas para a remoção de contaminantes tóxicos, por adsorção, têm sido realizadas para componentes puros. Entretanto, no efluente industrial, tem-se uma mistura de compostos tóxicos a serem removidos. Medições experimentais de equilíbrios de adsorção multicomponentes são complicadas para se analisar, especialmente quando o número de componentes ultrapassa dois e quando se tem a influência da dissociação, força iônica e temperatura (ZENG *et al.*, 2007; KOUYOUMDJIEV, 1992), além do que é pouco encontrado na literatura (WANG *et al.*, 1999; KHAN *et al.*, 2000).

Yanxu *et al.* (2008) estudaram 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. Os resultados mostraram que a ordem de adsorvidade foi maior para o tolueno, seguido do acetato de etila e posteriormente do benzeno.

Shahalam *et al.* (1997) estudaram a competitividade por sítio ativo de adsorção da mistura dos compostos petroquímicos (benzeno, tolueno e xileno) dissolvidos em hexano em leito fixo, utilizando três tipos de solos arenosos. Os resultados mostraram que quanto maior for a concentração dos contaminantes, maior é a adsorção. Tolueno e xileno foram adsorvidos em maior quantidade do que o benzeno, indicando assim seu maior potencial de adsorção. Os autores afirmam que a ordem de adsorção é influenciada pela massa molar de cada contaminante na mistura, sendo que quanto maior for a massa molar, maior será a tendência à adsorção. Segundo Nyer (1993) a adsorção de benzeno, tolueno e xileno em solos arenosos são de aproximadamente 30 a 200 vezes inferiores aos esperados em carvão ativado.

Yun e Choi (1999) relataram os resultados obtidos do estudo experimental e teórico da adsorção gasosa do benzeno, tolueno, p-xileno, e suas misturas gasosas binárias e ternárias em carvão ativado a 28 °C. Os dados mostram que tanto a equação de Langmuir estendida, como a “*ideal adsorbed solution theory*” poderiam explicar a isoterma da mistura com boa precisão.

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.

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 ($X < 0,1$ 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 realizados com os dados monocomponentes dos compostos estudados. Sistemas com diferentes comportamentos de equilíbrio, mas com 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 as 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.* (1981) apresentaram as curvas de “breakthrough” para o sistema bissoluto, 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 multissoluto foi previsto 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 externa para cada componente foi calculado por correlações da literatura. A difusividade efetiva foi determinada 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.

2.8 ESTUDO DA DESSORÇÃO

A efetiva remoção de compostos orgânicos voláteis com carvão ativado levou à procura crescente nos últimos anos de estudos focados na adsorção (CARRATALÁ-ABRIL *et al.*, 2009; MALDONADO-HÓDAR *et al.*, 2007). Entretanto o reúso do adsorvente é necessário para uma aplicação economicamente viável (CARRATALÁ-ABRIL *et al.*, 2010).

A maioria dos estudos disponíveis de regeneração do adsorvente têm-se centrado sobre a eficácia da extração do adsorbato por solventes orgânicos (COONEY *et al.*, 1993), CO₂ supercrítico (SRINIVASAN *et al.*, 1990), métodos químicos (SHENDE e MAHAJANI, 2002) eletroquímicos (GARCIA-OTÓN *et al.*, 2005), térmicos (MORENO-CASTILLA *et al.*, 1995) e biológicos (CHATZOPOULOS *et al.*, 1993), bem como outros menos comuns como regeneração fotoquímica

(DUSENBURY e CANONN, 1996) e regeneração por ultrassom (BREITBACH *et al.*, 2003).

Garoma e Skidmore (2011) investigaram a influência do etanol na capacidade de adsorção e dessorção dos compostos benzeno e tolueno (BT) em fase aquosa sobre os adsorventes compostos das argilas caulín e bentonita. Os resultados mostraram que a capacidade de adsorção dos solos diminuíram conforme a quantidade de etanol foi aumentada de 0 a 50%. Para a bentonita a capacidade máxima de adsorção dos compostos (BT) foi reduzida em 85 e 99,5% respectivamente. Para o caulín a capacidade máxima de adsorção dos compostos (BT) diminuiu 86,5% e 98,2% respectivamente. Para os autores a diminuição da capacidade de adsorção com a adição de etanol pode ser explicado pelo efeito cossolvência. Na presença de etanol, há uma diminuição na polaridade da água. Compostos hidrofóbicos, tal como benzeno e tolueno, são altamente não-polares, de modo que uma diminuição na polaridade da água pode alterar radicalmente a estabilidade das moléculas em uma solução. Para a dessorção, a taxa de (BT) em ambos os adsorventes reduziu uma ordem de magnitude com o aumento de etanol de 0 à 25% para 0 à 50% respectivamente.

Segundo Pelech *et al.* (2005), a regeneração térmica é considerada a mais efetiva. É constituída por aquecimento do carvão ativado com uma purga de gás, a qual remove o adsorbato adsorvido no adsorvente, sendo que a seleção da temperatura e o tipo de purga gasosa é crucial para uma regeneração eficiente e econômica. Alguns estudos de regeneração térmica com gases inertes se encontram em Moreno-Castilla *et al.* (1995); Yun *et al.* (2000); Bonjour *et al.* (2005); Gu e Bat (2005) e Pelech *et al.* (2005).

No caso da regeneração do adsorvente, alguns parâmetros relevantes sobre a dessorção de um soluto da superfície do adsorvente devem se conhecidos. Tais parâmetros são: carregamento do adsorvente (q_{max}) e as características do adsorvente e adsorbato. A adsorção irreversível do soluto (quimissorção) também é um ponto chave que deve ser discutida. Ela pode ser descrita como a combinação do resultado da formação de vínculos permanentes entre o soluto e a superfície, e a transformação irreversível do soluto adsorvido em outras espécies, através de reações químicas catalisadas pela superfície do adsorvente. Para um determinado adsorvente, a adsorção irreversível aumenta com a reatividade molecular do adsorbato que, por sua vez, depende da natureza do adsorbato e do pH da solução. A adsorção de compostos apolares relativamente inertes foi observada em estudos como sendo totalmente reversível (GRANT e KING, 1990).

Uma revisão dos estudos, disponível em Grant e King (1990), indica que o grau de irreversibilidade da adsorção depende fortemente do sistema, adsorbato/ solvente/adsorvente em estudo. Para Grant e King (1990), em um sistema particular adsorbato/adsorvente, a seleção do solvente usado para a extração de um adsorbato afeta significativamente o grau de irreversibilidade da adsorção observada.

Para um adsorbato em particular, a irreversibilidade da adsorção podem variar muito para diferentes adsorventes (GOTO *et al.*, 1986). Ambos os grupos funcionais oxigenados e diferentes metais (por exemplo, Mn, Fe, Zn) na superfície do adsorvente podem ser responsáveis pela adsorção irreversível, promovendo reações químicas entre o adsorbato e a superfície (GRANT e KING, 1990). A presença de oxigênio molecular dissolvido na solução também tem sido demonstrada para influenciar a irreversibilidade da adsorção de orgânicos em carvão ativado através da participação em reações de oxidação catalisadas pela superfície (GRANT e KING, 1990).

Portanto, com esta pesquisa, espera-se contribuir com o estudo da adsorção de contaminantes de efluentes da indústria petroquímica, já que a adsorção multicomponente é pouco explorada. Este efeito competitivo e aditivo dos compostos por sítio ativo é de grande importância para a avaliação das condições operacionais em uma coluna de adsorção que opere com remoção multicomponente, pois uma das grandes preocupações dos órgãos ambientais está relacionada à preservação dos recursos hídricos, cuja contaminação pode inviabilizar a exploração de aquíferos.

Frente à necessidade cada vez maior de preservação destes recursos, é crescente a busca por novas tecnologias que minimizem os impactos causados pela presença de compostos tóxicos no meio ambiente.

CAPÍTULO 3

MODELAGEM FENOMENOLÓGICA E FORMULAÇÃO NUMÉRICA

Neste capítulo é apresentada a modelagem matemática empregada neste estudo, para descrever o comportamento da adsorção e dessorção em coluna de leito fixo em fase aquosa aplicada na remoção dos compostos BTX. A 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 as 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. São apresentadas também as hipóteses admitidas visando à solução do problema proposto, além dos parâmetros necessários utilizados no modelo. As equações governantes entre as fases foram escritas em coordenadas cilíndricas para o modelo em leito fixo e esféricas para a partícula. A formulação numérica adotada é apresentada, sendo que a discretização das equações governantes é efetuada utilizando-se o Método de Volumes Finitos com formulação WUDS e CDS. A modelagem fenomenológica do problema e a formulação numérica foi adaptada de Luz (2009) onde foi acrescentado ao modelo o processo de dessorção, isoterma competitiva e aperfeiçoado o algoritmo computacional.

3.1 MODELAGEM MATEMÁTICA

3.1.1 Cinética de Adsorção em Leito Fixo

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 deseja é um modelo matemático que permita prever a concentração da espécie química de interesse a partir de alterações 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 no domínio do espaço e do tempo de um componente nas fases fluida e sólida é obtida por solução dos balanços de massa total e da espécie química na coluna.

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

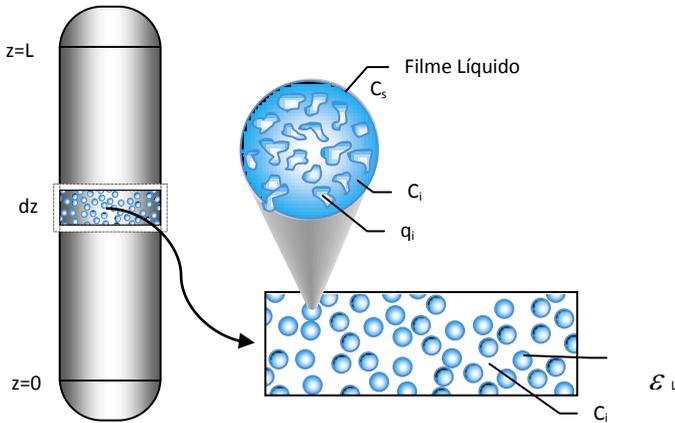


Figura 3.1 - Volume de controle da unidade de adsorção em leito fixo.

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 que apresentou melhor ajuste aos dados experimentais monocomponentes;
3. A difusividade na superfície da partícula foi assumida 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.

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 ” é realizado no volume de controle definido como um disco de espessura Δz ao longo da coluna de adsorção, conforme ilustrado na Figura 3.1.

3.1.2 Balanço de Massa da Espécie Química “ i ” 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:

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

em que,

ε_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:

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

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:

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

em que q_i indica a massa da espécie química “*i*” na fase adsorvida, por massa de adsorvente, e ρ_s a massa específica do sólido adsorvente.

O balanço de massa pode ser escrito como:

$$Entra \Big|_{VC} - Sai \Big|_{VC} \pm Troca \text{ entre as fases} = Acúmulo \Big|_{VC} \quad (3.5)$$

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

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

Substituindo os elementos diferenciais de área e de volume, obtém-se

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

Dividindo a Equação (3.7) pelo elemento diferencial de volume, tem-se:

$$\frac{\varepsilon_L N_{iz} r dr d\theta|_z}{r dr d\theta dz} - \frac{\varepsilon_L N_{iz} r dr d\theta|_{z+dz}}{r dr d\theta dz} - \frac{\rho_s \partial(q_i(1-\varepsilon_L) r dr d\theta dz)}{r dr d\theta dz \partial t} = \frac{\partial(C_i r dr d\theta dz \varepsilon_L)}{r dr d\theta dz \partial t} \quad (3.8)$$

Rearranjando a Equação (3.8), considerando um volume não deformável, tem-se que:

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

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 mássico total da espécie “i” 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 mássico, 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, ε_L , e assumindo a hipótese (8), 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:

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

em que 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:

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

A transferência de massa em um filme líquido estagnado é usualmente modelada utilizando a Equação (3.21):

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

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, tal que:

$$a_v = \frac{3}{r_p} \quad (3.22)$$

Substituindo a Equação (3.21) com a equação (3.22) 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, portanto, o balanço de massa da espécie química “i” na fase fluida.

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

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 matemática. 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):

$$\begin{aligned} \text{CI: } \quad t=0 \quad 0 \leq z \leq L \quad C_i = 0; \quad \text{adsorção} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad C_i = C_{in}; \quad \text{dessorção} \end{aligned} \quad (3.24)$$

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

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.

3.1.3 Balanço de Massa da espécie química “i” na Fase Sólida

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

Neste modelo admitiu-se que a difusividade na superfície varia exponencialmente com o aumento da cobertura de acordo com a Equação (3.26) (CHATZOPOULOS e VARMA, 1995):

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

em que D_0 e k são parâmetros empíricos do modelo.

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.

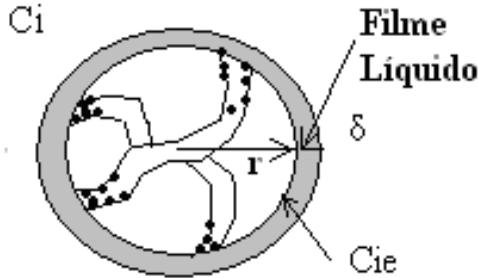


Figura 3.2 - Partícula de adsorvente esférica.

Considerando-se as hipóteses: (5) - partículas de adsorvente esféricas; (6) - processo isotérmico; 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):

$$CI : t=0, 0 \leq r \leq R, 0 \leq z \leq L, q_i = 0 \quad \text{adsorção} \\ q_i = q_{0rev} = f_{rev} q_{sat} \quad \text{dessorção} \quad (3.28)$$

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

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

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 para a adsorção. Para o caso da dessorção, será considerado um fator de irreversibilidade chamado $f_{rev}(= q_{orev} / q_{sat})$ responsável pela quantidade de contaminante não dessorvida do adsorvente em cada ciclo. 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 da posição radial r dentro das partículas, promovendo um acoplamento entre o sistema em coordenadas cilíndricas da coluna e em coordenadas esféricas 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 (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.

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.

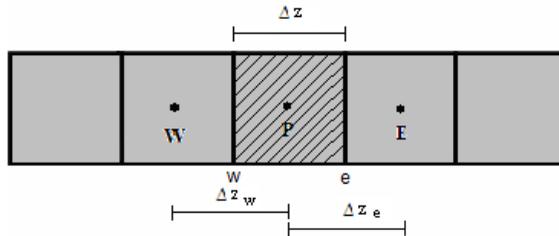


Figura 3.3 - Volume de controle elementar unidimensional e seus vizinhos.

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 sequência 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 (MALISKA, 1995).

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 descontraídas e colocadas. O arranjo de variáveis descontraídas armazena as variáveis dependentes em diferentes pontos da malha. No arranjo de variáveis colocadas, 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.

3.2.2 Discretização das Equações

A discretização das equações no trabalho de Chatzopoulos e Varma (1995), Equações (3.23) e (3.27), junto com as suas condições de contorno e inicial, foram realizadas pelo método de Colocação Ortogonal na partícula e Diferenças Finitas ao longo do leito. Neste trabalho a discretização das mesmas equações foram realizadas

utilizando o método de Volumes Finitos, e será apresentada neste tópico.

Neste trabalho, utilizou-se malha estruturada fixa e arranjo de variáveis colocalizadas, 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 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 (MALISKA, 1995). 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 WUDS 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 a Equação (3.31):

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

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.

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

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

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

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

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

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:

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

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 ϕ , 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 θ 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:

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

Termo Fonte – III

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

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

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

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

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

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

3.2.2.1.1 Funções de Interpolação

As expressões resultantes para os termos convectivo e difusivo 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 θ , que indicará o instante no tempo em que as variáveis estão sendo avaliadas.

Para a interpolação temporal, como foi dito, a variável θ 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 espacial utilizada será o esquema WUDS (“Weight Upstream Differencing Scheme”), largamente empregado na solução de problemas envolvendo escoamento de fluidos (MALISKA, 1995). O valor da variável genérica ϕ nas faces do volume de controle é aproximado na face e pela Equação (3.41), e na face w , pela Equação (3.42).

$$\phi|_e = \left(\frac{1}{2} + \alpha_e\right)\phi|_P + \left(\frac{1}{2} - \alpha_e\right)\phi|_E \quad (3.41)$$

$$\phi|_w = \left(\frac{1}{2} + \alpha_w\right)\phi|_W + \left(\frac{1}{2} - \alpha_w\right)\phi|_P \quad (3.42)$$

E os gradientes de ϕ nas faces e e w podem ser calculados pelas Equações (3.43) e (3.44), respectivamente.

$$\left.\frac{\partial\phi}{\partial z}\right|_e = \beta_e \frac{\phi|_E - \phi|_P}{\Delta z} \quad (3.43)$$

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial z} \right|_w = \beta_w \frac{\phi|_P - \phi|_w}{\Delta z} \quad (3.44)$$

Os coeficientes α e β dependem do problema físico e levam em conta a importância que deve ser dada aos efeitos convectivos e difusivos. Raithby (1976) *apud* Maliska (1995), propõe as seguintes expressões para o cálculo dos coeficientes α e β :

$$\alpha = \frac{Pe_m^2}{10 + 2Pe_m^2} \quad (3.45)$$

$$\beta = \frac{1 + 0.005Pe_m^2}{1 + 0.05Pe_m^2} \quad (3.46)$$

onde Pe_m é o número de Peclet da malha, definido como:

$$Pe_m = \frac{v_s \Delta z}{D_L} \quad (3.47)$$

O coeficiente de dispersão axial (D_L) (cm^2/s), pode ser expresso por (RUTHVEN, 1984):

$$D_L = \gamma_1 D_m + 2\gamma_2 r_p v_s \quad (3.48)$$

onde γ_1 e γ_2 são constantes que normalmente tem valores de 0,7 e 0,5. Essas constantes representam, respectivamente, a dependência da porosidade do leito e da turbulência do sistema.

Quando $\alpha = 0$ e $\beta = 1$, tem-se a uma função de interpolação linear, ou seja, o esquema de diferenças centrais (CDS), e quando $\alpha = 0,5$ ou $\alpha = -0,5$ e $\beta = 0$, tem-se o esquema *Upwind* (UDS) para velocidades positivas e negativas, respectivamente.

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.

O esquema WUDS acopla as vantagens dos esquemas CDS e UDS. Portanto, substituindo-se as Equações (3.41) a (3.44) na Equação (3.40), e assumindo a formulação explícita, obtém-se a equação discretizada do Método de Volumes Finitos, utilizando-se o esquema WUDS:

$$\begin{aligned}
 C_i|_P^{n+1} \Delta z - C_i|_P^n \Delta z = & -\left(\frac{1}{2} + \alpha_e\right) \left(\frac{v_s}{\varepsilon_L}\right) \Delta t C_i|_P^n - \left(\frac{1}{2} - \alpha_e\right) \left(\frac{v_s}{\varepsilon_L}\right) \Delta t C_i|_E^n + \\
 & + \left(\frac{1}{2} + \alpha_w\right) \left(\frac{v_s}{\varepsilon_L}\right) \Delta t C_i|_W^n + \left(\frac{1}{2} - \alpha_w\right) \left(\frac{v_s}{\varepsilon_L}\right) \Delta t C_i|_P^n - \\
 & - \frac{3k_f \Delta z \Delta t}{r_p} \left(\frac{1 - \varepsilon_L}{\varepsilon_L}\right) C_i|_P^{n+1} + \frac{3k_f \Delta z \Delta t}{r_p} \left(\frac{1 - \varepsilon_L}{\varepsilon_L}\right) C_{ie}|_P^n
 \end{aligned} \tag{3.49}$$

Para melhorar a convergência da solução, parte do termo fonte foi calculada no tempo atual e parte no tempo passado. Isolando-se os termos em comum, obtém-se:

$$\begin{aligned}
 \left(1 + \frac{3k_f \Delta t}{r_p} \left(\frac{1 - \varepsilon_L}{\varepsilon_L}\right)\right) C_i|_P^{n+1} = & \\
 = \left(1 - \frac{1}{2} \frac{v_s}{\varepsilon_L} \frac{\Delta t}{\Delta z} - \frac{v_s}{\varepsilon_L} \frac{\Delta t}{\Delta z} \alpha + \frac{1}{2} \frac{v_s}{\varepsilon_L} \frac{\Delta t}{\Delta z} - \frac{v_s}{\varepsilon_L} \frac{\Delta t}{\Delta z} \alpha\right) C_i|_P^n + & \\
 + \left(\frac{v_s}{\varepsilon_L} \frac{\Delta t}{\Delta z} \alpha - \frac{1}{2} \frac{v_s}{\varepsilon_L} \frac{\Delta t}{\Delta z}\right) C_i|_E^n + \left(\frac{1}{2} \frac{v_s}{\varepsilon_L} \frac{\Delta t}{\Delta z} + \frac{v_s}{\varepsilon_L} \frac{\Delta t}{\Delta z} \alpha\right) C_i|_W^n + & \\
 + \frac{3\Delta t k_f}{r_p} \left(\frac{1 - \varepsilon_L}{\varepsilon_L}\right) C_{ie}|_P^n &
 \end{aligned} \tag{3.50}$$

A Equação (3.50) pode ser reescrita na forma

$$A_p C_i \Big|_P^{n+1} = A_p^* C_i \Big|_P^n + A_e C_i \Big|_E^n + A_w C_i \Big|_W^n + S_p^\phi \quad (3.51)$$

Os coeficientes da Equação (3.51) para o volume central da coluna são os seguintes:

$$A_p = \left[1 + \frac{3k_f \Delta t}{r_p} \left(\frac{(1 - \varepsilon_L)}{\varepsilon_L} \right) \right] \quad (3.52)$$

$$A_p^* = \left[1 - \frac{1}{2} \frac{v_s}{\varepsilon_L} \frac{\Delta t}{\Delta z} - \frac{v_s}{\varepsilon_L} \frac{\Delta t}{\Delta z} \alpha + \frac{1}{2} \frac{v_s}{\varepsilon_L} \frac{\Delta t}{\Delta z} - \frac{v_s}{\varepsilon_L} \frac{\Delta t}{\Delta z} \alpha \right] \quad (3.53)$$

$$A_p^* = \left[1 - 2 \frac{v_s}{\varepsilon_L} \frac{\Delta t}{\Delta z} \alpha \right]$$

$$A_e = \left[\frac{v_s}{\varepsilon_L} \frac{\Delta t}{\Delta z} \alpha - \frac{1}{2} \frac{v_s}{\varepsilon_L} \frac{\Delta t}{\Delta z} \right] \quad (3.54)$$

$$A_w = \left[\frac{1}{2} \frac{v_s}{\varepsilon_L} \frac{\Delta t}{\Delta z} + \frac{v_s}{\varepsilon_L} \frac{\Delta t}{\Delta z} \alpha \right] \quad (3.55)$$

$$S_p^\phi = \frac{3k_f \Delta t}{r_p} \left(\frac{(1 - \varepsilon_L)}{\varepsilon_L} \right) C_{ie} \Big|_P^n \quad (3.56)$$

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 $C_i|_w^{n+\theta} = C_{in}$, obtém-se a Equação (3.57).

$$\begin{aligned} \left[C_i|_P^{n+1} - C_i|_P^n \right] \Delta z = & - \left[\left(\frac{v_s}{\varepsilon_L} \right) C_i|_e^{n+\theta} - \left(\frac{v_s}{\varepsilon_L} \right) C_{in} \right] \Delta t - \\ & - \frac{3}{r_p} k_f \Delta z \Delta t \left(\frac{(1-\varepsilon_L)}{\varepsilon_L} \right) C_i|_P^{n+1} + \frac{3}{r_p} k_f \Delta z \Delta t \left(\frac{(1-\varepsilon_L)}{\varepsilon_L} \right) C_{ie}|_P^n \end{aligned} \quad (3.57)$$

$$\begin{aligned} \left(1 + \frac{3k_f \Delta t}{r_p} \left(\frac{(1-\varepsilon_L)}{\varepsilon_L} \right) \right) C_i|_P^{n+1} = & \left(1 - \frac{v_s}{\varepsilon_L} \frac{\Delta t}{\Delta z} \left(\frac{1}{2} + \alpha \right) \right) C_i|_P^n - \\ & - \left(\left(\frac{1}{2} - \alpha \right) \frac{v_s}{\varepsilon_L} \frac{\Delta t}{\Delta z} \right) C_i|_E^n + \left(\frac{v_s}{\varepsilon_L} \frac{\Delta t}{\Delta z} \right) C_{in} + \frac{3\Delta t k_f}{r_p} \left(\frac{(1-\varepsilon_L)}{\varepsilon_L} \right) C_{ie}|_P^n \end{aligned} \quad (3.58)$$

A Equação (3.58) pode ser reescrita na forma

$$A_p C_i|_P^{n+1} = A_p^* C_i|_P^n + A_w C_i|_W^n + A_e C_i|_E^n + S_p^\phi \quad (3.59)$$

onde,

$$A_p = \left[1 + \frac{3k_f \Delta t}{r_p} \left(\frac{(1-\varepsilon_L)}{\varepsilon_L} \right) \right] \quad (3.60)$$

$$A_p^* = \left[1 - \left(\frac{1}{2} + \alpha \right) \frac{v_s}{\varepsilon_L} \frac{\Delta t}{\Delta z} \right] \quad (3.61)$$

$$A_w = 0 \quad (3.62)$$

$$A_e = \left[\left(\alpha - \frac{1}{2} \right) \frac{v_s}{\varepsilon_L} \frac{\Delta t}{\Delta z} \right] \quad (3.63)$$

$$S_p^\phi = \left[\left(\frac{v_s}{\varepsilon_L} \frac{\Delta t}{\Delta z} \right) C_{in} + \frac{3\Delta t k_f}{r_p} \left(\frac{(1-\varepsilon_L)}{\varepsilon_L} \right) C_{ie}|_P^n \right] \quad (3.64)$$

Saída na coluna (Condição de simetria):

Novamente, partindo da Equação (3.40) e fazendo agora $C_i|_e^{n+\theta} = C_i|_p^n$, obtém-se a Equação (3.65).

$$\begin{aligned} \left(1 + \frac{3k_f \Delta t}{r_p} \left(\frac{(1-\varepsilon_L)}{\varepsilon_L}\right)\right) C_i|_p^{n+1} &= \left(1 - \frac{3}{2} \frac{v_s}{\varepsilon_L} \frac{\Delta t}{\Delta z} - \frac{v_s}{\varepsilon_L} \frac{\Delta t}{\Delta z} \alpha\right) C_i|_p^n + \\ &+ \left(\frac{1}{2} \frac{v_s}{\varepsilon_L} \frac{\Delta t}{\Delta z} + \frac{v_s}{\varepsilon_L} \frac{\Delta t}{\Delta z} \alpha\right) C_i|_w^n + \frac{3k_f \Delta t}{r_p} \left(\frac{(1-\varepsilon_L)}{\varepsilon_L}\right) C_{ie}|_p^n \end{aligned} \quad (3.65)$$

A Equação (3.65) pode ser reescrita na forma

$$A_p C_i|_p^{n+1} = A_p^* C_i|_p^n + A_e C_i|_E^n + A_w C_i|_W^n + S_P^\phi \quad (3.66)$$

onde,

$$A_p = \left[1 + \frac{3k_f \Delta t}{r_p} \left(\frac{(1-\varepsilon_L)}{\varepsilon_L}\right)\right] \quad (3.67)$$

$$A_p^* = \left[\left(1 - \frac{3}{2} \frac{v_s}{\varepsilon_L} \frac{\Delta t}{\Delta z} - \frac{v_s}{\varepsilon_L} \frac{\Delta t}{\Delta z} \alpha\right)\right] \quad (3.68)$$

$$A_w = \left[\left(\frac{1}{2} \frac{v_s}{\varepsilon_L} \frac{\Delta t}{\Delta z} + \frac{v_s}{\varepsilon_L} \frac{\Delta t}{\Delta z} \alpha\right)\right] \quad (3.69)$$

$$A_e = 0 \quad (3.70)$$

$$S_P^\phi = \frac{3k_f \Delta t}{r_p} \left(\frac{(1-\varepsilon_L)}{\varepsilon_L}\right) C_{ie}|_p^n \quad (3.71)$$

3.2.2.2 Discretização da Equação para a Fase Sólida

O tratamento numérico proposto para o modelo da partícula 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)), é 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):

- A difusividade na superfície varia exponencialmente com a cobertura da superfície dentro do volume de controle, sendo atualizada utilizando –se valores 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.

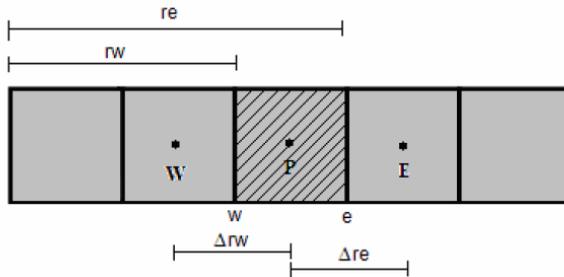


Figura 3.4 - Volume de controle para a integração da equação para a fase sólida.

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

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \left(\frac{\partial q_i}{\partial t} \right) 4\pi \cdot r^2 dr dt = \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_s \frac{\partial q}{\partial r} \right) \right) 4\pi \cdot r^2 dr dt \quad (3.72)$$

Em seguida obteve-se a equação evolutiva para o volume central da Figura 3.4

$$\begin{aligned} \left(\frac{r_e^3}{3} - \frac{r_w^3}{3} \right) q_i \Big|_P^{n+1} &= \left(\frac{r_e^3}{3} - \frac{r_w^3}{3} \right) q_i \Big|_P^n + \frac{\Delta tr_e^2 D_s \Big|_e}{\Delta r} q_i \Big|_E^n - \\ &- \frac{\Delta tr_e^2 D_s \Big|_e}{\Delta r} q_i \Big|_P^n - \frac{\Delta tr_w^2 D_s \Big|_w}{\Delta r} q_i \Big|_P^n + \frac{\Delta tr_w^2 D_s \Big|_w}{\Delta r} q_i \Big|_W^n \end{aligned} \quad (3.73)$$

onde D_s nas faces e e w é dado por:

$$D_s \Big|_e = D_o \exp \frac{q_i \Big|_e^n}{q_{sat}} \quad (3.74)$$

$$D_s \Big|_w = D_o \exp \frac{q_i \Big|_w^n}{q_{sat}} \quad (3.75)$$

A variável D_s é a difusividade na superfície do carvão ativado.

As Equações (3.74) e (3.75) necessitam da aplicação das seguintes funções de interpolações:

$$q_i \Big|_e^n = \frac{q_i \Big|_E + q_i \Big|_P}{2} \quad (3.76)$$

$$q_i \Big|_w^n = \frac{q_i \Big|_P + q_i \Big|_W}{2} \quad (3.77)$$

onde $q_i \Big|_e^n$ e $q_i \Big|_w^n$ são calculados da iteração anterior.

Desta forma, a Equação (3.73) pode ser reescrita como:

$$A_p q_i \Big|_P^{n+1} = A_p^* q_i \Big|_P^n + A_e q_i \Big|_E^n + A_w q_i \Big|_W^n + S_P^\phi \quad (3.78)$$

Os coeficientes da Equação (3.78) para o volume central da partícula são os seguintes:

$$A_p = \left(\frac{r_e^3 - r_w^3}{3\Delta t} \right) \quad (3.79)$$

$$A_p^* = \left(\frac{r_e^3 - r_w^3}{3\Delta t} \right) - \frac{r_e^2 D_s|_e}{\Delta r} - \frac{r_w^2 D_s|_w}{\Delta r} \quad (3.80)$$

$$A_e = \frac{r_e^2 D_s|_e}{\Delta r} \quad (3.81)$$

$$A_w = \frac{r_w^2 D_s|_w}{\Delta r} \quad (3.82)$$

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 da partícula.

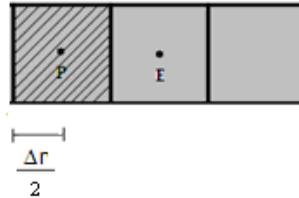


Figura 3.5 - Volume de controle adjacente ao centro para a integração da equação de conservação para a fase sólida.

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

$$A_p q_i|_P^{n+1} = A_p^* q_i|_P^n + A_e q_i|_E^n + A_w q_i|_W^n + S_P^\phi \quad (3.83)$$

onde,

$$A_p = \left(\frac{r_e^3 - r_w^3}{3\Delta t} \right) \quad (3.84)$$

$$A_p^* = \left(\frac{r_e^3 - r_w^3}{3\Delta t} \right) - \frac{r_e^2 D_s|_e}{\Delta r} \quad (3.85)$$

$$A_e = \frac{r_e^2 D_s |_e}{\Delta r} \quad (3.86)$$

$$A_w = 0 \quad (3.87)$$

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 partícula.



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 partícula tem-se:

$$q_i |_P^{n+1} = A_p^* q_i |_P^n + A_e q_i |_e^n + A_w q_i |_w^n + S_P^\phi \quad (3.88)$$

onde,

$$A_p = \left(\frac{r_e^3 - r_w^3}{3\Delta t} \right) \quad (3.89)$$

$$A_p^* = \left(\frac{r_e^3 - r_w^3}{3\Delta t} \right) - \frac{r_w^2 D_s |_w}{\Delta r} \quad (3.90)$$

$$A_e = 0 \quad (3.91)$$

$$A_w = \frac{r_w^2 D_s |_w}{\Delta r} \quad (3.92)$$

$$S_P^\phi = \frac{r_e^2 k_f}{\rho_s} \left(C|_P^n - C_{ie}|_P^n \right) \quad (3.93)$$

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.

Para resolver o conjunto formado pelas equações mostradas no fluxograma ilustrado na Figura 3.7, foi utilizado o 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 na partícula e na coluna seja satisfeito.

O critério de convergência empregado para interromper o processo iterativo foi que a diferença entre o valor da variável na iteração atual e o valor da variável na iteração anterior seja menor que 10^{-6} .

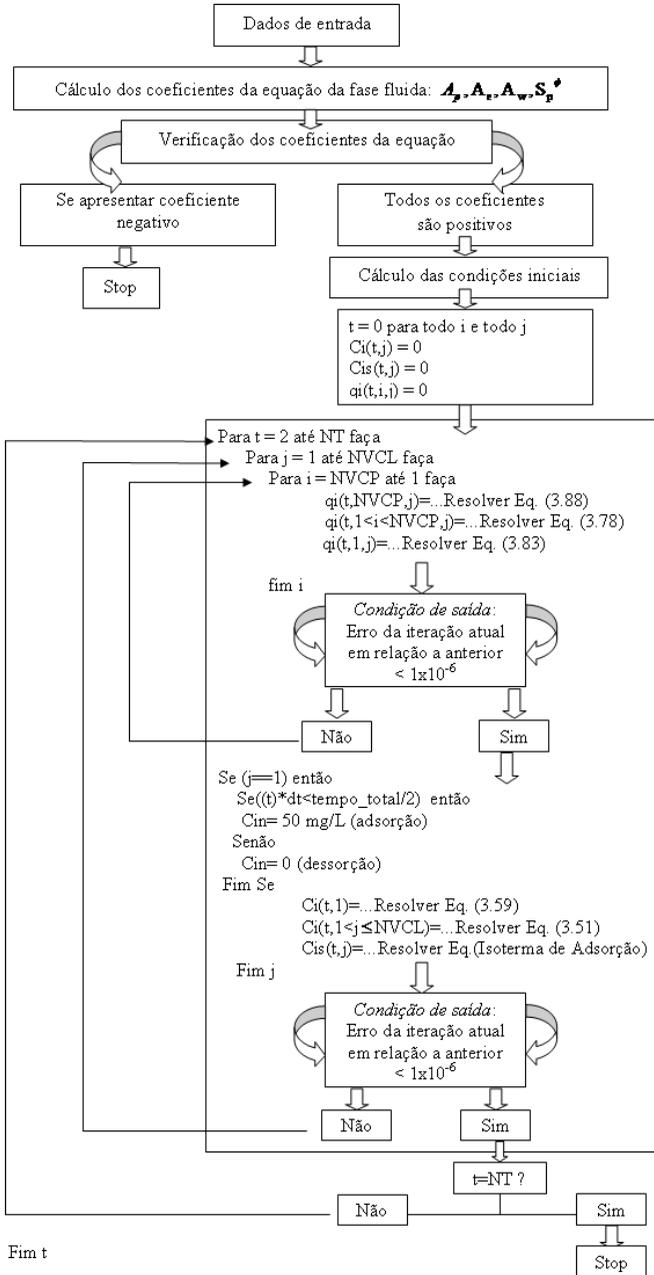


Figura 3.7 - Fluxograma do algoritmo implementado.

CAPÍTULO 4

MATERIAIS E MÉTODOS

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

Os procedimentos adotados para a remoção dos compostos orgânicos, os BTX, do efluente sintético envolvem as etapas de caracterização do adsorvente, determinação das cinéticas e dos parâmetros de equilíbrio em reatores batelada, além das curvas de ruptura para adsorção e regeneração dos contaminantes do leito de adsorvente. 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.

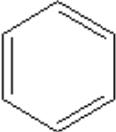
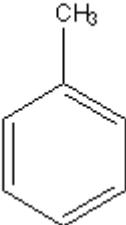
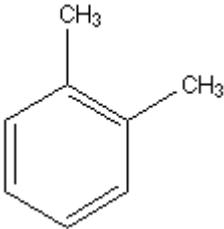
4.1 MATERIAL

4.1.1 Adsorbato

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

O Quadro 4.1 apresenta a estrutura e massa molar dos compostos benzeno, tolueno e o-xileno, os compostos BTX.

Quadro 4.1 - Estrutura e massa molar dos compostos benzeno, tolueno e o-xileno, os compostos BTX.

Adsorbato	Estrutura Molecular	Massa Molar (g/mol)
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 por ativação térmica. Na etapa de ativação, são injetados no material os agentes ativantes, normalmente ar, vapor ou gás carbônico, à temperatura de 800 °C a 1000 °C, sendo que o consumo de carbono resultante produz a estrutura porosa.

Esse carvão ativado é dotado de elevada dureza, facilitando os processos que necessitam de regenerações sucessivas. Foi desenvolvido para ser utilizado em leitos fixos e móveis, no tratamento e purificação de diversos fluidos.

4.1.3 Solventes

O solvente utilizado foi a água destilada, com o objetivo de preparar as soluções dos compostos BTX. Para o preparo das soluções foram utilizados os componentes puros misturados com água destilada.

Para o uso no HPLC (“High-Performance Liquid Chromatography”), foram utilizados: Água MiliQ e Metanol para HPLC, série Gold da Carlo Erba.

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 a determinação dos grupos funcionais da 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.

4.2.1.1 Caracterização Física do Adsorvente

- Tamanho da Partícula

A determinação do tamanho da partícula é feita pela análise granulométrica, colocando-se 100 g ou 200 g de carvão ativado em peneiras com abertura padrão MESH TYLER, as quais são mecanicamente agitadas por no mínimo 15 min. O agitador de peneiras utilizado é da marca Minor Endecotts. Então o carvão ativado de cada peneira é separado e armazenado. A faixa granulométrica utilizada neste trabalho foi de 18 a 20 MESH TYLER.

- 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 min. O equipamento usado neste experimento é o Ro-Tap. Após este processo foi feita novamente a classificação granulométrica 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.

4.2.1.2 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 qualquer adsorvente. Estes experimentos foram realizados no LABMASSA – 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 min a 7 min, 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 à 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

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, Na₂CO₃, NaHCO₃ e HCl. Os frascos foram selados e agitados em Shaker por 24 h. 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; Na₂CO₃ neutraliza grupos carboxílicos e lactonas; e NaHCO₃ 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.

4.2.1.3 Caracterização Textural do Adsorvente

- Adsorção B.E.T.

Para calcular a área 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. Para tal, obtém-se o volume da monocamada, através do volume de gás adsorvido, a uma determinada pressão.

- BJH

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_0 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.

4.2.1.4 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 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. 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 μm . A fase móvel (eluento) foi preparada diariamente, nas proporções de 80:20 (metanol/água) e então desaerada em ultrassom por aproximadamente 40 min, 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 μm , 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 μL .

O detector utilizado identifica 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 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 a obtenção das curvas de calibração dos compostos BTX, foram realizadas leituras com variação na concentração de 5 a 150 mg/L. 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 um tratamento prévio que consistiu no ajuste da granulometria do carvão ativado, lavagem 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 por 3 h e guardado em dessecador (SULAYMON e AHMED, 2008). Em seguida foi pesado, em uma balança analítica da marca SHIMADZU modelo AW 220, 1,0 g de adsorvente. As curvas cinéticas foram obtidas retirando-se alíquotas de 0,5 mL em intervalos regulares de tempo. As cinéticas de adsorção monocomponente foram determinadas para a concentração inicial de 15 a 150 mg/L, para os componentes puros. O objetivo da realização das cinéticas em reator batelada foi a verificação da influência da concentração sobre a adsorção e a determinação do tempo de equilíbrio para cada adsorbato de interesse para posteriormente construir as isotermas de adsorção.

Cada solução de composto isolado, contendo o adsorbato de interesse, foi preparada e colocada em frasco Erlenmeyer de 250 mL, com volume de solução de 275 mL, fechado com uma tampa de politetrafluoretileno (teflon) para evitar a volatilização do adsorbato e então colocado sobre uma bandeja agitadora no interior de um banho termostático da marca DIST, sob temperatura de $23^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ e agitação de 120 rpm, ambas controladas. O pH inicial de adsorção foi medido num pHmetro da marca QUIMIS e era de 6,4.

A Figura 4.2 apresenta o banho termostatizado com bandeja agitadora empregado para a obtenção das cinéticas de adsorção dos compostos BTX.

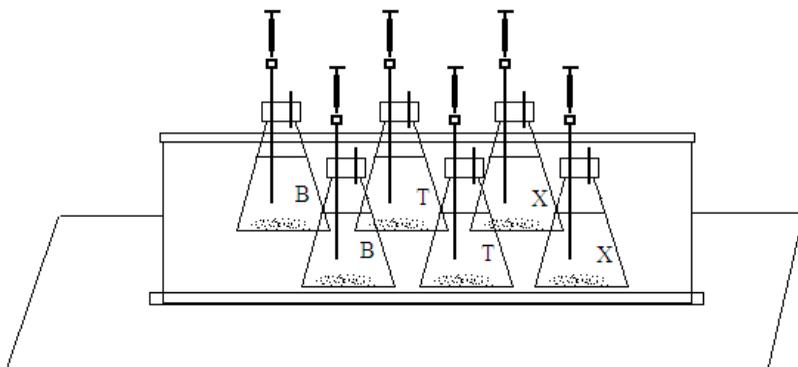


Figura 4.2 - Desenho esquemático do banho termostático com bandeja agitadora utilizado para a realização das cinéticas dos compostos BTX.

Todos os experimentos foram realizados em duplicata, onde as amostras foram coletadas em cada tempo por uma seringa de 1 mL, filtradas em membrana de nylon para então serem analisadas no HPLC.

4.3.3 Isoterma de Adsorção em Reator Batelada

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 depois em uma mistura multicomponente. Os ensaios foram realizados à temperatura de $23 \pm 1^{\circ}\text{C}$ e 120 rpm, sendo adicionado 0,5 g de adsorvente, a 7 Erlenmeyers com tampa de politetrafluoretileno de 250 mL. A cada Erlenmeyer foram adicionadas 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 15 h (cinética de adsorção). 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 o estudo multicomponente, a metodologia foi baseada no trabalho de Dou *et al.* (2008), em estudo da biodegradação dos compostos BTEX. 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 o ensaio bicomponente, a relação utilizada foi: 150/150, 130/130, 110/110, 90/90, 70/70, 50/50 e 30/30 mg/L. Para o ensaio 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 compostos BTX adsorvidos no equilíbrio, q_e (mg/g), em cada Erlenmeyer, foi calculada pela Equação (2.8) 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 duplicata. Foram coletadas amostras por uma seringa de 1 mL para análise cromatográfica. Os métodos utilizados para o ajuste das isotermas foram apresentados no Capítulo II.

4.3.4 Isotermas de Dessorção em Reator Batelada

Com o objetivo de avaliar o método mais eficiente para dessorção dos compostos BTX multicomponentes do adsorbente utilizado, foram empregados o estudo da influência do pH numa faixa de $2 \pm 0,5$ à $12 \pm 0,5$ além do estudo de dois diferentes solventes orgânicos, conforme estudos de (Yu *et al.* (2011); Su *et al.* (2010); Villacanãs (2006) e Garoma e Skidmore (2011)). Todos os experimentos foram conduzidos em reatores batelada à temperatura de $23 \pm 1^\circ\text{C}$ e 120 rpm, utilizando Erlenmeyers de vidro com tampa de politetrafluoretileno de 250 mL.

Os solventes utilizados foram o Etanol P.A. (95%), marca Lafan Química Fina e Metanol para HPLC, série Gold da marca Carlo Erba. Para o preparo das soluções para avaliação da influência do pH na

dessorção dos compostos BTX, foram utilizados Ácido Clorídrico (HCl) e Hidróxido de Sódio (NaOH), ambos 0,1M e 1M. Para a medida do pH, foi utilizado um pHmetro (Quimis - modelo Q-400M2).

Para o estudo da influência do pH na dessorção dos compostos BTX, primeiramente o adsorvente foi saturado durante 15 h de adsorção, utilizando-se de uma massa de 1 g de adsorvente e uma concentração acima do limite de saturação dos compostos BTX. Onze Erlenmeyers contendo água em diferentes pHs, aguardavam o adsorvente saturado com os compostos BTX. Após saturação do adsorvente retirou-se rapidamente a solução e foi transferido o adsorvente saturado para os diferentes Erlenmeyers no qual continham diferentes pHs. O ensaio de dessorção foi realizado durante 4 h, a $23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ e 120 rpm.

O mesmo procedimento para saturação do adsorvente foi realizado para o estudo da dessorção dos compostos BTX utilizando-se os solventes etanol e metanol. A proporção dos diferentes alcoóis/água, nos quais estavam aguardando o adsorvente saturado, está exposta no Quadro 4.2.

Quadro 4.2 - Diferentes proporções de álcool/água.

Água (%)	100	90	80	70	50	30	10	0
Etanol (%)	0	10	20	30	50	70	90	100
Metanol (%)	0	10	20	30	50	70	90	100

Todos os ensaios foram realizados em duplicata, coletadas amostras por uma seringa de vidro de 1 mL para análise cromatográfica.

4.3.5 Coluna de Leito Fixo

A metodologia utilizada para o estudo da adsorção dos compostos BTX em coluna de leito fixo mono e multicomponente objetivando estudar a interação destes contaminantes com o sítio ativo do adsorvente foi baseada no trabalho de Sulaymon e Ahmed (2008).

Com o objetivo de determinar as melhores dimensões da coluna e condições operacionais no leito para a adsorção dos compostos BTX, foram realizados testes preliminares para a determinação da melhor altura e diâmetro da coluna, melhores concentrações de entrada, altura do leito e vazão de trabalho que garantisse um tempo de retenção favorável dos compostos na coluna.

Um desenho esquemático e a fotografia da configuração experimental são apresentados na Figura 4.3.

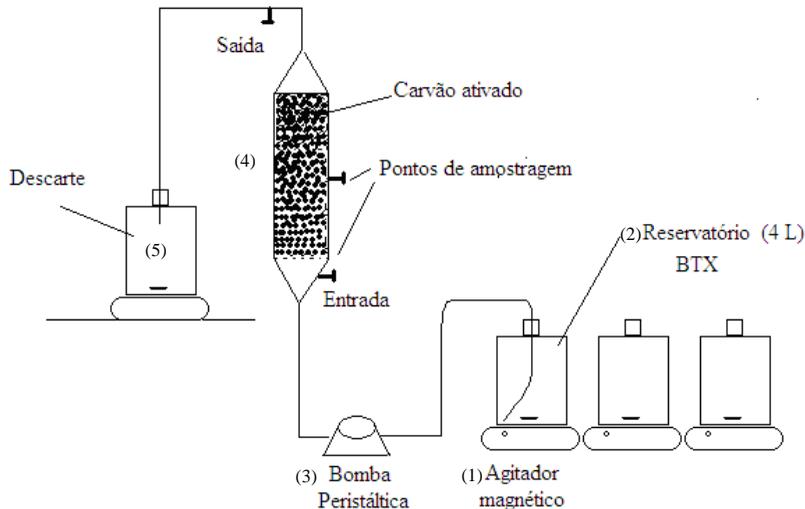


Figura 4.3 - Desenho esquemático e fotografia da configuração utilizada para estudos de adsorção e dessorção dos compostos BTX em coluna de leito fixo com carvão ativado.

A solução de alimentação dos compostos BTX mono e multicomponentes foram preparadas em frascos de 4 L, em vidro, preparando-se uma quantidade do contaminante a ser estudada em água destilada, usando condições semelhantes de agitação para cada batelada. Para manter o efluente homogêneo e solúvel, utilizou-se um agitador magnético para permitir uma concentração reprodutível, que

normalmente se manteve dentro de 2-3% do seu valor médio ao longo de experimentos de adsorção, medido no ponto de entrada da coluna, antes do leito de carvão ativado.

Uma bomba peristáltica modelo GILSON foi empregada para transferir a solução de alimentação para a coluna. A coluna de vidro consistiu de 10 cm de comprimento e 1,2 cm de diâmetro interno, com três pontos de amostragens. Antes do leito de carvão ativado, um ponto de amostragem permitiu a retirada de amostras líquidas por utilização de seringas de vidro a fim de monitorar a concentração do contaminante na entrada do leito. Após o ponto de entrada da coluna, uma placa porosa foi posta a fim de suspender o leito de carvão ativado conforme ilustrado na Figura 4.3. O carvão ativado foi empacotado na coluna entre a placa porosa e uma zona de bolas de vidro que foram utilizadas para apoiar o carvão ativado no leito e variar as possíveis alturas estudadas. No meio da coluna, na altura de 5 cm colocou-se um outro ponto de amostragem a fim de avaliar a variação da concentração ao longo do leito.

Antes de iniciar os experimentos de adsorção, uma certa quantidade de carvão ativado foi posto em água destilada em Erlenmeyer sob fraca agitação em um banho agitado marca Dist, para retirada do ar dos poros do adsorvente. O carvão ativado foi empacotado na coluna de vidro junto com uma quantidade de água a fim de diminuir a porosidade do leito. Posteriormente bombeou-se água destilada em torno de 10 min onde se pode medir a vazão volumétrica com a ajuda de uma proveta e um cronômetro.

O fluxo de solução para a realização dos experimentos foi realizado da base da coluna para cima direcionando a solução de alimentação na vazão desejada. Para minimizar os efeitos de dispersão axial, a relação entre o comprimento do leito e o diâmetro de partícula, (L/d_p), em todos os experimentos foi maior do que 20 e na realidade, na maioria dos casos, superior a 50.

As concentrações de compostos BTX, na entrada, no meio e na saída da coluna foram monitoradas com o tempo coletando-se amostras líquidas, que foram analisadas imediatamente, usando a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Os experimentos de adsorção dos compostos BTX em fase aquosa, em leito fixo de carvão ativado, foram conduzidos a $23 \pm 1^\circ\text{C}$.

Encontradas as melhores dimensões da coluna, foi realizado o primeiro experimento monocomponente nas condições $C_{in} = 75 \text{ mg/L}$, vazão, $Q = 40 \text{ mL/min}$ e altura do leito, $L = 10 \text{ cm}$ para os três contaminantes estudados com o objetivo de determinar as curvas de

ruptura e o perfil de concentração ao longo do leito. Esta concentração foi escolhida pois é uma concentração relativamente alta comparado ao limite de solubilidade do o-xileno (175 mg/L). Se a concentração é alta, o tempo de saturação do leito acontecerá antes comparado a uma concentração menor, pois neste caso será utilizada a maior altura de leito estudada, que contribui para um elevado tempo de adsorção para a saturação do adsorvente na coluna.

O próximo passo foi testar várias condições operacionais do leito a fim de verificar a influência dos parâmetros na adsorção dos compostos BTX. Para tanto se utilizou de três concentrações iniciais, vazão de alimentação e comprimento do leito, conforme estabelecido no Quadro 4.3. Estas condições estabelecidas são semelhantes as condições estudadas por Chatzopoulos e Varma (1995).

Quadro 4.3 - Variação das condições operacionais: concentração de entrada, vazão de alimentação e comprimento do leito para cada composto BTX monocomponentes.

Compostos Monocomponentes	C (mg/L)	Q (mL/min)	L (cm)
B,T,X	30	30	7,0
B,T,X	50	30	7,0
B,T,X	70	30	7,0
B,T,X	50	20	7,0
B,T,X	50	30	7,0
B,T,X	50	40	7,0
B,T,X	50	30	5,0
B,T,X	50	30	7,0
B,T,X	50	30	10,0

Com o objetivo de verificar a eficiência do carvão ativado na remoção dos compostos BTX por adsorção é realizado três ciclos de adsorção/dessorção em coluna de leito fixo ($L = 7$ cm e $Q = 40$ mL/min), conduzidos de maneira similar aos experimentos realizados por Chatzopoulos e Varma (1995); que testaram a eficiência da remoção de tolueno utilizando carvão ativado como adsorvente e água destilada como solvente dessorvente em coluna de leito fixo. Primeiramente foi

adsorvido os contaminantes sobre o carvão ativado e, em seguida, foi dirigido água destilada ao leito, monitorando as concentrações de saída com o tempo. O processo de dessorção é realizado até que a concentração de contaminante na saída não varie com o tempo. O mesmo procedimento é realizado para a condição mais favorável encontrada nos experimentos de dessorção em reator batelada, no qual foi estudado a influência de diferentes pHs, concentrações de etanol e metanol.

Para o estudo dos compostos multicomponentes em coluna de leito fixo foram estudadas algumas combinações binárias e ternárias com a combinação de 30 mg/L e 50 mg/L, nunca ultrapassando 150 mg/L, valor este que está perto do limite de solubilidade do o-xileno (175 mg/L). O Quadro 4.4 apresenta as condições utilizadas no estudo da adsorção multicomponente dos compostos BTX, para uma vazão volumétrica $Q = 40$ mL/min e altura de leito $L = 7$ cm.

Quadro 4.4 - Condições utilizadas no estudo da adsorção multicomponente dos composto BTX, $Q = 40$ mL/min, $L = 7$ cm.

Bicomponente	C_B (mg/L)	C_T (mg/L)	C_X (mg/L)
B-T	50	50	-
B-X	50	-	50
T-X	-	50	50
Tricomponente	C_B (mg/L)	C_T (mg/L)	C_X (mg/L)
B-T-X	30	30	50
B-T-X	30	50	30
B-T-X	50	30	30
B-T-X	50	50	50

Todos os ensaios em coluna foram realizados em duplicata à temperatura de $23 \pm 1^\circ\text{C}$. As amostras foram tomadas em duplicata, coletadas em cada tempo por uma seringa de 1 mL, filtradas em membrana de nylon para então serem analisadas no HPLC.

4.3.5.1 Cálculo dos Parâmetros do Leito Fixo e do Carvão Ativado Granular

O Quadro 4.5 apresenta os parâmetros e métodos utilizados para a caracterização do leito fixo de adsorvente e do adsorvente.

Quadro 4.5 - Parâmetros e métodos utilizados para a caracterização do leito fixo de adsorvente e do adsorvente.

Caracterização do leito	
Diâmetro da coluna, (Dc)	1,2 cm
Comprimento da coluna, (L)	10 cm
Volume do leito, (V _L)	$V_L = \frac{\pi Dc^2 L}{4}$
Massa do adsorvente, (M)	Pesagem
Massa específica do empacotamento, (ρ_L)	$\rho_L = \frac{M}{V_L}$
Porosidade (ε)	$\varepsilon_L = \frac{V_{vazios}}{V_T}$
Caracterização do carvão ativo granular	
Diâmetro médio das partículas (dp)	Análise granulométrica
Massa da partícula (M _p)	Pesagem
Massa específica aparente	$\rho_{ap} = \frac{M_p}{V_{ap}}; \quad V_{ap} = \frac{\pi d_p^3}{6}$

Sendo que a massa de uma partícula (M_p) foi determinada pela média da pesagem de vinte partículas.

No próximo capítulo são apresentados e discutidos os resultados experimentais e numéricos obtidos neste trabalho.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados experimentais e numéricos referentes a adsorção e dessorção dos compostos BTX utilizando-se carvão de casca de coco ativado termicamente. São apresentados os resultados da caracterização química, textural e estrutural do adsorvente, bem como as cinéticas e o estudo de equilíbrio termodinâmico, de soluções 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 mono e multicomponentes do processo de adsorção em coluna de leito fixo, os resultados numéricos obtidos pelo algoritmo computacional são confrontados com dados experimentais da literatura, e posteriormente utilizado para simular o processo de adsorção e dessorção dos compostos BTX, em uma coluna 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 formulação WUDS e CDS.

5.1 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

5.1.1 Caracterização do Adsorvente

5.1.1.1 Análises Físicas e Químicas

O carvão ativado com diâmetro médio de 0,85 mm utilizado para a adsorção dos compostos BTX possui baixa umidade (0,03% em base seca), baixo conteúdo de cinzas (1,4% em base seca) e elevado conteúdo de carbono fixo (94,99% em base seca). Através da análise elementar também foram encontradas pequenas quantidades de Magnésio, Alumínio, Silício, Potássio e Ferro.

Para a determinação dos grupos funcionais de superfície, seguiu-se o Método Titulométrico de Boehm. Através dos resultados obtidos observou-se que o carvão ativado utilizado apresentou maior quantidade de grupos funcionais básicos ($8,19 \times 10^{-4}$ mEq/100 g) comparados aos grupos funcionais ácidos ($2,86593 \times 10^{-4}$ mEq/100g), o que mostra que o

carvão apresenta caráter básico, indicando que a adsorção terá uma maior eficiência em pH ácido.

Também foram encontrados lactonas ($4,35 \times 10^{-5}$ mEq/100g) e compostos fenólicos ($2,43 \times 10^{-4}$ mEq/100g).

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 5.1 (a) representa a isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77K da amostra do carvão ativado e a Figura 5.1 (b) representa a distribuição do tamanho dos poros, segundo o método BJH (Barret, Joyner e Halenda), para o carvão ativado.

Através da classificação de isotermas propostas por BET, a isoterma que representa a curva encontrada na Figura 5.1 (a) através da adsorção de N_2 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_2 são comumente usadas em vários modelos matemáticos para calcular a cobertura da monocamada de N_2 adsorvido na superfície do adsorvente. O modelo BET foi aplicado aos dados de adsorção de N_2 à pressão relativa de 0,05-0,35, quando a cobertura da monocamada de moléculas de N_2 é assumida para ser completa, obtendo-se deste modo a área superficial do carvão ativado. A Figura 5.1 (b) representa a distribuição do tamanho dos poros do carvão ativado em estudo que se encontra em uma faixa média de 18 a 40 nanômetros, prevalecendo os micro e mesoporos.

Portanto, os resultados da caracterização textural do adsorvente apresentaram uma área superficial de $724 \text{ m}^2/\text{g}$. Para a extensão da microporosidade, os valores encontrados foram: volume de poro = $0,39 \text{ cm}^3/\text{g}$; diâmetro médio dos poros = $21,35 \text{ \AA}$; volume do microporo = $0,31 \text{ cm}^3/\text{g}$; área do microporo = $614 \text{ m}^2/\text{g}$ e o tamanho distribuído do poro, o qual ficou distribuído entre o valor mínimo de 18 \AA e o valor máximo = 400 \AA .

Através desses resultados 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 a adsorção dos compostos BTX.

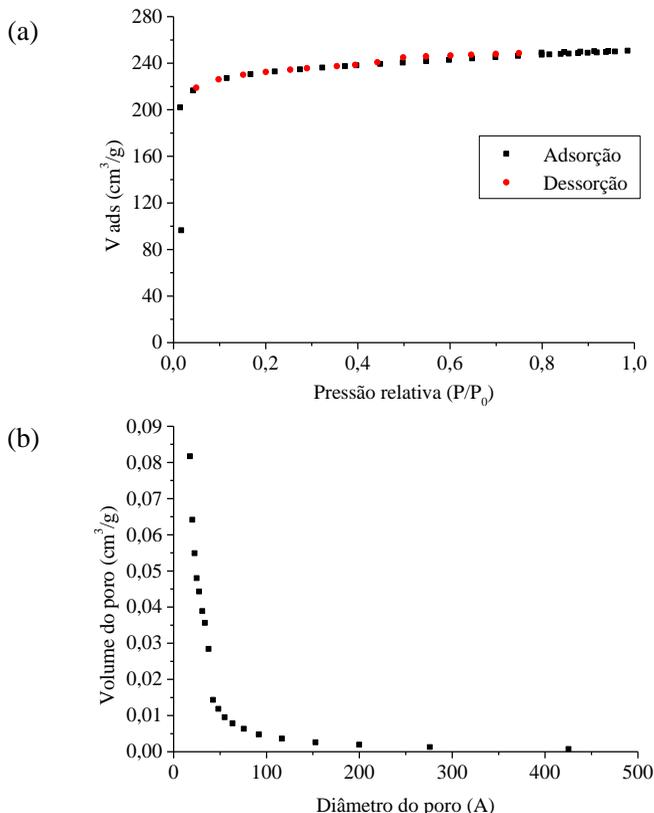


Figura 5.1 - (a) Isotherma de adsorção e dessorção de N_2 a 77K para o carvão ativado (b) Distribuição do tamanho dos poros do carvão ativado pelo método BJH.

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 e 1000 vezes e são apresentadas na Figura 5.2.

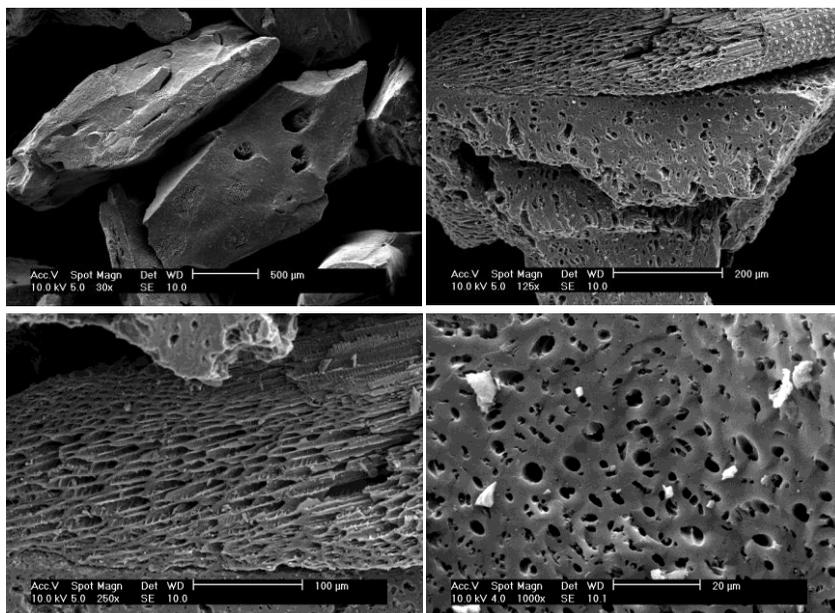


Figura 5.2 - Micrografias do carvão ativado vegetal de casca de coco.

É visível na Figura 5.2 o grande número de poros existentes confirmando os resultados da caracterização estrutural no qual se obteve que a distribuição do tamanho de poros varia entre 18 a 400 nanômetros (Figura 5.1b), sendo que predominam os micro e mesoporos (diâmetro médio em torno de 21 nanômetros). Segundo Ruthven (1984), é nos microporos onde ocorre intensamente a adsorção, mas os mesoporos e macroporos são muito importantes para a movimentação do adsorbato para o interior da partícula adsorvente.

5.1.2 Cinética de Adsorção em Reator Batelada

Os ensaios cinéticos em reator batelada foram realizados com o objetivo de determinar o tempo necessário para se alcançar o equilíbrio entre o adsorbato e o adsorvente.

Os resultados cinéticos são apresentados em curvas de concentração dos compostos BTX na fase líquida em função do tempo. Para o estudo cinético de adsorção dos compostos BTX, em reatores batelada, monocomponentes, o tempo de duração para a maior concentração utilizada foi de 13 h. Os ensaios foram realizados com

concentrações iniciais de 15 a 150 mg/L à temperatura de 23 °C e 120 rpm de agitação.

As Figuras 5.3 (a) – (c) apresentam as cinéticas de adsorção para o sistema monocomponente, realizadas com os compostos orgânicos benzeno, tolueno e o-xileno (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.

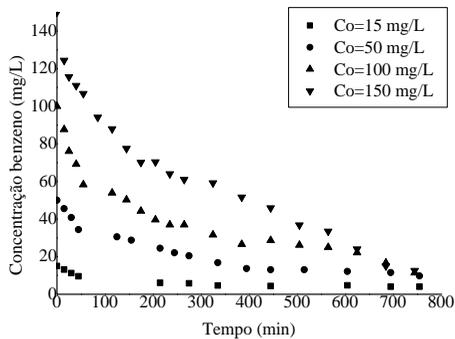
Comparando os compostos a 15 mg/L, percebe-se uma maior eficiência do adsorvente para a remoção do o-xileno. A concentração do contaminante remanescente no equilíbrio para o benzeno a esta concentração foi de 4,03 mg/L; para o tolueno foi de 2,76 mg/L; e para o o-xileno foi de 0,7 mg/L. O mesmo comportamento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

Segundo (Daifullah e Girgis (2003); Yu *et al.* (2011) e Su *et al.* (2010)), a adsorção dos compostos BTEX acontece na seguinte ordem: xileno > etilbenzeno > tolueno > benzeno. A adsorção favorável desta ordem dos compostos pode ser explicada com a diminuição da solubilidade e aumento da massa molar.

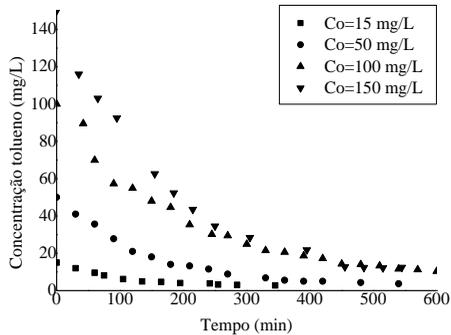
A etapa de rápido decaimento das cinéticas é governada pela difusão na camada limite e o restante da curva onde a velocidade é menor tem-se forte influência da difusão interna. A concentração inicial do soluto é importante uma vez que uma dada massa de adsorvente pode adsorver somente uma quantidade limitada do contaminante. Portanto, quanto maior a concentração inicial da solução, menor será o volume que uma dada massa de adsorvente pode purificar. Pode se verificar nas Figuras 5.3 (a) – (c) 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.

(a)



(b)



(c)

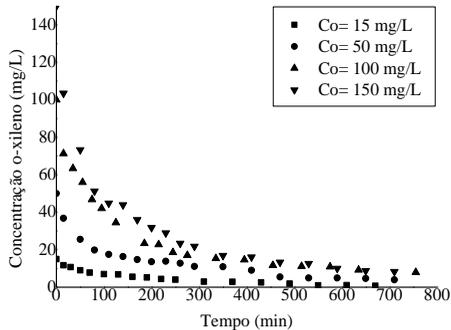


Figura 5.3 - Efeito das diferentes concentrações iniciais nas cinéticas do (a) benzeno; (b) tolueno; (c) o-xileno ($d_p = 0,85$ mm, $M = 1,0$ g e $T = 23^\circ$ C).

A difusividade efetiva depende da porosidade da partícula, do diâmetro do poro, da tortuosidade e da natureza das espécies que se difundem (CREMASCO, 2002). 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 min (\cong 12 h) para o benzeno, 500 min (\cong 8,5 h) para o tolueno e 750 min (\cong 13 h) para o o-xileno, para a maior concentração estudada.

5.1.3 Isotermas de Adsorção

O estudo de equilíbrio termodinâmico mono e multicomponente foi realizado com o objetivo de determinar a capacidade máxima de adsorção dos compostos BTX mono e multicomponentes do adsorvente utilizado. Segundo Sulaymon e Ahmed (2008), Smith (1990) e Digiano (1978) é nas isotermas de adsorção que é verificado o efeito competitivo.

Como o tempo para atingir o equilíbrio, entre os compostos na solução e o adsorvente, obtido na cinética em reator batelada para a maior concentração estudada, foi de 13 h, para o estudo de equilíbrio termodinâmico deixou-se as diferentes concentrações dos contaminantes em banho agitado por 15 h, 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 (2.8).

Todos os resultados experimentais dos compostos BTX foram ajustados pelo Software STATISTICA 6.0, através do método de mínimos quadrados, seguindo os modelos de Langmuir (Equações (2.1) e (2.9)), Freundlich (Equações (2.2) e (2.10)), Langmuir-Freundlich (Equações (2.6) e (2.11)), e Radke- Prausnitz (Equações (2.7) e (2.12)), como apresentado no Capítulo II.

5.1.3.1 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 5.4 (a) – (c) apresentam os resultados das isotermas de adsorção experimentais, ajustados pelos quatro modelos de isotermas de adsorção acima descritos, para o benzeno, tolueno e o-xileno, respectivamente.

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 (parâmetro de Freundlich). O fator de separação adimensional ou comumente chamado de parâmetro de equilíbrio de Langmuir, R_L (Equação (2.4)), variou de 0,1198 a 0,1413.

O parâmetro n_F (Freundlich), (Equação (2.5)), revelou valores entre 1 e 10. Estes resultados estão apresentados na Tabela 5.1, o que indica adsorção favorável para todos os ensaios adsorptivos. Esse comportamento das isotermas favoráveis pode ser observado também na Figura 5.4 (a) - (c). Segundo Ruthven (1984), Brunauer em 1945 classificou este tipo de isoterma como isoterma do tipo I - Langmuir, que é caracterizada por uma aproximação monotônica para um limite na capacidade de adsorção que corresponde à formação de uma camada completa. Este tipo de isoterma tem sido observado para adsorventes microporosos em que os capilares têm uma largura de somente poucos diâmetros moleculares.

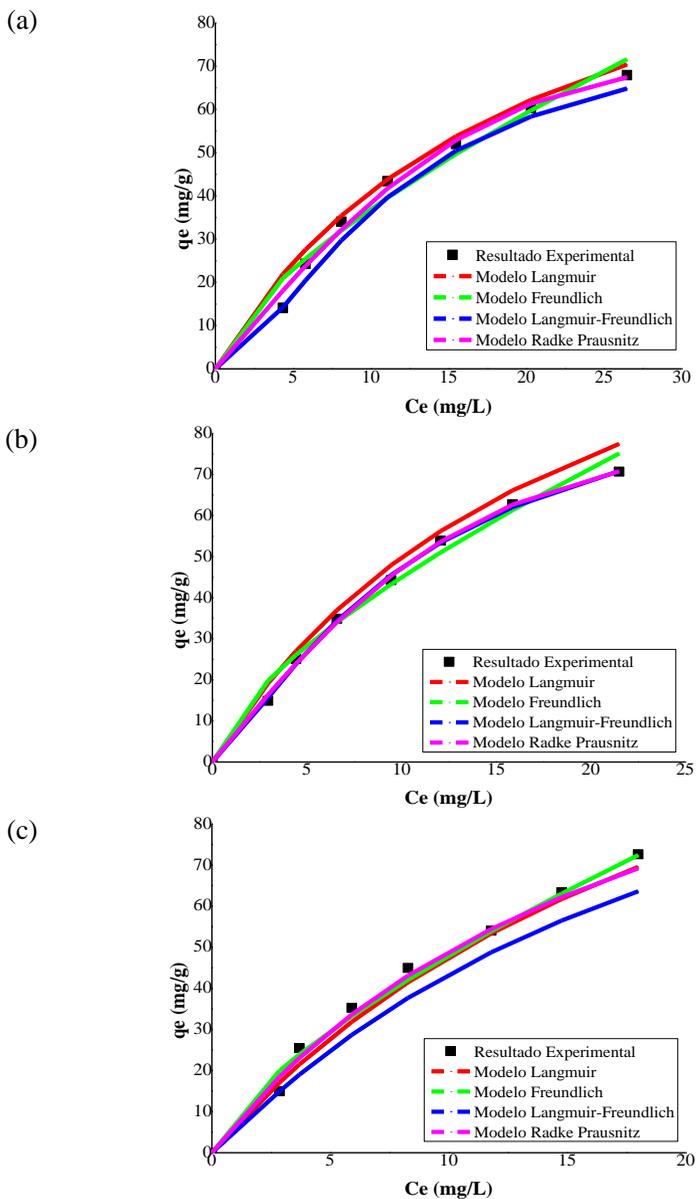


Figura 5.4 - Isotherma de adsorção monocomponente para o (a) benzeno; (b) tolueno; (c) o-xileno ($d_p = 0,85$ mm, $M = 0,5$ g e $T = 23^\circ$ C).

Os parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção para os compostos BTX foram ajustados através do Software STATISTICA 6.0 e são apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Valores dos parâmetros de equilíbrio das isotermas de adsorção para os compostos BTX, monocomponente.

	Benzeno	Tolueno	o-Xileno
Langmuir			
q_{\max} (mg/g)	124,77	150,42	165,07
b_L (L/g)	0,049	0,0497	0,0405
R_L	0,1198	0,1182	0,1413
R^2	0,9988	0,9897	0,9971
Freundlich			
n_F	1,47	1,49	1,43
k_F	7,71	9,62	9,58
R^2	0,9887	0,9932	0,9954
Langmuir-Freundlich			
q_{mLF} (mg/g)	81,98	100,36	137,93
b_{LF} (L/g)	0,020	0,046	0,040
m	1,6000	1,2884	1,0600
R^2	0,9884	0,9994	0,9870
Radke-Prausnitz			
K_r (m ³ /kg)	4,27	5,72	7,41
F_r	2796,44	1187,82	149,29
N_r	-0,86	-0,64	-0,013
R^2	0,9867	0,9993	0,9970

Ao avaliar os parâmetros obtidos na Tabela 5.1, para a adsorção dos compostos BTX, verifica-se que a maior capacidade de adsorção é obtida para o o-xileno, que apresenta maior estrutura, maior massa molar 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); Yu *et al.* (2011) e Su *et al.* (2010)), a adsorção dos compostos BTEX é favorecida com a diminuição da solubilidade e o aumento do massa molar. Estes autores também relataram que o aumento da acidez na superfície do carvão ativado reduz a eficiência na adsorção dos compostos BTEX. A adsorção neste caso é dificultada pela hidratação dos grupos BTEX, pois a água junto dos compostos 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 .

5.1.3.2 Isotermas de Adsorção Multicomponente

5.1.3.2.1 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.

A Figura 5.5 (a) e (b) apresenta as isotermas de adsorção obtidas para a mistura bicomponente benzeno e tolueno e seus ajustes, e a Figura 5.5 (c) representa a mistura multicomponente, (BT), ambos sobre carvão ativado. Na Figura 5.6 (a) e (b), é apresentada 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.

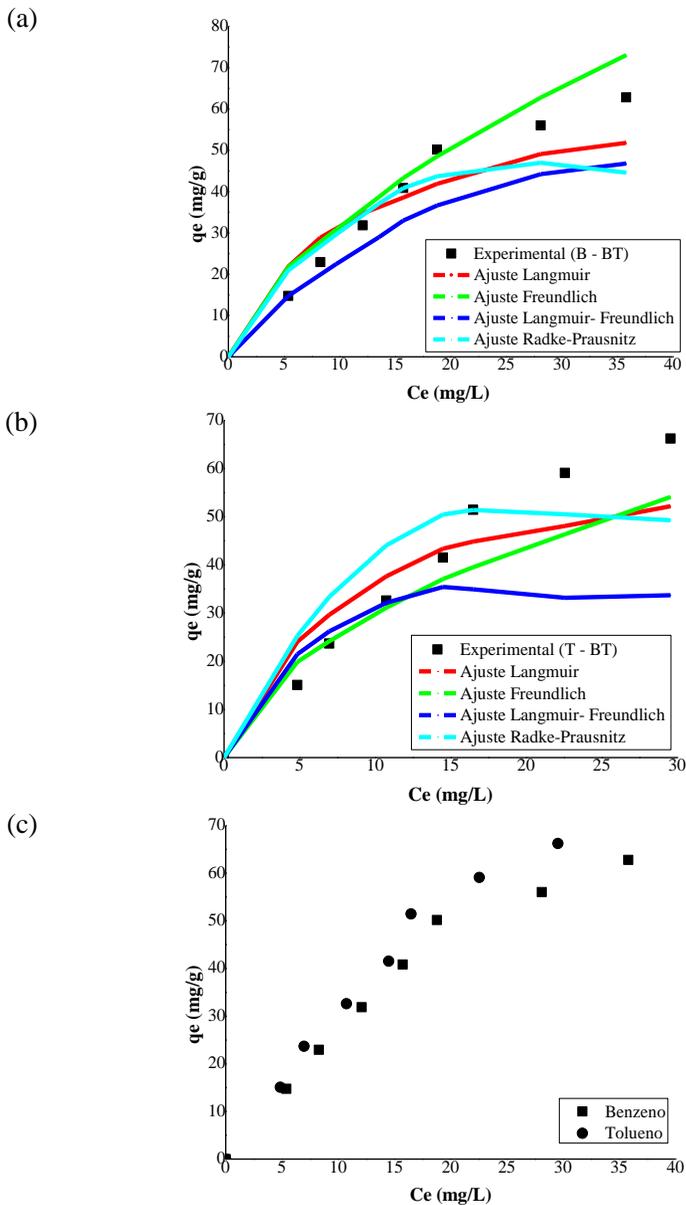


Figura 5.5 - Isotherma de adsorção obtida para a mistura bicomponente benzeno e tolueno sobre carvão ativado, (a) benzeno, (b) tolueno e (c) BT ($T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$, pH inicial 6,4 e 120 rpm).

Através da Figura 5.5 (a) e (b) pode-se verificar que o melhor ajuste da isoterma de adsorção foi obtido para a isoterma de Langmuir bicomponente. O erro médio no ajuste encontrado para o benzeno foi de 9,49% e para o tolueno de 12,45%. Na Figura 5.5 (c) verifica-se que o tolueno é o contaminante que apresenta maior afinidade pela fase sólida.

As Figuras 5.6 (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.

As Figuras 5.7 (a) e (b) apresentam as isotermas de adsorção obtidas para a mistura bicomponente benzeno e o-xileno e os seus ajustes seguindo os modelos apresentados no Capítulo II, sobre carvão ativado e a Figura 5.7 (c) representa a mistura multicomponente, (BX), a fim de comparação entre a mistura.

Através das Figuras 5.7 (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 do modelo não se ajustaram bem aos dados experimentais. O desvio encontrado para o ajuste do benzeno foi de 12,91%, enquanto que para o o-xileno o menor desvio encontrado foi de 9,02%, para a isoterma de Freundlich.

Pela Figura 5.7 (c) verifica-se que o o-xileno é o contaminante que aparece em maior quantidade na fase sólida comparado ao benzeno, devido a sua maior afinidade pela superfície do adsorvente.

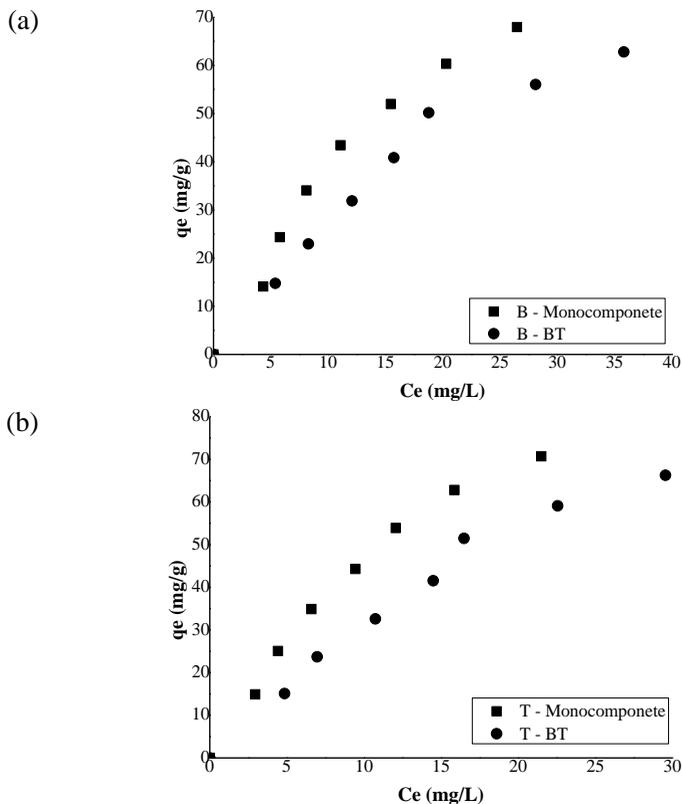


Figura 5.6 - Comparação entre a isoterma de adsorção monocomponente e bicomponente do benzeno e tolueno sobre carvão ativado, (a) benzeno monocomponente e benzeno na mistura benzeno e tolueno e; (b) tolueno monocomponente e tolueno na mistura benzeno e tolueno.

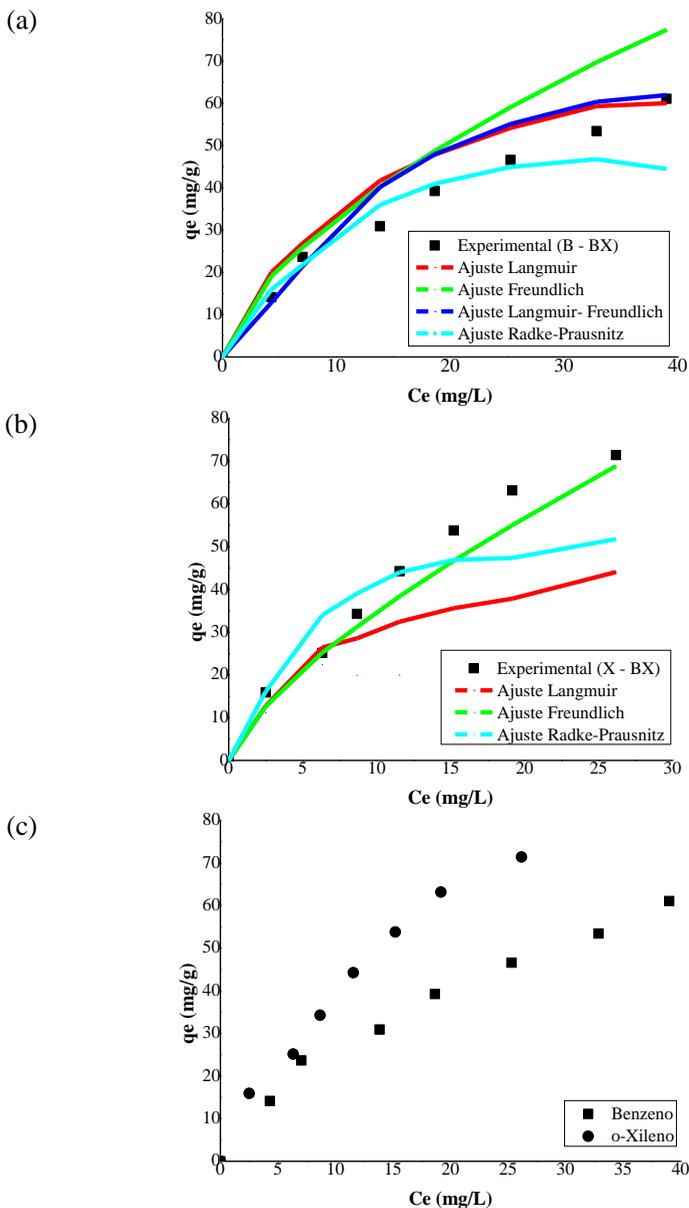


Figura 5.7 - Isotherma de adsorção obtida para a mistura bicomponente benzeno e o-xileno sobre carvão ativado, (a) benzeno, (b) o-xileno e (c) mistura bicomponente (BT) (T = 23 °C, pH inicial 6,4 e120 rpm).

As Figuras 5.8 (a) e (b) apresentam a comparação entre a isoterma de adsorção mono e bicomponente entre as misturas benzeno e o-xileno.

Através da Figura 5.8 pode-se observar 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. O mesmo acontece para o benzeno que influencia negativamente a adsorção do o-xileno em menor intensidade.

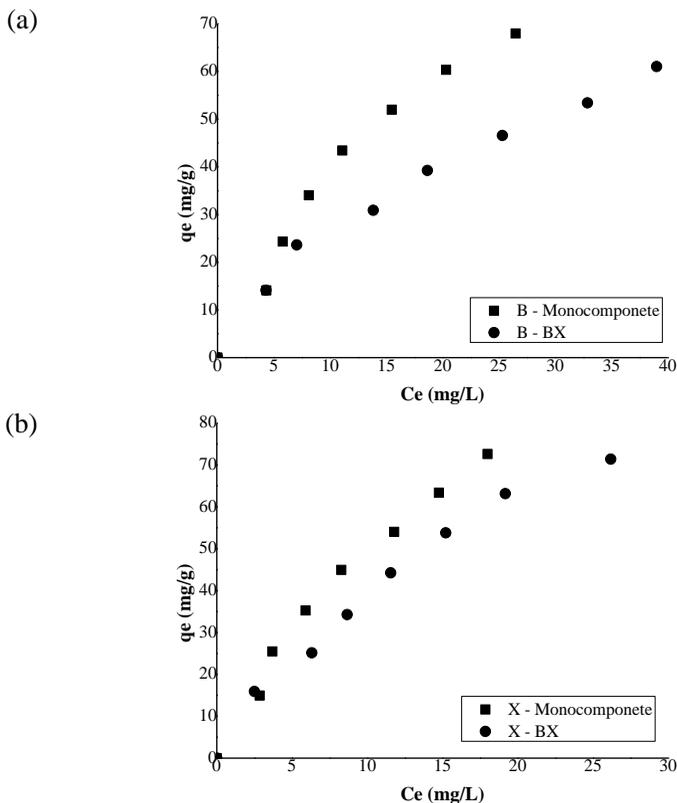


Figura 5.8 - Comparação entre a isoterma de adsorção monocomponente e bicomponente do benzeno e o-xileno sobre carvão ativado, (a) benzeno monocomponente e benzeno na mistura benzeno e o-xileno e; (b) o-xileno monocomponente e o-xileno na mistura benzeno e o-xileno.

As Figuras 5.9 (a) e (b) representam as isotermas de adsorção obtidas para a mistura bicomponente tolueno e o-xileno e a Figura 5.9 (c) representa a mistura bicomponente, (TX), ambas sobre carvão ativado.

Através das Figuras 5.9 (a), pode-se verificar um bom ajuste do modelo de isoterma de Langmuir-Freundlich para o tolueno. Para o o-xileno (Figuras 5.9 (b)), os resultados do modelo não se ajustaram bem aos dados experimentais. O desvio encontrado para o ajuste do tolueno foi de 4,67 %, enquanto que para o o-xileno o desvio encontrado foi de 14,78 %, para a isoterma de Freundlich. Pela Figura 5.9 (c) verifica-se que o o-xileno é o contaminante que aparece em maior quantidade na fase sólida comparado ao tolueno, devido a sua maior afinidade pela mesma.

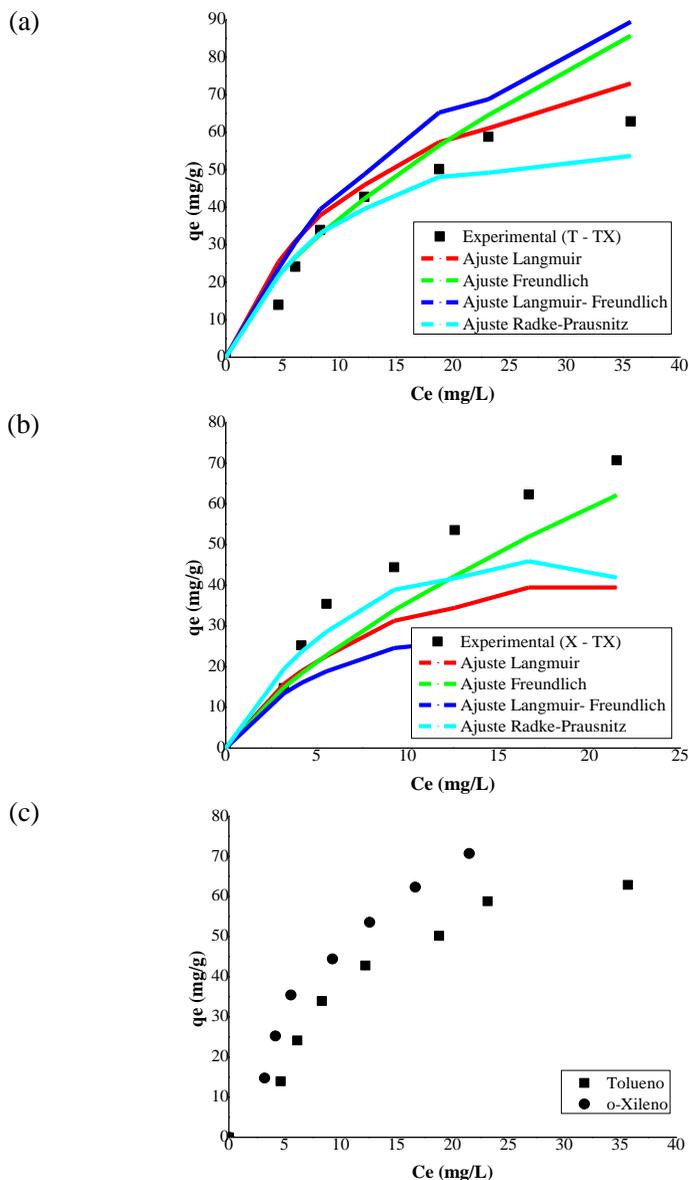


Figura 5.9 - Isotherma de adsorção obtida para a mistura bicomponente tolueno e o-xileno sobre carvão ativado, (a) tolueno, (b) o-xileno e (c) mistura bicomponente (TX) ($T = 23^{\circ}\text{C}$, pH inicial 6,4 e 120 rpm).

As Figuras 5.10 (a) e (b) apresentam a comparação entre a isoterma de adsorção mono e bicomponente entre as misturas tolueno e o-xileno.

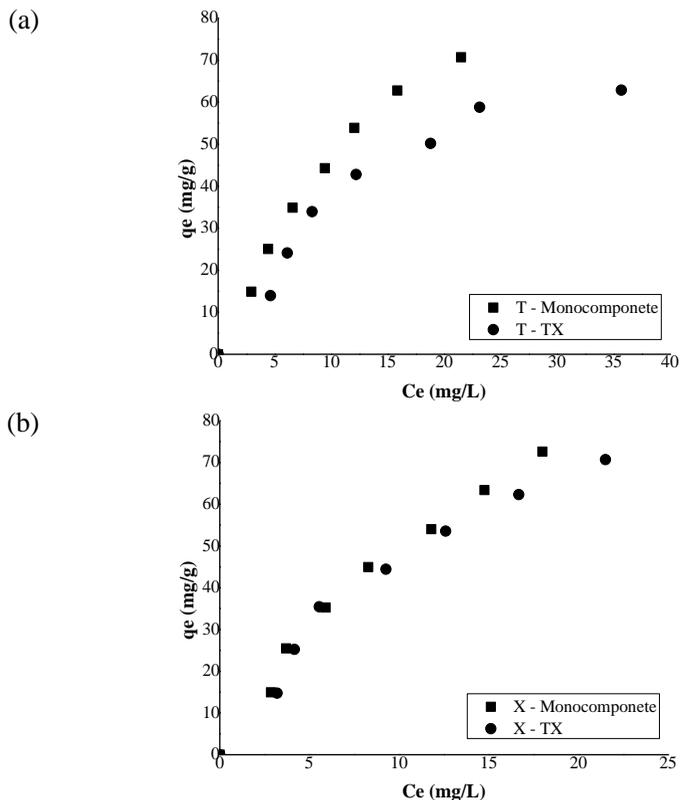


Figura 5.10 - Comparação entre a isoterma de adsorção monocomponente e bicomponente do tolueno e o-xileno sobre carvão ativado, (a) tolueno monocomponente e tolueno na mistura tolueno e o-xileno e; (b) o-xileno monocomponente e o-xileno na mistura tolueno e o-xileno ($T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$, pH inicial 6,4 e 120 rpm).

Através da Figura 5.10 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. O mesmo acontece para o tolueno que influencia negativamente a adsorção do o-xileno, mas em uma menor intensidade.

Além da elevada afinidade que o o-xileno apresenta na adsorção em carvão ativado, uma outra possível explicação para o o-xileno na presença dos outros contaminantes 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.

Portanto, através do estudo dos compostos na mistura bicomponente, observou-se que para todas as misturas dos compostos BTX, (Figuras 5.5, 5.7 e 5.9), 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. Estes resultados estão de acordo com os resultados encontrados por Fritz *et al.* (1981); Merk *et al.* (1981) e Smith (1990).

Segundo Merk *et al.* (1981), 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.

5.1.3.2.2 Isotermas de Adsorção Tricomponente

As isotermas de adsorção dos sistemas tricomponentes foram obtidas para os compostos BTX. O experimento foi realizado na temperatura de 23 °C, 120 rpm utilizando-se 0,5 g de carvão ativado.

As Figuras 5.11 (a) - (c) representam os ajustes das isotermas de adsorção obtidas para a mistura tricomponente dos compostos BTX sobre carvão ativado utilizando os modelos apresentados no Capítulo II.

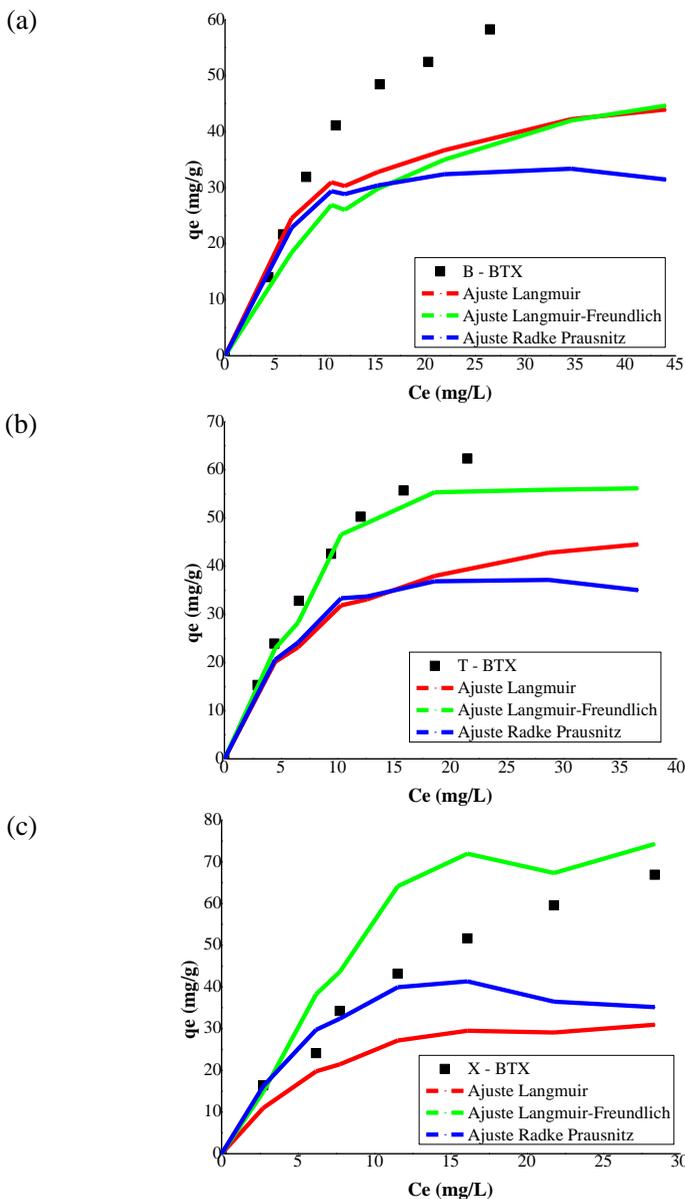


Figura 5.11 - Isotherma de adsorção obtida para a mistura tricomponente, benzeno, tolueno e o-xileno sobre carvão ativado, (a) benzeno (b) tolueno e (c) o-xileno ($T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$, pH inicial 6,4 e 120 rpm).

Através das Figuras 5.11 (a) - (c), verifica-se 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.

A Figura 5.12 apresenta as isotermas de adsorção obtidas para a mistura tricomponente dos compostos BTX sobre carvão ativado.

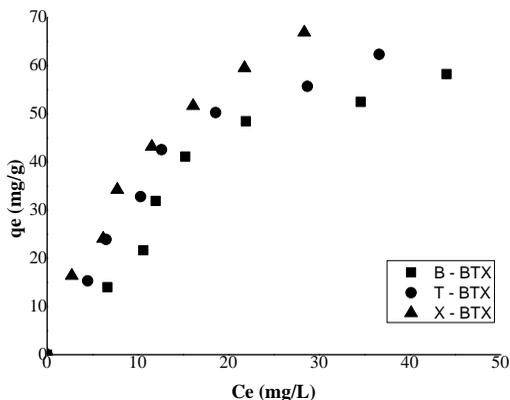


Figura 5.12 - Comparação da adsorção obtida para a mistura tricomponente, benzeno, tolueno e o-xileno sobre carvão ativado, (a) benzeno (b) tolueno e (c) o-xileno (T = 23 °C, pH inicial 6,4 e 120 rpm).

Através da Figura 5.12 verifica-se que o o-xileno é o contaminante que se encontra em maior quantidade na fase sólida seguido do tolueno e benzeno. Estes resultados estão de acordo com os trabalhos de (Daifullah e Girgis (2003); Yu *et al.* (2011) e Su *et al.* (2010)), os quais concluem que a adsorção favorável desta ordem dos compostos é explicada com a diminuição da solubilidade e da polaridade e o aumento da massa molar dos compostos.

Na Figura 5.13 (a) - (c), é apresentada a comparação entre as isotermas de adsorção monocomponente e tricomponente dos compostos BTX, sobre o carvão ativado.

Neste caso, 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, seguido do tolueno e posteriormente o o-xileno.

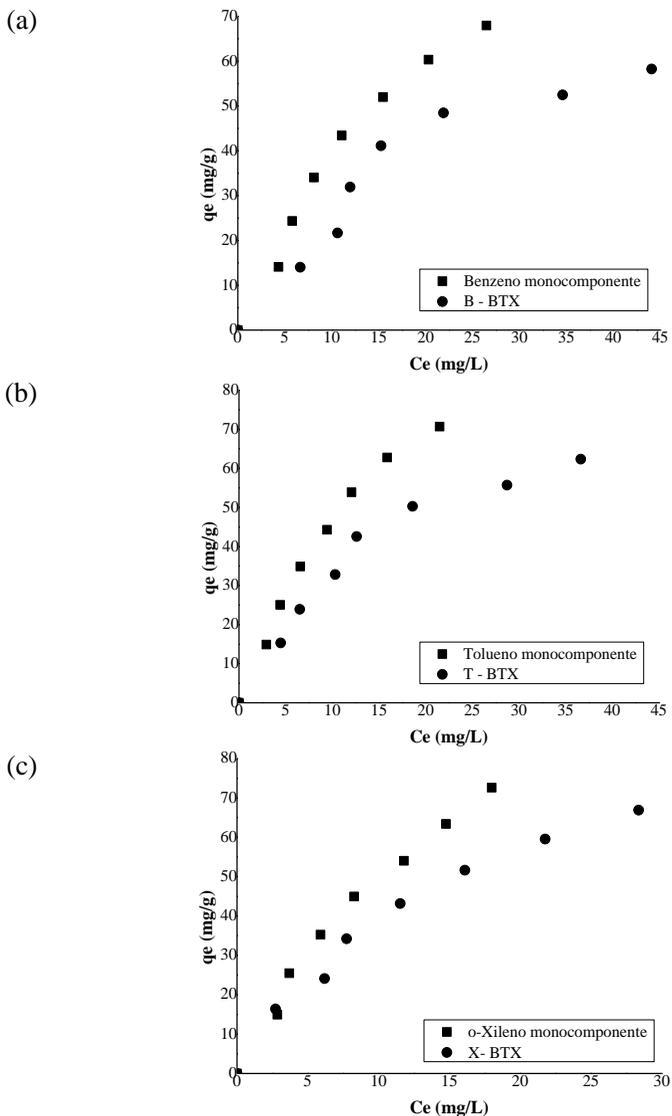


Figura 5.13 - Comparação entre a isoterma de adsorção monocomponente e tricomponente dos compostos BTX sobre carvão ativado, (a) benzeno monocomponente e benzeno na mistura tolueno e o-xileno; (b) tolueno monocomponente e tolueno na mistura benzeno e o-xileno e; (c) o-xileno monocomponente e o-xileno na mistura benzeno e tolueno ($T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$, pH inicial 6,4 e 120 rpm).

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 molar, é o contaminante que mais interage com a fase sólida apresentando maior capacidade de adsorção que os outros dois compostos.

5.2 RESULTADOS NUMÉRICOS

Com a ajuda da modelagem e simulação numérica, pode-se projetar uma coluna em escala piloto e industrial com maior confiança e segurança, pois o comportamento e as melhores condições de operação da coluna passam a ser preditas em função dos fenômenos presentes.

O algoritmo numérico desenvolvido é utilizado para simular o processo de adsorção e dessorção dos compostos BTX, em uma coluna 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 formulação WUDS 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 (Δz , Δr) e independentes do passo de tempo empregado para o avanço da solução ao longo do tempo (Δt).

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 ($\Delta r = 0,0052$) e 35 volumes ($\Delta r = 0,0037$), ao longo do raio da partícula, sendo que os resultados são apresentados nas Figuras 5.14 e 5.15.

Através das Figuras 5.14 e 5.15, pode-se verificar que um menor valor de Δz e Δr 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 a obtenção dos resultados.

Foram realizados testes com o passo de tempo e o resultado obtido é apresentado na Figura 5.16. Verifica-se que o Δt 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 Δt , 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 s.

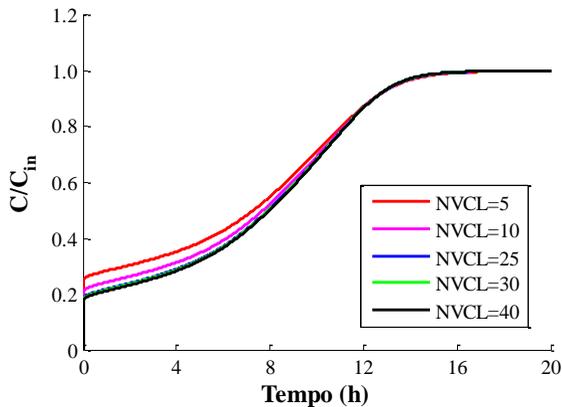


Figura 5.14 - Curva de ruptura do tolueno para uma vazão de alimentação de 345 mL/min e diferente número de volumes de controle da malha computacional.

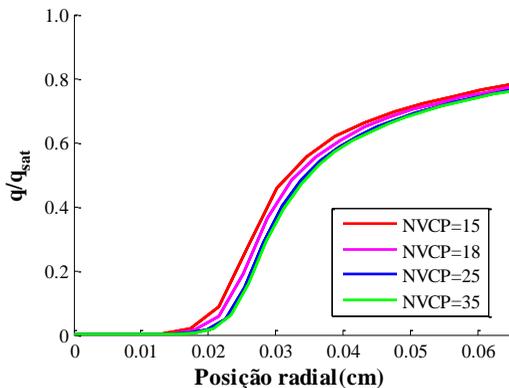


Figura 5.15 - Perfil de concentração do tolueno ao longo do raio da partícula, na fase sólida, para uma vazão de alimentação de 345 mL/min, em diferente número de volumes de controle da malha computacional.

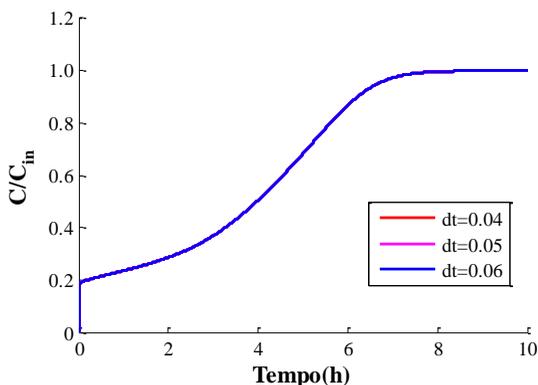


Figura 5.16 - Curva de ruptura do tolueno para uma vazão de alimentação de 345 mL/min e para diferentes passos de tempo.

O tempo computacional para obter a convergência dos resultados foi de aproximadamente 20 min para cada simulação realizada em um Notebook, Windows XP com 2,00 GHz, 2,00 GB de RAM.

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 5.2.

Tabela 5.2 - Parâmetros utilizados para obtenção da curva 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
ε_L	(adim.)	0,423	0,423	0,423
k	(adim.)	5,086	5,086	5,086
D_s	(cm ² /s)	$3,59 \times 10^{-5}$	$3,59 \times 10^{-5}$	$3,59 \times 10^{-5}$
D_m	(cm ² /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
ρ_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
α_1	(mg/g)(mg/L) ^{-β1}	120,03	120,03	120,03
α_2	(mg/L) ^{-β2}	0,306	0,306	0,306
β_1	(adim.)	0,5675	0,5675	0,5675
β_2	(adim.)	0,5955	0,5955	0,5955

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 5.17 apresenta a curva de ruptura do tolueno obtida empregando-se o modelo matemático, utilizando-se os parâmetros apresentados na Tabela 5.2. (C/C_{in}) é a concentração normalizada, onde C_{in} é a concentração mássica do tolueno na alimentação, em função do tempo para todos os casos estudados.

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 5.2.

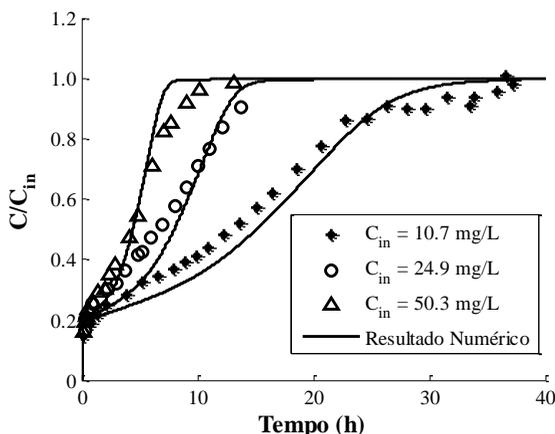


Figura 5.17 - Curva de ruptura do tolueno experimental (CHATZOPOULOS e VARMA (1995)) e simulada, obtida para diferentes concentrações iniciais.

Analisando-se os resultados apresentados na Figura 5.17, 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%.

5.3 RESULTADOS EXPERIMENTAIS E NUMÉRICOS OBTIDOS EM COLUNA DE LEITO FIXO

5.3.1 Cinética de Adsorção Monocomponente em Coluna de Leito Fixo

O levantamento das curvas de ruptura foi realizado em coluna empacotada de leito fixo com o adsorvente carvão ativado de casca de coco. O diâmetro médio do adsorvente foi determinado por peneiramento e ficou em 0,85 mm com a massa média de uma partícula em $4,62 \times 10^{-4}$ g. A massa específica aparente foi de $1,44 \text{ g/cm}^3$ e a massa específica real do leito de $0,49 \text{ g/cm}^3$. A porosidade do leito encontrada foi de 0,41.

Para o início dos experimentos foi necessário determinar as melhores condições operacionais para a adsorção dos compostos BTX. Através do código computacional e dos testes preliminares, foi possível determinar as melhores dimensões para a coluna de leito fixo empregada nos experimentos de adsorção, as quais consistiram de 10 cm de comprimento, diâmetro interno de 1,2 cm, com três pontos de coleta igualmente espaçados, possibilitando um tempo de residência razoável para os contaminantes no leito, minimizando a dispersão axial e o tempo de experimento.

A Tabela 5.3 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.

Tabela 5.3 - 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)	75	75	75
ε_L (adim.)	0,41	0,41	0,41
D_s (cm ² /s)	8,12x10 ⁻⁹	7,17x10 ⁻⁸	2,4x10 ⁻⁸
D_m (cm ² /s)	9,8x10 ⁻⁶	8,6x10 ⁻⁶	8,4x10 ⁻⁶
ρ_s (g/L)	1850	1850	1850
d_p (cm)	0,085	0,085	0,085
D_c (cm)	1,20	1,20	1,20
k_f (cm/s)	6,3107x10 ⁻³	6,3107x10 ⁻³	6,3107x10 ⁻³
Q (mL/min)	40	40	40
T (°C)	23	23	23
L (cm)	7,0	7,0	7,0
b (L/g)	0,0490	0,0497	0,0405
q_{max} (mg/g)	124,77	150,42	165,07

Na Tabela 5.3 D_m (cm²/s) é a difusividade molecular dos compostos BTX (Chatzopoulos e Varma, 1995), D_s (cm²/s) é a difusividade efetiva obtida do ajuste das curvas de ruptura experimentais e k_f (cm/s) é o coeficiente de transferência de massa no filme líquido obtido pela correlação de Wilson e Geankoplis (1966).

A Figura 5.18 (a) – (c) apresenta as curvas de ruptura dos ensaios monocomponentes para os compostos BTX, com uma concentração $C_{in} = 75$ mg/L de cada contaminante, vazão $Q = 40$ mL/min e altura do leito fixo $L = 10$ cm. A massa média de carvão utilizada no leito foi de aproximadamente 5,28 g.

Os experimentos foram realizados em duplicata e as barras de erro apresentadas na Figura 5.18 (a) – (c) representam o desvio padrão dos dados experimentais.

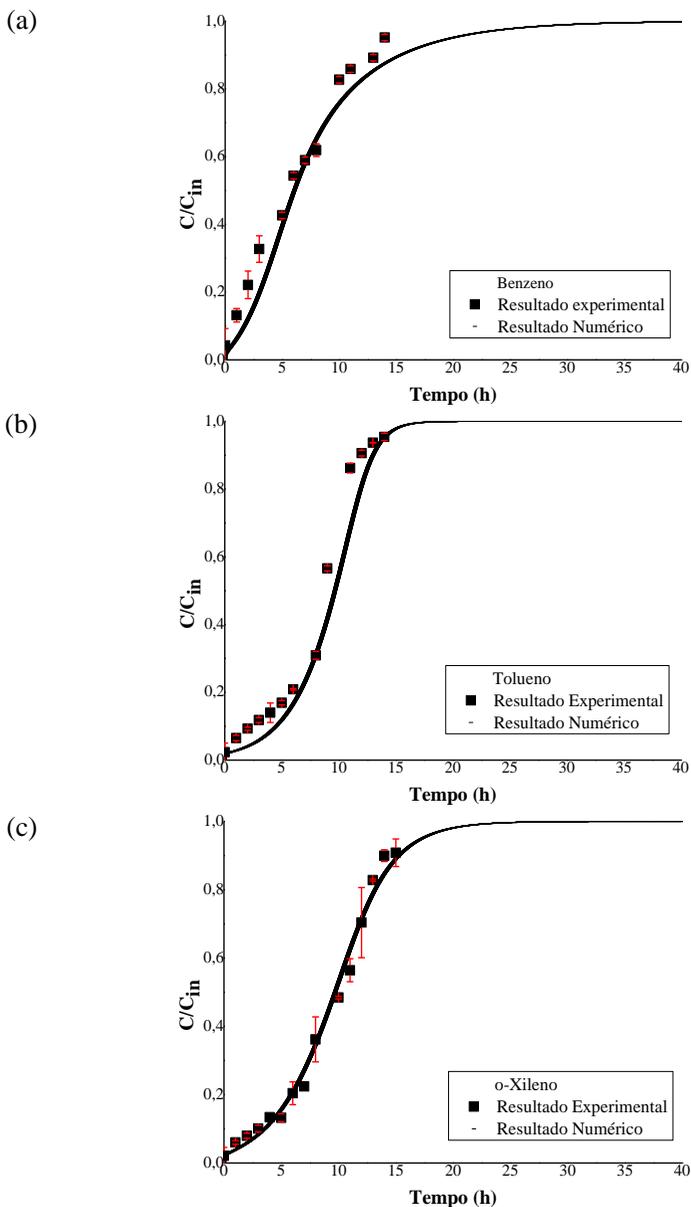


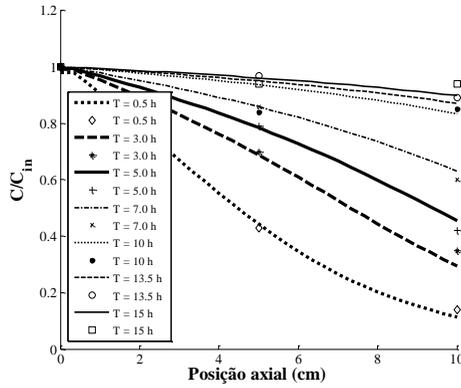
Figura 5.18 - Curvas de ruptura experimental e simulada dos compostos BTX, (a) Benzeno (b) Tolueno e (c) Xileno com o erro padrão obtido pelo Software STATISTICA 6.0.

Através da Figura 5.18 (a) - (c) verifica-se que, para as mesmas condições de operação para os compostos BTX, o adsorvente é saturado antes para o tolueno num tempo de aproximadamente 18 h, enquanto que para o benzeno leva em torno de 38 h e para o o-xileno em torno de 23 h. Luz (2009) realizou o estudo cinético dos compostos BTX em reator batelada utilizando uma concentração de 150 mg/L e 1,0 g de carvão ativado de casca de coco com granulometria média de 0,85 mm. No estudo cinético foram avaliadas as cinéticas de Pseudo-Primeira ordem e de Pseudo-Segunda ordem (YU *et al.*, 2011), com o objetivo de identificar o estágio controlador do processo, e estudou-se, também, o modelo de Difusão Intrapartícula (MOHAN *et al.*, 2006)

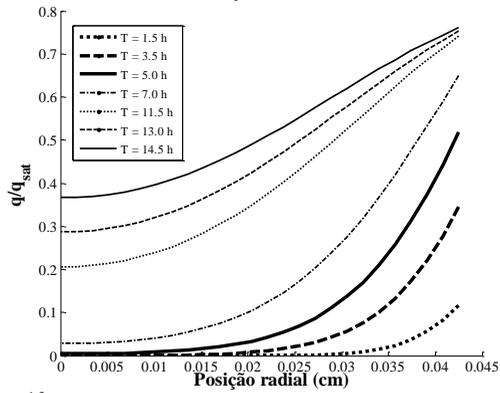
Entre os modelos de Pseudo-Primeira ordem e Pseudo-Segunda ordem, o modelo cinético de Pseudo-Segunda ordem foi o que melhor descreveu o processo de adsorção. Através do modelo de difusão intrapartícula realizado, observou-se que a velocidade de adsorção intrapartícula foi maior para o tolueno (11,12 mg/g.h^(1/2)) e em seguida para o benzeno (10,53 mg/g.h^(1/2)) e o-xileno (9,61 mg/g.h^(1/2)). Há uma forte indicação que o benzeno e o tolueno adsorvam nos microporos por apresentarem menor estrutura. Pelos resultados apresentados para adsorção intrapartícula para o o-xileno, verifica-se que este 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. Conforme a caracterização textural do adsorvente pode-se verificar que a distribuição do tamanho dos poros do carvão ativado se encontra em uma faixa média de 18 a 40 angstroms, prevalecendo os micro e mesoporos.

Na Figura 5.19 são apresentados os perfis de concentração experimental e numérico dos compostos BTX na fase fluida, (Figura 5.19 (a) (c) (e)), para vários tempos de adsorção, ao longo do leito, e os perfis de concentração dos compostos BTX (numérico), na fase sólida ao longo do raio da partícula, (Fig. 5.19 (b) (d) (f)), para diferentes tempos de adsorção. Os perfis foram obtidos na saída da coluna para uma concentração de alimentação $C_{in} = 75$ mg/L e vazão $Q = 40$ mL/min e demais parâmetros, conforme Tabela 5.3 para cada componente.

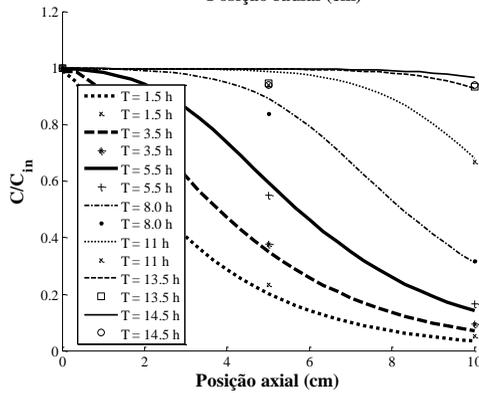
(a)



(b)



(c)



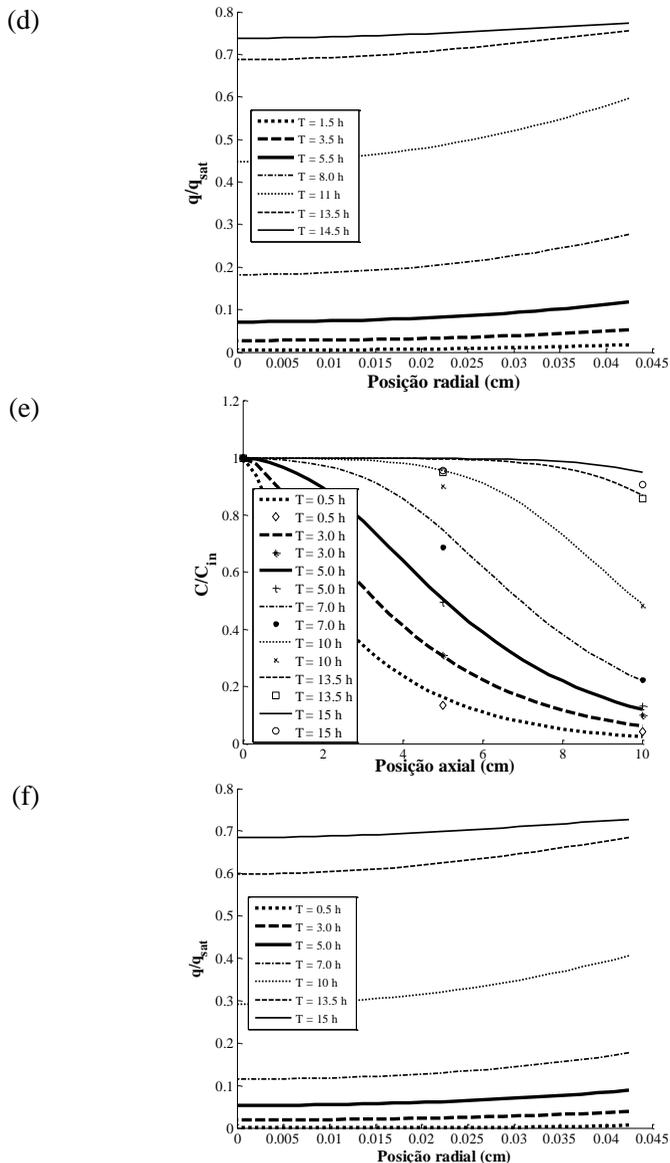


Figura 5.19 - Perfil de concentração dos compostos BTX monocomponentes: Experimental e simulado, na fase líquida, ao longo da posição z , na coluna para o (a) Benzeno (c) Tolueno e (e) Xileno; Simulado, na fase sólida, ao longo do raio da partícula, para o (b) Benzeno (d) Tolueno e (f) Xileno.

Através da Figura 5.19 (b), é possível observar uma variação da concentração do benzeno na direção radial, no interior da partícula. Isso acontece quando a resistência à transferência de massa interna é alta, fazendo com que a concentração no centro da partícula seja diferente da concentração na superfície. A variação da concentração do tolueno e do o-xileno no interior da partícula é menor, comparativamente ao benzeno. Também se pode observar que quanto maior for o tempo de adsorção, maior será a concentração dos compostos BTX dentro da partícula. Isto quer dizer que a partícula vai saturando com o passar do tempo, e para o tempo de adsorção de aproximadamente 15 h, nessas condições, a partícula se encontra parcialmente saturada para o tolueno e o-xileno que apresentam maior velocidade de adsorção intrapartícula, sendo que o processo de transferência de massa da fase líquida para a fase sólida cessa quando a partícula estiver saturada (este fenômeno também pode ser visto nas curvas de ruptura da Figura 5.18). Quando a partícula está saturada, a concentração dos compostos BTX no interior e em qualquer ponto da coluna, na fase líquida, se iguala à concentração do composto na entrada da coluna, C_{in} . Com isso confirma-se a saturação da fase sólida e, conseqüentemente, a saturação da coluna.

Com a finalidade de verificar a influência das variáveis do processo na capacidade de adsorção do leito, foram realizadas algumas corridas de adsorção, modificando-se as condições operacionais do sistema. As curvas de ruptura foram construídas analisando-se a composição de saída versus o tempo de amostragem.

As Figuras 5.20, 5.21 e 5.22 apresentam o efeito da concentração de alimentação, da vazão de alimentação e da altura de empacotamento do leito sobre o processo de adsorção, para os três contaminantes estudados. A concentração de alimentação tomada como referência foi de 50 mg/L, concentração escolhida para o estudo das análises multicomponentes, sempre considerando que a soma das concentrações dos três contaminantes não poderia ultrapassar o limite de solubilidade do o-xileno, 175 mg/L.

A Figura 5.20 (a) - (c) apresenta as curvas de ruptura para diferentes concentrações de alimentação dos compostos BTX, vazão $Q = 30$ mL/min e altura do leito $L = 7,0$ cm. As barras de erro apresentadas nas Figuras representam o desvio padrão dos dados experimentais utilizando um limite de confiança de 95% nas medidas.

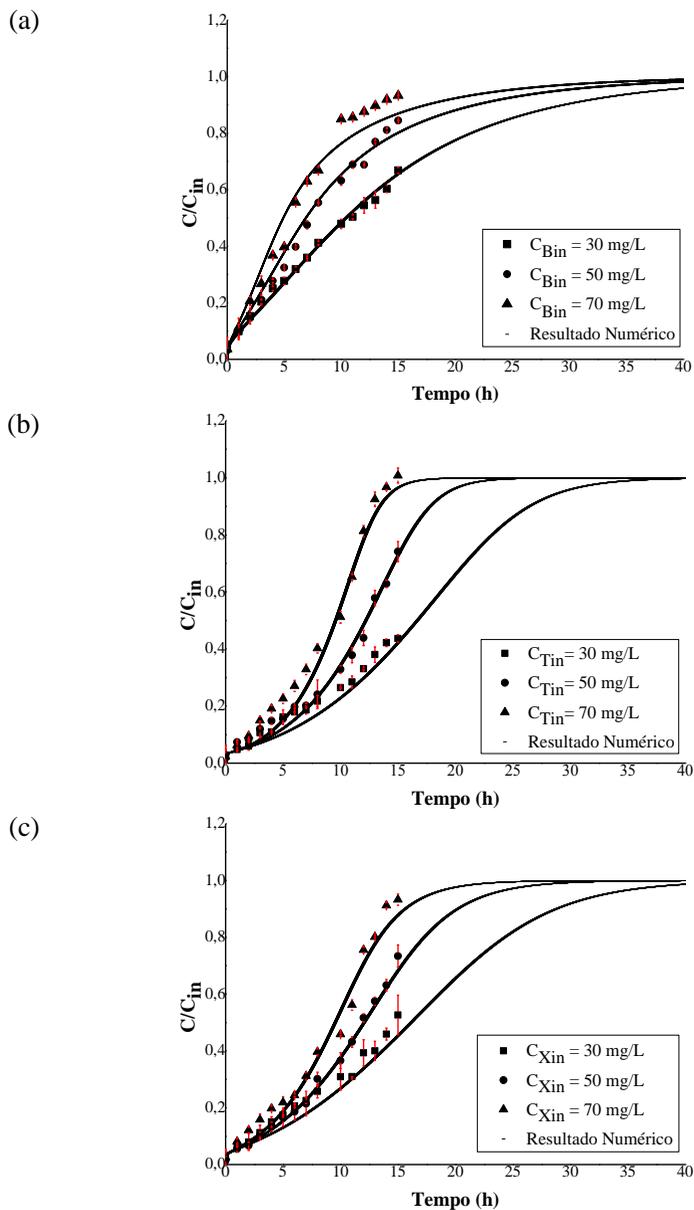


Figura 5.20 - Curvas de ruptura dos compostos BTX, (a) Benzeno, (b) Tolueno e (c) o-Xileno, para diferentes concentrações iniciais (C_{in}); $Q = 30$ mL/min e $L = 7$ cm.

Através da Figura 5.20, pode-se observar que a saturação da coluna, para uma maior concentração de alimentação, no caso $C_{in} = 70$ mg/L, ocorre em um tempo menor, aproximadamente 40 h para o benzeno, 17 h para o tolueno e 24 h para o o-xileno, quando comparado com uma concentração menor, $C_{in} = 30$ mg/L, na qual em 35 h a coluna se encontra saturada para o tolueno sendo que em 40 h a coluna se encontra 95% saturada para o benzeno e 98 % saturada para o o-xileno. Isto ocorre devido à maior concentração de entrada dos compostos BTX 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 5.21 apresenta os resultados numéricos das curvas de ruptura da adsorção dos compostos BTX em diferentes vazões de entrada, $Q = (20, 30 \text{ e } 40)$ mL/min, e $C_{in} = 50$ mg/L de cada composto individual e altura do leito $L = 7,0$ cm.

Analisando-se a Figura 5.21, verifica-se que quanto maior for a vazão de alimentação dos compostos BTX, 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. Para a vazão de alimentação de $Q = 40$ mL/min, o tempo de ruptura das curvas são de aproximadamente 40 h para o benzeno, 19 h para o tolueno e 25 h para o o-xileno.

Na Figura 5.22 é avaliada a influência da altura do leito, para uma vazão $Q = 30$ mL/min e concentração de alimentação $C_{in} = 50$ mg/L de cada composto BTX.

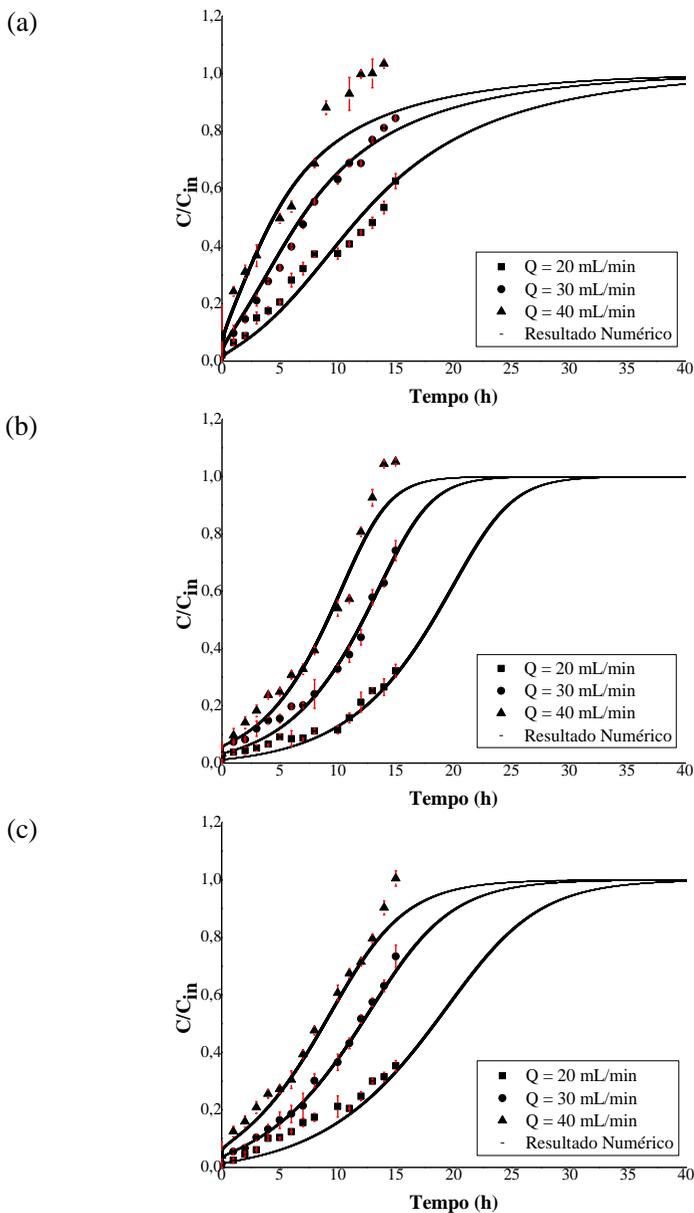


Figura 5.21 - Curvas de ruptura dos compostos BTX, (a) Benzeno, (b) Tolueno e (c) o-Xileno, para diferentes vazões de alimentação (Q); $C_{in} = 50$ mg/L de cada contaminante e $L = 7$ cm.

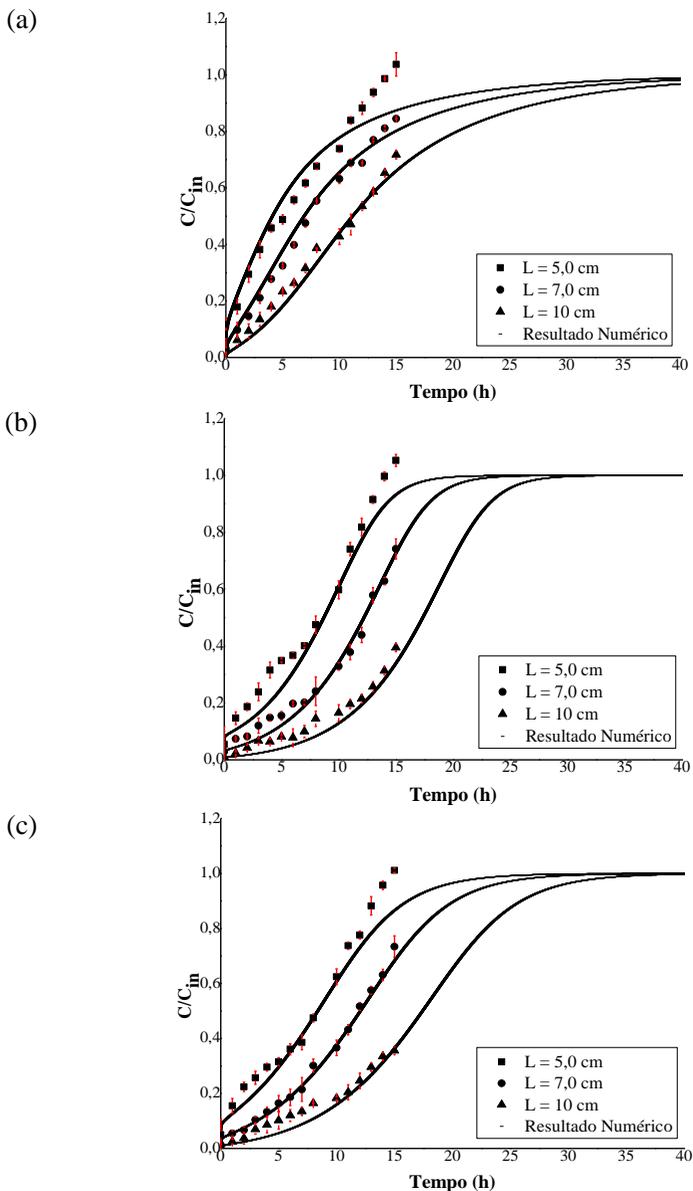


Figura 5.22 - Curvas de ruptura dos compostos BTX: (a) Benzeno, (b) Tolueno e (c) o-Xileno, para diferentes alturas de leito (L), $Q = 30$ mL/min e $C_{in} = 50$ mg/L de cada contaminante.

Através da Figura 5.22 (a) - (c), 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, $L = 10$ cm. 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, uma maior quantidade de soluto é adsorvida. Pode-se observar na Figura 5.22 (a) e (b) que a concentração adimensional ultrapassou o valor de 1 para o benzeno e para o tolueno. Isso acontece devido ao leito ser muito curto ($L = 5$ cm) e a vazão volumétrica ser elevada (40 mL/min) fazendo que após a saturação do leito os compostos sejam parcialmente dessorvidos, tendo como resultado a elevação da concentração da fase fluida. Este comportamento não foi observado para o o-xileno, que é o contaminante que tem maior afinidade com a fase sólida.

A Tabela 5.4 apresenta os parâmetros: coeficiente de transferência de massa no filme líquido, obtido utilizando a correlação de Wilson e Geankoplis (1966), número de Reynolds para os ensaios realizados para os compostos BTX monocomponentes.

Tabela 5.4 - Parâmetros da adsorção monocomponente dos compostos BTX: coeficiente de transferência de massa no filme líquido e número de Reynolds.

Composto	C (mg/L)	Q (mL/min)	L (cm)	k_f (cm/s)	Re
B,T,X	30	30	7,0	$5,7391 \times 10^{-3}$	9,1471
B,T,X	50	30	7,0	$5,7391 \times 10^{-3}$	9,1471
B,T,X	70	30	7,0	$5,7391 \times 10^{-3}$	9,1471
B,T,X	50	20	7,0	$5,0203 \times 10^{-3}$	6,0980
B,T,X	50	30	7,0	$5,7391 \times 10^{-3}$	9,1471
B,T,X	50	40	7,0	$6,3107 \times 10^{-3}$	12,1961
B,T,X	50	30	5,0	$5,7391 \times 10^{-3}$	9,1471
B,T,X	50	30	7,0	$5,7391 \times 10^{-3}$	9,1471
B,T,X	50	30	10	$5,7391 \times 10^{-3}$	9,1471

Através da Tabela 5.4 pode-se observar que todos os parâmetros são influenciados pela vazão de operação. O número de Reynolds é função da velocidade, sendo diretamente proporcional a vazão. Quanto maior for a velocidade maior será a vazão, e quanto maior é a vazão, maior é o coeficiente de transferência de massa no filme, favorecendo o processo de adsorção.

5.3.2 Cinética de Adsorção Multicomponente em Coluna de Leito Fixo

Na seção 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).

5.3.2.1 Adsorção Bicomponente

Os ensaios da adsorção bicomponentes em coluna de leito fixo foram realizados com o objetivo de verificar a influência entre os próprios contaminantes na adsorção. A Figura 5.23 apresenta os resultados experimentais e numéricos das curvas de ruptura dos compostos BTX bicomponentes para todas as combinações binárias entre os contaminantes, utilizando-se de uma $C_{in} = 50$ mg/L de cada contaminante, $L = 7,0$ cm e $Q = 40$ mL/min.

A isoterma utilizada para descrever os dados de equilíbrio obtidos experimentalmente foi a isoterma de Langmuir multicomponente, utilizando-se dos parâmetros das isotermas monocomponentes.

Através das Figuras 5.23 (a) - (c) pode-se verificar a competição pelos sítios ativos entre os compostos estudados.

Na Figura 5.23 (a) para as condições estudadas, em um tempo de 2,5 h o benzeno satura a coluna sendo que o tolueno leva aproximadamente 11 h para alcançar a saturação. Isso é explicado pela maior afinidade que o tolueno apresenta pela fase estacionária, possuindo maior interação do que o benzeno que acaba adsorvendo menos e saindo mais rapidamente no topo da coluna. Assim o tolueno apresenta maior competição quando comparado ao benzeno.

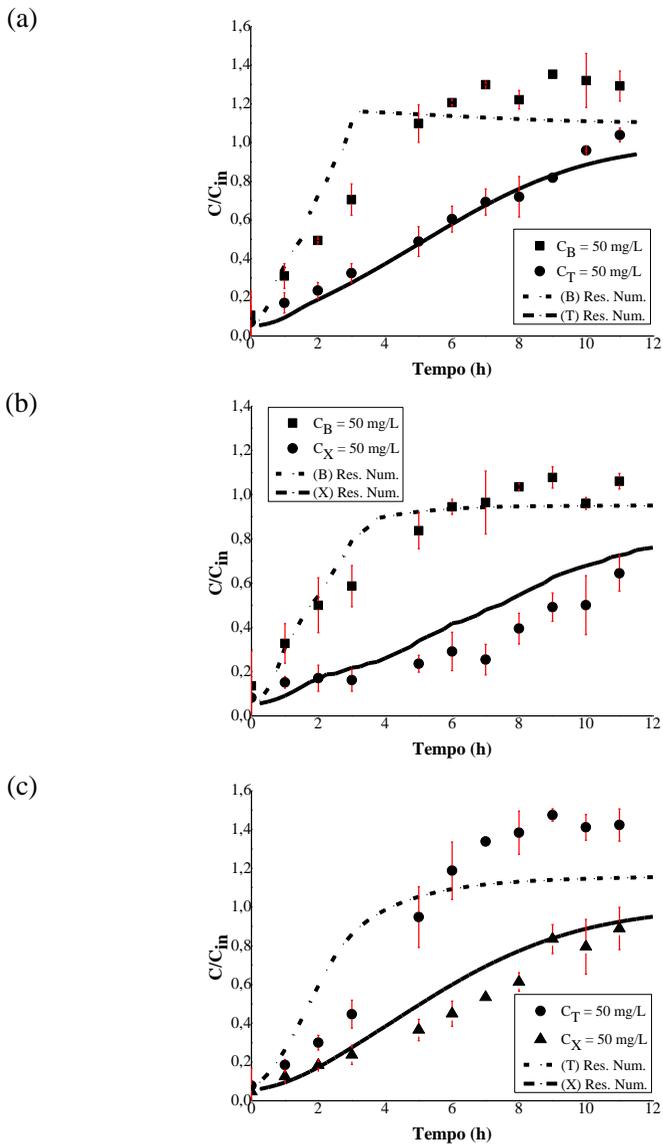


Figura 5.23 - Resultado experimental e numérico das curvas de ruptura dos compostos BTX: (a) Benzeno e tolueno (b) tolueno e o-xileno e (c) benzeno e o-xileno, para $C_{in} = 50$ mg/L de cada contaminante na mistura, $L = 7$ cm e $Q = 40$ mL/min.

Na Figura 5.23 (b) onde se compara a influência da adsorção do tolueno e do o-xileno, verifica-se que em um tempo de 5,0 h o tolueno satura a coluna sendo que em um tempo de 11 h a coluna se encontra 85% saturada com o-xileno. Isso é explicado pela afinidade que o o-xileno apresenta pela fase estacionária, possuindo maior interação do que o tolueno que acaba adsorvendo menos e saindo mais rapidamente no topo da coluna. Portanto o o-xileno apresenta maior competição quando comparado ao tolueno.

Na Figura 5.23 (c) compara-se a influência da adsorção do benzeno e do o-xileno, e verifica-se que em um tempo de 7,0 h o benzeno satura a coluna sendo que em 11 h a coluna se encontra 60 % saturada com o o-xileno. Isso é explicado pela afinidade que o o-xileno apresenta pela fase estacionária, possuindo maior interação do que o benzeno que acaba adsorvendo menos e saindo mais rapidamente no topo da coluna. Portanto o o-xileno apresenta maior competição quando comparado ao benzeno e ainda maior capacidade de adsorção.

No caso dos sistemas multicomponentes, no estágio inicial, há uma grande quantidade de sítios ativos no carvão ativado, e os componentes que adsorve fracamente e fortemente, são adsorvidos aos sítios ativos livremente. Com o avanço do tempo, os componentes que adsorviam mais fracamente não adsorvem com facilidade, mas avançam com o fluido e tomam os sítios ativos antes na parte frontal do leito fixo. Assim os compostos fortemente adsorvidos tendem a adsorver no sítio ativo do composto fracamente adsorvido, e eles desalojarão os sítios que foram ocupados pelos compostos fracamente adsorvidos. Estes resultados estão de acordo com os resultados observado por Sulaymon e Ahmed (2008), que estudaram a competitividade de adsorção de furfural e compostos fenólicos em leito fixo de carvão ativado. O resultado é que a concentração local do componente fracamente adsorvido dentro do leito fixo de adsorvente (fase fluida) é mais elevada.

O perfil de concentração frontal da curva de ruptura do leito fixo de adsorvente é relacionado com a concentração inicial do soluto e o número de Biot (Bi_M). O número de Biot, é um número adimensional e representa a relação entre as resistências à transferência de massa interna por difusão e a resistência a transferência de massa externa por convecção, conforme Equação 5.1.

$$Bi_M = \frac{k_f L_c}{Def} \quad (5.1)$$

Como a concentração inicial do soluto fraco aumentou na fase fluida, a curva de ruptura torna-se plana e sua interrupção ocorre rapidamente. Isto pode ser explicado pelo fato de que a força motriz para transferência de massa aumentou com o aumento da concentração de soluto e resultou na redução da taxa de adsorção competitiva (SULAYMON e AHMED, 2008).

À medida que o número de Biot aumenta para cada soluto, a taxa de adsorção competitiva irá diminuir e a forma das curvas de ruptura será plana e terá um menor “*breakpoint*”. Isto é devido à baixa resistência intrapartícula e também devido à diminuição do tempo de contato para atingir a saturação. Com o aumento da altura do leito, a taxa de adsorção competitiva irá aumentar e o deslocamento dos componentes fracos será maior, daí a curva de ruptura com alta quebra (SULAYMON e AHMED, 2008).

A difusividade efetiva para cada soluto para a mistura bicomponente foram avaliados dos ajustes das curvas de ruptura experimentais em coluna, e estão apresentados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 - Difusividade efetiva para as misturas bicomponentes.

Mistura	Def (cm ² /s)	Def (cm ² /s)
B – T	2,30x10 ⁻¹¹	2,70x10 ⁻⁷
T – X	9,30x10 ⁻¹⁰	7,90x10 ⁻⁸
B – X	1,12x10 ⁻¹⁰	7,90x10 ⁻⁶

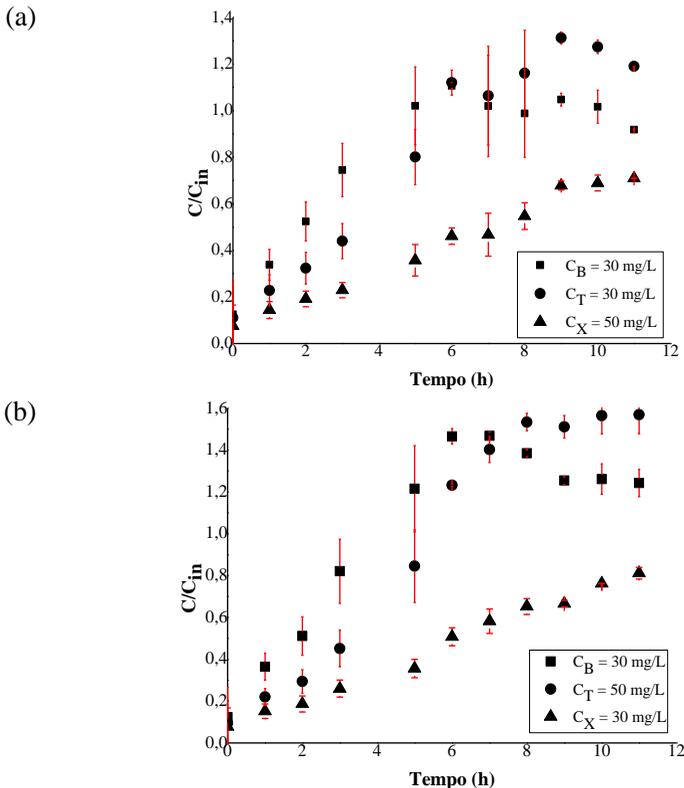
Através da Tabela 5.5 verifica-se que o menor valor de difusividade efetiva foi encontrado para a mistura benzeno e tolueno; já as misturas tolueno-xileno e benzeno-xileno tiveram comportamentos semelhantes. Este menor valor encontrado para a mistura benzeno e tolueno também justifica a menor interação destes contaminantes pelo sítio ativo dentro do poro na superfície do adsorvente.

Para os resultados numéricos obtidos neste trabalho, pode-se dizer que houve uma boa concordância com os dados experimentais e que o modelo prevê a adsorção bicomponente com sucesso. Observando a Figura 5.25, pode-se verificar um maior efeito entre a mistura benzeno e tolueno. A partir de 3 h de adsorção, o benzeno (composto fracamente adsorvido) começa a ser desorvido pelo tolueno, que então é adsorvido nos sítios ativos livres.

5.3.2.2 Adsorção Tricomponente

Os ensaios de adsorção tricomponente em coluna de leito fixo foram realizados com o objetivo de verificar a influência entre os próprios contaminantes na adsorção em carvão ativado. A isoterma utilizada para descrever os dados de equilíbrio obtidos experimentalmente foi a isoterma de Langmuir multicomponente utilizando-se dos dados monocomponentes.

A Figura 5.24 apresenta os resultados experimentais e numéricos das curvas de ruptura dos compostos BTX para algumas combinações ternárias dos contaminantes, utilizando-se: $C_{in} = (30, 30, 50)$ mg/L; $C_{in} = (30, 50, 30)$ mg/L; $C_{in} = (50, 30, 30)$ mg/L; e $C_{in} = (50, 50, 50)$ mg/L, como concentrações iniciais de benzeno, tolueno e o-xileno, respectivamente, $L = 7,0$ cm, e $Q = 40$ mL/min.



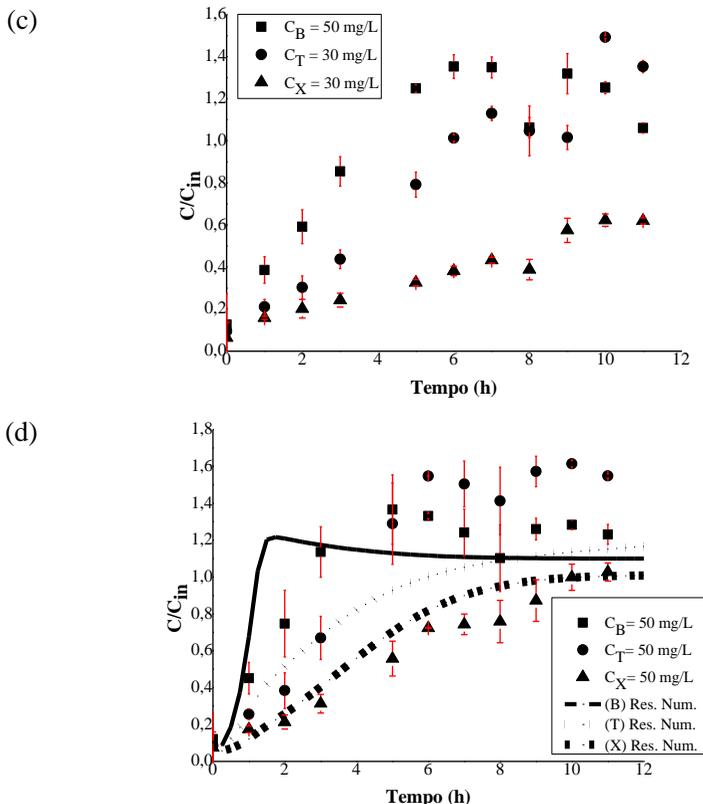


Figura 5.24 - Resultado experimental das curvas de ruptura dos compostos BTX para as combinações: (a) $C_{in} = (30, 30, 50)$ mg/L; (b) $C_{in} = (30, 50, 30)$ mg/L; (c) $C_{in} = (50, 30, 30)$ mg/L; e (d) numérico e experimental $C_{in} = (50, 50, 50)$ mg/L; para $L = 7$ cm e $Q = 40$ mL/min

Analisando a Figura 5.24 (a), que apresenta os resultados obtidos para a mistura tricomponente nas concentrações iniciais $C_{in} = (30, 30, 50)$ mg/L observa-se que por mais que a concentração do o-xileno seja a maior (50 mg/L) comparada ao benzeno (30 mg/L) e ao tolueno (30 mg/L), o o-xileno é o contaminante que é mais adsorvido na superfície do adsorvente. Verifica-se que após 11 h de adsorção, a coluna não se encontra saturada com tal contaminante (70% saturada), sendo que para o benzeno a coluna satura em 5 h e para o tolueno em 5,5 h. Como já discutido anteriormente, sabe-se que no início da adsorção tem-se uma grande quantidade de sítios ativos disponíveis e com o passar do tempo

o contaminante que tem maior preferência vai tomando os sítios ativos disponíveis. Como o o-xileno é o contaminante mais competitivo e que apresenta maior capacidade de adsorção, ele vai sendo adsorvido em maior quantidade. A partir de 6 h de adsorção dos três contaminantes, observa-se um efeito competitivo entre o benzeno e o tolueno que começam a disputar pelos sítios ativos disponíveis. Como o o-xileno é o mais competitivo, ele vai deslocando os demais compostos. A partir das 6 h de adsorção, o tolueno que vinha adsorvendo em maior quantidade que o benzeno após a saturação de ambos, vai sendo desorvido e o benzeno começa a adsorver nos sítios ativos disponíveis.

Através da Figura 5.24 (b) pode-se verificar o mesmo comportamento, mas agora a mistura tricomponente apresenta as concentrações iniciais $C_{in} = (30, 50, 30)$ mg/L. Observa-se que por mais que a concentração do tolueno seja a maior (50 mg/L) comparada ao benzeno (30 mg/L) e ao o-xileno (30 mg/L), o o-xileno ainda é contaminante que é mais adsorvido na superfície do adsorvente. Sabe-se que o tolueno apresenta maior concentração, mas mesmo assim ainda o o-xileno é o mais competitivo. Verifica-se que após 11 h de adsorção, a coluna não se encontra saturada com o-xileno (75% saturada), sendo que para o benzeno a coluna satura em 4 h e para o tolueno em 5,5 h, mesmo tempo comparado a uma concentração menor (30 mg/L). Nesta figura o mesmo efeito competitivo que o anterior pode ser observado entre o benzeno e o tolueno.

Através da Figura 5.24 (c) também se observa o mesmo comportamento, mas agora a mistura tricomponente apresenta as concentrações iniciais $C_{in} = (50, 30, 30)$ mg/L. Analisando a figura observa-se que por mais que a concentração do benzeno seja a maior, 50 mg/L, comparada ao tolueno 30 mg/L e ao o-xileno 30 mg/L, o o-xileno ainda é contaminante que é mais adsorvido na superfície do adsorvente. Pode-se verificar o efeito competitivo entre o benzeno e o tolueno, sendo que como o benzeno é o contaminante que apresenta maior concentração e é o que apresenta menor afinidade com a superfície. O benzeno é o que sai da coluna em um tempo menor, em torno de 3,5 h, sendo que o tolueno continua a saturar a coluna em 6 h e em 11 h, a coluna se encontra em 60 % de saturação de o-xileno. Este fato é um problema grave, já que o benzeno representa um sério risco ao meio ambiente e ao ser humano. Segundo Manahan (1992), o benzeno é um poderoso depressor do sistema nervoso central, apresentando toxicidade crônica e potencial mutagênico, mesmo em pequenas concentrações, sendo o mais tóxico dentre os compostos BTX, devido à sua confirmada

ação carcinogênica, podendo causar leucemia e tumores em múltiplos órgãos.

E por fim, é analisada a Figura 5.24 (d), que apresenta o resultado numérico e experimental da adsorção da mistura tricomponente, nas concentrações iniciais $C_{in} = (50, 50, 50)$ mg/L de cada contaminante. Através da figura observa-se o mesmo comportamento competitivo das demais diferentes concentrações anteriores, sendo que o o-xileno é o contaminante mais adsorvido na superfície do adsorvente. Verifica-se que após 11 h de adsorção a coluna se encontra saturada com o-xileno, sendo que para o benzeno a coluna satura em 2,5 h e para o tolueno em 4 h. O resultado numérico das simulações para as três concentrações está exposto na figura e representou o efeito competitivo entre os três contaminantes. A isoterma de adsorção utilizada foi a isoterma de Langmuir multicomponente. Os pontos experimentais muito acima dos resultados das simulações podem ter aparecido devido o leito utilizado ser considerado curto (7,0 cm) e a vazão utilizada para este caso ser muito alta (40 mL/min), podendo estar dessorvendo mais rapidamente os compostos que estão fracamente adsorvidos no final da coluna aumentando com isso, ainda mais a concentração na fase fluida.

5.3.2.2.1 Estudo Competitivo

Uma série de experimentos, com combinações ternárias, foram realizados para a 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 tricomponente de 50 mg/L de um contaminante com (30, 30) mg/L e (50, 50) mg/L dos outros compostos. Para o caso do benzeno na Figura 5.25, foram representadas todas as concentrações de 50 mg/L de benzeno [puro, (50B +30T +30X), (50B +50T +50X)] e avaliada a influência da presença do tolueno e o-xileno na adsorção do benzeno. Para o caso do tolueno na Figura 5.26, foram representadas todas as concentrações de 50 mg/L de tolueno [puro, (50T +30B +30X), e (50T +50B +50X)] e avaliada a influência da presença do benzeno e o-xileno sobre a adsorção do tolueno. Para o caso do o-xileno na Figura 5.27, foram representadas todas as concentrações de 50 mg/L de o-xileno [puro, (50X +30B +30T), e (50X +50B +50T)] e avaliada a influência da presença do benzeno e tolueno sobre a adsorção do o-xileno. Esta análise foi aplicada para algumas combinações dos compostos BTX, a fim de verificar as possíveis interações entre os contaminantes.

5.3.2.2.1.1 Efeito do Tolueno e o-Xileno na Adsorção do Benzeno

A Figura 5.25 apresenta as curvas de ruptura do benzeno puro, concentração inicial de 50 mg/L e benzeno com simultânea presença de tolueno e o-xileno para diferentes concentrações $C_{in} = (50B, 30T, 30X)$ e $C_{in} = (50B, 50T, 50X)$. Na mistura tricomponente foi analisada apenas a concentração de benzeno a fim de comparação com o benzeno puro e benzeno na presença de tolueno e o-xileno.

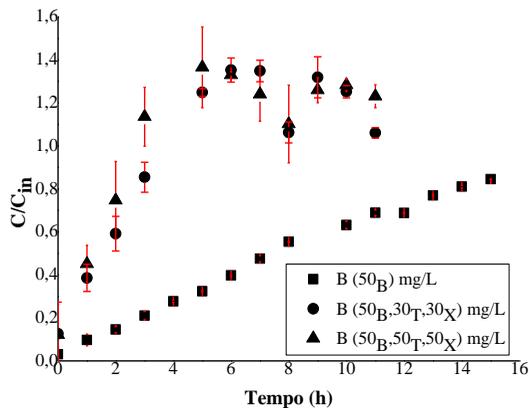


Figura 5.25 - Curva de ruptura de adsorção do benzeno puro e na mistura tricomponente com tolueno e o-xileno, avaliando a influência de diferentes concentrações de tolueno e o-xileno, sobre carvão ativado ($d_p = 0,85$ mm e $T = 23$ °C).

Através da Figura 5.25 observa-se que a presença de outros contaminantes resultam numa saturação mais rápida da coluna, comparada à curva de ruptura de adsorção monocomponente, devido à ocupação dos sítios do adsorvente pelos contaminantes. Para a adsorção competitiva, o tempo para que ocorra a adsorção é diferente da adsorção dos mesmos compostos monocomponentes, sendo menor na mistura do que na adsorção dos mesmos compostos individuais. O estabelecimento do equilíbrio na adsorção multicomponente de compostos de baixa massa molar acontece mais rapidamente e exige minutos ou décimos de minutos, dependendo da concentração em solução (GUN'KO, 2007). Através da figura, percebe-se que a adsorção do benzeno foi inibida na presença das diferentes concentrações de tolueno e o-xileno, sendo esse efeito maior conforme se aumenta a concentração dos contaminantes.

Para o benzeno puro a coluna é saturada em torno de 15 h; enquanto que para o benzeno na mistura (50B, 30T, 30X) mg/L, a coluna é saturada em torno de 4 h; e para o benzeno na mistura (50B, 50T, 50X) mg/L, a coluna é saturada em torno de 2,5 h.

5.3.2.2.1.2 Efeito do Benzeno e o-Xileno na Adsorção do Tolueno

A Figura 5.26 apresenta as curvas de ruptura do tolueno puro, concentração inicial de 50 mg/L e tolueno com simultânea presença de benzeno e o-xileno para diferentes concentrações $C_{in} = (30B, 50T, 30X)$ e $C_{in} = (50B, 50T, 50X)$. Na mistura tricomponente foi analisada apenas a concentração de tolueno a fim de comparação da adsorção do tolueno puro e do tolueno na presença de benzeno e o-xileno.

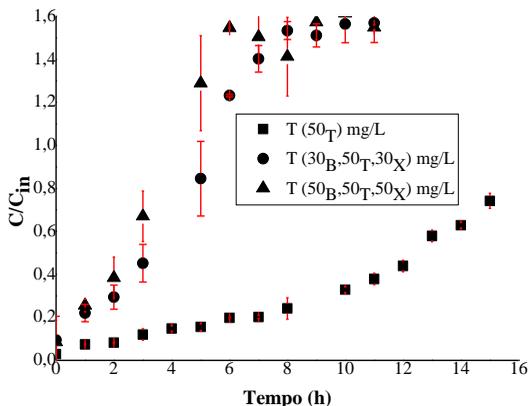


Figura 5.26 - Curva de ruptura de adsorção do tolueno puro e na mistura tricomponente com benzeno e o-xileno, avaliando a influência das diferentes concentrações de benzeno e o-xileno, sobre carvão ativado ($d_p = 0,85$ mm e $T = 23$ °C).

Analisando a Figura 5.26, percebe-se o mesmo comportamento obtido no caso do benzeno, ou seja a adsorção do tolueno foi inibida na presença das diferentes concentrações de benzeno e o-xileno, sendo esse efeito maior conforme se aumenta a concentração dos contaminantes.

Para o tolueno puro a coluna não é saturada no tempo apresentado, sendo que para a mistura (30B, 50T, 30X) mg/L, a coluna é saturada com tolueno em torno de 6 h, e para o tolueno na mistura (50B, 50T, 50X) mg/L, a coluna é saturada em torno de 4 h.

Também para o tolueno a presença do outro contaminante resultou em saturação mais rápida da coluna, devido também à ocupação dos sítios do adsorvente pelo outro contaminante.

5.3.2.2.2 Efeito do Benzeno e Tolueno na Adsorção do *o*-Xileno

A Figura 5.27 apresenta as curvas de ruptura do *o*-xileno puro, concentração inicial de 50 mg/L e *o*-xileno com simultânea presença de benzeno e tolueno para diferentes concentrações $C_{in} = (30B, 30T, 30X)$ e $C_{in} = (50B, 50T, 50X)$. Na mistura tricomponente, foi analisada apenas a concentração de *o*-xileno a fim de comparação do processo de adsorção do *o*-xileno puro e do *o*-xileno na presença de benzeno e tolueno.

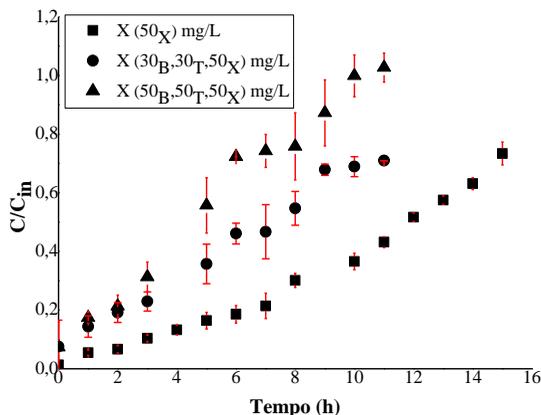


Figura 5.27 - Curva de ruptura de adsorção do *o*-xileno puro e na mistura tricomponente com benzeno e tolueno, avaliando a influência das diferentes concentrações de benzeno e tolueno, sobre carvão ativado ($d_p = 0,85$ mm e $T = 23$ °C).

Analisando a Figura 5.27, percebe-se um comportamento diferente dos resultados anteriores obtidos com o benzeno e tolueno. As curvas de rupturas do *o*-xileno na mistura seguem uma tendência linear. Quanto à competição, percebe-se que quanto maior a concentração dos contaminantes, maior é a influência negativa na adsorção do *o*-xileno. Aqui o *o*-xileno na mistura (30B, 30T, 50X) mg/L, na presença da baixa concentração dos contaminantes benzeno e tolueno não satura a coluna

em 11 h de adsorção. Já para maiores concentrações de benzeno e tolueno (50B, 50T, 50X) mg/L, a coluna é saturada em torno de 11 h.

Comparando os resultados das Figuras 5.25, 5.26 e 5.27, nas quais são apresentados os resultados das curvas de ruptura dos compostos BTX mono e multicomponentes, pode-se perceber que o o-xileno é o mais competitivo pelo sítio ativo de adsorção. O o-xileno é o composto que apresenta maior afinidade pelo carvão ativado. Como já apresentado, este fato está ligado à elevada afinidade deste contaminante pelo adsorvente e à sua polaridade, pois o carvão ativado é um material com superfície apolar.

A difusividade efetiva para cada soluto na mistura tricomponente (50, 50, 50) mg/L foi avaliada dos experimentos em coluna, e ficou em $9,30 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ para o benzeno, $9,70 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ para o tolueno, e $9,50 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ para o o-xileno, comportamento este semelhante à mistura bicomponente onde o benzeno apresentou menor difusividade efetiva, comparativamente ao tolueno e ao o-xileno.

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. Para todas as misturas houve alteração na velocidade e quantidade adsorvida comparadas as dos compostos monocomponentes.

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. Segundo Kouyoumdjiev (1992), esses efeitos são muito complexos.

5.4 REGENERAÇÃO DO ADSORVENTE EM REATOR BATELADA

A regeneração do leito tem como finalidade a “limpeza” do adsorvente removendo os compostos adsorvidos nas partículas, podendo o leito ser reutilizado por muitas vezes dependendo do processo de regeneração.

Antes de partir para os ensaios de regeneração na coluna foram realizados alguns experimentos em reatores batelada, tais como o estudo da influência do pH, de diferentes proporções de água/etanol e água/metanol com o objetivo de determinar o método mais eficiente e viável para a dessorção dos compostos BTX do adsorvente em coluna de leito fixo.

A Figura 5.28 representa a influência do pH na dessorção dos compostos BTX.

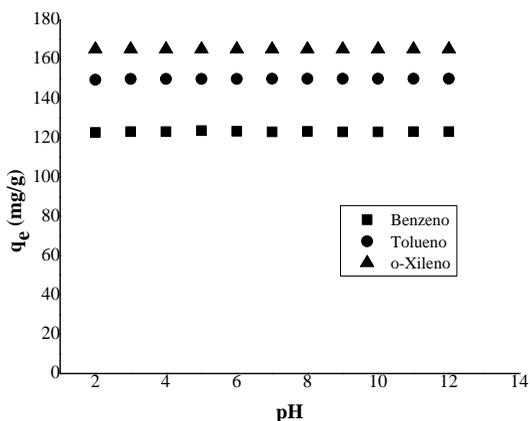


Figura 5.28 - Efeito do pH sobre a dessorção dos compostos BTX.

Através da Figura 5.28, verifica-se que para a ampla faixa de pH estudado, não houve influência sobre a dessorção dos compostos BTX da superfície do adsorvente, permanecendo uma alta concentração ($q_{\text{máxB}} = 122 \text{ mg/g}$; $q_{\text{máxT}} = 149 \text{ mg/g}$; $q_{\text{máxX}} = 164 \text{ mg/g}$) na superfície após o processo de dessorção que aconteceu num período de 4 h. Segundo Villacañas *et al.* (2006) a maioria dos contaminantes aromáticos são encontrados em solução no estado molecular para uma ampla faixa de pH. Neste caso, as interações dispersivas são predominantes, principalmente por causa da atração entre os orbitais π do carbono basal e a densidade eletrônica do anel aromático do adsorbato (interações π - π). Entretanto quando o pH da solução é muito elevado ou muito baixo, íons podem estar presentes, de modo que interações eletrostáticas entre os grupos funcionais e a superfície de carbono pode ser significativa, sendo que neste caso não foi. Resultados semelhantes foram encontrados por Wibowo *et al.* (2007) e Yu *et al.* (2011).

As Figuras 5.29 e 5.30 representam a influência de diferentes proporções de água/etanol e água/metanol na dessorção dos compostos BTX do adsorvente.

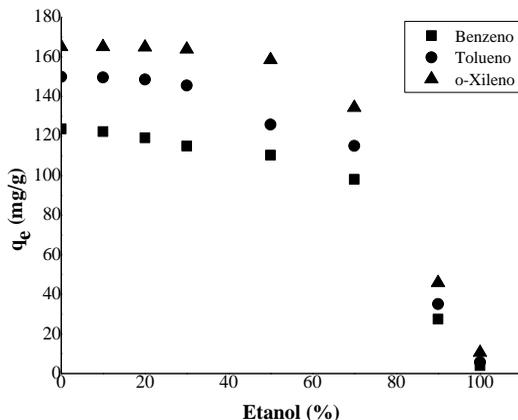


Figura 5.29 - Efeito de diferentes concentrações de etanol sobre a dessorção dos compostos BTX.

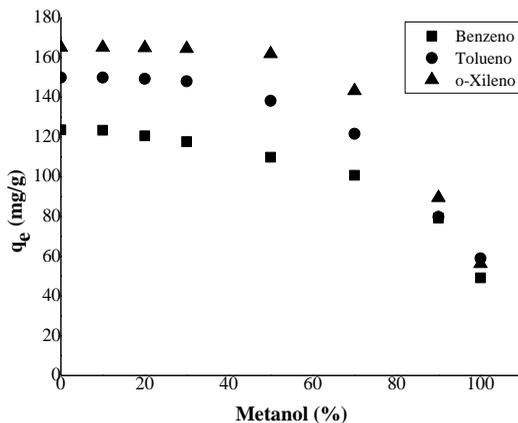


Figura 5.30 - Efeito de diferentes concentrações de metanol sobre a dessorção dos compostos BTX.

Avaliando as Figuras 5.29 e 5.30 verifica-se que a taxa de dessorção aumenta conforme se aumenta a concentração de álcool (etanol e metanol), sendo que a melhor taxa de dessorção aconteceu para 100 % etanol ($q_{\text{máxB}} = 4,0 \text{ mg/g}$; $q_{\text{máxT}} = 5,75 \text{ mg/g}$; $q_{\text{máxX}} = 10,57 \text{ mg/g}$) comparada ao metanol ($q_{\text{máxB}} = 49,11 \text{ mg/g}$; $q_{\text{máxT}} = 58,90 \text{ mg/g}$; $q_{\text{máxX}} = 56,15 \text{ mg/g}$). Garoma e Skidmore (2011) investigaram a influência do etanol na capacidade de adsorção e dessorção dos compostos benzeno e

tolueno (BT) em fase aquosa sobre os adsorventes compostos das argilas caulin e bentonita. Os resultados mostraram que a capacidade de adsorção dos solos diminuíram conforme a quantidade de etanol foi aumentada de 0 a 50%. Para a bentonita a capacidade máxima de adsorção dos compostos (BT) foi reduzida em 85 e 99,5% respectivamente. Para o caulin a capacidade máxima de adsorção dos compostos (BT) diminuiu 86,5% e 98,2% respectivamente. Para os autores a diminuição da capacidade de adsorção com a adição de etanol pode ser explicado pelo efeito cossolvência. Na presença de etanol, há uma diminuição na polaridade da água. Compostos hidrofóbicos, tal como benzeno e tolueno e xilenos, são altamente não-polares, de modo que uma diminuição na polaridade da água pode alterar radicalmente a estabilidade das moléculas em uma solução. Para a dessorção, a taxa de (BT) em ambos os adsorventes reduziu uma ordem de magnitude com o aumento de etanol de 0 à 25% para 0 à 50% respectivamente.

Como o método mais eficiente foi a dessorção utilizando etanol como solvente, foram realizados três ciclos de adsorção/dessorção em coluna de leito fixo utilizando-se água como solvente e posteriormente etanol para fins de comparação. Por fim, foi avaliado a eficiência do adsorvente na remoção dos compostos BTX estudados nesta tese.

5.5 REGENERAÇÃO DO ADSORVENTE EM COLUNA DE LEITO FIXO

5.5.1 Regeneração com água

A dessorção de compostos orgânicos da superfície do carvão ativado e, especialmente em soluções aquosas, tem recebido relativamente pouca atenção (CHATZOPOULOS *et al.*, 1993). A maioria dos estudos disponíveis têm-se centrado sobre a eficácia da extração do adsorbato por solventes orgânicos (COONEY *et al.*, 1993) ou CO₂ supercrítico (SRINIVASAN *et al.*, 1990) para a regeneração do carvão ativado.

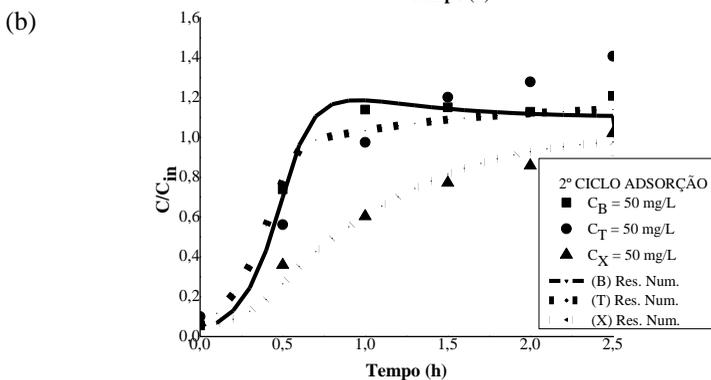
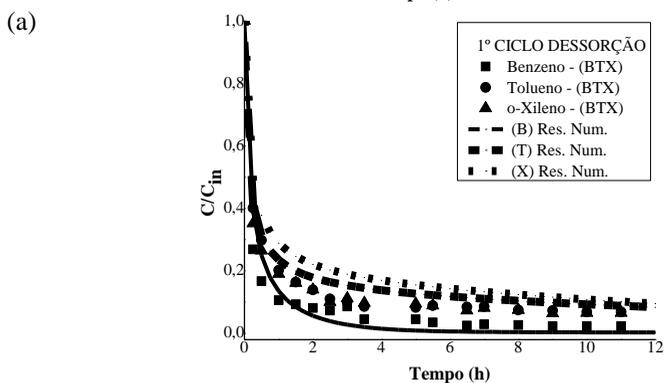
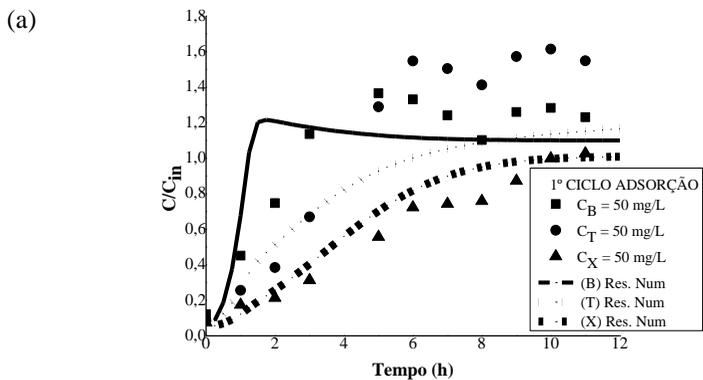
As Figuras 5.31 (a) – (c) apresentam os resultados experimentais e simulados obtidos de três ciclos sucessivos de adsorção e dessorção dos compostos BTX utilizando uma concentração, $C_{in} = 50$ mg/L de cada contaminante na mistura tricomponente para adsorção, q_{sat} de cada contaminante para dessorção, vazão volumétrica, $Q = 40$ mL/min e altura de leito $L = 7,0$ cm. Foi utilizada como solvente a água destilada

na temperatura $T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$ a fim de testar a eficiência do adsorvente em vários ciclos de adsorção/dessorção.

A Figura 5.31 (a) representa o primeiro ciclo do processo de adsorção/dessorção dos compostos BTX utilizando-se a água destilada como solvente. Pode-se verificar que o processo de adsorção para o primeiro ciclo apresentou o mesmo comportamento anterior analisado no qual o o-xileno é o contaminante mais adsorvido na superfície do adsorvente. Após 11 h de adsorção, a coluna se encontra saturada com o-xileno, sendo que para o benzeno, a coluna satura em 2,5 h, e para o tolueno, em 4 h. Já para o primeiro ciclo de dessorção verifica-se um decaimento rápido da concentração durante a primeira hora de dessorção sendo que em um tempo de 11 h de experimento ainda restou uma concentração remanescente na fase fluida de 1,15 mg/L de benzeno, 3,48 mg/L de tolueno e 1,82 mg/L de o-xileno.

Para o 2º ciclo de adsorção/dessorção pode-se observar que, apesar da adsorção dos compostos BTX não iniciarem de zero, o adsorvente rapidamente é saturado em torno de 0,8 h para o benzeno, 1 h para o tolueno e 2,5 h para o o-xileno. A dessorção dos contaminantes no 2º ciclo apresenta resultado similar ao anterior, onde após 11 h de dessorção ainda restou uma concentração remanescente de 0,28 mg/L de benzeno, 2,13 mg/L de tolueno e 1,99 mg/L de o-xileno.

Para o 3º ciclo de adsorção/dessorção verifica-se que o adsorvente rapidamente é saturado em torno de 0,7 hora para o benzeno, 0,9 hora para o tolueno e 2,0 h para o o-xileno. A dessorção dos contaminantes no 3º ciclo apresenta resultado similar ao anterior, onde após 11 h de dessorção ainda restou uma concentração remanescente de 0,39 mg/L de benzeno, 2,20 mg/L de tolueno e 1,94 mg/L de o-xileno.



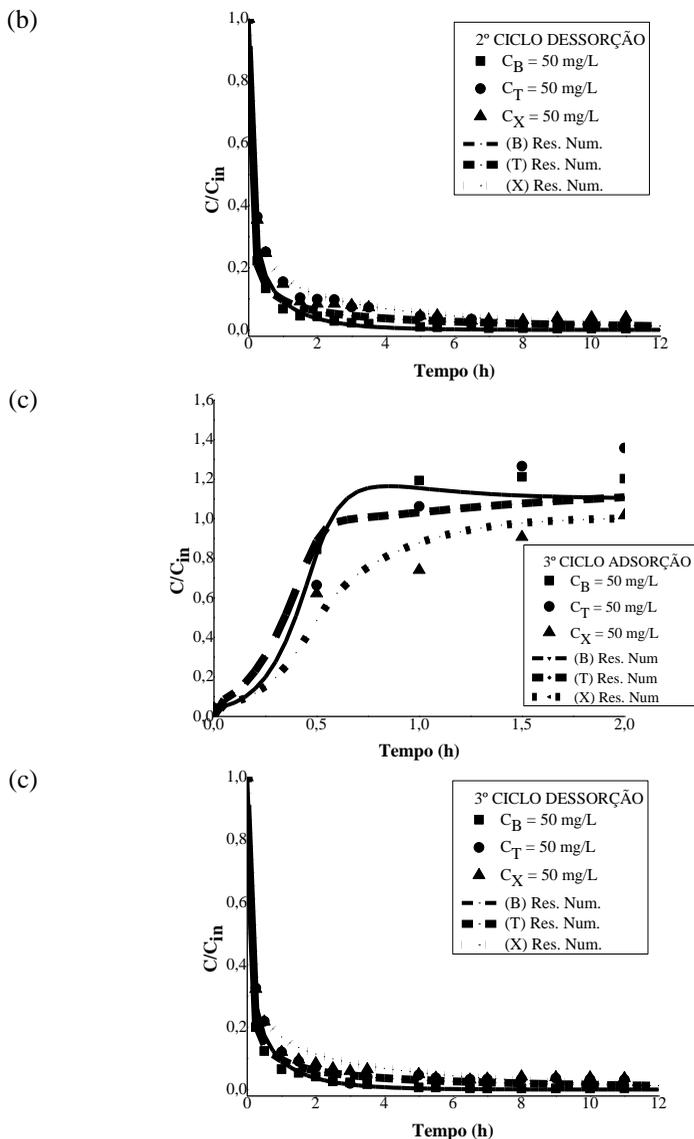


Figura 5.31 - Influência de vários ciclos de adsorção e dessorção da mistura tricomponente BTX, (a) 1º ciclo adsorção/dessorção (b) 2º ciclo adsorção/dessorção e (c) 3º ciclo adsorção/dessorção, sobre carvão ativado utilizando-se água destilada como solvente ($d_p = 0,85$ mm e $T = 23$ °C).

A fração da adsorção dos compostos BTX reversíveis da superfície do adsorvente foram encontrados da dessorção das curvas de ruptura. A fração de benzeno, tolueno e o-xileno reversível $f_{rev}(=q_{orev}/q_{sat})$ no modelo presumiu ser (70; 25; e 25)%, do primeiro para o segundo ciclo e (70; 25; e 15)% do segundo para o terceiro ciclo respectivamente para os compostos BTX. A fração da adsorção reversível do tolueno $f_{rev}=q_{orev}/q_{sat}$, em carvão ativado F-300 utilizando-se água como solvente dessorvente, já foi determinada anteriormente por Chatzopoulos *et al.* (1993) a uma temperatura $T = 25^{\circ}\text{C}$ e a uma vazão $Q = 330 \text{ mL/min}$ mostrando-se ser 95% reversível para 250 h de dessorção. Independente dos valores de q_0 , f_{rev} determinada desta maneira forneceu valores que variaram de 0,92 a 0,99 com um valor médio de cerca de 0,95 para os três ciclos estudados. Esta abordagem resultou num modelo com previsões de bom acordo com os dados experimentais que sugeriu que f_{rev} era realmente perto de 0,95.

Fica claro da Figura 5.31 no caso de dessorção, que a taxa global de dessorção é dominada pela resistência interna à transferência massa. Estes resultados foram similares aos obtidos por Chatzopoulos e Varma (1995), os quais estudaram a adsorção e a dessorção do tolueno em carvão ativado, utilizando uma coluna com 7 cm de altura do leito e 2,5 cm de diâmetro interno, utilizando como solvente a água destilada.

Considerando-se o tempo necessário para a saturação do leito, à mesma vazão [cerca de 11 h, Figura 5.28 (a)], os resultados na Figura 5.28 (b)-(c) sugerem que o volume de água exigido mesmo para 90-95% da regeneração do leito é mais de 4 vezes maior do que o volume de solução requerida para a saturação.

Segundo Grant e King (1990), a adsorção de compostos orgânicos apolares foi observada em estudos como sendo totalmente reversível. Para um adsorbato em particular, a irreversibilidade da adsorção podem variar muito de diferentes adsorventes (GOTO *et al.*, 1986). Ambos os grupos funcionais oxigenados e diferentes metais (por exemplo, Mn, Fe, Zn) na superfície do adsorvente foram mostrados ser responsáveis pela adsorção irreversível, promovendo reações químicas entre o adsorbato e a superfície (GRANT e KING, 1990). A presença de oxigênio molecular dissolvido na solução também tem sido demonstrada por influenciar a irreversibilidade da adsorção em carvão ativado através da participação em reações de oxidação catalisadas pela superfície (GRANT e KING, 1990).

Para este adsorvente em estudo, através da análise elementar foram encontradas pequenas quantidades de Magnésio, Alumínio, Silício, Potássio e Ferro. Estas pequenas quantidades encontradas

podem estar promovendo essas reações químicas na superfície fazendo com que parte do contaminante seja retido na superfície do adsorvente (adsorção irreversível), prejudicando a dessorção completa destes contaminantes.

Para todos os casos estudados neste trabalho, houve boa concordância dos resultados numéricos com os resultados experimentais.

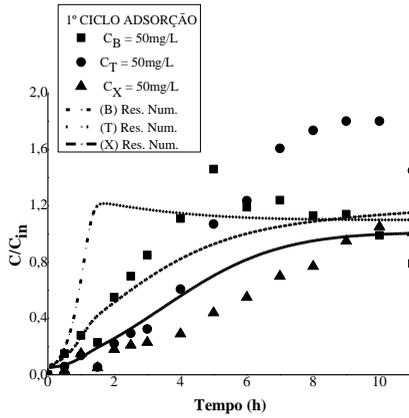
5.5.2 Regeneração com etanol

As Figuras 5.32 (a) – (c) apresentam os resultados experimentais e simulados obtidos de três ciclos sucessivos de adsorção e os resultados experimentais de três ciclos sucessivos de dessorção com etanol dos compostos BTX utilizando uma concentração, $C_{in} = 50$ mg/L de cada contaminante na mistura tricomponente, vazão volumétrica, $Q = 40$ mL/min e altura de leito $L = 7,0$ cm.

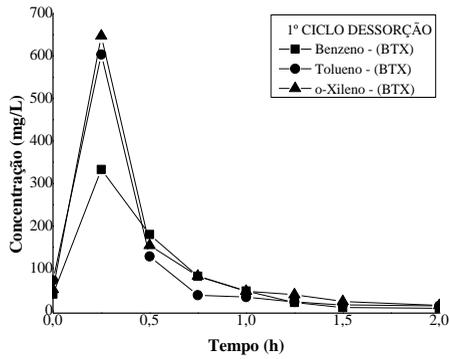
A Figura 5.32 (a) representa o primeiro ciclo do processo de adsorção/dessorção dos compostos BTX utilizando-se etanol como solvente. Pode-se verificar que o processo de adsorção para o primeiro ciclo apresentou o mesmo comportamento anterior analisado no qual o o-xileno é o contaminante mais adsorvido na superfície do adsorvente. Após 11 h de adsorção, a coluna se encontra saturada com o-xileno, sendo que para o benzeno, a coluna satura em 2,5 h, e para o tolueno, em 4 h. Já para o primeiro ciclo de dessorção, após 15 min de experimento verifica-se uma elevada concentração na fase fluida dos compostos BTX ($C_B = 332,98$ mg/L; $C_T = 603,35$ mg/L; $C_X = 647,29$ mg/L) devido a alta eficiência do etanol como dessorvente, sendo que a concentração vai diminuindo gradativamente até 2 h de experimento. A concentração remanescente na solução após as duas h de dessorção foi de ($C_B = 6,39$ mg/L; $C_T = 12,00$ mg/L; e $C_X = 13,01$ mg/L).

Para o 2º e 3º ciclo de adsorção os resultados foram similares e podem ser vistos na Figura 5.32 (b) e (c). Para o 2º ciclo de dessorção, a concentração na fase fluida dos compostos BTX foi de ($C_B = 372,78$ mg/L; $C_T = 572,83$ mg/L; $C_X = 428,01$ mg/L) e a concentração remanescente foi de ($C_B = 5,07$ mg/L; $C_T = 13,00$ mg/L; e $C_X = 6,01$ mg/L) e para o 3º ciclo de dessorção a concentração na fase fluida dos compostos BTX foi ($C_B = 350,00$ mg/L; $C_T = 539,82$ mg/L; $C_X = 416,00$ mg/L) e a concentração remanescente foi de ($C_B = 4,00$ mg/L; $C_T = 4,13$ mg/L; e $C_X = 13,5$ mg/L).

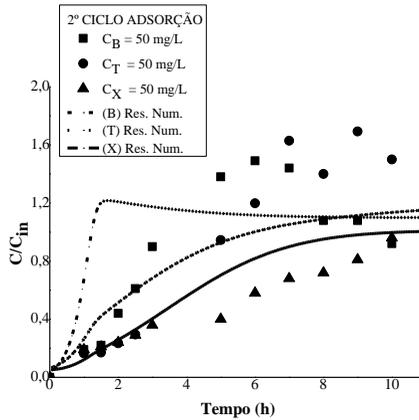
(a)



(a)



(b)



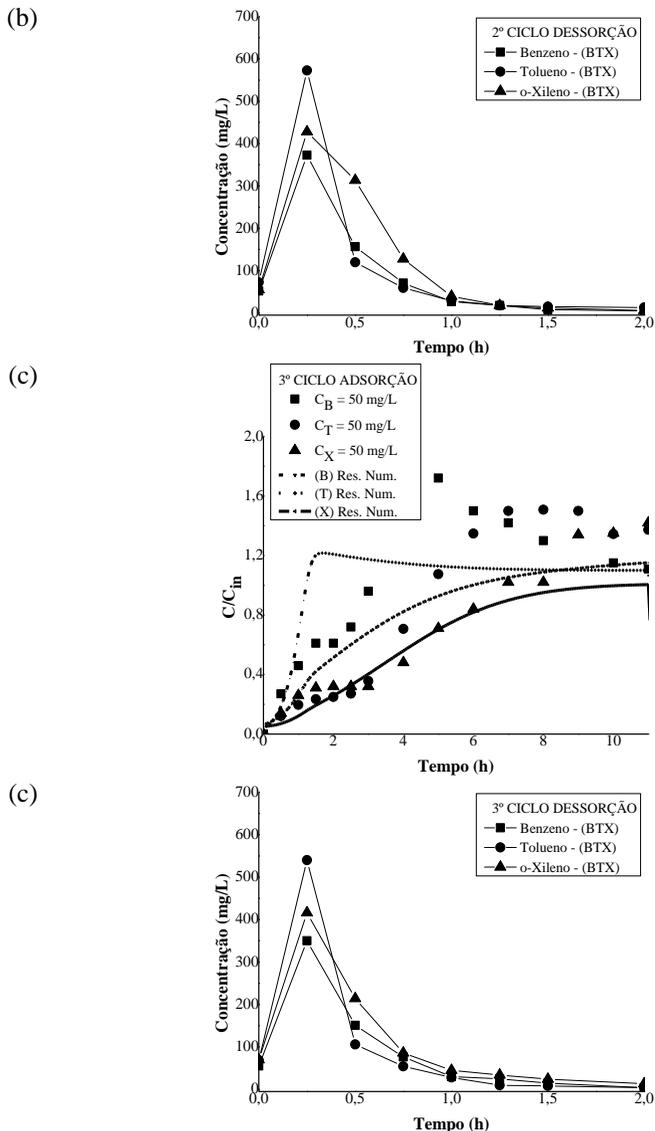


Figura 5.32 - Influência de vários ciclos de adsorção e dessorção da mistura tricomponente BTX, (a) 1º ciclo adsorção/dessorção (b) (a) 2º ciclo adsorção/dessorção e (c) 3º ciclo adsorção/dessorção, sobre carvão ativado utilizando-se etanol como solvente ($d_p = 0,85$ mm e $T = 23$ °C).

O resultado das simulações para cada ciclo de adsorção foi o mesmo resultado utilizado para o primeiro ciclo de adsorção representando também os diversos ciclos de adsorção quando a coluna foi regenerada com etanol. O desvio encontrado após a saturação da coluna entre o resultado experimental e o obtido pelo modelo para adsorção, foi alto, principalmente para os compostos que adsorvem fracamente. Este desvio pode ter ocorrido devido o leito ser curto e a vazão empregada ser alta. Isso pode fazer com que uma maior quantidade dos compostos que se encontram mais fracamente adsorvidos desorvam com maior facilidade devido o efeito da vazão, aumentando ainda mais a concentração na fase fluida na saída da coluna. Este efeito também foi observado levemente nas curvas de rupturas monocomponentes com o efeito de elevadas vazões de alimentação e alturas de leito. A difusividade efetiva permaneceu em $9,30 \times 10^{-11}$, $9,70 \times 10^{-9}$, $9,50 \times 10^{-7}$ para o benzeno, tolueno e o-xileno respectivamente.

O volume de etanol gasto para regeneração da coluna em duas h de regeneração foi de 4,8 L, obtendo-se uma ótima média percentual (90 % benzeno; 82 % tolueno e 78 % o-xileno) dos ciclos de regeneração, menos de cinco vezes o volume gasto com solvente água, sendo que ainda, a regeneração com água não foi eficiente, podendo ser visto na Figura 5.31, no segundo e terceiro ciclo de regeneração com água. Fazendo-se a regeneração do leito com etanol, fica fácil de recuperar os compostos BTX do etanol com uma ou algumas operações unitárias. Segundo Wibowo *et al.* (2007), esses compostos aromáticos são importantes materiais utilizados nas indústrias de processos químicos, caros e geralmente são utilizados como matérias primas e muitas vezes também como solvente em uma ampla variedade de processos de fabricação.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste trabalho foi realizado o estudo do processo de adsorção e dessorção dos compostos BTX em solução aquosa utilizando como adsorvente o carvão de casca de coco ativado termicamente.

Para as cinéticas de adsorção em reator batelada foi encontrado que o tempo de equilíbrio é de 13 h para a maior concentração estudada dos compostos BTX (150 mg/L). No sistema mono e multicomponente, o modelo utilizado para descrever o equilíbrio foi o modelo de Langmuir. Para os modelos de isoterma utilizados na adsorção multicomponente; não se obteve bons ajustes com os dados experimentais, principalmente para concentrações elevadas.

Quanto à competitividade por sítio ativo de adsorção, o mais competitivo dos contaminantes BTX em todas as misturas foi o *o*-xileno, devido à sua elevada massa molar, e sua menor solubilidade em água quando comparada à solubilidade dos outros compostos. Outra explicação possível é com relação à polaridade, pois o carvão é apolar e o *o*-xileno é o composto mais apolar, seguido do tolueno e do benzeno. Para o caso dos sistemas multicomponentes, observou-se que no estágio inicial, havia uma grande quantidade de sítios ativos no carvão ativado, e os componentes que eram fracamente e fortemente adsorvidos, ocupavam os sítios ativos livremente. Com o avanço do tempo os componentes que adsorviam com menor afinidade não adsorviam com facilidade, e avançavam com o fluido ocupando os sítios ativos antes na parte frontal do leito fixo. Assim os compostos fortemente adsorvidos tendiam a adsorver no sítio ativo ao invés do composto fracamente adsorvido, e eles desalojaram os sítios que foram ocupados pelos compostos fracamente adsorvidos. O resultado é que a concentração local do componente fracamente adsorvido dentro do leito fixo de adsorvente (fase fluida) foi mais elevada.

Os resultados obtidos através da metodologia matemática e do procedimento numérico utilizando o Método de Volumes Finitos 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, corroborando a modelagem proposta.

Quanto a regeneração dos compostos BTX da superfície do adsorvente utilizando-se diferentes pHs, verificou-se que para a ampla faixa de pH estudado, não houve influência sobre a dessorção dos compostos BTX da superfície do adsorvente, permanecendo uma alta concentração na superfície após o processo de dessorção. Isso ocorreu devido a maioria dos contaminantes aromáticos serem encontrados em solução no estado molecular para uma ampla faixa de pH. Neste caso, as interações dispersivas são predominantes, principalmente por causa da atração entre os orbitais π do carbono basal e a densidade eletrônica do anel aromático do adsorbato (interações π - π).

Para a influência de diferentes proporções de água/etanol e água/metanol na dessorção dos compostos BTX verificou-se que a taxa de dessorção aumenta conforme se aumenta a concentração de álcool (etanol e metanol), sendo que a melhor taxa de dessorção aconteceu para 100 % etanol. Na presença de etanol, há uma diminuição na polaridade da água. Compostos hidrofóbicos, tal como benzeno e tolueno e xilenos, são altamente não polares, de modo que uma diminuição na polaridade da água pode alterar radicalmente a estabilidade das moléculas na solução.

Como o método mais eficiente de dessorção, foi aquele utilizando etanol como solvente, foram realizados três ciclos de adsorção/dessorção em coluna de leito fixo utilizando-se água como solvente e posteriormente etanol para fins de comparação. Quanto à dessorção dos compostos BTX com o solvente água, pode-se concluir que este solvente não apresentou boa eficiência para a remoção destes contaminantes, sugerindo um grande volume de água (mesmo para 90-95% da regeneração do leito) equivalente a mais de 4 vezes o volume de solução requerido para a saturação.

Já a adsorção dos compostos BTX e a dessorção utilizando-se etanol como solvente apresentaram bons resultados, mostrando ser um processo viável para uso na indústria. O desvio encontrado após a saturação da coluna entre o resultado experimental e o obtido pelo modelo para adsorção foi alto, principalmente para os compostos que adsorvem fracamente. Este desvio pode ter ocorrido também devido à alta vazão e à baixa altura do leito. Isso pode fazer com que uma maior quantidade dos compostos que se encontram mais fracamente adsorvidos dessorvam com maior facilidade devido o efeito da vazão, aumentando ainda mais a concentração na fase fluida na saída da coluna. O volume de etanol gasto para regeneração da coluna em duas h foi de

4,8 L, obtendo-se uma ótima média percentual dos ciclos de regeneração (90 % benzeno; 82 % tolueno e 78 % o-xileno), menos de cinco vezes o volume gasto com solvente água.

Portanto, o adsorvente utilizado neste trabalho mostrou-se eficiente na adsorção dos compostos BTX, podendo ser utilizados por diversos ciclos. Fazendo-se a regeneração do leito com etanol, ainda é possível recuperar esses contaminantes utilizando-se de uma ou algumas operações unitárias, além do que, esses compostos aromáticos são importantes materiais utilizados nas indústrias de processos químicos, como matérias primas e muitas vezes também como solvente em uma ampla variedade de processos de fabricação. Assim, verifica-se a viabilidade da instalação de colunas de adsorção utilizando como adsorvente carvão de casca de coco, ativado termicamente, no final do processo de tratamento de efluentes que contenham BTX, para que o efluente seja descartado dentro das normas ambientais.

Considerando-se os resultados obtidos neste trabalho, visando complementar e continuar esta pesquisa, são apresentadas as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- Desenvolver modelos matemáticos mais robustos para partícula, que incluam o modelo de difusão no filme e nos poros do adsorvente, em vez do modelo de difusão homogênea na superfície, pois geralmente o modelo de difusão no filme e nos poros controla o processo de adsorção;
- Desenvolver uma metodologia para ajuste das isotermas multicomponentes;
- Utilizar uma coluna com comprimento e diâmetro maior, menor vazão volumétrica, a fim de levar em consideração o termo de dispersão axial no modelo da fase fluida e sua influencia na adsorção competitiva; e
- Avaliar a taxa de dessorção dos contaminantes BTX utilizando-se etanol de diferentes purezas (tais como: etanol de limpeza, combustível, etc.) a fim de apresentar menores custos;

REFERÊNCIAS

- ADAMSON, A. W. and GAST, A. P. *Physical Chemistry of Surface*, John Wiley & Sons, New York, 1997.
- 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*, Vol. 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, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, Vol. 55, p. 245-250, 1992.
- ALEXANDER, P. M., ZAYAS, I. Particle Size and Shape Effects on Adsorption Rate Parameters. *Environmental Engineering*, Vol.115, p. 41-55, 1989.
- BABU, B. V.; GUPTA, S. Modeling and Simulation for Dynamics of Packed Bed Adsorption. Chemistry Conference, Mumbai, India, 2004.
- BOEHM, H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon*, Vol. 40, p. 145-149, 2002.
- BONJOUR, J., CLAUSSE, M., MEUNIER, F. A TSA process with indirect heating and cooling: parametric analysis and scaling-up to practical sizes. *Chemical Engineering and Processing*, Vol. 44, p. 969-977, 2005.
- 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*, Vol.30, p.184-191, 2006.
- BREITBACH, M., BATHEN, D., SCHMIDT-TRAUB, H. Effect of ultrasound on adsorption and desorption processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 42, p. 5635-5646, 2003.

CARRATALÁ-ABRIL J., LILLO-RODENAS, M.A., LINARES-SOLANO, A., CAZORLA-AMORÓS, D. Regeneration of activated carbons saturated with benzene or toluene using an oxygen-containing atmosphere. *Chemical Engineering Science*, Vol. 65, p. 2190–2198, 2010.

CARRATALÁ-ABRIL, J.L, LILLO-RODENAS, M.A., LINARES-SOLANO, A. Activated carbons for the removal of low-concentration gaseous toluene at the semipilot. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 48, p. 2066-2075, 2009.

CASTILLA, M. C. “*Eliminación de Contaminantes Orgánicos de las aguas mediante adsorción en materiales de carbón*”, Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidade de Granada, España, 2004.

CHATZOPOULOS, D., VARMA, A. Aqueous-Phase Adsorption and Desorption of Toluene in Activated Carbon Fixed Beds: Experiments and Model. *Chemical Engineering Science*, Vol. 50, p.127-141, 1995.

CHATZOPOULOS, D., VARMA, A., IRVINE, R. L. Activated Carbon Adsorption and Desorption of Toluene in the Aqueous Phase. *AIChE Journal*, Vol. 39, p. 2027-2041, 1993.

CHEN, C. Y., WU, S. C. The Effects of Pretreatment on the Surface Properties of Soils. *Chemosphere*, Vol. 32, p. 1083-1090, 1996.

CHU, K. H. Improved Fixed Bed Models for Metal Biosorption. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 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.

COONEY, D.O. “*Adsorption Design for Wastewater Treatment*”, Lewis Publishers, USA, 1999.

COONEY, D.O., NAGERI, A, INES, A.L. Solvent Regeneration of Activated Carbon. *Water Research*, Vol. 17, p.403, 1993.

- CORNÉLIO, A. R., FERRUA, F.Q., GUERREIRO, M.C. Influência de Solventes Orgânicos na Adsorção de Linalol a Decanal em Sílica Gel. *Ciência e Agrotecnologia*, Vol. 28, p. 863-870, 2004.
- CREMASCO, M.A. "Fundamentos de Transferência de Massa", Editora Unicamp, 2002.
- DAIFULLAH, A. A. M., GIRGIS, B. S. Impact of Surface Characteristics of Activated Carbon on Adsorption of BTEX. *Colloids and Surfaces*, Vol. 214, p. 181-193, 2003.
- DEAN, B.J. Recent findings on the genetic toxicology of benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes and phenols. *Mutation Research*, Vol. 145, p. 153-181, 1985.
- DIGIANO, F. A. A Simplified Competitive Equilibrium Adsorption Model. *Chemical Engineering Science*, Vol. 33, p. 1667-1673, 1978.
- 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*, Vol. 158, p. 264-272, 2008.
- DUSENBURY, J.S., CANNON, F.S. Advanced oxidant reactivity pertaining to granular activated carbon beds for air pollution control. *Carbon*, Vol. 34, 1577-1589, 1996.
- 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*, Vol. 36, p. 721-730, 1981.
- GARCIA-OTÓN, M., MONTILHA, F., LILLO-RÓDENAS, M.A., MORALLÓN, E., VÁZQUEZ, J.L. Electrochemical regeneration of activated carbon saturated with toluene. *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 35, p. 319-325, 2005.
- GAROMA, T., SKIDMORE, L. Modeling the influence of ethanol on the adsorption and desorption of selected BTEX compounds on bentonite and kaolin. *Journal of Environmental Sciences*. Vol. 23, p. 1865-1872, 2011.

GOTO, M. HAYASASHI, N. GOTO, S. Adsorption and Desorption of Phenol on Anion-Exchange Resin and Activated Carbon. *Environmental Science & Technology*, Vol. 20, p.463, 1986.

GRANT, T.M., KING, C.J. Mechanism of Irreversible Adsorption of Phenolic Compounds by Activated Carbons. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 29, p.264, 1990.

GU, J., BAT, H-J. Heat and mass transfer in steam desorption of an activated carbon adsorber. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, Vol. 32, p. 296–304, 2005.

GUELLI U. DE SOUZA, S.M.A., BRANDÃO, H.L., ULSON DE SOUZA A.A., Modeling of liquid pollutant biodegradation process in a fluidized bed reactor with biofilm. *Separation and Purification Technology*, Vol.60, p.162-173, 2008.

GUELLI U. DE SOUZA, S. M. A. ; LUZ, A. D. da ; MELLO, J. M. M ; SOUZA, A. A. U. Removal of Toxic Contaminants from Petrochemical Effluents using Adsorption and Biodegradation Processes. In: University of Kassel. (Org.). Chapter 26 - Sustainable water management in the tropics and subtropics and Case Studies in Brazil. 1 ed. Kassel, 2011, Vol. 1, p. 1-20.

GUN'KO, V. M. Competitive Adsorption. *Theoretical and Experimental Chemistry*, Vol. 43, p. 133-169, 2007.

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*, Vol. 47, p. 1715-1725, 1991.

KARGE, H.G., WEITKAMP, J. Adsorption and Diffusion – Molecular Sieves. Science and Technology, Springer, Vol. 7, 2008.

- 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*, Vol. 194, p. 154–165, 1997.
- KHAN, A. R., RIAZI, M. R., AL-ROOMI, Y. A., A thermodynamic model for liquid adsorption isotherms. *Separation and Purification Technology*, Vol. 18, p. 237–250, 2000.
- KOUYOUMDJIEV, M. S. Kinetics of Adsorption from Liquid Phase on Activated Carbon, Thesis, University of Technology, 1992.
- KRISHNA, R., CALERO, S., SMIT, B., *Chemical Engineering Journal*, Vol. 88, p. 81, 2002.
- KRUPPA, N. E., CANNON, F. S. Pore Structure Versus Dye Adsorption. *Journal of the American Water Association*, Vol. 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*, Vol. 58, p. 239-244, 1995.
- LIN, H.S., HUANG, C.Y. Adsorption of BTEX from Aqueous Solutions by Macroreticular Resins. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 70, p. 21-37, 1999.
- LUZ, A. D. “Aplicação de processos adsorptivos na remoção de compostos BTX presentes em efluentes petroquímicos”. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.
- MALDONADO-HÓDAR, F.J., MORENO-CASTILLA, C., CARRASCO-MARIN, F. PÉREZ-CADENAS, A.F. Reversible toluene adsorption on monolithic carbon aerogels. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 148, 548-552, 2007.
- MALISKA, C.R. “Transferência de calor e mecânica dos fluidos computacional - fundamentos e coordenadas generalizadas”. Rio de Janeiro, Ed. LTC, 1995.

MANAHAN, S.E. Toxic organic compounds and hydrocarbons. In: Toxicological Chemistry (Manahan, S.E., Ed.), p. 309-327. Lewis Publishers Inc., Michigan, 1992.

MATTSON, J. S., MARK, H. B., MALBIN, M. D.; *Journal Colloid and Interface Science*, Vol. 31, p. 116, 1969.

MCCABE, W.L., SMITH, J.C., HARRIOTT, P. “*Unit Operations of Chemical Engineering*”, 5 Ed., McGraw-Hill, 1993.

McKAY, G., BLAIR, H. S., GARDNER, J. R. Adsorption of dyes on chitin. I. Equilibrium studies. *Journal of applied Polymer Science*, Vol. 27, p. 3043-3057, 1982.

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.

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*, Vol. 36, p. 743-757, 1981.

MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2000. *Portaria No. 1469, de 29 de dezembro de 2000.*

MOHAN, D., PITTMAN JR, C.U, STEELE, P.H. Single, Binary, and Multi-component adsorption of Copper and Cadmium from aqueous solutions on Kraft lignin – a biosorbent. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 297, p. 489-504, 2006.

MORENO-CASTILLA, C., RIVERA-UTRILLA, J., JOLY, J.P., LÓPEZ-RAMON, M.V., FERRO-GARCÍA, M.A., CARRASCO-MARÍN, F. Thermal regeneration of an activated carbon exhausted with different substituted phenols. *Carbon*, Vol. 33, 1417-1423, 1995.

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*, Vol. 103, p. 484-491, 1985.

- MURATA, M., TSUJIKAWA, M., KAWANISHI, S. Oxidative DNA damage by minor metabolites of toluene may lead to carcinogenesis and reproductive dysfunction, *Biochemical and Biophysical Research Communications*, Vol. 261, p. 478–483, 1999.
- NOLL, K. E., GOUNARIS, V., and HOU, W. Adsorption technology for air and water pollution control, Lewis Publishers, Chelsea, MI, (1992).
- Nyer, e. K., Principal techniques for ground water and soil, remediation, Lewis Publishers, Inc. 1993.
- PARK, I., KNAEBEL, K. S., Adsorption Breakthrough Behavior: Unusual Effects and Possible Causes. *AIChE Journal*, Vol. 38, p. 660, 1992.
- PELECH, R., MILCHERT, E., WROBLEWSKA, A. Desorption of chloroorganic compounds from a bed an activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 285, p. 518-524, 2005.
- ROBERTS, P. V., CORNAL, P., SUMMERS, R. S. External Mass-Transfer Rate in Fixed-Bed Adsorption. *Journal of the Environmental Engineering Division*, Vol. 111, n. 6, p. 891–905, 1985.
- 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.
- RUTHVEN, D. M. “*Principles of Adsorption and Adsorption Process*”, John Wiley & Sons, New York, 432 p., 1984.
- SABIO, E., GONZÁLEZ, E., GONZÁLEZ, J. F, GONZÁLEZ-GARCÍA, C. M., RAMIRO, A., GANAN, J. Thermal regeneration of activated carbon saturated with p-nitrophenol. *Carbon*, Vol. 42, p. 2285–2293, 2004.
- SHAHALAM, A. B., BIOUSS, A., AYOUB, G. M., and ACRA, A. Competitive Adsorption Phenomena of Petrochemicals – Benzene, Toluene, and Xylene in Hexane in Fixed-Beds of Sands. *Water, Air, & Soil Pollution*, Vol. 95, p. 221-235, 1997.

SHENDE, R.V., MAHAJANI, V.V. Wet oxidative regeneration of activated carbon loaded with reactive dye. *Waste Management*, Vol. 22, p. 73-83, 2002.

SMITH, E. H. Evaluation of Multicomponent Adsorption Equilibria for Organic Mixtures onto Activated Carbon. *Water Research*, Vol. 25, p. 125-134, 1990.

SRINIVASAN, M.P. SMITH, J. M. McCOY, B.J. Supercritical Fluid Dessorption from Activated Carbon. *Chemical Engineering Science*, Vol. 45, p.1985, 1990.

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*, Vol. 44, p. 1942-1949, 2005.

SU, F., LU, C., HU, S. Adsorption of benzene, toluene, ethylbenzene and p-xylene by NaOCl-oxidized carbon nanotubes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 353, p. 83–91, 2010.

SULAYMON, A. H., and AHMED, K. W. Competitive Adsorption of Fulful and Phenolic Compounds onto Activated Carbon in Fixed Bed Column. *Environmental Science & Technology*, Vol. 42, p. 392-397, 2008.

SUN, G., XIANGJING, X. U. Sunflower Stalks as Adsorbents for Color Removal from Textile Wastewater. *Industrial & Engineering Chemical Research*, Vol. 36, p. 808-812, 1997.

SUZUKI, M. “*Adsorption Engineering*”, Kodansha, Tokyo, 1990.

TIEN, C., Adsorption Calculations and Modeling, Butterworths, Boston, 1994.

VASQUES, A. R.; VALLE, J. A. B.; ULSON DE SOUZA, A. A.; GUELLI U. DE SOUZA, S. M. A. Application of ecological adsorbent in the removal of reactive dyes from textile effluents. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, Vol. 84, p. 1146-1155, 2009.

- VILLACAÑAS, F., PEREIRA, M. F. R., ÓRFÃO, J. J. M., FIGUEIREDO, J. L. Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 293, p. 128–136, 2006.
- WANG, K., KING, B., DO, D. D., Rate and equilibrium studies of benzene and toluene removal by activated carbon. *Separation and Purification Technology*, Vol. 17, p. 53-63, 1999.
- WEBER, W. J., and LIU, K. Determination of mass transport parameters for fixed-bed adsorbers. *Chemical Engineering Communications*, Vol. 6, p. 49-60, 1980.
- WIBOWO, N., SETYADHI, L., WIBOWO, D., SETIAWAN, J., ISMADJI, S. Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, Article in Press (2007).
- WILSON, E.J., GEANKOPLIS C. J. Liquid mass transfer at very low Reynolds numbers in packed beds. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 5, p. 9-14, 1966.
- WORLD BANK GROUP. “*Pollution Prevention and Abatement Handbook - Petroleum Refining*”, 1998. Disponível em: <www.miga.org/miga_documents/PetroleumRefining.pdf>. Acesso em: 25 nov. 2007.
- YANXU, L., JIANGYAO, YINGHUANG, C., S., Adsorption of multicomponent volatile organic compounds on semi-coke. *Carbon*, Vol. 46, p. 858-863, 2008.
- YU, F., MA, J., WU, Y. Adsorption of toluene, ethylbenzene and m-xylene on multi-walled carbon nanotubes with different oxygen contents from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 192, p. 1370– 1379, 2011.
- YUN, J-H, and CHOI, D-K, Equilibria and dynamics for mixed vapors of BTX in an activated carbon bed. *AIChE Journal*, Vol. 45, p. 751-760, 1999.

YUN, J-H., CHOI, D-K., MOON, H., Benzene adsorption and hot purge regeneration in activated carbon beds. *Chemical Engineering Science*, Vol. 55, p. 5857-5872, 2000.

ZENG, Y., JU, S., XING, W., CHEN, C. Granular-activated carbon adsorption followed by annular-type photocatalytic system for control of indoor aromatic compounds. *Separation and Purification Technology*, Vol. 55, p. 82-90, 2007.

APÊNDICE A

CURVAS DE CALIBRAÇÃO DOS COMPOSTOS BTX

Neste Apêndice são apresentados os valores utilizados para a construção das curvas de calibração para os compostos BTX.

Tabela A.1 – Dados de concentração *versus* área para a construção da curva de calibração dos compostos BTX.

Ponto	Concen- tração (mg/L)	Área (v/s)	Concen- tração (mg/L)	Área (Mv/s)	Concen- tração (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 A.1 representa a curva de calibração obtida para o benzeno, para leitura dos valores de concentração obtidos experimentalmente.

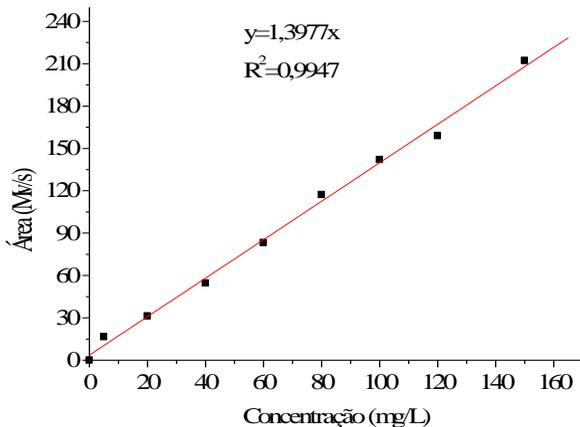


Figura A.1 - Curva de calibração do benzeno.

Através da equação ajustada dos pontos experimentais e, conhecendo-se a área, facilmente se encontra o valor da concentração. A Figura A.2 representa a curva de calibração para o tolueno.

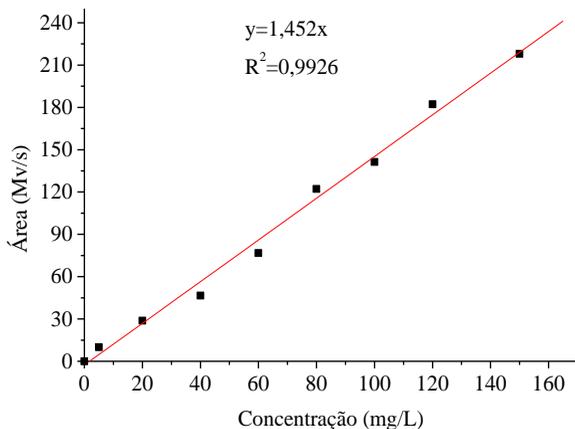


Figura A.2 - Curva de calibração do tolueno.

Na Figura A.3 é apresentada a curva de calibração para o o-xileno.

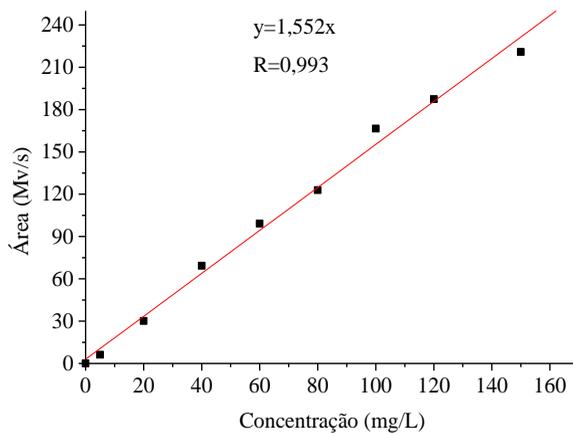


Figura A.3 - Curva de calibração do o-xileno.

APÊNDICE B

CROMATOGRAMA DOS COMPOSTOS BTX

A Figura B.1 representa um cromatograma dos compostos BTX obtido no cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC).

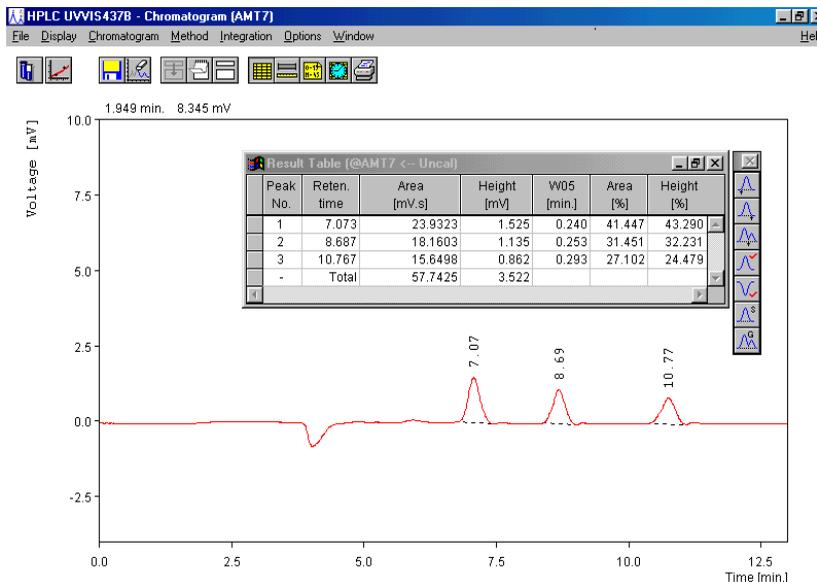


Figura B.1 - Cromatograma dos compostos BTX, concentração inicial de 150 mg/L de cada composto, durante 24 h, 120 rpm e 0,5 g de carvão ativado.

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.