

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**APRESENTADA AO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE  
MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**RODRIGO ROCHA DAVESAC**

**DESENVOLVIMENTO DE UM PACOTE COMPUTACIONAL  
PARA A SIMULAÇÃO DOS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO  
POR BOMBEAMENTO PARAMÉTRICO TÉRMICO**

**ORIENTADOR: PROF. DR. LEONEL TEIXEIRA PINTO**

**CO-ORIENTADOR: PROF. DR. ALÍRIO RODRIGUES**

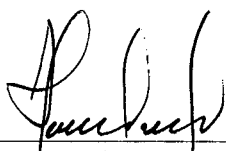
**1997**

**DESENVOLVIMENTO DE UM PACOTE COMPUTACIONAL PARA A  
SIMULAÇÃO DOS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR BOMBEAMENTO  
PARAMÉTRICO TÉRMICO**

por

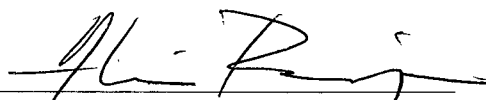
**Rodrigo Rocha Davesac**

Esta Dissertação foi julgada para a obtenção do Título de  
**Mestre em Engenharia**  
especialidade **Engenharia Química**  
Área de Concentração **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos**  
e aprovada em sua forma final pelo curso de Pós-Graduação em Engenharia Química



---

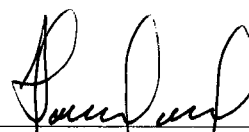
Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto  
Orientador



---

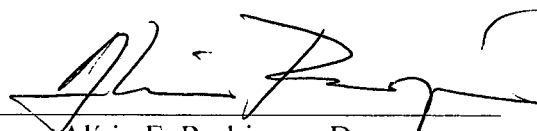
Prof. Dr. Alírio E. Rodrigues  
Co-Orientador

**Banca Examinadora:**



---

Leonel Teixeira Pinto, D. Sc. (Presidente)



---

Alírio E. Rodrigues, Dc.



---

Célio L. Cavalcante Jr., Ph. D.

---

Marinho B. Quadri, D. Sc.

Florianópolis, SC, agosto de 1997.

## AGRADECIMENTOS

Quero iniciar expressando os meus agradecimentos ao Prof. Leonel Teixeira Pinto pela orientação deste trabalho.

Da mesma forma, quero agradecer sinceramente ao Prof. Alírio Rodrigues pela sua co-orientação neste trabalho, e por sua incansável disposição neste tempo em que desenvolvemos este.

Aos professores do Departamento de Engenharia Química da UFSC o meu agradecimento pela disponibilidade que demonstraram em ensinar, compreender e se fazerem amigos.

Aos colegas do Departamento de Engenharia Química da UFSC a minha gratidão pelo tempo em que estivemos juntos durante a elaboração deste trabalho, onde podemos desenvolver a amizade e ter momentos de agradáveis discussões.

Aos funcionários do Departamento de Engenharia Química da UFSC agradeço pelos serviços prestados, especialmente ao Edevilson Silva.

Aos pessoal do Laboratório de Simulação de Processos, Simpro, agradeço pela sua amizade e pela ajuda oferecida.

Aos pessoal do Laboratório de Processos de Separação e Reação, LSRE, da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, em especial ao Eng.º Francisco Avelino da Silva, pela sua amizade, disponibilidade e pelas valiosas discussões proporcionadas.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento de Pesquisa Científica - CNPq agradeço o suporte financeiro concedido.

Desejo expressar a minha imensa gratidão a Luciane por sua intensa dedicação e disposição, sendo incentivadora em todo o tempo, apesar de todo o tempo em que estive ausente por causa deste trabalho.

Ao meu filho Mateus, a minha gratidão por suportar a minha ausência neste período de crescimento, quando necessita tanto da minha companhia.

Também à minha família, desejo expressar a minha gratidão e o reconhecimento do grande esforço despendido em todo o tempo.

Finalmente, gostaria de expressar a minha imensa gratidão àquele que em todo o tempo soube me guiar e sem a sua presença teria sido impossível a realização deste: Jesus Cristo, meu Senhor e Salvador.

## SUMÁRIO

	Página
<b><u>RESUMO</u></b>	iv
<b><u>ABSTRACT</u></b>	vi
<b><u>NOMENCLATURA</u></b>	vii
<b><u>I - INTRODUÇÃO</u></b>	1
I.1 - BOMBEAMENTO PARAMÉTRICO	2
I.2 - OBJETIVOS	2
I.3 - DESCRIÇÃO DO PROCESSO	3
<b><u>II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</u></b>	6
II.1 - BOMBEAMENTO PARAMÉTRICO	6
II.1.1 - Modos de Operação	8
II.1.1.1 - Modo Direto	8
II.1.1.2 - Modo Recuperativo	10
II.1.2 - Regime de Alimentação	11
II.1.3 - Objetivo do Processo	12
II.1.4 - Tipos de Leitos Utilizados por Alguns Autores	13
II.1.5 - Modelos Propostos para Simular Bombeamento Paramétrico Térmico	14
II.2 - OUTROS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO	19
II.2.1 - Aminoácidos	19
II.2.2 - Fenóis	19
II.3 - CONCLUSÃO	20
<b><u>III - MODELO DE EQUILÍBRIO COM DISPERSÃO AXIAL</u></b>	21
III.1 - DESENVOLVIMENTO DAS EQUAÇÕES DO MODELO	22
III.2 - ADIMENSIONALIZAÇÕES	26
III.2.1 - Balanço de Massa	26
III.2.2 - Balanço Energético na Coluna	27
III.2.3 - Isoterma de Equilíbrio de Adsorção	28
III.2.4 - Balanços nos Reservatórios	29

III.2.5 - Condições de Contorno	30
III.2.6 - Condições Iniciais	30
III.3 - RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES	33
III.4 - EFEITO DO NÚMERO DE PECKET	43
<b>IV - <u>MODELO DA FORÇA IMPULSORA LINEAR COM DISPERSÃO AXIAL</u></b>	<b>44</b>
IV.1 - DESENVOLVIMENTO DAS EQUAÇÕES DO MODELO	44
IV.1.1 - Balanço de Massa na Coluna	44
IV.1.2 - Balanço Energético na Coluna	45
IV.1.3 - Isoterma de Equilíbrio de Adsorção	45
IV.1.4 - Balanço de Massa no Interior das Partículas	45
IV.1.5 - Balanços nos Reservatórios	48
IV.1.6 - Condições de Contorno	48
IV.1.7 - Condições Iniciais	48
IV.2 - RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES	51
IV.3 - ESTUDO DE SENSIBILIDADE DOS PARÂMETROS DO MODELO	58
IV.3.1 - Efeito do Tempo de Ciclo	58
IV.3.2 - Efeito do Número de Peclet	60
IV.3.3 - Efeito do Raio da Partícula Adsorvente	61
<b>V - <u>APRESENTAÇÃO DO PACOTE COMPUTACIONAL</u></b>	<b>63</b>
V.1 - SOLUÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO	63
V.2 - DESENVOLVIMENTO DO PACOTE COMPUTACIONAL	64
V.3 - UTILIZAÇÃO DO PACOTE COMPUTACIONAL	67
<b>VI - <u>VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL</u></b>	<b>77</b>
VI.1 - PLANTA PILOTO PARA BOMBEAMENTO PARAMÉTRICO TÉRMICO	77
VI.2 - MODO DE OPERAÇÃO DA INSTALAÇÃO	80
VI.3 - ARRANQUE DA INSTALAÇÃO	80
VI.4 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	82
VI.5 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS - APLICAÇÕES DOS MODELOS	83
VI.6 - CONCLUSÃO	88

<b><u>VII - SIMULAÇÕES DOS CICLOS DE TSA</u></b>	89
VII.1 - APRESENTAÇÃO DO CASO DE BASE	94
VII.2 - COMPARAÇÕES COM O CASO DE BASE	97
VII.2.1 - Influência da Concentração da Alimentação	103
VII.3 - LINHAS DE OPERAÇÃO	107
<b><u>VIII - CONCLUSÕES E SUGESTÕES</u></b>	121
<b><u>BIBLIOGRAFIA</u></b>	123
<b><u>APÊNDICE I - EQUAÇÕES DOS RESERVATÓRIOS</u></b>	128
<b><u>APÊNDICE II - DESCRIÇÃO DO PDECOL</u></b>	132

## RESUMO

Na engenharia química são utilizados muitos processos de separação. A separação de componentes de uma corrente de líquido por adsorção é uma prática industrial bem conhecida, mas espera-se que o processo de separação por bombeamento paramétrico seja bastante difundido nos próximos anos.

Bombeamento paramétrico é um processo de separação dinâmico baseado nas diferenças no equilíbrio de adsorção causada por mudança cíclica de uma variável termodinâmica (temperatura, pressão, pH). No bombeamento paramétrico térmico o adsorvente está em uma coluna de leito fixo. Quando a temperatura muda o fluxo é revertido, ou seja, a mistura fluida move-se para cima na temperatura quente, e a concentração da fase adsorvida aumenta quando a temperatura diminui.

Neste trabalho foram utilizados dois modelos para simular os processos de separação por bombeamento paramétrico térmico: O modelo de equilíbrio e o modelo da Força Impulsora Linear, ou LDF, de *Linear Driving Force*, ambos levando em consideração o termo de dispersão axial. Além disso, construiu-se um pacote computacional na linguagem Visual Basic 4.0, capaz de simular esse processo de separação. O pacote computacional possui uma interface amigável com o usuário, e que possibilita o estudo de diversos casos. O programa já apresenta, como exemplos, duas bases de dados, com as quais pode-se realizar simulações para o caso de purificação do produto do fundo ou concentração do produto do topo. O pacote computacional permite, ainda, a comparação das simulações com os dados experimentais de dois casos específicos ou dos dados fornecidos pelo usuário.

Para validar experimentalmente a modelagem matemática proposta, utilizou-se a instalação piloto de bombeamento paramétrico térmico localizada no Laboratório de Processos de Separação e Reação, LSRE, da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal. Os experimentos realizados dizem respeito a separação de fenilalanina da água. Além disso utilizou-se dados experimentais da literatura sobre purificação de águas

contaminadas por fenol realizados por Ferreira (1994). Observou-se uma boa previsão do comportamento geral com a utilização destes modelos.

Realizou-se ainda o estudo dos ciclos de TSA, do inglês *Temperature Swing Adsorption*, ou Adsorção pela Mudança na Temperatura, onde se fizeram diversas comparações com um caso de base escolhido, utilizando-se o mesmo equipamento do bombeamento paramétrico térmico, mas com a passagem do fluido em uma única direção. Para essas simulações foi desenvolvido um programa específico escrito em Fortran.



## ABSTRACT

Several separation processes are used in Chemical Engineering. The separation of components from a liquid stream by adsorption is a well known industrial practice, but one expects the Parametric Pumping separation process to become a widespread technique in the following years.

Parametric Pumping is a dynamic separation process based on adsorption equilibrium differences caused by cyclic changes of a thermodynamic variable (temperature, pressure, pH). In Thermal Parametric Pumping the adsorbent is located in a fixed bed column. The flow is reversed with temperature changes, which means, the fluid mixture moves upwards at a hot temperature, and the adsorbed phase concentration increases when the temperature decreases.

In the present work, two models for simulating the Thermal Parametric Pumping separation process were used: the Equilibrium and the Linear Driving Force Models, both including the axial dispersion term. Furthermore, a computing package able to simulate this separation process was developed in Visual Basic 4.0. The package has a friendly interface, and provides studies of several cases. It presents two databases, as examples, to simulate the cases of bottom product purification and top product concentration. The computing package also allows the comparison between simulation results and experimental data for two specific cases.

A Thermal Parametric Pumping pilot plant was used for validating the mathematical model experimentally. This pilot plant was located in the Laboratory of Separation and Reaction Engineering, in the School of Engineering, University of Porto, Portugal. The experiments executed were related to the separation of phenylalanine from water and the purification of phenol contaminated water. A good prediction of the general process behavior was observed with the using these models.

Temperature Swing Adsorption Cycles were studied and compared with a chosen reference case using the same Thermal Parametric Pumping equipment, but with the flow in a single direction. A specific FORTRAN program was developed for these simulations.

## NOMENCLATURA

$a_w$	área específica da parede da coluna ( $4/d$ ), $m^{-1}$
$A$	área transversal da coluna, $m^2$
$C$	concentração de soluto na fase fluida, Kg de soluto/ $m^3$ de solução
$C_E$	concentração de soluto na alimentação, Kg de soluto/ $m^3$ de solução
$\langle C_p \rangle$	concentração média de soluto nos poros, Kg de soluto/ $m^3$ de fluido nos poros
$C_p$	concentração de soluto nos poros, Kg de soluto/ $m^3$ de fluido nos poros
$C_{PS}$	concentração de soluto nos poros à superfície do sólido, Kg soluto/ $m^3$ fluido nos poros
$C_{pf}$	capacidade calorífica do fluido, KJ/(Kg.K)
$C_s$	capacidade calorífica do sólido, KJ/(Kg de resina seca.K)
$d$	diâmetro da coluna, m
$D_{ax}$	coeficiente de dispersão axial, $m^2/s$
$D_m$	coeficiente de difusão molecular, $m^2/s$
$D_{pe}$	difusividade efetiva nos poros, $m^2/s$
$d_p$	diâmetro da partícula, m
$f_H$	fator de umidade para o adsorvente, (Kg resina seca/Kg resina úmida)
$h_{we}$	coeficiente de transferência de calor da parede da coluna, KJ/( $m^2.s.K$ )
$\Delta H$	calor de adsorção, KJ/(Kgmol)
$K(T)$	inclinação da isoterma linear
$K_{ae}$	condutividade térmica axial, KJ/(m.s.K)
$K_L$	parâmetro da isoterma de Langmuir, $m^3$ solução/Kg soluto
$K_p$	constante da Força Impulsora Linear, $min^{-1}$
$k_0$	fator pré-exponencial da isoterma de Langmuir, $m^3$ solução/Kg soluto
$L$	comprimento do leito, m
$m(T)$	parâmetro de capacidade mássica
$n$	número de ciclos
$N_{hw}$	número de unidades de transferência de calor na parede
$Pe$	número de Peclet para massa
$Pe_h$	número de Peclet para calor
$q$	concentração de soluto absorvida, Kg soluto adsorvido/Kg resina seca
$q^*$	concentração de soluto em equilíbrio com a concentração de soluto na fase líquida, Kg soluto adsorvido/Kg resina seca
$\langle q \rangle$	concentração média de soluto absorvida, Kg soluto adsorvido/Kg resina seca
$q_i$	concentração inicial de soluto adsorvida, Kg soluto adsorvido/ $m^3$ resina úmida
$Q$	taxa de fluxo na coluna, $m^3$ de solução/s
$Q_{cc}$	taxa de fluxo no meio-ciclo frio, $m^3$ de solução /s
$Q_{hc}$	taxa de fluxo no meio-ciclo quente, $m^3$ de solução /s
$Q_L$	parâmetro da isoterma de Langmuir, Kg soluto adsorvido/Kg resina seca
$Q(\pi/\omega)$	volume do reservatório, $m^3$
$r$	coordenada radial, m
$R$	constante universal do gás ideal, KJ/(Kgmol.K)
$R_0$	raio da partícula, m
$t$	tempo, s
$t_c$	tempo de ciclo, s
$t_{cc}$	tempo do meio-ciclo frio, s

$t_{hc}$	tempo do meio-ciclo quente, s
$t_{ST}$	tempo estequiométrico, s
$T$	temperatura, K
$T_{amb}$	temperatura ambiente, K
$T_{cc}$	temperatura do meio-ciclo frio, K
$T_{hc}$	temperatura do meio-ciclo quente, K
$T_{ref}$	temperatura de referência, K
$T^*$	temperatura normalizada
$u$	velocidade superficial, m/s
$u_{cn}$	velocidade da onda de concentração, m/s
$u_i$	velocidade intersticial, m/s
$u_{th}$	velocidade da onda térmica, m/s
$V_U$	volume percolado no fluxo ascendente, m <sup>3</sup>
$X$	concentração de soluto na fase fluida normalizada
$X_p$	concentração de soluto nos poros normalizada
$z$	coordenada espacial, m
$Z^*$	coordenada axial normalizada
$\langle \rangle$	valor médio

### LETRAS GREGAS

$\xi_m$	parâmetro de capacidade mássica
$\xi_h$	parâmetro de capacidade térmica
$\varepsilon$	porosidade do leito
$\varepsilon_p$	porosidade intraparticular
$\phi_B$	fração de $Q(\pi/\omega)$ retirada como produto do fundo
$\phi_T$	fração de $Q(\pi/\omega)$ retirada como produto do topo
$\rho_f$	densidade do fluido, Kg de solução /m <sup>3</sup> de solução
$\rho_h$	densidade úmida do adsorvente, Kg de resina úmida/m <sup>3</sup> de resina úmida
$\rho_s$	densidade do sólido, Kg de resina seca /m <sup>3</sup> de resina úmida ( $\rho_s = \rho_h \cdot f_H$ )
$\theta$	tempo normalizado
$\theta^*$	tempo estequiométrico normalizado
$\tau$	tempo espacial, s
$\tau_p$	fator de tortuosidade
$\nu$	viscosidade cinemática, m <sup>2</sup> /s
$\omega$	frequencia da mudança de temperatura, s <sup>-1</sup>
$(\pi/\omega)$	duração do meio-ciclo, s

---

## *CAPÍTULO I*

### INTRODUÇÃO

O interesse nos princípios e técnicas de separação tem sido marcante durante as últimas décadas. Podemos enumerar, dentre outros, a extração, a destilação, a adsorção e o bombeamento paramétrico.

No presente trabalho estamos estudando os processos de separação utilizando-se bombeamento paramétrico térmico através do modo recuperativo. O adsorvente está em uma coluna de leito fixo a uma dada temperatura com fluxo de fluido em um certo sentido e, quando a temperatura muda, o fluxo é revertido. O fluido move-se para cima no semi-ciclo quente, e move-se para baixo no semi-ciclo frio. Como a fase sólida deve adsorver menos soluto na temperatura quente do que na temperatura fria, pode-se esperar que a concentração na fase adsorvida aumente quando a temperatura diminui.

O que se pretende com este trabalho é a apresentação de um modelo que descreva o comportamento dos processos de separação utilizando bombeamento paramétrico térmico, bem como desenvolver um pacote computacional capaz de simular o referido processo.

A construção desse programa se justifica pela necessidade de um simulador para o processo de bombeamento paramétrico térmico em modo recuperativo, que apresente um caráter explicativo, colocando em evidência o comportamento do processo de adsorção.

Vários são os programas computacionais na área da Engenharia Química. Podemos citar o programa desenvolvido por Seider e seus colaboradores (1996), que é um programa multimídia desenvolvido para simular os processos químicos em estado estacionário. Diwekar (1996), desenvolveu um pacote computacional para a simulação dos processos de destilação em batelada denominado MultiBatchDS. Fogler e Bell (1996) desenvolveram o Vicher, um módulo de educação para reações químicas baseado na realidade virtual.

Pretende-se, ainda, validar o modelo proposto através da comparação entre os dados simulados com aqueles obtidos experimentalmente.

## I.1 - BOMBEAMENTO PARAMÉTRICO

Bombeamento paramétrico, ou *parametric pumping*, é um processo de separação baseado nas diferenças no equilíbrio de adsorção causado por uma mudança cíclica de uma variável termodinâmica, tal como temperatura, pressão ou pH.

Esta técnica de separação foi introduzida por Wilhelm e outros(1966), e pode ser operada por dois modos:

- Modo Direto: a variação da propriedade termodinâmica é imposta através da parede da coluna;
- Modo Recuperativo: a mudança na propriedade termodinâmica é imposta nos extremos da coluna, sendo, portanto, “transportada” pelo fluido.

A técnica de separação por bombeamento paramétrico é uma alternativa aos processos de adsorção convencionais e apresenta algumas vantagens. A maior diferença entre as duas operações é que nos processos convencionais de adsorção uma solução é percolada em uma única direção até que o leito esteja saturado de adsorbato, sendo necessário nesse momento realizar a regeneração da coluna; já o processo de bombeamento paramétrico evolui por sucessivos ciclos, alternando a direção do fluxo dentro da coluna, acompanhados de mudanças na variável termodinâmica. Nos processos térmicos, geralmente, não é necessário adicionar regenerante químico, visto que o leito é regenerado com energia térmica de baixo potencial.

## I.2 - OBJETIVOS

Neste trabalho tem-se como primeiro objetivo a construção de um pacote computacional com um modelo matemático mais simples do que o modelo completo desenvolvido por Ferreira (1994) e que seja capaz de simular processos de purificação através da coluna de parametric pumping. Para tanto, foram utilizados dois modelos: o modelo de Equilíbrio agregando o termo de dispersão axial, e o modelo proposto por Glueckauf (1947), denominado Força Propulsora Linear, do Inglês Linear Driving Force - LDF, também com o termo de dispersão axial.

---

A seguir, pretende-se comprovar a utilidade do simulador comparando os dados obtidos experimentalmente com aqueles simulados no computador.

### I.3 - DESCRIÇÃO DO PROCESSO

O processo modelado é operado em modo semi-contínuo, com alimentação pelo topo da coluna. Cada corrida é uma série de ciclos, com um meio-ciclo quente seguido por um meio-ciclo frio.

Um ciclo típico inicia com a coluna em equilíbrio com a solução de alimentação na temperatura quente e o reservatório do fundo contendo este fluido. No meio-ciclo quente, a solução líquida flui do reservatório do fundo para o reservatório do topo, enquanto que no meio-ciclo frio a solução flui do reservatório do topo para o reservatório do fundo.

O modo de operação neste trabalho foi dividido em duas partes. Na primeira parte, mostrada esquematicamente pela Figura I.1, e mais detalhadamente pela Figura I.2, se tem como objetivo um produto de fundo purificado. Durante o meio-ciclo quente o produto do topo é retirado e a solução de alimentação é adicionada ao reservatório do topo. A partir deste reservatório se faz a alimentação da coluna. O produto do fundo é retirado durante o meio-ciclo frio.

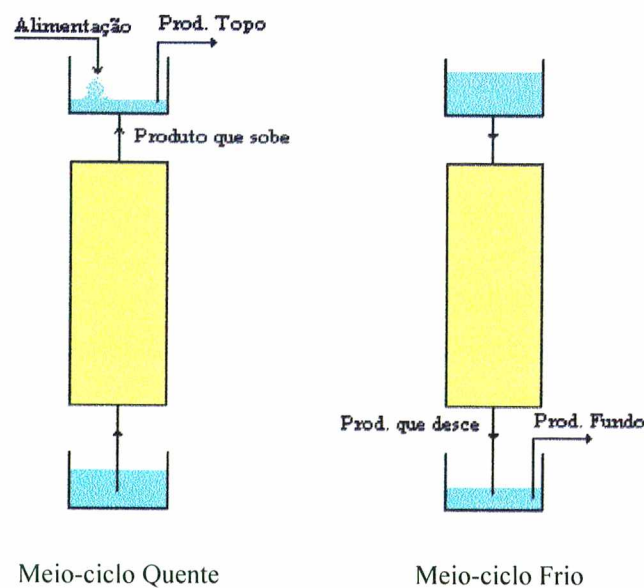


Figura I.1. Modo de operação semi-contínuo em bombeamento paramétrico

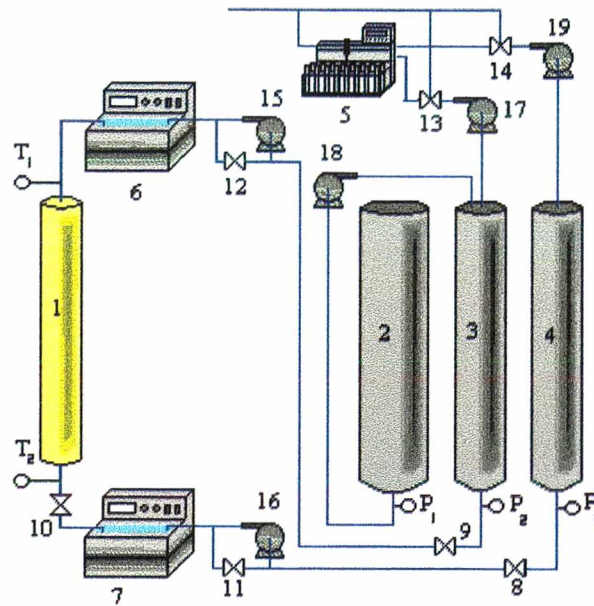


Figura I.2. Configuração experimental.

Legenda: 1 Coluna de vidro; 2 Reservatório de alimentação; 3 Reservatório do topo; 4 Reservatório do fundo; 5 Coletor de frações; 6-7 Trocadores de calor; 8-12 Válvulas solenóides de duas vias; 13-14 Válvulas solenóides de três vias; 15-19 Bombas peristálticas;  $T_1$ - $T_2$  Termopares;  $P_1$ - $P_3$  Transdutores de pressão.

Na segunda parte, ilustrada pelas Figuras I.2 e I.3, o objetivo é concentrar o produto de topo. Como não se pode adicionar a solução de alimentação no mesmo reservatório em que é guardado o produto de topo, este é retirado durante o meio-ciclo quente. No meio-ciclo frio a alimentação é realizada, sem que o produto do topo seja diluído por esta corrente. Também neste meio-ciclo o produto do fundo é retirado.

As temperaturas nos extremos da coluna são  $60^\circ\text{C}$ , no fundo, e  $20^\circ\text{C}$ , no topo. O final de cada meio-ciclo é determinado pelo tempo no qual toda a solução contida em um reservatório é transferida, tanto para cima quanto para baixo.

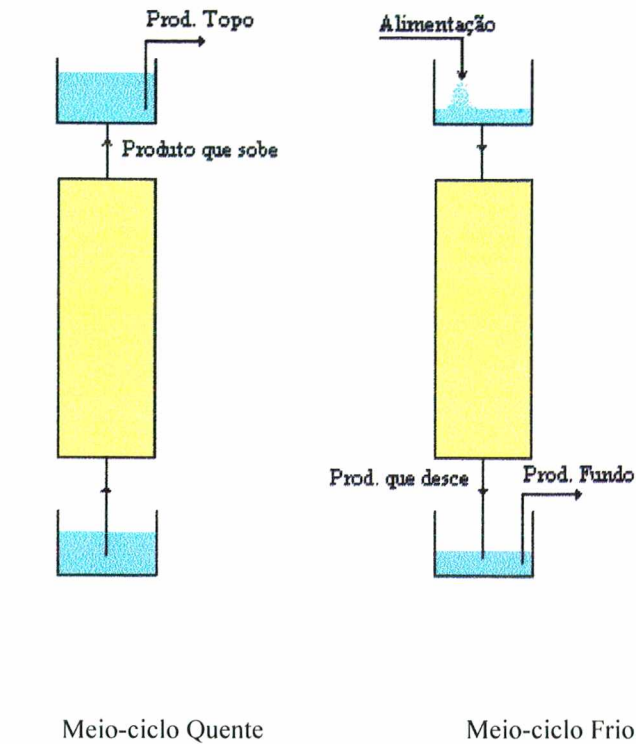


Figura I.3. Modo de operação semi-contínuo em bombeamento paramétrico

Desta forma, este trabalho está dividido em oito capítulos, sendo o capítulo I representado por esta introdução. No capítulo II faz-se referência sobre os processos de separação no âmbito da engenharia química, dando-se destaque ao bombeamento paramétrico térmico. No capítulo III é apresentado o modelo de Equilíbrio com Dispersão Axial e algumas simulações. No capítulo IV, apresenta-se o modelo da Força Impulsora Linear, LDF, com Dispersão Axial. No capítulo V, apresenta-se o pacote computacional desenvolvido para este trabalho. No capítulo VI, faz-se a validação experimental dos modelos apresentados. No capítulo VII, faz-se a apresentação das simulações dos ciclos de adsorção pela mudança de temperatura, TSA. Finalmente, no capítulo VIII são apresentadas as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.



---

## ***CAPÍTULO II***

### **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

No âmbito da engenharia química, muitos processos têm sido apresentados para a separação de componentes de uma mistura fluida, entre eles, adsorção, processos cíclicos - bombeamento paramétrico - bombeamento paramétrico térmico.

Exemplos de separações que necessitam, em função da pequena diferença entre as isotermas, de processos cíclicos, são a separação de aminoácidos e a remoção de fenóis de águas. Os fenóis são produzidos em grandes quantidades em muitos processos industriais, podendo-se destacar as refinarias de petróleo, as produtoras de resinas e as processadoras de carvão. Esses compostos são extremamente tóxicos e prejudiciais aos organismos vivos. As concentrações máximas de fenol permitidas pelos padrões internacionais são da ordem de  $10^{-2}$  -  $10^{-3}$  mg/l. Os fenóis e seus derivados apresentam propriedades carcinogênicas e devem ser retirados dos resíduos industriais. A sua remoção dos resíduos industriais tem sido realizada por muitos processos, dentre os quais podemos destacar: oxidação bioquímica, métodos reagentes, oxidação com oxigênio do ar, ozonização, adsorção, extração, purificação por membranas e oxidação eletroquímica. Entretanto, esses métodos não asseguram a remoção completa de fenóis da água.

Com relação aos aminoácidos, sua separação tem sua importância em virtude destes compostos apresentarem grande valor comercial. A fenilalanina, por exemplo, é utilizada na indústria de refrigerantes, em especial nos refrigerantes de baixa caloria, os denominados dietéticos.

#### II.1 BOMBEAMENTO PARAMÉTRICO

Bombeamento paramétrico, ou *parametric pumping*, é uma técnica de separação introduzida por Wilhelm et al. (1966). Desde 1966 muitas extensões experimentais e teóricas têm sido desenvolvidas a partir da técnica básica. O aparato experimental pode ser observado na Fig. II.1. A potencialidade da técnica foi apresentada por Wilhelm e Sweed (1968) quando eles obtiveram um fator de separação, definido como a relação entre a concentração do volume médio de tolueno

nas seringas comparando-se o topo com o fundo, da ordem de  $10^5$  em um sistema tolueno-n-heptano-sílica gel utilizando o refluxo total.

Grevillot e Tondeur (1976, 1977) fizeram uma analogia com destilação. No bombeamento paramétrico o fluxo ascendente durante o meio-ciclo quente é análogo ao vapor na destilação, e o fluxo descendente durante o meio-ciclo frio é análogo ao líquido na destilação. As isotermas de adsorção nas duas temperaturas delimitam o percurso da curva de equilíbrio.

Com o objetivo de caracterizar o processo de bombeamento paramétrico, são aqui apresentados:

- Os modos de operação possíveis;
- O regime de alimentação que pode ser implementado;
- O objetivo do processo;
- Os tipos de leito utilizados por alguns autores; e
- Os modelos propostos para simular o bombeamento paramétrico.

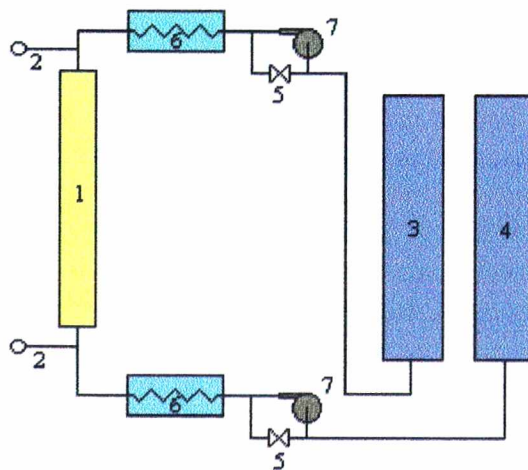


Figura II.1- Aparato Experimental Básico.

Legenda: 1- Coluna; 2- Termopar; 3- Reservatório do Topo; 4- Reservatório do Fundo; 5  
Válvula Solenóide de Duas Vias; 6- Trocador de Calor; 7- Bomba Peristáltica.

### II.1.1- Modos de Operação

Quanto ao modo de operação, existem dois tipos de construção nos quais o sistema pode ser operado. Em um deles, a mudança da temperatura pode ser aplicada diretamente à coluna, pela utilização de uma coluna encamisada, caracterizando assim o modo direto. No outro, a mudança na temperatura pode ser aplicada somente ao líquido, caracterizando-se, assim, o denominado modo recuperativo.

#### II.1.1.1- Modo Direto

A operação tem início com o objetivo de se obter as condições iniciais:

1ª. Etapa: A coluna é equilibrada à temperatura fria com a solução a ser separada e o reservatório do fundo é completado com a mesma solução (ponto A na Figura II.2).

Em seguida tem-se as etapas que configuram um ciclo em bombeamento paramétrico em modo direto, tal como descrito por Simon et al. (1995, 1996 e 1997), no qual o efeito da dispersão não é considerado.

2ª. Etapa: A coluna é aquecida até a temperatura quente (ponto B na Figura II.2). Pelo fato de não ocorrer a passagem de fluido do reservatório do fundo para a coluna, observa-se que este ponto possui o valor da concentração de soluto na fase líquida superior àquela do ponto A, mas apresenta o valor da concentração de soluto na fase sólida inferior a que possuía anteriormente.

3ª. Etapa: A solução que está no reservatório do fundo é bombeada até o reservatório do topo através da coluna, na temperatura quente (pontos C e B na Figura II.2). Com a passagem do fluido na temperatura quente com concentração igual a  $C_0$ , será produzido um fluido com concentração decrescente até  $C_0$ .

---

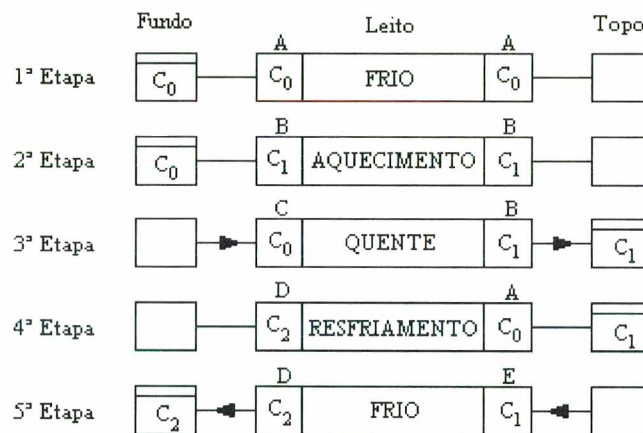
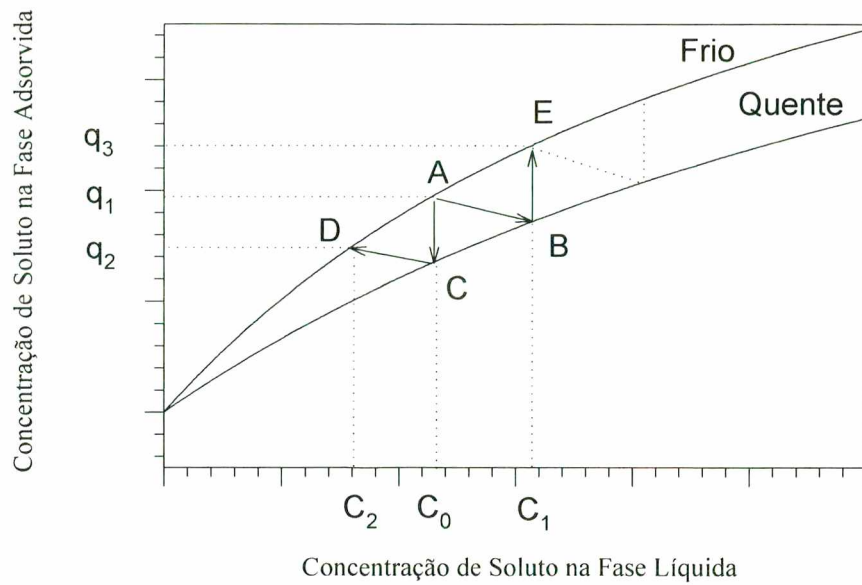


Figura II.2 - Operação em Modo Direto - Simon et al (1997)

4ª. Etapa: A coluna é resfriada até a temperatura fria (pontos E e D na Figura II.2). De forma análoga ao aquecimento, não há passagem de fluido entre os reservatórios do topo e do fundo. Observa-se que ao final desta etapa a concentração de soluto na fase sólida estará maior e a concentração de soluto na fase líquida estará menor, pois a quantidade de material adsorvido será maior na temperatura fria.

5ª. Etapa: A solução do reservatório do topo é bombeada para o reservatório do fundo através da coluna na temperatura fria (pontos E e D na Figura II.2).

As etapas 2 até 5 são repetidas até que se alcance o número de ciclos desejados.

### II.1.1.2 - Modo Recuperativo

A operação tem início com o objetivo de se obter as condições iniciais:

1ª. Etapa: A coluna é equilibrada à temperatura fria com a solução a ser separada e o reservatório do fundo é completado com a mesma solução (ponto A na Figura II.3).

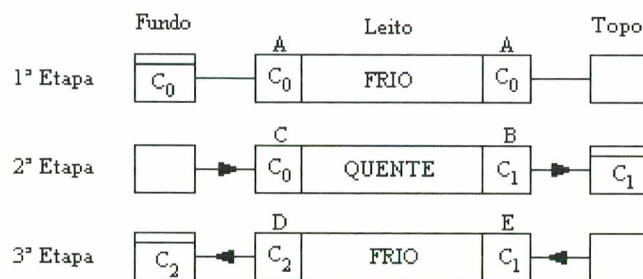
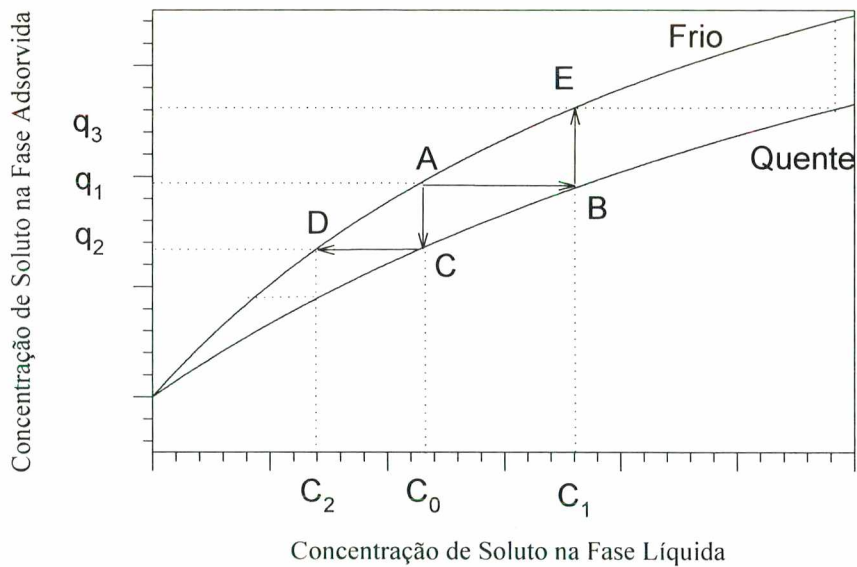


Figura II.3 - Operação em Modo Recuperativo

A seguir apresentam-se as etapas que configuram um ciclo em bombeamento paramétrico recuperativo:

2ª. Etapa: A solução contida no reservatório do fundo é aquecida até a temperatura quente e é percolada através da coluna (pontos C e B na Figura II.3).

3ª. Etapa: A solução que está no reservatório do topo é bombeada até o reservatório do fundo através da coluna, na temperatura fria (pontos D e E na Figura II.3).

As etapas 2 e 3 são repetidas até que seja completado o número de ciclos estabelecidos.

### II.1.2 - Regime de Alimentação

O processo de bombeamento paramétrico pode ser operado com refluxo total, sendo, neste caso, um processo em batelada. Outro regime de alimentação é o que utiliza o refluxo parcial, podendo ser com alimentação em modo contínuo, tal como mostrado na Figura II.4, ou semi-contínuo, tal como mostrado na Figura II.5.

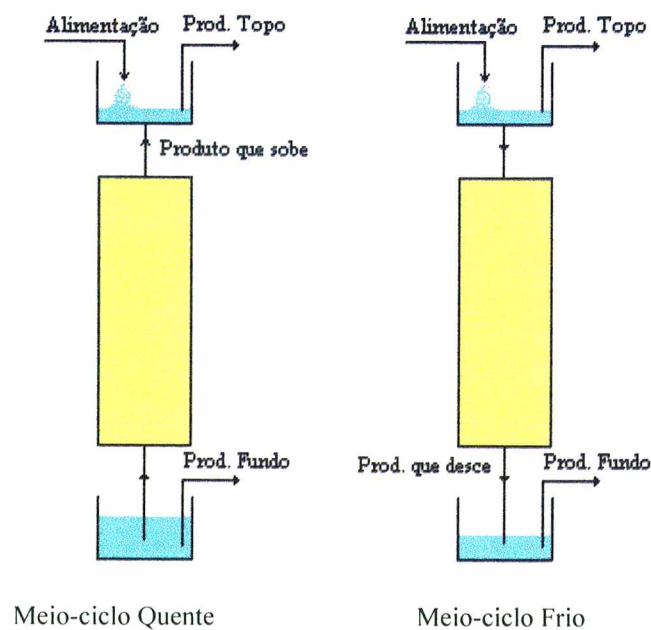


Figura II.4 - Operação em contínuo - Ferreira e Rodrigues (1995-a)

Pode-se observar na Figura II.4 que a alimentação do fluido a ser separado é feita tanto no semi-ciclo quente quanto no semi-ciclo frio, e que há retirada destes produtos em cada semi-ciclo também. Pela ilustração da Figura II.5, observa-se que a alimentação do fluido a ser separado é feita somente no meio-ciclo quente, sendo também feita neste semi-ciclo a retirada do produto do topo. No meio-ciclo frio é retirado o produto do fundo e não há alimentação.

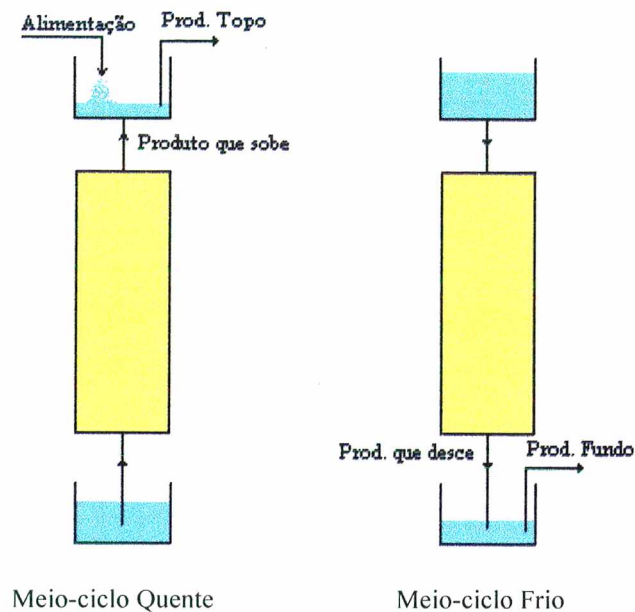


Figura II.5 - Operação em semi-contínuo - Ferreira e Rodrigues (1995-a)

### II.1.3 - Objetivo do Processo

Considerando-se que o adsorvente adsorve menos soluto à temperatura quente, quando a temperatura decresce, a concentração do soluto na fase sólida aumenta, diminuindo a concentração de soluto na fase fluida. Em escoamento ascendente, no meio-ciclo quente, a tendência é recolher-se no topo uma solução cada vez mais concentrada. Ao inverter-se o escoamento, em sentido descendente, a tendência será obter no fundo da coluna uma solução cada vez menos concentrada.

Conforme for de interesse, poder-se-á conceber o equipamento para:

- Concentrar o produto do topo; ou
- Purificar o produto do fundo.

É muito importante planejar adequadamente, pois não poderá haver a diluição na retirada do produto do topo quando o objetivo for a concentração do mesmo. Portanto, se o equipamento estiver operando em modo semi-contínuo, deve-se escolher em qual semi-ciclo a adição do material a ser separado será realizada.

De acordo com a Figura II.5, se o objetivo for a retirada de um produto de topo concentrado, a estratégia de alimentação está equivocada, pois desta forma o produto do topo será diluído. Pelo contrário, a estratégia mostrada nesta figura está em conformidade com o objetivo de purificar o produto do fundo, como foi realizado no estudo de Ferreira e Rodrigues (1995).

Para o sistema estudado por Simon e outros (1997), para o qual foi utilizado um processo em batelada, o objetivo do processo foi a separação de uma mistura de aminoácidos, sendo retirado em cada extremo da coluna um determinado aminoácido. Foram feitos experimentos com diferentes misturas de ácido glutâmico, leucina, fenilalanina, prolina, serina e vanilina. Os resultados experimentais demonstraram a boa performance do bombeamento paramétrico térmico na separação de aminoácidos de misturas aquosas. As simulações reproduziram o comportamento geral dos resultados experimentais e ajudaram a selecionar a resina mais adequada para a separação. Pode-se citar a separação da mistura prolina-vanilina, na qual se verificou no reservatório do topo o aumento da concentração de prolina e a diminuição da concentração de vanilina. No reservatório do fundo, observa-se o aumento da concentração de vanilina com a diminuição da concentração de prolina.

#### II.1.4- Tipos de Leitos Utilizados por Alguns Autores

Neste item são apresentados os tipos de leitos estudados por alguns autores, os quais podem ser generalizados como resinas, catiônicas ou aniônicas, sílica gel, ou membranas adsorventes, entre outros tipos de empacotamentos.

Wilhelm et al. (1968) utilizaram um sistema tolueno-n-heptano em sílica gel para demonstrar a capacidade do método de separação através do modo direto.

Ferreira e Rodrigues (1995) utilizaram como leito a resina Duolite ES-861 nos seus estudos de separação do sistema fenol-água.

---



Díez (1996) investigou experimental e teoricamente a separação de aminoácidos por bombeamento paramétrico térmico, utilizando o modelo proposto por Ferreira (1994) para predição da separação e investigação do efeito do tipo de resina na performance do método.

Agrawal e Burns (1996) estudaram o bombeamento paramétrico em modo recuperativo em membranas de adsorção. Este é um processo cíclico de separação adsortiva que pode levar a dois mecanismos distintos de separação: rejeição ou transporte preferencial. Durante a rejeição a membrana adsortiva rejeita um soluto adsorvente enquanto permite o transporte de solutos não adsorventes. Durante o transporte preferencial ocorre o inverso. A membrana adsortiva transporta seletivamente um soluto adsorvente prevenindo o transporte de solutos não adsorventes.

Simon e outros (1997) investigaram experimental e teoricamente a separação de aminoácidos por bombeamento paramétrico térmico. Foi utilizado um modelo multicomponente não-linear para predizer a separação e investigar o efeito do tipo de resina na performance do método.

### II.1.5 - Modelos Propostos para Simular Bombeamento Paramétrico Térmico

Wilhelm et al. (1966) introduziram um modelo que leva em consideração os efeitos de dispersão axial na fase líquida, e cinética de transferência de massa entre a fase líquida e a fase sólida. O modelo descrito é da seguinte forma:

$$D_{ax} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - u_i \frac{\partial c}{\partial z} = \frac{\partial c}{\partial t} + k_m a_p \left( c - \frac{q}{K(T)} \right) \quad (\text{II.1})$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{k_m a_p \varepsilon}{(1 - \varepsilon) \rho_{op}} \left( c - \frac{q}{K(T)} \right) \quad (\text{II.2})$$

em que  $D_{ax}$  é o coeficiente de dispersão axial,  $c$  é a concentração de soluto na fase fluida,  $q$  é a concentração de soluto adsorvida,  $\varepsilon$  é a porosidade do leito,  $z$  é a coordenada espacial,  $t$  é o tempo,  $u_i$  é a velocidade superficial,  $K(T)$  é a declividade da

isoterma,  $k_m$  é o coeficiente de transferência de massa entre as fases sólida e líquida,  $\rho_{ap}$  é a densidade aparente e  $a_p$  é a área interfacial.

Pigford et al. (1969) apresentaram um modelo em que se assume equilíbrio local entre as concentrações das fases sólida e líquida, velocidade do fluido constante e efeito da dispersão axial negligenciável. As equações do modelo são:

$$u_i \frac{\partial c}{\partial z} + \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \rho_{ap} \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (\text{II.3})$$

$$q = K(T) c \quad (\text{II.4})$$

Para a obtenção de resultados mais realistas do que os dos que utilizam a teoria do equilíbrio, Gupta e Sweed (1973) desenvolveram um modelo que leva em consideração os efeitos de não equilíbrio. A coluna é considerada como uma série de  $N$  reatores perfeitamente agitados. As equações do modelo são as seguintes:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{c_{i-1} - c_i}{\theta} - k_m a_p \left( c_i - \frac{q_i}{K(T)} \right) \quad (\text{II.5})$$

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{k_m a_p \varepsilon}{(1-\varepsilon)\rho_{ap}} \left( c_i - \frac{q_i}{K(T)} \right) \quad (\text{II.6})$$

em que  $i = 1, 2, 3, \dots, N$ .  $c_i$  é a concentração de soluto na fase fluida de cada célula,  $q_i$  é a concentração adsorvida em cada célula,  $\theta = \frac{L}{Nv}$ , sendo  $L$  o comprimento do leito e  $v$  a velocidade do fluido.

Ferreira e Rodrigues (1995-a) apresentaram um modelo que contém resistência à transferência de massa, difusão axial, condutibilidade axial efetiva, transferência de calor pela parede e o equilíbrio não-linear representado pela equação de Langmuir para o bombeamento paramétrico em modo recuperativo. Eles mostraram também que os volumes mortos dos reservatórios não influenciam na performance do processo. Foram discutidas ainda a evolução dos perfis de concentração e temperatura, a

performance do leito ciclo a ciclo e a dinâmica do leito em estado cíclico. Na segunda parte do trabalho, Ferreira e Rodrigues (1995-b) desenvolveram o estudo experimental para a purificação de soluções aquosas que continham fenol. Eles obtiveram uma boa relação entre os resultados experimentais e os simulados.

As equações adimensionalizadas do modelo são as seguintes:

$$\frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 X}{\partial z^{*2}} \pm \frac{\partial X}{\partial z^*} = \frac{\partial X}{\partial \theta} + N_f [X - X_p] \quad (\text{II.7})$$

$$\frac{1}{Pe_h} \frac{\partial^2 T^*}{\partial z^{*2}} \pm \frac{\partial T^*}{\partial z^*} - N_{hw} \left( T^* - \frac{T_{amb}}{T_{ref}} \right) = [1 + \xi_h] \frac{\partial T^*}{\partial \theta} \quad (\text{II.8})$$

$$\rho_h f_h \frac{\partial q}{\partial \theta} + \varepsilon_p C_E \frac{\partial X_p}{\partial \theta} = \varepsilon_p N_D C_E \left[ \frac{2}{u^*} \frac{\partial X_p}{\partial u^*} + \frac{\partial^2 X_p}{\partial^2 u^*} \right] \quad (\text{II.9})$$

$$q^* = \frac{K_L Q_L C_E X_p}{1 + K_L C_E X_p} \quad \text{com} \quad K_L = k_0 \exp\left(\frac{-\Delta H}{R T^* T_{ref}}\right) \quad (\text{II.10})$$

onde  $X$  é a concentração de soluto na fase fluida na forma adimensional,  $z^*$  é a coordenada espacial na forma adimensional,  $\theta = \frac{t}{\tau}$  é a coordenada do tempo

adimensionalizada,  $N_f = \frac{3(1-\varepsilon)k_f\tau}{\varepsilon R_0}$  é o número de unidades de transferência de

massa no filme,  $k_f$  é o coeficiente de transferência de massa no filme,  $Pe$  é o número de Peclet para massa e  $\langle X_p \rangle$  é concentração média de soluto nos poros na forma adimensional,  $T^*$  é a temperatura adimensionalizada,  $T_{ref}$  é a temperatura de referência,  $Pe_h$  é o número de Peclet para calor,  $N_{hw}$  é o número de unidades de transferência de calor na parede,  $\xi_h$  é o parâmetro de capacidade térmica,  $u^*$  é a coordenada radial na partícula na forma adimensional,  $\varepsilon_p$  é a porosidade da partícula,

$N_D = \frac{\tau D_p}{R_0^2}$  é o número de unidades de transferência de massa nas partículas,  $C_E$  é a

concentração inicial de soluto,  $K_L$  e  $Q_L$  são os parâmetros da isoterma de Langmuir,  $k_0$

é o fator pré-exponencial,  $\Delta H$  é o calor de adsorção e  $R$  é a constante universal do gás ideal. O modelo ainda apresenta as condições iniciais e de contorno.

Separações adsorptivas são, com frequência, limitadas pela resistência difusional no interior das partículas adsorventes. Para partículas esféricas, o fenômeno de transporte intraparticular pode ser representado pela seguinte equação de difusão (homogênea ou em superfície):

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_h \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (\text{II.11})$$

onde  $q$  é a concentração na fase adsorvida,  $D_h$  é o coeficiente de difusão intraparticular homogêneo,  $r$  é a coordenada radial e  $t$  é o tempo.

A solução para esse tipo de equação, que resulta no modelo proposto por Ferreira e Rodrigues (1995-a), pode consumir um tempo de CPU muito grande, o qual pode ser reduzido pela utilização de uma aproximação. Uma proposta é utilizar um modelo do tipo Força Impulsora Linear, introduzido por Glueckauf e Coates (1947),

$$\frac{\partial \langle q \rangle}{\partial t} = K_p [q_s - \langle q \rangle] \quad (\text{II.12})$$

Para que se possa obter o valor de  $K_p$ , inicialmente se aplica o processo da média na Equação II.11, multiplicando-se os dois lados da expressão por  $r^2 dr$  e integrando-se entre 0 e o raio da partícula,  $R$ , o que resulta, inicialmente, em

$$\frac{R^3}{3} \frac{\partial \langle q \rangle}{\partial t} = D_h \left. R^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right|_R \quad (\text{II.13})$$

e depois vem:

$$\frac{\partial \langle q \rangle}{\partial t} = 3 \frac{D_h}{R} \left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_R \quad (\text{II.14})$$

e assumindo-se que:

$$q = a_0 + a_2 r^2 \quad (\text{II.15})$$

$$q_s = a_0 + a_2 R^2 \quad (\text{II.16})$$

$$\langle q \rangle = a_0 + \frac{3}{5} a_2 R^2 \quad (\text{II.17})$$

Substituindo-se as Eqs. II.12 e II.15 na Eq. II.14, vem:

$$K_p [q_s - \langle q \rangle] = 3 \frac{D_h}{R} 2 a_2 R \quad (\text{II.18})$$

e com a substituição das equações II.16 e II.17 para os valores de  $q_s$  e  $\langle q \rangle$  na equação acima, obtém-se:

$$K_p \left[ a_0 + a_2 R^2 - a_0 - \frac{3}{5} a_2 R^2 \right] = 6 a_2 D_h \quad (\text{II.18})$$

sendo que após as simplificações obtém-se:

$$K_p \frac{2}{5} a_2 R^2 = 6 a_2 D_h \quad (\text{II.19})$$

e, finalmente, a expressão para a constante da força impulsora linear

$$K_p = \frac{15 D_h}{R^2} \quad (\text{II.20})$$

significando que o fluxo de massa é o produto de um gradiente e uma condutância. Na Equação II.12,  $K_p$  é função da difusividade efetiva na partícula,  $D_{pe}$ , de seu raio,  $R_p$ , e de um parâmetro  $\alpha$ , conforme mostrado na Figura II.6.

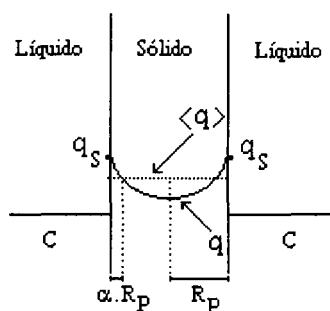


Figura II.6 - Aproximação pelo modelo da Força Impulsora Linear

## II.2 - OUTROS PROCESSOS DE SEPARAÇÃO

### II.2.1 - Aminoácidos

Saunders e outros (1989) estudaram a separação de aminoácidos por Amberlite 252, uma resina catiônica extremamente ácida. A substituição dos aminoácidos pelo hidrogênio da resina ocorre primeiramente pela troca estequiométrica dos íons hidrogênio e dos cátions aminoácidos. A quantidade de aminoácidos retirada pela resina pode ser calculada como uma função do pH da solução e da concentração de aminoácidos de um modelo que leva em consideração o equilíbrio entre a solução e o troca-íons. A taxa de separação de dois aminoácidos foi determinada experimentalmente para um sistema fechado em batelada. Os resultados dos experimentos mostram que o transporte intraparticular é dominado pela lenta difusão dos cátions aminoácidos através da estrutura do polímero da resina, com alguma contribuição do transporte por macroporos dos cátions aminoácidos. Eles desenvolveram um modelo de difusão intraparticular para descrever os resultados e simular as operações em leito fixo.

### II.2.2 - Fenóis

Arkhipova e outros (1995) estudaram a decomposição fotooxidativa de fenol em soluções aquosas pela ação simultânea de radiação UV e peróxido de hidrogênio. A influência da concentração de  $H_2O_2$ , o pH e a temperatura da solução a ser tratada pela fotooxidação de fenol foi determinada.

Bewtra et al. (1994) estudaram a remoção de fenol da água através da polimerização por horseradish peroxidase-catalisada. Foram identificados cinco trímeros e um dímero da reação em solução aquosa, com mais de 95% de fenol removido. A polimerização do fenol é iniciada pela adição de  $H_2O_2$  em uma solução agitada de fenol com PEG (polietileno glicol) e HRP (horseradish peroxidase). O período de reação é de 2 horas.

### II.3 - CONCLUSÃO

Nesta revisão da bibliografia, pode-se observar a utilização dos processos de bombeamento paramétrico térmico como uma alternativa aos processos convencionais de adsorção.

Pode-se observar que a utilização do Modo Recuperativo tem apresentado bons resultados quando se trata de processos de separação. Em operações em larga escala o Modo Direto pode ser substituído pelo Modo Recuperativo, visto que esse modo faz com que a recuperação de calor seja mais simples, e tornaria mais fácil a construção de grandes equipamentos (Wankat - 1977). Observa-se, ainda, a evolução dos modelos de simulação no sentido da utilização de aproximações do tipo da Força Impulsora Linear para os fenômenos difusivos.

Apresenta-se no capítulo a seguir o desenvolvimento das equações do Modelo de Equilíbrio com Dispersão Axial e algumas simulações realizadas com este modelo.

---

### *CAPÍTULO III*

#### **MODELO DE EQUILÍBRIO COM DISPERSÃO AXIAL**

O modelo de equilíbrio proposto para bombeamento paramétrico térmico é um modelo utilizado para sistemas de adsorção em leito fixo, e inclui equação de conservação da massa, considerando-se o termo de dispersão axial, equação de conservação da energia, relações de equilíbrio entre as fases, condições iniciais e condições de contorno. Além disso, como o sistema é aberto, deve-se considerar os balanços externos nos reservatórios, quantificando, assim, os efeitos da alimentação e retirada dos produtos. Para todos os efeitos, neste trabalho, sempre que for referenciado Modelo de Equilíbrio, está-se associando ao Modelo de Equilíbrio com Dispersão Axial.

As hipóteses deste modelo são as seguintes:

- Gradientes de temperatura radiais no leito são considerados desprezíveis;
- Um modelo unidimensional pseudo-homogêneo para a transferência de calor;
- Propriedades físicas constantes do sólido e do fluido;
- Efeito negligenciável do regime transiente de temperatura nos parâmetros de transferência de calor e massa;
- A resistência à transferência de massa e calor no filme é desprezível;
- O equilíbrio de adsorção é descrito por uma isoterma de Langmuir; a constante de equilíbrio tem uma dependência exponencial com a temperatura;
- Equilíbrio instantâneo entre a concentração de fluido nos poros e a concentração adsorvida na partícula, ou seja, a cinética de transferência de massa intraparticular é instantânea;
- Os reservatórios são perfeitamente misturados.



As primeiras duas hipóteses foram analisadas por Ferreira (1994) no estudo de transferência de calor e massa. Deste estudo conclui-se que os perfis radiais de temperatura são praticamente planos até muito próximo da parede da coluna, e só aí é que se concentra o maior gradiente de temperatura. Em relação ao caráter pseudo-homogêneo do modelo de transferência de calor, foi comprovado como sendo válido para a transferência de calor entre a solução aquosa e as partículas do adsorvente usado.

Com relação à terceira hipótese, as propriedades físicas do fluido e do sólido pouco variam na faixa de temperatura utilizada, entre 20°C e 60°C, e, portanto, considerou-se a propriedade física avaliada a uma temperatura média.

A quarta hipótese se justifica pelo fato do regime transiente de temperatura ser bastante curto em relação ao tempo de cada meio-ciclo.

Com relação aos reservatórios, admitiu-se que eles são perfeitamente misturados. Nessas condições, quer no reservatório do fundo (em escoamento ascendente), quer no reservatório do topo (em escoamento descendente) as concentrações não variam com o tempo nas condições de contorno, o que facilita a aplicação do método numérico para integrar as equações.

### III.1 - DESENVOLVIMENTO DAS EQUAÇÕES DO MODELO

O balanço de massa em um elemento de volume da coluna fica,

$$\varepsilon D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \pm u \frac{\partial C}{\partial z} = \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + (1 - \varepsilon) \left\{ \rho_h f_H \frac{\partial \langle q \rangle}{\partial t} + \varepsilon_p \frac{\partial \langle C_p \rangle}{\partial t} \right\} \quad (\text{III.1})$$

em que  $C$  é a concentração de soluto na fase fluida,  $\langle q \rangle$  é a concentração média de soluto adsorvida,  $\langle C_p \rangle$  é concentração média de soluto nos poros,  $\varepsilon$  é a porosidade do leito,  $\varepsilon_p$  é a porosidade intraparticular,  $D_{ax}$  é o coeficiente de dispersão axial,  $\rho_h$  é a densidade úmida do adsorvente,  $f_H$  é o fator de umidade para o adsorvente,  $z$  é a coordenada espacial,  $t$  é o tempo,  $u$  é a velocidade superficial, (+) é para o fluxo descendente e (-) para o fluxo ascendente.

Pode-se observar na Equação III.1 o termo de dispersão, o termo de convecção, o termo de acúmulo na fase líquida, e o termo de acúmulo na fase sólida, com contribuição da fase fluida dos poros e da fase adsorvida.

Como se está trabalhando com um modelo de equilíbrio, pode-se escrever que a concentração média de soluto adsorvida é igual à concentração de soluto adsorvida em equilíbrio:

$$\langle q \rangle = q = q^* \quad (\text{III.2})$$

e que não existe gradiente de concentração na fase fluida dos poros, admitindo-se que a concentração média de soluto na fase fluida dos poros é igual à concentração de soluto na fase líquida:

$$\langle C_p \rangle = C \quad (\text{III.3})$$

em que  $q$  é a concentração de soluto adsorvida e  $q^*$  é a concentração de soluto em equilíbrio com a concentração de soluto na fase líquida.

Então, substituindo-se as considerações mostradas nas equações III.2 e III.3, obtém-se:

$$D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \pm \frac{u}{\varepsilon} \frac{\partial C}{\partial z} = \left( 1 + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \varepsilon_p \right) \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \rho_h f_H \frac{\partial q}{\partial t} \quad (\text{III.4})$$

O balanço de energia na coluna é dado pela equação III.5, onde se observa o termo difusivo, o termo convectivo, o termo de transferência de calor pela parede, e o termo de acúmulo de calor na fase fluida e no sólido, sendo desprezados os termos do calor gerado por adsorção e o termo relativo a capacidade calorífica do soluto adsorvido.

$$K_{ae} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \pm \rho_f C_{p_f} u \frac{\partial T}{\partial z} - h_{we} a_w (T - T_{amb}) = \left[ \rho_f C_{p_f} \varepsilon + \rho_s C_s (1 - \varepsilon) \right] \frac{\partial T}{\partial t} \quad (\text{III.5})$$

onde  $K_{ae}$  é condutividade térmica axial,  $T$  é a temperatura,  $\rho_f$  é a densidade do fluido,  $C_{p_f}$  é a capacidade calorífica do fluido,  $h_{we}$  é o coeficiente de transferência de calor da parede da coluna,  $a_w$  é a área específica da parede da coluna,  $T_{amb}$  é a temperatura ambiente,  $\rho_s$  é a densidade do sólido e  $C_s$  é a capacidade calorífica do sólido.

A Isoterma de equilíbrio de adsorção é dada pela seguinte expressão:

$$q^* = \frac{K_L Q_L C}{1 + K_L C} \quad (\text{III.6})$$

$$\text{com } K_L = k_0 \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right) \quad (\text{III.7})$$

onde  $K_L$  e  $Q_L$  são os parâmetros da isoterma de Langmuir,  $k_0$  é o fator pré-exponencial,  $\Delta H$  é o calor de adsorção e  $R$  é a constante universal do gás ideal.

Fazendo-se o balanço nos reservatórios, descrito no Apêndice I, encontra-se:

- Meio-ciclo quente:

$$\langle C_{BP} \rangle_n = \langle C_{BP} \rangle_{n-1} \quad (\text{III.8})$$

$$\langle C_{TP} \rangle_n = \frac{(1 - \phi_B) \langle C(L, t) \rangle_n}{(1 + \phi_T)} + C_{Ei} \frac{(\phi_B + \phi_T)}{(1 + \phi_T)} \quad (\text{III.9})$$

onde  $\phi_B$  e  $\phi_T$  são as frações de  $Q(\pi/\omega)$  (volume do reservatório, que é igual a taxa de fluxo  $Q$  multiplicada pela duração do meio-ciclo ( $\pi/\omega$ ), sendo  $\omega$  a pulsação) retiradas como produto do fundo e do topo, respectivamente,  $\langle C(L, t) \rangle_n$  é a concentração média no topo da coluna,  $n$  é o número de ciclos,  $\langle C_{TP} \rangle_n$  é a concentração média no reservatório do topo,  $\langle C_{BP} \rangle_n$  é a concentração média no reservatório do fundo.

- Meio-ciclo frio:

$$\langle C_{BP} \rangle_n = \langle C(0,t) \rangle_n \quad (\text{III.10})$$

$$\text{onde: } \langle C(L,t) \rangle_n = \frac{\int_0^{t_{hc}} C(L,t) dt}{\int_0^{t_{hc}} dt} \quad (\text{III.11})$$

$$\langle C(0,t) \rangle_n = \frac{\int_0^{t_{cc}} C(0,t) dt}{\int_0^{t_{cc}} dt} \quad (\text{III.12})$$

As condições de contorno são:

- Meio-ciclo quente:

$$z = 0 \quad C(0,t) = \langle C_{BP} \rangle_n \quad T = T_{hot\_feed} \quad (\text{III.13})$$

$$z = L \quad \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} = 0 \quad \frac{\partial T(z,t)}{\partial z} = 0$$

onde  $L$  é o comprimento do leito e  $T_{hot\_feed}$  é a temperatura de alimentação da coluna na temperatura quente.

- Meio-ciclo frio:

$$z = 0 \quad \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} = 0 \quad \frac{\partial T(z,t)}{\partial z} = 0 \quad (\text{III.14})$$

$$z = L \quad C(L,t) = \langle C_{TP} \rangle_n \quad T = T_{cold\_feed}$$

onde  $C(L,t)$  é a concentração no topo da coluna e  $T_{\text{cold\_feed}}$  é a temperatura de alimentação da coluna na temperatura fria.

As condições iniciais são:

$$t = 0 \quad C(z,0) = C_E \quad T(z,0) = T_0 \quad (\text{III.15})$$

sendo  $T_0$  a temperatura inicial do leito fixo e  $C_E$  a concentração inicial.

## III.2 - ADIMENSIONALIZAÇÕES

### III.2.1 - Balanço de Massa

Seja a equação da conservação da massa, dada pela equação III.4:

$$D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \pm \frac{u}{\varepsilon} \frac{\partial C}{\partial z} = \left( 1 + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \varepsilon_p \right) \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \rho_h f_H \frac{\partial q}{\partial t}$$

Introduzindo-se as variáveis adimensionais  $X$ ,  $z^*$ ,  $\theta$  e  $Y$ , definidas a seguir

$$X = \frac{C}{C_E} \quad (\text{III.16})$$

$$z^* = \frac{z}{L} \quad (\text{III.17})$$

$$\theta = \frac{t}{\tau} = \frac{u}{\varepsilon L} t \quad (\text{III.18})$$

$$Y = \frac{q}{Q_L} \quad (\text{III.19})$$

onde  $X$  é a concentração de soluto na fase fluida na forma adimensional,  $z^*$  é a coordenada espacial na forma adimensional,  $\theta$  é a coordenada do tempo adimensionalizada,  $\tau$  é o tempo espacial e  $Y$  é a concentração adsorvida na forma adimensional, e sabendo-se que

$$Pe = \frac{uL}{\varepsilon D_{ax}} \quad (III.20)$$

$$\nu = \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \varepsilon_p \quad (III.21)$$

$$\xi_m = \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\rho_h f_H Q_L}{C_E} \quad (III.22)$$

onde  $Pe$  é o número de Peclet para massa, e  $\xi_m$  é o coeficiente de transferência de massa, obtém-se o balanço de massa adimensional:

$$\frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 X}{\partial z^{*2}} \pm \frac{\partial X}{\partial z^*} = (1 + \nu) \frac{\partial X}{\partial \theta} + \xi_m \frac{\partial Y}{\partial \theta} \quad (III.23)$$

### III.2.2 - Balanço Energético na Coluna

Seja a equação de conservação da energia na coluna, dada pela equação III.5:

$$K_{ae} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \pm \rho_f C_{p_f} u \frac{\partial T}{\partial z} - h_{we} a_w (T - T_{amb}) = \left[ \rho_f C_{p_f} \varepsilon + \rho_s C_s (1 - \varepsilon) \right] \frac{\partial T}{\partial t}$$

Adimensionalizando-se com

$$T^* = \frac{T}{T_{ref}} \quad (III.24)$$

$$T_{amb}^* = \frac{T_{amb}}{T_{ref}} \quad (III.25)$$

$$T_{ref} = 273.15K \quad (III.26)$$

sendo  $T^*$  a temperatura adimensionalizada e  $T_{ref}$  a temperatura de referência, e sabendo-se que:

$$Pe_h = \frac{Lu \rho_f Cp_f}{K_{ae}} \quad (III.27)$$

$$N_{hw} = \frac{h_{we} a_w \tau}{\rho_f Cp_f \varepsilon} \quad (III.28)$$

$$\xi_h = \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\rho_s C_s}{\rho_f Cp_f} \quad (III.29)$$

onde  $Pe_h$  é o número de Peclet para calor,  $N_{hw}$  é o número de unidades de transferência de calor na parede e  $\xi_h$  é o parâmetro de capacidade térmica, podemos escrever o balanço de energia adimensional:

$$\frac{1}{Pe_h} \frac{\partial^2 T^*}{\partial z^{*2}} \pm \frac{\partial T^*}{\partial z^*} - N_{hw} (T^* - T_{amb}^*) = (1 + \xi_h) \frac{\partial T^*}{\partial \theta} \quad (III.30)$$

### III.2.3 - Isoterma de Equilíbrio de Adsorção

Partindo-se da equação escrita anteriormente na forma dimensional, dada pela equação III.6, e introduzindo-se as variáveis adimensionais  $X$  e  $T^*$ , definidas anteriormente, pode-se obter as equações adimensionalizadas para a isoterma de equilíbrio.

$$Y^* = \frac{\tilde{K}_l X}{1 + \tilde{K}_l X} \quad (III.31)$$

$$\text{onde } \tilde{K}_l = k_0 \exp\left(\frac{\gamma}{T^*}\right) \quad (III.32)$$

$$\gamma = \frac{-\Delta H}{R T_{ref}} \quad (III.33)$$

## III.2.4 - Balanços nos Reservatórios

De forma análoga à que se fez até agora, pode-se adimensionalizar as equações dos reservatórios com os mesmos grupos adimensionais definidos anteriormente.

Sendo assim, as equações adimensionais do balanço nos reservatórios ficam:

- Meio-ciclo quente:

$$\langle X_{BP} \rangle_n = \langle X_{BP} \rangle_{n-1} \quad (\text{III.34})$$

$$\langle X_{TP} \rangle_n = \frac{(1 - \phi_B) \langle X(1, \theta) \rangle_n}{(1 + \phi_T)} + \frac{(\phi_B + \phi_T)}{(1 + \phi_T)} \quad (\text{III.35})$$

onde ,  $\langle X(1, \theta) \rangle_n$  é a concentração média adimensionalizada no topo da coluna,  $\langle X_{TP} \rangle_n$  é a concentração média adimensional no reservatório do topo e  $\langle X_{BP} \rangle_n$  é a concentração média no reservatório do fundo .

- Meio-ciclo frio:

$$\langle X_{BP} \rangle_n = \langle X(0, \theta) \rangle_n \quad (\text{III.36})$$

$$\text{onde } \langle X(1, \theta) \rangle_n = \frac{\int_0^{\theta_{nc}} X(1, \theta) d\theta}{\int_0^{\theta_{nc}} d\theta} \quad (\text{III.37})$$

$$\langle X(0, \theta) \rangle_n = \frac{\int_0^{\theta_{cc}} X(0, \theta) d\theta}{\int_0^{\theta_{cc}} d\theta} \quad (\text{III.38})$$



## III.2.5 - Condições de Contorno

Com os grupos adimensionais já definidos, podemos encontrar as equações representativas das condições de contorno na forma adimensionalizada.

- Meio-ciclo quente:

$$\begin{aligned}
 Z^*=0 \quad X(0, \theta) &= \langle X_{BP} \rangle_n & T^* &= T_{hot\_feed} / T_{ref} \\
 Z^*=1 \quad \frac{\partial X(Z^*, \theta)}{\partial Z^*} &= 0 & \frac{\partial T^*(Z^*, \theta)}{\partial Z^*} &= 0
 \end{aligned} \tag{III.39}$$

- Meio-ciclo frio:

$$\begin{aligned}
 Z^*=0 \quad \frac{\partial X(Z^*, \theta)}{\partial Z^*} &= 0 & \frac{\partial T^*(Z^*, \theta)}{\partial Z^*} &= 0 \\
 Z^*=1 \quad X(1, \theta) &= \langle X_{TP} \rangle_n & T^* &= T_{cold\_feed} / T_{ref}
 \end{aligned} \tag{III.40}$$

## III.2.6 - Condições Iniciais

De maneira análoga, encontra-se as equações das condições iniciais na forma adimensionalizada.

$$\theta = 0 \quad X(Z^*, 0) = 1 \quad T^*(Z^*, 0) = T_0 / T_{ref} \tag{III.41}$$

Para que se possa visualizar todas as equações do modelo, tanto na forma dimensionalizada quanto na forma adimensionalizada, construíram-se duas tabelas que contêm as referidas equações. São, as Tabelas III.1 e III.2, respectivamente.

Tabela III. 1 - Equações Dimensionalizadas do Modelo de Equilíbrio

## BALANÇO DE MASSA EM UM ELEMENTO DE VOLUME DA COLUNA

$$D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \pm \frac{u}{\varepsilon} \frac{\partial C}{\partial z} = \left( 1 + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \varepsilon_p \right) \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \rho_h f_H \frac{\partial q}{\partial t}$$

## BALANÇO DE ENERGIA NA COLUNA

$$K_{ac} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \pm \rho_f C_{p_f} u \frac{\partial T}{\partial z} - h_{ve} a_w (T - T_{amb}) = \left[ \rho_f C_{p_f} \varepsilon + \rho_s C_s (1-\varepsilon) \right] \frac{\partial T}{\partial t}$$

## ISOTERMA DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

$$q^* = \frac{K_L Q_L C}{1 + K_L C}$$

$$\text{com } K_L = k_0 \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right)$$

## BALANÇO NOS RESERVATÓRIOS:

$$\begin{aligned} \text{. Meio-ciclo quente: } \quad \langle C_{BP} \rangle_n &= \langle C_{BP} \rangle_{n-1} \\ \langle C_{TP} \rangle_n &= \frac{(1-\phi_B) \langle C(1, \theta) \rangle_n}{(1+\phi_T)} + C_E \frac{(\phi_B + \phi_T)}{(1+\phi_T)} \end{aligned}$$

$$\text{. Meio-ciclo frio: } \quad \langle C_{BP} \rangle_n = \langle C(0, \theta) \rangle_n$$

## CONDIÇÕES DE CONTORNO

$$\begin{aligned} \text{. Meio-ciclo quente: } \quad z=0 \quad C(0,t) &= \langle C_{BP} \rangle_n \quad T = T_{hot\_feed} \\ z=L \quad \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} &= 0 \quad \frac{\partial T(z,t)}{\partial z} = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{- Meio-ciclo frio: } \quad z=0 \quad \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} &= 0 \quad \frac{\partial T(z,t)}{\partial z} = 0 \\ z=L \quad C(L,t) &= \langle C_{TP} \rangle_n \quad T = T_{cold\_feed} \end{aligned}$$

## CONDIÇÕES INICIAIS

$$t=0 \quad C(z,0) = C_E \quad T(z,0) = T_0$$

Tabela III. 2 - Equações Adimensionalizadas do Modelo de Equilíbrio

## BALANÇO DE MASSA EM UM ELEMENTO DE VOLUME DA COLUNA

$$\frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 X}{\partial Z^{*2}} \pm \frac{\partial X}{\partial Z^*} = (1 + \nu) \frac{\partial X}{\partial \theta} + \xi_m \frac{\partial Y}{\partial \theta}$$

## BALANÇO DE ENERGIA NA COLUNA

$$\frac{1}{Pe_h} \frac{\partial^2 T^*}{\partial Z^{*2}} \pm \frac{\partial T^*}{\partial Z^*} - N_{hw} (T^* - T_{amb}^*) = (1 + \xi_h) \frac{\partial T^*}{\partial \theta}$$

## ISOTERMA DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

$$Y^* = \frac{\tilde{K}_L X}{1 + \tilde{K}_L X}$$

$$\text{com } \tilde{K}_L = k_0 \exp\left(\frac{\gamma}{T^*}\right) \quad \gamma = \frac{-\Delta H}{R T_{ref}}$$

## BALANÇO NOS RESERVATÓRIOS:

$$\begin{aligned} \text{. Meio-ciclo quente:} \quad \langle X_{BP} \rangle_n &= \langle X_{BP} \rangle_{n-1} \\ \langle X_{TP} \rangle_n &= \frac{(1 - \phi_B) \langle X(1, \theta) \rangle_n}{(1 + \phi_T)} + \frac{(\phi_B + \phi_T)}{(1 + \phi_T)} \end{aligned}$$

$$\text{. Meio-ciclo frio:} \quad \langle X_{BP} \rangle_n = \langle X(0, \theta) \rangle_n$$

## CONDIÇÕES DE CONTORNO

$$\begin{aligned} \text{. Meio-ciclo quente:} \quad Z^*=0 \quad X(0, \theta) &= \langle X_{BP} \rangle_n & T^* &= T_{hot\_feed} / T_{ref} \\ Z^*=1 \quad \frac{\partial X(Z^*, \theta)}{\partial Z^*} &= 0 & \frac{\partial T^*(Z^*, \theta)}{\partial Z^*} &= 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{- Meio-ciclo frio:} \quad Z^*=0 \quad \frac{\partial X(Z^*, \theta)}{\partial Z^*} &= 0 & \frac{\partial T^*(Z^*, \theta)}{\partial Z^*} &= 0 \\ Z^*=1 \quad X(1, \theta) &= \langle X_{TP} \rangle_n & T^* &= T_{cold\_feed} / T_{ref} \end{aligned}$$

## CONDIÇÕES INICIAIS

$$\theta = 0 \quad X(Z^*, 0) = 1 \quad T^*(Z^*, 0) = T_0 / T_{ref}$$

## III.3 - RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES

Apresentam-se nesta seção os resultados das simulações realizadas com o modelo de Equilíbrio. Os valores dos parâmetros utilizados nestas simulações são mostrados na Tabela III.3, concernente ao sistema experimental fenol-água/Duolite ES-861 (Ferreira, 1995).

Tabela III. 3 - Valores dos parâmetros utilizados na execução do programa de bombeamento paramétrico em modo recuperativo, semi-contínuo - Ferreira e Rodrigues (1995-a)

<b><u>Características da resina:</u></b>	<b><u>Parâmetros do modelo:</u></b>
$\rho_h$ (Kg resina úmida/m <sup>3</sup> resina úmida)= 1020	Pe = 120
$f_{H1}$ = 0.28 Kg resina seca/Kg resina úmida	Pe <sub>h</sub> = 100
$R_0$ (x10 <sup>4</sup> m) = 2.35	<b><u>Características do leito:</u></b>
$\varepsilon_p$ = 0.72	L (m) = 0.75
$\tau_p$ = 2.93	d (m) = 0.09
$\xi_h$ = 1.3	$\varepsilon$ = 0.40
<b><u>Variáveis de operação:</u></b>	<b><u>Parâmetros de transporte:</u></b>
$T_{cold\ feed}$ (K) = 293.15	$D_{mcc}$ (m <sup>2</sup> /s) = 8.9 x 10 <sup>-10</sup>
$T_{hot\ feed}$ (K) = 333.15	$D_{mhc}$ (m <sup>2</sup> /s) = 2.2 x 10 <sup>-9</sup>
$T_{ref}$ (K) = 273.15	$h_{we}$ (KJ/m <sup>2</sup> .K.s) = 1.42 x 10 <sup>-2</sup>
$V_U$ (m <sup>3</sup> ) = 0.0236	$N_{hwbc}$ = 0.22
$Q\pi/\omega$ (m <sup>3</sup> ) = 0.0324	$N_{hwcc}$ = 0.29
$\phi_B$ = 0.27	
$\phi_T$ = 0.14	
$t_{hc}$ (min) = 118	
$t_{cc}$ (min) = 218	
$Q_{hc}$ (m <sup>3</sup> /s) = 3.33 x 10 <sup>-6</sup>	<b><u>Parâmetros de equilíbrio:</u></b>
$Q_{cc}$ (m <sup>3</sup> /s) = 2.50 x 10 <sup>-6</sup>	$Q_\infty$ (Kg soluto/Kg resina seca) = 0.07
$Q_{feed}$ (m <sup>3</sup> /s) = 1.88 x 10 <sup>-6</sup>	$k_0$ (m <sup>3</sup> solução/Kg soluto)= 3.96 x 10 <sup>-4</sup>
$Q_{BF}$ (m <sup>3</sup> /s) = 6.60 x 10 <sup>-7</sup>	$\Delta H$ (KJ/Kmol) = - 22751
$Q_{TP}$ (m <sup>3</sup> /s) = 6.40 x 10 <sup>-7</sup>	
$C_E$ = 0.099 kg de soluto/ m <sup>3</sup> de solução	

Os históricos de concentração e temperatura são mostrados nas Figuras III.1 e III.2. Na Figura III.1 é mostrada apenas a evolução da onda térmica para os dois primeiros ciclos. O mesmo comportamento é observado nos ciclos seguintes. Analisando-se essa figura, pode-se observar que os transientes de temperatura são rápidos se comparados com o tempo de meio-ciclo. Como uma primeira aproximação, a teoria do equilíbrio nos leva a calcular a velocidade média da onda de temperatura  $\{u_t = u_i / (1 + \xi_h)\}$  e a velocidade média da onda de concentração  $\{u_c = u_i / (1 + m(T))\}$  na qual  $m(T) = (1 - \varepsilon) \rho_{ap} K(T) / \varepsilon\}$ . A velocidade da onda térmica é praticamente constante, sendo que com  $\xi_h = 1.3$  obtém-se  $u_t = 0.435 u_i$ . A velocidade da onda de concentração mais rápida é observada durante o meio-ciclo quente  $u_c = 0.094 u_i$  (com  $\varepsilon = 0.4$ ,  $\rho_{ap} = 285 \text{ Kg/m}^3$  e considerando uma isoterma linear  $q^* = K(T) C^*$ ). Isto mostra que as ondas térmicas são muito mais rápidas do que as ondas de concentração. Ferreira (1994).

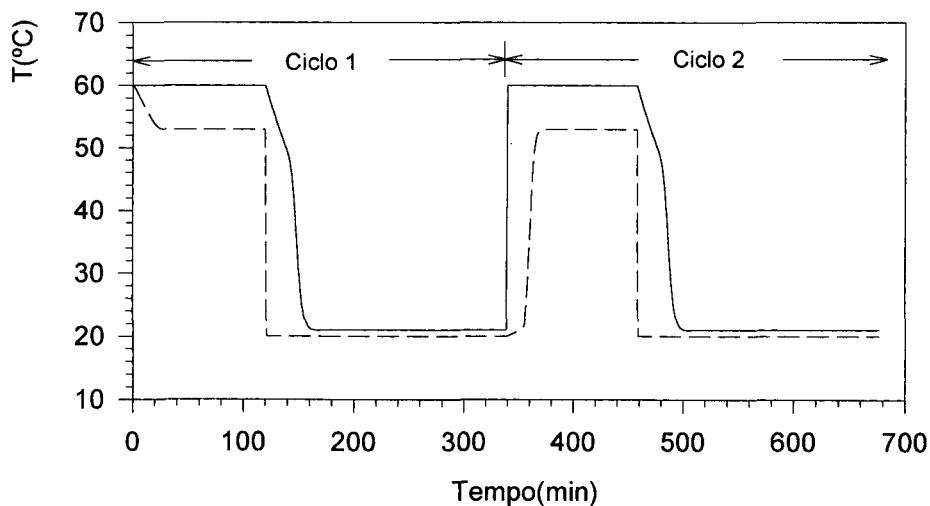


Figura III. 1 Histórico dos transientes de temperatura durante o processo de bombeamento paramétrico semi-contínuo em modo recuperativo para os dois primeiros ciclos utilizando-se o modelo de equilíbrio:  
 (---) temperatura do fundo e ( \_\_ ) temperatura do topo.

O comportamento das concentrações do produto do topo e do fundo, mostrado na Figura III.2, pode ser compreendido pela análise de como a onda de concentração se desloca dentro da coluna em cada meio-ciclo de operação. Durante o meio-ciclo quente, o leito fixo é aquecido e o soluto é desorvido. Isto produz um aumento na concentração do fluido, resultando num produto de topo rico em soluto.

Ao longo de cada ciclo, após a concentração atingir o seu valor máximo, ela diminui devido a dois fatores. O primeiro se relaciona ao efeito de mistura da adição de solução ao reservatório do topo com uma concentração igual à da alimentação. O segundo fator se relaciona aos perfis que emergem do topo, os quais agora são menos concentrados devido aos efeitos de dispersão das ondas de concentração vindas do reservatório do fundo. Neste caso as frentes de maior concentração são substituídas por ondas de menor concentração. Este fator é menos importante nos primeiros ciclos de operação. Com relação à concentração do produto do fundo, pode-se observar que ela é mantida praticamente constante, pois o reservatório contém volumes misturados - Ferreira (1994).

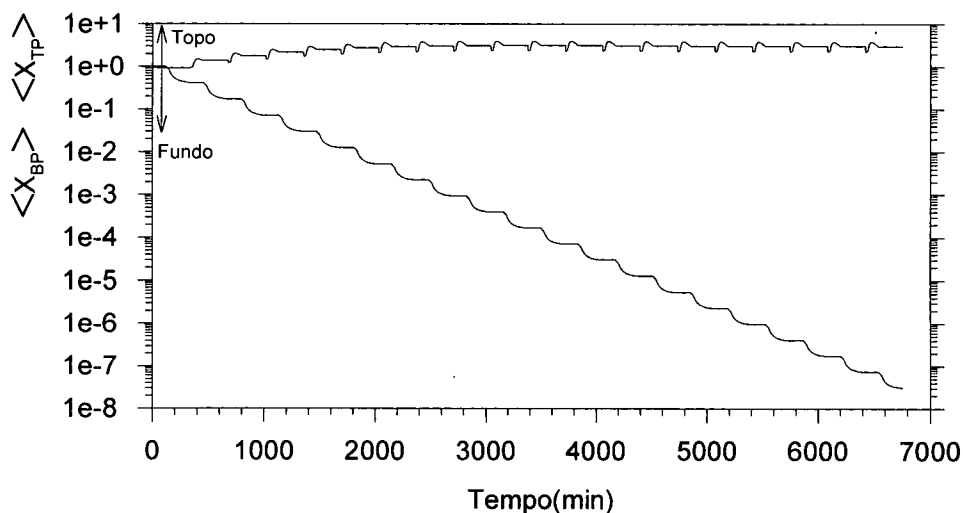


Figura III. 2. Histórico dos transientes das concentrações do topo e do fundo da coluna durante o processo de bombeamento paramétrico semi-contínuo em modo recuperativo utilizando-se o modelo de equilíbrio.

Com o objetivo de melhor visualizar o comportamento da concentração de soluto em função do tempo no estado estacionário construíram-se as Figuras III.3 e III.4. Na Figura III.3 pode-se observar o perfil de concentração durante o último ciclo do processo de bombeamento paramétrico térmico e vê-se claramente que a concentração aumenta e em seguida cai a um valor superior ao inicial, formando um pico durante o meio-ciclo quente, que no caso durou 118min, e se mantém constante enquanto está havendo a passagem da solução no meio-ciclo frio.

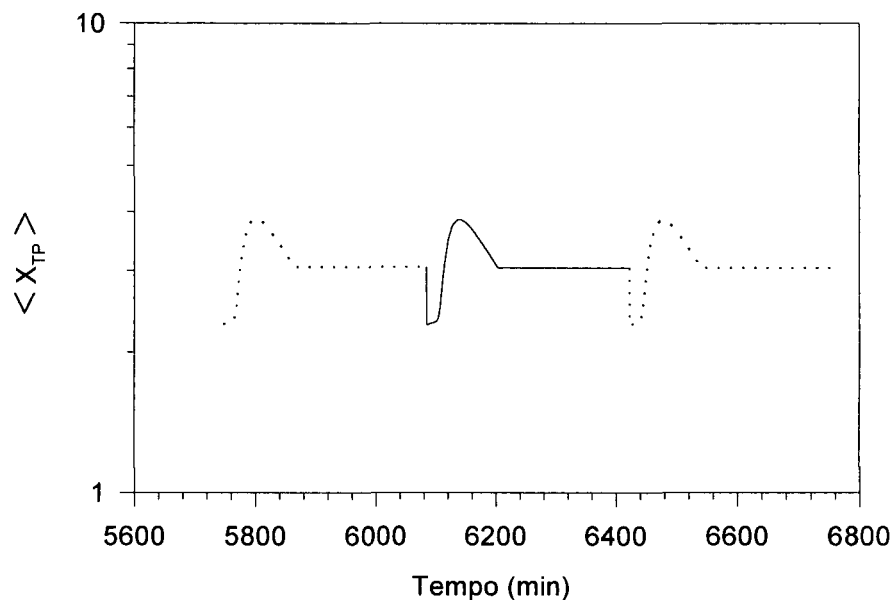


Figura III. 3- Histórico da concentração média durante um ciclo, em estado cíclico, no reservatório do topo durante o processo de bombeamento paramétrico semi-contínuo em modo recuperativo, utilizando-se o modelo de equilíbrio .

De forma análoga, na Figura III.4 observa-se o perfil de concentração no reservatório do fundo. Inicialmente a concentração está num patamar constante porque nesse tempo ocorre a passagem do fluido para o reservatório do topo por ocasião do semi-ciclo quente e, durante o meio-ciclo frio, pode-se ver que a concentração diminui, visto ser esse o objetivo deste processo, até ao final do ciclo.

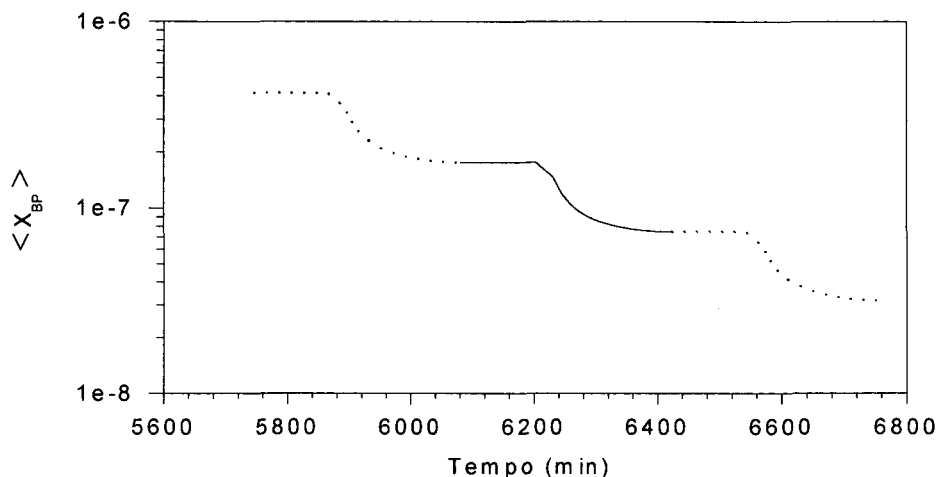


Figura III. 4. Histórico da concentração média durante um ciclo, no reservatório da base durante o processo de bombeamento paramétrico semi-contínuo em modo recuperativo, utilizando-se o modelo de equilíbrio .

Para que se possa entender o comportamento da penetração das ondas de concentração no leito durante cada meio-ciclo, far-se-á a análise das figuras mostradas a seguir, as quais representam o perfil de concentração de soluto no leito ao longo da coluna a determinados tempos.

A Figura III.5-a nos mostra que durante o meio-ciclo quente do primeiro ciclo de operação, o perfil de concentração é praticamente constante, ou varia muito pouco, o que pode ser observado pela pequena declividade da reta ao final dos 118 min de operação. Ao comparar-se com o trabalho publicado por Ferreira e Rodrigues (1995-a), no qual foi utilizado o modelo completo para a simulação do bombeamento paramétrico térmico, pode-se dizer que o modelo de equilíbrio apresenta uma maior capacidade de adsorção, o que se pode verificar levemente nesta figura, mas ficará mais pronunciado à medida que o tempo passa, o que é mostrado nas figuras seguintes. Com relação ao perfil axial de temperatura, pode-se observar que no tempo de 1 minuto ele é ainda o mesmo quando foi assumida uma temperatura inicial uniforme de 60°C no leito. Porém, quando o sistema atinge o estado estacionário térmico, observa-se uma diferença em torno de 8 °C entre o topo e o fundo da coluna, o que é facilmente visualizado ao final dos 118 minutos.



Já na Figura III.5-b, pode-se observar o perfil axial de concentração a vários tempos durante o meio-ciclo frio. Com relação ao perfil axial de temperatura, observa-se que existe um período transiente. Durante esse período, o topo da onda térmica se propaga para baixo porque a coluna é alimentada com uma solução com uma temperatura de 20 °C neste meio-ciclo. Então, como a temperatura dentro do leito diminui, mais soluto é adsorvido e um decréscimo na concentração de soluto pode ser observada perto do topo da coluna aos 127 minutos. Pode-se observar ainda nesta figura que a onda de temperatura se desloca mais rapidamente do que a da concentração de soluto no líquido, o que pode ser visto aos 154 minutos, onde o leito está praticamente a 20 °C enquanto que a frente de concentração está perto do topo da coluna. Como nesse tempo o leito está praticamente a 20 °C a concentração no fundo da coluna, representado por  $Z^* = 0$ , já está diminuindo. A partir deste tempo tem-se a propagação da onda de concentração no leito a 20 °C.

A Figura III.6 mostra-nos os perfis axiais de concentração e temperatura para o segundo ciclo, sendo apresentados os perfis do meio ciclo-quente e do meio-ciclo frio, respectivamente. Analisando-se a entrada da coluna no perfil axial de concentração mostrado na Figura III.6-a, pode-se observar um aumento da concentração de soluto na fase fluida em virtude da dessorção do soluto, visto que a temperatura da alimentação agora é da ordem de 60°C. Entretanto, aos 10 minutos, 40% do leito está ainda a 20°C, e 40% estão entre os 60°C e 20°C. Ainda assim, nesta região o perfil de concentração é o mesmo do final do primeiro ciclo. Aos 23 minutos o leito está quase atingindo os 60°C, tempo esse em que a onda de temperatura demorou para atravessar a coluna. Com relação ao máximo de concentração, ele está agora no topo da coluna.

Após efetuar-se 15 ciclos, observa-se que o estado estacionário foi atingido. De fato, o perfil de temperatura é praticamente o mesmo a partir do 4º ciclo até ao 15º ciclo. Mas com relação ao perfil de concentração do soluto na fase fluida, pode-se dizer que há um comportamento um pouco diferente daquele observado por Ferreira & Rodrigues (1995), quando haviam verificado um comportamento semelhante ao do 15º ciclo já no 6º ciclo, tanto para a concentração, quanto para a temperatura.

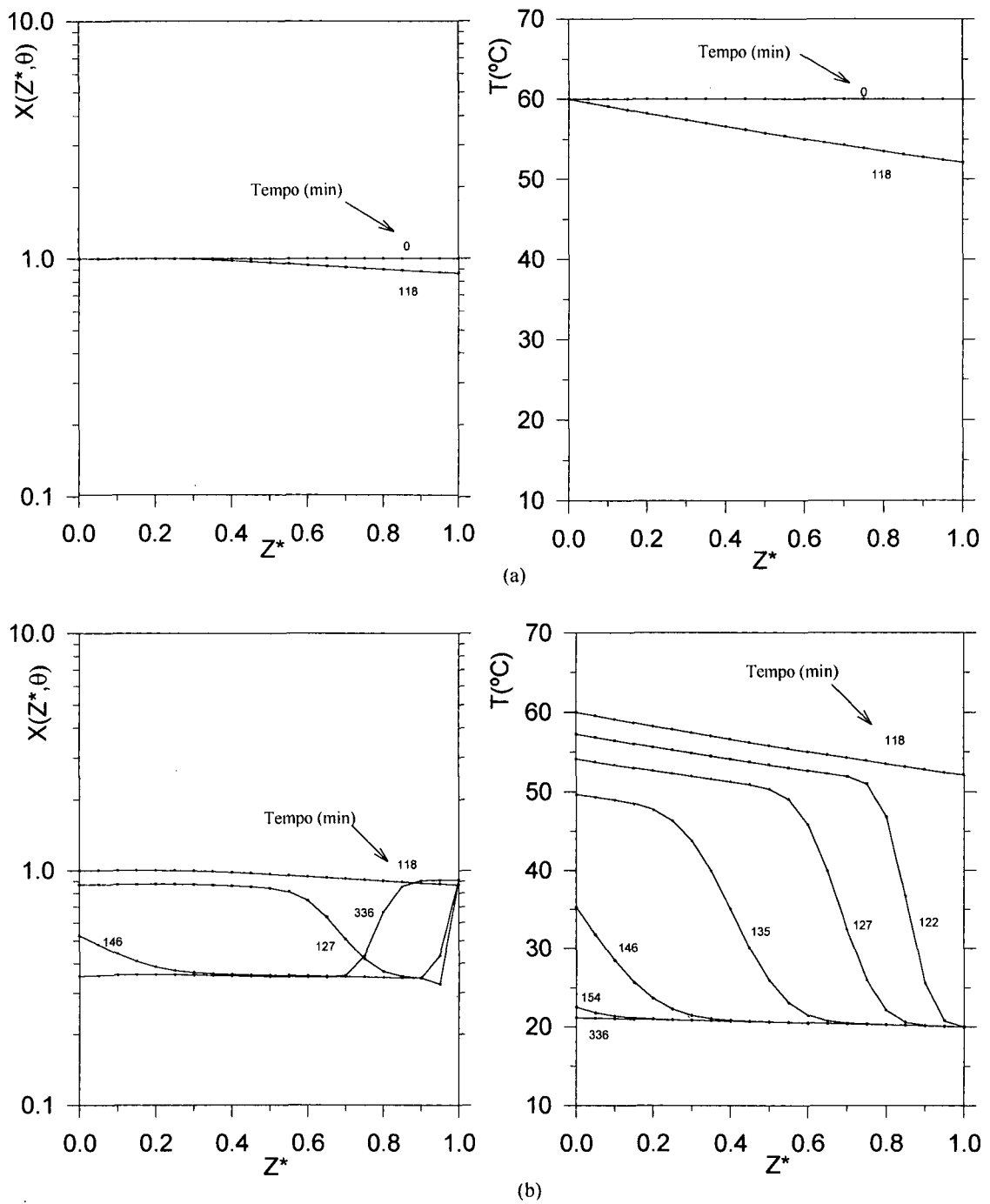


Figura III. 5 - Perfis de concentração e temperatura para o processo de bombeamento paramétrico semi-contínuo em modo recuperativo utilizando-se o modelo de equilíbrio a vários tempos durante o 1º ciclo: (a) meio-ciclo quente (b) meio-ciclo frio

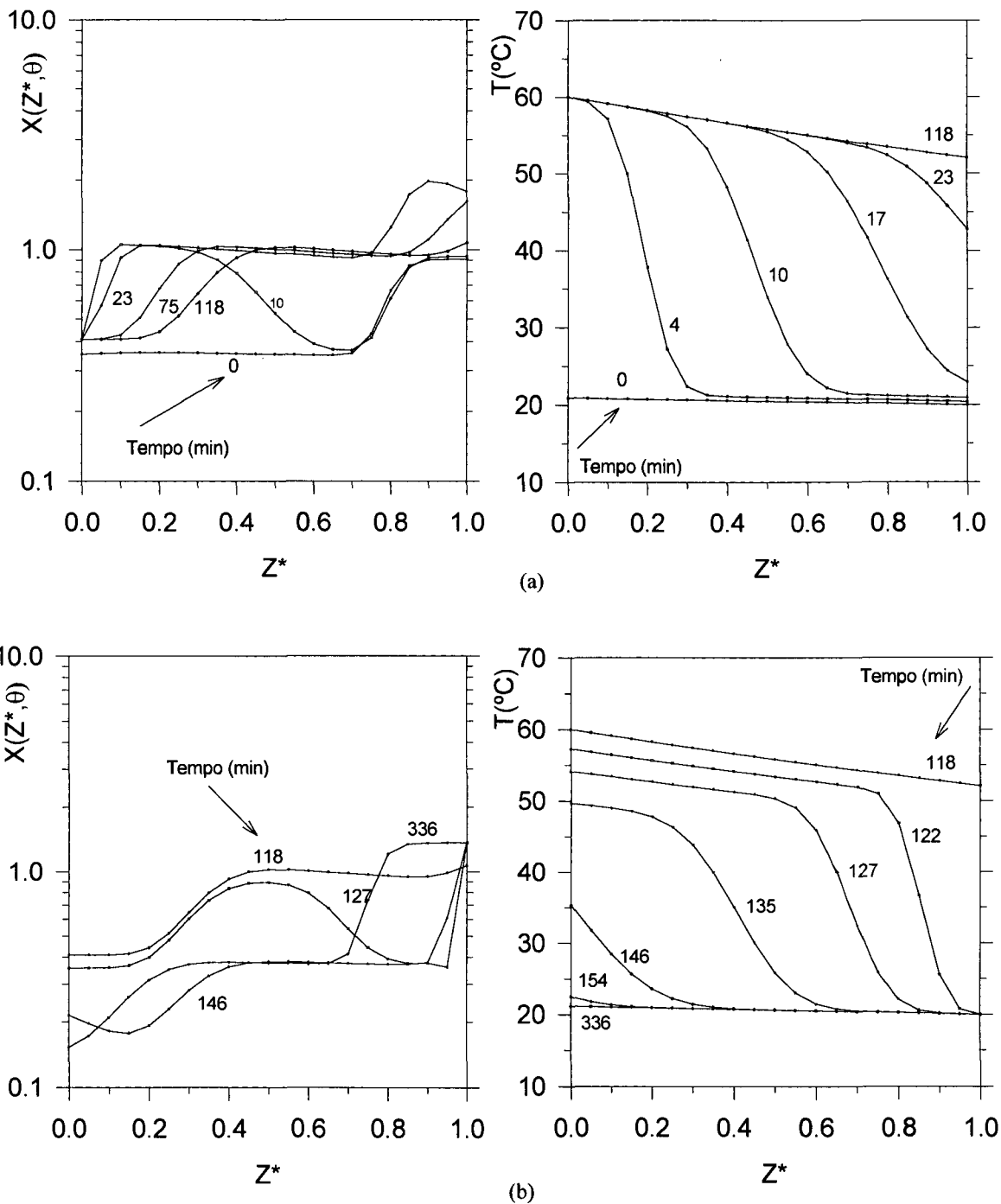


Figura III. 6 - Perfis de concentração e temperatura para o processo de bombeamento paramétrico semi-contínuo em modo recuperativo utilizando-se o modelo de equilíbrio a vários tempos durante o 2º ciclo: (a) meio-ciclo quente (b) meio-ciclo frio

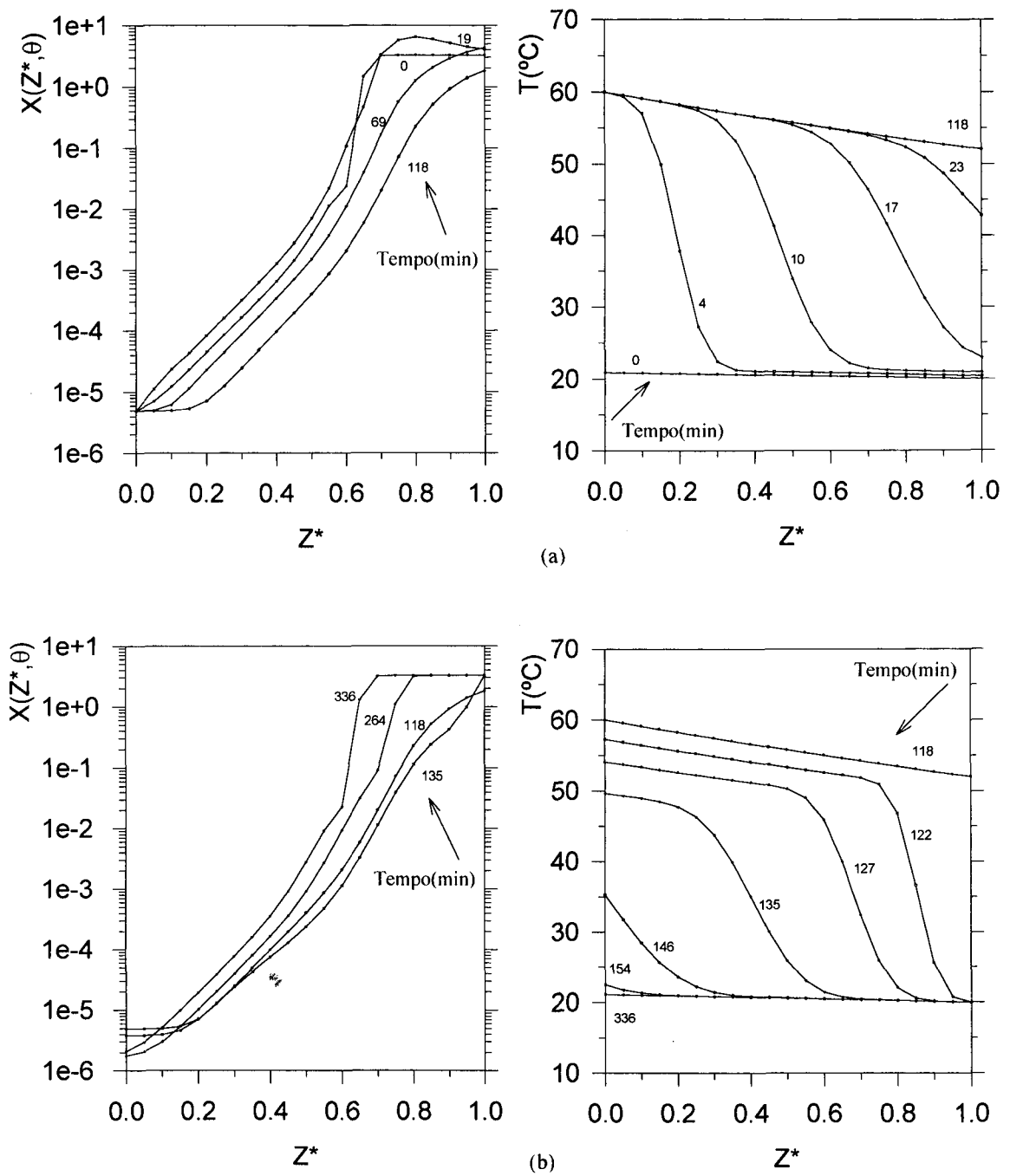


Figura III. 7 - Perfis de concentração e temperatura para o processo de bombeamento paramétrico semi-contínuo em modo recuperativo utilizando-se o modelo de equilíbrio a vários tempos durante o 15º ciclo: (a) meio-ciclo quente (b) meio-ciclo frio

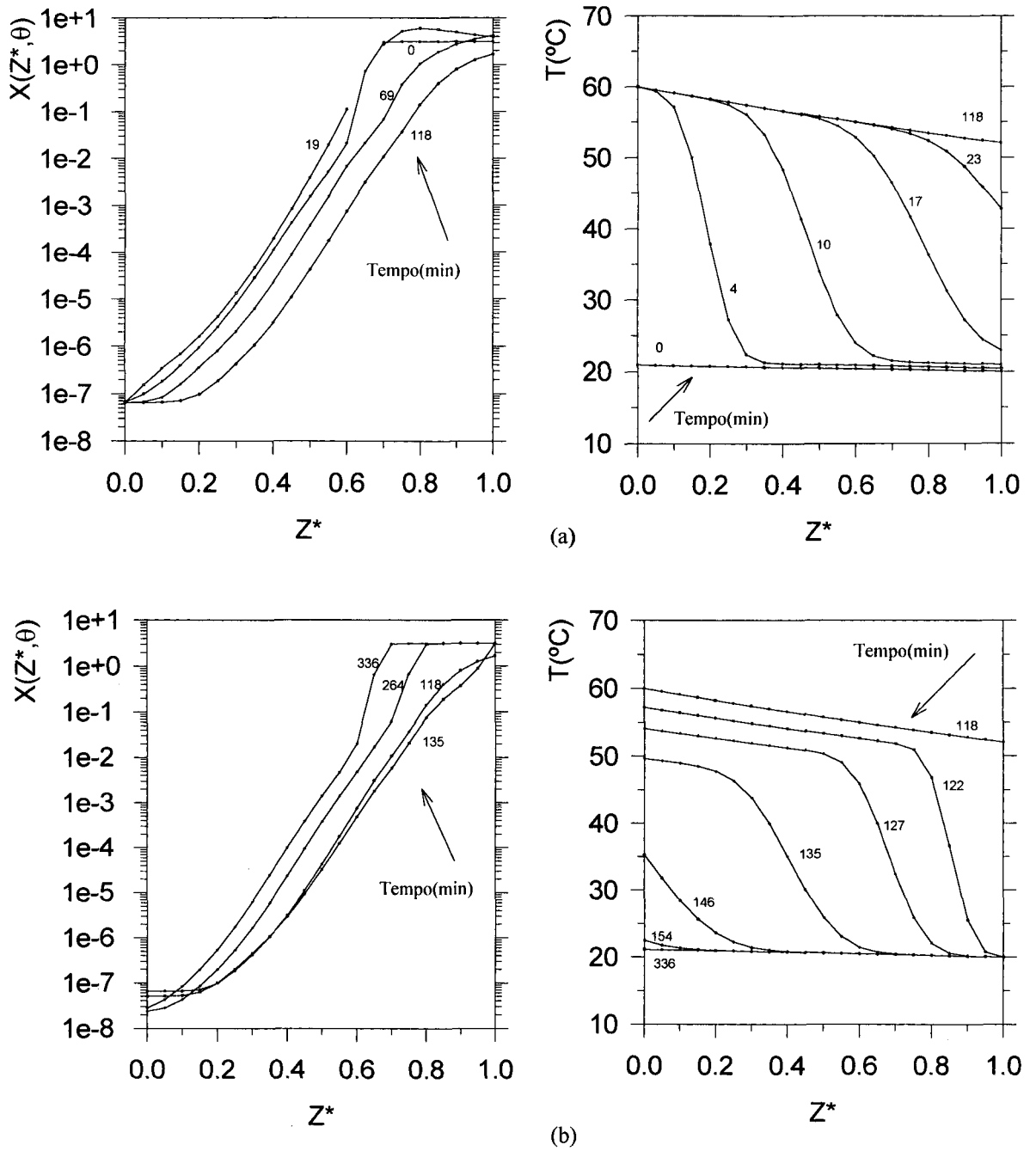


Figura III. 8 - Perfis de concentração e temperatura para o processo de bombeamento paramétrico semi-contínuo em modo recuperativo utilizando-se o modelo de equilíbrio a vários tempos durante o 20º ciclo: (a) meio-ciclo quente (b) meio-ciclo frio

## III.4 - EFEITO DO NÚMERO DE PECKET

O efeito do número de Peclet é mostrado na Figura III.9. Pode-se observar que quando o número de Peclet diminui, o efeito de dispersão axial aumenta, o que faz com que a separação obtida seja mais baixa. A dispersão axial tende a ser um fator limitante na separação, pois ela é causada pela mistura do fluido entre as partículas.

Os valores dos parâmetros utilizados nestas simulações estão na Tabela III.3, sendo que os valores do número de Peclet utilizados foram 20, 50 e 120. Além disso utilizou-se uma coluna com comprimento igual a 0.75m, e as vazões para o ciclo quente e para o ciclo frio:  $Q_{hc} = 3.33 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$  ( $\tau = 576\text{s}$ ) e  $Q_{cc} = 2.50 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$  ( $\tau = 773\text{s}$ ), o que resulta em um tempo de ciclo de 5.6h.

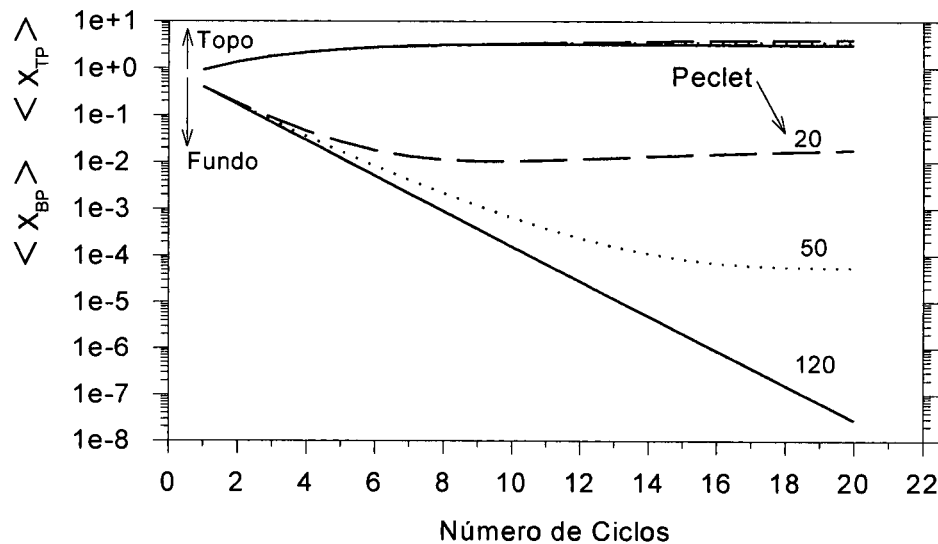


Figura III. 9 - Efeito do número de Peclet no processo de bombeamento paramétrico semi-contínuo em modo recuperativo utilizando-se o modelo de equilíbrio.

## ***CAPÍTULO IV***

### **MODELO DA FORÇA IMPULSORA LINEAR COM DISPERSÃO AXIAL**

O modelo da Força Impulsora Linear com Dispersão Axial para bombeamento paramétrico térmico, ou simplesmente Modelo LDF, como será denominado neste trabalho, é um modelo para sistemas de adsorção em leito fixo, e inclui equação de conservação da massa, considerando-se o termo de dispersão axial, equação de conservação da energia, relações de equilíbrio entre as fases, cinética de transferência de massa intraparticular descrita por LDF, condições iniciais e condições de contorno. Além disso, como o sistema é aberto, deve-se considerar os balanços externos nos reservatórios, quantificando, assim, os efeitos da alimentação e retirada dos produtos.

As hipóteses deste modelo são basicamente as mesmas consideradas no modelo de equilíbrio com dispersão axial. A diferença reside no fato de se adotar aqui uma velocidade de transferência de massa intraparticular descrita pelo modelo LDF.

#### IV.1 - DESENVOLVIMENTO DAS EQUAÇÕES DO MODELO

##### IV.1.1 - Balanço de Massa na Coluna

Seja a equação para o balanço de massa na coluna tal como a do Capítulo III:

$$D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \pm \frac{u}{\varepsilon} \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \left\{ \rho_h f_h \frac{\partial \langle q \rangle}{\partial t} + \varepsilon_p \frac{\partial \langle Cp \rangle}{\partial t} \right\} \quad (\text{IV.1})$$

Adimensionalizando-se segundo as relações descritas pelas Eqs III.16 a III.22 e com

$$X_p = \frac{C_p}{C_E} \quad (\text{IV.2})$$

Obtém-se a equação para o balanço de massa na coluna na forma adimensional:

$$\frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 X}{\partial z^{*2}} \pm \frac{\partial X}{\partial z^*} = \frac{\partial X}{\partial \theta} + \frac{\partial \langle Y \rangle}{\partial \theta} + v \frac{\partial \langle X_p \rangle}{\partial \theta} \quad (\text{IV.3})$$

#### IV.1.2 - Balanço Energético na Coluna:

A equação representativa do balanço energético na coluna será a mesma que foi desenvolvida no Capítulo III.

#### IV.1.3 - Isoterma de Equilíbrio de Adsorção

Seja a relação de equilíbrio entre a concentração de soluto nos poros e a quantidade adsorvida apresentada na Equação IV.4.

$$q^* = \frac{K_l Q_l C_p}{1 + K_l C_p} \quad (\text{IV.4})$$

$$\text{com } K_l = k_0 \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right)$$

Introduzindo-se as variáveis adimensionais X e T\*, definidas anteriormente, pode-se obter as equações adimensionalizadas para a isoterma de equilíbrio.

$$Y^* = \frac{\tilde{K}_l X_p}{1 + \tilde{K}_l X_p} \quad (\text{IV.5})$$

$$\text{com } \tilde{K}_l = k_0 \exp\left(\frac{\gamma}{T^*}\right)$$

#### IV.1.4 - Balanço de Massa no Interior das Partículas

Seja a equação do balanço de massa no interior das partículas:



$$\rho_h f_H \frac{\partial q}{\partial t} + \varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} = D_{pe} \left( \frac{\partial^2 C_p}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) \quad (\text{IV.6})$$

onde  $D_{pe} = \frac{\varepsilon_p D_m}{\tau_p}$ , sendo  $D_{pe}$  a difusividade efetiva nos poros,  $D_m$  o coeficiente de difusão molecular,  $\varepsilon_p$  a porosidade intraparticular,  $\tau_p$  o fator de tortuosidade e  $r$  a coordenada radial na partícula, pode-se rescrevê-la como:

$$\rho_h f_H \frac{\partial q}{\partial t} + \varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} = D_{pe} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) \quad (\text{IV.7})$$

Multiplicando-se a Equação IV.7 por  $r^2 dr$  e integrando-se entre  $r = 0$  e  $r = R_p$ , obtém-se:

$$\rho_h f_H \frac{\partial}{\partial t} \int_0^{R_p} r^2 q(r,t) dr + \varepsilon_p \frac{\partial}{\partial t} \int_0^{R_p} r^2 C_p(r,t) dr = D_{pe} \int_0^{R_p} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) r^2 dr \quad (\text{IV.8})$$

e sabendo-se que os valores das concentrações médias podem ser calculadas de acordo com as seguintes equações:

$$\langle q \rangle = \frac{3}{R_p^3} \int_0^{R_p} r^2 q(r,t) dr \quad (\text{IV.9})$$

$$\langle C_p \rangle = \frac{3}{R_p^3} \int_0^{R_p} r^2 C_p(r,t) dr \quad (\text{IV.10})$$

pode-se rescrever a Equação IV.8 da seguinte forma:

$$\rho_h f_H \frac{\partial \langle q \rangle}{\partial t} + \varepsilon_p \frac{\partial \langle C_p \rangle}{\partial t} = D_{pe} \frac{3}{R_p} \frac{\partial C_p}{\partial r} \Big|_{r=R_p} \quad (\text{IV.11})$$

Fazendo-se referência a Figura II.6, pode-se rescrever a Equação IV.11 através da linearização de  $\left. \frac{\partial C_p}{\partial r} \right|_{r=R_p}$  proposta no modelo LDF de Glueckauf (1947) resultando-se em  $\frac{C_{ps} - \langle C_p \rangle}{\alpha R_p}$ . Logo:

$$\rho_h f_h \frac{\partial \langle q \rangle}{\partial t} + \varepsilon_p \frac{\partial \langle C_p \rangle}{\partial t} = D_{pe} \frac{3}{R_p} \frac{C_{ps} - \langle C_p \rangle}{\alpha R_p} \quad (\text{IV.12})$$

Substituindo-se o valor de  $\alpha = \frac{1}{5}$  proposto por Rodrigues (1996) para partículas esféricas e rearranjando-se, pode-se obter a Equação IV.13

$$\rho_h f_h \frac{\partial \langle q \rangle}{\partial t} + \varepsilon_p \frac{\partial \langle C_p \rangle}{\partial t} = D_{pe} \frac{15}{R_p^2} [C_{ps} - \langle C_p \rangle] \quad (\text{IV.13})$$

sendo  $K_p = D_{pe} \frac{15}{R_p^2}$  (Glueckauf - 1955) denominada a constante do Modelo LDF e  $C_{ps}$  a concentração de soluto nos poros à superfície da partícula. Logo, pode-se escrever:

$$\rho_h f_H \frac{\partial \langle q \rangle}{\partial t} + \varepsilon_p \frac{\partial \langle C_p \rangle}{\partial t} = K_p [C_{ps} - \langle C_p \rangle] \quad (\text{IV.14})$$

Se não há resistência à transferência de massa para a superfície da partícula, ou seja,  $K_p$  tende a um valor muito grande, pode-se escrever que a concentração de soluto na superfície da partícula é igual a concentração de soluto na fase líquida:

$$C_{ps} = C$$

o que nos leva a

$$\rho_h f_H \frac{\partial \langle q \rangle}{\partial t} + \varepsilon_p \frac{\partial \langle C_p \rangle}{\partial t} = K_p [C - \langle C_p \rangle] \quad (\text{IV.15})$$

Adimensionalizando-se com os mesmos grupos descritos anteriormente, encontra-se:

$$\xi_m \frac{\partial \langle Y \rangle}{\partial \theta} + \nu \frac{\partial \langle X_p \rangle}{\partial \theta} = N_p [X - \langle X_p \rangle] \quad (\text{IV.16})$$

onde  $N_p = \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} K_p \tau$  é o número de unidades de transferência de massa na partícula.

#### IV.1.5 - Balanços nos Reservatórios:

Utiliza-se neste modelo as mesmas equações apresentadas no Capítulo III.

#### IV.1.6 - Condições de Contorno

Neste item, também se fará uso das equações apresentadas no Capítulo III.

#### IV.1.7 - Condições Iniciais

Utilizar-se-á as mesmas equações descritas no Capítulo III.

Tal como se fez anteriormente no Capítulo III, para que se possa visualizar todas as equações do modelo LDF, tanto na forma dimensional quanto na forma adimensional, construíram-se duas tabelas que contêm as referidas equações. São as Tabelas IV.1 e IV.2, respectivamente.

Tabela IV. 1 Equações Dimensionais do Modelo LDF

## BALANÇO DE MASSA EM UM ELEMENTO DE VOLUME DA COLUNA

$$D_{ax} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \pm \frac{u}{\varepsilon} \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \left\{ \rho_h f_h \frac{\partial \langle q \rangle}{\partial t} + \varepsilon_p \frac{\partial \langle C_p \rangle}{\partial t} \right\}$$

## BALANÇO DE ENERGIA NA COLUNA

$$K_{ae} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \pm \rho_f C_{p_f} u \frac{\partial T}{\partial z} - h_{we} a_w (T - T_{amb}) = \left[ \rho_f C_{p_f} \varepsilon + \rho_s C_s (1-\varepsilon) \right] \frac{\partial T}{\partial t}$$

## BALANÇO DE MASSA NO INTERIOR DAS PARTÍCULAS

$$\rho_h f_h \frac{\partial \langle q \rangle}{\partial t} + \varepsilon_p \frac{\partial \langle C_p \rangle}{\partial t} = K_p [C - \langle C_p \rangle]$$

## ISOTERMA DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

$$q^* = \frac{K_L Q_L C_p}{1 + K_L C_p}$$

$$\text{com } K_L = k_0 \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right)$$

## BALANÇO NOS RESERVATÓRIOS:

. Meio-ciclo quente:

$$\langle C_{BP} \rangle = \langle C_{BP} \rangle_{n-1}$$

$$\langle C_{TP} \rangle = \frac{(1-\phi_B) \langle C(L,t) \rangle_n}{(1+\phi_T)} + C_E \frac{(\phi_B + \phi_T)}{(1+\phi_T)}$$

. Meio-ciclo frio:

$$\langle C_{BP} \rangle = \langle C(0,t) \rangle_n$$

## CONDIÇÕES DE CONTORNO

. Meio-ciclo quente:

$$z=0 \quad C(0,t) = \langle C_{BP} \rangle_n \quad T = T_{hot\_feed}$$

$$z=L \quad \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} = 0 \quad \frac{\partial T(z,t)}{\partial z} = 0$$

- Meio-ciclo frio:

$$z=0 \quad \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} = 0 \quad \frac{\partial T(z,t)}{\partial z} = 0$$

$$z=L \quad C(L,t) = \langle C_{TP} \rangle_n \quad T = T_{cold\_feed}$$

## CONDIÇÕES INICIAIS

$$t=0 \quad C(z,0) = C_E \quad T(z,0) = T_0$$

Tabela IV. 2 - Equações Adimensionais do Modelo LDF

## BALANÇO DE MASSA EM UM ELEMENTO DE VOLUME DA COLUNA

$$\frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 X}{\partial z^{*2}} \pm \frac{\partial X}{\partial z^*} = \frac{\partial X}{\partial \theta} + \left\{ \xi_m \frac{\partial \langle Y \rangle}{\partial \theta} + \nu \frac{\partial \langle X_p \rangle}{\partial \theta} \right\}$$

## BALANÇO DE ENERGIA NA COLUNA

$$\frac{1}{Pe_h} \frac{\partial^2 T^*}{\partial z^{*2}} \pm \frac{\partial T^*}{\partial z^*} - N_{hw} (T^* - T_{amb}^*) = (1 + \xi_h) \frac{\partial T^*}{\partial \theta}$$

## BALANÇO DE MASSA NO INTERIOR DAS PARTÍCULAS

$$\xi_m \frac{\partial \langle Y \rangle}{\partial \theta} + \nu \frac{\partial \langle X_p \rangle}{\partial \theta} = N_p [X - \langle X_p \rangle]$$

## ISOTERMA DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

$$Y^* = \frac{\tilde{K}_L X_p}{1 + \tilde{K}_L X_p} \quad \text{com} \quad \tilde{K}_L = k_0 \exp\left(\frac{\gamma}{T^*}\right)$$

## BALANÇO NOS RESERVATÓRIOS:

. Meio-ciclo quente:

$$\langle X_{BP} \rangle = \langle X_{BP} \rangle_{n-1}$$

$$\langle X_{TP} \rangle = \frac{(1 - \phi_B) \langle X(1, \theta) \rangle_n + (\phi_B + \phi_T)}{(1 + \phi_T)}$$

. Meio-ciclo frio:

$$\langle X_{BP} \rangle = \langle X(0, \theta) \rangle_n$$

## CONDIÇÕES DE CONTORNO

. Meio-ciclo quente:

$$Z^*=0 \quad X(0, \theta) = \langle X_{BP} \rangle_n \quad T^* = T_{hot\_feed} / T_{ref}$$

$$Z^*=1 \quad \frac{\partial X(Z^*, \theta)}{\partial Z^*} = 0 \quad \frac{\partial T^*(Z^*, \theta)}{\partial Z^*} = 0$$

- Meio-ciclo frio:

$$Z^*=0 \quad \frac{\partial X(Z^*, \theta)}{\partial Z^*} = 0 \quad \frac{\partial T^*(Z^*, \theta)}{\partial Z^*} = 0$$

$$Z^*=1 \quad X(1, \theta) = \langle X_{TP} \rangle_n \quad T^* = T_{cold\_feed} / T_{ref}$$

## CONDIÇÕES INICIAIS

$$\theta = 0 \quad X(Z^*, 0) = 1$$

$$T^*(Z^*, 0) = T_0 / T_{ref}$$

## IV.2 - RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES

Apresenta-se nesta seção, os resultados obtidos durante as simulações com o modelo LDF. Os valores dos parâmetros utilizados nas simulações a que se referem as Figuras IV.1 a IV.9 são mostrados na Tabela III.3, concernente ao sistema experimental fenol-água/Duolite ES-861- Ferreira e Rodrigues (1995-b).

Além disso, pelo fato de termos encontrado resultados que se assemelham àqueles obtidos com o modelo de equilíbrio mais dispersão axial, ficam validados aqui os comentários feitos anteriormente e que são atribuídos às Figuras IV.1 a IV.9, sendo que a diferença principal observada diz respeito aos efeitos da resistência a transferência de massa incluídas neste modelo. Isto fica explícito quando se observa o comportamento apresentado pelos modelos na Figura IV.3.

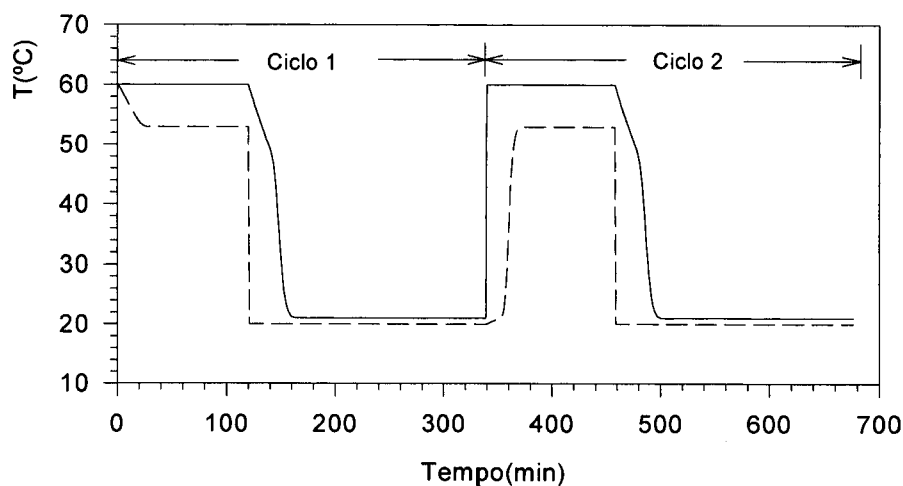


Figura IV. 1 - Histórico dos transientes de temperatura durante o processo de bombeamento paramétrico semi-contínuo em modo recuperativo para os dois primeiros ciclos utilizando-se o modelo LDF: (---) temperatura do fundo e (\_\_\_) temperatura do topo.

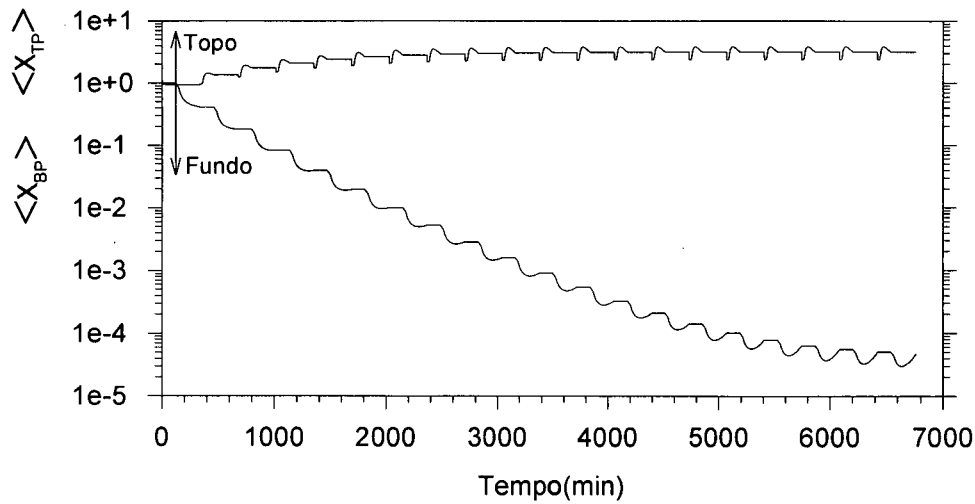


Figura IV. 2 - Histórico dos transientes das concentrações do topo e do fundo da coluna durante o processo de bombeamento paramétrico semi-contínuo em modo recuperativo utilizando-se o modelo LDF.

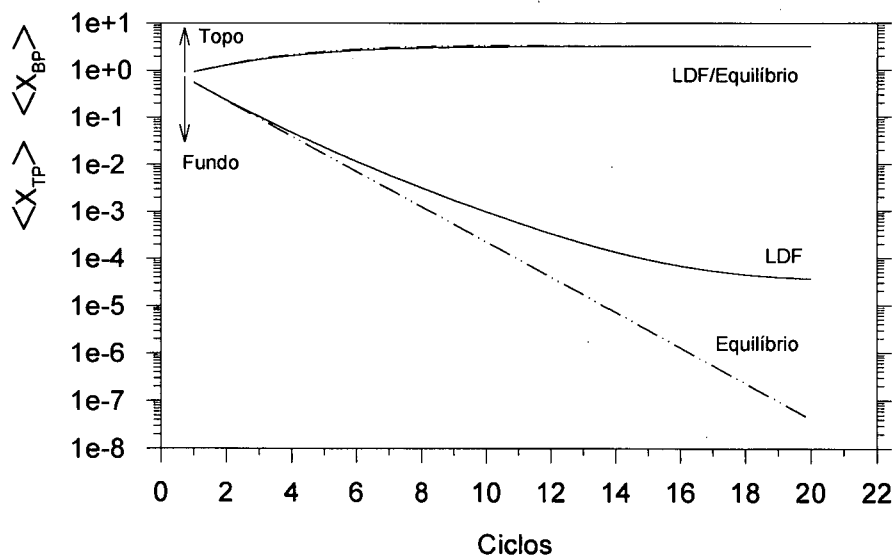


Figura IV. 3 - Comparação das concentrações médias do topo e do fundo da coluna durante o processo de bombeamento paramétrico semi-contínuo em modo recuperativo entre o modelo LDF e o modelo de Equilíbrio.

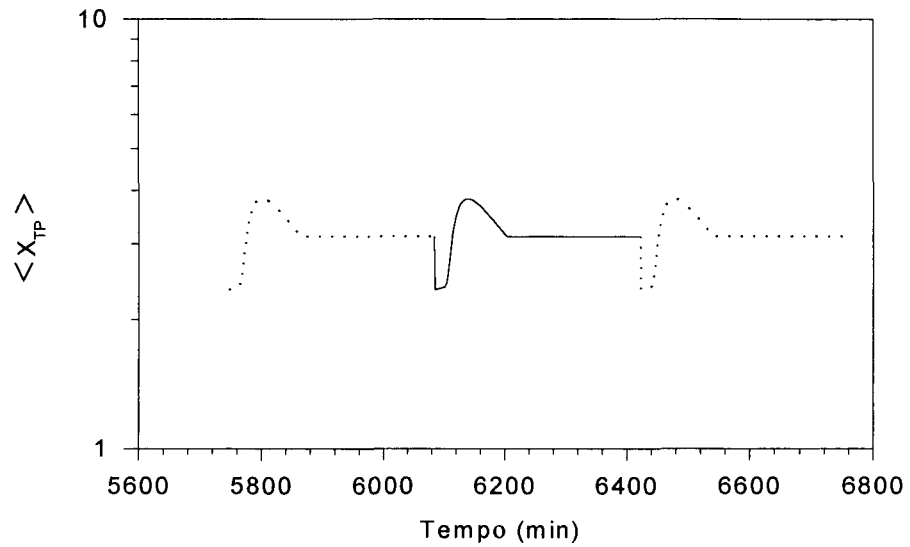


Figura IV. 4 - Histórico da concentração durante um ciclo, em estado cíclico, no reservatório do topo durante o processo de bombeamento paramétrico semi-contínuo em modo recuperativo utilizando-se o modelo LDF .

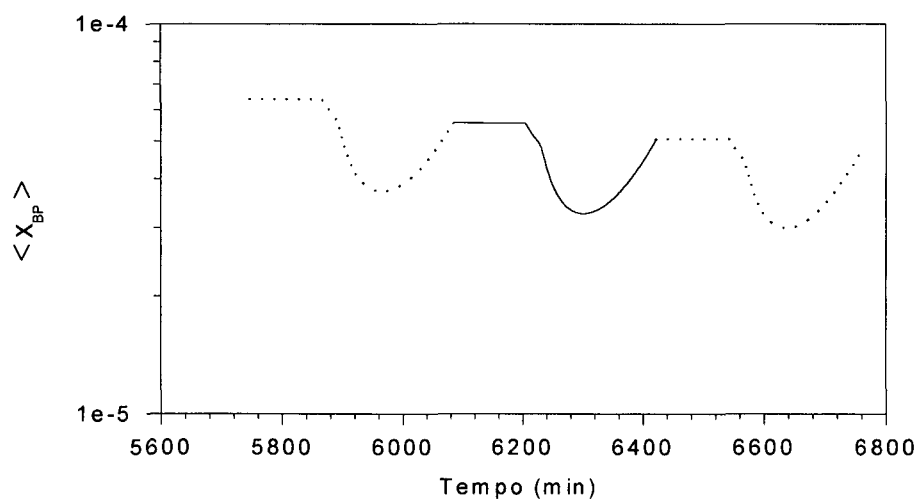


Figura IV. 5 - Histórico da concentração durante um ciclo, em estado cíclico, no reservatório do topo durante o processo de bombeamento paramétrico semi-contínuo em modo recuperativo utilizando-se o modelo LDF .



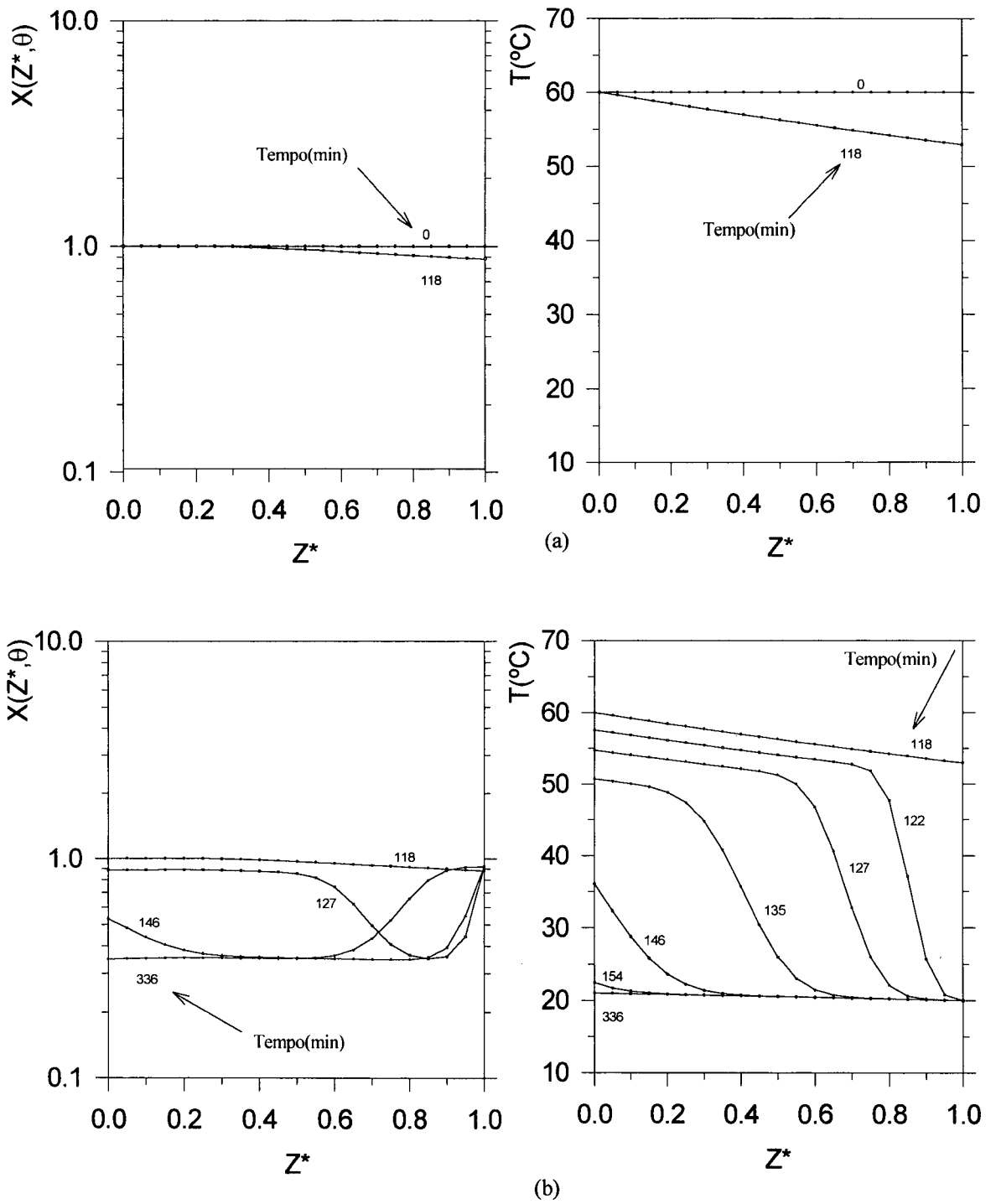


Figura IV. 6 - Perfis de concentração e temperatura para o processo de bombeamento paramétrico semi-contínuo em modo recuperativo utilizando-se o modelo LDF a vários tempos durante o 1º ciclo: (a) meio-ciclo quente (b) meio-ciclo frio

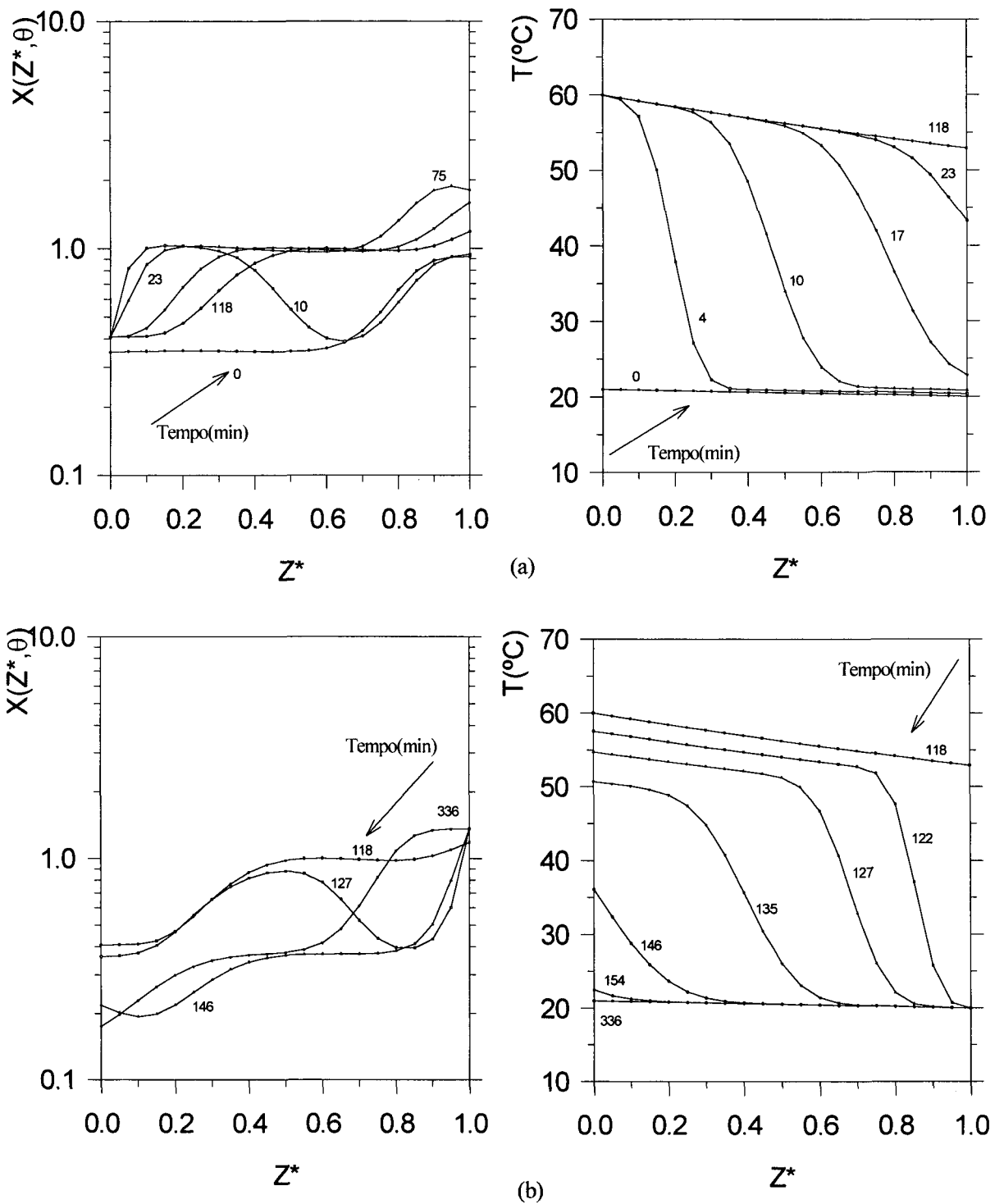


Figura IV. 7 - Perfis de concentração e temperatura para o processo de bombeamento paramétrico semi-contínuo em modo recuperativo utilizando-se o modelo LDF a vários tempos durante o 2º ciclo: (a) meio-ciclo quente (b) meio-ciclo frio

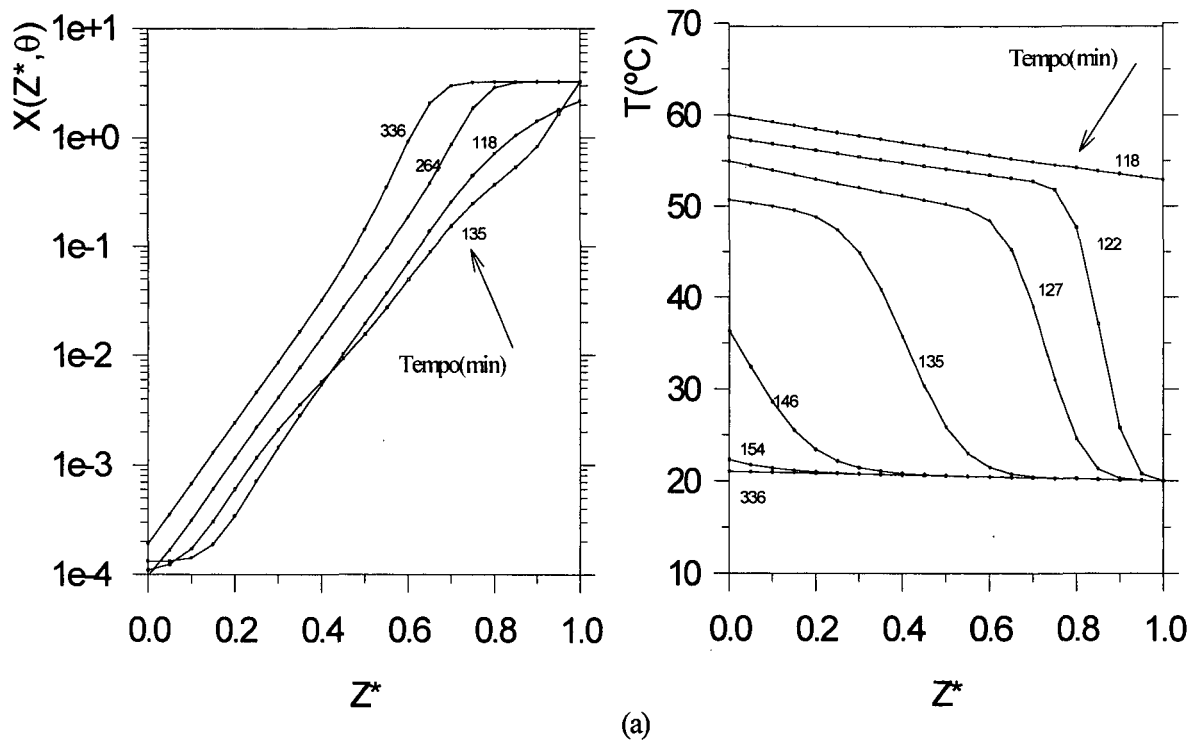
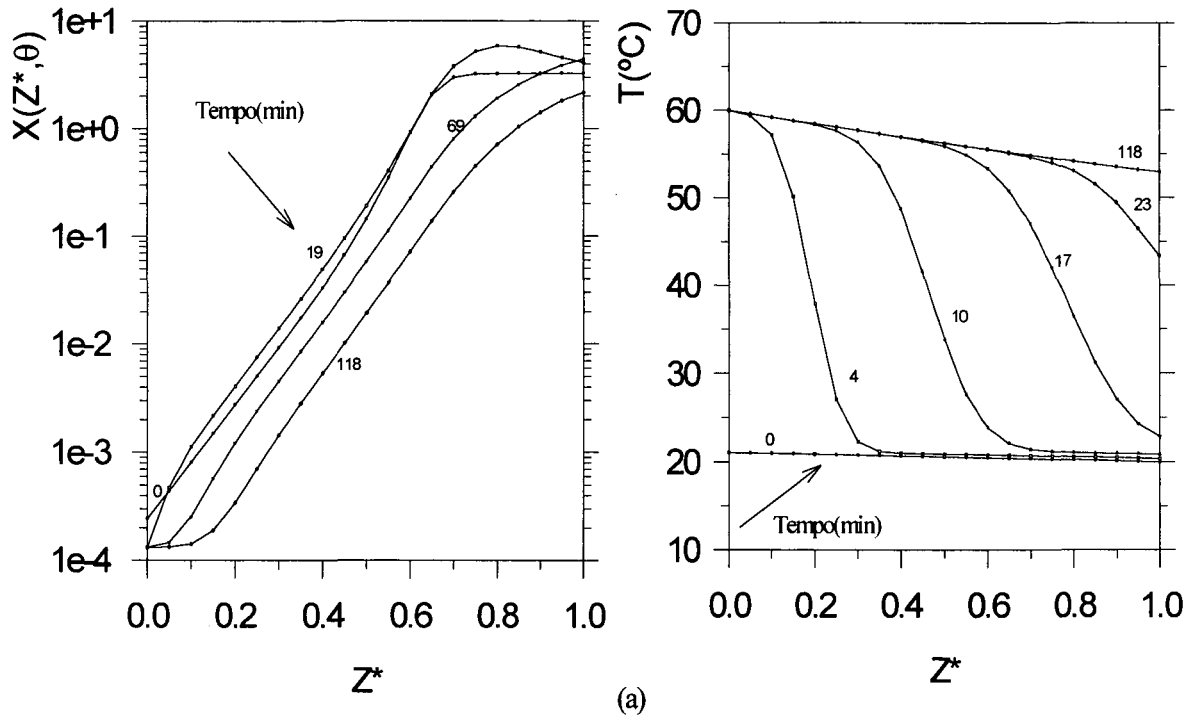


Figura IV. 8 - Perfis de concentração e temperatura para o processo de bombeamento paramétrico semi-contínuo em modo recuperativo utilizando-se o modelo LDF a vários tempos durante o 15º ciclo: (a) meio-ciclo quente (b) meio-ciclo frio

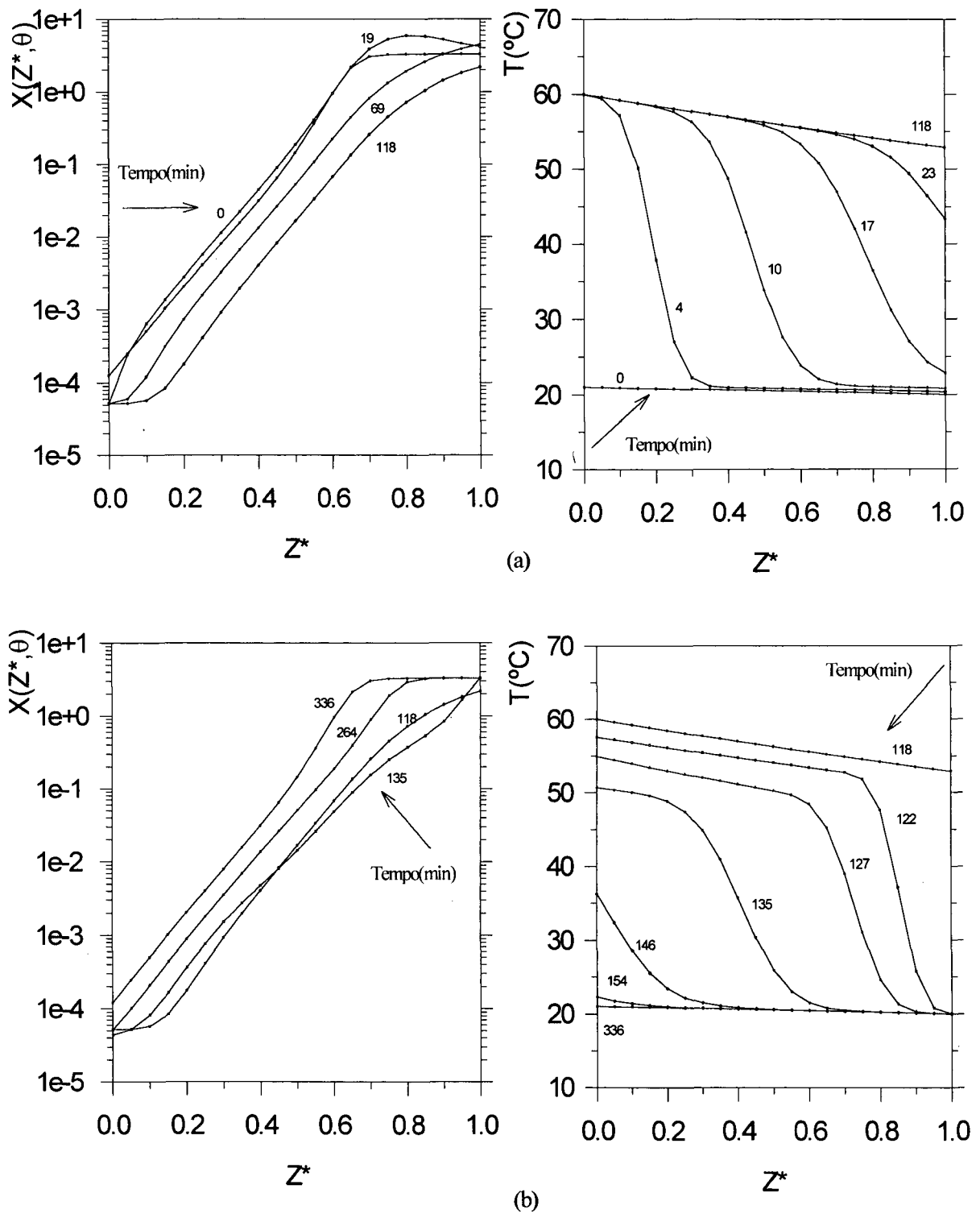


Figura IV. 9 - Perfis de concentração e temperatura para o processo de bombeamento paramétrico semi-contínuo em modo recuperativo utilizando-se o modelo LDF a vários tempos durante o 20º ciclo: (a) meio-ciclo quente (b) meio-ciclo frio

### IV.3 - ESTUDO DE SENSIBILIDADE DOS PARÂMETROS DO MODELO

#### IV.3.1 - Efeito do Tempo de Ciclo

Dentre os parâmetros estudados, encontra-se o tempo de ciclo, pois a alteração em seu valor implica na mudança das taxas de fluxo e, conseqüentemente, no tempo disponível para o contato entre o fluido que contém o soluto e entre o adsorvente. Em vista disso, a separação tende a melhorar quanto mais longo for o tempo de ciclo, o que pode ser constatado analisando-se a Figura IV.10. Esse comportamento é facilmente compreendido, uma vez que para uma taxa de fluxo pequena o contato estabelecido entre a fase móvel e a fase adsorvente é maior do que se teria a uma taxa de fluxo maior. De outro modo, tendo-se uma vazão muito elevada, pode acontecer o “Breakthrough”, o que significa que algum soluto passou direto pela coluna sem sofrer uma alteração na temperatura.

Como seria de se esperar, em termos de transferência de calor um efeito oposto é observado porque uma melhor separação é constatada quando a taxa de fluxo aumenta. Durante o meio-ciclo quente, o qual se dá em escoamento ascendente, a temperatura estacionária no topo da coluna aumenta a uma taxa de fluxo maior e tenderá a temperatura da solução de alimentação, no fundo da coluna, a taxas de fluxo muito altas. Isso indica que durante o meio-ciclo quente em cada seção da coluna haverá uma maior diferença de temperatura e ocorrerá uma maior separação.

De acordo com a Figura IV.10, pode-se observar também que a influência no tempo de ciclo na separação é controlada pelas limitações de transferência de massa.

Na Tabela IV.4 mostram-se todos os parâmetros utilizados nas simulações para o efeito do tempo de ciclo, e na Tabela IV.5 mostra-se como os parâmetros do modelo ( $K_p$  e  $N_{hw}$ ) variam com a mudança no tempo de ciclo e na taxa de fluxo, conseqüentemente, salientando-se que esses valores são complementares aqueles utilizados na Tabela III.3, e são obtidos pela alteração da taxa de fluxo durante o meio-ciclo quente e durante o meio-ciclo frio. Observando-se a primeira linha da Tabela IV.4, a qual foi escrita considerando-se o tempo de ciclo de 2.9 h, a duração de cada meio-ciclo é o tempo necessário para percolar todo o volume contido em um reservatório.

---

Então, para o meio-ciclo quente é necessário percolar um volume de  $0.0236 \text{ m}^3$  a uma taxa de fluxo de  $5 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ , resultando em um tempo de ciclo quente,  $t_{hc}$ , igual a 79 min, para a coluna de 0.85m de comprimento,  $K_p = 8.81 \text{ min}^{-1}$  e  $N_{hw} = 0.16$ , sendo calculados com  $D_{pe} = 5.4 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $R_0 = 2.35 \times 10^{-4} \text{ m}$  e  $\tau = 435 \text{ s}$ . Analogamente, para o meio-ciclo frio é necessário um tempo de meio-ciclo de 93 min para percolar  $0.0324 \text{ m}^3$  de solução utilizando-se o mesmo comprimento da coluna.

Tabela IV. 3 - Valores dos parâmetros utilizados nas simulações para o estudo do tempo de ciclo.

$Q_{hc} \cdot 10^6$ ( $\text{m}^3/\text{s}$ )	$Q_{hc} \cdot 10^6$ ( $\text{m}^3/\text{s}$ )	$t_{hc}$ (min)	$t_{cc}$ (min)	$t_c$ (h)	$K_{phc}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$K_{pcc}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$N_{hw}$ hc	$N_{hw}$ cc
5.00	5.83	79	93	2.9	8.81	3.56	0.16	0.14
4.42	4.17	89	130	3.5	8.81	3.56	0.19	0.20
4.42	3.53	89	152	4.0	8.81	3.56	0.19	0.23
3.33	2.50	118	218	5.6	8.81	3.56	0.25	0.33
2.50	2.50	157	217	6.2	8.81	3.56	0.33	0.33

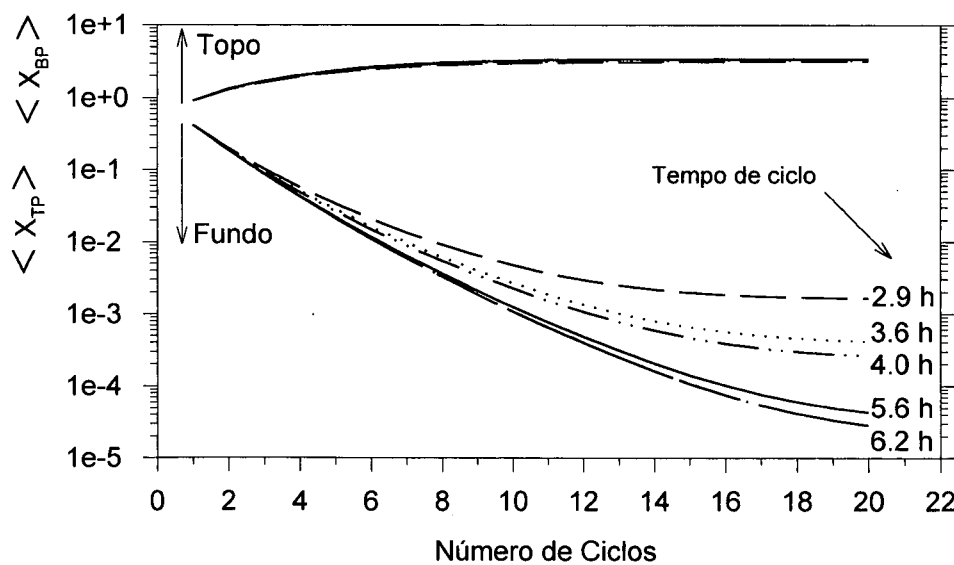


Figura IV. 10. Efeito do tempo de ciclo no transiente de concentração no topo e no fundo da coluna versus número de ciclos no processo de bombeamento paramétrico semi-contínuo em modo recuperativo utilizando-se o modelo LDF.

Tabela IV. 4 Valores dos parâmetros utilizados nas simulações para o estudo do tempo de ciclo, em complementação à Tabela III.3.

<u>Variáveis de operação:</u>	<u>Parâmetros de transporte:</u>
$Q_{hc} \times 10^6 (m^3/s) = 5.00, 4.42, 3.33, 2.50$	$K_{phc} (min^{-1}) = 8.81$
$Q_{cc} \times 10^6 (m^3/s) = 5.83, 4.17, 3.53, 2.50$	$K_{pcc} (min^{-1}) = 3.56$
	$N_{hwlc} = 0.16, 0.19, 0.25, 0.33$
	$N_{hwcc} = 0.14, 0.20, 0.23, 0.33$

### IV.3.2 - Efeito do Número de Peclet

Tendo sido feitas as mesmas simulações para o modelo de equilíbrio, as quais apresentaram comportamento semelhante ao atual, aquelas observações valem também para o modelo LDF. O comportamento da concentração de soluto ao longo da coluna a vários números de Peclet é mostrado na Figura IV.11. O valor dos parâmetros utilizados nessas simulações são encontrados na Tabela III.3, sendo que os valores para o número de Peclet utilizados neste caso são 20, 50, 120 e 200, para uma coluna de comprimento igual a 0.75m,  $Q_{hc} = 3.33 \times 10^{-6} m^3/s$  ( $\tau = 576s$ ) e  $Q_{cc} = 2.50 \times 10^{-6} m^3/s$  ( $\tau = 773s$ ).

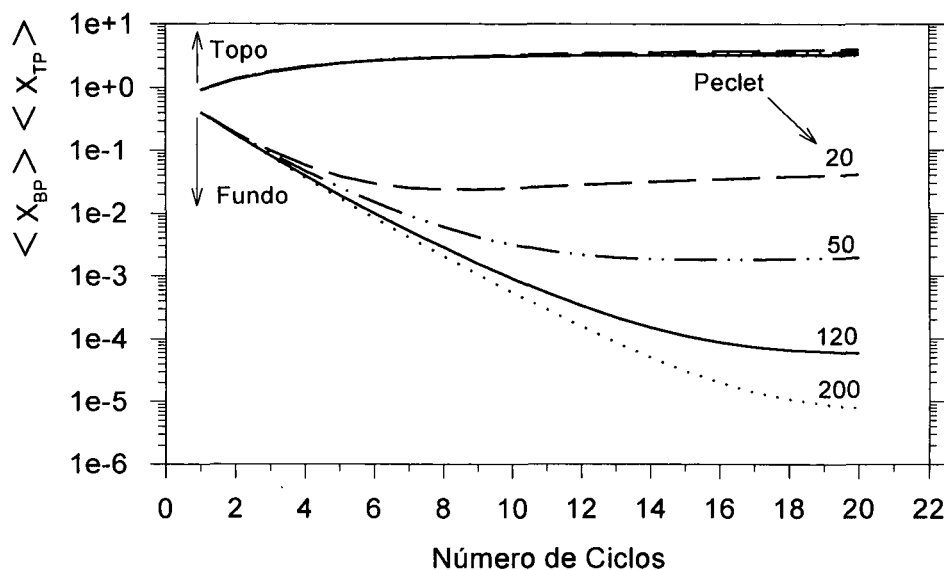


Figura IV. 11 Efeito do número de Peclet no transiente de concentração no topo e no fundo da coluna versus número de ciclos no processo de bombeamento paramétrico semi-contínuo em modo recuperativo utilizando-se o modelo LDF.

## IV.3.3 - Efeito do Raio da Partícula Adsorvente

Desde que a difusão no interior das partículas é o passo controlador, melhores separações serão obtidas quando pequenas partículas de adsorvente são usadas. Este efeito pode ser observado pela análise da Figura IV.12. Quando  $R_0$  diminui, a constante da *Força Impulsora Linear*,  $K_p$ , aumenta. A eficiência da adsorção ou dessorção pode, então, aumentar. De fato, a constante da *Força Impulsora Linear* é inversamente proporcional a  $R_0^2$ .

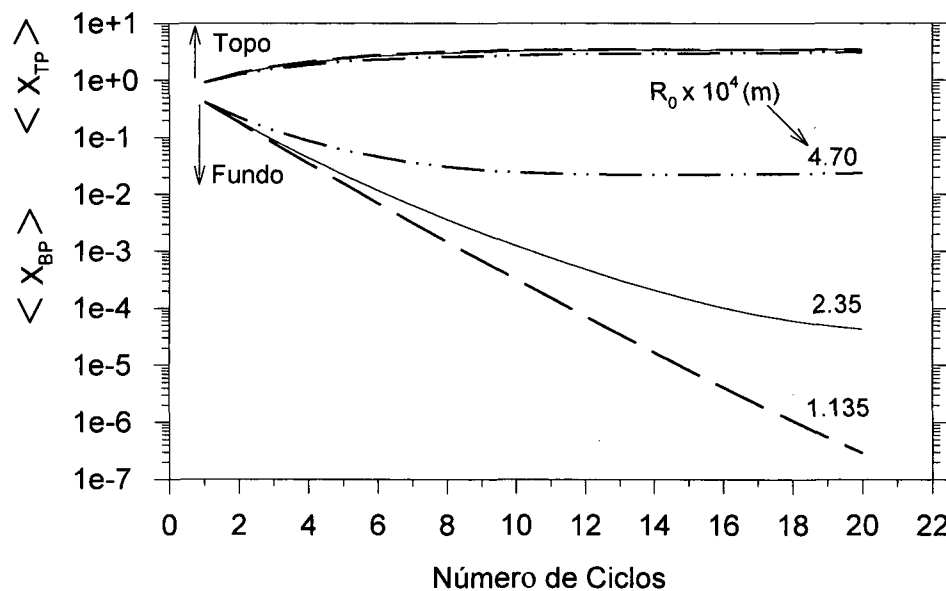


Figura IV. 12 - Efeito do raio da partícula adsorvente no transiente de concentração no topo e no fundo da coluna versus número de ciclos no processo de bombeamento paramétrico semi-contínuo em modo recuperativo utilizando-se o modelo LDF.

A Tabela IV.6 apresenta o sumário dos valores de  $K_p$ , parâmetro que varia com o raio da partícula, e  $N_{hw}$ , os quais foram mantidos constante durante cada meio-ciclo. As taxas de fluxo utilizadas também foram fixadas:  $Q_{hc} = 3.33 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$  ( $\tau = 653\text{s}$ ) e  $Q_{cc} = 2.50 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$  ( $\tau = 876\text{s}$ ), o que resulta em um tempo de ciclo de 5.6h, para uma coluna de comprimento igual a 0.85m. E na Tabela IV.7 apresenta-se os valores dos parâmetros utilizados nessas simulações em complementação a Tabela III.3.



Tabela IV. 6 - Valores dos parâmetros utilizados nas simulações para o estudo do tamanho do raio da partícula.

$R_0$ ( $\times 10^4$ m)	$K_{phc}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$K_{pcc}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$N_{hw}$ hc	$N_{iww}$ cc
1.175	35.24	14.26	0.25	0.33
2.35	8.81	3.56	0.25	0.33
4.70	2.20	0.89	0.25	0.33

Tabela IV. 7 - Valores de todos os parâmetros utilizados nas simulações para o estudo do tamanho do raio da partícula, em complementação à Tabela III.3.

**Parâmetros de transporte:**

$$K_{phc} (\text{min}^{-1}) = 35.24, 8.81, 2.20$$

$$K_{pcc} (\text{min}^{-1}) = 14.26, 3.56, 0.89$$

$$N_{hw} = 0.25$$

$$N_{iww} = 0.33$$

---

## ***CAPÍTULO V***

### **APRESENTAÇÃO DO PACOTE COMPUTACIONAL**

O presente pacote computacional foi desenvolvido na linguagem Visual Basic, versão 4.0, sendo concebido para fornecer ao usuário o melhor desempenho para a resolução das equações modeladas com o menor espaço de tempo e a maior interação entre o usuário e o equipamento possíveis no momento.

O modelo apresentado é constituído de equações diferenciais parciais parabólicas envolvendo as variáveis descritivas concentração de soluto e temperatura, dependentes de uma dimensão espacial, axial no leito, de uma dimensão temporal e, ainda, das condições de contorno e iniciais.

#### V.1 - SOLUÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO

Para solucionar o modelo, é necessário fazer a integração numérica das equações que o compõem, o que pode ser feito pela utilização de alguma das diversas subrotinas já desenvolvidas por vários autores e disponíveis aos usuários.

Na versão final deste trabalho, utilizou-se o pacote computacional PDECOL, um conjunto de subrotinas desenvolvidas por Madsen e Sincovec (1979), concebido para resolver problemas com uma dimensão espacial. Tem como base a subrotina para cálculo de zeros, derivadas nos zeros e interpolação de funções B-Spline desenvolvidas por De Boor (1977), e um integrador para sistemas de equações diferenciais ordinárias implícitas, GEARIB, desenvolvido por Hindmarsh (1976), que utiliza o método da colocação em elementos finitos. Uma descrição mais detalhada do PDECOL se encontra no Apêndice II, e a listagem do programa desenvolvido está no Apêndice III. Portanto, precisou-se escrever as equações na forma exigida pelo pacote computacional, e adicionar as subrotinas necessárias para a perfeita solução do modelo. A utilização deste pacote computacional, escrito na linguagem Fortran, gerou a necessidade de se compatibilizar as duas linguagens, o que se justifica pelo fato do Visual Basic apresentar uma interação muito boa com o usuário em vista de sua interface dinâmica e de fácil construção.

## V.2 - DESENVOLVIMENTO DO PACOTE COMPUTACIONAL

Basicamente, desenvolveu-se um pacote computacional que é capaz de solucionar os modelos propostos. Há a solução do sistema de equações através de um programa em Fortran que, pela associação ao Visual Basic, se torna de fácil execução por parte do usuário. Isto porque no Visual Basic o início de qualquer programa, por mais simples que ele seja, se dá pela interface com o usuário. Para tanto, basta criar um ou mais formulários, que serão a interface do programa, e colocar os dispositivos que se deseja utilizar, tais como gráficos, caixas de texto, caixas de diálogo, etc.

Apresenta-se na Figura V.1, o procedimento de execução do programa, através da observação do diagrama de blocos mostrado. Há um Programa Principal escrito em Visual Basic que funciona com um gerenciador de eventos, tais como os mostrados na Figura V.2, pois com os comandos executados pelo usuário este gerenciador irá determinar qual função deve ser realizada. Esse gerenciador está sempre à espera de algum evento, seja o movimento do mouse para a escolha em um dos menus do programa, o método a ser utilizado, ou a escolha de um valor inicial para um determinado problema. O Programa Principal em Visual Basic irá receber os dados de entrada do problema e fazer a devida comunicação com o Programa Principal em Fortran para que seja feita a leitura destes dados e proceda com a parte numérica do programa que será a integração das equações modeladas.

A interligação entre as duas linguagens se dá da seguinte forma: o programa em Visual Basic inicia por fazer a leitura dos dados iniciais necessários para que o Fortran possa ser executado, os quais são armazenados em um arquivo denominado DATABASE.DAT. O próximo passo será a chamada pelo Visual Basic do programa executável escrito na linguagem Fortran denominado CONCENTRAR.EXE ou PURIFICAR.EXE, conforme for a opção do usuário - concentrar o produto do topo ou purificar o produto do fundo, os quais foram desenvolvidos de acordo com os requisitos do pacote computacional PDECOL. Portanto, criou-se um programa principal escrito em Fortran que inicia pela chamada da subrotina, escrita em Fortran, que faz a leitura dos dados gerados pelo Visual Basic e que estão armazenados no arquivo de dados DATABASE.DAT, como foi mencionado anteriormente. Após a leitura dos dados de entrada, o programa principal escrito em Fortran fará a chamada

---

do conjunto de subrotinas PDECOL com todos os argumentos necessários para que ela funcione adequadamente. Durante o tempo de ciclo escolhido, as subrotinas PDECOL irão fazer a integração das equações fornecidas pela Subrotina F, levando-se em consideração as condições iniciais definidas na Subrotina UINIT, bem como as condições de contorno apresentadas na Subrotina BNDRY. A Subrotina FVAL não foi desenvolvida, pois a integração numérica foi realizada através do método das cordas com o jacobiano calculado internamente por diferenças finitas, o que está descrito com mais detalhes no Apêndice II.

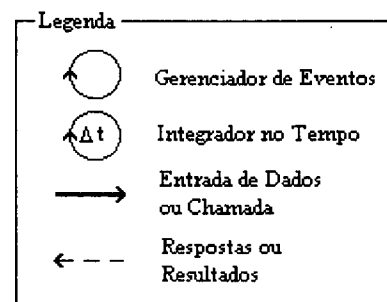
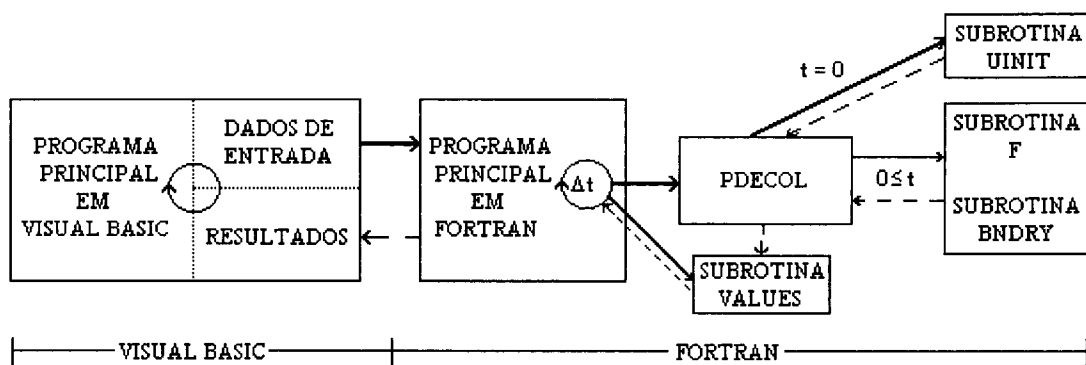


Figura V.1 - Diagrama de Blocos

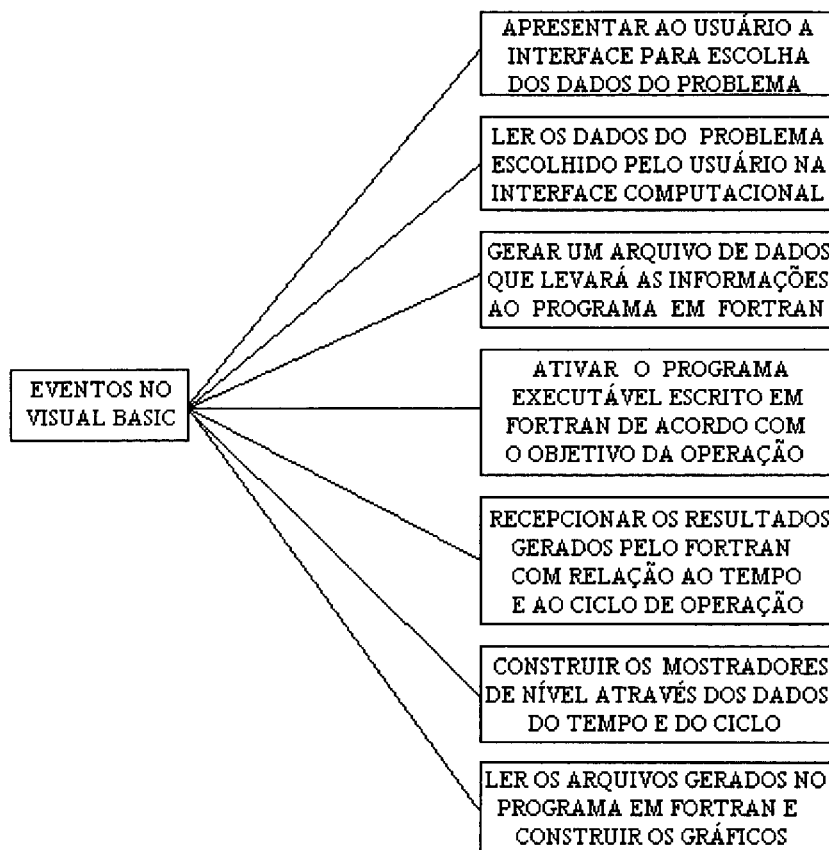


Figura V.2 - Eventos no Visual Basic

Ainda no programa principal escrito em Fortran, após a chamada do conjunto de subrotinas PDECOL, há a chamada da subrotina VALUES( ), a qual irá fornecer os valores da posição no leito, da concentração de soluto na fase líquida, a temperatura do leito e a concentração de soluto nos poros a cada intervalo de tempo. Esses valores serão armazenados em tantos arquivos quantos forem o número de ciclos, sendo que para cada meio-ciclo serão armazenados cada um dos dados de saída enumerados acima, sempre obedecendo a um critério pré-definido para a identificação posterior dos resultados. Para o meio-ciclo quente utilizou-se o nome *conch\*.dat*, onde \* são os números de ciclos, e para o meio-ciclo frio utilizou-se o nome *concc\*.dat*. Além desses arquivos, são gerados os arquivos denominados *Topo.dat* e *Fundo.dat*, os quais contém os resultados obtidos na saída da coluna para o produto do topo e do fundo, respectivamente. Para que se construísse um gráfico que fosse mostrando a evolução da concentração média de soluto na fase líquida no produto do topo e do fundo, bem

como indicar ao usuário em qual meio-ciclo se encontra a simulação, foi criado um arquivo compartilhado denominado *Temporal.dat*.

Neste ponto, o programa em Visual Basic já está apto a continuar a sua função: gerar uma interface amigável entre a máquina e o usuário. Portanto, quando o Visual Basic conseguir ler o último arquivo gerado pelo Fortran ele poderá iniciar o processo de depuração dos dados gerados pelo Fortran. Isto é feito através da leitura dos arquivos de dados mencionados acima, a partir dos quais o Visual Basic irá desenvolver os gráficos que o usuário poderá visualizar ao final desta etapa.

### V.3 - UTILIZAÇÃO DO PACOTE COMPUTACIONAL

Passada a parte teórica do desenvolvimento do pacote computacional, inicia-se a parte prática, onde ensinar-se-á ao usuário como proceder para executar o programa com sucesso.

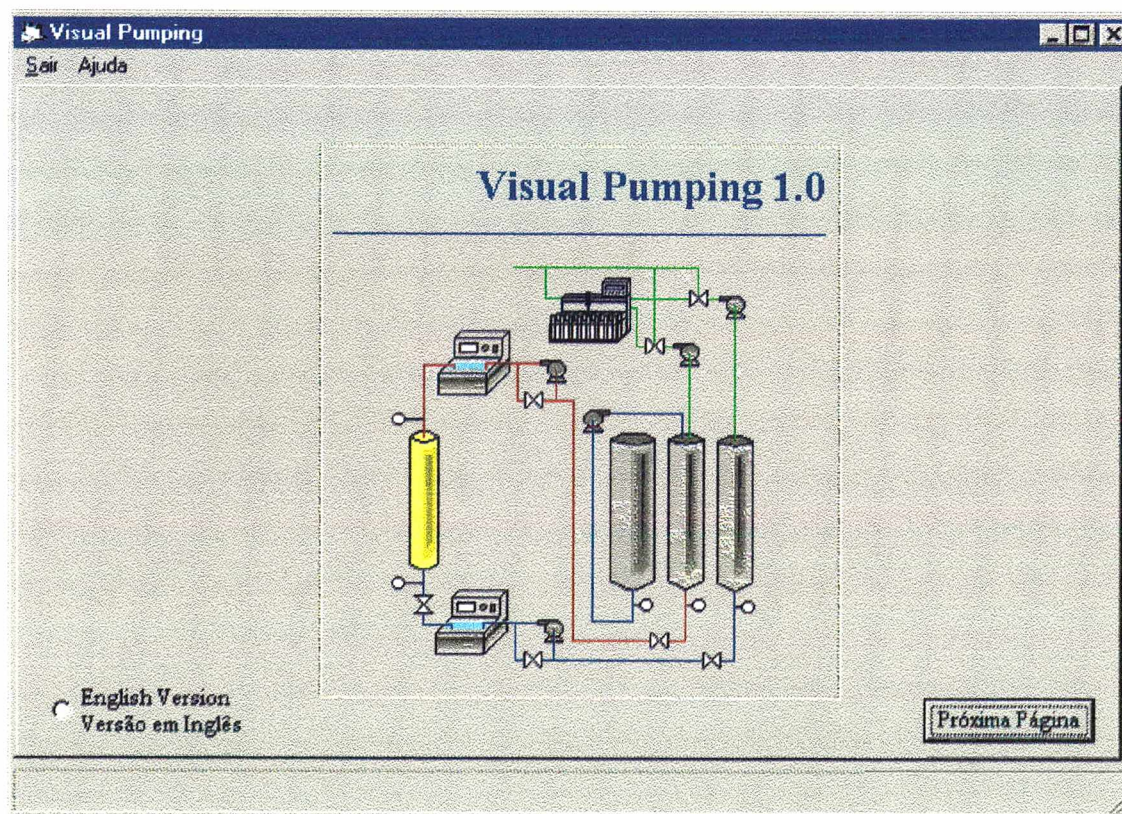


Figura V.3 - Tela de Apresentação

Estando de posse do arquivo executável do programa de simulação para Adsorção por Bombeamento Paramétrico Térmico, denominado *Visual Pumping 1.0*, o usuário deve instalar o programa, e a seguir terá a tela de apresentação (Figura V.3). Inicialmente, pode-se escolher o idioma Inglês como uma alternativa ao Português. Há o menu Sair, que permite ao usuário abandonar o programa, e o menu Ajuda, no qual existem informações que poderão ajudar ao usuário. Para se iniciar o programa deve-se avançar até a página seguinte através do botão específico.

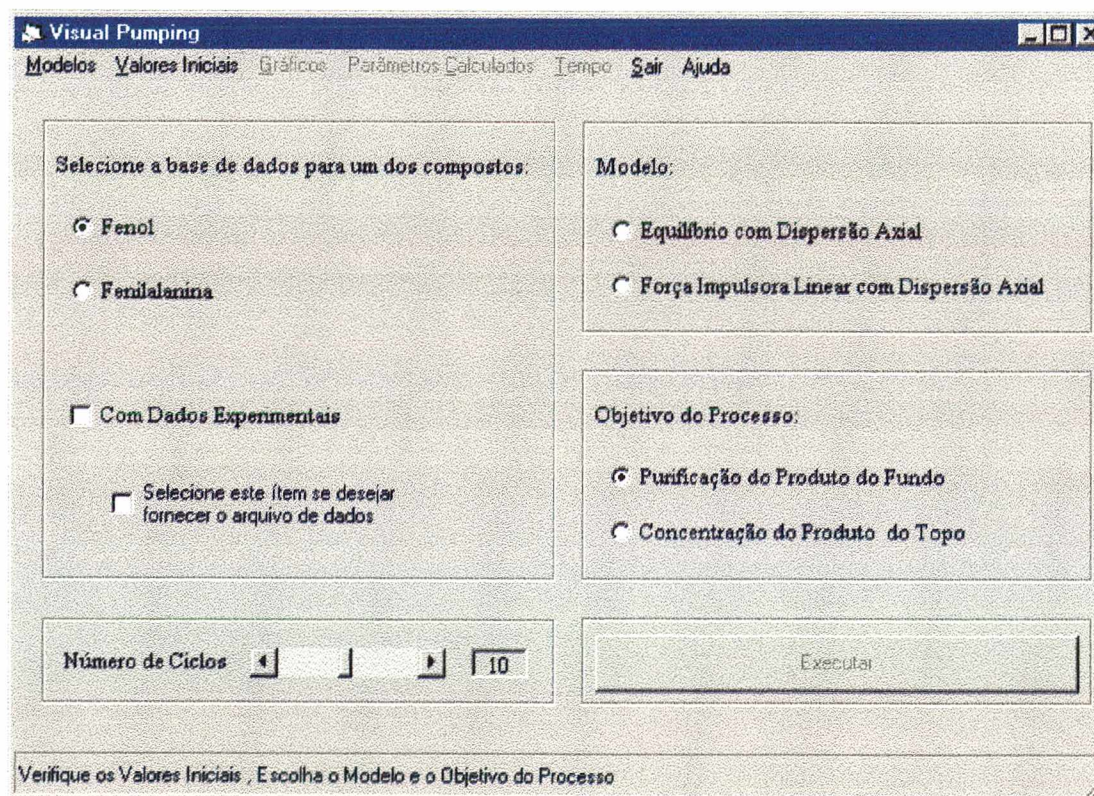


Figura V.4 - Tela Principal

Na Figura V.4 observa-se que existem algumas opções a serem feitas. O usuário pode observar que existe uma barra auxiliar na parte inferior da tela, na qual são exibidas algumas mensagens. Até que o modelo seja escolhido, aparecerá uma mensagem indicando que os valores devem ser verificados, o modelo e o objetivo do processo também devem ser escolhidos. Pode-se começar por escolher o modelo em que se deseja realizar as simulações. Para tanto, deve-se dirigir o mouse até o menu “Modelos” e escolher-se dentre as opções disponíveis. Nesse local são apresentadas as equações de cada um dos modelos disponíveis: o modelo de Equilíbrio e o modelo

LDF. É importante salientar que o programa não assume um modelo pré-definido, isto com o intuito de se evitar enganos ao se utilizar o pacote computacional. Assim, para disponibilizar o botão “Executar”, o usuário deverá escolher, pelo menos, o Modelo a ser utilizado. Nota-se na figura anterior que o botão “Executar” está indisponível.

Além disso, pode-se escolher entre dois solutos, o fenol e a fenilalanina, para se fazer a simulação. Para cada um deles existe uma base de dados com todos os parâmetros, características da resina e do leito, variáveis operacionais e parâmetros de transporte. Pode-se escolher, ainda, fazer a comparação com os dados experimentais obtidos para cada um dos casos. Basta, portanto, assinalar o local correspondente na tela. Neste caso convém simular com os dados que já estão armazenados no programa. Caso se possuam dados experimentais diferentes daqueles armazenados, basta escolher ainda a opção adequada ao fornecimento de dados experimentais e fazer as alterações nos parâmetros do modelo.

**Equações específicas do Modelo de Equilíbrio com Dispersão Axial**

Modelos | Valores Iniciais | Gráficos | Parâmetros Calculados | Tempo | Sair | Ajuda

**BALANÇO DE MASSA EM UM ELEMENTO DE VOLUME DA COLUNA**

$$\frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 X}{\partial Z^2} \pm \frac{\partial X}{\partial Z} = (1 + \nu) \frac{\partial X}{\partial \theta} + \xi_m \frac{\partial Y}{\partial \theta}$$

**BALANÇO DE ENERGIA NA COLUNA**

$$\frac{1}{Pe_s} \frac{\partial^2 T^*}{\partial Z^2} \pm \frac{\partial T^*}{\partial Z} - N_{sm}(T^* - T_{amb}) = (1 + \xi_s) \frac{\partial T^*}{\partial \theta}$$

**ISOTERMA DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO**

$$Y^* = \frac{K_L X}{1 + K_L X}$$

com  $K_L = k_D \exp\left(\frac{Y}{T^*}\right)$        $Y = \frac{-\Delta H}{R T_{ref}}$

OK!

Verifique os Valores Iniciais, Escolha o Modelo e o Objetivo do Processo

Figura V.5 - Equações específicas do Modelo de Equilíbrio



De acordo com a Figura V.5, pode-se visualizar as Equações Específicas de cada modelo, no caso o de Equilíbrio, e, se o usuário desejar, as Equações dos Reservatórios, Condições de Contorno e Iniciais, únicas para os dois modelos.

Sendo conhecidos os modelos, o problema já teria os dados necessários para que o programa fosse executado. Mas o pacote computacional dá ao usuário as ferramentas para que ele possa adequar o programa às condições desejadas de simulação ou, para que ele tenha ciência dos dados de entrada do problema. Para isso se pode acessá-los de uma maneira muito prática. Basta selecionar o menu “Valores Iniciais” e o programa irá apresentar os valores dos Parâmetros, bem como o valor das constantes matemáticas que serão utilizadas no PDECOL, sendo possível escolher cada um dos tópicos e alterar, ou não, os dados desejados.

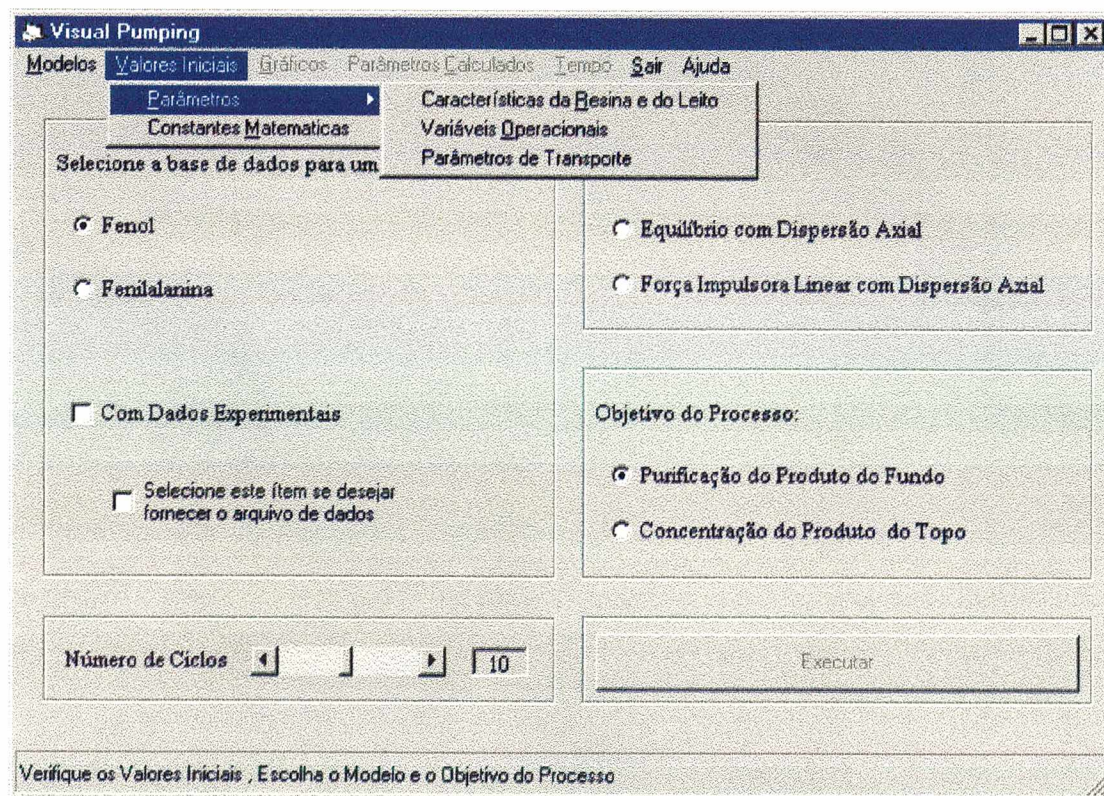


Figura V.6 - Tela Principal com detalhe - Valores Iniciais

Conforme pode se observar na Figura V.6, o usuário poderá fazer algumas opções com relação aos dados iniciais. Para que se tenha uma idéia de como os dados estão dispostos, apresenta-se as Figuras V.7 a V.10, sendo que se poderá fazer a alteração do valor no retângulo que contém o respectivo valor. Vale lembrar, porém,

que os valores dos parâmetros iniciais, mesmo que tenham sido alterados retornarão aos valores pré-definidos ao final de cada simulação. Portanto, se o usuário desejar fazer várias simulações, estas com valores que não sejam aqueles pré-escolhidos, deverá ter o cuidado de entrar com os dados do seu problema tantas vezes quantas forem necessárias.

Para que não existam dúvidas com relação aos valores com que o programa foi executado, há um arquivo que armazena os dados iniciais do programa. Portanto, o usuário pode guardar os dados onde desejar ou até mesmo imprimí-los e anexá-los aos gráficos do programa de simulação. O nome dos arquivos gerados são “DATABASE” e “DATPDECOL”.

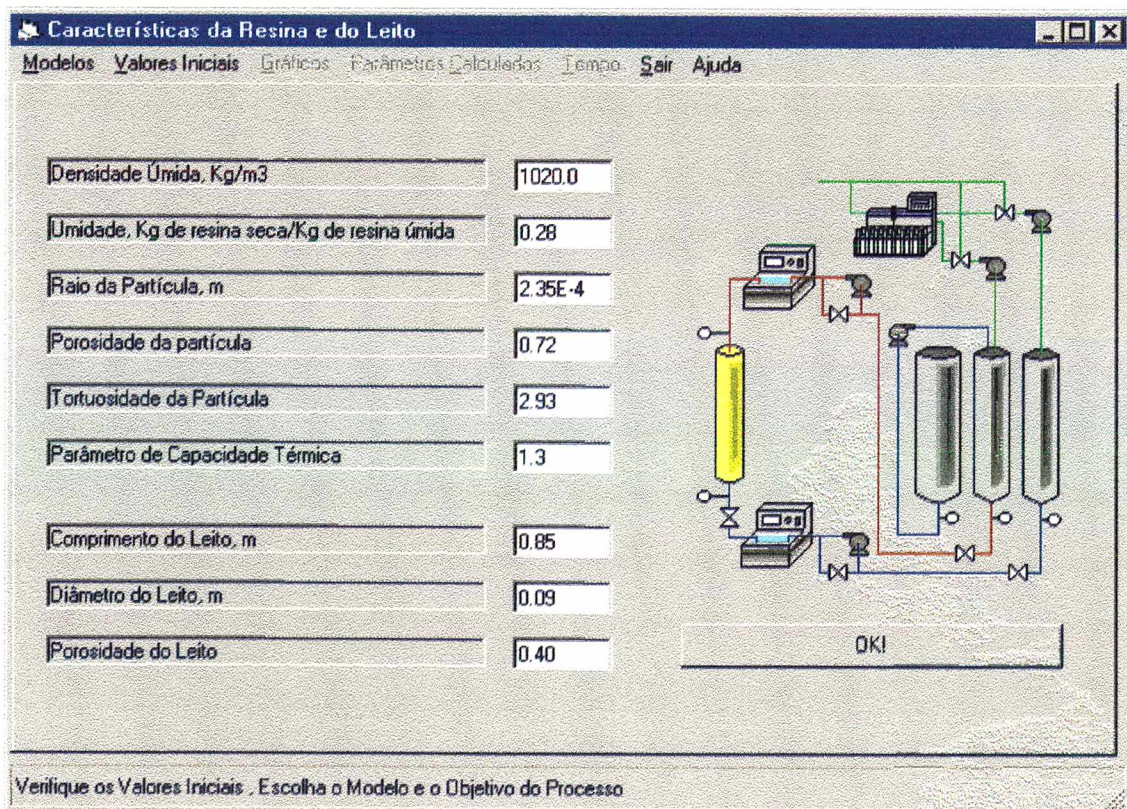


Figura V.7 - Tela com as Características da Resina e do Leito

Então, definido o modelo a ser utilizado, o usuário deverá marcar no respectivo local da Figura V.4 a alternativa correspondente: Equilíbrio com Dispersão Axial ou da Força Impulsora Linear com Dispersão Axial. Quando for escolhido, o nome do modelo aparecerá na barra auxiliar na parte inferior da tela, até ao final da execução.

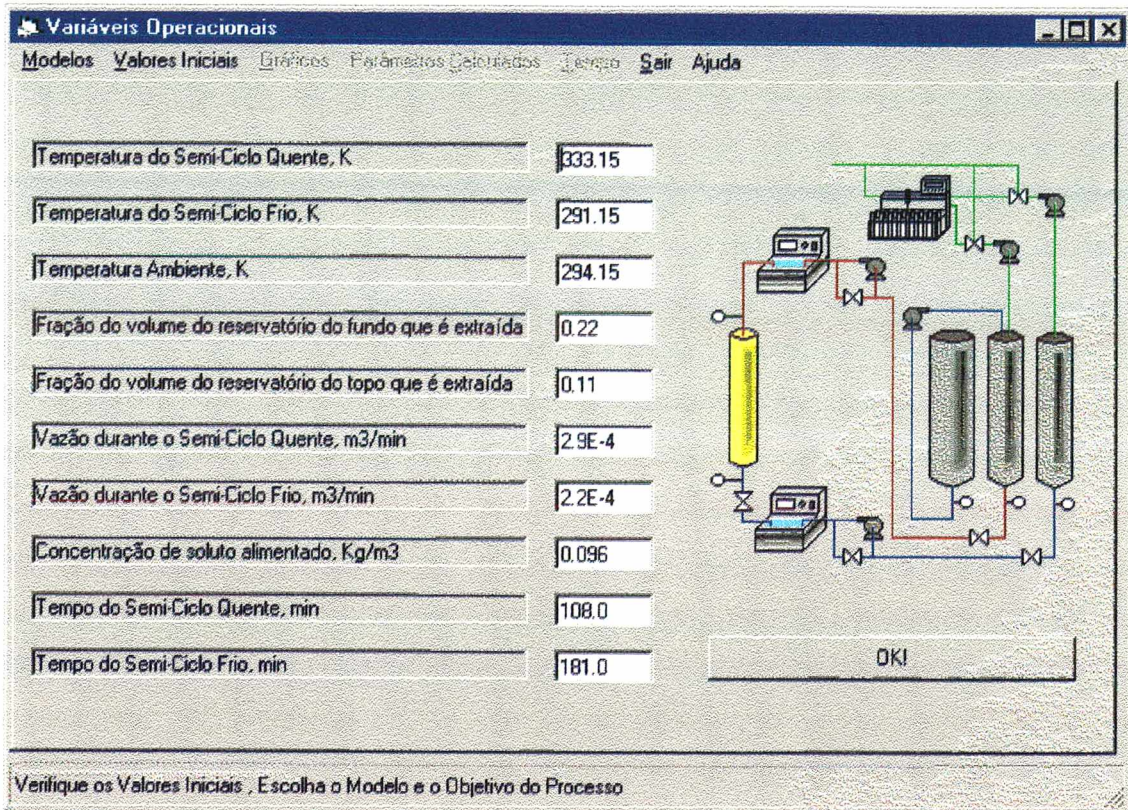


Figura V.8 - Tela com as Variáveis Operacionais

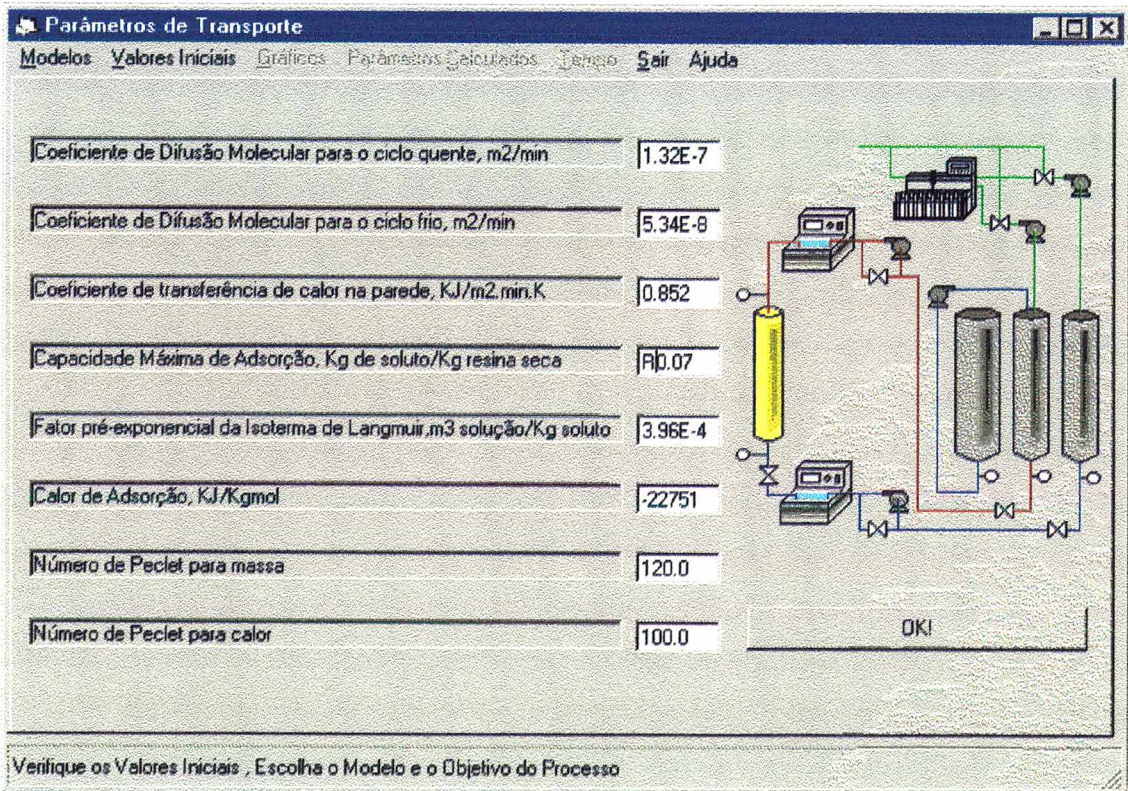


Figura V.9 - Tela com os Parâmetros de Transporte

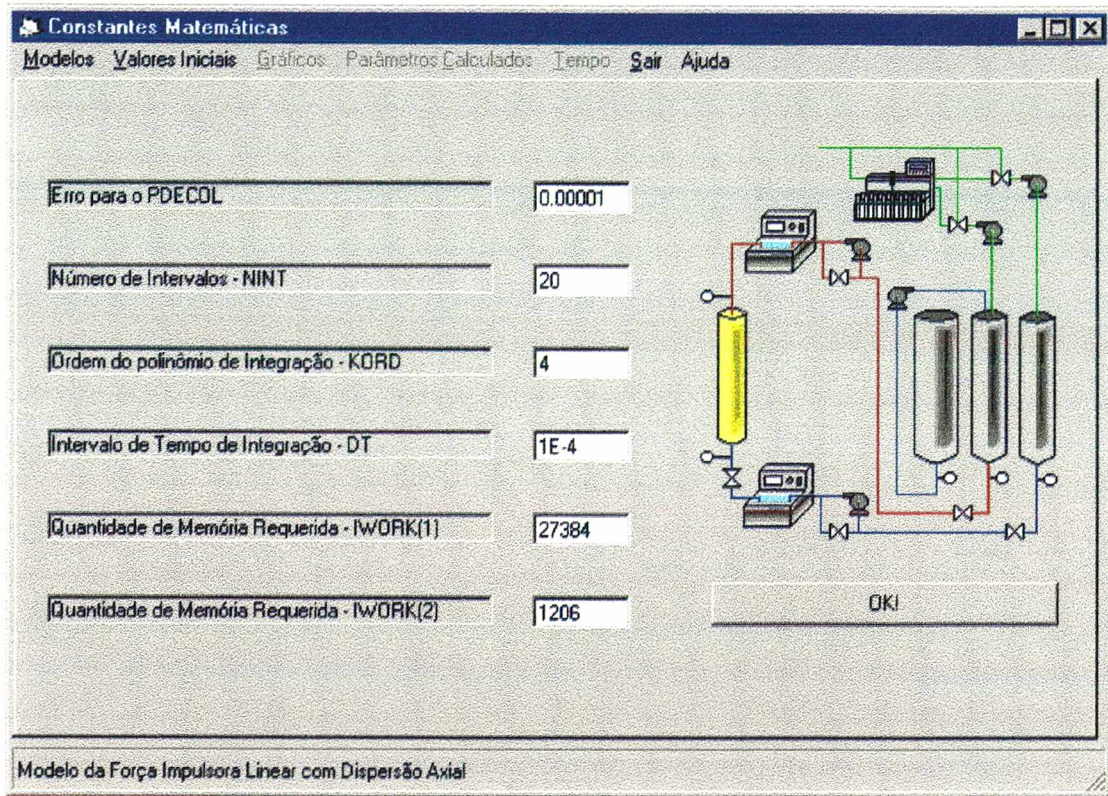


Figura V.10 - Tela com as Constantes Matemáticas

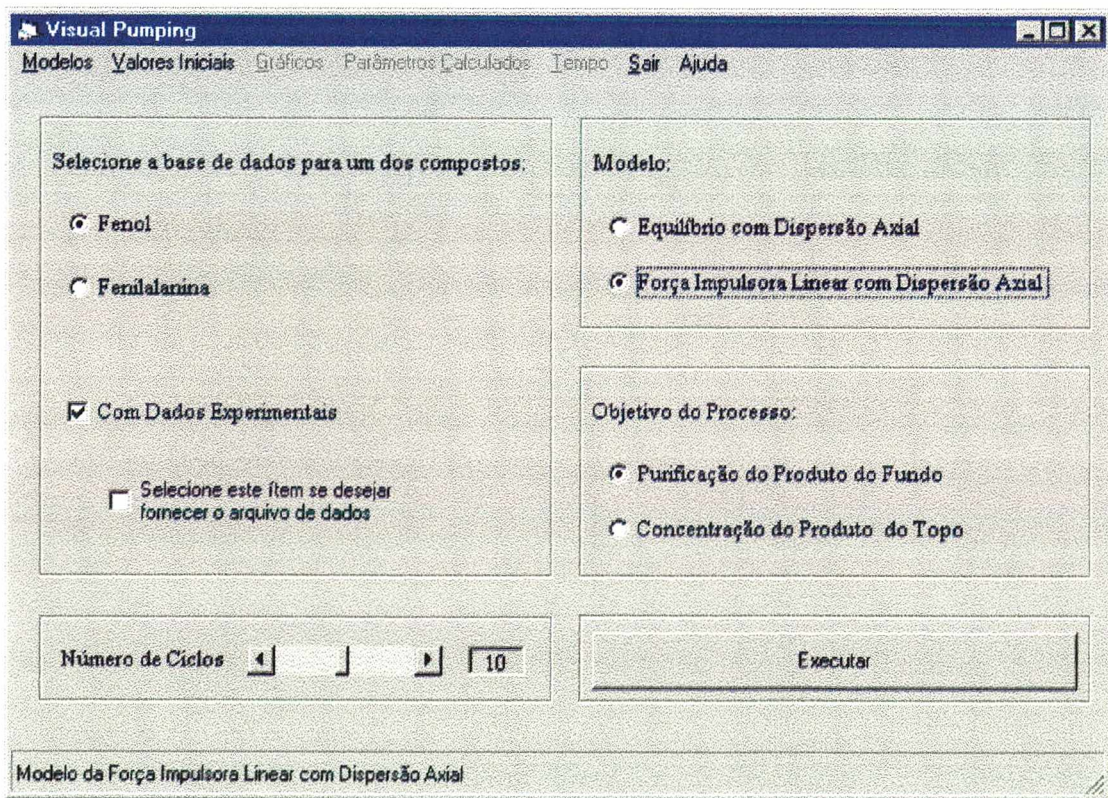


Figura V.11 - Tela Principal - programa pronto para ser executado

A seguir, o usuário deverá escolher o objetivo do processo, tal como descrito no Capítulo I deste trabalho. Aqui, também, existem duas opções. Poderemos simular o caso em que desejamos recolher um produto de fundo com alto grau de purificação, ou poderemos simular a retirada de um produto de topo concentrado. O usuário poderá observar, porém, que, assinalando a base de dados que contém o Fenol, fará com que o objetivo de purificação do produto do fundo seja assinalado simultaneamente devido a ser esta a configuração desejada na prática, nada impedindo, no entanto, que o outro objetivo seja assinalado. Analogamente, a base de dados da Fenilalanina pré-define a utilização da concentração do produto do topo

O programa também deixa ao usuário a possibilidade de escolher o número de ciclos a serem simulados. Aconselha-se, porém, que não se utilize mais do que 15 ciclos, pois na maioria dos casos já estudados, no 15º ciclo o processo já entrou em estado cíclico, não havendo a necessidade de prosseguir com a simulação. Quando se utiliza o simulador, fazendo-se a comparação com os dados experimentais, o programa indicará o número de ciclos ideais para se fazer esta comparação, ou seja, aparecerá na tela a indicação de quantos ciclos foram utilizados na parte experimental. Isso, no entanto, não impede que o usuário utilize um número de ciclos diferentes daqueles indicados.

Quando o usuário estiver certo de que os dados estejam corretos o programa poderá ser executado com sucesso, bastando para isso clicar no botão “Executar”. Nesse momento, com exceção do menu “Sair”, “Imprimir” e “Ajuda”, todos os outros menus se tornarão indisponíveis para o usuário, para que se evitem situações indesejadas.

Na Figura V.12 apresenta-se a tela na qual o processo está em evolução, sendo destacados o gráfico da concentração de saída no produto do topo e do fundo versus tempo de operação, bem como um esquema da instalação de bombeamento paramétrico térmico em modo recuperativo, sendo que o nome de cada equipamento pode ser revelado através da passagem do cursor do mouse em cima de cada um. Pode-se notar, também, que nesta figura há a indicação de qual ciclo está-se observando, bem como se o processo está no meio-ciclo quente ou no meio-ciclo frio.

Ao final da simulação, haverá a leitura dos dados que foram alocados nos arquivos citados anteriormente, sendo que o indicativo dessa ação é a barra de

progresso em atividade. Após, o usuário poderá fazer a construção dos gráficos que lhe interessar, podendo estar disponíveis os gráficos dos ciclos 1, 2, 5, 10, 15 ou 20, conforme for o número de ciclos definidos anteriormente, e, se este número for diferente de algum dos pré-definidos, será disponibilizado este último ciclo, nos quais o usuário poderá ter uma visão do comportamento das concentrações de soluto tanto na fase líquida, na fase adsorvida, bem como o perfil de temperatura em função do comprimento da coluna. O usuário poderá, então, a qualquer tempo depois da execução do programa, e antes de escolher o menu “Sair” consultar qualquer um dos menus disponíveis.

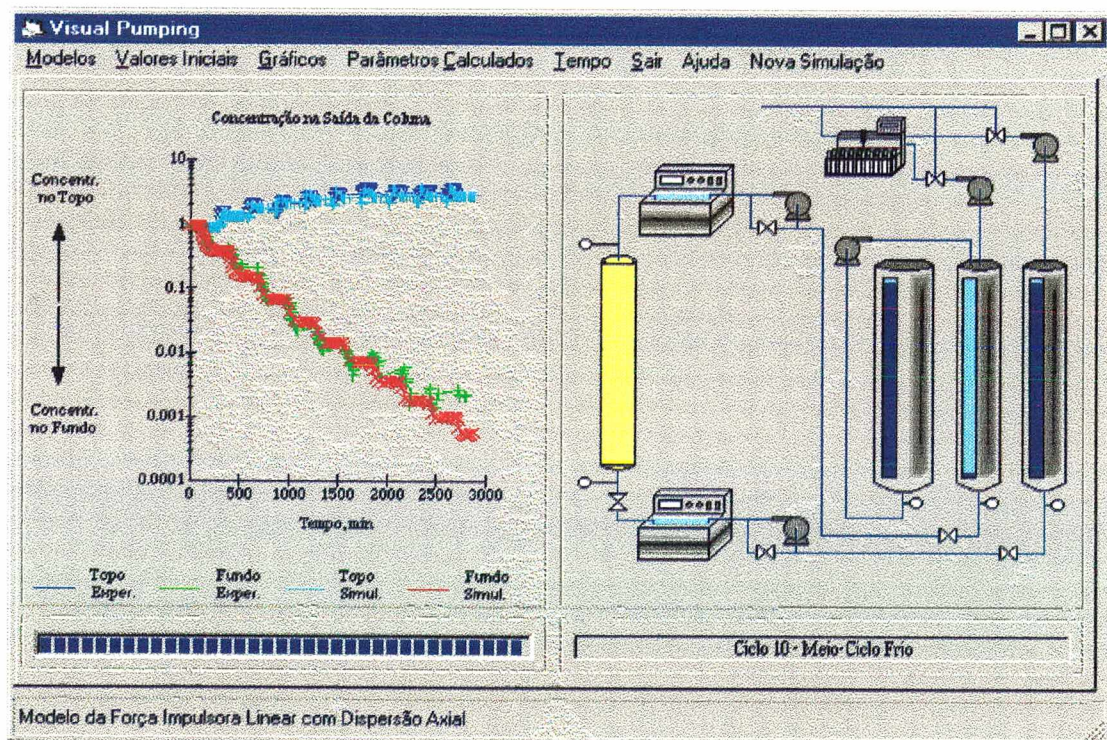


Figura V.12 - Tela do Programa em Execução

Mostra-se na Figura V.13 a visualização dos gráficos do ciclo 5, sendo que para isso deveremos escolher no menu “Gráficos” a opção “ciclo 5” para que o programa inicie a construção do gráfico escolhido. Nesse momento será acionada novamente a barra de progresso do canto inferior esquerdo na Figura V.12, para sinalizar ao usuário que o programa está em atividade. Para finalizar, pode-se visualizar na Figura V.14 os parâmetros dos modelos calculados durante a simulação, e o tempo decorrido durante a simulação.

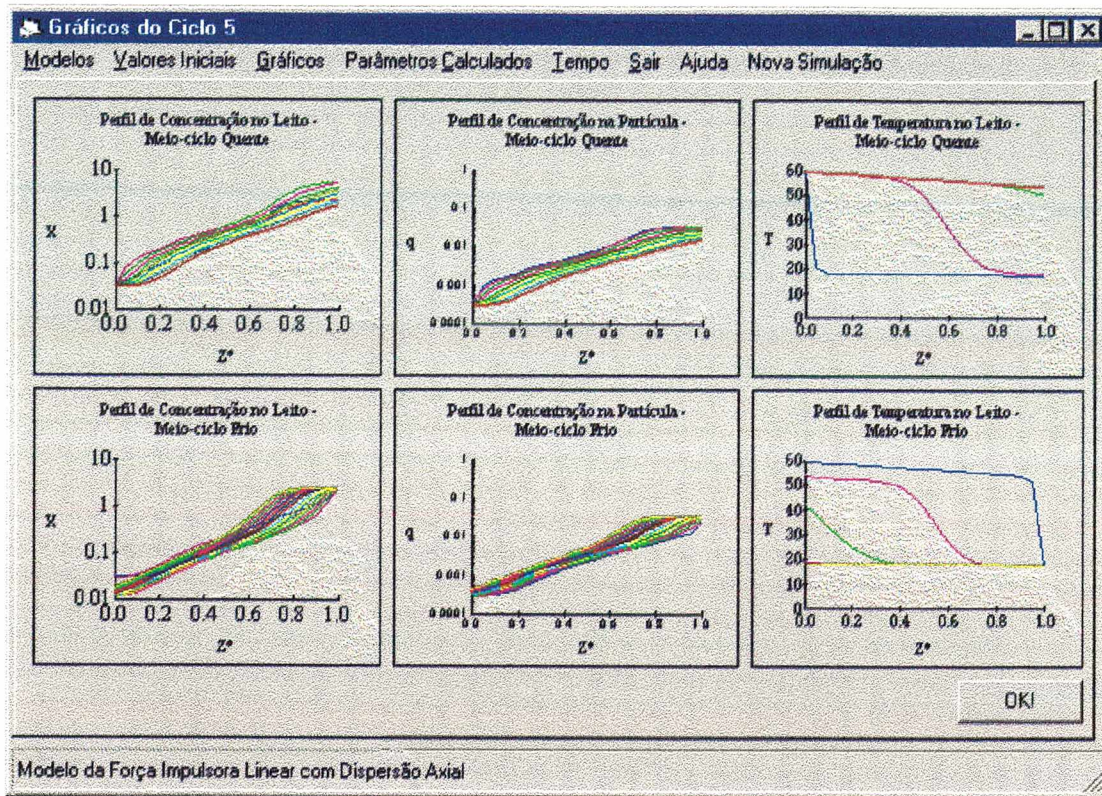


Figura V.13 - Tela com os Gráficos do Ciclo 5

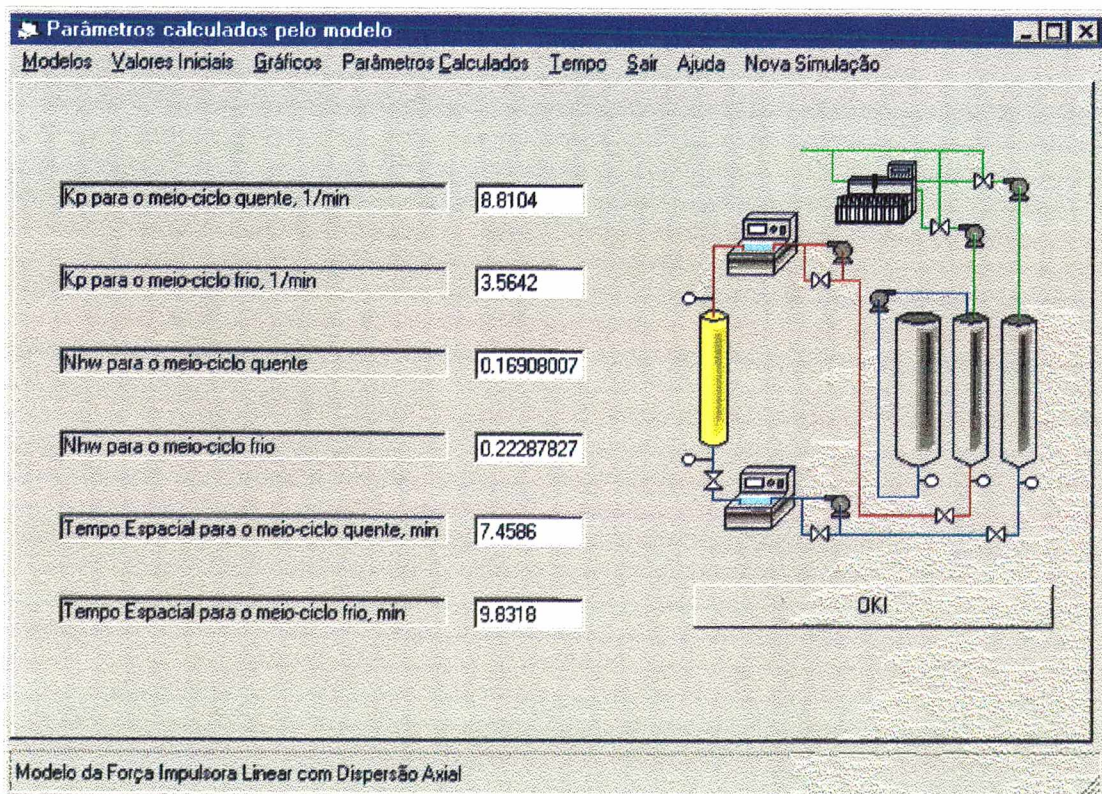


Figura V.14 - Tela com os Parâmetros Calculados pelo Programa

---

## *CAPÍTULO VI*

### VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL

Pretende-se neste capítulo apresentar os resultados experimentais obtidos com a instalação de bombeamento paramétrico térmico, bem como a sua comparação com as simulações utilizando-se o pacote computacional descrito no capítulo anterior.

#### VI.1 - PLANTA PILOTO PARA BOMBEAMENTO PARAMÉTRICO TÉRMICO

Apresenta-se na Figura VI.1 a planta piloto onde foram executados os experimentos em bombeamento paramétrico térmico. Esta planta piloto é totalmente automatizada, possui alimentação no reservatório do topo e opera em modo recuperativo. A operação foi realizada em modo semi-contínuo.

O sistema é dividido em quatro partes fundamentais:

1. Coluna e equipamento auxiliar;
2. Reservatórios;
3. Sistema de coleta de amostras e análise;
4. Seção de automação.

A coluna da instalação, **1**, é de borosilicato, Amicon G90 x 1000. É constituída por três sub-unidades: a base, com suporte e tela de 30 microns, tubo cilíndrico possuindo 0.09 m de diâmetro e a seção móvel que ajusta o comprimento do leito entre 0.71 e 0.96 m. A coluna foi recheada com a resina SP-206. Dois termopares, **T<sub>1</sub>**-**T<sub>2</sub>**, do tipo K - Chromel-Alumel estão instalados axialmente para medir as ondas de temperatura.

A solução foi passada através da coluna em sentido ascendente, meio-ciclo frio, à temperatura de 15 °C, e em sentido descendente, meio-ciclo quente, a 40 °C. Nesta operação utilizou-se as bombas peristálticas **15** e **16**, respectivamente. Durante o meio-ciclo frio a válvula solenóide **12** permanece fechada e a válvula solenóide **11** permanece aberta. O fluido é aquecido ou resfriado através dos trocadores de calor, **6** e **7**. A entrada de bolhas de ar na coluna é evitada através da utilização de captadores de



bolhas instalados a montante e a jusante.

A planta piloto é composta por três reservatórios: reservatório da alimentação, 2, reservatório do topo, 3, e reservatório do fundo, 4. O reservatório da alimentação é utilizado para fornecer ao reservatório do topo o fluido que está para ser separado durante o meio-ciclo frio, e isso ocorre quando a bomba peristáltica 18 é ativada. O reservatório do topo fornece o fluido que será percolado em sentido descendente e

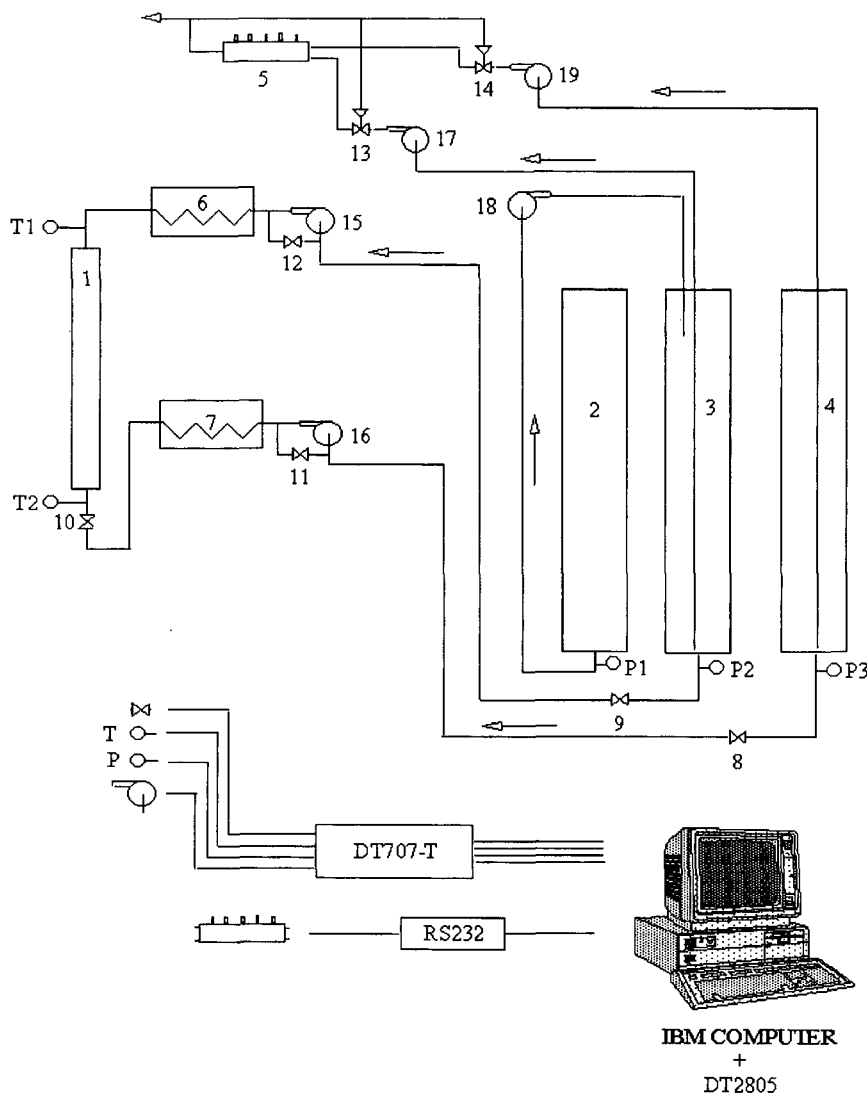


Figura VI. 1 - Aparato experimental da planta piloto de bombeamento paramétrico térmico - Ferreira e Rodrigues (1995-b).

Legenda: 1 Coluna de vidro G90-Amicon; 2 Reservatório de alimentação; 3 Reservatório do topo; 4 reservatório do fundo; 5 Coletor de frações - Gilson; 6-7 Trocadores de calor; 8-12 Válvulas solenóides de duas vias; 13-14 Válvulas solenóides de três vias; 15-16 Bombas peristálticas - Watson Marlow; 17-19 Bombas peristálticas - Gilson; T<sub>1</sub>-T<sub>2</sub> Termopares (tipo K); P<sub>1</sub>-P<sub>3</sub> Transdutores de pressão-Schaevitz (tipo P510).

recebe o produto quando a solução é passada pela coluna no fluxo ascendente. O reservatório do fundo fornece o fluido que será percolado em sentido ascendente e recebe o produto quando a solução é passada pela coluna no fluxo descendente. Os reservatórios são dotados de transdutores de pressão,  $P_1$ - $P_3$ , que enviam sinais ao computador para que o fim de cada meio-ciclo possa ser identificado, ou seja, quando toda a solução contida no reservatório do fundo é transferida para o reservatório do topo, ou vice-versa.

A amostragem do produto do fundo e do produto do topo foi realizada utilizando um coletor de frações, **5**, com as bombas **17** e **19** em operação. O coletor de frações possui uma interface que está em constante comunicação com o computador, que controla a passagem do produto para o próprio coletor ou para o dreno através de válvulas solenóides de três vias, **13** e **14**. A análise das amostras é feita em espectrofotômetro de UV, utilizando-se o comprimento de onda igual a 275.2 nm.

Na Figura VI.2 pode-se visualizar a fotografia da instalação utilizada durante os experimentos de bombeamento paramétrico térmico.

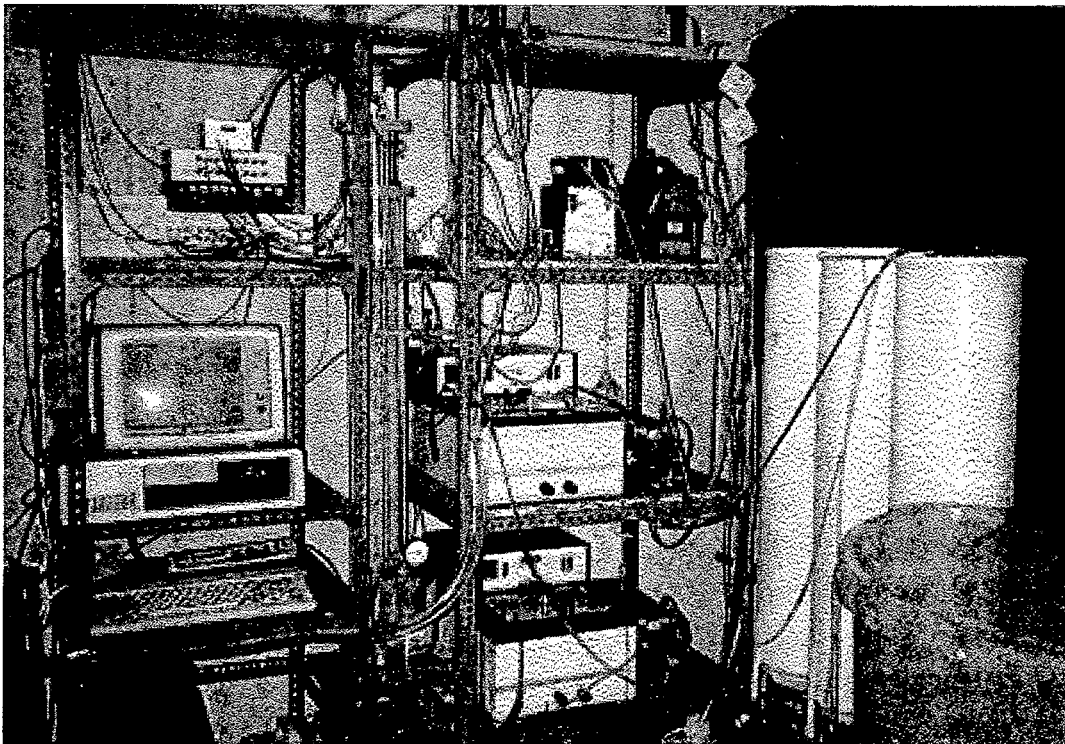


Figura VI. 2 - Fotografia da Instalação

## VI.2 - MODO DE OPERAÇÃO DA INSTALAÇÃO

Cada ensaio é uma sucessão de ciclos em que cada ciclo é constituído por duas partes:

SEMI-CICLO QUENTE: percolação da solução em sentido ascendente, com a bomba 16, a partir do tanque 4, passando pelo banho quente, 7, a 40°C, e pelo captor de bolhas antes de entrar na coluna, 1. Durante essa operação as válvulas solenóides 8, 9, 10 e 12 encontram-se em estado "ON" - abertas e a válvula 11 em estado "OFF" - fechada;

SEMI-CICLO FRIO: percolação da solução em sentido descendente com a bomba 15 a partir do tanque 3, passando pelo banho frio, 6, a 15 °C, e pelo captor de bolhas antes de atingir o topo da coluna, 1. As válvulas solenóides, 8, 9, 10 e 11 encontram-se em estado "ON" - abertas e a 12 em estado "OFF" - fechada.

Cada semi-ciclo termina segundo as duas formas de operar: a tempo constante - fixando o tempo de duração de cada semi-ciclo; a volume constante - através do sinal enviado pelos sensores, o que permite controlar a altura do nível de líquido de cada tanque e, por conseguinte, as diferenças de alturas num certo intervalo de tempo que se podem traduzir em volume de líquido transferido tanto em sentido ascendente como em sentido descendente.

Com relação à extração de produtos, o procedimento para modo semi-contínuo é: extração do produto de topo a partir do tanque 3 durante o semi-ciclo quente e alimentação de produto do tanque 2 ao tanque 3 e extração do produto de fundo a partir do tanque 4 durante o semi-ciclo frio.

## VI.3 - ARRANQUE DA INSTALAÇÃO

Conforme descrito por Ferreira (1994), para o arranque da instalação, com vista a uma corrida experimental, pressupõe-se que se cumpram inicialmente alguns requisitos que se enumeram a seguir:

---

- 1 - Preparar a solução a purificar, devidamente desgaseificada, e introduzir nos tanques de alimentação e do fundo;
  - 2 - Preparar amostras padrão do soluto a separar;
  - 3 - Ligar o espectrofotômetro digital UV e analisar as amostras no comprimento de onda específico para cada soluto (275.2 nm para a fenilalanina); preparar uma curva de calibração absorvância vs concentração de soluto;
  - 4 - Ligar os banhos termostáticos. Fixar a temperatura de  $40\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$  para o banho quente e temperatura de  $15\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$  para o banho frio. Esperar que se estabilize.
  - 5 - Registrar o nível de líquido nos captosres de bolhas;
  - 6 - Registrar a temperatura ambiente;
  - 7 - Fixar em estado "ON": bombas peristálticas **15** e **16**, bombas peristálticas **17**, **18** e **19**, interfaces de proteção, fonte de alimentação para os transdutores de pressão ( $P_1$ ,  $P_2$  e  $P_3$ ) e coletor de frações **5**;
  - 8 - Regular as bombas peristálticas **17**, **18** e **19** para as vazões prefixadas de extração e alimentação da solução durante a experiência de bombeamento paramétrico;
  - 9 - Verificar se não há bolhas de ar em toda a tubulação instalada no sistema;
  - 10 - Preparar o arranjo experimental auxiliar para a saturação prévia do adsorvente;
  - 11 - Ligar o computador;
  - 12 - Introduzir o disquete para o arranque da instalação e fazer correr o programa objeto "Obj\teste". Este programa apresenta inicialmente um conjunto de opções que devem ser selecionadas convenientemente. Optar pelo modo de operação a tempo de
-

ciclo constante fixando para duração do semi-ciclo um tempo suficiente para a saturação do adsorvente, observando se for saturação a frio ou a quente;

13 - Percolar a solução de alimentação através da coluna, à temperatura quente (40 °C) ou fria (15 °C) conforme se desejar, até as condições de saturação, controlando a absorbância da solução à saída da coluna por análise no espectrofotômetro UV;

14 - Logo que se alcance as condições de saturação do adsorvente, preparar rapidamente a instalação para o início da experiência de bombeamento paramétrico.

#### VI.4 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Foi preparada uma solução de fenilalanina 0.0010 M através da dissolução de fenilalanina sólida em uma solução tampão de fosfato 0.010 M, para que a força da solução fosse mantida (  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  com pH = 6.5, ajustado por NaOH ).

Com o objetivo de se obter as condições iniciais, as quais foram escolhidas com base em um estudo de otimização, iniciou-se a passagem da solução de fenilalanina através da coluna à temperatura de 15°C até que o leito estivesse saturado a essa temperatura.

De acordo com a orientação descrita na seção VI.3, iniciou-se a operação, sendo definida a operação a volume constante. Com a coluna saturada à temperatura fria, deu-se início a percolação da solução de fenilalanina à temperatura quente, tal como descrito na seção VI.2 para o semi-ciclo quente. Procedeu-se a retirada do produto do topo e foi feita a coleta de amostras desse produto. Em seguida foi iniciado o meio-ciclo frio, durante o qual houve a adição da alimentação da solução a ser separada e fez-se a retirada do produto do fundo. Durante esse meio-ciclo houve a coleta das amostras referentes ao produto do fundo. A operação foi finalizada após nove ciclos. Os resultados podem ser observados na Figura VI.3, na qual pode-se constatar que a concentração no produto do topo foi aumentando até atingir o estado cíclico. Observa-se, também, que a concentração do produto do fundo foi diminuindo até que fosse atingido o estado cíclico.

---

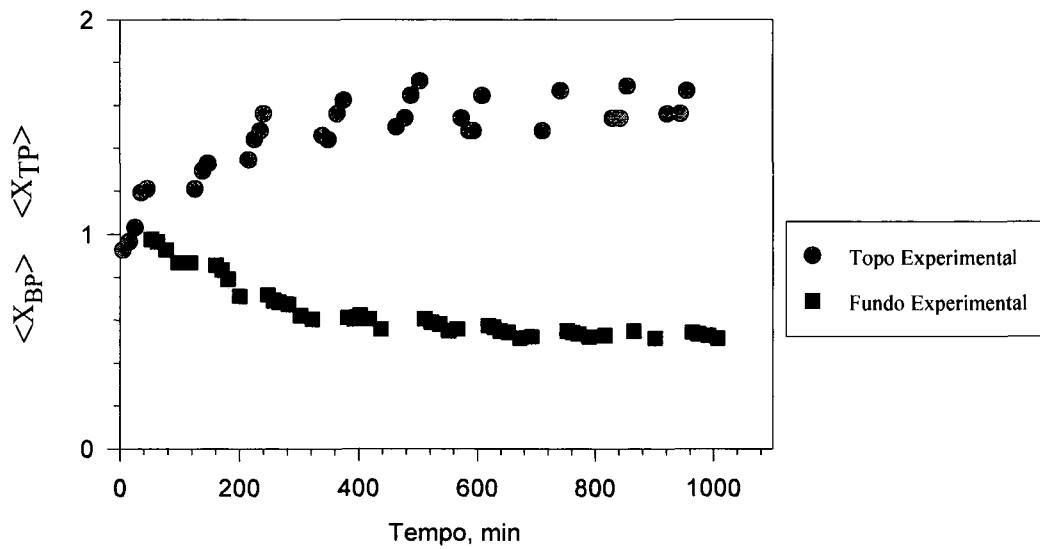


Figura VI. 3 - Resultados Experimentais com Fenilalanina

Com o objetivo de validar experimentalmente o modelo proposto, far-se-á, a seguir, a apresentação das simulações realizadas com o modelo LDF e com o modelo de Equilíbrio. Apresentaremos tanto para o experimento descrito anteriormente, bem como para o experimento realizado por Ferreira (1994) com o objetivo de purificação de águas contaminadas por fenol.

## VI.5 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

### - APLICAÇÕES DOS MODELOS

Na Figura VI.4 pode-se observar a comparação entre os resultados obtidos experimentalmente e aqueles originados pelas simulações realizadas com o pacote computacional concebido para tal.

Para a fenilalanina, as simulações foram realizadas com os parâmetros descritos na Tabela VI.1, os quais foram obtidos por Díez (1995). As condições operacionais, também apresentados na referida tabela, foram escolhidas com base em simulações realizadas com o objetivo de otimizar a concentração do produto do topo.

Conforme apresentou-se no Capítulo III, o comportamento observado nas curvas do gráfico da concentração média da saída, tanto do produto do topo quanto do produto do fundo, está em sintonia com o que se espera. No topo, durante o meio-ciclo quente, a concentração aumenta por um período de tempo correspondente a quantidade de material adsorvido nas partículas que foi desorvido, passando a seguir a diminuir a concentração de soluto na fase fluida. Se o tempo do meio-ciclo quente fosse superior àquele estipulado, haveria durante algum tempo a saída de um produto de topo com concentração cada vez menor visto que todo material já teria sido desorvido. Durante esse meio-ciclo, observa-se um patamar na curva do produto do fundo, correspondendo a concentração média do fluido que foi alimentado naquele meio-ciclo. De maneira análoga, no meio-ciclo frio, observa-se um patamar na curva da concentração média do produto do topo, por um período de tempo em que há alimentação do fluido a separar, com concentração média correspondente aquele valor. Ao contrário do que se observou no produto do topo, a concentração média à saída do meio-ciclo frio, produto do fundo, tende a diminuir porque à temperatura fria a concentração de soluto adsorvido aumenta. Observa-se ainda que as simulações reproduzem o comportamento geral dos dados obtidos experimentalmente.

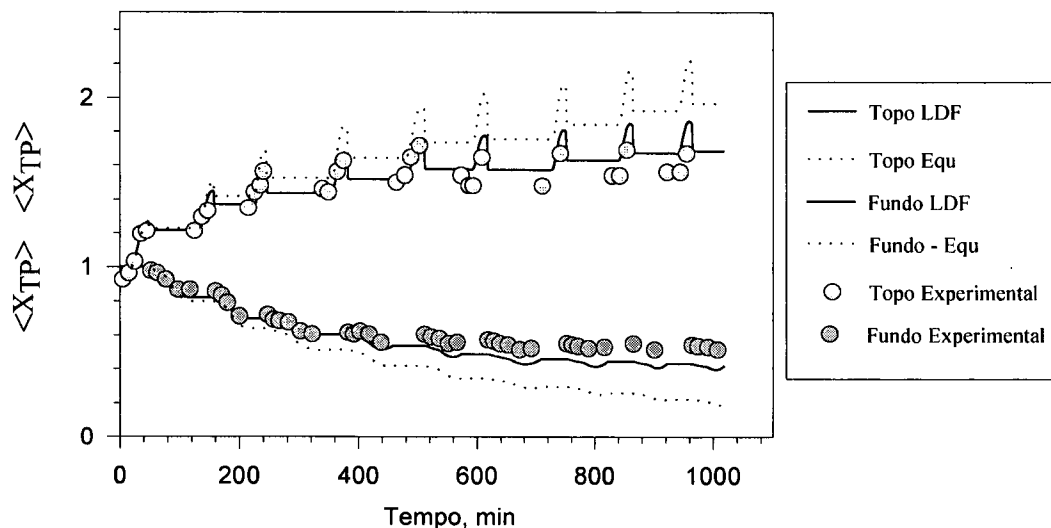


Figura VI. 4 - Comparação dos Resultados Experimentais da Fenilalanina com as Simulações utilizando o Modelo LDF e o Modelo de Equilíbrio

Tabela VI.1 - Valores dos parâmetros utilizados  
nas simulações dos experimentos da fenilalanina - Díez (1995).

<b><u>Características da resina:</u></b>	<b><u>Parâmetros do modelo:</u></b>
$\rho_h$ (Kg resina úmida/m <sup>3</sup> resina úmida) = 1190	Pe = 120
$f_H$ = 0.50 Kg seco/Kg úmido	Pe <sub>h</sub> = 80
$R_0$ (x10 <sup>4</sup> m) = 2.00	<b><u>Características do leito:</u></b>
$\varepsilon_p$ = 0.6069	L (m) = 0.85
$\tau_p$ = 2.00	d (m) = 0.09
$\xi_h$ = 1.205	$\varepsilon$ = 0.40
<b><u>Variáveis de operação:</u></b>	<b><u>Parâmetros de transporte:</u></b>
$T_{\text{cold feed}}$ (K) = 288.15 (15 °C )	$D_{\text{mcc}}$ (m <sup>2</sup> /s) = 5.8 x 10 <sup>-10</sup>
$T_{\text{hot feed}}$ (K) = 313.15 (40 °C )	$D_{\text{mhc}}$ (m <sup>2</sup> /s) = 1.1 x 10 <sup>-9</sup>
$T_{\text{amb}}$ (K) = 288.15 (15 °C )	$D_{\text{pecc}}$ (m <sup>2</sup> /s) = 1.4 x 10 <sup>-10</sup>
$T_{\text{ref}}$ (K) = 273.15	$D_{\text{pehc}}$ (m <sup>2</sup> /s) = 2.7 x 10 <sup>-10</sup>
$V_U$ (m <sup>3</sup> ) = 0.009675	$h_{\text{we}}$ (KJ/m <sup>2</sup> .K.s) = 1.42 x 10 <sup>-2</sup>
$Q\pi/\omega$ (m <sup>3</sup> ) = 0.01106	$K_{\text{phc}}$ (min <sup>-1</sup> ) = 4.405
$\phi_B$ = 0.147	$K_{\text{pcc}}$ (min <sup>-1</sup> ) = 2.323
$\phi_T$ = 0.089	$N_{\text{hwhc}}$ = 0.231
$t_{\text{hc}}$ (min) = 43	$N_{\text{hwcc}}$ = 0.308
$t_{\text{cc}}$ (min) = 70	<b><u>Parâmetros de equilíbrio:</u></b>
$Q_{\text{hc}} \times 10^6$ (m <sup>3</sup> /s) = 3.75	$Q_{\infty}$ (Kg soluto/Kg resina seca) = 0.066
$Q_{\text{cc}} \times 10^6$ (m <sup>3</sup> /s) = 2.65	$k_0$ (m <sup>3</sup> solução/Kg soluto) = 3.96 x 10 <sup>-4</sup>
$Q_{\text{feed}} \times 10^7$ (m <sup>3</sup> /s) = 5.42	$\Delta H$ (KJ/Kgmol) = - 14698
$Q_{\text{BP}} \times 10^7$ (m <sup>3</sup> /s) = 3.33	
$Q_{\text{TP}} \times 10^7$ (m <sup>3</sup> /s) = 3.33	
$C_E$ = 0.1652 kg de soluto/ m <sup>3</sup> de solução	

Apresenta-se na Figura VI.5 a comparação dos resultados experimentais com as simulações realizadas com os modelos LDF e Completo, apresentado por Ferreira(1994), para a purificação de águas contaminadas por fenol. Os parâmetros utilizados para essas simulações estão mostrados na Tabela VI.2 e foram obtidos pelo mesmo autor.



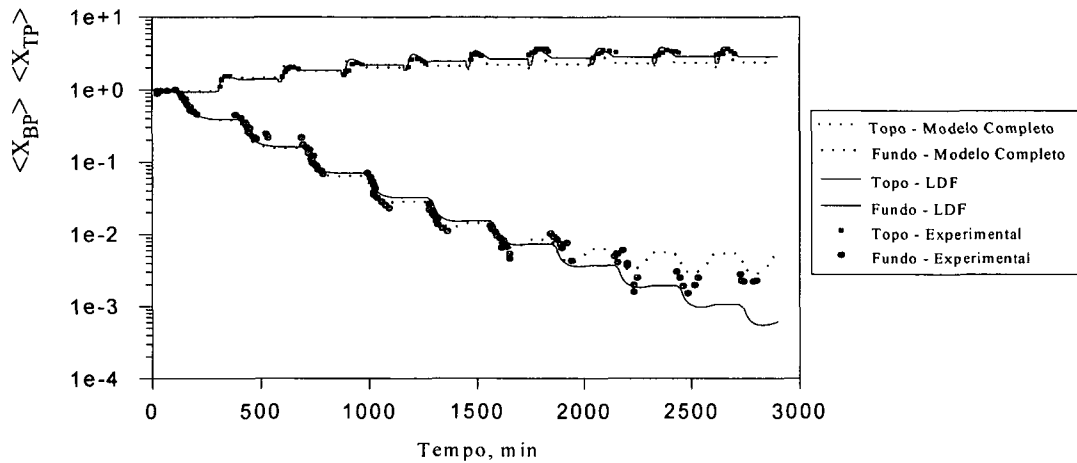


Figura VI.5 - Comparação dos Resultados Experimentais do Fenol com a Simulação com o Modelo LDF e com o Modelo Completo de Ferreira (1994)

Pode-se observar uma boa previsão dos dados experimentais através da utilização deste modelo LDF, tanto na comparação realizada na Figura VI.4, na qual utilizou-se como soluto a fenilalanina, bem como na apresentada na Figura VI.5, onde o soluto utilizado é o fenol. Observa-se nesta figura uma diferença, aparente, entre os valores obtidos com os modelos LDF e Completo em relação aos dados experimentais para o produto do fundo, o que se deve ao tipo de escala utilizada, logarítmica.

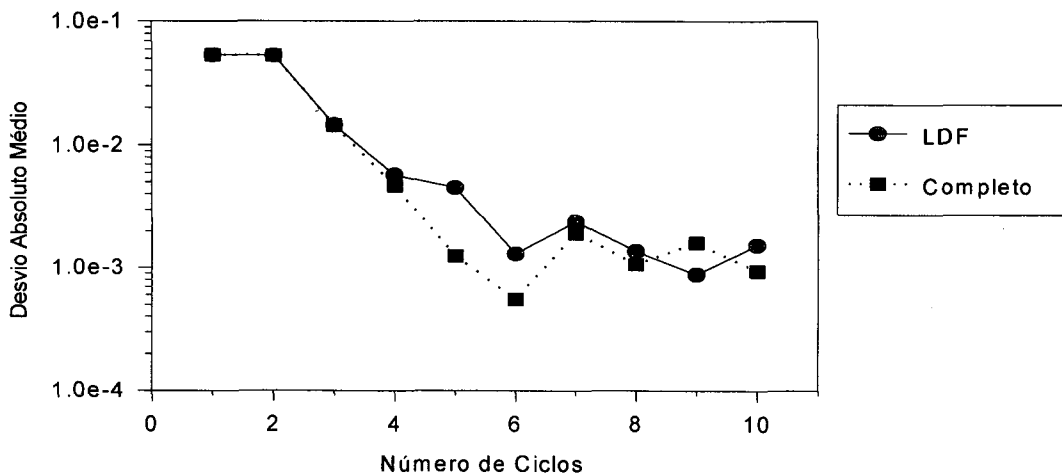


Figura VI.6 - Comparação dos Resultados Experimentais do Fenol com a Simulação com o Modelo LDF e com o Modelo Completo de Ferreira (1994)

A figura VI.6 mostra que o desvio observado na figura VI.5 realmente se deve ao fato de se trabalhar com uma escala logarítmica, pois se observa que o desvio absoluto médio diminui na região em que há o afastamento dos pontos obtidos numérica e experimentalmente.

Tabela VI.2 - Valores dos parâmetros utilizados nas simulações dos experimentos do fenol - Ferreira (1994).

<b><u>Características da resina:</u></b>	<b><u>Parâmetros do modelo:</u></b>
$\rho_h$ (Kg resina úmida/m <sup>3</sup> resina úmida) = 1020	Pe = 120
$f_H = 0.28$ Kg seco/Kg úmido	Pe <sub>h</sub> = 100
$R_0$ (x10 <sup>4</sup> m) = 2.35	<b><u>Características do leito:</u></b>
$\epsilon_p = 0.72$	L (m) = 0.85
$\tau_p = 2.93$	d (m) = 0.09
$\xi_h = 1.3$	$\epsilon = 0.40$
<b><u>Variáveis de operação:</u></b>	<b><u>Parâmetros de transporte:</u></b>
$T_{\text{cold feed}}$ (K) = 291.15 (18 °C)	$D_{\text{mcc}}$ (m <sup>2</sup> /s) = 8.9 x 10 <sup>-10</sup>
$T_{\text{hot feed}}$ (K) = 333.15 (60 °C)	$D_{\text{mhc}}$ (m <sup>2</sup> /s) = 2.2 x 10 <sup>-9</sup>
$T_{\text{amb}}$ (K) = 294.15 (21 °C)	$D_{\text{pecc}}$ (m <sup>2</sup> /s) = 2.2 x 10 <sup>-10</sup>
$T_{\text{ref}}$ (K) = 273.15	$D_{\text{pehc}}$ (m <sup>2</sup> /s) = 5.4 x 10 <sup>-10</sup>
$V_U$ (m <sup>3</sup> ) = 0.03132	$h_{\text{we}}$ (KJ/m <sup>2</sup> .K.s) = 1.42 x 10 <sup>-2</sup>
$Q\pi/\omega$ (m <sup>3</sup> ) = 0.03982	$K_{\text{phc}}$ (min <sup>-1</sup> ) = 8.81
$\phi_B = 0.22$	$K_{\text{pcc}}$ (min <sup>-1</sup> ) = 3.56
$\phi_T = 0.11$	$N_{\text{hwhc}}$ = 0.169
$t_{\text{hc}}$ (min) = 108	$N_{\text{hwcc}}$ = 0.223
$t_{\text{cc}}$ (min) = 181	<b><u>Parâmetros de equilíbrio:</u></b>
$Q_{\text{hc}} \times 10^6$ (m <sup>3</sup> /s) = 4.83	$Q_{\infty}$ (Kg soluto/Kg resina seca) = 0.07
$Q_{\text{cc}} \times 10^6$ (m <sup>3</sup> /s) = 3.67	$k_0$ (m <sup>3</sup> solução/Kg soluto) = 3.96 x 10 <sup>-4</sup>
$Q_{\text{feed}} \times 10^6$ (m <sup>3</sup> /s) = 2.03	$\Delta H$ (KJ/Kgmol) = - 22751
$Q_{\text{BP}} \times 10^7$ (m <sup>3</sup> /s) = 8.07	
$Q_{\text{TP}} \times 10^7$ (m <sup>3</sup> /s) = 6.76	
$C_E = 0.096$ kg de soluto/ m <sup>3</sup> de solução	

Com o objetivo de comparar os três modelos, realizou-se a simulação para a separação de fenol durante 20 ciclos, como pode ser observado na Figura VI.7. Há uma boa concordância entre os resultados obtidos com os modelos, principalmente nos primeiros ciclos de operação, sendo que para um número maior de ciclos a previsão com o modelo de Equilíbrio fica comprometida, pela tendência observada de separação infinita.

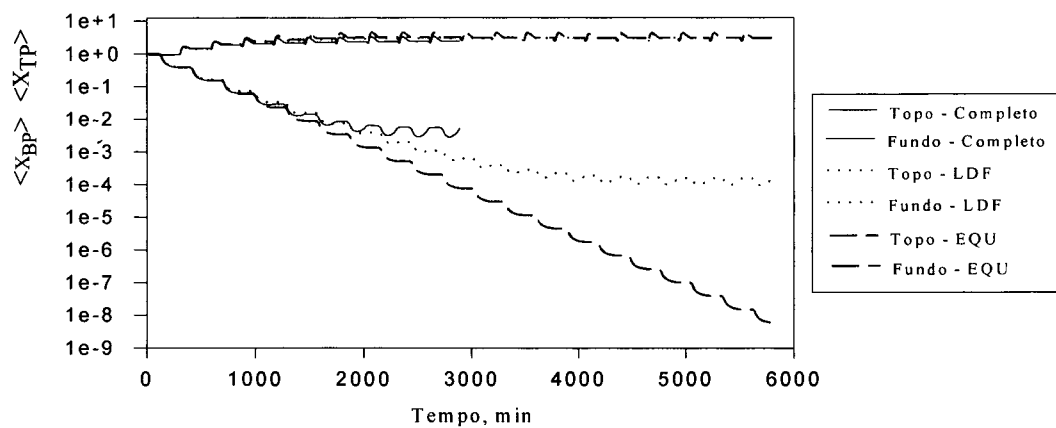


Figura VI.7 - Comparação das Simulações do Fenol com o Modelo Completo, LDF e de Equilíbrio

## VI.6 - CONCLUSÃO

Observa-se que os dois modelos propostos fazem uma boa previsão do comportamento geral da concentração média de saída no produto do topo e no produto do fundo da coluna, sendo que o modelo LDF apresenta uma melhor aproximação visto que possui resistências à transferência de massa que não estão presentes no modelo de Equilíbrio.

Pode-se observar ainda que o modelo de Equilíbrio apresenta uma previsão de separação infinita, tornando-o ineficaz para prever o comportamento da separação para um número maior de ciclos. O modelo LDF, no entanto, para a mesma situação, atingiu o estado cíclico e, quando comparado ao modelo Completo, apresenta uma boa previsão do comportamento geral do processo de separação.

## ***CAPÍTULO VII***

### **SIMULAÇÕES DOS CICLOS DE TSA**

Apresenta-se neste capítulo as simulações efetuadas para a saturação de um leito fixo de adsorvente e sua posterior regeneração, utilizando-se as mesmas características do sistema fenol-água/Duolite ES-861 estudado por Ferreira e Rodrigues (1995).

Para tanto, injeta-se um fluido a uma determinada temperatura, fluido esse que contém uma determinada quantidade de soluto, expressa em Kg de soluto/m<sup>3</sup> de solução, até que o leito fixo fique saturado desse soluto. A seguir, com o intuito de regenerar o leito à concentração de soluto igual àquela da solução de alimentação, passa-se a solução com uma temperatura diferente daquela anterior.

As experiências foram montadas da seguinte forma: primeiro, foram realizadas experiências saturando-se o leito através da passagem da solução à temperatura de 20°C e regenerando-se o leito a  $C_E$  passando-se a solução com a temperatura de 60°C. A seguir, fez-se experiências equilibrando-se o leito com a solução de concentração  $C_E$  à temperatura de 60°C e passando-se depois a solução com a temperatura de 20°C.

Escolheu-se um caso de base e passou-se a estudar a influência de alguns fatores. O caso de base escolhido era composto por uma solução de alimentação com concentração de 0.099 Kg soluto/m<sup>3</sup> solução, por um leito de 0.75m de comprimento, por uma coluna de 0.09m de diâmetro, com a vazão da solução de alimentação igual a  $2.50 \times 10^{-6}$  m<sup>3</sup>/s, e por uma partícula adsorvente com o raio de  $2.35 \times 10^{-4}$  m. Os resultados das simulações efetuadas podem ser observados nas Figuras VII.1 a VII.11. Para essas simulações, foi escrito um programa específico para saturar e depois regenerar, o qual está anexado no disquete que acompanha o trabalho.

Para uma melhor visualização em cada figura, utilizou-se uma indicação do período onde é feita a saturação e a regeneração, respectivamente. Além disso, utilizou-se para cada figura uma tabela em que estão dispostos os valores utilizados durante a referida simulação, sendo grifada a coluna referente a comparação efetuada em cada caso.

Com o intuito de agregar os valores dos parâmetros utilizados em todas essas simulações, construiu-se a Tabela VII.1.

Tabela VII. 1 - Valores dos parâmetros utilizados nas simulações dos ciclos de TSA.

<b><u>Características da resina:</u></b>	<b><u>Parâmetros de transporte:</u></b>
$\rho_h$ (Kg resina úmida/m <sup>3</sup> resina úmida) = 1020	$D_{mcc}$ (m <sup>2</sup> /s) = $8.9 \times 10^{-10}$
$f_H = 0.28$ Kg seco/Kg úmido	$D_{mhc}$ (m <sup>2</sup> /s) = $2.2 \times 10^{-9}$
$R_0$ ( $\times 10^4$ m) = 2.35*	$D_{pecc}$ (m <sup>2</sup> /s) = $2.2 \times 10^{-10}$
$\varepsilon_p = 0.72$	$D_{pehc}$ (m <sup>2</sup> /s) = $5.4 \times 10^{-10}$
$\tau_p = 2.93$	$h_{we}$ (KJ/m <sup>2</sup> .K.s) = $1.42 \times 10^{-2}$
$\xi_h = 1.3$	
<b><u>Variáveis de operação:</u></b>	<b><u>Parâmetros de equilíbrio:</u></b>
$T_{cold}$ (K) = 293.15 (20 °C )	$Q_\infty$ (Kg soluto/Kg resina seca) = 0.07
$T_{hot}$ (K) = 333.15 (60 °C )	$k_0$ (m <sup>3</sup> solução/Kg soluto) = $3.96 \times 10^{-4}$
$T_{ref}$ (K) = 273.15	$\Delta H$ (KJ/Kmol) = - 22751
$Q \times 10^6$ (m <sup>3</sup> /s) = 2.50*	
$C_E$ (Kg soluto/m <sup>3</sup> solução) = 0.05, 0.099*, 0.400	
<b><u>Parâmetros dos modelos:</u></b>	<b><u>Parâmetros do modelo LDF:</u></b>
$Pe = 120$	$K_{phot}$ (min <sup>-1</sup> ) = 12.24
$Pe_h = 100$	$K_{pcold}$ (min <sup>-1</sup> ) = 4.95
<b><u>Características do leito:</u></b>	$N_{hw} = 0.288, 1.154$
$L$ (m) = 0.75*	
$d$ (m) = 0.09*	
$\varepsilon = 0.40$	

\*Valor utilizado em todas as simulações quando não está sendo estudado a influência do mesmo.

Para as simulações que se propõem neste capítulo, para o modelo de Equilíbrio necessita-se da equação do balanço de massa para um elemento de volume da coluna, da equação do balanço de energia na coluna, da relação de equilíbrio entre a fase líquida e a fase adsorvida, representada pela isoterma de equilíbrio de adsorção, sendo necessárias ainda as condições de contorno e iniciais.

Quando se utiliza o modelo LDF, além dessas equações citadas acima, necessita-se da lei cinética de transferência de massa intraparticular. Neste capítulo as equações foram adimensionalizadas com o tempo estequiométrico na temperatura fria, definido a seguir.

$$\theta^* = \frac{t}{t_{ST}} \quad (\text{VII.1})$$

onde:

$$t_{ST} = \tau (1 + \xi_m) \quad (\text{VII.2})$$

$$\xi_m = \frac{(1 - \varepsilon) \rho_h f_H Q_L}{\varepsilon C_E} \quad (\text{VII.3})$$

sendo  $\theta^*$  o tempo adimensional,  $t_{ST}$  o tempo estequiométrico na temperatura fria, e  $\zeta$  o fator de capacidade.

Para tanto, apresentam-se as equações utilizadas nas simulações com o modelo de Equilíbrio na Tabela VII.2, e as equações utilizadas nas simulações com o modelo LDF na Tabela VII.3.

Para que se possa decidir sobre quais fatores deve-se estudar a influência nos modelos, tem-se que investigar quais são os parâmetros que influenciam em cada processo. Em relação ao modelo LDF, sabe-se que o parâmetro  $K_p$  da relação  $N_p = \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} K_p$ ,  $\tau$  é função apenas do raio da partícula de adsorvente. Então, como explicar as diferenças encontradas quando se utiliza este modelo? Deve existir algum fator que faça com que ocorra uma maior adsorção ou dessorção. Tem-se, então, de examinar quais são as variáveis que influenciam o tempo de passagem na coluna,  $\tau$ .

$$\tau = \frac{\varepsilon L}{u} \quad \text{onde} \quad u = \frac{Q}{A} \quad \text{e} \quad A = \frac{\pi d^2}{4} \quad (\text{VII.4})$$

Substituindo-se estas relações na expressão para  $N_p$ , obtém-se:

$$N_p = \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \frac{15\pi}{4} D_{pe} \frac{L d^2}{R_p^2 Q} \quad (\text{VII.5})$$

onde pode-se ver claramente que alterações no comprimento do leito, no diâmetro do leito, no raio da partícula adsorvente e na vazão irão influenciar no fator  $N_p$ .

Tabela VII. 2 - Equações Adimensionalizadas do Modelo de Equilíbrio

## BALANÇO DE MASSA EM UM ELEMENTO DE VOLUME DA COLUNA

$$\frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 X}{\partial Z^{*2}} \pm \frac{\partial X}{\partial Z^*} = \frac{(1+\nu)}{(1+\xi_m)} \frac{\partial X}{\partial \theta^*} + \frac{\xi_m}{(1+\xi_m)} \frac{\partial Y}{\partial \theta^*}$$

## BALANÇO DE ENERGIA NA COLUNA

$$\frac{1}{Pe_h} \frac{\partial^2 T^*}{\partial Z^{*2}} \pm \frac{\partial T^*}{\partial Z^*} - N_{hw}(T^* - T_{amb}^*) = \frac{(1+\xi_h)}{(1+\xi_m)} \frac{\partial T^*}{\partial \theta^*}$$

## ISOTERMA DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

$$Y^* = \frac{\tilde{K}_L X}{1 + \tilde{K}_L X}$$

$$\text{com } \tilde{K}_L = k_0 \exp\left(\frac{\gamma}{T^*}\right) \quad \gamma = \frac{-\Delta H}{R T_{ref}}$$

## CONDIÇÕES DE CONTORNO

$$\text{- Saturação: } Z^*=0 \quad X(0, \theta^*) = 1$$

$$Z^*=1 \quad \frac{\partial X(Z^*, \theta^*)}{\partial Z^*} = 0$$

$$\text{- Regeneração: } Z^*=0 \quad X(0, \theta^*) = 1 \quad T^* = T_{reg} / T_{ref}$$

$$Z^*=1 \quad \frac{\partial X(Z^*, \theta^*)}{\partial Z^*} = 0 \quad \frac{\partial T^*(Z^*, \theta^*)}{\partial Z^*} = 0$$

## CONDIÇÕES INICIAIS

$$\text{- Saturação: } \theta^* = 0 \quad X(Z^*, 0) = 0$$

$$\text{- Regeneração: } \theta^* = 0 \quad X(Z^*, 0) = 1 \quad T^*(Z^*, 0) = T_{sat} / T_{ref}$$

Tabela VII. 3 - Equações Adimensionalizadas do Modelo LDF

BALANÇO DE MASSA EM UM ELEMENTO DE VOLUME DA COLUNA

$$\frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 X}{\partial z^{*2}} \pm \frac{\partial X}{\partial z^*} = \frac{1}{(1+\xi_m)} \frac{\partial X}{\partial \theta^*} + \frac{\xi_m}{(1+\xi_m)} \frac{\partial \langle Y \rangle}{\partial \theta^*} + \frac{v}{(1+\xi_m)} \frac{\partial \langle X_p \rangle}{\partial \theta^*}$$

BALANÇO DE ENERGIA NA COLUNA

$$\frac{1}{Pe_h} \frac{\partial^2 T^*}{\partial z^{*2}} \pm \frac{\partial T^*}{\partial z^*} - N_{hw} (T^* - T_{amb}^*) = \left[ \frac{1+\xi_h}{1+\xi_m} \right] \frac{\partial T^*}{\partial \theta^*}$$

BALANÇO DE MASSA NO INTERIOR DAS PARTÍCULAS

$$\frac{\xi_m}{(1+\xi_m)} \frac{\partial \langle Y \rangle}{\partial \theta^*} + \frac{v}{(1+\xi_m)} \frac{\partial \langle X_p \rangle}{\partial \theta^*} = N_p [X - \langle X_p \rangle]$$

ISOTERMA DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

$$Y^* = \frac{\tilde{K}_l X_p}{1 + \tilde{K}_l X_p}$$

$$\text{com } \tilde{K}_l = k_0 \exp\left(\frac{\gamma}{T^*}\right) \quad \gamma = \frac{-\Delta H}{R T_{ref}}$$

CONDIÇÕES DE CONTORNO

$$\text{- Saturação: } Z^*=0 \quad X(0, \theta^*) = 1$$

$$Z^*=1 \quad \frac{\partial X(Z^*, \theta^*)}{\partial Z^*} = 0$$

$$\text{- Regeneração: } Z^*=0 \quad X(0, \theta^*) = 1 \quad T^* = T_{reg} / T_{ref} \quad X_p(0, \theta^*) = 1$$

$$Z^*=1 \quad \frac{\partial X(Z^*, \theta^*)}{\partial Z^*} = 0 \quad \frac{\partial T^*(Z^*, \theta^*)}{\partial Z^*} = 0 \quad \frac{\partial X_p(Z^*, \theta^*)}{\partial Z^*} = 0$$

CONDIÇÕES INICIAIS

$$\text{- Saturação: } \theta^* = 0 \quad X(Z^*, 0) = 0 \quad X_p(Z^*, 0) = 0$$

$$\text{- Regeneração: } \theta^* = 0 \quad X(Z^*, 0) = 1 \quad T^*(Z^*, 0) = T_{satu} / T_{ref} \quad X_p(Z^*, 0) = 1$$



De maneira análoga ao que se fez para investigar a influência em  $N_p$ , pode-se fazer para o parâmetro  $N_{hw}$ :

$$N_{hw} = \frac{h_{we} a_w \tau}{\rho_f C p_f \varepsilon} \quad (\text{VII.6})$$

Aqui também pode-se ver a influência do tempo espacial, mas deve-se investigar também qual o fator que está influenciando em  $a_w$ , a área específica da parede da coluna:

$$a_w = \frac{4}{d} \quad (\text{VII.7})$$

Aplicando-se estas modificações na Equação VII.6, obtém-se:

$$N_{hw} = \frac{h_{we} \pi L d}{\rho_f C p_f Q} \quad (\text{VII.8})$$

De forma semelhante, para o modelo de Equilíbrio, tem-se como parâmetros  $\xi_m$  e  $N_{hw}$ . Fazendo-se as comparações para determinados valores de  $N_p$ ,  $\xi_m$  e  $N_{hw}$ , visto que se pode determinar uma analogia entre a influência do comprimento do leito, do diâmetro do leito, do raio da partícula adsorvente e da vazão.

## VII.1 APRESENTAÇÃO DO CASO DE BASE

Inicialmente apresentam-se as simulações feitas com um caso escolhido, tendo-se como base os valores apresentados na Tabela VII.4. Posteriormente, irá se mostrar as simulações executadas com o objetivo de se observar a influência da concentração da alimentação em  $\xi_m$ .

Tabela VII. 4 -Valores utilizados durante as simulações para o caso de base, mostrados na Figura VII.1

Concentração da solução de alimentação (Kg soluto /m <sup>3</sup> solução)	Comprimento do leito (m)	Diâmetro do Leito (m)	Vazão da solução de alimentação (x10 <sup>6</sup> m <sup>3</sup> /s)	Raio da partícula adsorvente (x10 <sup>4</sup> m)	$\xi_m$	$N_p$ hot	$N_p$ cold
0.099	0.75	0.09	2.50	2.35	94.19	233.54	94.47

$N_{hw} = 0.288$

\*referente ao modelo LDF mais Dispersão Axial

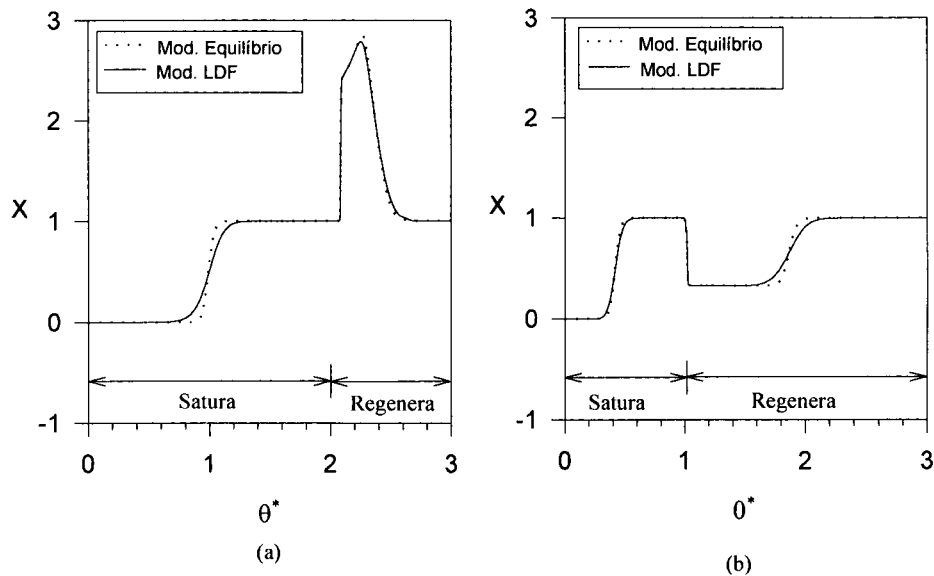


Figura VII. 1 - (a) Comparação entre os modelos - Saturação com  $C_E$  à 20°C e regeneração a  $C_E$  à 60°C;  
(b) Comparação entre os modelos - Saturação com  $C_E$  à 60°C e regeneração a  $C_E$  à 20°C.

Na Figura VII.1 pode-se observar os dois modelos utilizados, o modelo de Equilíbrio, representado pelas linhas cheias, e o modelo LDF, representado pelas linhas tracejadas.

Nota-se que o modelo de Equilíbrio apresenta um comportamento diferenciado daquele apresentado pelo modelo LDF, pois neste modelo estão incluídas resistências que não são previstas no outro modelo. Como se pode observar, no modelo de Equilíbrio as curvas se apresentam mais abruptas, enquanto se observa uma maior suavidade nas curvas geradas com o modelo LDF. Pode-se observar ainda que, apesar das resistências que um modelo possui e o outro não, os resultados são compatíveis visto que as curvas estão centradas em um mesmo ponto. Como seria de se esperar, as curvas de saída da Figura VII.1-a estão centradas no tempo estequiométrico igual a 1, o que passado para a escala de tempo real nos dá 1211.15min.

Com relação ao fato de que as curvas de saída da Figura VII.1-b não estão centradas no tempo estequiométrico igual a 1, vale lembrar, que isso se deve as equações estarem adimensionalizadas pelo tempo estequiométrico à temperatura fria, 20°C, enquanto que estas curvas de saída se referem a uma temperatura de 60°C.

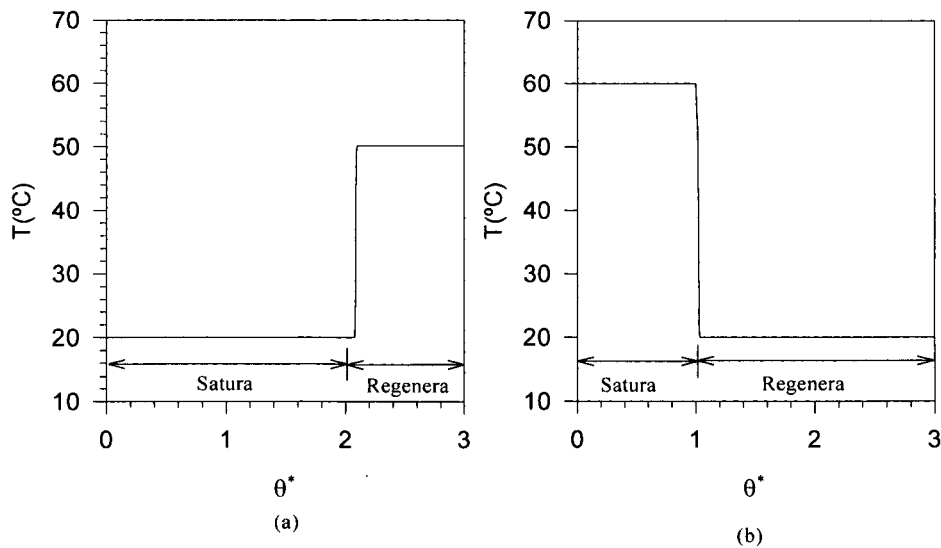


Figura VII. 2 - Perfis de Temperatura observados com os Modelos LDF e de Equilíbrio.

A Figura VII.2 foi construída com o intuito de se observar o comportamento da temperatura em função do tempo adimensional. Na Figura VII.2-a e VII.2-b tem-se o perfil apresentado durante a simulação com os dois modelos e, como se pode observar, não existem diferenças relacionadas com a temperatura, tanto na etapa de saturação, quer a quente ou a frio, como na etapa em que se realiza a regeneração. Observa-se que na fase de transição de temperatura há uma rápida evolução no primeiro caso na passagem dos 20°C até a temperatura quente, que neste caso não chegou a atingir os 60°C devido às perdas de calor pela parede previstas na equação do Balanço de Energia na Coluna de Adsorção. No segundo caso a temperatura decresce até os 20°C.

Para que se possa observar com maior clareza a etapa de transição de temperatura construiu-se a Figura VII.3. Ainda assim, vê-se que a passagem da temperatura de 20°C para a temperatura de 50°C se dá rapidamente, conforme se observa na Figura VII.2, mas essa etapa apesar de ser rápida se dá de uma maneira suave.

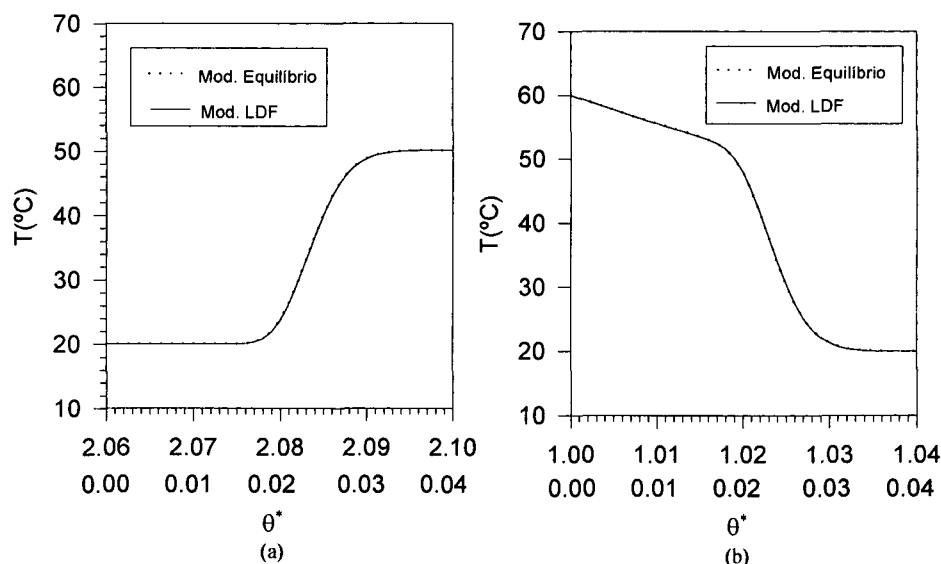


Figura VII. 3 Ampliação da região de transição de Temperatura para os dois modelos.

Observe-se, nestas figuras a utilização de duas escalas, visto que a primeira se refere ao período da Figura VII.2 que foi ampliada, e a segunda, também se referindo a essa figura, mas tomando-se como ponto de partida o tempo inicial da etapa de regeneração e não o tempo total, que iria incluir a fase de saturação, que é vista na primeira escala.

Para a Figura VII.3-b também se observa que o decréscimo de temperatura se dá de uma maneira muito rápida, porém suave. O tempo que a onda de temperatura demora para sair do leito é aproximadamente duas vezes o tempo espacial ( $t \approx 2\tau$ ).

## VII.2 COMPARAÇÕES COM O CASO DE BASE

Levando-se em conta as simulações mostradas na Figura VII.4, as quais foram realizadas com  $N_p$  para a temperatura de 60°C igual a 25.95 e  $N_p$  para a temperatura de 20°C igual a 10.50, fizeram-se comparações com os valores de  $N_p$  para o caso de base que é de 233.54. Chegou-se à conclusão de que na prática para se poder obter esses valores de  $N_p$  deve-se ter a vazão nove vezes maior do que a do caso de base, ou pode-se utilizar partículas adsorventes com raio três vezes maior do que o utilizado no caso

de base. Pode-se, ainda, trabalhar com um leito de comprimento nove vezes menor do que o do caso de base ou, finalmente, trabalhar com uma coluna onde o diâmetro seja três vezes menor do que o utilizado como caso de base. A Tabela VII.5 apresenta o resumo dos parâmetros que poderiam ser afetados para se conseguir os valores de  $N_p$  e  $t_{ST}$  da magnitude apresentada nas respectivas colunas. Convém salientar que deve-se fazer uma alteração apenas para se obter o resultados de  $N_p$  e  $t_{ST}$ , ou seja, alterar apenas o valor da vazão ou do raio da partícula ou do comprimento do leito ou do diâmetro do leito.

Tabela VII. 5 - Valores necessários para se obter os respectivos valores de  $N_p$  e  $t_{ST}$  em relação ao caso de base

Figuras	$N_p$ hot	$N_p$ cold	$t_{ST}$ (min)	Vazão	Raio da Partícula	Comprimento do Leito	Diâmetro do Leito
VII 4, 5	25.95	10.50	134.57	9x maior	3x maior	9x menor	3x menor
VII 6, 7	934.14	377.90	4844.60	4x menor	2x menor	4x maior	2x maior

$$\xi_m = 94.14 \quad N_{hw} = 0.288 \quad N_{p \text{ hot Base}} = 233.54 \quad N_{p \text{ cold Base}} = 94.47$$

Com relação ao comportamento apresentado na Figura VII.4, pode-se observar que para o modelo de Equilíbrio não se vê diferença alguma, com exceção do ponto onde inicia a regeneração na Figura VII.4-a devido às perdas de calor pela parede.

A partir da Equação IV.16, que trata do balanço de massa no interior das partículas, através da expansão em frações parciais pode-se encontrar a Equação VII.10, que nos fornece a velocidade com que as partículas deixarão o seio do líquido e passarão para a fase fluida dos poros

$$\frac{\partial \langle X_p \rangle}{\partial \theta^*} = \frac{N_p [X - \langle X_p \rangle] (1 + \xi_m) - \xi_{mh} \frac{\partial \langle Y \rangle}{\partial T^*} \frac{\partial T^*}{\partial \theta^*}}{v + \xi_m \frac{\partial \langle Y \rangle}{\partial \langle X_p \rangle}} \quad (\text{VII.10})$$

Quanto maior for o valor desta derivada, maior será a velocidade com que haverá posteriormente a adsorção pela resina. Então, quanto maior for o valor de  $N_p$ , maior será a velocidade. Por isso, podemos observar que o caso em estudo por apresentar um valor de  $N_p$  menor do que o do caso de base, a velocidade com que se

dá a adsorção será inferior àquela observada no caso de base e, conseqüentemente, teremos uma curva mais dispersiva, conforme podemos ver. Além disso, podemos observar que as curvas estão centradas no tempo estequiométrico adimensional igual a unidade, mas podemos ver pela Tabela VII.6 que o tempo estequiométrico do caso em estudo, 134.57min, foi bem menor do que o do caso de base, 1211.15min, significando que esta curva irá sair nove vezes mais cedo do que a do caso de base.

Tabela VII. 6 - Valores utilizados durante a simulação da Figura VII.4

Figura VII.4	Modelo	Situação	$t_{ST}$ (min)	$N_p$ hot	$N_p$ cold
a,b	Equilíbrio	Caso de Base	1211.15	-	-
a,b	Equilíbrio	Caso em Estudo	134.57	-	-
c,d	LDF	Caso de Base	1211.15	233.54	94.47
c,d	LDF	Caso em Estudo	134.57	25.95	10.50

$N_{hw} = 0.288$      $\xi_m = 94.19$

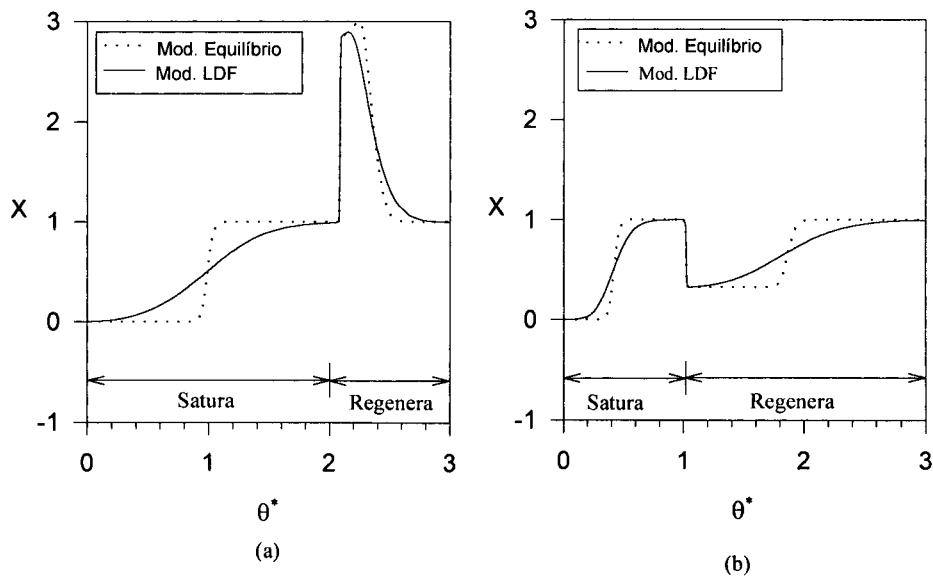


Figura VII. 4 - (a) Comparação entre os modelos - Saturação com  $C_E$  à 20°C e regeneração a  $C_E$  à 60°C;  
 (b) Comparação entre os modelos - Saturação com  $C_E$  à 60°C e regeneração a  $C_E$  à 20°C.

Com o objetivo de se comparar os resultados obtidos com os dois modelos, construiu-se a Figura VII.5, na qual pode-se observar os efeitos dispersivos apresentados pelo modelo LDF. Além disso, pode-se observar que os dois modelos

tem suas curvas de saída centradas no tempo estequiométrico igual a unidade, e que isso comprova a compatibilidade entre os dois modelos.

Tabela VII.7. Valores utilizados durante a simulação para a Figura VII.5

Figura VII.5	Modelo	$N_{hw}$	$\xi_m$	$N_{P\ hot}$	$N_{P\ cold}$
a,b	Equilíbrio	0.096	94.19	25.95*	10.50*
	LDF				

\*referente ao modelo LDF mais Dispersão Axial

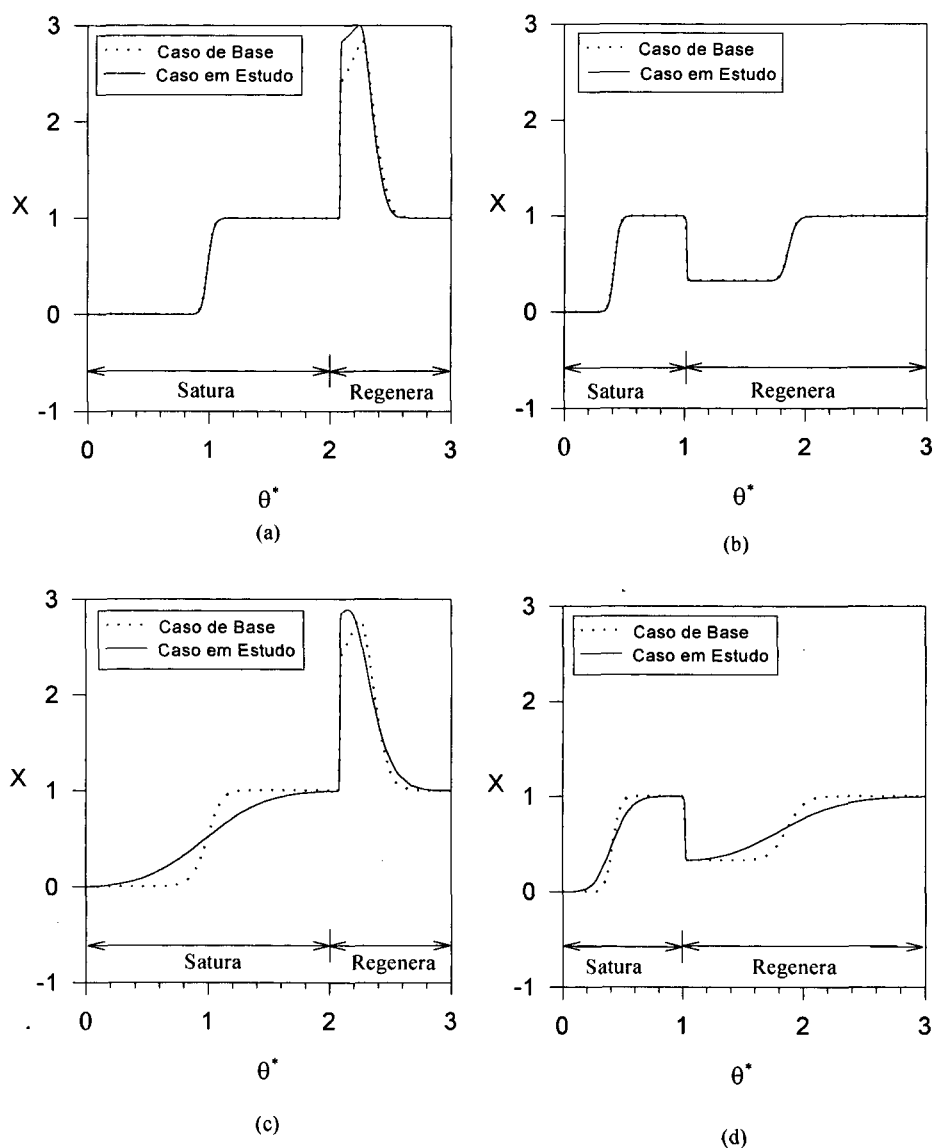


Figura VII. 5 - (a)Saturação com  $C_E$  à 20°C e regeneração a  $C_E$  à 60°C com o modelo de equilíbrio;  
 (b)Saturação com  $C_E$  à 60°C e regeneração a  $C_E$  à 20°C com o modelo de equilíbrio.

Tabela VII.8 - Valores utilizados durante a simulação da Figura VII.6

Figura VII.6	Modelo	Situação	$t_{ST}$	$N_p$ hot	$N_p$ cold
a,b	Equilíbrio	Caso de Base	1211.15	-	-
a,b	Equilíbrio	Caso em Estudo	4844.60	-	-
c,d	LDF	Caso de Base	1211.15	233.54	94.47
c,d	LDF	Caso em Estudo	4844.60	934.14	377.90

$\xi_m = 94.19$   $N_{hw} = 1.154$

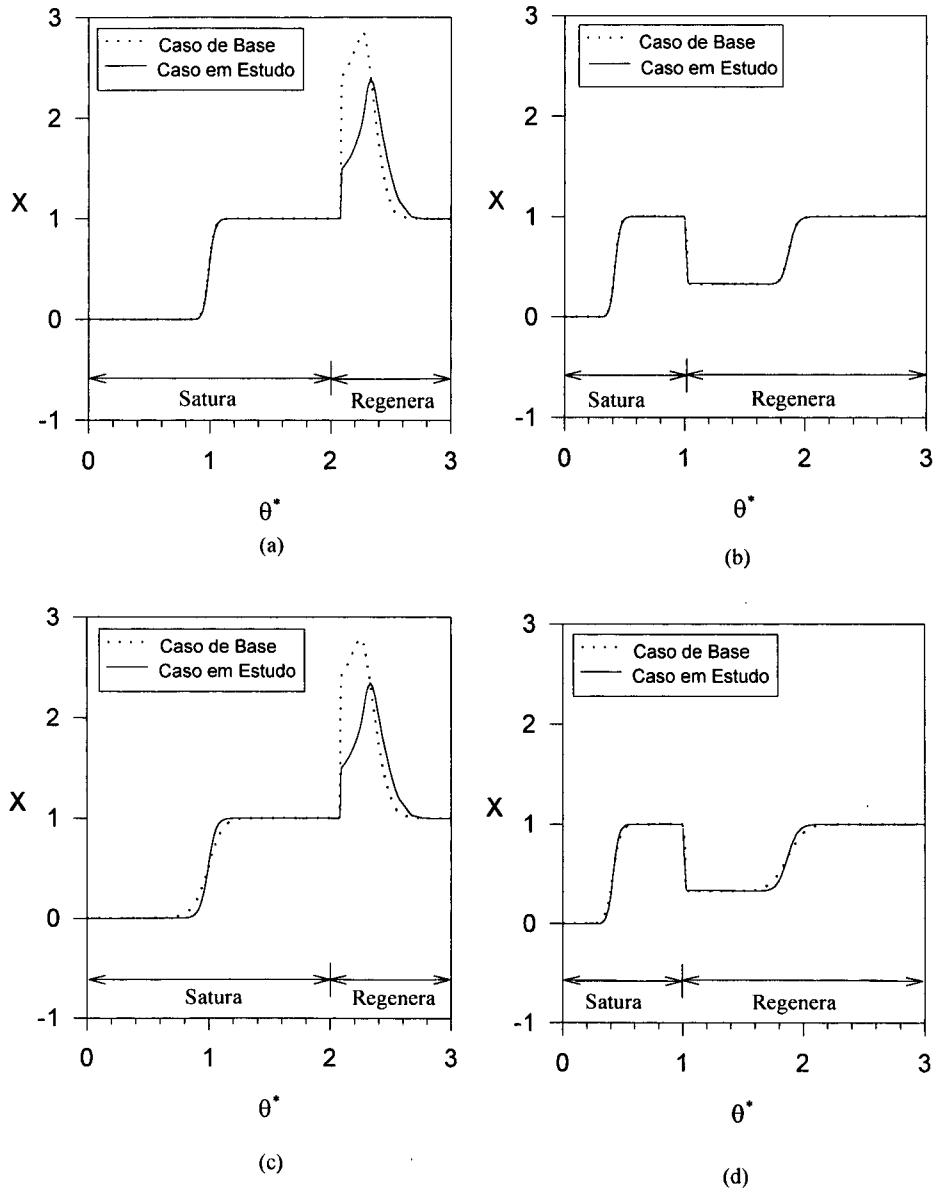


Figura VII. 6 - (a)Saturação com  $C_E$  à 20°C e regeneração a  $C_E$  à 60°C com o modelo de equilíbrio;  
 (b)Saturação com  $C_E$  à 60°C e regeneração a  $C_E$  à 20°C com o modelo de equilíbrio;  
 (c)Saturação com  $C_E$  à 20°C e regeneração a  $C_E$  à 60°C com o modelo LDF;  
 (d)Saturação com  $C_E$  à 60°C e regeneração a  $C_E$  à 20°C com o modelo LDF.



Com relação as simulações apresentadas na Figura VII.6, pode-se observar que há uma pequena diferença na parte da regeneração, devido a utilização propositada de um  $N_{hw}$  muito grande, o que faz com que as perdas de calor pela parede sejam significativas, mas não se observa muita diferença em se tratando do global. De maneira análoga ao que se fez anteriormente, pode-se dizer que para valores de  $N_p$  elevados o modelo LDF tende a ser um modelo de Equilíbrio, pois a velocidade de transferência de massa no interior das partículas tende a ser muito grande e, como se sabe, no modelo de equilíbrio assume-se que a transferência de massa no interior das partículas é instantânea. Através da Figura VII.7 pode-se comprovar que as diferenças entre os resultados utilizando-se os modelos LDF e Equilíbrio é mínima.

Tabela VII.9 - Valores utilizados durante a simulação da Figura VII.7

Figura VII.7	Modelo	$N_{hw}$	$\xi_m$	$N_p$	$N_p$
				hot	cold
a,b	Equilíbrio	1.154	94.19	934.14*	377.90
	LDF				

\*referente ao modelo LDF mais Dispersão Axial

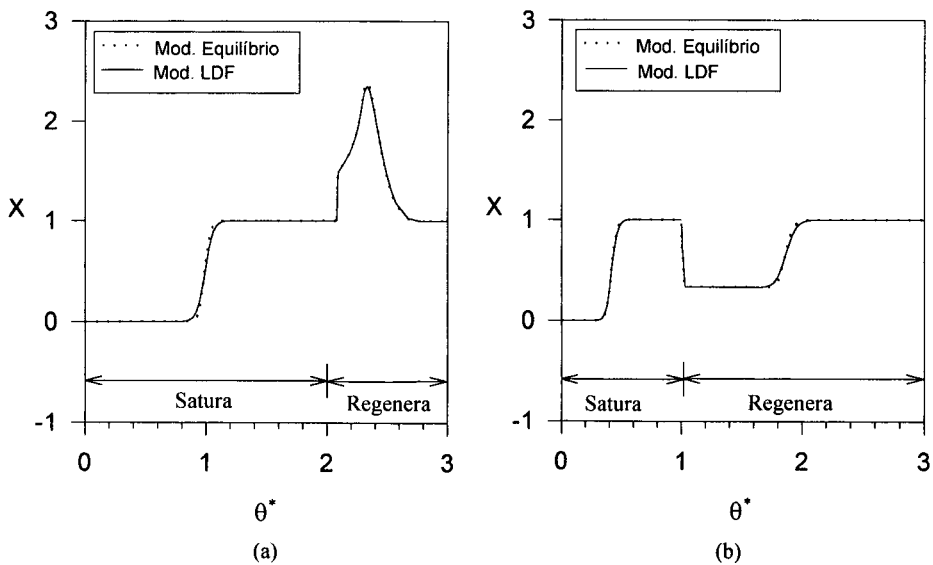


Figura VII. 7 - (a) Comparação entre os modelos - Saturação com  $C_E$  à 20°C e regeneração a  $C_E$  à 60°C;  
 (b) Comparação entre os modelos - Saturação com  $C_E$  à 60°C e regeneração a  $C_E$  à 20°C.

### VII.2.1 - Influência da Concentração da Alimentação

Para que se possa verificar a influência da concentração em  $\xi_m$ , pensou-se em utilizar uma concentração de alimentação com um valor que corresponde a 50% da concentração para o caso de base, e outro valor que seja quatro vezes maior do que o valor utilizado no caso de base.

As simulações para o primeiro caso, 50% do valor inicial de  $C_E$  estão apresentadas na Figura VII.8, e o segundo caso está apresentado na Figura VII.10. Realizou-se, sistematicamente, a construção das figuras com o intuito de comparar o novo valor da concentração de soluto na alimentação com o valor escolhido como caso de base. Tem-se, em todas as figuras, o caso de base representado pelas linhas tracejadas, e a situação que desejamos comparar representada pelas linhas cheias.

De acordo com os resultados apresentados na Figura VII.8, pode-se ver que a solução de alimentação nesta concentração não influencia de uma forma muito intensa, tanto para o modelo de Equilíbrio quanto para o modelo LDF. Com base na Tabela VII.10 pode-se observar que as pequenas diferenças ocorridas tem como origem a mudança da temperatura e da concentração da solução de alimentação, pois os parâmetros do processo propriamente dito não foram alterados em nenhum dos casos listados. A diferença que se observa é em relação ao tempo estequiométrico, que foi aumentado em virtude da diminuição da concentração da alimentação, passando dos 1211.15min do caso de base para os 1243.73 min do caso em estudo.

Fazendo-se a comparação entre os dois modelos, para o que se construiu a Figura VII.9 com as curvas obtidas para as simulações com a concentração de 0.050 Kg de soluto/m<sup>3</sup> solução, observamos que há concordância entre os dois modelos, visto que as curvas estão centradas em um mesmo ponto, quando nos referimos às simulações em que a temperatura tenha sido os 20°C. Salienta-se isto porque as equações dos modelos foram adimensionalizadas tomando como base o tempo estequiométrico na temperatura de 20°C.

Com relação à simulação em que utilizamos uma concentração de alimentação quatro vezes maior do que a do caso de base, pode-se observar na Figura VII.10 que existem grandes diferenças entre as simulações efetuadas com cada um dos modelos em relação ao caso de referência.

---

Tabela VII.10 Valores utilizados durante a simulação para a influência da concentração da alimentação

Figura	Modelo	Situação	Concentração da solução de alimentação (Kg soluto/m <sup>3</sup> solução)	$t_{ST}$ (min)	$\xi_m$	$N_p$ hot	$N_p$ cold
VII.8							
a,b	Equilíbrio	1	0.099	1211.15	94.19	-	-
a,b	Equilíbrio	2	0.050	1423.73	110.90	-	-
c,d	LDF	1	0.099	1211.15	94.19	233.54	94.47
c,d	LDF	2	0.050	1423.73	110.90	233.54	94.47

$N_{hw} = 0.288$       1 - Caso de Base      2 - Caso em Estudo

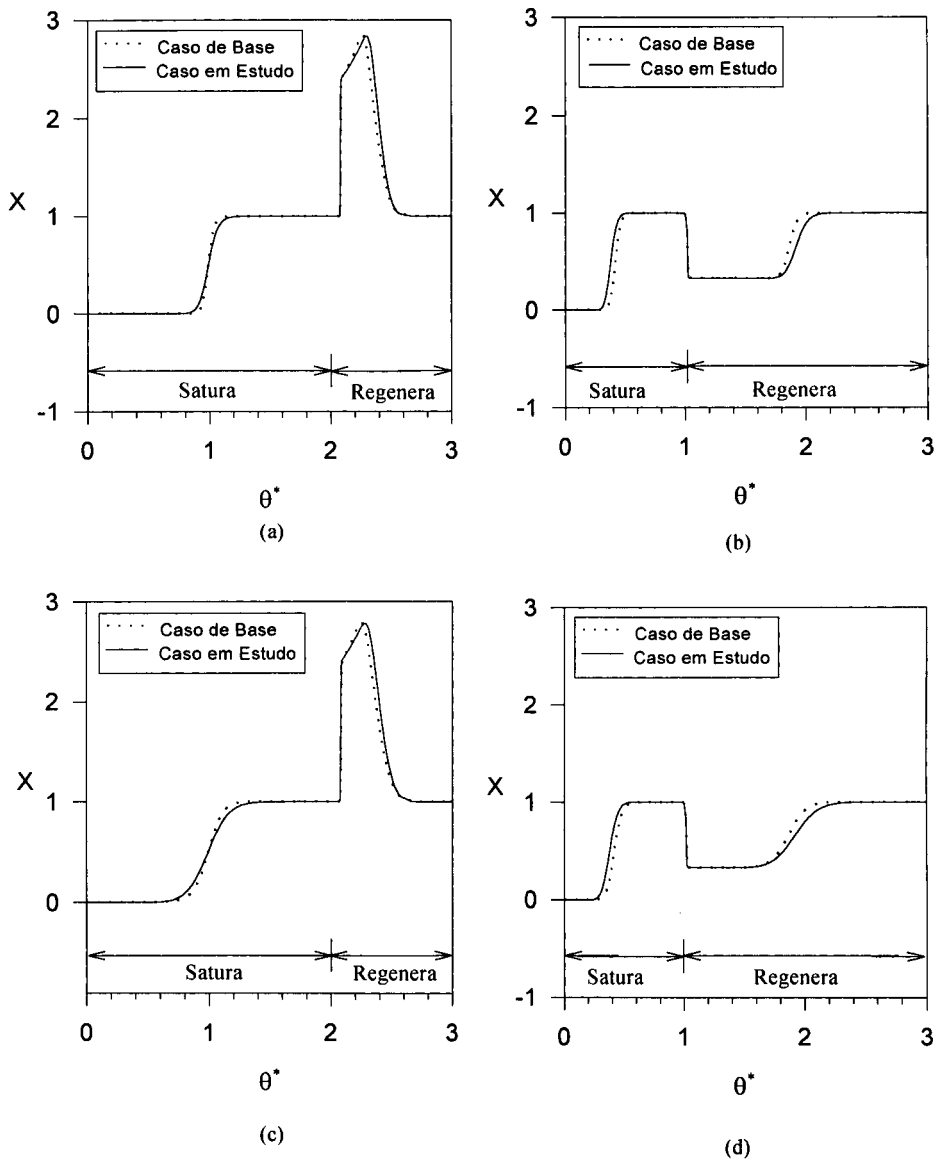


Figura VII. 8 - (a)Saturação com  $C_E$  à 20°C e regeneração a  $C_E$  à 60°C com o modelo de equilíbrio;  
 (b)Saturação com  $C_E$  à 60°C e regeneração a  $C_E$  à 20°C com o modelo de equilíbrio;  
 (c)Saturação com  $C_E$  à 20°C e regeneração a  $C_E$  à 60°C com o modelo LDF;  
 (d)Saturação com  $C_E$  à 60°C e regeneração a  $C_E$  à 20°C com o modelo LDF.

Tabela VII.11. Valores utilizados durante a simulação para a influência da concentração da alimentação

Figura	Modelo	Concentração da solução de alimentação (Kg soluto/m <sup>3</sup> solução)	$\xi_m$	$N_p$ hot	$N_p$ cold
VII.9	Equilíbrio				
a,b	LDF	0.050	110.90	233.54*	94.47*

$N_{hw} = 0.288$  \*referente ao modelo LDF mais Dispersão Axial

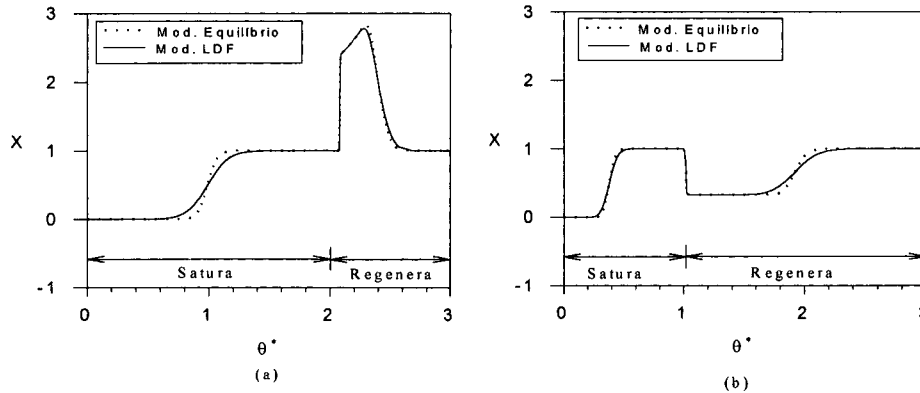


Figura VII. 9 -(a) Comparação entre os modelos - Saturação com  $C_E$  à 20°C e regeneração a  $C_E$  à 60°C; (b) Comparação entre os modelos - Saturação com  $C_E$  à 60°C e regeneração a  $C_E$  à 20°C.

Pela observação da Figura VII.10-b, conclui-se que a concentração da alimentação pode ter uma influência muito grande. Como se pode ver, durante o período em que saturamos o leito houve um grande atraso para que a concentração na saída começasse a aumentar de valor e evoluísse até a saturação do leito na temperatura de saturação a quente. Já na etapa de “regeneração”, que consiste em passar uma solução com a concentração inicial de soluto mas com uma temperatura inferior, no caso 20°C, vemos que o aumento da concentração fez com que o leito ficasse equilibrado naquela temperatura em um menor espaço de tempo.

Efeitos semelhantes a estes foram observados com a utilização do modelo da Força Impulsora Linear mais Dispersão Axial. A diferença principal está na etapa de saturação do leito com a temperatura de 20°C. Observa-se neste caso que as duas curvas estão centradas no tempo estequiométrico igual a unidade.

Outra grande diferença que se observa é com relação ao tempo estequiométrico em cada caso. Pela Tabela VII.12, onde estão dispostos os valores das concentrações de soluto na alimentação e os parâmetros do modelo, podemos observar que a curva do caso em estudo saiu em 638.84min enquanto que a do caso de base saiu a 1211.15min.

Tabela VII.12. Valores utilizados durante a simulação para a influência da concentração da alimentação

Figura	Modelo	Situação	Concentração da solução de alimentação (Kg soluto/m <sup>3</sup> solução)	t <sub>ST</sub> (min)	ξ <sub>m</sub>	N <sub>p</sub> hot	N <sub>p</sub> cold
VII.10							
a,b	Equilíbrio	1	0.099	1211.15	94.19	-	-
a,b	Equilíbrio	2	0.400	638.84	49.21	-	-
c,d	LDF	1	0.099	1211.15	94.19	233.54	94.47
c,d	LDF	2	0.400	638.84	49.21	233.54	94.47

N<sub>hw</sub> = 0.288      1 - Caso de Base      2 - Caso em Estudo

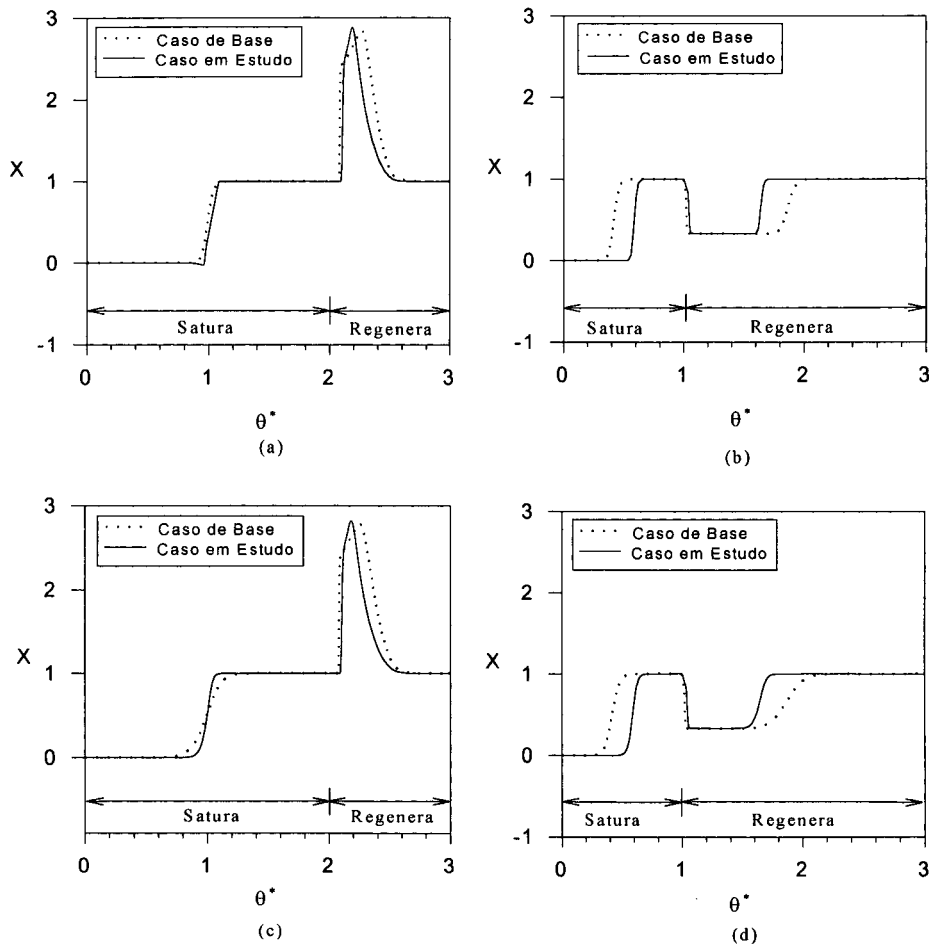


Figura VII. 10 - (a) Saturação com C<sub>E</sub> à 20°C e regeneração a C<sub>E</sub> à 60°C com o modelo de equilíbrio; (b) Saturação com C<sub>E</sub> à 60°C e regeneração a C<sub>E</sub> à 20°C com o modelo de equilíbrio; (c) Saturação com C<sub>E</sub> à 20°C e regeneração a C<sub>E</sub> à 60°C com o modelo LDF; (d) Saturação com C<sub>E</sub> à 60°C e regeneração a C<sub>E</sub> à 20°C com o modelo LDF.

De maneira análoga ao que se fez anteriormente, pare se fazer a comparação entre os dois modelos se construiu a Figura VII.11 com as curvas obtidas para as simulações com a concentração de 0.400 Kg de soluto/m<sup>3</sup> solução. Pode-se observar que há concordância entre os dois modelos, pois as diferenças que se percebem são pequenas. Os valores dos parâmetros utilizados para essas simulações estão dispostos na Tabela VII.13.

Tabela VII.13. Valores utilizados durante a simulação para a influência da concentração da alimentação

Figura	Modelo	Concentração da solução de alimentação (Kg soluto/m <sup>3</sup> solução)	$\xi_m$	$N_p$ hot	$N_p$ cold
VII.11	Equilíbrio				
a,b	LDF	0.400	49.21	233.54*	94.47*

$N_{hw} = 0.288$  \*referente somente ao modelo LDF mais Dispersão Axial

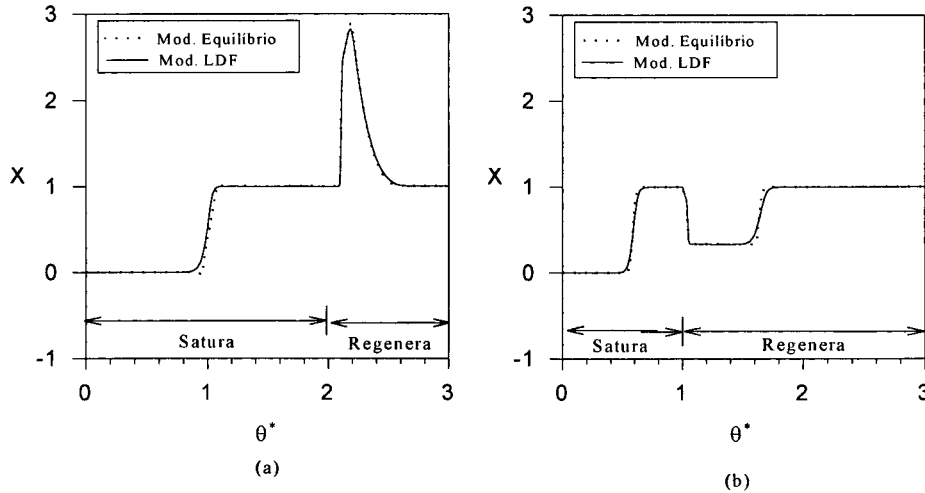


Figura VII. 11 (a) Comparação entre os modelos - Saturação com  $C_E$  à 20°C e regeneração a  $C_E$  à 60°C; (b) Comparação entre os modelos - Saturação com  $C_E$  à 60°C e regeneração a  $C_E$  à 20°C.

### VII.3 - LINHAS DE OPERAÇÃO

Passa-se agora a investigar a linha de operação percorrida durante a simulação feita com o caso de base quando estávamos saturando a coluna com a temperatura quente e depois fazíamos a regeneração a 20°C.

Foram traçadas as isotermas de equilíbrio a 20°C e 60°C e plotou-se neste mesmo gráfico os valores da concentração média de soluto na fase sólida contra a concentração média de soluto adsorvida à saída da coluna. O resultado pode ser observado na Figura VII.12. Inicia-se o processo a uma dada concentração média de soluto na fase sólida,  $\langle X_p \rangle$ , e, conforme vai diminuindo a temperatura, o que se dá rapidamente conforme se viu anteriormente, vai aparecendo o traçado. O interessante é o comportamento apresentado quando estamos trabalhando em cima da isoterma dos 20°C, pois se observa que há uma diminuição da concentração de soluto adsorvido quando iniciamos o processo, e em seguida começa a aumentar o valor da concentração de soluto na fase adsorvida novamente.

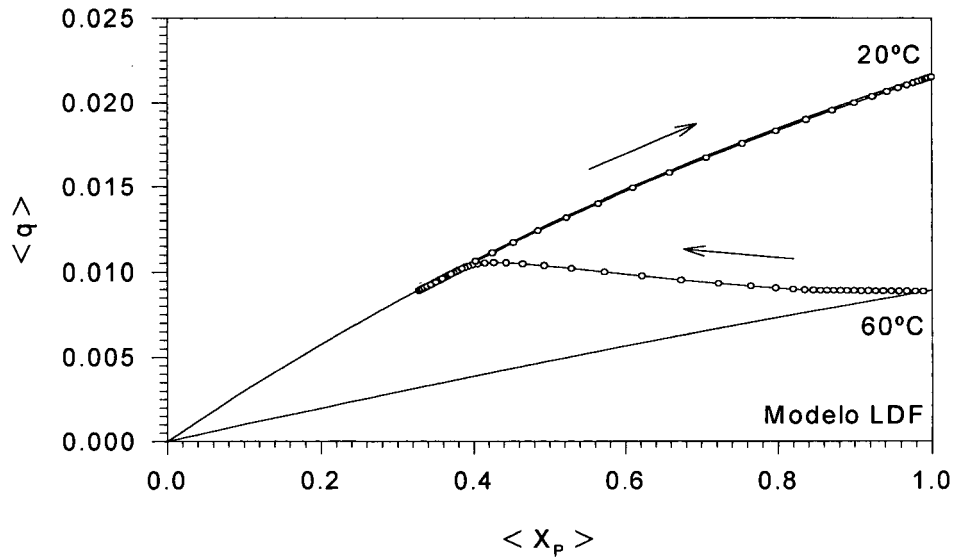


Figura VII. 12 - Curva de operação à saída da coluna

Para analisar-se as razões deste comportamento, são construídos os gráficos, em função do tempo estequiométrico, da concentração de soluto na fase líquida, da concentração de soluto média na fase sólida, da concentração de soluto média adsorvida, além da temperatura de operação. Pode-se observar esses resultados na Figura VII.13. Conforme se vê, quase não existem diferenças nos gráficos entre a concentração de soluto na fase fluida e a concentração de soluto média na fase sólida. Pode-se notar, entretanto, uma pequena diferença no início da operação a 20°C, que é a regeneração, a partir do tempo adimensional igual a um, que há uma pequena curvatura na curva da concentração de soluto média na fase sólida, enquanto se observa que no outro gráfico tem-se quase que um ângulo reto.

É peculiar, também, o comportamento no gráfico da concentração média da fase adsorvida, pois aparece um pequeno salto no início do processo de regeneração. A curva da temperatura não apresenta diferenças daquela apresentada anteriormente. É preciso, então, investigar qual é a causa desse comportamento no gráfico da concentração da fase adsorvida. Primeiramente, faz-se uma ampliação dessa região onde apareceram esses resultados, que se situam no entorno do tempo adimensional igual a um. Na Figura VII.14 apresenta-se a ampliação desta região em questão. Fica mais evidente a diferença em relação aos dois primeiros gráficos, e nessa escala se

observa que na verdade não existe um ângulo reto no gráfico da concentração de soluto na fase líquida. Pode-se observar também que no gráfico de  $\langle q \rangle$  o aumento da concentração média adsorvida nesse pequeno intervalo de tempo, o que justifica aquele comportamento observado na Figura VII.12, visto que no início do processo  $\langle X_p \rangle$  vai diminuindo e  $\langle q \rangle$  permanece praticamente constante até haver um aumento rápido, e tornando a baixar. Mas qual o motivo deste aumento de  $\langle q \rangle$ ? Sabe-se que  $\langle q \rangle$  é calculado através de uma relação de equilíbrio com  $\langle X_p \rangle$  dada por uma isoterma do tipo de Langmuir, e também que o valor de  $\langle X_p \rangle$  é calculado através da equação da Força Impulsora Linear, onde a força motriz é a diferença de valores entre  $X$  e  $\langle X_p \rangle$ , conforme as equações do modelo proposto. Então, é preciso verificar a diferença entre os gráficos de  $X$  e  $\langle X_p \rangle$  em função do tempo, pois já se observou alguma diferença entre eles. Para isso construiu-se a Figura VII.15, onde se pode observar que na região em estudo, que é aquela onde apareceu a sobrelevação da concentração adsorvida, há um comportamento diferente dos outros pontos, pois ali se observa que  $\langle X_p \rangle$  é maior do que  $X$ , o que explica esse comportamento em  $\langle q \rangle$ .

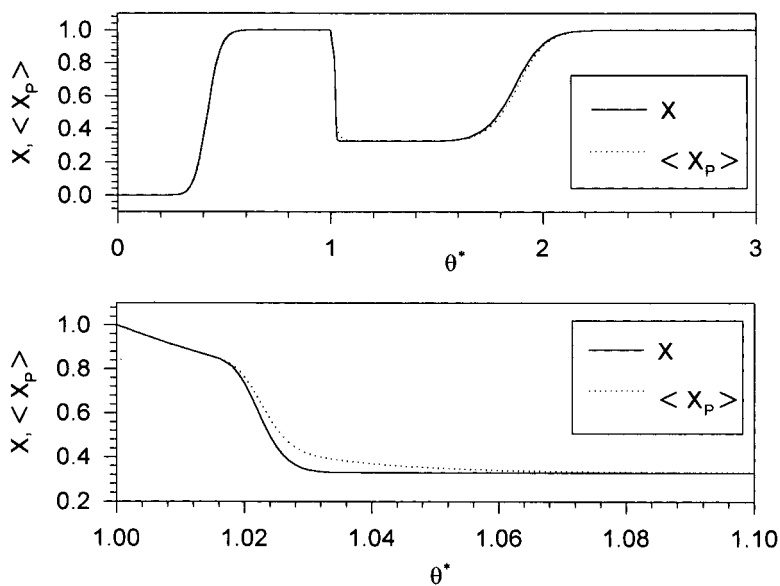


Figura VII. 13 - Comparação entre os valores de  $X$  e  $\langle X_p \rangle$  versus tempo adimensional



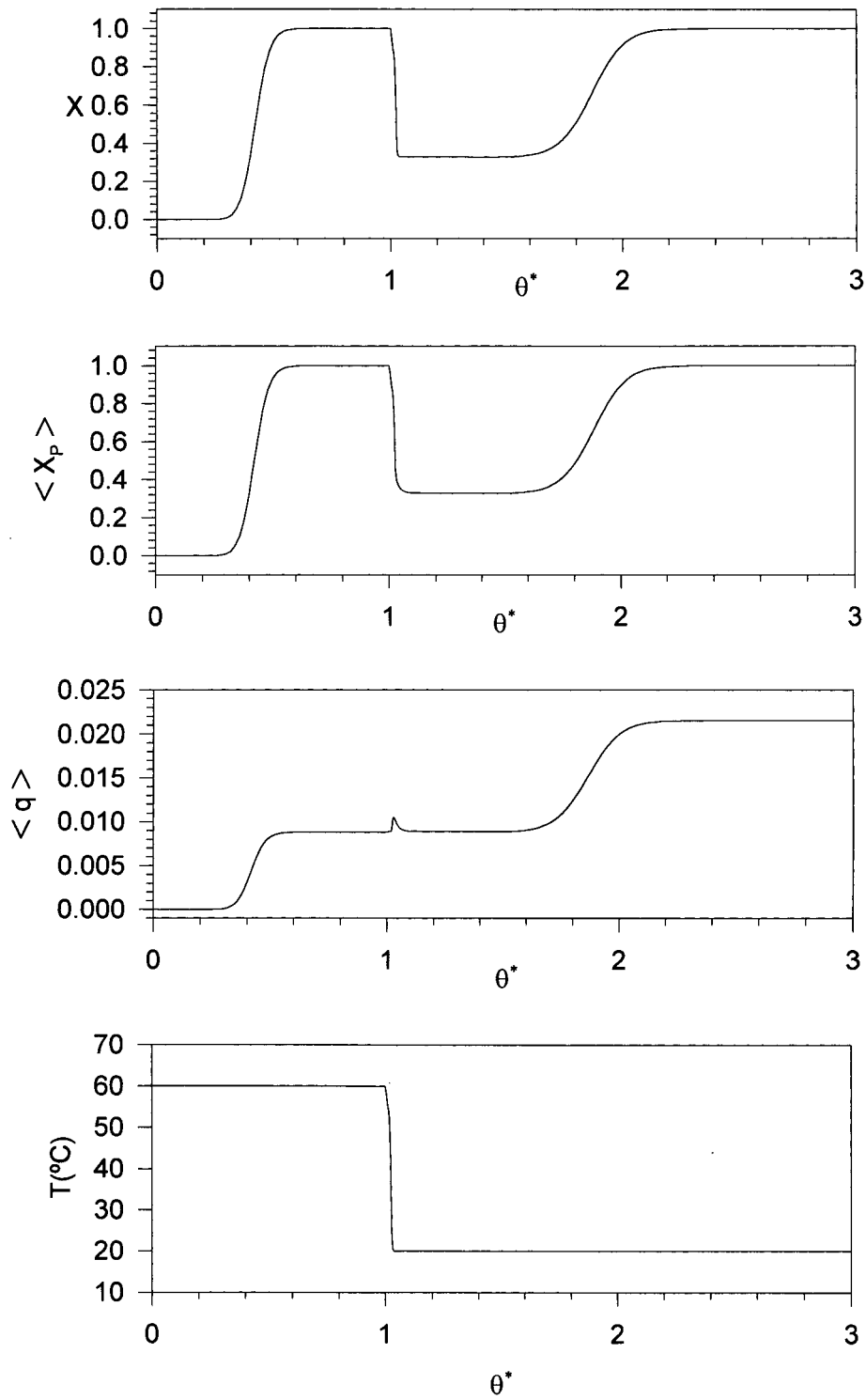


Figura VII. 14 - Curvas de  $X$ ,  $\langle X_p \rangle$ ,  $\langle q \rangle$  e  $T$  versus tempo adimensional

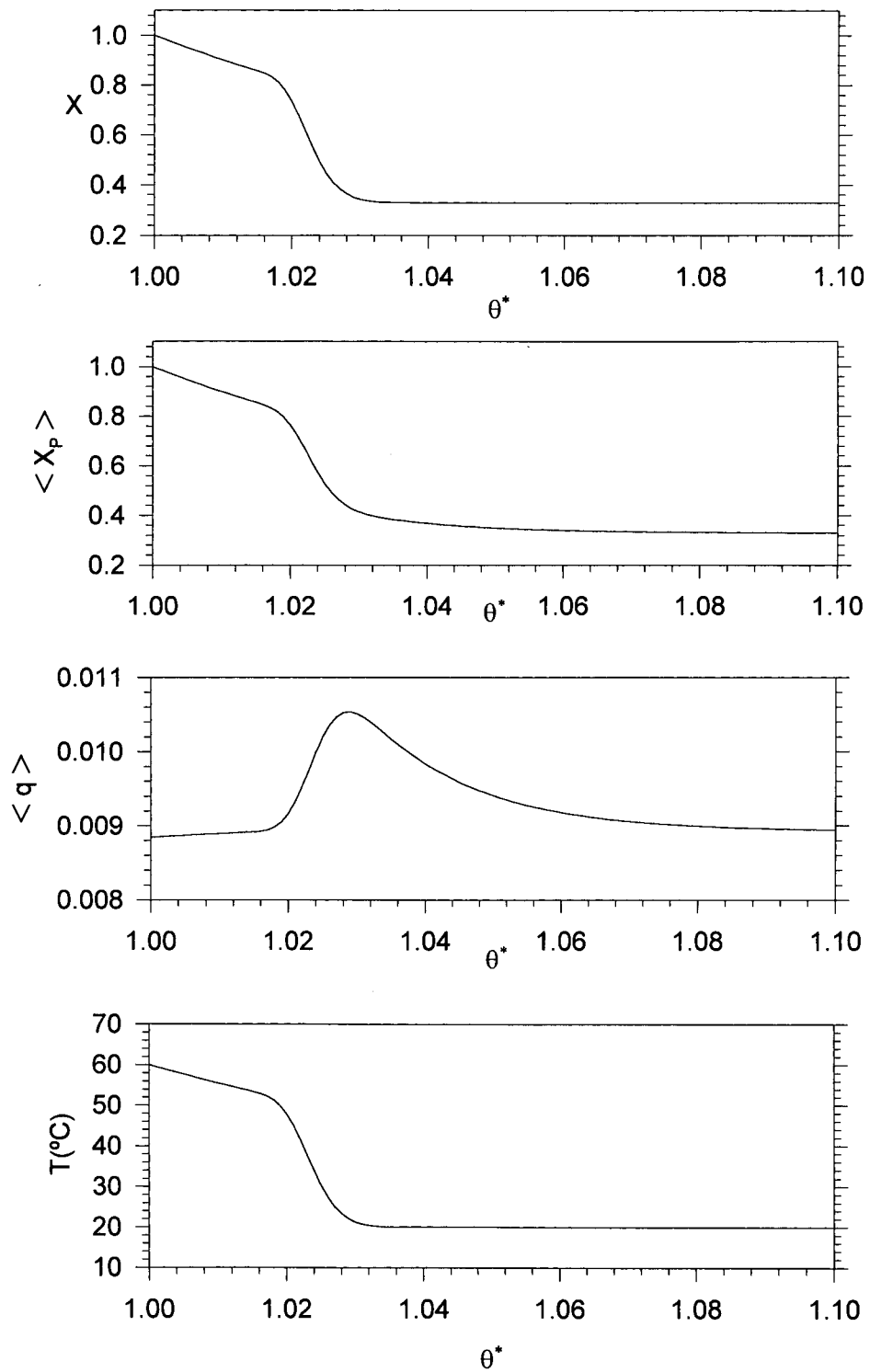


Figura VII. 15 - Ampliação da região em estudo

A seguir, apresentam-se uma série de simulações onde se quer identificar as linhas operatórias para três casos distintos, para que se possa compará-las àquela apresentada anteriormente na Figura VII.12.

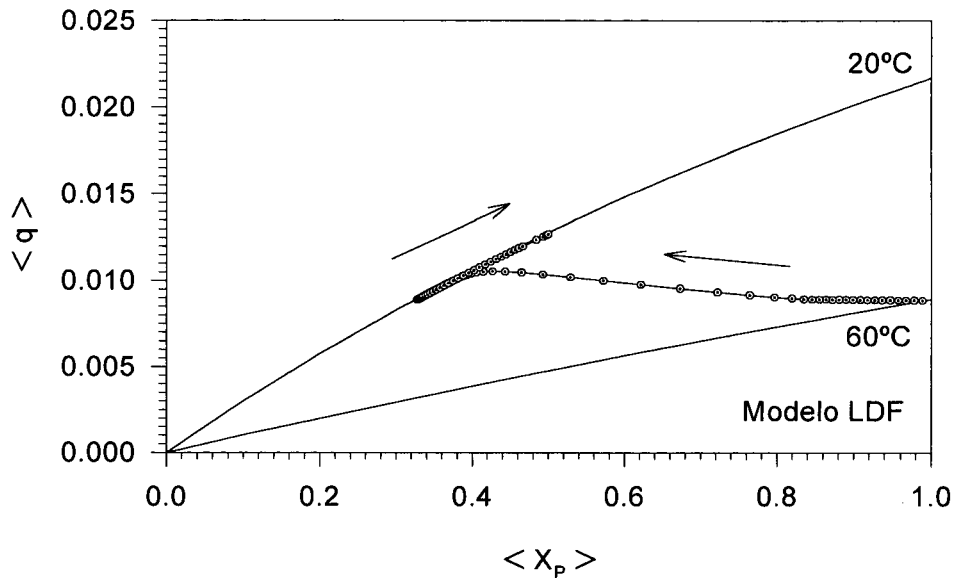


Figura VII. 16 - Caso em que se equilibra o leito a 60°C e depois passa-se a solução com 50% da concentração inicial

Em primeiro lugar, apresentamos a simulação referente a saturação com o leito a 60°C, e posteriormente se regenera o leito pela passagem de uma solução com uma concentração que é 50% daquela utilizada no caso de base. Esta simulação está apresentada na Figura VII.16, e podemos observar um comportamento semelhante ao primeiro caso até que estejamos em cima da isoterma dos 20°C. A partir daí, também observamos a diminuição da concentração adsorvida e sua posterior elevação, tal qual tínhamos visto no caso de base, mas a concentração irá subir somente até o equivalente a 50% da concentração da alimentação inicial, como era de se esperar, até que atinja o valor de  $\langle X_p \rangle$  igual a 0.50.

De forma semelhante, analisaremos agora a situação onde passamos uma solução com 33% da concentração inicial na etapa de regeneração do leito. Conforme podemos ver na Figura VII.17, o equilíbrio final se dará em um ponto abaixo daquele onde se atingiu a isoterma dos 20°C, exatamente em  $\langle X_p \rangle$  igual a 0.33, e não visualizaremos aquele trecho de subida apresentado nos dois casos anteriores.

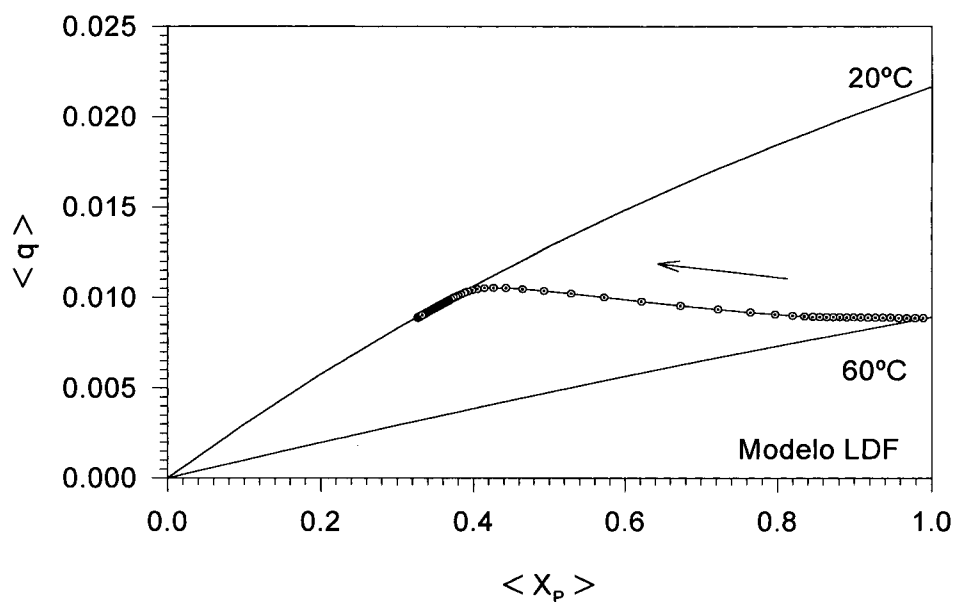


Figura VII. 17 - Caso em que se equilibra o leito a 60°C e depois passa-se a solução com 33% da concentração inicial

Passaremos agora ao último caso, onde apresentaremos na Figura VII.18 a simulação para a regeneração com uma solução de concentração igual a 15% da solução de saturação. Observamos o mesmo caminho percorrido nos outros casos até que se chega na isoterma dos 20°C. Aí podemos observar que a concentração adsorvida diminui sempre até encontrar o valor do equilíbrio, que se dá em  $\langle X_p \rangle$  igual a 0.15.

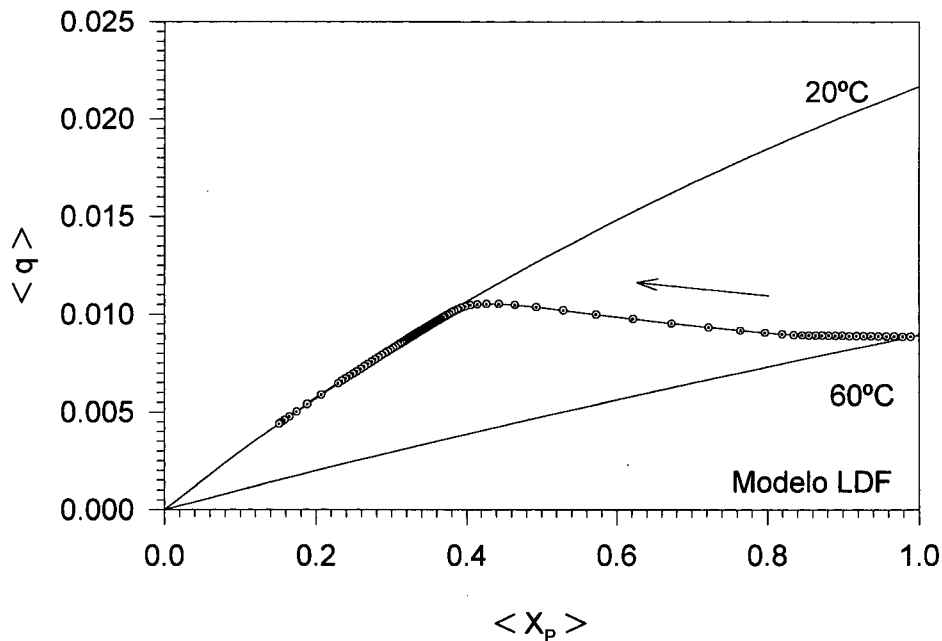


Figura VII. 18 Caso em que se equilibra o leito a 60°C e depois passa-se a solução com 15% da concentração inicial

Na Figura VII.19 faz-se a apresentação da curva de saída para os quatro casos como função da concentração de soluto na fase líquida. Conforme se viu nas simulações mostradas para identificar a linha operatória para cada caso, pode-se ver nestas figuras comparativas que a fase de saturação do leito é igual para os quatro casos, mas na parte da regeneração do leito pode-se visualizar as diferenças que fazem com que o traçado das linhas de operação sejam diferentes. Para o caso em que regenera-se o leito com uma solução de concentração igual a 50% da concentração inicial, o que é mostrado na Figura VII.19-b, pode-se ver que o equilíbrio se dá em  $X$  igual a 0.50, conforme tínhamos visto na Figura VII.16. Semelhantemente, quando se olha para a Figura VII.19-c, observa-se que na etapa da regeneração o equilíbrio se dá em  $X$  igual a 0.33, em conformidade com a Figura VII.17. Na Figura VII.19-d pode-se ver que há uma depressão quando se está na etapa da regeneração devido ao equilíbrio ficar situado em um ponto abaixo da concentração inicial da fase de saturação, exatamente em  $X$  igual a 0.15, também de acordo com o que se observa na Figura VII.18.

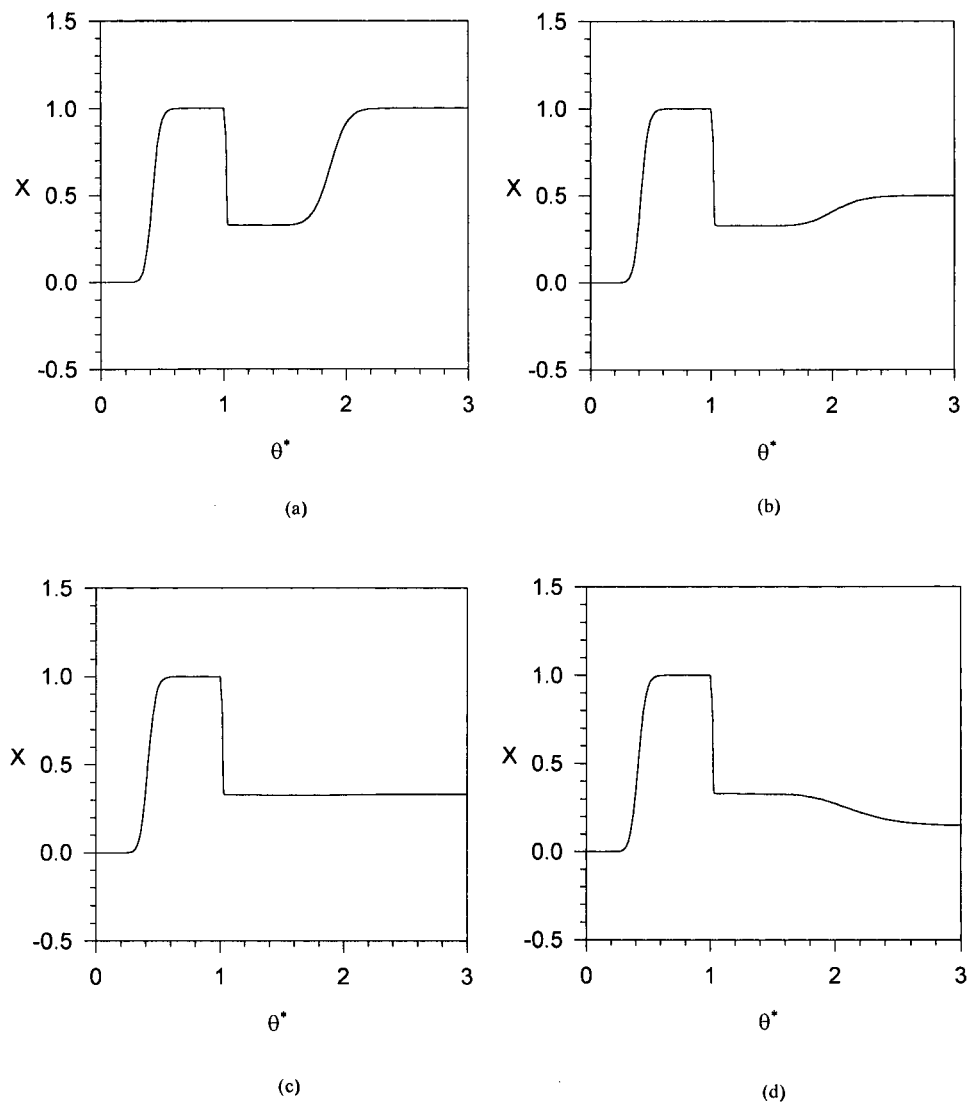
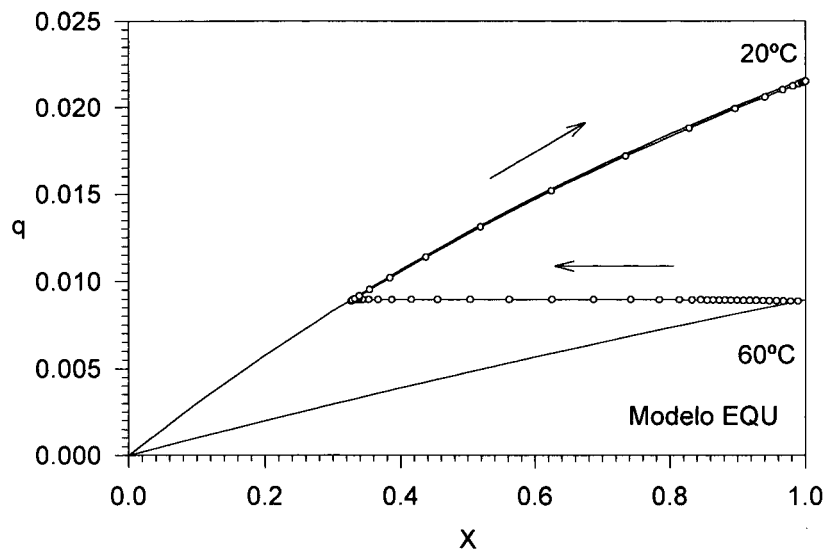


Figura VII. 19 Caso em que se equilibra o leito a 60°C e depois, para o modelo LDF:

- (a) passa-se a solução com a concentração inicial;
- (b) passa-se a solução com 50% da concentração inicial;
- (c) passa-se a solução com 33% da concentração inicial;
- (d) passa-se a solução com 15% da concentração inicial.

Apresenta-se agora as simulações realizadas com o modelo de Equilíbrio para os mesmos casos discutidos com o LDF. Na Figura VII.20 pode-se ver a curva de operação para o caso de base. Pode-se observar que neste caso não se vê a curvatura apresentada pelo modelo LDF, pois neste caso não se tem os efeitos de resistência a transferência de massa no interior das partículas, visto que nesse modelo o equilíbrio é instantâneo.



(b)

Figura VII. 20 - Caso em que se equilibra o leito a 60°C e depois passa-se a solução com a concentração inicial

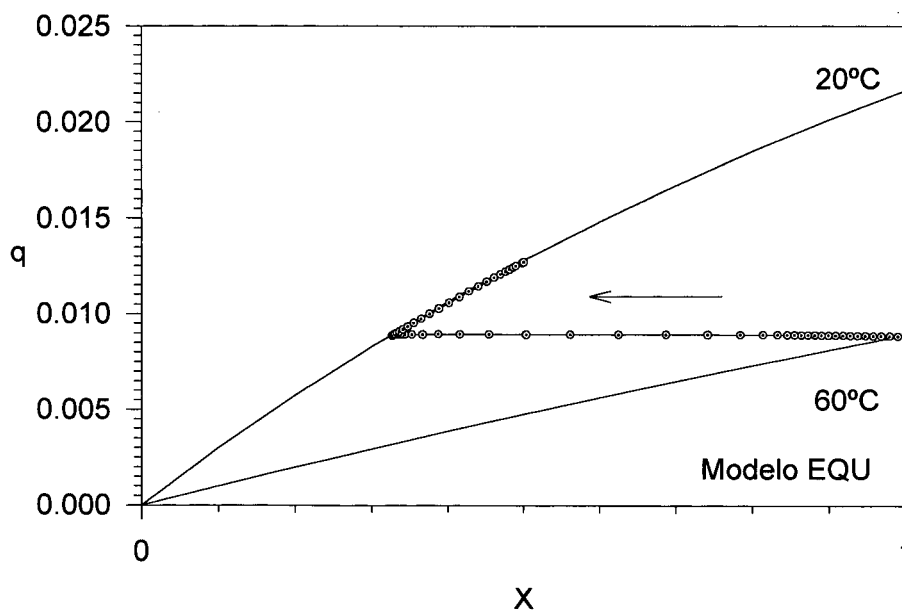


Figura VII. 21 Caso em que se equilibra o leito a 60°C e depois passa-se a solução com 50% da concentração inicial

Na Figura VII.21 apresenta-se a simulação para o caso em que se equilibra o leito a 60°C e depois passa-se a solução com 50% da concentração inicial. Pode-se ver aqui também que o equilíbrio se dará em  $X$  igual a 0.50. Também em comparação com o modelo LDF pode-se ver que neste caso a passagem da isoterma dos 60°C para a isoterma dos 20°C se dá por uma linha reta e não apresenta aquela característica de diminuição da concentração adsorvida no início desta isoterma, devido as hipóteses feitas nesse modelo.

Na Figura VII.22 apresenta-se a simulação para o caso em que se equilibra o leito a 60°C e depois se passa a solução com 33% da concentração inicial. Pode-se ver aqui também que o equilíbrio se dará em  $X$  igual a 0.33. Também em comparação com o modelo LDF pode-se ver a mesma diferença apresentada nas simulações com este modelo, sendo que neste caso em específico a passagem da isoterma dos 60°C para a dos 20°C se dá por uma reta também que tem o seu final bem em cima desta isoterma.

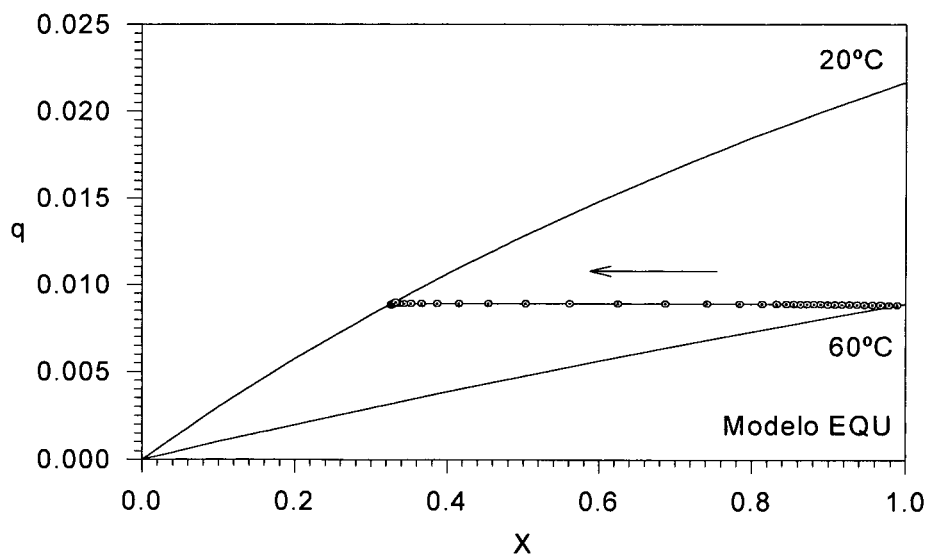


Figura VII. 22 - Caso em que se equilibra o leito a 60°C e depois passa-se a solução com 33% da concentração inicial



Na Figura VII.23 apresenta-se a simulação para o caso em que se equilibra o leito a 60°C e depois passa-se a solução com 15% da concentração inicial. Aqui também que o equilíbrio se dará em  $X$  igual a 0.15, mas em comparação com o modelo LDF pode-se ver a mesma diferença apresentada na passagem da isoterma dos 60°C para a dos 20°C com relação a curvatura visualizada pela simulação com aquele modelo.

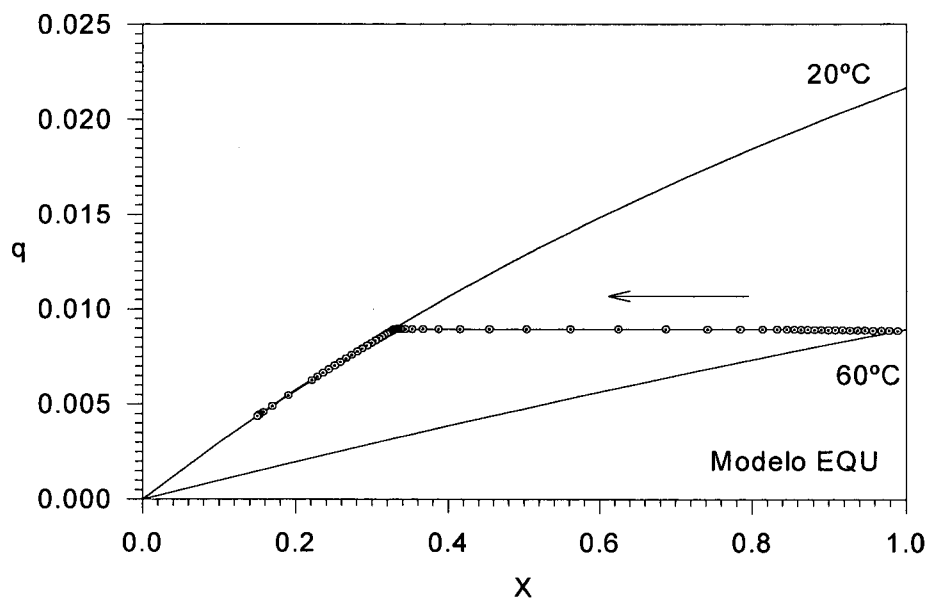


Figura VII. 23 - Caso em que se equilibra o leito a 60°C e depois passa-se a solução com 15% da concentração inicial

Tal como se fez em relação ao modelo LDF, na Figura VII.24 faz-se a apresentação da curva de saída para os quatro casos como função da concentração de soluto na fase líquida. O que se pode perceber de diferente refere-se à maior dispersão das curvas apresentadas com o modelo anterior, devido às mesmas razões já comentadas com relação às maiores resistências impostas naquele modelo.

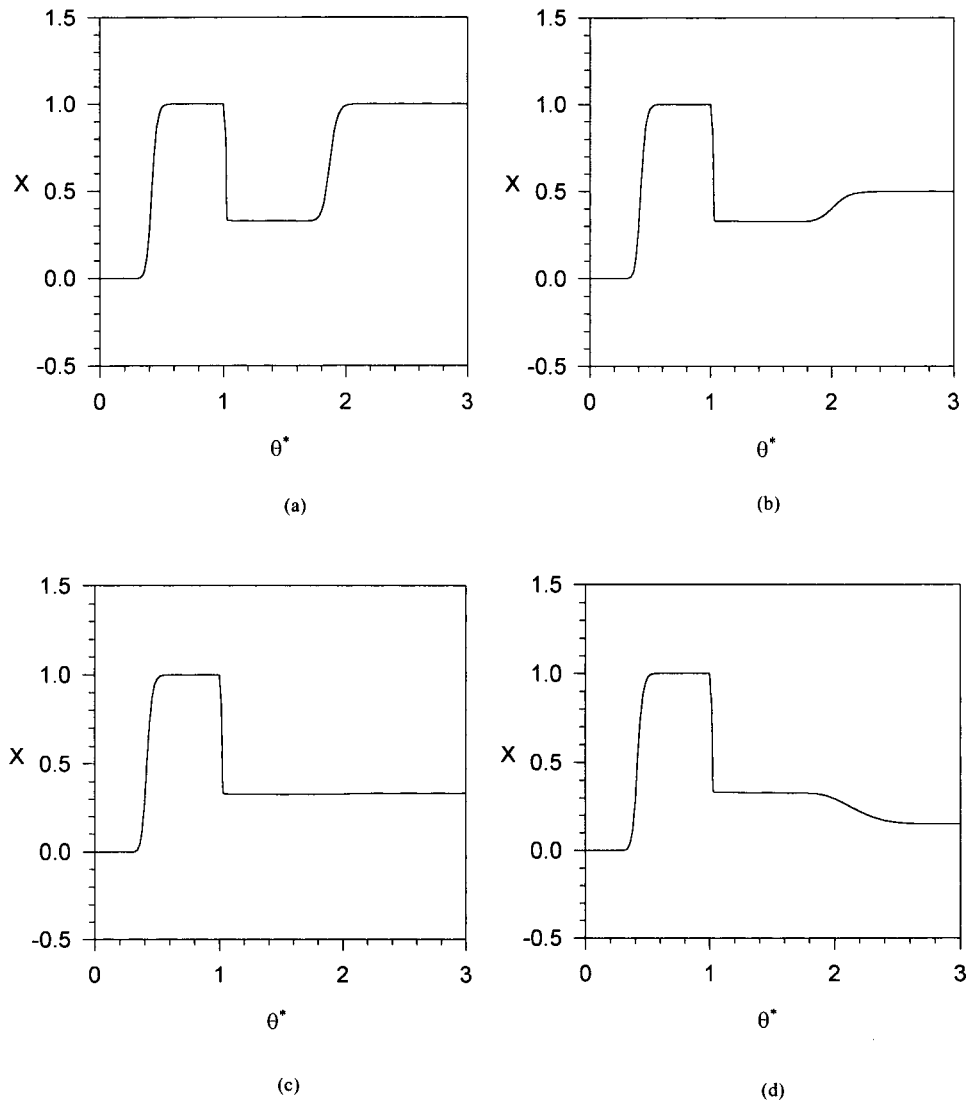


Figura VII. 24 - Caso em que se equilibra o leito a 60°C e depois, para o modelo de Equilíbrio:

- (a) passa-se a solução com a concentração inicial;
- (b) passa-se a solução com 50% da concentração inicial;
- (c) passa-se a solução com 33% da concentração inicial;
- (d) passa-se a solução com 15% da concentração inicial.

Apresenta-se, finalmente, na Figura VII.25, para o raio da partícula 10 vezes maior do que o do caso de base, o comportamento da concentração de soluto na fase líquida em função do tempo estequiométrico para saturação com  $C_E$  a 60°C e regeneração até  $C_E$  à temperatura de 20°C, Figura VII.25-a, e a curva de operação para este caso, Figura VII.25-c. Na Figura VII.25-b apresenta-se a saturação com  $C_E$  a 60°C e regeneração até  $C_E$  à temperatura de 20°C para uma vazão 50 vezes maior do que a

do caso de base, e na Figura VII.25-d apresenta-se a curva de operação para este caso. Observa-se nestas curvas um comportamento incomum, devido a estas alterações serem um caso extremo onde se tem um tempo de passagem extremamente curto, bem como um valor bem superior para  $N_p$  e  $N_{hw}$ , fazendo com que a velocidade de adsorção seja bem maior do que no caso de base, bem como as perdas de calor pela parede sejam mais significativas.

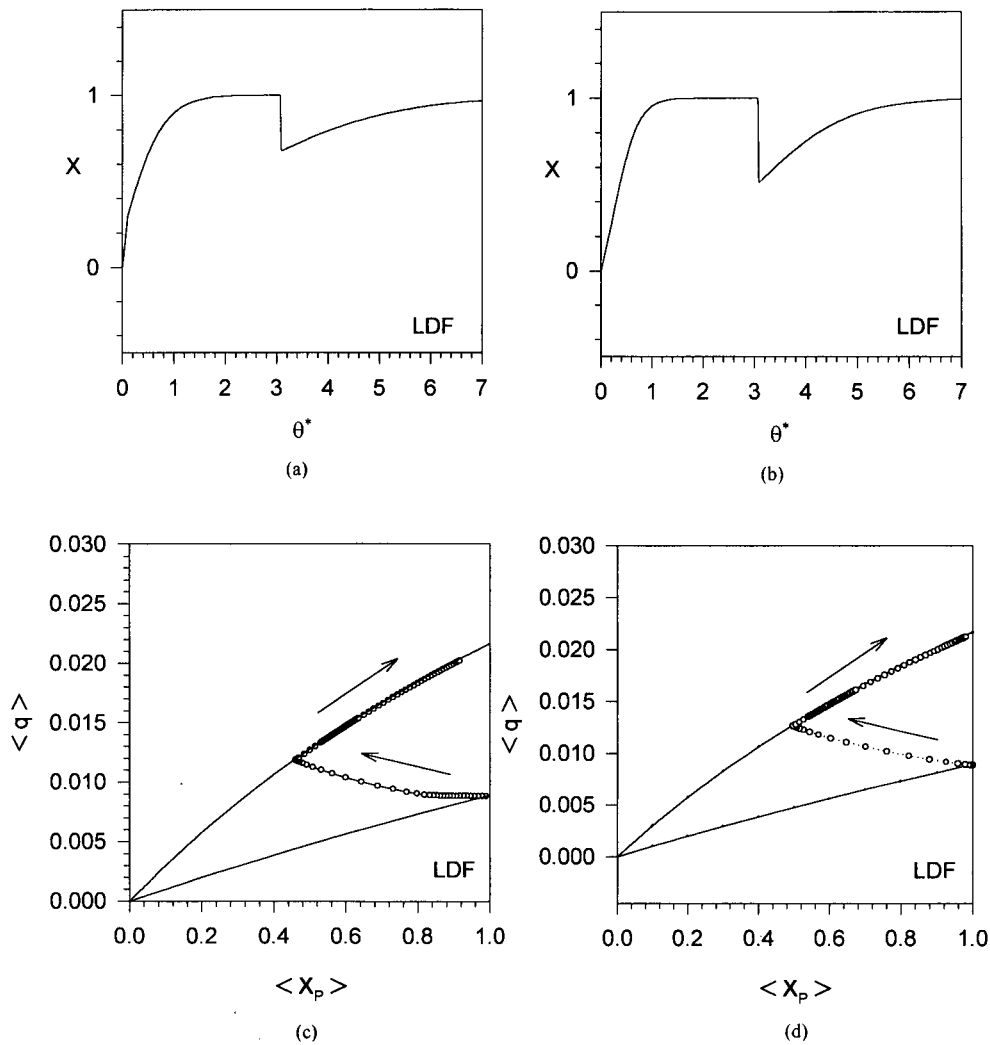


Figura VII. 25 - Utilizando-se o modelo LDF:

- (a) Saturação e regeneração para o raio da partícula 10 vezes maior do que o do caso de base;
- (b) Saturação e regeneração para uma vazão 50 vezes maior do que a do caso de base;
- (c) curva de operação para o raio da partícula 10 vezes maior do que o do caso de base;
- (d) curva de operação para uma vazão 50 vezes maior do que a do caso de base.

---

## *CAPÍTULO VIII*

### CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Finaliza-se esse trabalho fazendo-se os comentários com relação aos modelos apresentados para simular os processos de separação por Bombeamento Paramétrico Térmico, bem como sobre o pacote computacional construído para essa finalidade. Em seguida, apresenta-se algumas sugestões que poderão ser utilizadas em trabalhos futuros.

#### VIII.1 - CONCLUSÕES

Com o objetivo de se estudar os processos de separação através de Bombeamento Paramétrico Térmico foram apresentados dois modelos: da Força Impulsora Linear e de Equilíbrio.

O modelo da Força Impulsora Linear é uma alternativa aos modelos que propõem a solução da equação de transferência de massa no interior das partículas, pois apresenta uma aproximação em que a transferência de massa no interior das partículas é governada por uma Força Propulsora Linear. Os resultados obtidos com a utilização deste modelo foram satisfatórios para uma simplificação desse tipo e pôde-se observar que este modelo faz uma previsão geral do comportamento de forma adequada, conforme se observou no Capítulo VI.

Com relação ao modelo de Equilíbrio, também se observou através das simulações realizadas uma previsão do comportamento geral do processo de separação, apesar das simplificações, maiores do que aquelas do modelo da Força Impulsora Linear. Apesar da comparação com os resultados experimentais ser melhor com o modelo da Força Impulsora Linear, esse modelo de Equilíbrio é uma boa alternativa para se fazer a previsão do comportamento do processo de separação.

Além disso, o tempo de CPU utilizado por esse modelo, 3min para 10 ciclos utilizando-se um computador com processador pentium 200MHz e 32Mb de memória RAM, é consideravelmente inferior ao que se necessita despender com a utilização de um modelo que resolva a equação de transferência de massa no interior das partículas, como é o caso do modelo completo proposto por Ferreira (1994).

O pacote computacional desenvolvido permite uma boa interação com o usuário, podendo ser manipulado sem problemas, e podendo ser útil para o estudo de processos dessa natureza.

## VIII.2 - SUGESTÕES

Como uma contribuição adicional para futuros trabalhos, ficam registradas aqui algumas sugestões para pesquisas que possam ser desenvolvidas no contexto deste trabalho.

Propor uma nova interação entre as linguagens computacionais utilizadas, Visual Basic e Fortran, com a incorporação do Fortran ao Visual Basic através de uma biblioteca dinâmica do tipo DLL, o que reduziria o tempo de CPU necessário às simulações.

Estudar a melhor configuração do equipamento de Bombeamento Paramétrico Térmico para a concentração de aminoácidos, bem como a melhor região de operação da isoterma de equilíbrio de adsorção para esta finalidade, pois dependendo da região desta isoterma pode-se utilizar concentrações de alimentação distintas daquelas utilizadas neste estudo.

Propor um modelo multicomponente para o estudo de processos de separação de misturas multicomponentes, com o intuito de aumentar as opções de utilização do pacote computacional construído.

---

---

## **BIBLIOGRAFIA**

- AGRAWAL, A., & BURNS, M.A., "Recuperative Parametric Pumping in Adsorptive Membranes", *AIChE J*, **6**, 1, 131-146, (1996).
- ALPAY, E., & SCOTT, D.M., "The Linear Driving Force Model for Fast-Cycle Adsorption and Desorption in Spherical Particle ", *Chemical Engineering Science*, **47**, 2, 499-502, (1992).
- ARKHIPOVA, M.B., TERESHCHENKO, L.Y. & ARKHIPOV, M.Y. "Photooxidative Removal of Phenol from Water ", *Russian Journal of Applied Chemistry*, **68**, 9, 1365-1369, (1995).
- COSTA, C., RODRIGUES, A., GREVILLOT, G., & TONDEUR, D., "Purification of Phenolic Wastewater by Parametric Pumping: Nom Mixed Dead Volume Equilibrium Model", *AIChE J.*, **28**(1), 73-85 (1982).
- COSTA, C., & RODRIGUES, A., "Design of Cyclic Fixed Bed Adsorption Processes. Part I: Phenol Adsorption on Polymeric Adsorbents", *AIChE J.*, **3**(1), 1645-1654 (1985).
- DE BOOR, C., " Package for Calculating with B-Splines", *Siam J. Numer. Anal.*, vol **14**, **3**, 441-472, (1977).
- DÍEZ, S., " Final Report", (1995).
- DOUSS, N., MEUNIER, E., & SUN, L-M., "Predictive Model and Experimental Results for a Two-Adsorber Solid Adsorption Heat Pump ", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 310-316, (1988).
-

- FERREIRA, L.M., & RODRIGUES, A.E., "Adsorptive Separation by Thermal Parametric Pumping. Part I: Modeling and Simulation", *Adsorption*, **1**, 213-231, (1995-a).
- FERREIRA, L.M., & RODRIGUES, A.E., "Adsorptive Separation by Thermal Parametric Pumping. Part II: Experimental Study of the Purification of Aqueous Phenolic Solutions at Pilot Scale", *Adsorption*, **1**, 233-252, (1995-b).
- FERREIRA, L.M., Dinâmica de Processos de Sorção: Separação por Bombagem Paramétrica e Recuperação de Metais com Resinas Complexantes. Ph D. Thesis, Faculdade de Engenharia da Universidade de Porto, (1994.).
- FOO, S.C., & RICE, R.G., "On The Prediction of Ultimate Separation in Parametric Pumps", *AIChE J.*, **21**, 1149-1158 (1975).
- FOO, S.C., & RICE, R.G., "Steady State Predictions for Nonequilibrium Parametric Pumps", *AIChE J.*, **23**, 120-125 (1977).
- GLUECKAUF, E. & COATES, J.I., "Theory of Chromatography. Part IV. The Influence of Incomplete Equilibrium on the Front Boundary of Chromatograms and on the Effectiveness of Separation", *Journal of Chemical Society.*, 1315-1321 (1947).
- GLUECKAUF, E. "Theory of Chromatography. Part 10. Formulate for Diffusion into Spheres and Their Application to Chromatography", *Trans. Faraday Society.*, **51**, 1540-1551 (1955).
- GREGORY, R.A. & SWEED, N.H., "Parametric Pumping Behavior of Open Systems Part I: Analytical Solutions", *The Chem. Eng. J.*, **1**, 207-216 (1947).
-

- GREVILLOT, G. & TONDEUR, D., "Equilibrium Staged Parametric Pumping I- Single Transfer Step per Half-Cycle and Total Reflux - The Analogy with Distillation", *AIChE J.*, **22**, 1055-1063 (1976).
- GREVILLOT, G. & TONDEUR, D., "Equilibrium Staged Parametric Pumping II- Multiple Transfer Steps per Half-Cycle and Reservoir Staging", *AIChE J.*, **23**, 840-851 (1977).
- GREVILLOT, G. & TONDEUR, D., "Equilibrium Staged Parametric Pumping III. Open Systems at Steady-State-McCabe-Thiele Diagrams", *AIChE J.*, **26**, 120-131 (1980).
- GUPTA, R. & SWEED, N.H., "Modeling of Nonequilibrium Effects in Parametric Pumping", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **12**, 335-341 (1973).
- HINDMARSH, A.C., "Preliminary Documentation of Gearib. Solution of Implicit Systems of Ordinary Differential Equations with Banded Jacobians", *Lawrence Livermore Lab*, UCID-30130 (1976).
- MADSEN, N.K. & SINCOVEC, R.F., "PDECOL: General Collocation Software for Partial Differential Equations", *ACM Trans. Math. Software*, **18**, 343-344 (1992).
- MADSEN, N.K. & SINCOVEC, R.F., "PDECOL: General Collocation Software for Partial Differential Equations", *ACM Trans. Math. Software*, **3**, 326-351 (1979).
- NOR, Y.M. "Phenol Removal by Eichhornia Crassipies in the Presence of Trace Metals", *Wat. Res.*, **28**, 1161-1166 (1994).
- PIGFORD, R., BAKER, B., & BLUM, D., "An Equilibrium Theory of the Parametric Pump", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **8**, 144-149 (1969).
- RODRIGUES, A.E., "Comunicação Pessoal" (1996).
-

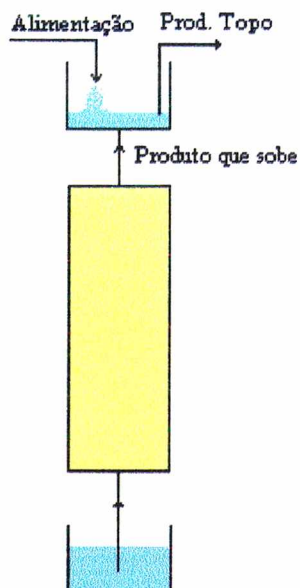


- SAUNDERS, M.S., VIEROW, J.B. & CARTA, G. "Uptake of Phenilalanine and Tyrosine by na Strong-Acid Cation Exchanger", *AIChE J.*, **35**, 53-68 (1989).
- SCOTT, D.M. "The Linear Driving Force Model for Cyclic Adsorption and Desorption: the Effect of Shape", *Chemical Engineering Science*, **49**, 914-916 (1994).
- SIMON, G., HANAK, L., GREVILLOT, G., SZANIA, T., & MARTON, G., "Preparative-scale Amino Acid Separation Thermal Parametric Pumping on na Ion-exchange Resin", *Journal of Chromatography B*, **664**, 17-31 (1995).
- SIMON, G., HANAK, L., GREVILLOT, G., SZANIA, T., & MARTON, G., "Amino Acid Separation by Preparative Temperature-Swing Chromatography with Flow Reversal", *Journal of Chromatography A*, **732**, 1-15 (1996).
- SIMON, G., GREVILLOT, G., HANAK, L., SZANIA, T., & MARTON, G., "Preparative Scale Separation of Amino Acids by Using Thermal Ion Exchange Parametric Pumping", *Chemical Engineering Science*, **52**, 467-480 (1997).
- SINCOVEC, R.F. & MADSEN, N.K., "Software for Nonlinear Partial Differential Equations", *ACM Trans. Math. Software*, **1**, 232-260 (1975).
- SOUCHON, I., GREVILLOT, G., ROJAS, J.A., VOILLEY, A. & MARTON, G., "Tripping of Aromatic Compounds by Adsorption on Hidrophobic Sorbents", *Separation Science and Technology*, **31**, 2473-2491 (1996).
- SWEED, N.H. & WILHELM, R.H., "Parametric Pumping: Separations via Direct Thermal Mode", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **8**, 221-231 (1969).
- VARHOL, P.D., "User-Centered Application Design with Visual Basic", *John Willey & Sons, Inc.*, **8**, 215-242 (1995).
-

- WANKAT, P.C. "Continuous Recuperative Mode Parametric Pumping", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **12**, 372-380 (1978).
- WANKAT, P.C. & KOO, Y. "Modeling of Size Exclusion Parametric Pumping", *Separation Science and Technology*, **23**, 413-427 (1988).
- WILHELM, R.H., RICE, A.W., & BENDELIUS, A.R., "Parametric Pumping: A Dynamic Principle for Separation Fluid Mixtures", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **5**, 141-144 (1966).
- WILHELM, R.H., RICE, A.W., ROLKE, R.W. & SWEED, N.H., "Parametric Pumping: A Dynamic Principle for Separation Fluid Mixtures", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **7**, 337-349 (1968).
- WILHELM, R.H. & SWEED, N.H., "Parametric Pumping: Separation of Mixture of Toluene and n-Heptane", *Science.*, **159**, 522-524 (1968).
- YU, J., TAYLOR, K.E., ZOU, H., BISWAS, N. & BEWTRA, J.K., "Phenol Conversion and Dimeric Intermediates in Horseradish Peroxidase-Catalyzed Phenol Removal from Water", *Envir. Sci. Technol.*, **28**, 2154-2160 (1994).
-

**APÊNDICE I**  
**EQUAÇÕES DOS RESERVATÓRIOS**

**Meio-Ciclo Quente**



**Balço de massa global durante um semi-ciclo quente de duração  $t_{hc}$ :**

Quantidade que Entra - Quantidade que Sai = Quantidade que Acumula

Volume alimentado + Volume que sobe - Volume que sai como produto do topo = Volume que fica no reservatório do topo

$$V_{feed} + V_U - V_{TP} = V = Q[\pi/\omega]$$

O Balço Global no ciclo total é:

Volume alimentado = Volume que sai no fundo + Volume que sai no topo

$$V_{feed} = V_{BP} + V_{TP}$$

Substituindo-se na equação anterior, obtém-se:

$$V_U = Q[\pi/\omega] - V_{BP}$$

### Balço de massa do componente

Quantidade que Entra - Quantidade que Sai = Quantidade que Acumula

Volume alimentado $C_E$	+	Volume que sobe $\langle C(L,t) \rangle_n$	-	Volume que sai como produto do topo $\langle C_{TP} \rangle_n$	=	Volume do reservatório do topo $\langle C_{TP} \rangle_n$
-------------------------------	---	--	---	--	---	---

$$V_{feed} C_E + V_U \langle C(L,t) \rangle_n - V_{TP} \langle C_{TP} \rangle_n = Q[\pi/\omega] \langle C_{TP} \rangle_n$$

$$(V_{BP} + V_{TP}) C_E + (Q[\pi/\omega] - V_{BP}) \langle C(L,t) \rangle_n - V_{TP} \langle C_{TP} \rangle_n = Q[\pi/\omega] \langle C_{TP} \rangle_n$$

$$\left( \frac{V_{BP}}{Q[\pi/\omega]} + \frac{V_{TP}}{Q[\pi/\omega]} \right) C_E + \left( \frac{Q[\pi/\omega] - V_{BP}}{Q[\pi/\omega]} \right) \langle C(L,t) \rangle_n - \frac{V_{TP}}{Q[\pi/\omega]} \langle C_{TP} \rangle_n = \langle C_{TP} \rangle_n$$

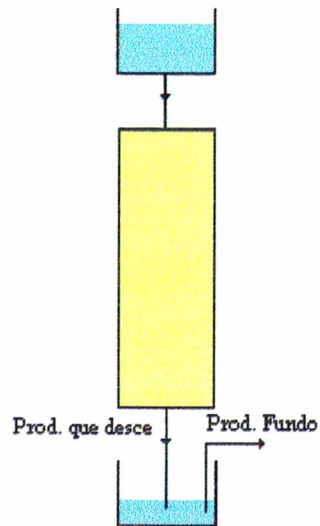
Definindo-se:

$$\phi_B = \frac{V_{BP}}{Q[\pi/\omega]} \quad \phi_T = \frac{V_{TP}}{Q[\pi/\omega]}$$

pode-se rescrever a equação anterior como:

$$\langle C_{TP} \rangle_n = \frac{(1 - \phi_B)}{(1 + \phi_T)} \langle C(L,t) \rangle_n + \frac{(\phi_B + \phi_T)}{(1 + \phi_T)} C_E$$

### Meio-Ciclo Frio



### Balço de massa global durante um semi-ciclo frio

Quantidade que Entra - Quantidade que Sai = Quantidade que Acumula

Volume que desce - Volume que sai como produto do fundo = Volume que fica no reservatório do fundo

mas:

Volume que fica no reservatório do fundo = Volume que sobe

então:

$$V_D = V_U + V_{BP}$$

### Balço de massa para o componente

Entra - Sai = Acumula

Volume que desce - Volume que sai como produto do fundo = Volume que fica no reservatório do fundo

$$\langle C(0,t) \rangle_n - \langle C_{BP} \rangle_n = \langle C_{BP} \rangle_n$$

$$\langle C(0,t) \rangle_n \qquad \langle C_{BP} \rangle_n \qquad \langle C_{BP} \rangle_n$$

$$\begin{array}{l} \text{Volume que fica no} \\ \text{reservatório do fundo} \end{array} = \begin{array}{l} \text{Volume} \\ \text{que sobe} \end{array}$$

$$\langle C_{BP} \rangle_n \qquad \langle C_{BP} \rangle_n$$

então:

$$V_D \langle C(0,t) \rangle_n = V_U \langle C_{BP} \rangle_n + V_{BP} \langle C_{BP} \rangle_n$$

$$\text{e } V_D = V_U + V_{BP}$$

Aplicando-se a segunda equação na primeira, verifica-se que:

$$\boxed{\langle C_{BP} \rangle_n = \langle C(0,t) \rangle_n}$$

---

## *APÊNDICE II*

### DESCRIÇÃO DO PDECOL

PDECOL é uma rotina dirigida para um sofisticado pacote computacional que foi projetado para resolver um sistema geral de  $N_{\text{PDE}}$  equações diferenciais parciais de pelo menos segunda ordem no intervalo definido  $(X_{\text{LEFT}}, X_{\text{RIGHT}})$  para  $T > T_0$ .

O PDECOL se baseia no método das linhas e utiliza o procedimento com elementos de colocação em elementos finitos para a discretização da variável espacial  $X$ . O procedimento da colocação reduz o sistema de Equações Diferenciais Parciais a um sistema semi-discreto que depende somente da variável de tempo  $T$ . O tempo de integração é então cumprido pelo uso de técnicas clássicas modificadas, segundo Madsen e Sincovec (1992).

#### **Uso do PDECOL**

O PDECOL é chamado para cada valor de saída desejado ( $T_{\text{OUT}}$ ) do tempo  $T$ , e ele por sua vez faz repetidas chamadas ao integrador, subrotina STIFB, que resolve as equações não-lineares através das fórmulas de integração de Adams ou Gear, a qual avança no tempo dando pequenos passos até que  $T$  seja maior ou igual a  $T_{\text{OUT}}$ . A interpolação para o tempo exato  $T_{\text{OUT}}$  é então efetuada.

#### **Subrotinas que Devem ser Fornecidas pelo Usuário**

O usuário deverá construir três subprogramas e um programa principal, os quais definam o problema com Equações Diferenciais Parciais cuja solução está para ser tentada.

---