

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

**REMOÇÃO DE COMPOSTOS BTEX DE SOLUÇÕES AQUOSAS POR  
ADSORÇÃO**

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

**Jucelio Kilinski Tavares**

Orientador: Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza

Co-orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Selene M. A. Guelli Ulson de Souza

Florianópolis, 08 de agosto de 2007.

**Jucelio Kilinski Tavares**

**REMOÇÃO DE COMPOSTOS BTEX DE SOLUÇÕES  
AQUOSAS POR ADSORÇÃO**

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

Orientador: Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza

Co-orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Selene M. A. Guelli Ulson de Souza

Florianópolis – Santa Catarina

Agosto/2007

# AGRADECIMENTOS

À Deus, por ter sempre me dado força, persistência e sabedoria para poder aprender com os meus erros.

Aos meus pais, Edílson Mario Tavares e Julcemari Kilinski Tavares, e minha irmã, Juliana, e meu irmão gêmeo Juliano, pela compreensão, apoio, incentivo e conselhos nos momentos difíceis. Por sempre acreditarem na minha capacidade.

Ao Professor Antônio Augusto Ulson de Souza e à Professora Selene M. A. Guelli Ulson de Souza, pela orientação, apoio e confiança na realização do projeto.

Aos amigos Adriano da Silva, Alexandre, Aline, Ana Claudia, Ana Paula, André, Andressa, Bruno, Cristiane Carminatti, Davi, Elaine, Eliane, Fabiane, Felipe, Fernanda, Fernanda Vogel, Francielle, Guilherme, Heloisa, Israel, Josiane, Katya, Lorena, Luciane, Marcelo, Rafael, Ricardo, Samir, Suzy e Tatiane pela inspiração nos trabalhos realizados em laboratório e pela agradável companhia.

Ao Professor Clovis R. Maliska, coordenador do PRH 09, pela atenção e pronto atendimento às demandas do trabalho.

Ao Pesquisador Visitante, Axel Dihlmann, do PRH 09 por sempre ser atencioso e prestativo.

Ao secretário da Pós-Graduação, Edevilson Silva, por ser sempre atencioso.

Aos amigos que, embora não citados, sempre estiveram por perto demonstrando carinho e compreensão.

À ANP/PRH09 pelo apoio na concessão da bolsa de estudos e financiamento da infraestrutura para o desenvolvimento do presente trabalho e a Empresa CARBOMAFRA por fornecer o carvão ativado estudado.

*Pesquisa é ver o que todos os outros vêem,  
e pensar o que ninguém pensou.*

**Albert Szent-Gyorgyi**

# ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS .....	vii
LISTA DE TABELAS .....	ix
SIMBOLOGIA E NOMENCLATURA .....	x
RESUMO .....	xii
ABSTRACT .....	xiii
I Introdução .....	1
II Revisão Bibliográfica .....	4
II.1 A Problemática .....	4
II.2 Propriedades dos compostos do petróleo .....	5
II.3 Contaminação das águas.....	7
II.4 Efeitos sobre a saúde humana.....	8
II.4.1 Exposição Aguda.....	8
II.4.2 Exposição Crônica.....	8
II.5 Origens dos efluentes .....	9
II.6 Legislação.....	10
II.7 Tecnologias de remoção de compostos orgânicos de efluentes aquosos .....	11
II.8 Remoção de compostos orgânicos de efluentes aquosos por Adsorção.....	12
II.9 O Carvão Ativado.....	13
II.9.2 Caracterização do carvão ativado.....	14
II.9.3 Tipos de isotermas de Adsorção.....	18
II.9.4 Adsorção na superfície .....	18
II.10 Adsorção em Coluna de Leito Fixo.....	20
II.11 Balanço de Massa Diferencial em Colunas Empacotadas.....	23
II.12 Análise Cromatográfica.....	26
III Modelagem matemática de uma coluna de adsorção .....	28
III.1 Balanço de massa na fase fluida.....	29
III.2 Utilizando uma equação para descrever o balanço de massa na fase sólida .....	34
III.3 Isoterma de Equilíbrio .....	38
III.4 Método numérico.....	39
III.5 CFX .....	44
IV Procedimento Experimental .....	47
IV.1 Adsorbato, Adsorvente e Solventes.....	48
IV.1.1 O adsorbato.....	48
IV.1.2 Adsorvente.....	49
IV.1.3 Caracterização do Adsorvente.....	50
IV.1.4 Solventes.....	53
IV.2 Determinações Cromatográficas .....	54
IV.2.1 Cromatografia Líquida de Alta Performance .....	54
IV.3 Estudo Cinético e de equilíbrio em Batelada .....	55
IV.3.1 Condicionamento dos adsorventes .....	55
IV.3.2 Preparação das soluções .....	56
IV.3.3 Cinética de adsorção.....	56
IV.3.4 Isoterma de Adsorção .....	57
IV.4 Estudo de Adsorção em Leito Fixo – Testes “Breakthrough” .....	58
IV.4.1 Coluna de Leito Fixo .....	58
IV.4.2 Preenchimento da Coluna de Adsorção.....	59

IV.4.3	Obtenção das Curvas de Ruptura “Breakthrough” .....	60
V	Resultados e Discussão.....	62
V.1	Preparação para os Ensaios Cromatográficos.....	62
V.2	Caracterização do Carvão Ativado .....	63
V.3	Isotermas de Adsorção .....	63
V.4	Cinética de Adsorção.....	68
V.5	Curvas de Breakthrough (Ruptura) .....	71
V.6	Simulações Obtidas pelo CFX.....	81
VI	Conclusões e Sugestões .....	82
VI.1	Conclusões.....	82
VI.2	Sugestões para Trabalhos Futuros .....	84
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	85
	ANEXO 1 .....	89
	ANEXO 2 .....	91

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura da grafita (a, b) e estrutura turbostrática (c), Ilustração conceitual de um carvão ativado granular (d). Fonte: (SUZUKI, 1990).....	15
Figura 2 - Perfis de concentração em diferentes tempos ao longo do leito. Fonte: (Gubulin 1990). .....	21
Figura 3 - Progressão da região de adsorção em um leito fixo, chamada também de curva de ruptura (breakthrough). .....	22
Figura 4 - Balanços mássicos globais relativos às curvas de ruptura ou breakthrough. ....	24
Figura 5 - Definição do volume de controle e esquematização do modelo a ser estudado. 30	
Figura 6 - Esquematização do modelo a ser estudado. ....	34
Figura 7 - Discretização dos pontos na malha unidimensional.....	39
Figura 8 - Malha resolvida, sendo que o programa X utilizou 50 volumes de controle, para resolver o problema. ....	40
Figura 9 - Fluxograma do Algoritmo implementado. ....	44
Figura 10 - Fluxograma de resolução do problema no CFX.....	45
Figura 11 - Malha tetraédrica, construída para representar o leito poroso de carvão ativado em 3,1 cm de altura e diâmetro de 2,4 cm, em escala real, gerada pelo programa CFX 5.0. (setas brancas entrada e setas amarelas saída).....	46
Figura 12 - Malha tetraédrica, gerada para representar a entrada e a saída do efluente, mostrando a malha inflada no contorno para melhor resolver o escoamento no duto.....	46
Figura 13 - Esquema experimental do sistema de adsorção em leito fixo. ....	59
Figura 14 - Isotermas de adsorção para o benzeno na Temperatura de 22,5 °C e pH = 9,0.....	64
Figura 15 - Isotermas de adsorção para o tolueno na Temperatura de 22,5 °C e pH = 9,0.....	65
Figura 16 - Isotermas de adsorção para o etilbenzeno na Temperatura de 22,5 °C e pH = 9,0.....	66
Figura 17 - Isotermas de adsorção para o o-xileno na Temperatura de 22,5 °C e pH = 9,0.....	67
Figura 18 - Cinética de adsorção para o benzeno na Temperatura de 22,5 °C e pH = 9,0.....	68
Figura 19 - Cinética de adsorção para o tolueno na Temperatura de 22,5 °C e pH = 9,0.....	69
Figura 20 - Cinética de adsorção para o etilbenzeno na Temperatura de 22,5 °C e pH = 9,0.....	69
Figura 21 - Cinética de adsorção para o o-Xileno na Temperatura de 22,5 °C e pH = 9,0.....	70
Figura 22 - Curva de ruptura para o Benzeno à 115 ppm de efluente com altura do leito de 1,5 cm e velocidade de 54,6 ml/min.....	71
Figura 23 - Curva de ruptura para o Benzeno à 115 ppm de efluente com altura do leito de 1,5 cm e velocidade de 45,9 ml/min.....	72
Figura 24 - Curva de ruptura para o Benzeno à 115 ppm de efluente com altura do leito de 2,3 cm e velocidade de 54,6 ml/min.....	73

Figura 25 - Curva de ruptura para o Benzeno à 115 ppm de efluente com altura do leito de 2,3 cm e velocidade de 45,9 ml/min.....	73
Figura 26 - Curva de ruptura para o Benzeno à 115 ppm de efluente com altura do leito de 3,1 cm e velocidade de 54,6 ml/min.....	74
Figura 27 - Curva de ruptura para o Benzeno à 115 ppm de efluente com altura do leito de 3,1 cm e velocidade de 45,9 ml/min.....	75
Figura 28 - Tempo de Ruptura do Leito versus a Altura do Leito em relação às vazões de operação da planta laboratorial.....	76
Figura 29 - Curva de ruptura para o Tolueno à 76 ppm de efluente com altura do leito de 3,1 cm e velocidade de 45,6 ml/min.....	77
Figura 30 - Curva de ruptura para o Etilbenzeno à 78 ppm de efluente com altura do leito de 3,1 cm e velocidade de 45,6 ml/min.....	79
Figura 31 - Curva de ruptura para o o-Xileno á 72 ppm de efluente com altura do leito de 3,1 cm e velocidade de 45,6 ml/min.....	80
Figura 32 - Perfil de concentração ao longo da coluna no experimento para o Benzeno á 115 ppm de efluente com altura do leito de 3,1 cm e velocidade de 54,6 ml/min.....	81

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Propriedades físico-químicas dos BTEXs presentes no petróleo.....	6
Tabela 2 -	Efeitos no organismo das diferentes concentrações do Benzeno .....	9
Tabela 3 -	Estrutura molecular e as principais propriedades físico-químicas dos BTEX's.....	48
Tabela 4 -	Aberturas das peneiras do tipo MESH TYLER .....	52
Tabela 5 -	Parâmetros e métodos a serem analisados no carvão ativado granulado	58
Tabela 6 -	Parâmetros e métodos a serem aplicados ao leito adsorvente .....	60
Tabela 7 -	Características do adsorvente usado.....	63
Tabela 8 -	Parâmetros das isotermas de adsorção para o benzeno. ....	63
Tabela 9 -	Parâmetros das isotermas de adsorção para o tolueno.....	64
Tabela 10 -	Parâmetros das isotermas de adsorção para o etilbenzeno. ....	65
Tabela 11 -	Parâmetros das isotermas de adsorção para o o-xileno. ....	66
Tabela 12 -	Parâmetro de equilíbrio obtido pela isoterma de adsorção de Langmuir.....	67
Tabela 13 -	Difusão na Superfície de cada composto.....	70
Tabela 14 -	Balanco de Massa Global Diferencial para os experimentos do benzeno.....	76
Tabela 15 -	Balanco de Massa Global Diferencial para o experimento do tolueno. ..	78
Tabela 16 -	Balanco de Massa Global Diferencial para o experimento do etilbenzeno.....	79
Tabela 17 -	Balanco de Massa Global Diferencial para o experimento do o-xileno. .	80

## SIMBOLOGIA E NOMENCLATURA

$a_s$	-	Área específica	$L^{-1}$
$A_s$	-	Área da superfície da partícula	$L^2$
$b$	-	Constante de equilíbrio de adsorção	Adimensional
$C_0$	-	Concentração inicial	$M / L^3$
$C_{if}$	-	Concentração da espécie química $i$ na fase fluida	$M / L^3$
$D_{AB}$	-	Difusividade molecular do soluto A no líquido B	$L^2 / t$
$D_p$	-	Diâmetro médio de partícula	$L$
$D_s$	-	Difusão na Superfície	$L^2 / t$
$D_{za}$	-	Coefficiente de dispersão axial	$L^2 / t$
$J_D$	-	Fator de Colburn	Adimensional
$k_a$	-	Constante de adsorção	Adimensional
$k_d$	-	Constante de dessorção	Adimensional
$k_f$	-	Coefficiente de transferência de massa no filme líquido	$L / t$
$k_s$	-	Coefficiente de transferência de massa no filme sólido	$L / t$
$L$	-	Comprimento da coluna	$L$
$M$	-	Massa da partícula	$M$
$n_F$	-	Constante de Freundlich	Adimensional
$p$	-	Pressão parcial	$P$
$P$	-	Pressão Total	$P$
$P_s$	-	Pressão de saturação do sorbato na temperatura do sistema	$P$
$q$	-	Concentração da espécie química $i$ na fase sólida	$M / M$
$\bar{q}$	-	Concentração média de soluto na fase sólida	$M / M$
$q^*$	-	Valor de $q$ no equilíbrio	$M / M$
$q_m$	-	Representa a cobertura da primeira camada	$M / M$
$R_p$	-	Raio da Partícula	$L$
$Re$	-	Número de Reynolds	Adimensional
$S_0$	-	Área da superfície da partícula do adsorvente dividida pela unidade de volume da partícula do adsorvente	$L^2 / L^3$
$Sc$	-	Numero de Schimidt	Adimensional
$T$	-	Temperatura	$T$
$V_{ap}$	-	Volume aparente da partícula	$L^3$
$V_L$	-	Volume do leito	$L^3$
$V_{ps}$	-	Volume de poros da partícula	$L^3$
$V_{vc}$	-	Volume de espaços vazios	$L^3$
$V_z$	-	Velocidade intersticial	$L / t$
$V_p$	-	Volume da partícula	$L^3$
$z$	-	Posição no leito	$L$
$\rho$	-	Densidade do efluente	$M / L^3$
$\rho_{ads}$	-	Densidade parcial ou aparente	$M / L^3$
$\bar{\rho}_{ads}$	-	Densidade real do material adsorvente	$M / L^3$

$\rho_{ap}$	- Densidade aparente da partícula	$M / L^3$
$\varepsilon$	- Porosidade do leito ou do banho	Adimensional
$\varepsilon_{ads}$	- Porosidade da partícula	Adimensional
$\varepsilon_p$	- Porosidade intercrystalina	Adimensional
$\varepsilon_{ic}$	- Porosidade intracrystalina	Adimensional
$\mu$	Viscosidade do efluente	$M / Lt$
$\Delta H$	- Entalpia	<i>Energia / mol T</i>
$\delta$	- Espessura do filme estagnado de liquido	$L$
$\phi$	- Ponto na malha de controle	Adimensional

## RESUMO

A adsorção em coluna de leito fixo é um método de tratamento muito usado para a retirada de contaminantes de efluentes na indústria petroquímica. Neste trabalho é investigado o uso do carvão ativado de casca de coco no tratamento de correntes industriais aquosas, contaminadas com o BTEX, que é o benzeno, tolueno, etilbenzeno e o-xileno. Os compostos BTEX foram escolhidos, pela sua facilidade, frente aos outros hidrocarbonetos presentes no petróleo, de se misturar com a água e do grave impacto ambiental ocasionado pela presença dos mesmos nos cursos d'água, devido à sua elevada toxicidade. Foram feitos testes para a determinação de isotermas de equilíbrio e se observou que tanto o modelo de Langmuir, quanto o modelo de Freundlich, apresentaram um bom ajuste aos dados experimentais. Foram ainda realizados testes cinéticos em batelada para a obtenção do coeficiente de difusão efetiva para os compostos e testes cinéticos em contínuo para a obtenção das curvas de ruptura “breakthrough”, sendo este teste para o benzeno realizado para diferentes condições de altura do leito e vazões. A melhor condição de operação, obtida experimentalmente para o benzeno, foi aplicada para os outros compostos, tolueno, etilbenzeno e o-xileno. Foi desenvolvido um modelo para a simulação das condições experimentais utilizando a linguagem de programação FORTRAN e o software comercial CFX. No algoritmo desenvolvido na linguagem FORTRAN, o ADSBTEX, foi utilizado o método de diferenças finitas para resolver as equações diferenciais que governam o fenômeno de adsorção no leito fixo. Através dos métodos CFD empregadas no software CFX foram geradas as malhas, aplicadas às condições de contorno e obtidas as soluções numéricas. Os resultados obtidos experimentalmente foram utilizados para corroborar os modelos e algoritmos numéricos desenvolvidos, verificando-se um desvio médio máximo de 7,5 %. Os modelos foram considerados representativos do processo em estudo e os resultados simulados adequados para a predição do comportamento do processo de adsorção em sistema contínuo.

# ABSTRACT

The adsorption in fixed bed column is a treatment method largely used for the removal of contaminants from the petrochemical industry effluent. In this study is investigated the use of coconut shell activated carbon in the aqueous industrial stream, contaminated with BTEX, which is benzene, toluene, ethylbenzene and o-xylene. The compounds BTEX were chosen because of their facility, when compared to the other hydro-carbons present in the oil, in mixing with water and the serious environment impact caused by the presence of the same contaminants in the water streams, due to their high toxicity. Tests for the determination of equilibrium isotherms were carried out and it was observed that Langmuir and also Freundlich models, showed a good adjust to the experimental data. The kinetic tests were carried out in a batch system to obtain the effective diffusion coefficient for compounds and also kinetic tests in continuous system to obtain the rupture curves “breakthrough”, being this test for benzene it was perceived for different conditions such as height of the bed and outflows. The best condition, obtained experimentally for the benzene, was applied to other compounds, toluene, ethylbenzene and o-xylene. A model for the simulation of the experimental conditions was developed using the programming language FORTRAN and the commercial software CFX. In the algorithm developed in FORTRAN, the ADSBTEX, the method of finite differences was used to solve the differential equations that govern the adsorption phenomenon in fixed bed. Through CFD methods used in software CFX the meshes were generated, the boundary conditions were applied and gotten the numerical solution was obtained. The results obtained experimentally were used to corroborate the developed models and numerical algorithms, verifying a maximum medium deviation of 7,5 %. The models were considered representative of the process in study and the results simulated appropriated for the prediction of the behavior of the adsorption process in continuous system.

# *CAPÍTULO I*

## **I Introdução**

A multiplicidade de processos utilizados e de produtos obtidos na indústria petroquímica nos dá uma visão da complexidade do problema dos efluentes que são gerados nesta indústria (Braile et al., 1993). As atividades de uma única indústria petroquímica acarretam vários tipos de efluentes líquidos e os métodos de tratamento empregados podem compreender vários processos de separação.

Dentre os vários compostos que podem estar presentes nos efluentes aquosos, os hidrocarbonetos de cadeia mais leve possuem maior solubilidade em água e a sua remoção pode ser feita pelo processo de adsorção, que é utilizado para a remoção de traços de produtos orgânicos nas fases finais do processo de tratamento (Braile et al., 1993).

Entre os compostos hidrocarbonetos de cadeia mais leve, existe uma classe em especial, que possui a sigla BTEX, que se refere ao Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos, eles são compostos orgânicos tóxicos típicos que aparecem muito freqüentemente em efluentes aquosos das indústrias químicas e petroquímicas. Os efeitos especialmente nocivos à saúde são atribuídos aos hidrocarbonetos monoaromáticos – benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, justamente os compostos mais solúveis dos combustíveis derivados de petróleo.

A Portaria 1.469/2000, do Ministério da Saúde, estabelece os seguintes limites permitidos para os hidrocarbonetos em água potável: 5 microgramas por litro no caso do benzeno, 170 microgramas/L para o tolueno, 200 microgramas/L para o etilbenzeno e 300 microgramas/L para o xileno. De acordo com a literatura, os hidrocarbonetos

## INTRODUÇÃO

afetam o sistema nervoso central, apresentando toxicidade crônica mesmo em pequenas concentrações. O tratamento de efluentes do BTEX tem começado a ser uma parte integrante do tratamento do efluente na indústria química e petroquímica (Silva et al., 2002).

O método de separação por adsorção vem substituindo os processos convencionais devido ao avanço de estudos teóricos e experimentais, que podem prever com sucesso o funcionamento e condições ideais de operação de equipamentos para o uso industrial. A adsorção é um fenômeno de separação que envolve duas fases, uma fase sólida (adsorvente) e outra gasosa ou líquida que é a fase eluente, que contém componentes químicos (adsorbato) que serão removidos pela fase sólida.

A adsorção oferece um meio de purificar o efluente deixando-o em um limite adequado para ser devolvido ao meio ambiente com um custo razoável. Sendo que o carvão ativo granular, (CAG), tem sido usado para a remoção de hidrocarbonetos solúveis, de efluentes utilizando adsorção, incluindo o (BTEX), na qual tem sido estudado principalmente em efluentes petroquímicos.

A maioria dos processos de separação e purificação envolve processos contínuos. No modelo de operação contínuo, a região de sólido saturado se estende pela coluna gradualmente, enquanto o composto de interesse é adsorvido. Os dados experimentais mostraram uma curva típica, em forma de S, que é o resultado de três fatores: relação de equilíbrio entre a isoterma, efeitos de transferência de massa que ocorre pela coluna e a influência da mistura axial (Borba et al., 2006).

Considerando a relevância do tema remoção do BTEX de efluentes aquosos da indústria química e petroquímica e em especial a preservação ambiental, os principais objetivos desse trabalho são:

- Desenvolver a modelagem do processo de transferência de massa na separação do benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX) em solução aquosa por adsorção. Utilizar a linguagem de programação FORTRAN, para criar um aplicativo para representar o processo de adsorção de uma coluna de leito fixo, o ADSBTEX. Utilizar a técnica do CFD com o auxílio do software CFX para simular as melhores condições operacionais em coluna de leito fixo, aplicada à separação e purificação adsorvente do BTEX;
- Validar os modelos e algoritmos desenvolvidos com resultados experimentais obtidos em laboratório por métodos cromatográficos;

## INTRODUÇÃO

- Predizer as melhores condições de operação (vazão de alimentação, concentração inicial, altura do leito, etc.) na separação do BTEX em solução aquosa, empregando-se um algoritmo numérico, baseado na modelagem do processo de transferência de massa em colunas de adsorção em leito fixo.

Espera-se, com este trabalho, dar uma contribuição ao estudo de separação de compostos petroquímicos, especialmente o BTEX, que possuem elevada toxicidade.

## *CAPÍTULO II*

### II Revisão Bibliográfica

#### II.1 A Problemática

Com o crescente aumento da população mundial e da intensa atividade industrial, o tratamento e condicionamento da água potável, assim como a proteção ao meio ambiente, têm se tornado uma das principais preocupações mundiais. A manutenção das condições mínimas de qualidade da água deve ser uma meta de grande importância para a sobrevivência da humanidade.

A garantia da qualidade, baseada em sistemas de tratamento bem projetados é a esperança de milhões de pessoas. É preciso preservar a qualidade da água, pois muitos compostos orgânicos encontrados na água de rios e mananciais possuem compostos orgânicos carcinogênicos.

Diversos compostos orgânicos perigosos são encontrados no efluente das indústrias química e petroquímica. Por causa de sua toxicidade para o homem e vida marinha, foram impostos estritos regulamentos para a concentração desses compostos em efluentes para garantir um descarte seguro (Lin e Huang, 1999).

A composição química e a natureza física do petróleo podem variar significativamente. A relação entre composição química do petróleo, sua origem e idade geológica ainda não está bem esclarecida, o que se sabe é que ela pode variar entre os diferentes reservatórios do mundo. O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos e de pequenas quantidades de compostos orgânicos, contendo: enxofre,

nitrogênio e oxigênio, assim como, baixas concentrações de compostos orgânicos metálicos, principalmente: níquel e vanádio, (Pedrozo et al., 2002).

Os hidrocarbonetos são compostos orgânicos constituídos exclusivamente de moléculas formadas por átomos de hidrogênio e carbono. De forma geral, encontram-se três principais grupos de hidrocarbonetos no petróleo: parafínicos, naftênicos e aromáticos.

Nos hidrocarbonetos aromáticos encontramos compostos que, devido à sua capacidade de se solubilizar na água, se tornam um problema de interesse no tratamento de efluentes aquosos na indústria petroquímica, são eles os BTEX, o Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno. Estes compostos apresentam elevada toxicidade, e estando presentes nos efluentes aquosos constituem um risco para a preservação do meio ambiente.

Estes compostos estão na lista do US EPA (órgão norte americano de meio ambiente), como prioridade química, na qual a emissão dos BTEX deve ser reduzida a patamares baixos e seguros em todos os efluentes que são descartados na indústria química e petroquímica.

### II.2 Propriedades dos compostos do petróleo

As propriedades físico-químicas do petróleo são determinadas por sua composição total e características de cada constituinte.

Os hidrocarbonetos encontrados no petróleo podem apresentar-se sob diferentes formas físicas. Sob condições normais de temperatura e pressão, os hidrocarbonetos podem apresentar-se sob a forma gasosa, líquida ou sólida, dependendo do número e disposição dos átomos de carbono nas suas moléculas (Pedrozo et al., 2002).

O petróleo é constituído basicamente por hidrocarbonetos de cadeia pequena, poderá apresentar-se na forma líquida e conter grande quantidade de gás dissolvido, enquanto aquele contendo uma proporção maior de hidrocarbonetos de cadeia longa será altamente viscoso, com nenhuma ou pouca presença de gás.

Considerando a persistência dos hidrocarbonetos do petróleo no meio ambiente, uma característica física muito importante desses compostos é o conhecimento do seu ponto de ebulição. Geralmente a persistência dos hidrocarbonetos está diretamente relacionada ao seu respectivo ponto de ebulição, logo quanto maior a temperatura de ebulição, tanto maior será a permanência de um hidrocarboneto no meio ambiente.

## MODELAGEM MATEMÁTICA DE UMA COLUNA DE ADSORÇÃO

O ponto de ebulição de um hidrocarboneto depende do número de átomos de carbono presente em sua molécula. Para os hidrocarbonetos parafínicos pode-se dizer que há um aumento de 20°C no seu ponto de ebulição, para cada átomo de carbono acrescentado no comprimento de sua cadeia.

Os hidrocarbonetos com estruturas moleculares de até quatro átomos de carbono apresentam-se sob forma de gás, os hidrocarbonetos de 5 a 25 átomos de carbono apresentam-se sob a forma líquida e acima de 25 átomos apresentam-se sob a forma sólida.

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

No grupo de hidrocarbonetos aromáticos presentes no petróleo os mais perigosos, danosos ao meio ambiente e à saúde são os BTEX. Eles são compostos que possuem 6 carbonos em uma estrutura de anel. Os átomos de carbono que estão presentes no anel, não contêm o número máximo de hidrogênios possíveis ligados em suas estruturas, logo ele possui uma estrutura insaturada.

Na tabela abaixo são apresentados os dados de interesse sobre os compostos estudados.

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas dos BTEXs presentes no petróleo.

Composto	Nº Carbono	Peso Molecular (g/gmol)	Ponto de Ebulição (°C)	Solubilidade em água (mg/L)	Pressão de Vapor (torr)	Densidade (g/ml)
Benzeno	6	78,11	80,1	1780	75	0,88
Tolueno	7	92,1	110,8	515	22	0,87
Etilbenzeno	8	106,17	136	152	7	0,87
o-Xileno	8	106,17	144,4	175	6	0,88

Fonte – Merck Index (1989).

### II.3 Contaminação das águas

O petróleo liberado na água espalha-se quase que imediatamente, os componentes polares e de baixo peso molecular solubilizam-se e são lixiviados para fora da mancha de óleo; os compostos voláteis na superfície da água sofrem evaporação, ao mesmo tempo é formada uma emulsão entre óleo e água e então a perda por evaporação irá depender dos seguintes fatores:

- Da área exposta;
- Da pressão de vapor da fase oleosa, que varia com o tempo, conforme as moléculas menores se evaporam;
- Do coeficiente de transferência de massa óleo/ar, o qual está relacionado com a velocidade dos ventos e à difusibilidade do hidrocarboneto;
- Da formação de emulsões.

O vazamento e derramamento de petróleo e derivados podem afetar a biota aquática e terrestre. A velocidade com que o petróleo se espalha determina seu efeito no ambiente. Em geral, esses óleos derramados tendem a se espalhar na superfície da água formando um filme de 0,1 mm (Cavalcanti et al., 1993).

Estes processos podem ocorrer de formas diferentes dependendo se a água é doce ou salgada, o impacto do derramamento na água doce pode ser mais severo devido a pouca movimentação da água nesses habitats (Cavalcanti et al., 1993).

Além dos peixes as aves e mamíferos também podem ser afetados pelo óleo derramado por meio de:

- Contato físico direto. As penas e pêlos dos animais perdem a capacidade isolante, conseqüentemente colocando-os sob o risco de congelamento;
- Exposição aos vapores de substâncias tóxicas. Como esses compostos são voláteis, podem causar efeitos nocivos para o sistema nervoso central, coração e pulmões;
- Destruição do habitat e de fontes de alimento;
- Problemas reprodutivos.

### II.4 Efeitos sobre a saúde humana

#### II.4.1 Exposição Aguda

O benzeno é um líquido incolor, com odor aromático característico e altamente volátil. Sendo muito lipossolúvel, ele é rapidamente absorvido pela via respiratória quando inalado, devido a sua grande afinidade por gorduras, tais como o sistema nervoso central e a medula óssea (Mariano 2005).

Aproximadamente 50% do total de benzeno inalado são absorvidos pelo organismo. Do total absorvido, 10% a 50% são eliminados pela urina, após serem metabolizados no fígado.

O efeito agudo na via respiratória é de irritação dos brônquios e da laringe, surgindo tosse, rouquidão e edema pulmonar. Porém, o benzeno atua predominantemente sobre o sistema nervoso central, agindo como depressor do mesmo, levando ao aparecimento de fadiga, dores de cabeça, tonturas, convulsão, coma e morte em consequência de parada respiratória. O benzeno predispõe às arritmias cardíacas graves, devido à sensibilização do músculo do miocárdio. A exposição a altas concentrações (mais de 20000 ppm) é rapidamente fatal (Mariano 2005).

O benzeno na forma líquida pode ser absorvido através da pele, onde pode provocar efeitos irritantes como dermatite de contato, eritemia (áreas vermelhas) e bolhas, por causa de seu efeito desengordurante. O contato com os olhos provoca a sensação de queimação, com lesão das células epiteliais. A ingestão de benzeno provoca sensação de queimação na mucosa oral, na faringe e no esôfago, tosse e dor. A ingestão da substância na dosagem de 15 a 20 mL, pode provocar a morte no adulto (Mariano 2005).

#### II.4.2 Exposição Crônica

A exposição crônica ao benzeno pode produzir um ataque à medula óssea, o que pode traduzir-se em anemia aplástica e leucemia aguda. O benzeno também é classificado como cancerígeno e imunodepressor, pois promove um decréscimo na quantidade de leucócitos, hemácias e plaquetas do sangue. A exposição prolongada ao benzeno também pode produzir fadiga, náuseas, perda do apetite, vertigem, dor de

## MODELAGEM MATEMÁTICA DE UMA COLUNA DE ADSORÇÃO

cabeça, irritabilidade e nervosismo. O contato prolongado com a pele causa secura, fissura e dermatite. O benzeno também pode provocar danos ao fígado quando essa exposição é prolongada (Mariano 2005).

O benzeno tem grau de insalubridade máximo e seu grau de risco à saúde é considerado moderado à exposição aguda. A tabela abaixo resume os efeitos do benzeno sobre o organismo humano.

Tabela 2 - Efeitos no organismo das diferentes concentrações do Benzeno

Concentração de Vapores de Benzeno (ppm)	Tempo de Exposição	Resposta
25	8 horas	Nenhuma
50-100	6 horas	Leve sonolência e dor de cabeça leve
500	1 hora	Sintomas de toxicidade aguda
7000	30 minutos	Perigoso para a vida, efeitos imunodepressores
20000	5 minutos	Fatal

Fonte: API, 1998

OBS: Os xilenos e o tolueno podem ser considerados como tendo efeitos tóxicos iguais aos do benzeno (Mariano 2005).

### II.5 Origens dos efluentes

A maior fonte de contaminação desses compostos é o derramamento de petróleo e óleo diesel presente em tanques de armazenamento. Uma vez liberado, a gasolina contamina o solo, a atmosfera e contamina a água presente nos lençóis freáticos. A gasolina é uma mistura de vários hidrocarbonetos voláteis e semi-voláteis, incluindo os BTEX.

Outras fontes de contaminação dos BTEX são: aterros municipais, indústrias petroquímicas, indústrias químicas, postos de gasolina e efluentes da agricultura. O

solvente tipicamente mais usado, na qual se encontra os BTEX é a querosene usado regularmente como diluente em processos laboratoriais.

Os BTEX são ainda extensamente usados em processos como matéria prima para obtenção dos seguintes produtos. O benzeno é usado na produção de materiais sintéticos como borracha sintética, plásticos, nylon, inseticidas e tintas. O tolueno é usado como solvente de tintas, coberturas, colas, óleos e resinas. O etil-benzeno pode estar presente em tintas, vernizes, plásticos e pesticidas. O xileno é usado como solvente para plásticos, tintas, borracha, pesticidas e na indústria de couros.

### II.6 Legislação

No Brasil, a primeira regulamentação sobre o meio ambiente foi a lei federal 6.938, que institui a Política Nacional do Meio Ambiente e estabeleceu o Sistema Nacional do Meio Ambiente, na qual integra o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). A partir da criação do CONAMA o meio ambiente passou a ser tratado como um sistema integrado, tendo a sua defesa e proteção feita através de normas e padrões.

A resolução do CONAMA responsável por proteger os corpos da água é a de número 20 e determina as quantidades máximas dos compostos químicos que podem ser despejados nos corpos da água, como também classifica as águas como: doces, salobras e salinas. Também classifica os corpos da água conforme o seu uso preponderante, em nove classes.

Para água potável, classe especial 1, a presença de benzeno deve ser inferior a 0,01 mg/L, quanto ao lançamento de efluentes indústrias desse composto que é regido pelo artigo 21 não se tem claramente a quantidade que pode ser lançado desse poluente, somente que a quantidade máxima de óleos minerais totais que podem ser lançados no corpo da água é de 20 mg/L.

Além da resolução do CONAMA a portaria 1.469/2000, do Ministério da Saúde, estabelece os seguintes limites permitidos para os hidrocarbonetos presentes em água potável: 0,005 mg/L para o benzeno, 0,17 mg/L para o tolueno, 0,2 mg/L para o etilbenzeno e 0,300 mg/L para os xilenos.

Nos Estados Unidos foram estabelecidos os seguintes limites permitidos para os hidrocarbonetos presentes em água potável: 0,001 mg/L para o benzeno, 0,12 mg/L para

o tolueno, 0,2 mg/L para o etilbenzeno e 1,8 mg/L para os xilenos (HOUGHTON, 2005). A quantidade máxima de óleos minerais totais que podem ser lançados no corpo da água é de 29 mg/L.

### II.7 Tecnologias de remoção de compostos orgânicos de efluentes aquosos

Existem estratégias que podem controlar a emissão de compostos orgânicos nos efluentes aquosos, o ideal é controlar essas emissões na fonte, através de modificações do processo ou de tecnologias de melhor aproveitamento da água. Entretanto, quando no processo já se minimizou o máximo possível à emissão desses poluentes, é necessário aplicar tecnologias para remover esses compostos orgânicos da água, antes de despejá-los na natureza.

As tecnologias de remoção de compostos orgânicos de efluentes aquosos são:

- Adsorção
- Incineração
- Oxidação
- Processos Biológicos

Tradicionalmente o uso de processos biológicos tem sido os mais usados para o tratamento desses efluentes, os microorganismos no lodo ativado, devem ser bem aclimatizados, e somente funcionam bem, em efluentes químicos com baixas concentrações de BTEX, usualmente muito menores que 100 mg/L. Os compostos BTEX causam um efeito de baixa biodegradação e/ou efeitos que inibem o seu tratamento. Infelizmente, existem vários tipos de efluentes químicos e petroquímicos que contêm concentrações de BTEX que excedem de longe esse nível de concentração (LIN, 1999).

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

A oxidação é um processo que possui um grande potencial e merece receber atenção. O método de oxidação *wet air oxidation* (WAO) é um método capaz de oxidar altas concentrações de compostos orgânicos na solução aquosa sob elevadas

temperaturas e pressões, sendo esse processo considerado rápido e eficiente. No entanto manter as condições de temperatura e pressão do reator não é uma tarefa fácil, e o seu funcionamento é caro e necessita de um grande capital para operá-lo.

Uma boa alternativa para remover os BTEX de soluções aquosas é pelo processo de adsorção, pois além de remover esses compostos da água, se torna possível recuperá-los. O processo de adsorção é considerado simples e eficiente para remover os BTEX (DAIFULLAH, 2002). A adsorção dos BTEX em solução aquosa pode ser realizada por resinas macrorreticulares (LIN, 1999), carvão ativado (LEITÃO, 1994) e argilas orgânicas (GITIPOUR, 1997).

A adsorção com carvão ativado em coluna é um dos processos mais importantes usados na indústria para a separação e remoção de solutos da fase líquida (CHATZOPOULOS, 1995).

### II.8 Remoção de compostos orgânicos de efluentes aquosos por Adsorção

O processo de remoção de compostos orgânicos de efluentes aquosos por adsorção consiste na habilidade que o adsorvente sólido tem para adsorver seletivamente esses compostos de efluentes aquosos. Nesse caso as moléculas de adsorbato aderem à superfície do adsorvente sólido estabelecendo-se um equilíbrio entre a fase sólida e a fase fluida restante (RUTHVEN, 1984) esse tipo de adsorção é conhecida como adsorção física.

Durante a última década, foram publicados trabalhos sobre a aplicação da adsorção para o tratamento de efluentes aquosos contaminados por compostos orgânicos. Os adsorventes usados para remover os compostos orgânicos utilizados nos estudos apresentados a seguir são: carvão ativado, resina macrorreticular e argila orgânica.

Os estudos de Daifullah et al. (2002) relatam que o aumento da acidez na superfície do carvão ativado reduz a eficiência na adsorção dos BTEX. A adsorção nesse caso é dificultada pela hidratação dos grupos BTEX, na qual a água junto do BTEX na superfície do carvão bloqueia a entrada do poro, fazendo com que o adsorvente perca uma parte da superfície de adsorção. Também ocorre a liberação de elétrons na superfície do carvão que acaba reduzindo a capacidade adsorptiva do mesmo.

No artigo de Lin et al. (1999) é relatado o uso de resinas macroreticulares para a remoção dos BTEX de uma solução aquosa, nesse estudo pode-se observar que as características de adsorção que possuíam o benzeno e tolueno eram muito parecidas, como também eram parecidas as características de adsorção do etilbenzeno e xileno; este comportamento foi atribuído à solubilidade dos mesmos, pois o benzeno e tolueno possuem uma solubilidade em água maior que o etilbenzeno e xileno.

O estudo de Gitipour et al. (1998) relata o uso de argilas orgânicas para a remoção dos BTEX em solução aquosa, e foi observado que, para existir afinidade das argilas orgânicas com os compostos orgânicos era necessário a sua modificação com a bentonita. Quanto à taxa de adsorção, pode-se observar que será maior para o etilbenzeno e menor para o benzeno, sendo a remoção de etilbenzeno mais eficiente 92,05 % do que para o benzeno 88,67 %.

No trabalho apresentado por Chatzopoulos et al. (1995) foi realizado um estudo completo da remoção de tolueno de soluções aquosas, os experimentos de adsorção e desorção foram realizados com o adsorvente carvão ativado Filtrasorb – 300, e utilizando uma variedade de condições de operação para determinar a eficiência do modelo de difusão interno e obter os parâmetros de transferência de massa.

Em função da elevada área superficial o carvão ativado é bastante eficiente para a remoção de compostos orgânicos da água.

### II.9 O Carvão Ativado

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

Os carvões ativados são adsorventes carbonáceos, sendo relatado o seu uso antes de Cristo. Mais tarde na Europa, as cinzas de ossos foram usadas para refinar melhor o açúcar e no século 20 durante a guerra mundial foi desenvolvido máscaras para adsorver armas químicas (SUZUKI, 1990).

Hoje a adsorção em coluna de carvão ativado é o mais importante processo usado na indústria para a separação de solutos da fase líquida segundo Leitão e Rodrigues, 1995.

### **II.9.1.1. A preparação de carvões ativados**

Os carvões ativados são preparados com carbono de alguns materiais como carvão mineral, lignina, madeira, casca de nozes, petróleo e algumas vezes polímeros sintéticos. Estes materiais primeiramente são pirolizados e carbonizados. Durante o processo a fração volátil e produtos de baixo peso molecular produzido durante a pirólise são removidos e após, esse resíduo de material carbonáceo passa por um processo de ativação através do uso de gases oxidáveis, no qual gera um vapor a 800°C ou ainda dióxido de carbono a altas temperaturas. Durante esta etapa se forma a rede de poros dentro do carvão ativado e muda as estruturas atômicas da superfície para garantir uma boa seletividade do carvão (COONEY, 1999).

A carbonificação e ativação podem também ser mais eficientes usando produtos químicos inorgânicos como o cloreto de zinco ou ácido fosfórico. Neste processo é conhecida a capacidade desses compostos de terem um efeito catalítico na condensação de carboidratos na pirólise.

## **II.9.2 Caracterização do carvão ativado**

### **II.9.2.1. Microporos**

Nos microporos é onde ocorre intensamente à adsorção, os microporos estão em forma de espaços dimensionais entre paredes de grafite, ou cristais dimensionalmente planos compostos por átomos de carbono. A distância entre os planos vizinhos de grafite é 3.76 Å (0.376 nm), mas existem casos que os carvões ativados têm uma estrutura cristalina um tanto distorcida, tal como mostra a Figura 1.

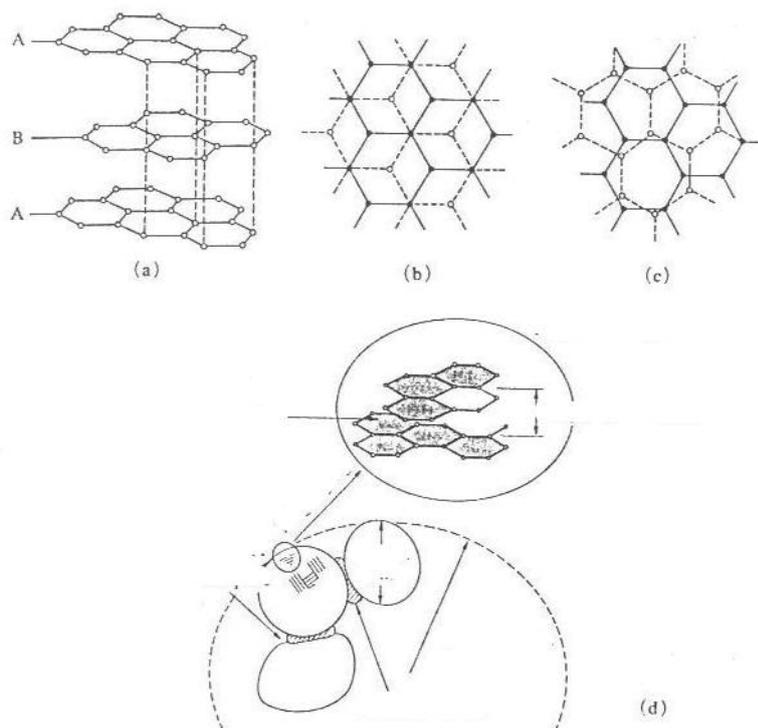


Figura 1 - Estrutura da grafita (a, b) e estrutura turbostrática (c), Ilustração conceitual de um carvão ativado granular (d). Fonte: (SUZUKI, 1990).

### II.9.2.2. Grupo de óxidos na superfície

A maior parte dos carvões ativados contém alguns oxigênios complexados, os quais aparecem em função da matéria prima utilizada para a sua confecção, ou pela adsorção química do ar, durante a ativação ou durante a estocagem depois da ativação. As superfícies de óxidos podem conferir ao carvão um caráter polar.

O oxigênio complexado na superfície existe principalmente na forma de quatro diferentes ácidos na superfície oxidada: I) um forte grupo carboxílico, II) grupos carboxílicos fracos, nos quais existem o grupo lactona combinado com os grupos carbonil vizinhos, III) grupos fenólicos e IV) grupos carbonil, o qual é formado pelo grupo da lactona com os grupos carboxílicos do tipo II 2.2 (SUZUKI, 1990).

Existem outras formas de óxidos incluindo grupos básicos, nos quais se encontra o grupo do éter. O caráter básico do carvão ativado é enfatizado quando a ativação ocorre a altas temperaturas.

### **II.9.2.3. Cinzas**

Os carvões ativados também contêm alguma cinza derivada da sua matéria prima inicial, sendo que esta quantidade representa 1 a 12%. As cinzas são constituídas majoritariamente de sílica, alumina, álcalis e óxidos. A função dessas cinzas não é claramente estabelecida, mas algumas são conhecidas por: 1) aumentar a hidrofiliabilidade do carvão ativado, sendo uma vantagem no uso para o tratamento de água, 2) efeitos catalíticos dos álcalis.

### **II.9.2.4. Carvões ativados pulverizados**

Carvões ativados comerciais são usados extensivamente nas formas: pulverizados ou granular ou ainda pelletizado. O carvão ativado pulverizado é em muitas vezes produzido de madeira, pó de serra. O tamanho aproximado do poro desse carvão ativado esta em uma faixa de 15 a 25  $\mu\text{m}$  e um padrão de geometria em um desvio de 0.15 à 0.266. Este tamanho de partícula assegura que a difusão intraparticular não será a etapa limitante do processo (SUZUKI, 1990).

A maioria das indústrias usa esse tipo de carvão na remoção de cor, por exemplo, em processos da indústria de alimentos no refino do açúcar, usado também na produção de óleo, glutamato e preparação de vinhos. Recentemente tem sido usado no tratamento de águas, tanto para consumo humano quanto para tratamento de efluentes industriais.

Usando o carvão ativado pulverizado em uma fase aquosa, na superfície ocorre um efeito que causa a sedimentação por coagulação ou ainda pode-se realizar a separação do carvão ativado por filtração do leito líquido depois da adsorção.

### **II.9.2.5. Carvão ativado granular**

O carvão ativado granular é encontrado nas formas grãos esmagados ou pelletizadas preparados por grânulos pulverizados.

O tamanho dos grânulos difere dependendo da aplicação. Para uma adsorção em fase gasosa, os pelets são extrudados em forma cilíndrica de 4 até 6 mm ou triturados, sendo os grânulos peneirados de 4/8 mesh até 10/20 mesh, sendo os últimos o mais comumente usado. A maior aplicação se dá para a recuperação de solventes na fase

gasosa, purificação do ar segundo Murillo et al. (2004), purificação de gases e desulfurização de gás combustível.

No caso da fase líquida adsorvida, a difusão intraparticular começa determinando a velocidade da adsorção, então pequenas partículas, por exemplo, 12/42 mesh são vantajosas, pois acarretam baixa pressão para o leito e baixa abrasão durante a lavagem do leito. Descolorização do açúcar, remoção de compostos orgânicos, odor e traços de poluentes no tratamento de água potável, e tratamentos de efluentes avançados são as maiores aplicações em fase líquida do carvão ativado (COONEY, 1999).

### **II.9.2.6. Peneira molecular de Carvão**

O tamanho dos microporos do carvão ativado é determinado durante a pirólise e durante as etapas de ativação. Então os pequenos e definidos microporos que tem um efeito de peneira molecular podem ser preparados em uma matéria prima, se selecionado as condições de temperatura de carbonização e ativação, o tempo do processo e as propriedades de ligação dos grânulos. (SUZUKI, 1990).

As maiores aplicações desse tipo de carvão ativado é a separação do nitrogênio e oxigênio do ar, com base nas diferentes velocidades de difusão desses gases nos microporos e o ajuste das fragrâncias dos vinhos produzidos, removendo as impurezas com a adsorção em fase líquida.

O uso carvão ativado como peneira molecular requer uniformidade na distribuição dos tamanhos dos microporos.

### **II.9.2.7. Fibra de carvão ativado**

Fibras sintéticas como as das resinas fenólicas, poliacrílicas e viscose raion são carbonificadas a altas temperaturas em atmosferas inertes e então essas fibras de carvão ativado estão preparadas para serem ativadas cuidadosamente.

A aplicação dessa lamina de adsorvente é encontrada na área do tratamento de ar e recuperação de alguns solventes; aplicação no tratamento de água como: remoção de compostos orgânicos clorados e odoríferos durante um processo de purificação em estação de tratamento de água; recuperação de águas poluídas em lençóis freáticos, entre outras (SUZUKI, 1990).

### II.9.3 Tipos de isotermas de Adsorção

É conveniente então distinguir dois tipos de adsorção: a adsorção física, ou fisissorção e a adsorção química, ou quimissorção. Se entre o adsorbato e a superfície do adsorvente agirem apenas forças de Van der Waals, a adsorção é denominada física. Neste caso as moléculas de adsorbato encontram-se fraca ou moderadamente ligadas à superfície do adsorvente, de natureza quase-conservativa e o fenômeno se caracteriza quase-reversível ou menos reversível. As moléculas de adsorbato aderem à superfície do adsorvente sólido estabelecendo-se um equilíbrio entre a fase sólida e a fase fluida restante (RUTHVEN, 1984).

Quando as moléculas adsorvidas reagem quimicamente com a superfície, o fenômeno é denominado de adsorção química. Esse tipo de adsorção não prossegue além da formação de uma única camada sobre a superfície do adsorvente, ocorrendo liberação de calor semelhante aos valores liberados em uma reação química. O adsorbato sofre uma mudança química e é geralmente dissociado em fragmentos independentes, formando radicais e átomos ligados ao adsorvente (RUTHVEN, 1984). A quimissorção normalmente necessita de certa energia de ativação (altas temperaturas) e freqüentemente é um processo irreversível.

A primeira medição de adsorção foi feita por Morozzo (1783, 1803) e Roupe e Norden (1799). Eles observaram que o número de gases que era adsorvido no carvão ativado e a quantidade de gás adsorvido, dependia da composição desse gás. Ele fez um número grande de gráficos da quantidade de gás que era adsorvido em função da pressão desse gás. Hoje esses gráficos podem ser chamados de isotermas de adsorção (SUZUKI, 1990).

### II.9.4 Adsorção na superfície

O modelo mais simples de adsorção na superfície é aquele no qual o fenômeno estudado se localiza onde ocorre a adsorção, uniformemente na superfície sem interação entre as moléculas do adsorbato. Quando a superfície é coberta ou está parcialmente cheia o microporo é  $\theta (= q/q_0)$  e a pressão parcial na fase gasosa,  $p$ , pode ser substituída por  $C (= p/RT)$  para a concentração na fase fluida, a velocidade de adsorção é expressa como  $k_a p(1-\theta)$ , assumindo uma cinética de primeira ordem com

## MODELAGEM MATEMÁTICA DE UMA COLUNA DE ADSORÇÃO

velocidade de reação como, por exemplo,  $k_d\theta$ . Então a velocidade de equilíbrio de adsorção e dessorção são dadas pela seguinte relação de equilíbrio:

$$\theta = \frac{Kp}{(1 + Kp)} \quad (1)$$

ou

$$p = \frac{1}{K} \left( \frac{\theta}{1 - \theta} \right) \quad (2)$$

Essa equação é chamada de isoterma de Langmuir, (1918) e  $K = \frac{k_a}{k_d}$  é chamado de equilíbrio de adsorção constante, onde  $k_a$  e  $k_d$  são constantes de adsorção e dessorção relacionadas à taxa. Esta equação geralmente é deduzida em termos da concentração de soluto por gramas de adsorvente, considerando também a taxa de adsorção, segundo Borba et al (2006) essa equação pode ser escrita como:

$$q = \frac{bKC_E}{1 + KC_E} \quad (3)$$

Onde:

$C_E$  = a concentração de equilíbrio na fase fluida (mg/L)

$q$  = quantidade de adsorbato adsorvida na fase sólida (mg/g)

$b$  = quantidade máxima de soluto adsorvido pela fase sólida (mg/g)

$K$  = constante de Langmuir (L/mg)

Quando a quantidade adsorvida,  $q$  é muito pequena, se comparada com a capacidade de adsorção do adsorvente,  $q_0$  então a equação (1) é reduzida à equação de Henry, (SUZUKI, 1990).

$$\theta = Kp \quad (4)$$

Mais adiante, quando a concentração é maior o suficiente,  $p \gg 1/K$ , então os sítios adsorptivos estão saturados e  $\theta = 1$ .

A equação acima é modificada quando existe a interação entre as moléculas adsorvidas, fornecendo a seguinte equação:

$$p = \frac{1}{K} \left( \frac{\theta}{1-\theta} \right) \exp\left(\frac{2u\theta}{kT}\right) \quad (5)$$

Onde  $2u$  representa as interações energéticas em pares (positivas para repulsão e negativas para atração), e  $k$  é a constante de Boltzmann.

Quando as moléculas adsorvidas se movimentam livremente na superfície do adsorvente, a equação de Langmuir é modificada para:

$$p = \frac{1}{K} \left( \frac{\theta}{1-\theta} \right) \exp\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \quad (6)$$

Quando a adsorção é móvel e com interação, segue-se a seguinte expressão para representar o equilíbrio:

$$p = \frac{1}{K} \left( \frac{\theta}{1-\theta} \right) \exp\left[\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) + \frac{2u\theta}{kT}\right] \quad (7)$$

Outro exemplo típico de isoterma freqüentemente explorada é a de Freundlich.

$$q = k_F C^{(1/n_F)} \quad (8)$$

Esta equação é freqüentemente considerada como uma equação empírica, mas erroneamente, pois essa equação pode ser interpretada também teoricamente nos termos de adsorção em uma superfície heterogênea segundo Cooney, (1999). Esta equação possui limitações, pois só pode ser aplicada abaixo da concentração de saturação e em fenômenos de adsorção (SUZUKI, 1990).

## II.10 Adsorção em Coluna de Leito Fixo

Consideremos um leito fixo preenchido uniformemente por partículas adsorventes em equilíbrio com um fluido. Objetiva-se a determinação do perfil de concentração do componente químico, na fase fluida, em função do tempo e da posição no interior do leito, a partir de um instante inicial onde o leito é alimentado com uma

## MODELAGEM MATEMÁTICA DE UMA COLUNA DE ADSORÇÃO

corrente de velocidade e concentração constante, com a presença de substâncias que podem ser adsorvidas.

O fenômeno é inerentemente transiente e uma zona de transferência de massa começa a ser formada, a partir do instante que a alimentação é estabelecida e toma forma definitiva a partir do instante em que o adsorvente da entrada do leito alcança o equilíbrio com o fluido que entra. A partir desse instante a zona de transferência de massa anda através do leito como uma onda. Este fenômeno é ilustrado na Figura 2 onde está mostrada a concentração do soluto na fase fluida em função da cota ao longo do leito para valores crescentes do tempo, (GUBULIN, 1990).

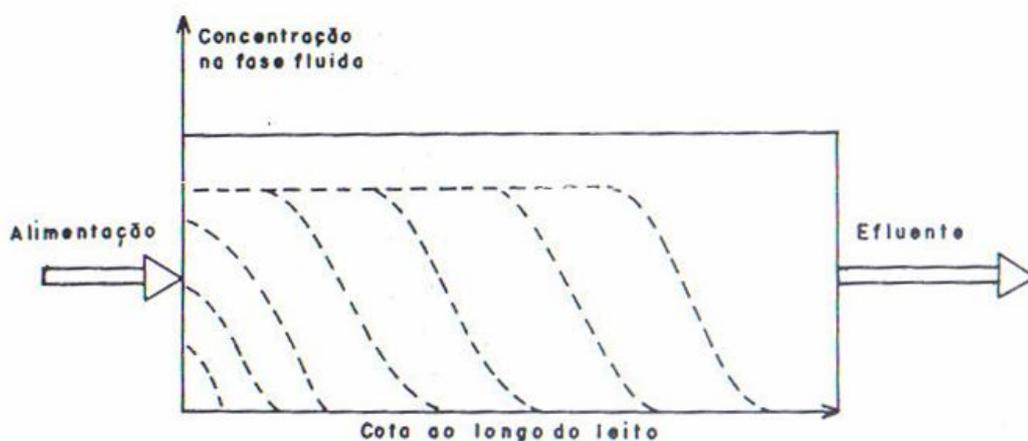


Figura 2 - Perfis de concentração em diferentes tempos ao longo do leito. Fonte: (Gubulin 1990).

Se a concentração do soluto no efluente do leito é medida em função do tempo, observa-se uma curva como a mostrada na Figura 3 denominada curva de ruptura (breakthrough). Inicialmente a água que alimenta a coluna entra apresentando o contaminante e então esse contaminante é adsorvido para dentro do carvão, produzindo após o processo um efluente livre do mesmo. No entanto, progressivamente a partícula adsorvente começa a ficar saturada com esse contaminante, então começa a se formar uma região de adsorção na coluna que pode ser observado na Figura 3.

## MODELAGEM MATEMÁTICA DE UMA COLUNA DE ADSORÇÃO

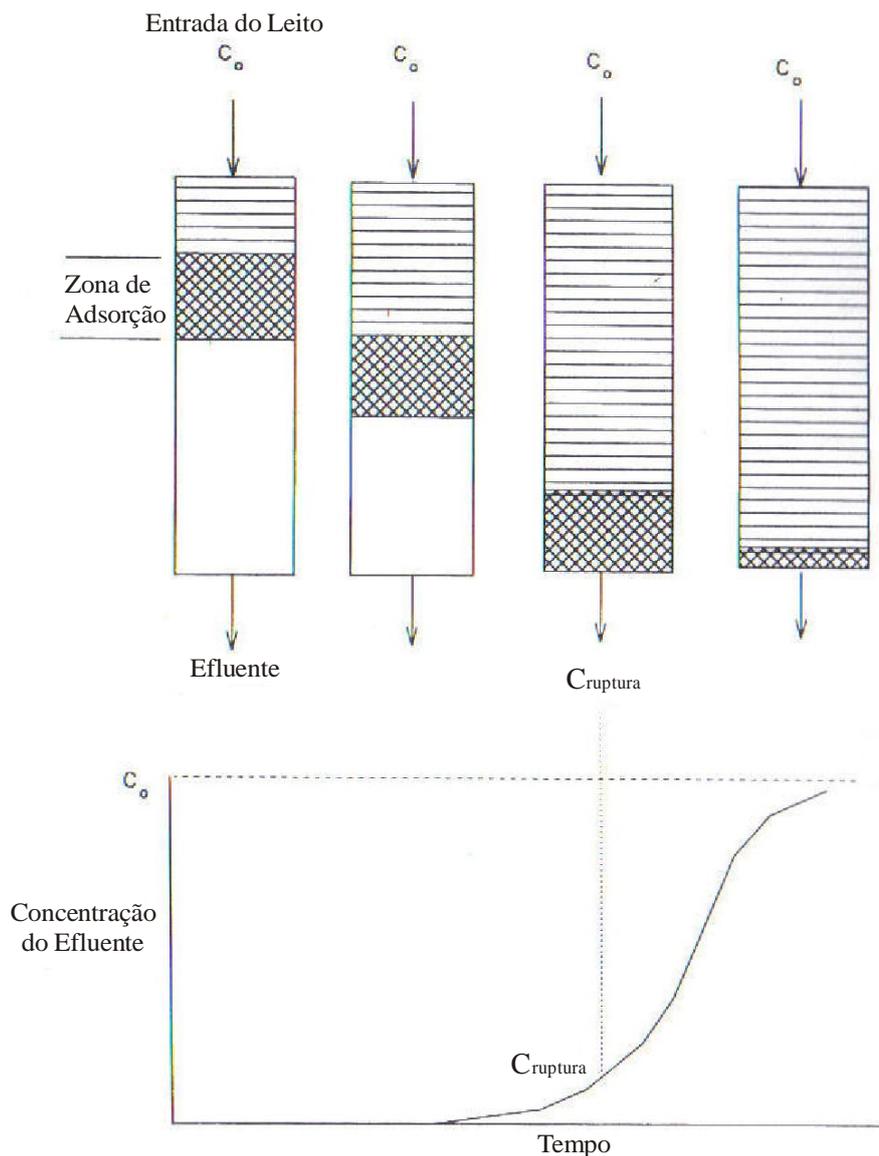


Figura 3 - Progressão da região de adsorção em um leito fixo, chamada também de curva de ruptura (breakthrough).

Quando a concentração de ruptura é alcançada, no caso um nível de concentração de contaminante máximo, então a operação desse sistema é encerrado segundo Cooney, (1999). Sendo muito comum industrialmente, operar esses sistemas com duas colunas de adsorção ligadas em serie, pois quando se chega à concentração máxima na coluna 1, está se iniciando a zona de adsorção na coluna 2, evitando interrupções do processo e contaminação dos corpos da água.

Os fatores que afetam a zona de transferência de massa, bem como a sua velocidade no interior do leito, estão ligadas aos mecanismos envolvidos na adsorção

que são pertencentes a três grandes classes: termodinâmicos, fluidodinâmicos e cinéticos.

Os fatores termodinâmicos são aqueles que determinam a distribuição do soluto entre as fases. Incluem propriedades locais como a concentração total do fluido a porosidade do leito e a capacidade do adsorvente, como uma função da concentração do fluido, além da temperatura e da pressão. Estas informações estão essencialmente contidas nas isotermas de adsorção

Os fatores fluidodinâmicos são aqueles que determinam a dispersão. Incluem os regimes de escoamento do fluido (laminar ou turbulento), efeitos geométricos como, por exemplo, canais preferenciais devido ao empacotamento do leito, instabilidades gravitacionais produzindo segregação, (GUBULIN, 1990).

Os fatores cinéticos são aqueles que determinam as taxas de transferência de massa local em todo o sistema e são grandemente afetados pelos efeitos termodinâmicos e os fluidodinâmicos. O resultado global é um alargamento da zona de transferência de massa.

### II.11 Balanço de Massa Diferencial em Colunas Empacotadas.

Nos estudos relativos ao método da coluna recheada os resultados globais de transferência de massa são analisados através das curvas de ruptura, tendo-se a concentração do soluto em função do tempo ou do volume do efluente, posto que ambos sejam proporcionais.

Na Figura 4 as curvas de ruptura são apresentadas em termos de concentração de soluto na fase fluida em função do volume.

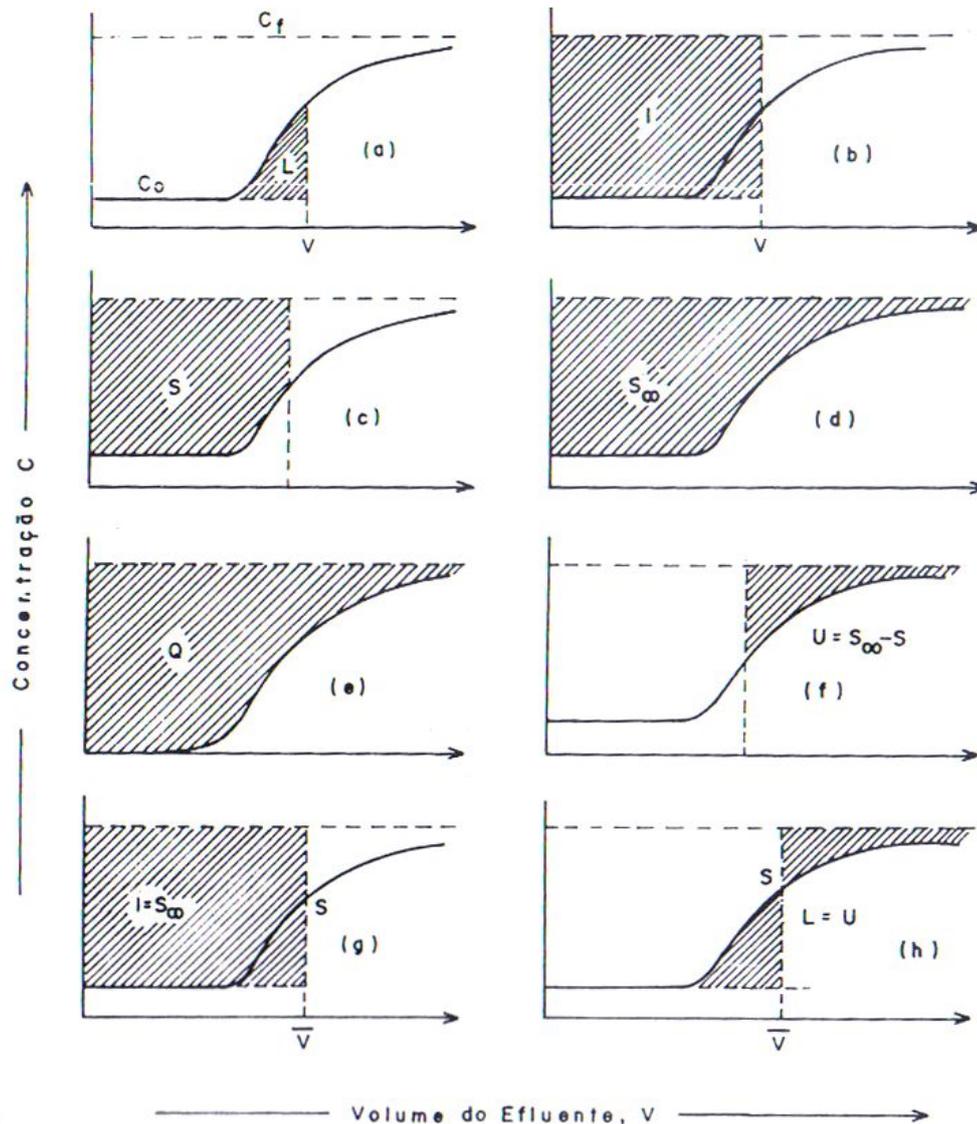


Figura 4 - Balanços mássicos globais relativos às curvas de ruptura ou breakthrough.  
 Fonte: (Gubulin 1990).

No balanço material em termos globais tem-se: a quantidade que entra, menos a que sai, é igual à quantidade acumulada. Com base a Figura 4, onde  $C_0$  é a concentração do soluto no leito no instante inicial e  $C_f$  é a concentração do soluto na alimentação à vazão constante a partir do instante inicial, tem-se:

A Figura 4 a ilustra a quantidade que sai, correspondendo à quantidade do soluto que entra e que não foi retida pelo leito, quando um volume  $V$  do fluido percola o leito. A Equação (9) fornece a massa na corrente de saída,  $L$ .

$$L = \int_0^V (C - C_0) dV \quad (9)$$

A Figura 4.b ilustra a quantidade que entra; correspondendo à quantidade do soluto que entra efetivamente no leito, quando um volume  $V$  do fluido percola o mesmo. A Equação (10) fornece a massa na corrente entrada,  $I$ .

$$I = \int_0^V (C_f - C_0) dV = (C_f - C_0)V \quad (10)$$

Conseqüentemente a quantidade que acumula no leito será (ver Figura 4c):

$$S = I - L = \int_0^V (C_f - C) dV \quad (11)$$

Onde:  $S$  é o acúmulo

Nas Figuras 4.d e 4.e estão ilustrados os valores máximos acumulados e são obtidos para valores grandes de volume de efluente ( $V \rightarrow \infty$ ). Assim,

A Equação (12) fornece o acúmulo máximo do adsorbato,  $S_\infty$ .

$$S_\infty = \int_0^\infty (C_f - C) dV = \int_{C_0}^{C_f} V dC \quad (12)$$

Cujo caso particular, Figura 4.e é relativo, ao leito isento de soluto inicialmente ( $C_0 = 0$ ), dá a capacidade total de sorção  $Q$ , para uma dada concentração de alimentação  $C_f$ .

$$Q = S_\infty (C_0 = 0) = \int_0^{C_f} V dC \quad (13)$$

Na Figura 4.f é ilustrada a capacidade não utilizada efetivamente, que representa a diferença entre a capacidade máxima e a capacidade num dado instante. A Equação (14) permita o cálculo capacidade não usada,  $U$ .

$$U = S_\infty - S = \int_0^Q (C_f - C) dV \quad (14)$$

Nas Figuras 4.g e 4.h temos a definição do volume médio de ruptura, também denominado de volume estequiométrico.

O volume médio de ruptura,  $\bar{V}$ , é dado pela Equação (15).

$$\bar{V} = \frac{1}{C_f - C_0} \int_{C_0}^{C_f} V dC = \frac{S_\infty}{C_f - C_0} \quad (15)$$

que implica em:

$$S_\infty = \bar{V}(C_f - C_0) \quad (16)$$

Todos esses parâmetros são usados diretamente na avaliação do sistema e do processo de adsorção em coluna (GUBULIN, 1990).

## II.12 Análise Cromatográfica

Dentre os modernos métodos de análise química, a cromatografia, possui um destaque no que se refere à separação, identificação e quantificação de espécies químicas.

A cromatografia é um método físico de separação, no qual os componentes a serem separados são distribuídos entre duas fases: uma fixa de grande área superficial denominada estacionária, e outra um fluido que percola através dela sendo por isso chamada fase móvel (Lanças 1993).

A cromatografia líquida é usada para separar compostos de uma solução, seguida pela migração do soluto no líquido dentro de uma coluna empacotada com sólidos particulados. A diferença que ela possui referente aos outros métodos cromatográficos é ter uma fase móvel que esta em um estado líquido e por ter uma alta pressão de trabalho.

A fase estacionária na cromatografia líquida é suportada por um leito na qual existem partículas esféricas dentro da mesma. O diâmetro da partícula ocupa um intervalo de 1 até 37  $\mu m$ , sendo os diâmetros de 5 e 10  $\mu m$  os mais comumente utilizados para a separação de compostos.

## MODELAGEM MATEMÁTICA DE UMA COLUNA DE ADSORÇÃO

A fase móvel é colocada em um reservatório sendo transportada por uma bomba até a fase estacionária, onde ocorrerá a separação dos compostos, sendo essa separação controlada com a ajuda do gradiente de polaridade. (McMaster, 1994)

Após a separação dos compostos, os mesmos são analisados utilizando um detector acoplado a um computador, como por exemplo, o UV/vis, que fará a leitura dos dados versus o tempo, gerando um gráfico cujos picos representam os compostos presentes na amostra. Cada composto terá um tempo de residência dentro da coluna característico, fazendo que assim eles possam ser distinguidos em cada análise, pois um composto só sairá no tempo necessário para reagir fisicamente com a fase estacionária da coluna.

Para a utilização dessa técnica de forma consistente é necessário seguir os seguintes tópicos segundo (LOUGHT e WAINER, 1993):

- Definir o Problema;
- Como retirar a amostra;
- Como fazer o pré-tratamento da amostra;
- Medição;
- Calcular e obter os resultados da análise.

Segundo Kelly (1995), para realizar as análises dos compostos BTEX, foi utilizado o método HPLC, a coluna utilizada foi a C18 de 5 cm com fase reversa da Supelco. A fase móvel utilizada é: água e metanol e fluxo dentro do sistema de 0,8 ml/min. Os compostos são detectados utilizando um detector UV/vis que analisa as amostras em um comprimento de onda de 254 nm. As injeções de amostra são feitas de 50 a 100  $\mu\text{L}$ . O padrão é feito utilizando amostras puras dos BTEX e a detecção das concentrações se dá por meio de curvas de calibração.

Nalley et al. (2004), também utilizaram um procedimento para realizar as análises dos compostos BTEX via HPLC, similar ao proposto por Kelly (1995), a coluna utilizada foi a C18 de 5 cm. A fase móvel utilizada é: água e metanol e fluxo dentro do sistema de 1 ml/min. Os compostos são detectados com UV/vis em um comprimento de onda de 254 nm. As injeções das amostras foram feitas em 20  $\mu\text{L}$ .

## *CAPÍTULO III*

### III Modelagem matemática de uma coluna de adsorção

Segundo SILVA et al., 2005, atualmente existe uma crescente tendência ao estudo dos processos de separação usando a técnica de adsorção para isolar e purificar substâncias químicas. A conjugação entre os modelos matemáticos e o planejamento dos experimentos tem permitido avançar muito no conhecimento e compreensão dos fenômenos envolvidos na adsorção. Por outro lado, a evolução muito rápida das técnicas computacionais, não só em termos de máquinas cada vez mais velozes na execução das operações de cálculos, como também e principalmente a evolução dos métodos e técnicas matemáticas para soluções numéricas de problemas mais completos e complexos, tem permitido a modelagem e simulação de modernas plantas industriais.

Inicialmente é necessário adotar um modelo, e conduzir experimentos no sentido de verificar a sua adequação a um dado sistema de interesse. Se o modelo não se adequou ao sistema ou é abandonado em favor de um outro mais completo, ou então é re-estudado, remodelado e segue-se o trabalho de verificação de sua adequação.

Quando um dado modelo se adequou ao sistema de interesse, tem então, na seqüência, a etapa do planejamento experimental, que consiste basicamente em uma busca sistemática das relações funcionais envolvendo os principais parâmetros do modelo e as variáveis independentes, além das variáveis controláveis como pressão, temperatura, etc., (Gubulin, 1990).

### III.1 Balanço de massa na fase fluida

Inicialmente será assumido que o sistema é isotérmico, que só exista uma substância química (adsorbato) dissolvida no líquido. Conforme Cooney,1999, serão assumidas as seguintes hipóteses:

- i) Não existe variação na velocidade do líquido axialmente e é nula na direção radial, fluxo uniforme;
- ii) Não há variação na concentração de soluto na fase líquida na direção radial;
- iii) O diâmetro da coluna correlacionada com o diâmetro da partícula é na ordem de 20 vezes ou maior;
- iv) São desprezíveis os efeitos de canais nas paredes;
- v) As variações da velocidade intersticial no interior do leito são desprezíveis.

De acordo com o modelo experimental adotado as seguintes hipóteses serão também assumidas:

- I. Coordenadas Cilíndricas que se ajusta à geometria da coluna;
- II. Escoamento Unidirecional (z);
- III. Regime Transiente, existe a variação da concentração dos BTEX's na coluna com tempo;
- IV. Processo de adsorção é considerado com limitação à transferência de massa no filme líquido externo ao redor do carvão ativado;
- V. É usado o modelo Linear Drive Force para representar a fase sólida;
- VI. Fluido Newtoniano;
- VII. Paredes Impermeáveis;
- VIII. Sistema isobárico e isotérmico a 22,5 °C.

## MODELAGEM MATEMÁTICA DE UMA COLUNA DE ADSORÇÃO

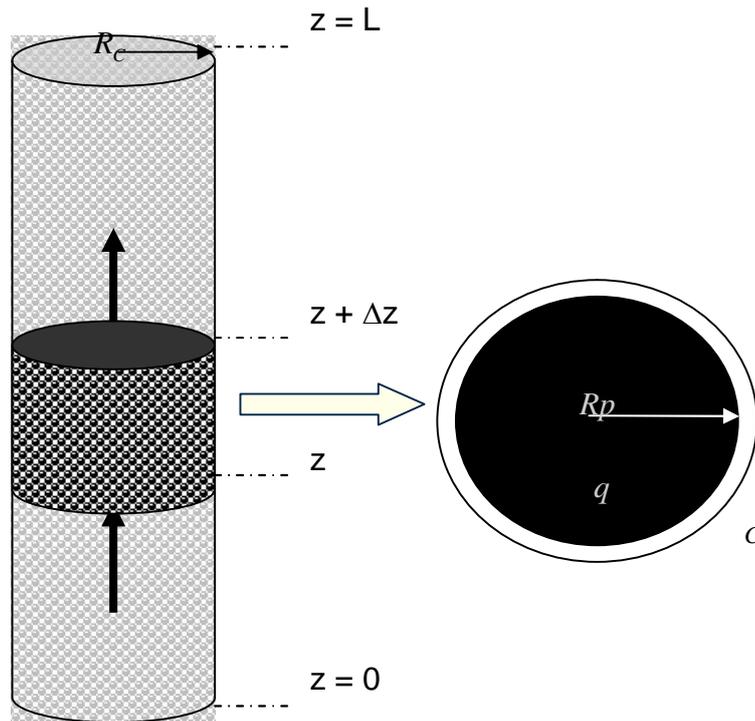


Figura 5 - Definição do volume de controle e esquematização do modelo a ser estudado.

O balanço da espécie química  $i$  (por exemplo, o Benzeno), no volume de controle definido como um disco de espessura  $\Delta z$  ao longo da coluna de adsorção, conforme ilustrado na Figura 5, é dado por:

O acúmulo de uma espécie  $i$  na fase fluida pode ser escrita como:

$$\frac{\partial m_i}{\partial t} = \frac{\partial C_i V_L}{\partial t} = V_L \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (17)$$

Definindo-se a porosidade do leito como:

$$\varepsilon = \frac{\text{Volume de espaços vazios}}{\text{Volume total do volume de controle}} \quad (18)$$

Sabendo que o volume que é ocupado pela fase fluida é o volume de espaços vazios, chega-se na seguinte igualdade:

## MODELAGEM MATEMÁTICA DE UMA COLUNA DE ADSORÇÃO

$$\varepsilon = \frac{V_L}{V_{vc}} \quad (19)$$

Logo

$$V_L = \varepsilon V_{vc} \quad (20)$$

Substituindo na equação (17) tem-se:

$$\frac{\partial m_i}{\partial t} = \frac{\partial C_i V_L}{\partial t} = \varepsilon V_{vc} \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (21)$$

A taxa de massa total da espécie  $i$  presente na fase fluida entrando no volume de controle na direção  $z$  pode ser escrito como:

$$\varepsilon AN_{iz} \Big|_z \quad (22)$$

A taxa de massa total da espécie  $i$  presente na fase fluida saindo do volume de controle na direção  $z$  pode ser escrito como:

$$\varepsilon AN_{iz} \Big|_{z+\Delta z} \quad (23)$$

Onde:

$A$ : área de seção transversal da coluna;

$N_i$ : Fluxo mássico total da espécie química  $i$  na fase fluida, na direção  $z$ .

A taxa de massa da espécie  $i$  adsorvida, para a fase adsorvente pode ser descrita como:

$$\frac{\partial(m_i)}{\partial t} = \frac{\partial(\bar{q}_i V_s)}{\partial t} = V_s \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} \quad (24)$$

Onde:

$\bar{q}_i$  = concentração média da espécie química  $i$  na fase adsorvida;

$V_s$  = volume da fase sólida dentro do volume de controle.

O volume de adsorvente no volume de controle é representado por:

$$V_s = (1 - \varepsilon)V_{vc} \quad (25)$$

Substituindo essa equação na equação (24) tem-se:

$$\left[ \begin{array}{l} \text{Taxa de massa transferida} \\ \text{da fase fluida para a fase} \\ \text{sólida} \end{array} \right] = \frac{\partial(m_i)}{\partial t} = (1 - \varepsilon)V_{vc} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} \quad (26)$$

Juntando as equações 22 a 23 e 26, chega-se à equação da conservação da espécie química  $i$ , para a fase fluida:

$$[Acumulo] = \left[ \begin{array}{l} \text{Taxa de massa} \\ \text{que entra} \end{array} \right] - \left[ \begin{array}{l} \text{Taxa de massa} \\ \text{que sai} \end{array} \right] \pm \left[ \begin{array}{l} \text{Taxa de massa} \\ \text{Gerada ou Perdida} \end{array} \right] \quad (27)$$

Logo,

$$\varepsilon V_{vc} \frac{\partial C_i}{\partial t} = \varepsilon AN_{iz} \Big|_z - \varepsilon AN_{iz} \Big|_{z+\Delta z} - (1 - \varepsilon)V_{vc} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} \quad (28)$$

Rearranjando:

$$\varepsilon V_{vc} \frac{\partial C_i}{\partial t} = -(\varepsilon AN_{iz} \Big|_{z+\Delta z} - \varepsilon AN_{iz} \Big|_z) - (1 - \varepsilon)V_{vc} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} \quad (29)$$

Dividindo essa equação pelo volume de controle  $V_{vc}$ , e aplicando o limite quando este volume tende à zero  $\Delta V \rightarrow 0$ , obtemos a seguinte expressão:

$$\varepsilon \frac{\partial C_i}{\partial t} = -\varepsilon \frac{\partial N_{iz}}{\partial z} - (1 - \varepsilon) \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} \quad (30)$$

Rearranjando:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\partial N_{iz}}{\partial z} - \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} \quad (31)$$

O fluxo mássico da espécie química  $N_{iz}$ , é definido como sendo a soma da parcela convectiva e da parcela difusiva da espécie química  $i$  na fase fluida, podendo ser definida como:

## MODELAGEM MATEMÁTICA DE UMA COLUNA DE ADSORÇÃO

$$N_{iz} = V_z C_i + D_{za} \frac{\partial C_i}{\partial z} \quad (32)$$

Onde:

$D_{za}$  = coeficiente de dispersão axial;

$V_z$  = velocidade intersticial na direção z.

Então,

$$\frac{\partial N_{iz}}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left( V_z C_i + D_{za} \frac{\partial C_i}{\partial z} \right) \quad (33)$$

Assumindo velocidade constante e dispersão constante tem-se:

$$\frac{\partial N_{iz}}{\partial z} = V_z \frac{\partial C_i}{\partial z} - D_{za} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \quad (34)$$

Substituindo essa igualdade na equação (31) temos:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -V_z \frac{\partial C_i}{\partial z} + D_{za} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} - \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} \quad (35)$$

Onde:

A dispersão axial, a qual representa a difusão do poluente presente na mistura, foi obtida utilizando o gráfico da dispersão axial em leitos recheados em função do número de Péclet, (Cussler, 1984).

Condição inicial:

$t = 0$ ;  $0 \leq z \leq L$ ,  $C_A = 0$ ; (Para qualquer ponto z da coluna, no tempo zero, a concentração do adsorvato é nula).

Condição de contorno:

a)  $t > 0$ ;  $z = 0$ ,  $D_{za} \frac{\partial C_i(t, z)}{\partial z} = V_z (C_i(t, 0) - C_{i0})$  (Condição de entrada, que leva em

consideração os fenômenos de dispersão no leito).

b)  $t > 0$ ;  $z = L$ ,  $\frac{\partial C_i}{\partial z} = 0$  (Na saída da coluna não há mais gradiente de concentração).

Para resolver a equação 35 é ainda necessária a informação sobre a concentração do soluto presente no adsorvente ( $\bar{q}_i$ ), ou seja, existe a necessidade de uma equação que descreva o comportamento da fase sólida no volume de controle, obtida por um balanço na fase sólida.

### III.2 Utilizando uma equação para descrever o balanço de massa na fase sólida

A modelagem da fase sólida pode ser realizada a partir de diferentes níveis de abordagem, incluindo as diversas resistências relativas à transferência de massa nos microporos, mesoporos e macroporos, efeitos de capilaridade, efeitos eletrostáticos, esfericidade da partícula, considerando a variação espacial da concentração ao longo do raio da partícula ou, de uma forma mais simplificada, pode-se utilizar somente uma equação de balanço de massa para descrever o comportamento do soluto no adsorvente. Na abordagem simplificada, que será adotada neste trabalho, é representada a variação da concentração do soluto na fase sólida, variando com o tempo e posição da coluna.

Na Figura 6 pode-se observar a esquematização da partícula adsorvente (sólido), perfeitamente esférica e com uma superfície lisa, sendo que em uma situação real a partícula é aproximadamente esférica e com superfície áspera, (Cooney,1999).

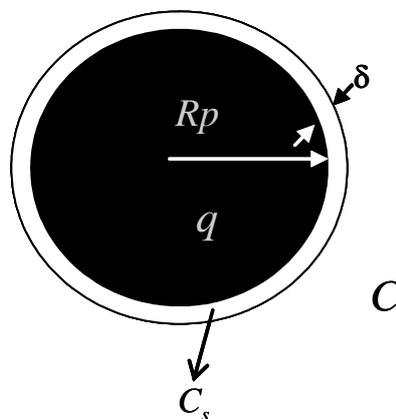


Figura 6 - Esquematização do modelo a ser estudado.

## MODELAGEM MATEMÁTICA DE UMA COLUNA DE ADSORÇÃO

As indicações da Figura 6 mostram a partícula tendo um filme estagnado de líquido, com uma espessura  $\delta$ , que cobre toda a partícula. A transferência do soluto pelo filme pode apenas ocorrer por difusão molecular, um processo intrinsecamente lento, (Cooney,1999).

O líquido está estagnado somente na superfície do sólido, estando em um fluxo laminar nas subcamadas ao redor da superfície e, mais longe ainda ocorre a primeira região levemente agitada e então uma região agitada intensamente.

Por simplicidade pode-se assumir que somente duas regiões estão presentes – uma estagnada com espessura  $\delta$ , onde toda a resistência à transferência de massa está presente e outra região com concentração constante fora da partícula, na qual não existe resistência à transferência de massa. Mais exatamente, a resistência à transferência de massa de filme é proporcional à  $\delta/D_{AB}$ , onde  $D_{AB}$  é a difusividade molecular do soluto  $A$  no líquido  $B$ , (Cooney,1999).

Portando têm-se as duas maiores resistências à transferência de massa: a resistência externa na fase líquida, que é a representação da superfície líquida do filme, e a resistência interna na fase sólida que é representada pela superfície sólida da partícula.

A transferência de massa por um filme líquido estagnado é usualmente modelado utilizando a seguinte expressão

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = k_f S_0 (C_i - C_i^*) \quad (36)$$

Onde  $\bar{q}_i$  é a concentração média de soluto na fase sólida,  $C_i$  é a concentração uniforme de soluto no líquido, bem longe da superfície do adsorvente,  $C_i^*$  é a concentração de soluto no líquido na interface sólido líquido,  $S_0$  é a área da superfície da partícula do adsorvente dividida pela unidade de volume da mesma, e  $k_f$  é o coeficiente de transferência de massa no filme. Este modelo denomina-se “linear driving force” (LDF), (Cooney,1999).

A taxa do soluto na fase sólida é igual à taxa de transferência do soluto através do filme líquido. As taxas podem ser em massa ou moles do soluto por tempo. A taxa de acúmulo do soluto na partícula do sólido é:  $V_p (\partial \bar{q}_i / \partial t)$ ; onde  $V_p$  é o volume da partícula.

## MODELAGEM MATEMÁTICA DE UMA COLUNA DE ADSORÇÃO

A velocidade de transferência de massa pelo filme líquido é proporcional à área da superfície da partícula ( $A_s$ ) e à diferença de concentração ( $C_i - C_i^*$ ). Então, usando  $k_f$  como constante de proporcionalidade, a taxa de transferência de massa pelo filme líquido torna-se  $k_f A_s (C_i - C_i^*)$ , (Cooney, 1999).

Portanto:

$$V_p \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = k_f A_s (C_i - C_i^*) \quad (37)$$

ou ainda

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = k_f \frac{A_s}{V_p} (C_i - C_i^*) \quad (38)$$

A taxa  $A_s/V_p$ , área da superfície da partícula por unidade de volume da partícula, é  $S_0$ , já definida anteriormente.

A expressão  $S_0$  é algumas vezes representada como uma expressão equivalente  $\frac{a}{(1-\varepsilon)}$ , onde  $a$  é a área interfacial ou área da superfície das partículas por unidade de volume do leito empacotado e  $\varepsilon$  é a porosidade do leito ou do banho.

Outro modelo também é usado e é similar ao apresentado acima, exceto que esse é expresso na base da diferença de concentração na partícula, e é mostrado abaixo.

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = k_s \frac{A_s}{V_p} (q_i^* - \bar{q}_i) \quad (39)$$

Esta equação é conhecida também como “linear driving force” (LDF) da fase sólida, na qual possui um filme sólido.

A partir do conhecimento desses dois modelos é possível usá-los para representar o equilíbrio na fase líquida ao redor da partícula e o equilíbrio entre a fase sólida ao redor da partícula, filme externo da partícula, e a fase sólida, este modelo foi usado pela primeira vez por Hsieh et al., segundo Morbidelli, 1982.

## MODELAGEM MATEMÁTICA DE UMA COLUNA DE ADSORÇÃO

O valor de  $k_s$  pode ser aproximado satisfatoriamente através da correlação de Glueckauf segundo Cooney, 1999, sem gerar muitos erros:

$$k_s = \frac{5D_s}{R} \quad (40)$$

A obtenção do valor de  $k_s$  que foi adotado no presente trabalho no modelo matemático proposto, FORTRAN e CFX, seguiu a mesma metodologia encontrada em Murillo et al., 2004, ajustado com o modelo computacional.

Para uma partícula esférica  $S_0 = 3/R$  e se o adsorvente não for esférico pode-se usar a seguinte relação:

$$k_s S_0 = \frac{15D_s}{R^2} \quad (41)$$

Para o cálculo da Difusão superficial, foi usada a equação apresentada abaixo:

$$\frac{\bar{q}}{q_\infty} = 6 \left( \frac{D_s t}{R^2} \right)^{1/2} \left[ \pi^{-1/2} + L \right] \quad (42)$$

Para determinar o coeficiente de transferência de massa são conhecidas diversas correlações, sendo que uma das mais usadas é a que usa o fator de Colburn,  $j_D$ , definido como:

$$j_D = (k_f / \varepsilon v) * (Sc)^{2/3} \quad (43)$$

onde  $Sc$  é o número de Schimidt dado por:

$$Sc = \mu / \rho D_{AB} \quad (44)$$

onde  $D_{AB}$  é a difusividade do soluto  $A$  no fluido  $B$ .

## MODELAGEM MATEMÁTICA DE UMA COLUNA DE ADSORÇÃO

Para líquidos se recomenda as correlações de Wilson e Geankoplis (GEANKOPLIS, 1993):

$$j_D = \frac{1,09}{\varepsilon} \text{Re}^{-2/3} \quad ; \quad 0,0016 < \text{Re} < 55 \quad (45)$$

$$j_D = \frac{0,250}{\varepsilon} \text{Re}^{-0,31} \quad ; \quad 55 < \text{Re} < 1500 \quad (46)$$

Devido à utilização de carvão ativado foi necessário o uso de uma correlação que melhor se ajustasse ao modelo experimental, por isso para o cálculo de  $k_f$  foi utilizada a correlação de Nath e Chand (BORBA, 2006), pois esta correlação corrige a sub-valorização da área do carvão ativado, que nos outros modelos é considerado liso.

$$j_D = 5,7 \text{Re}^{-0,59} \quad (47)$$

Condição inicial:

$$t = 0; 0 \leq z \leq L, \quad q_A = 0$$

Essa condição impõe que para qualquer ponto  $z$  da coluna no tempo  $t = 0$  a concentração de tolueno na fase sólida é nula, ou seja, que o adsorvente é virgem.

### III.3 Isoterma de Equilíbrio

A isoterma de adsorção estabelece a correlação entre a fase líquida e a fase sólida no equilíbrio, obtida em função dos modelos que melhor se ajustam aos resultados experimentais. Um dos modelos amplamente utilizados é a isoterma de Langmuir. Este modelo se baseia na hipótese de que as forças de interação entre as moléculas adsorvidas são desprezíveis e que cada sítio pode ser ocupado por apenas uma molécula. No presente trabalho os dados experimentais de equilíbrio, a 22,5 °C, serão ajustados pela isoterma de Langmuir. Este modelo representa melhor o processo de adsorção, pois possui como parâmetro a quantidade máxima adsorvida em equilíbrio.

$$q = \frac{bKC_E}{1 + KC_E} \quad (48)$$

Onde:

$C_E$  = a concentração de equilíbrio na fase fluida (mg/L)

$q$  = quantidade de adsorbato adsorvida na fase sólida (mg/g)

$b$  = quantidade máxima de soluto adsorvido pela fase sólida (mg/g)

$K$  = constante de Langmuir (L/mg)

### III.4 Método numérico

O método numérico escolhido para resolver as equações diferenciais parciais do modelo é o de diferenças finitas. Usando-se a expansão em série de Taylor em torno de um ponto P, são obtidas as seguintes aproximações numéricas das derivadas parciais (MALISKA,1995 ).

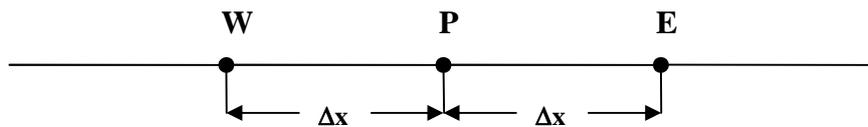


Figura 7 - Discretização dos pontos na malha unidimensional

A aproximação da derivada espacial de primeira ordem para uma variável genérica  $\phi$ , com erro de  $\Delta x$  é dada por:

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial x} \right|_P = \frac{\phi_E - \phi_W}{2\Delta x} \quad (49)$$

Para a derivada espacial de segunda ordem a aproximação com um erro de  $\Delta x^2$  é dada por:

$$\left. \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} \right|_P = \frac{\phi_E + \phi_W - 2\phi_P}{\Delta x^2} \quad (50)$$

O termo transiente pode ser facilmente discretizado como:

## MODELAGEM MATEMÁTICA DE UMA COLUNA DE ADSORÇÃO

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial t} \right|_P = \frac{\phi_P^{n+1} - \phi_P^n}{\Delta t} \quad (51)$$

As equações diferenciais foram aproximadas utilizando-se as equações (49) a (51), sendo as equações algébricas resultantes, resolvidas para as fases sólidas e líquidas. A resolução da equação da fase líquida é mostrada abaixo:

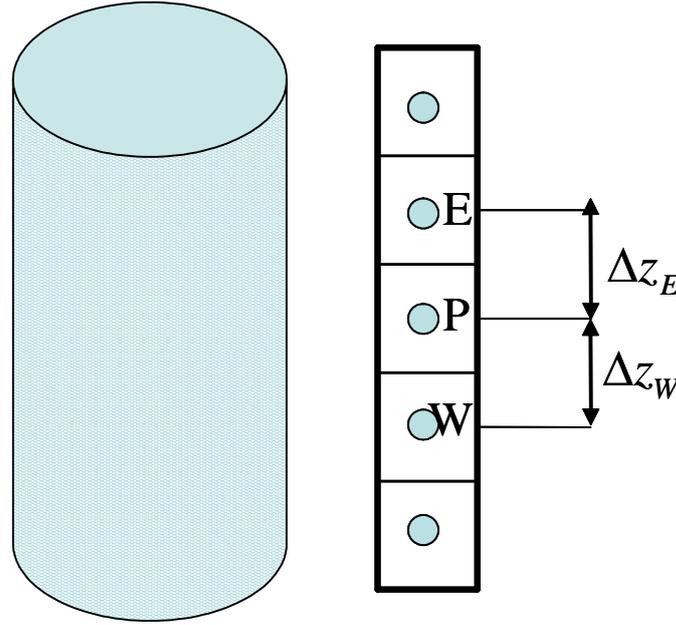


Figura 8 - Malha resolvida, sendo que o programa ADSBTEX utilizou 25 volumes de controle, para resolver o problema.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -V_z \frac{\partial C_i}{\partial z} + D_{za} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} - \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} \quad (52)$$

Logo:

$$\frac{C_{iP}^{n+1} - C_{iP}^n}{\Delta t} = -V_z \left( \frac{C_{iE}^n - C_{iW}^n}{2\Delta z} \right) + D_{za} \left( \frac{C_{iE}^n + C_{iW}^n - 2C_{iP}^n}{\Delta z^2} \right) - \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \left( \frac{q_{iP}^{n+1} - q_{iP}^n}{\Delta t} \right) \quad (53)$$

Rearranjando:

$$C_{iP}^{n+1} = C_{iP}^n - V_z \Delta t \left( \frac{C_{iE}^n - C_{iW}^n}{2\Delta z} \right) + D_{za} \Delta t \left( \frac{C_{iE}^n + C_{iW}^n - 2C_{iP}^n}{\Delta z^2} \right) - \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \Delta t \left( \frac{q_{iP}^{n+1} - q_{iP}^n}{\Delta t} \right) \quad (54)$$

Reorganizando:

$$C_{iP}^{n+1} = C_{iP}^n - \frac{V_z \Delta t}{2\Delta z} (C_{iE}^n - C_{iW}^n) + \frac{D_{za} \Delta t}{\Delta z^2} (C_{iE}^n + C_{iW}^n - 2C_{iP}^n) - \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} (q_{iP}^{n+1} - q_{iP}^n) \quad (55)$$

## MODELAGEM MATEMÁTICA DE UMA COLUNA DE ADSORÇÃO

Para efeito de simplificação, definindo as variáveis  $\Pi = \frac{D_{za} \Delta t}{\Delta z^2}$  e  $\Psi = \frac{V_z \Delta t}{2\Delta z}$ , a equação (55) resulta:

$$C_{iP}^{n+1} = C_{iP}^n - \Psi(C_{iE}^n - C_{iW}^n) + \Pi(C_{iE}^n + C_{iW}^n - 2C_{iP}^n) - \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon}(q_{iP}^{n+1} - q_{iP}^n) \quad (56)$$

Rearranjando a equação (56) resulta

$$C_{iP}^{n+1} = C_{iP}^n(1-2\Pi) + C_{iE}^n(\Pi - \Psi) + C_{iW}^n(\Pi + \Psi) - \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon}(q_{iP}^{n+1} - q_{iP}^n) \quad (57)$$

$$A_{LP}\phi_{LP}^{n+1} = A_{LE}\phi_{LE}^n + A_{LW}\phi_{LW}^n + B_L^\phi \quad (58)$$

Onde:  $A_{LP} = 1$ ;  $\phi_{LP}^{n+1} = C_{iP}^{n+1}$ ;  $A_{LE} = \Pi - \Psi$ ;  $\phi_{LE}^n = C_{iE}^n$ ;

$A_{LW} = \Pi + \Psi$ ;  $\phi_{LW}^n = C_{iW}^n$ ;

E  $B_L^\phi$  é o termo fonte dado por:

$$B_L^\phi = A_{LP}\phi_{LP}^0 - A_{SP}\phi_{SP}^{n+1} + A_{SP}\phi_{SP}^n \quad (59)$$

Onde:  $A_{LP} = (1-2\Pi)$ ;  $\phi_{LP}^0 = C_{iP}^0$ ;  $A_{SP} = \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right)$ ;  $\phi_{SP}^n = \bar{q}_{iP}^n$ ;  $\phi_{SP}^{n+1} = \bar{q}_{iP}^{n+1}$ ;

Condições de contorno, para a equação 56:

a)  $t > 0$ ;  $z = 0$ ;  $D_{za} \frac{\partial C_i}{\partial z} = V_z(C_i - C_0)$

Aplicando o método de diferenças finitas temos:

$$D_{za} \left( \frac{C_{iE}^n - C_{iW}^n}{2\Delta z} \right) = V_z(C_{iP}^n - C_{i0}) \quad (60)$$

Rearranjando a equação (60) chega-se a

$$C_{iP}^n = C_{i0} + \frac{D_{za}}{V_z 2\Delta z} (C_{iE}^n - C_{iW}^n) \quad (61)$$

## MODELAGEM MATEMÁTICA DE UMA COLUNA DE ADSORÇÃO

Reescrevendo a equação (61) em termos da variável  $\Omega = \frac{D_{za}}{V_z 2\Delta z}$ , obtém-se:

$$C_{iP}^n = C_{i0} + \Omega(C_{iE}^n - C_{iW}^n) \quad (62)$$

Adotando-se a estrutura geral das equações discretizadas chega-se à forma da equação (63)

$$A_{LP}\phi_{LP}^n = A_{LP}\phi_{LP}^0 + A_{LE}\phi_{LE}^n + A_{LW}\phi_{LW}^n \quad (63)$$

Onde:  $A_{LP} = 1$ ;  $\phi_{LP}^n = C_{iP}^n$ ;  $\phi_{LP}^0 = C_{i0}$ ;  $A_{LE} = \Omega$ ;  $\phi_{LE}^n = C_{iE}^n$ ;

$$A_{LW} = -\Omega$$
;  $\phi_{LW}^n = C_{iW}^n$ ;

b)  $t > 0$ ;  $z = L$   $\frac{\partial C_i}{\partial z} = 0$

Aplicando o método de diferenças finitas na equação acima chega-se a:

$$\left( \frac{C_{iE}^n - C_{iW}^n}{2\Delta z} \right) = 0 \quad (64)$$

Logo:

$$C_{iE}^n = C_{iW}^n \quad (65)$$

O termo que representa a fase sólida foi resolvido analogamente:

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = k_f S_0 (C_i - C_i^*) \quad (66)$$

Logo:

$$\frac{\bar{q}_{iP}^{n+1} - \bar{q}_{iP}^n}{\Delta t} = k_f S_0 (C_{iP}^n - C_{iP}^{*n}) \quad (67)$$

Rearranjando:

$$\bar{q}_{iP}^{n+1} = \bar{q}_{iP}^n + k_f S_0 \Delta t (C_{iP}^n - C_{iP}^{*n}) \quad (68)$$

## MODELAGEM MATEMÁTICA DE UMA COLUNA DE ADSORÇÃO

Para efeito de simplificação  $\Phi = k_f S_0 \Delta t$  e separando os termos temos:

$$\bar{q}_{iP}^{n+1} = \bar{q}_{iP}^n + \Phi C_{iP}^n - \Phi C_{iP}^{*n} \quad (69)$$

Reescrevendo-se a equação acima em uma forma mais compacta obtém-se:

$$A_{SP} \phi_{SP}^{n+1} = A_{SP} \phi_{SP}^0 + A_{LP} \phi_{LP}^n - A_{LP}^* \phi_{LP}^{n*} \quad (70)$$

Onde:  $A_{SP} = 1$ ;  $\phi_{SP}^{n+1} = \bar{q}_{iP}^{n+1}$ ;  $\phi_{SP}^0 = \bar{q}_{iP}^n$ ;

$A_{LP} = \Phi$ ;  $\phi_{LP}^n = C_{iP}^n$ ;  $A_{LP}^* = \Phi$ ;  $\phi_{LP}^{n*} = C_{iP}^{*n}$ ;

Aplicando-se o mesmo procedimento para a equação abaixo:

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = k_s S^0 (q_i^* - \bar{q}_i) \quad (71)$$

Logo:

$$\frac{\bar{q}_{iP}^{n+1} - \bar{q}_{iP}^n}{\Delta t} = k_s S_0 (q_{iP}^{*n} - \bar{q}_{iP}^n) \quad (72)$$

Rearranjando:

$$\bar{q}_{iP}^{n+1} = \bar{q}_{iP}^n + k_s S_0 \Delta t (q_{iP}^{*n} - \bar{q}_{iP}^n) \quad (73)$$

Para efeito de simplificação, adotando-se a variável  $\Theta = k_s S_0 \Delta t$  e separando os termos temos:

$$\bar{q}_{iP}^{n+1} = \bar{q}_{iP}^n + \Theta q_{iP}^{*n} - \Theta \bar{q}_{iP}^n \quad (74)$$

Reescrevendo a equação acima resulta

$$A_{SP} \phi_{SP}^{n+1} = A_{SP} \phi_{SP}^0 + A_{SP}^* \phi_{SP}^{n*} - A_{SP} \phi_{SP}^n \quad (75)$$

## MODELAGEM MATEMÁTICA DE UMA COLUNA DE ADSORÇÃO

Onde:  $A_{SP} = 1$ ;  $\phi_{SP}^{n+1} = \bar{q}_{SP}^{n+1}$ ;  $\phi_{SP}^0 = \bar{q}_{SP}^n$ ;

$$A_{SP} = \Theta$$
;  $\phi_{SP}^n = \bar{q}_{SP}^n$ ;  $A_{SP}^* = \Theta$ ;  $\phi_{SP}^{n*} = q_{iP}^{*n}$  ;

As equações aproximadas foram resolvidas com o uso de um algoritmo computacional desenvolvido no SOFTWARE FORTRAN, seguindo a seguinte ordem de resolução:

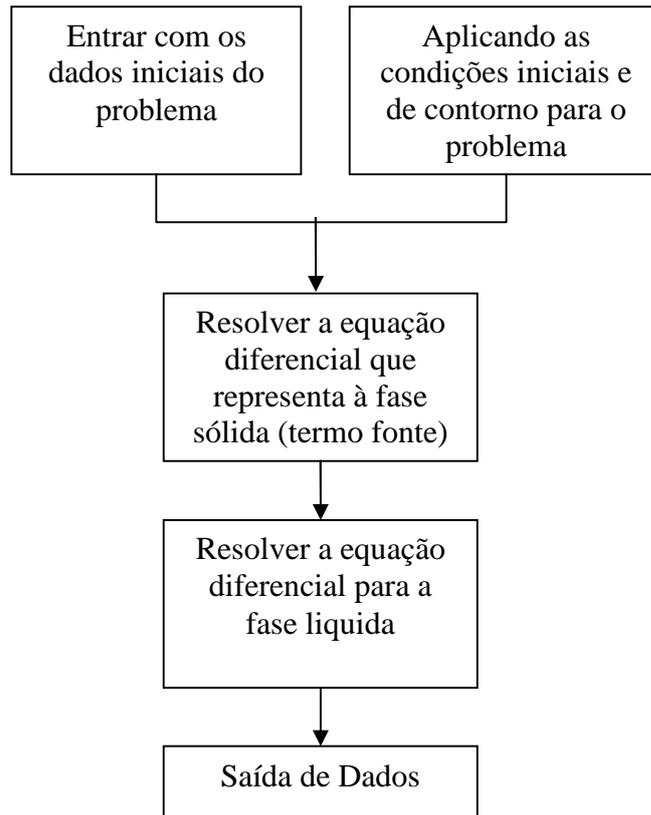


Figura 9 - Fluxograma do Algoritmo implementado.

### III.5 CFX

O propósito do uso deste pacote comercial foi simplesmente a facilidade de uso das ferramentas de análise gráfica dos resultados, uma vez que o modelo foi resolvido pelo algoritmo computacional desenvolvido em Fortran.

As simulações numéricas também foram realizadas utilizando-se um pacote comercial de CFD, CFX 5.0, para a geração de uma geometria multibloco, composta por sólidos hexaédricos, onde estes dão suporte à construção de uma malha numérica tetraédrica nas superfícies dos sólidos. Feita a representação da geometria no plano computacional o CFX 10.0 foi utilizado resolver e visualizar o problema.

## MODELAGEM MATEMÁTICA DE UMA COLUNA DE ADSORÇÃO

O CFX é um pacote comercial que possui como principal propósito, resolver problemas de fluidodinâmica computacional ou CFD (Computational Fluid Dynamics). O CFD de uma forma geral consiste em utilizar métodos computacionais para a predição quantitativa das características de escoamentos, incluindo transferência de calor e de massa.

Este pacote comercial é composto de três módulos: o pré-processador, o processador e o pós-processador.

O pré-processador é utilizado para a geração de um arquivo onde são escolhidos os modelos matemáticos e as ferramentas numéricas necessárias para a solução, gerando desta forma um modelo numérico, chamado de CFX - Pre. O processador é um módulo de solução, onde as técnicas numéricas são empregadas para a solução do modelo numérico gerado no pré-processador, chamado CFX - Solver.

O pós-processador é utilizado para a visualização científica dos resultados obtidos no processador, na forma de mapas de cores, vetores e animações gráficas, chamado CFX - Post. Sendo que na Versão do CFX 5.0 foi utilizado o gerador de malha, chamado CFX - Build.

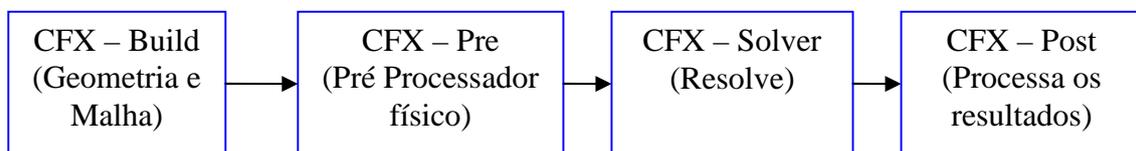
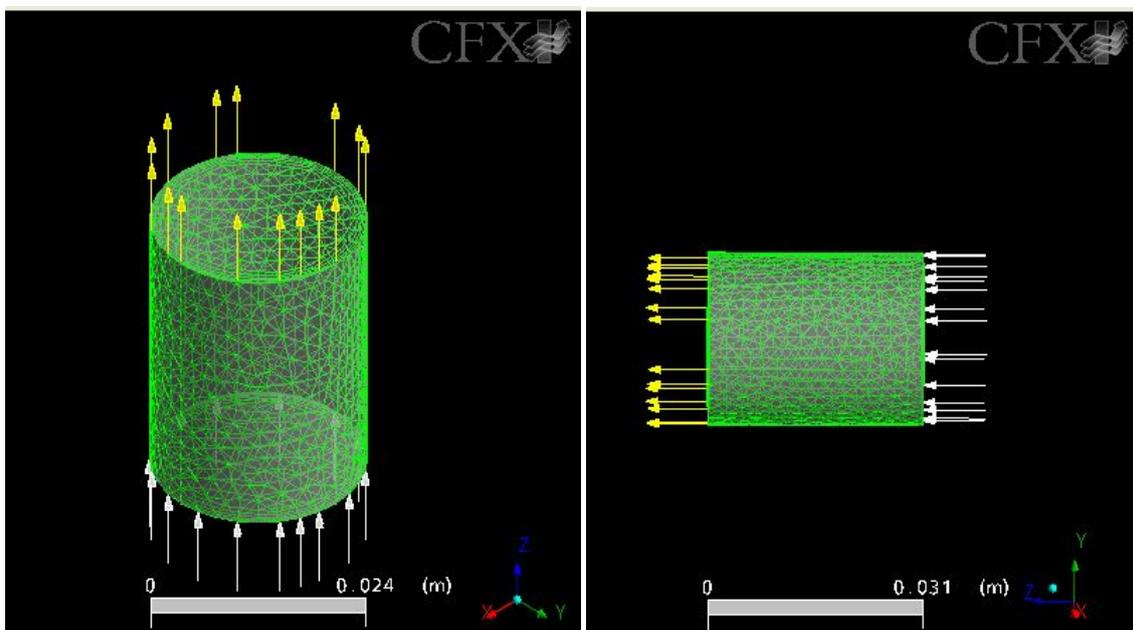


Figura 10 - Fluxograma de resolução do problema no CFX



## MODELAGEM MATEMÁTICA DE UMA COLUNA DE ADSORÇÃO

Figura 11 - Malha tetraédrica, construída para representar o leito poroso de carvão ativado em 3,1 cm de altura e diâmetro de 2,4 cm, em escala real, gerada pelo programa CFX 5.0. (setas brancas entrada e setas amarelas saída)

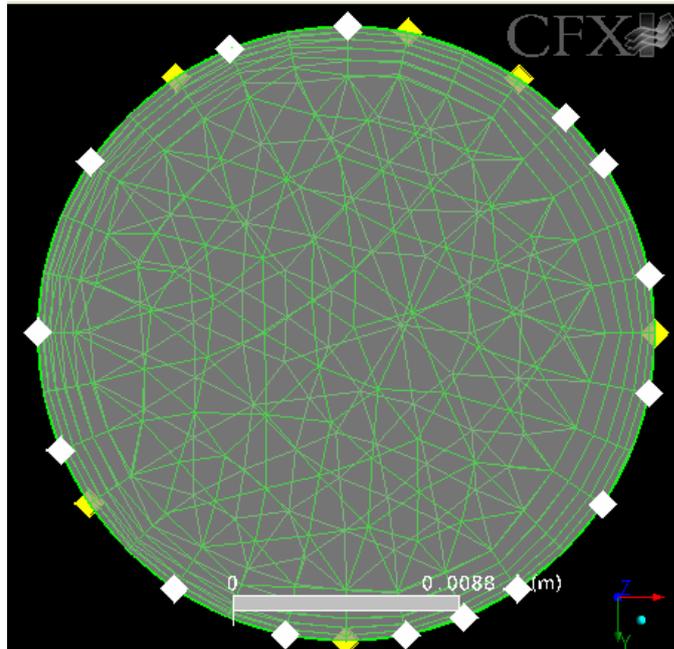


Figura 12 - Malha tetraédrica, gerada para representar a entrada e a saída do efluente, mostrando a malha inflada no contorno para melhor resolver o escoamento no duto.

Os problemas no CFX foram resolvidos utilizando-se as seguintes hipóteses:

1. Problema Transiente;
2. Coordenadas Cilíndricas;
3. Problema Tridimensional;
4. Resolvendo a parte sólida através do LDF e LDF sólido;
5. Problema Isotérmico;
6. Existe Transferência de Massa;
7. Resistência na parede.

O meio de análise utilizado foi de alta resolução, com controle de convergência de valor de 13 e residual da resposta  $1 \times 10^{-8}$  ou inferior e possui em cada malha 4565 elementos por 1 centímetro.

## *CAPÍTULO IV*

### IV Procedimento Experimental

Nesta seção serão descritas as principais metodologias empregadas no desenvolvimento dos experimentos laboratoriais realizados.

Os procedimentos realizados para a remoção de compostos orgânicos do efluente sintético compreenderam as seguintes etapas:

1. Caracterização dos adsorventes;
2. Determinação de parâmetros cinéticos e de equilíbrio em reatores de batelada;
3. Determinação de parâmetros adsorptivos em colunas de leito fixo.

Inicialmente foi feita a caracterização do carvão ativado, seguido dos testes experimentais em batelada para a obtenção das curvas cinéticas e de equilíbrio dos quatro compostos estudados Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno, os chamados BETX, em sistemas mono-componente em solução aquosa. A última etapa experimental foi a determinação das curvas de ruptura para os compostos BETX's, em leito fixo de carvão ativado.

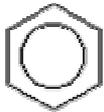
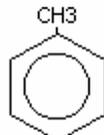
## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### IV.1 Adsorbato, Adsorvente e Solventes

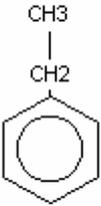
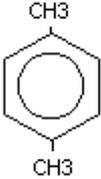
#### IV.1.1 O adsorbato

Os adsorbatos selecionados para estudo no presente trabalho são compostos aromáticos, possuem uma cadeia de baixa densidade, fazem parte dos hidrocarbonetos presentes no petróleo, sendo solúveis em água.

Tabela 3 - Estrutura molecular e as principais propriedades físico-químicas dos BTEX's.

Estrutura Molecular	Propriedades Físico-químicas
<p>Benzeno:</p> 	<p>Massa Molecular: 78,1 [g/gmol] Ponto de Ebulição: 80 °C Ponto de Fusão: 6 °C Densidade Relativa (água = 1): 0,88 Solubilidade na água: 0,18 g/100ml a 25 °C Pressão de Vapor kPa em 20 °C é 10 Densidade Relativa de vapor (ar = 1): 2,7 Ponto de Fulgor: -11 °C Temperatura de auto-ignição: 498 °C</p>
<p>Tolueno:</p> 	<p>Massa Molecular: 92,1 [g/gmol] Ponto de Ebulição: 111 °C Ponto de Fusão: -95 °C Densidade Relativa (água = 1): 0,87 Solubilidade na água: 0,18 g/100ml a 25 °C Pressão de Vapor kPa em 25 °C é 3,8 Densidade Relativa de vapor (ar = 1): 3,1 Ponto de Fulgor: 4 °C Temperatura de auto-ignição: 480 °C</p>

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

<p>Etilbenzeno:</p> 	<p>Massa Molecular: 106,2 [g/gmol] Ponto de Ebulição: 136 °C Ponto de Fusão: -95 °C Densidade Relativa (água = 1): 0.9 Solubilidade na água: 0,015 g/100ml a 20 °C Pressão de Vapor kPa em 25 °C é 0.9 Densidade Relativa de vapor (ar = 1): 3,7 Ponto de Fulgor: 18 °C Temperatura de auto-ignição: 432 °C</p>
<p>o - Xileno:</p> 	<p>Massa Molecular: 106,2 [g/gmol] Ponto de Ebulição: 139 °C Ponto de Fusão: -48 °C Densidade Relativa (água = 1): 0.86 Solubilidade na água: 0,015 g/100ml a 20 °C Pressão de Vapor kPa em 25 °C é 0.8 Densidade Relativa de vapor (ar = 1): 3,7 Ponto de Fulgor: 27 °C Temperatura de auto-ignição: 527 °C</p>

Fonte: Internacional Chemical Safety Cards

### IV.1.2 Adsorvente

O adsorvente escolhido foi o carvão ativado, devido ao mesmo ser usado em tratamentos finais de efluentes visando à remoção de poluentes no processo. A especificação do adsorvente utilizado é carvão granulado “Carbono 119”, produzido pela empresa Carbomafra.

O Carbono 119 é um carvão ativado granulado, de origem vegetal, obtido pelo processo físico de ativação número 119. Por ser produzido a partir de casca de coco, é dotado de elevada dureza e densidade, facilitando os processos que necessitam de

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

regenerações sucessivas. Este composto foi desenvolvido para ser utilizado em leitos fixos e móveis, no tratamento e purificação de diversos fluídos. Fonte: Carbomafra Boletim técnico carvão ativado.

Os processos de ativação para a produção de Carbonos Ativados são definidos em físicos e/ou químicos. Nos processos físicos de ativação, o material carbonáceo é submetido a um estágio denominado Carbonização. Neste estágio, a umidade e materiais voláteis são removidos através da elevação da temperatura sob condições atmosféricas controladas. Fonte: Carbomafra Boletim técnico carvão ativado.

Na etapa seguinte, de Ativação, são injetados no material os agentes ativantes, normalmente ar, vapor ou gás carbônico, à temperatura de 800 a 1.000 °C. Nesta fase ocorrem reações e uma mistura de gases, composta principalmente de monóxido de carbono e hidrogênio é liberada. Os gases são produzidos como consequência da reação do agente ativante com o material carbonáceo, sendo que o consumo do carbono resultante produz a estrutura porosa.

Após a Ativação, o Carbono Ativado é submetido a etapas subseqüentes, como resfriamento, peneiramento, lavagem, secagem, moagem, polimento, separação granulométrica até a embalagem. A empresa carbomafra fabrica seus Carbonos Ativados por processo físico de ativação. Fonte: Carbomafra Boletim técnico carvão ativado.

### IV.1.3 Caracterização do Adsorvente

Para a caracterização do adsorvente é necessário conhecer as seguintes propriedades do carvão: cinzas, umidade, densidade, tamanho da partícula, dureza, porosidade da partícula, volume de poros, tamanho de poros distribuídos, área da superfície e irregularidade da partícula. Os testes realizados pela Carbomafra seguem a norma ASTM D 2652/76 Reapproved 1982; Carbomafra.

#### IV.1.3.1. Cinza

A cinza consiste no resíduo deixado por uma amostra de carvão ativado, aquecido em cadinho de porcelana em forno de 954 °C por 3h. Tipicamente a quantidade cinza encontrada em carvão ativado está entre 3 a 10 % do peso do carvão

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

analisado. Este teste segue a norma ASTM D 2866/83 e foi realizado na CARBOMAFRA.

### **IV.1.3.2. Umidade**

A massa percentual de umidade é determinada em amostras de 5 á 10 gramas de carvão ativado em um forno aquecido à temperatura de 150 °C por 3h. A diferença de massa, inicial e final, do carvão ativado dividido pela massa final é a medida da umidade relativa. Este teste segue a norma ASTM D 2867/70 e foi realizado na CARBOMAFRA.

### **IV.1.3.3. Peso Específico**

Diferentes parâmetros de peso específico podem ser associados aos materiais particulados: peso específico aparente, particular e real.

O peso específico aparente ou peso específico do leito é a massa de carvão ativado seco por volume do leito empacotado. O volume em questão refere-se ao leito livre, segmento do cilindro que contem as de partículas, que corresponde à área da base vezes a altura do leito. Determina-se através de um cilindro graduado de 100 mL, com carvão ativado que preenche esse cilindro, onde esse está em constante vibração e então se é conhecido o volume da quantidade de carvão.

Os valores típicos do peso específico para o carvão ativado são entre 0.5 até 0.6 e 0.24 a 0.3 g/mL para o carvão mineral e carvão de madeira, respectivamente.

No cálculo do peso específico da partícula, o volume na qual esta é baseada inclui o volume da partícula e volume dos poros no interior desta. É usualmente determinada pelo deslocamento do mercúrio em um ambiente com pressão, o valor típico é de 0.74 a 0.8 g/mL.

O peso específico real é a densidade refere-se somente à fase sólida da partícula, usualmente é encontrado com o deslocamento do hélio, o valor típico é de 2.1 a 2.2 g/mL (Cooney,1999).

### **IV.1.3.4. Tamanho da Partícula**

Neste trabalho a determinação do tamanho da partícula é feita pela análise granulométrica, colocando-se 100 ou 200 gramas de carvão ativado em peneiras com

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

abertura padrão MESH TYLER, na qual é mecanicamente agitada por no mínimo 15 minutos, o agitador de peneiras utilizado é o Menor da Endecotts. Então o carvão ativado de cada peneira é separado e armazenado. Na Tabela 4 é apresentado o tamanho nominal das peneiras utilizadas.

Tabela 4 - Aberturas das peneiras do tipo MESH TYLER

Tamanho nominal da Peneira	Tamanho da Abertura, mm
9	2,00
10	1,70
12	1,40
14	1,18
16	1,00
20	0,85

### IV.1.3.5. Dureza

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

### IV.1.3.6. Volume do Poro e Tamanho do Poro Distribuído

O volume de poros representa o volume total de poros na partícula de carvão por massa de carvão. Os valores usualmente são da ordem de 0,8 até 1,2 e 2,2 até 2,5 mL/g para carvão ativado baseado em carvão mineral e madeira, respectivamente.

O volume de poros total pode ser obtido com testes de adsorção de nitrogênio, onde o nitrogênio é condensado e se concentra em todos os poros existentes do carvão.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Carvões ativados possuem complexas redes de poros com diversas formas e tamanhos. A faixa de tamanho de poros pode ser de  $10 \text{ \AA}$  para os microporos e maiores que  $100.000 \text{ \AA}$  ( $0,01 \text{ cm}$ ) para os macroporos. O tamanho do poro e sua distribuição dependem da matéria prima utilizada para a confecção do carvão ativado e o método de ativação. Este teste foi realizado na central de análises da USP e feito com o equipamento MEV, (Microscópio Eletrônico de Varredura).

### **IV.1.3.7. Área da Superfície**

A área de superfície interna do material poroso como no caso o carvão ativado é geralmente determinado usando a equação de BET, sendo o nome derivado de Brunauer, Emmett, e Teller, (Cooney,1999).

Esta equação descreve a formação de multicamadas de gás condensado, quando ocorre a adsorção do gás, como, por exemplo, o nitrogênio que é condensado. A partir dessa adsorção se obtém uma curva e utilizando a equação de BET se consegue obter a área da superfície por massa de carvão. Tipicamente a área da superfície do carvão ativado está no intervalo de  $600$  até  $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ . Este teste foi realizado na central de análises da Engenharia Química na UFSC e feito com o equipamento Autosorb.

### **IV.1.3.8. Porosidade da Partícula**

A porosidade da partícula é medida utilizando análise de MEV, (Microscopia Eletrônica de Varredura), através de análises de imagem e uso de Software especial é conhecida a porosidade do carvão ativado estudado.

## **IV.1.4 Solventes**

Foram utilizados como solventes a água destilada, obtida nos laboratórios do LABMASSA, LTE e ENGBIO do EQA/UFSC, com o objetivo de preparar as soluções dos BTEX's e os solventes, para o uso no HPLC (High-Performance Liquid Chromatography), foram utilizados, Água Miliq, água ultrapura, obtida no laboratório LEMA na Engenharia Sanitária, e Metanol para HPLC serie Gold da Carlo Erba.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As soluções foram preparadas com componentes puros misturados com um solvente, no caso a água destilada. Foram misturados na água concentrações de Benzeno (marca Fluka) para HPLC, Tolueno (marca VETEC) UV/HPLC – Espectroscópico, o-xileno (marca Aldrich) para HPLC 98% e Etilbenzeno (marca VETEC P.A.).

### IV.2 Determinações Cromatográficas

Neste trabalho foi usado o método cromatográfico para a determinação quantitativa da concentração de adsorbato. Foi escolhido o uso da cromatografia líquida em função de se estar usando alta concentração de água nas amostras analisadas.

#### IV.2.1 Cromatografia Líquida de Alta Performance

A Cromatografia Líquida de Alta Performance mais conhecida por sua sigla em inglês HPLC (High-performance liquid chromatography) foi utilizada para a medição da concentração dos adsorbatos. O equipamento utilizado foi um cromatógrafo HPLC modelo CG 480-E, que possui uma bomba de pistão único, cujo movimento é controlado passo a passo por um microprocessador. Este equipamento pode operar em alta, média ou baixa pressão, e tanto para gerar um fluxo constante quanto para injetar um volume constante, o detector desse equipamento é o modelo UV-435-B, que opera em uma faixa de comprimentos de onda de 195 a 350 nanômetros, com uma precisão de  $\pm 2$ nm. A coluna utilizada foi a C18 da Nucleosil, que possui alta pureza. Os ensaios experimentais foram realizados no Laboratório LABMASSA.

Na análise dos BTEX's presentes nos efluentes aquosos a fase móvel utilizada continha 20% de água e 80 % Metanol padrão HPLC.

A amostra deve ser misturada com Metanol na proporção 1:1 para evitar problemas de polaridade no sistema, que pode desestabilizar a linha de base do HPLC. A amostra deve ser pré-tratada antes da injeção, visando a remoção completa das partículas de adsorvente, sendo usado membranas de polietileno de alta densidade de 0,2  $\mu$ m da marca MACHEREY NAGEL do modelo CHROMAFIL. Certos cuidados devem ser tomados na escolha das membranas: o material não deve reagir com a amostra e o tamanho dos poros da membrana, que deve ser menor que o tamanho das partículas a serem removidas.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Na determinação dos BTEX's a vazão de operação do eluente foi de 0,8 ml/min, sendo o comprimento de onda de detecção de 254 nm.

É necessária a construção da curva de calibração para cada componente do BTEX's no equipamento HPLC, que serão usadas como referência para a determinação das concentrações das amostras. Os resultados serão obtidos através de um programa que fornece as concentrações dos adsorbatos em função das áreas dos picos do cromatograma.

### IV.3 Estudo Cinético e de equilíbrio em Batelada

Os estudos de equilíbrio termodinâmico entre o adsorvente e o adsorbato, relativos aos compostos orgânicos estudados BTEX, em batelada, foram realizados para cada composto isoladamente, mono-componente. Os ensaios foram realizados à temperatura de 22,5 °C, sendo adicionado 0,250 g de adsorvente, a 8 erlemeiers com tampa esmerilhada de 250 mL. A cada erlemeier foi adicionado 275 mL de solução aquosa de cada um dos componentes do BTEX, e deixados sobre agitação durante 24 horas.

Os dados correspondentes à cinética de adsorção foram obtidos a partir de soluções contendo cada um dos componentes do BTEX de concentração inicial de 70 mg/L, em contato com 1 g de adsorvente, a partir das quais foram retiradas amostras de 0,7 mL a cada em intervalos de tempo. As concentrações das amostras foram determinadas através de método cromatográfico.

#### IV.3.1 Condicionamento dos adsorventes

Antes de cada ensaio laboratorial, as amostras passaram por tratamento prévio que consistiu no ajuste da umidade do carvão ativado e da granulometria do mesmo.

O carvão ativado granulado, fornecido pela empresa em amostra de tamanho variado, foi classificado na faixa granulométrica entre 9 e 12 MESH, que foi a faixa escolhida para trabalho. O ajuste granulométrico foi realizado através de peneiramento em peneiras da marca BRONZINOX, e foi utilizado também um agitador de peneiras da marca MINOR ENDECOTTS.

### IV.3.2 Preparação das soluções

As soluções foram preparadas com os componentes do BTEX puros e água destilada nas seguintes concentrações: 320, 280, 240, 200, 160, 120, 80 e 40 ppm, para o Benzeno (Fluka) para HPLC 99,5% e Tolueno (VETEC) UV/HPLC – Espectroscópico. As soluções de o - Xileno (Aldrich) para HPLC 98% e Etilbenzeno (VETEC P.A.) foram preparadas nas seguintes concentrações 175, 150, 125, 100, 75, 50 e 25 ppm, sendo estas soluções destinadas aos ensaios para a obtenção da isoterma de equilíbrio.

Os ensaios cinéticos foram realizados a partir de soluções na concentração de 70 ppm, para os compostos BTEX. Foram preparadas soluções para os ensaios de ruptura em leito fixo nas concentrações de 115 ppm para o benzeno, 76 ppm para o tolueno, 78 para o etilbenzeno e 72 ppm para o-xileno. Essas soluções foram elaboradas com o mesmo balão volumétrico de 2 litros.

### IV.3.3 Cinética de adsorção

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

O método de banho finito é utilizado para se obter o perfil de concentração do adsorbato em função do tempo. O método consiste em colocar uma massa conhecida do adsorvente em contato com uma solução que possua o adsorbato de interesse, sendo conhecida a massa do soluto. O processo é conduzido à agitação e temperatura constante. Amostras foram retiradas e analisadas em função do tempo, obtendo-se a variação da concentração do líquido durante o ensaio.

Os ensaios cinéticos de adsorção foram realizados utilizando Erlemeiers de boca esmerilhada, com tampa de vidro e foram acondicionados no agitador nova analítica, no qual foi controlada a agitação do banho finito.

No procedimento experimental as soluções em contato com o carvão ativado granulado tinham concentração de 70 ppm dos compostos estudados, os BTEX's, após a adição do adsorvente nos reatores, foram retiradas amostras em intervalos de tempo de 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 420 e 540 min.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Inicialmente se pesou aproximadamente 1 g do carvão ativado granulado, que passou por um processo de lavagem e secagem, transferiu-se essa massa de aproximadamente 1 g, pesada com precisão de 0.1 mg, em cada reator, sob agitação constante e acondicionados em um banho com temperatura constante de 22,5 °C. As amostras foram tomadas em duplicata, coletada por uma micropipeta volumes de 0,7 mL, as quais foram armazenadas em tubos de vidro de 1,5 mL para análise cromatografia, à amostra se mistura em mesma proporção 1:1 de metanol para então analisar no HPLC.

### IV.3.4 Isoterma de Adsorção

O estudo de equilíbrio de adsorção foi feito usando as seguintes concentrações para o Benzeno e Tolueno 320, 280, 240, 200, 160, 120, 80 e 40 ppm. Para o o-Xileno e Etilbenzeno foram usadas as seguintes concentrações 175, 150, 125, 100, 75, 50 e 25 ppm. O procedimento experimental dos ensaios em batelada foi realizado no LABMASSA, onde os reatores eram erlemeiers de 250mL, nos quais foram adicionadas uma massa de adsorvente de aproximadamente 0,25 g, pesado com precisão de 0,1mg. Os ensaios de equilíbrio de adsorção foram realizados na temperatura de 22,5 °C, sendo as amostras coletadas após 24 horas para garantir o equilíbrio. As concentrações foram determinadas por cromatografia líquida.

A massa de adsorvente adicionada a cada reator foi de aproximadamente 0,250 g de carvão ativado granulado, no total de oito reatores para o Benzeno e Tolueno e sete reatores para o o-Xileno e Etilbenzeno, a condição de agitação foi de 140 rpm. Após fechado os reatores com tampas de vidro, deixou-se sob agitação por 20 a 24 horas, para garantir que todos os reatores atingiram o equilíbrio. Após este período, foram retiradas amostras de 0,7 mL dos reatores, com o auxílio de uma micropipeta de 1 mL e armazenado em um vidro de análise de cromatográfica, onde foi adicionado, a cada amostra, metanol, seguindo o mesmo procedimento adotado na cinética de adsorção.

Os métodos utilizados para a obtenção de isotermas de adsorção como a sua linearização e ajuste se encontram na revisão bibliográfica na seção adsorção na superfície.

#### IV.4 Estudo de Adsorção em Leito Fixo – Testes “Breakthrough”

O estudo de adsorção em leito fixo, com a aplicação de carvão ativado para o tratamento de efluentes contendo como contaminante o BTEX's, será estudado explorando as variáveis experimentais, como a vazão e a altura do leito fixo.

A técnica adotada, para o estudo da adsorção em processo contínuo foi a análise das curvas de ruptura do leito, ou chamadas de “breakthrough”, essa curva é freqüentemente utilizada em estudos de adsorção quando se necessita obter dados fundamentais para auxiliar no projeto da unidade industrial e na avaliação de seu desempenho com relação a diferentes adsorventes e parâmetros de operação.

O adsorvente utilizado é granulado para facilitar o fluxo de alimentação na coluna. Para a operação em coluna de leito fixo algumas propriedades do adsorvente são requeridas, sendo estas apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros e métodos a serem analisados no carvão ativado granulado

Caracterização do Carvão Ativado Granulado	
Parâmetros	Método
Diâmetro médio das partículas	Análise Granulométrica
Massa da Partícula	Pesagem
Massa específica do Sólido	$\rho_s = \frac{M_s}{V_s}; \rho_{ap} = \frac{M_p}{V_{ap}}; V_{ap} = \frac{\pi D_p^3}{6}$
Porosidade	$\varepsilon_p = 1 - \frac{\rho_{ap}}{\rho_s}$
Volume de Poros	$V_{ps} = \frac{\varepsilon_p}{\rho_{ap}}$

##### IV.4.1 Coluna de Leito Fixo

Foi projetada uma unidade de bancada de adsorção em leito fixo, composta basicamente de uma coluna de leito fixo, uma bomba peristáltica da marca Gilson

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Minipuls 3, válvulas e reservatórios de alimentação e para a disposição do efluente, ambos de materiais não reativos com os compostos estudados.

Na Figura 13 é apresentado um esquema simplificado dessa unidade de bancada onde foi realizado o experimento. A coluna de adsorção é feita de vidro e possui as seguintes dimensões DI de 2,4 cm e altura 10 cm. A coluna foi projetada para operar em temperatura ambiente, visando simular um processo com o menor gasto de energia.

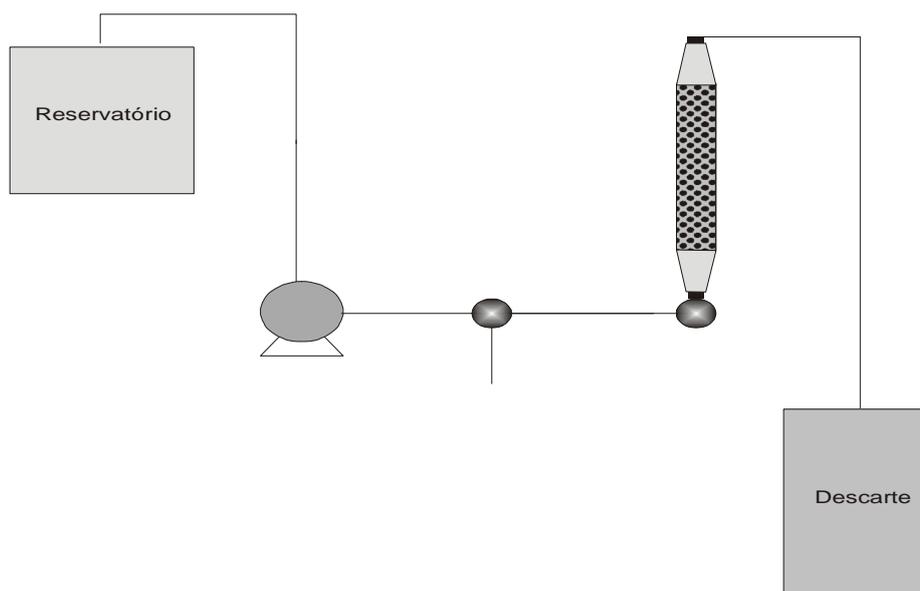


Figura 13 - Esquema experimental do sistema de adsorção em leito fixo.

### IV.4.2 Preenchimento da Coluna de Adsorção

O preenchimento da coluna com o adsorvente é considerado uma etapa importante, já que ela caracterizará a configuração do leito do adsorvente. Produzindo-se vibrações moderadas no fundo da coluna, na medida em que se carrega a mesma até o topo, a compactação torna-se regular. No presente trabalho foram adicionadas perolas de vidro no leito empacotado da coluna, em um comprimento de até 2,7 cm na entrada e saída, para evitar a percolação na entrada, a movimentação do leito e a sua expansão. Desta forma o leito permanecerá fixo, antes e depois dessas regiões de perolas de vidro, que possuem 3 mm de diâmetro. Para separar esta região contendo as perolas de vidro do carvão ativado, são colocadas placas de vidro perfuradas.

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Com a coluna de adsorção cheia pode-se determinar o volume de partículas contidas na coluna, isenta de umidade e a densidade de empacotamento, essas medições são importantes para a caracterização do leito, esses parâmetros são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros e métodos a serem aplicados ao leito adsorvente

Caracterização do Leito	
Parâmetros	Método
Diâmetro da Coluna, D	Medição
Comprimento do leito, L	Medição
Volume do leito, $V_b$	Cálculo
Massa de Adsorvente, M	Pesagem
Massa específica de Empacotamento, $\rho_b$	$\rho_b = \frac{M}{V_b}$
Porosidade, $\varepsilon$	$\varepsilon = 1 - \frac{M}{\rho_{ap} V_b}$

Após o cálculo desses parâmetros, se coloca água destilada dentro da coluna de adsorção, ficando no sistema por até 15 minutos para a retirada de gases que estão dentro do carvão ativado. Este procedimento é para evitar que o leito se quebre durante a passagem do efluente, no instante inicial, criando caminhos preferenciais.

### IV.4.3 Obtenção das Curvas de Ruptura “Breakthrough”

A determinação da curva de ruptura, ou “breakthrough”, na coluna de adsorção em leito fixo, tem como objetivo a avaliação da capacidade máxima de adsorção do leito. São investigados os seguintes parâmetros de operação da coluna: vazão, sendo

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

realizados ensaios com vazões de 54,6 ml/ min e 45,9 ml/min e altura do leito fixo, sendo utilizado nos ensaios os valores de 1,5 cm, 2,3cm e 3,1 cm. A alimentação foi considerada constante para todos os testes.

Os efluentes contendo os compostos BTEX foram preparados artificialmente no laboratório, a partir da diluição de cada componente em água destilada nas seguintes concentrações: benzeno 115 ppm, tolueno 76 ppm, etilbenzeno 78 ppm e o-xileno 72 ppm. Depois de carregado o tanque de alimentação da coluna, inicia-se o escoamento do efluente no sistema, retirando-se uma amostra inicial por uma válvula antes da entrada da coluna, conforme ilustrado na Figura 7. A corrente de efluente que passa pela coluna é amostrada no topo da mesma, inicialmente a cada 30 minutos e posteriormente de hora em hora.

As amostras são armazenadas em vidros de análise cromatográfica com a adição com metanol para HPLC, sendo realizado a análise da amostra o mais rápido possível, em torno de 1 minuto, após a coleta.

Os resultados obtidos das curvas de ruptura, “Breakthrough”, serão tratados baseados nas equações e procedimentos descritos na secção II.15 do Capítulo Revisão Bibliográfica.

## *CAPÍTULO V*

### V Resultados e Discussão

#### V.1 Preparação para os Ensaio Cromatográficos

Para iniciar as análises da concentração dos BTEX's em solução aquosa no HPLC foi necessária a realização de curvas de calibração para cada composto. O valor do comprimento de onda utilizado no detector do HPLC foi 254 nm e escolhido como fase móvel Metanol 80% e Água 20%, a vazão escolhida para análise foi de 0,8 ml/ min esses parâmetros de operação do HPLC seguem o artigo de WALTON et al. 1996.

A determinação quantitativa da concentração dos BTEX's foi obtida através de curvas de calibração que relacionam a concentração do composto com a área do pico do composto. As soluções foram preparadas em balões volumétricos e o composto foi misturado com água destilada.

As amostras foram injetadas no cromatógrafo após a adição de metanol na proporção 1:1, a linha de base estar estabilizada e serem passadas por um filtro de 0,2  $\mu\text{m}$ , este filtro é de um material não reativo com os BTEX's, de polietileno de alta densidade, esses cuidados são necessários para impurezas não entupirem a pré-coluna e coluna do HPLC.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### V.2 Caracterização do Carvão Ativado

Através das informações repassadas pela fabricante dos carvões ativados e dos ensaios de caracterização realizados, obtiveram-se os parâmetros apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Características do adsorvente usado.

Característica do adsorvente	Valores
Cinza	Máx. de 10% (fonte Carbomafra)
Umidade	Máx. de 10% (fonte Carbomafra)
Tamanho da Partícula	1,7 mm (teste granulométrico)
Dureza	Min. 90 % (fonte Carbomafra)
Densidade Aparente	$0,5 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$ (fonte Carbomafra)
Volume do Poro	2,079 cc/g (análise de BET)
Área da Superfície	$1137 \text{ m}^2/\text{g}$ (análise de BET)
Porosidade da Partícula	0,3 (análise de MEV)
Distribuição dos Poros da Partícula	Valor Min: 21134,3 Å, Valor Máx: 392796 Å (análise de MEV)

### V.3 Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção dos BTEX's foram obtidas utilizando o carvão ativado granular 119 da CARBOMAFRA e foram obtidas nas condições de Temperatura de 22,5 °C e pH de 9,0 e agitação de 140 rpm.

Os dados foram ajustados através dos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich, equações 7 e 12, os parâmetros das isotermas obtidos nos experimentos de equilíbrio estão expostos nos quatro experimentos que são apresentados nas Tabelas 8 a 11 e nas Figuras 14 a 17.

Tabela 8 - Parâmetros das isotermas de adsorção para o benzeno.

Tipo de Isoterma	Parâmetro 1	Parâmetro 2
Langmuir	$Q_m = 192,31$	$b = 0,0186$
Freundlich	$F_f = 11,37$	$N_f = 0,5087$

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

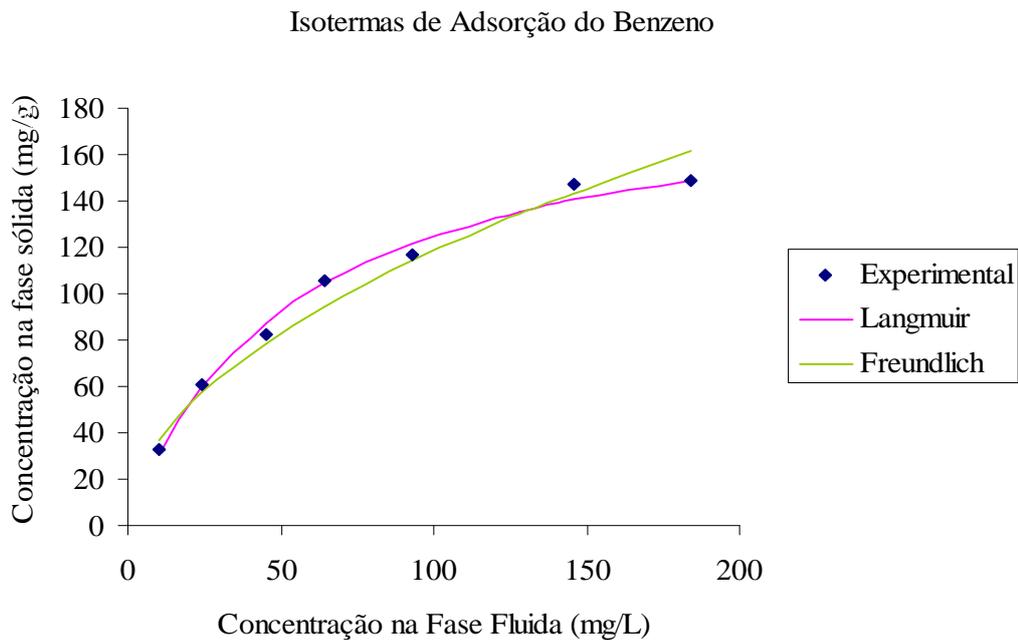


Figura 14 - Isotermas de adsorção para o benzeno na Temperatura de 22,5 °C e pH = 9,0.

Tabela 9 - Parâmetros das isotermas de adsorção para o tolueno.

Tipo de Isoterma	Parâmetro 1	Parâmetro 2
Langmuir	$Q_m = 185,18$	$b = 0,0634$
Freundlich	$F_f = 26,75$	$N_f = 0,4282$

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

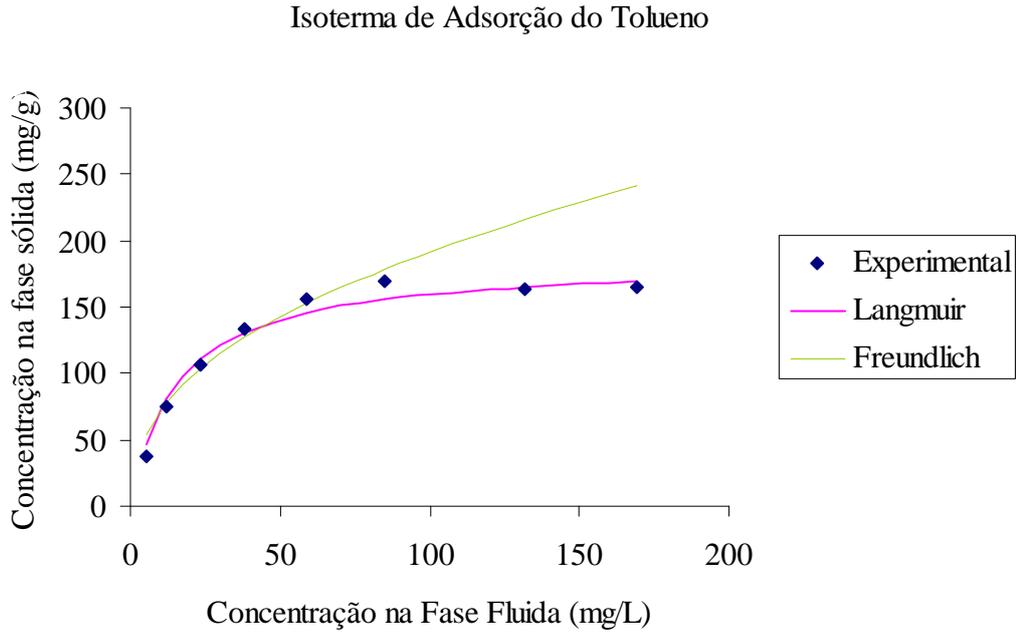


Figura 15 - Isotermas de adsorção para o tolueno na Temperatura de 22,5 °C e pH = 9,0.

Tabela 10 - Parâmetros das isotermas de adsorção para o etilbenzeno.

Tipo de Isoterma	Parâmetro 1	Parâmetro 2
Langmuir	$Q_m = 144,93$	$b = 0,0948$
Freundlich	$F_f = 21,63$	$N_f = 0,4865$

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

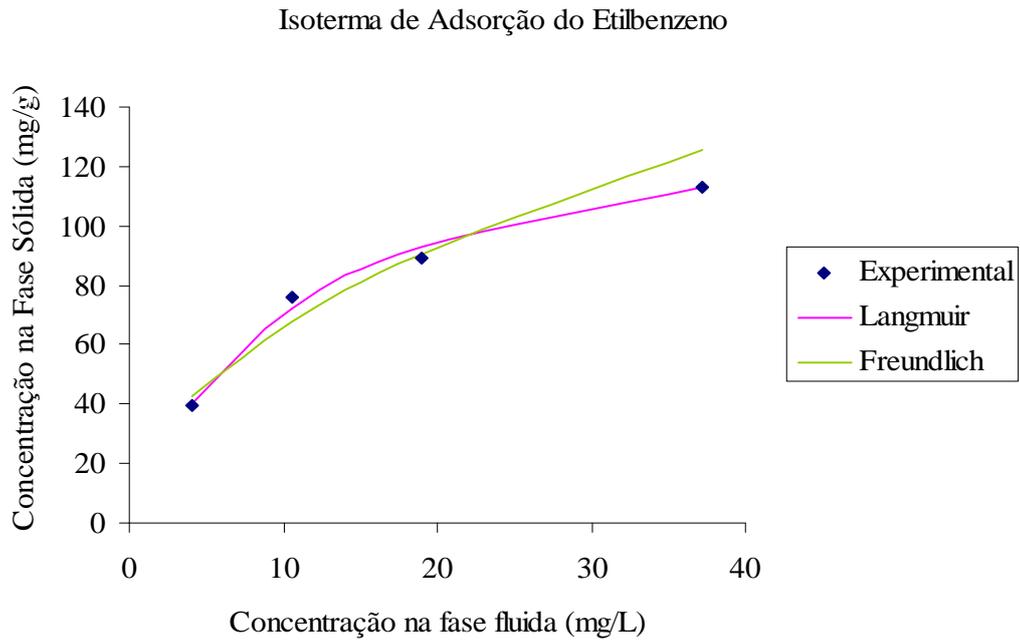


Figura 16 - Isotermas de adsorção para o etilbenzeno na Temperatura de 22,5 °C e pH = 9,0.

Tabela 11 - Parâmetros das isotermas de adsorção para o o-xileno.

Tipo de Isoterma	Parâmetro 1	Parâmetro 2
Langmuir	$Q_m = 158,73$	$b = 0,096$
Freundlich	$F_f = 26,20$	$N_f = 0,4648$

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

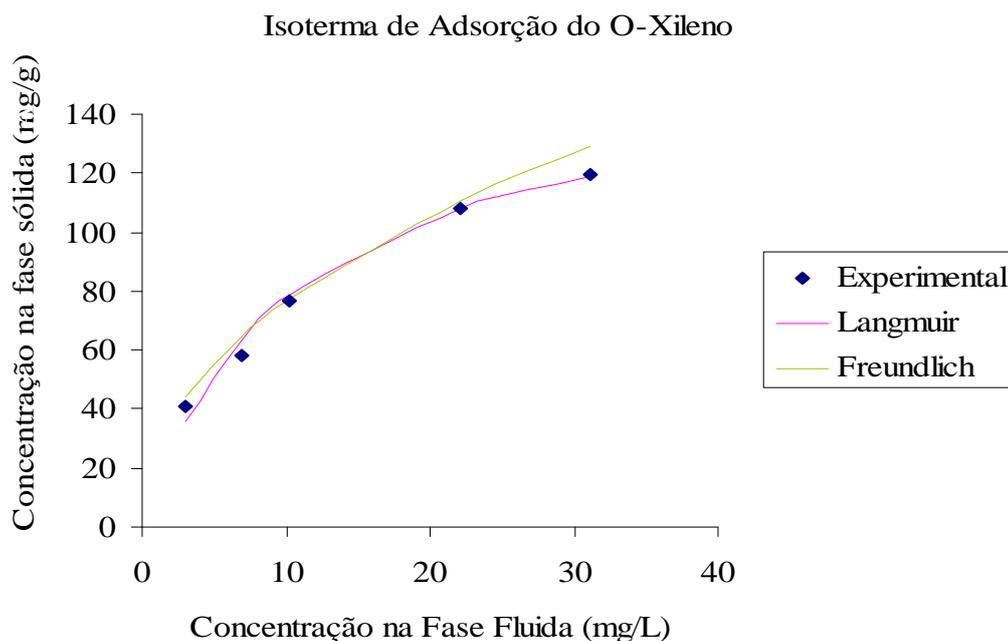


Figura 17 - Isotermas de adsorção para o o-xileno na Temperatura de 22,5 °C e pH = 9,0.

Observando as Figuras 14 a 17 observa-se que o tanto o modelo de Freundlich quanto o modelo de Langmuir, possuem um comportamento que representam bem os resultados médios da transferência de massa na fase sólida. O modelo de Langmuir apresentou um melhor ajuste dos dados experimentais do que o de Freundlich, pois esse modelo após alcançar a concentração de equilíbrio diverge. Neste trabalho será usado, portanto, a isoterma de Langmuir para representar as condições de equilíbrio, pois foi o modelo que apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais.

Observa-se nas Tabelas 8 a 11 que as concentrações de equilíbrio no carvão ativado variam conforme a estrutura do composto que irá ser adsorvido, adsorbato. Na Tabela 12 são apresentadas às capacidades de adsorção para os compostos BTEX.

Tabela 12 - Parâmetro de equilíbrio obtido pela isoterma de adsorção de Langmuir.

Composto	Quantidade máxima adsorvida do adsorbato no equilíbrio (mg/g)
Benzeno	192,31
Tolueno	185,18
Etilbenzeno	144,93
o-Xileno	158,73

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Pelos dados apresentados na Tabela 12, verifica-se que conforme a estrutura do composto esse terá uma maior adsorção na fase sólida. Entre os compostos pesquisados o benzeno possui a maior capacidade de ser adsorvido no carvão ativado granulado, seguido pelo tolueno e o-xileno e por último o etilbenzeno. Sugere-se que a quantidade de sítios ativos para a adsorção do benzeno e tolueno é mais numerosa do que para o o-xileno e etilbenzeno.

### V.4 Cinética de Adsorção

As curvas cinéticas foram obtidas em reatores de vidro com agitação de 140 rpm, sendo as amostras de cada reator analisadas em duplicata. As condições de ensaio foram: temperatura de 22,5 °C, pH 9,0 e concentrações iniciais de 70 mg/L.

Na Figura 18 é apresentada a curva de cinética de adsorção para o benzeno, onde se pode verificar que o equilíbrio é alcançado após 400 min.

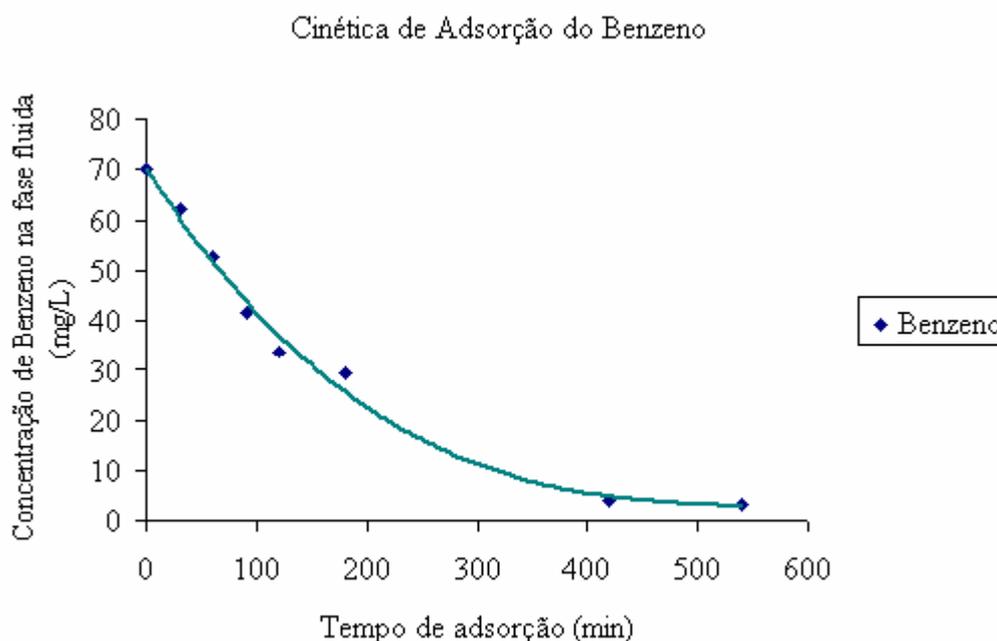


Figura 18 - Cinética de adsorção para o benzeno na Temperatura de 22,5 °C e pH = 9,0.

A curva de cinética de adsorção do tolueno e apresentada na Figura 19 onde o equilíbrio é alcançado antes de 400 min.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

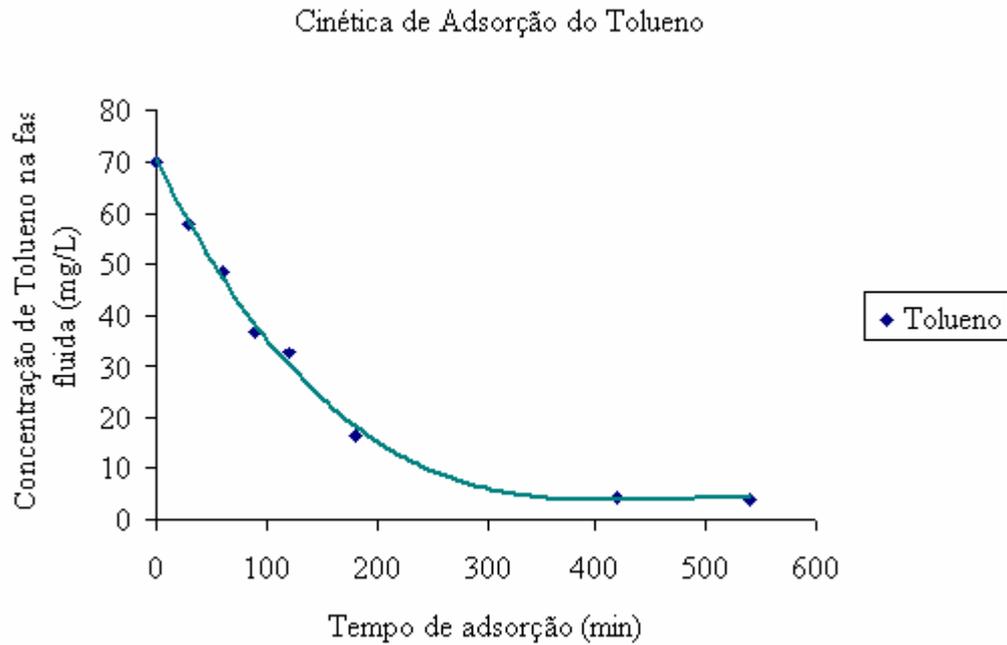


Figura 19 - Cinética de adsorção para o tolueno na Temperatura de 22,5 °C e pH = 9,0.

Na Figura 20 é apresentada a curva de cinética de adsorção do etilbenzeno onde o equilíbrio é alcançado em 300 min.

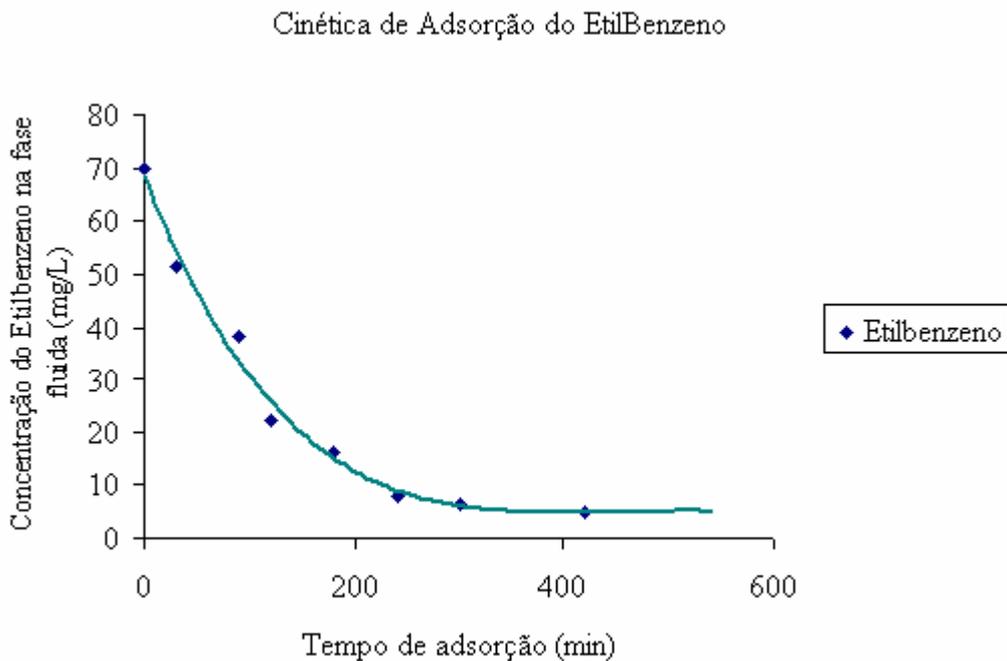


Figura 20 - Cinética de adsorção para o etilbenzeno na Temperatura de 22,5 °C e pH = 9,0.

Podemos observar na Figura 21 a curva da cinética de adsorção o-Xileno, onde o equilíbrio é alcançado após 300 min.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

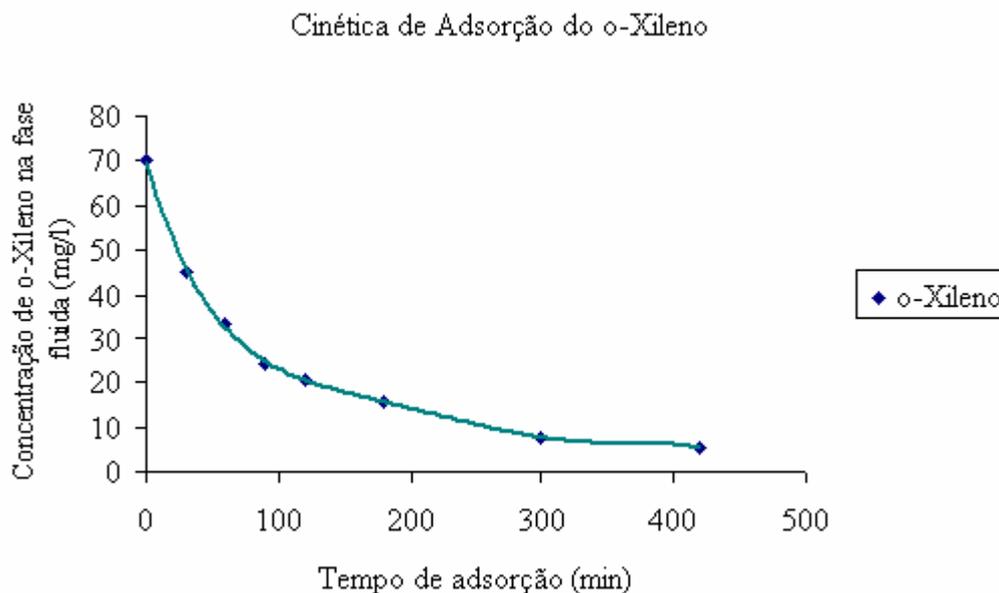


Figura 21 - Cinética de adsorção para o o-Xileno na Temperatura de 22,5 °C e pH = 9,0.

Reportando-se aos dados apresentados na Tabela 12, verifica-se que tempo de equilíbrio cinético apresenta a mesma ordem de classificação, sendo o maior tempo correspondente ao benzeno, após 400 minutos e o menor ao etilbenzeno, que atinge o equilíbrio em 300 minutos.

Na Tabela 13 são apresentados os valores da difusão na superfície do carvão, obtidas através da equação (42). Observa-se uma maior difusão para os compostos benzeno e tolueno e menor para o etilbenzeno e o-xileno, sendo que a menor difusão superficial foi encontrado para o etilbenzeno. Esse coeficiente efetivo aparece em razão das características do sólido poroso, sendo dependente da temperatura, pressão e propriedades da matriz porosa, porosidade, esfericidade e tortuosidade. (Cremasco, 2002)

Tabela 13 - Difusão na Superfície de cada composto.

Composto	Difusão Superficial Média ( $10^7$ cm/s)
Benzeno	3,18
Tolueno	3,33
Etilbenzeno	1,48
o-Xileno	1,99

### V.5 Curvas de Breakthrough (Ruptura)

As curvas de Ruptura foram obtidas através de experimentos em escala laboratorial, na qual foi medida a concentração dos BTEX na saída da coluna, com o tempo e considerado como ruptura, quando a concentração de saída da coluna fosse igual ou próximo a da entrada, caracterizando a saturação completa do leito.

Neste trabalho diferentes vazões e alturas do leito foram investigadas visando determinar a melhor vazão de operação e a melhor altura do leito, sendo o critério de avaliação o tempo de ruptura do leito fixo.

Nas Figuras 22 e 23 pode-se observar a curva de ruptura para o benzeno, com o leito na altura de 1,5 cm, variando a vazão de alimentação do efluente de 54,6 ml/min a 45,9 ml/min. Pode-se observar que a diminuição da vazão de entrada no leito de 1,5 cm retarda a ruptura em quase 80 minutos, mostrando que o tempo de retenção dentro da coluna de adsorção é um fator bastante significativo no processo.

As simulações computacionais utilizando o ADSBTEX nos experimentos das Figuras 22 e 23 apresentaram um erro médio em relação ao experimental de 2,5 % e as simulações utilizando o CFX apresentaram um erro médio em relação ao experimental de 3,5 %, sendo que, os erros são calculados nos pontos experimentais.

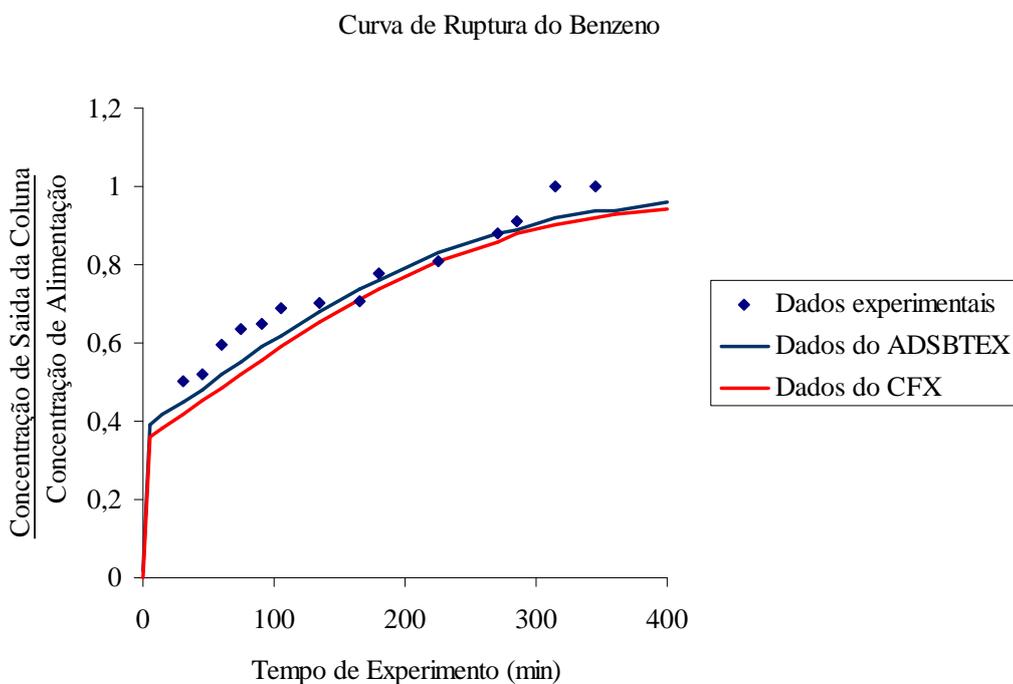


Figura 22 - Curva de ruptura para o Benzeno à 115 ppm de efluente com altura do leito de 1,5 cm e velocidade de 54,6 ml/min.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

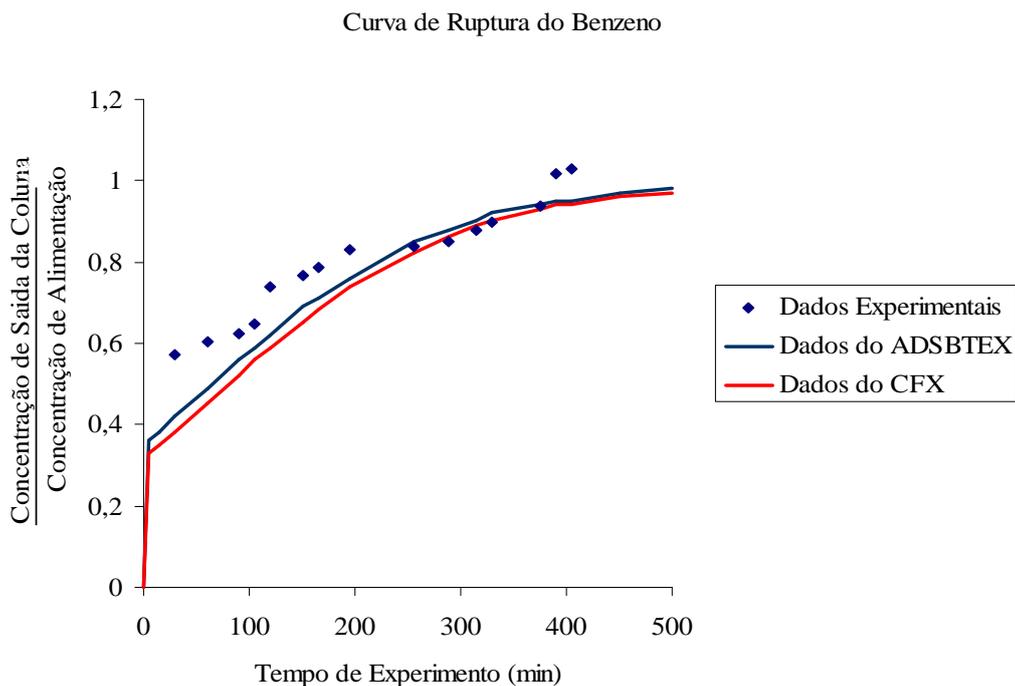


Figura 23 - Curva de ruptura para o Benzeno à 115 ppm de efluente com altura do leito de 1,5 cm e velocidade de 45,9 ml/min.

Nas Figuras 24 e 25 pode-se observar a curva de ruptura para o benzeno com o leito na altura de 2,3 cm, variando a vazão de alimentação do efluente de 54,6 ml/min a 45,9 ml/min. Pode-se observar que a diminuição da vazão de entrada no leito de 2,3 cm retarda a ruptura em quase 100 minutos, o que está de acordo com o experimento anterior, mostrando mais uma vez que o tempo de retenção dentro da coluna de adsorção é um fator bastante significativo no processo.

Pode-se também observar que a altura do leito é um fator significativo, pois o aumento do leito no experimento, se comparado aos experimentos anteriores, mostraram um aumento no tempo de ruptura médio de 100 minutos.

As simulações computacionais utilizando o ADSBTEX nos experimentos das Figuras 24 e 25 apresentaram um erro médio em relação ao experimental de 2,1 % e as simulações utilizando o CFX apresentaram um erro médio em relação ao experimental de 3 %, sendo que, os erros são calculados nos pontos experimentais.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

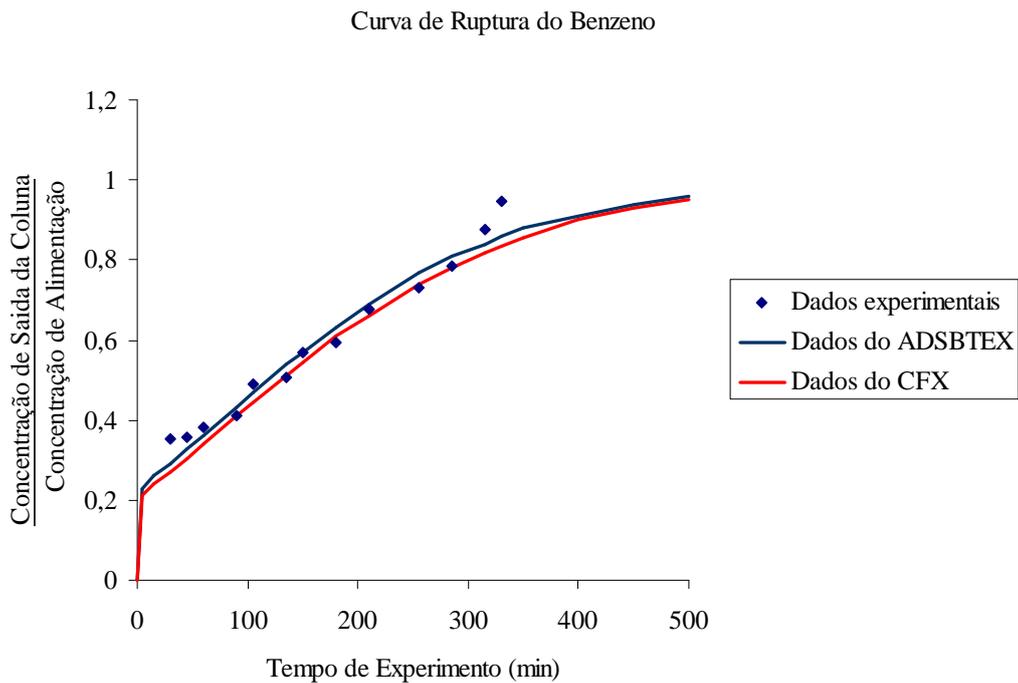


Figura 24 - Curva de ruptura para o Benzeno à 115 ppm de efluente com altura do leito de 2,3 cm e velocidade de 54,6 ml/min.

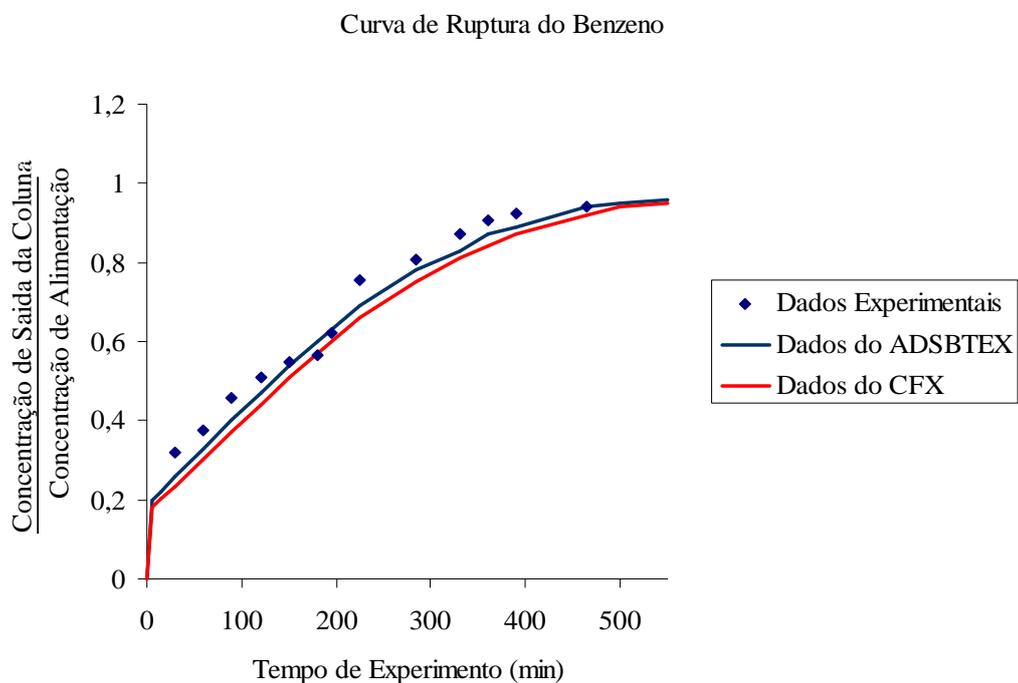


Figura 25 - Curva de ruptura para o Benzeno à 115 ppm de efluente com altura do leito de 2,3 cm e velocidade de 45,9 ml/min.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Figuras 26 e 27 pode-se observar a curva de ruptura para o benzeno com o leito na altura de 3,1 cm, variando a vazão de alimentação do efluente de 54,6 ml/min á 45,9 ml/min. Podendo-se observar que a diminuição da vazão de entrada no leito de 3,1 cm retarda a ruptura em quase 80 minutos, o que está de acordo com os experimentos anteriores, mostrando mais uma vez que o tempo de retenção dentro da coluna de adsorção é um fator bastante significativo no processo.

Podemos também observar que a altura do leito é um fator significativo, pois o aumento do leito no experimento, se comparado aos experimentos anteriores, mostraram um aumento no tempo de ruptura médio de 105 minutos, quando comparado com um leito de 2,3cm de altura e 200 minutos, quando comparado com um leito de 1,5 cm de altura.

As simulações computacionais utilizando o ADSBTEX nos experimentos das Figuras 26 e 27 apresentaram um erro médio em relação ao experimental de 5,1 % e as simulações utilizando o CFX apresentaram um erro médio em relação ao experimental de 4,4 %, sendo que, os erros são calculados nos pontos experimentais.

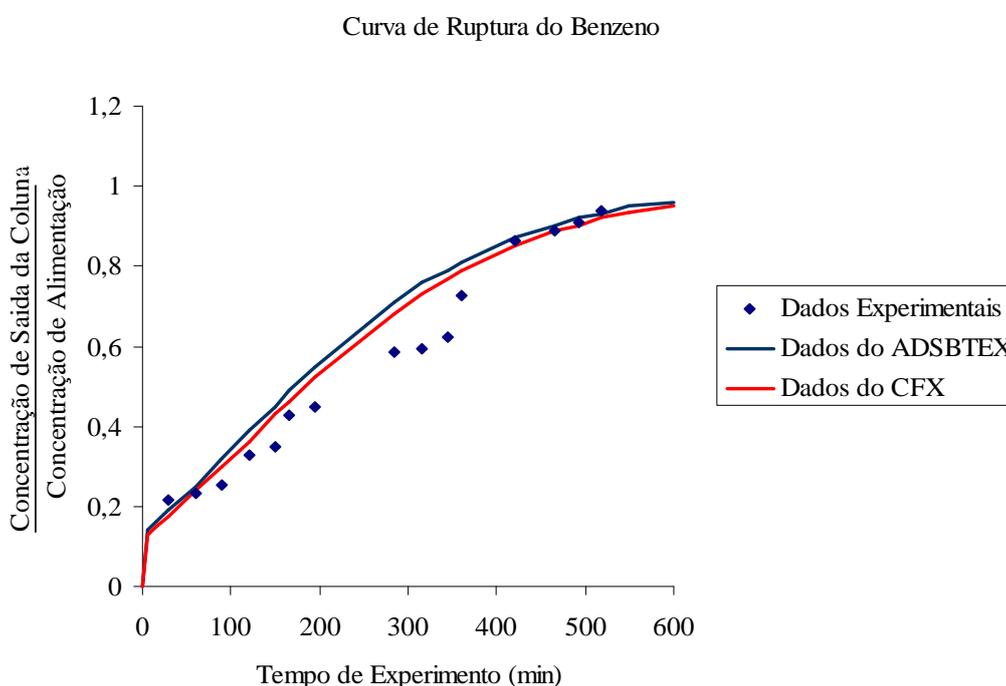


Figura 26 - Curva de ruptura para o Benzeno à 115 ppm de efluente com altura do leito de 3,1 cm e velocidade de 54,6 ml/min.

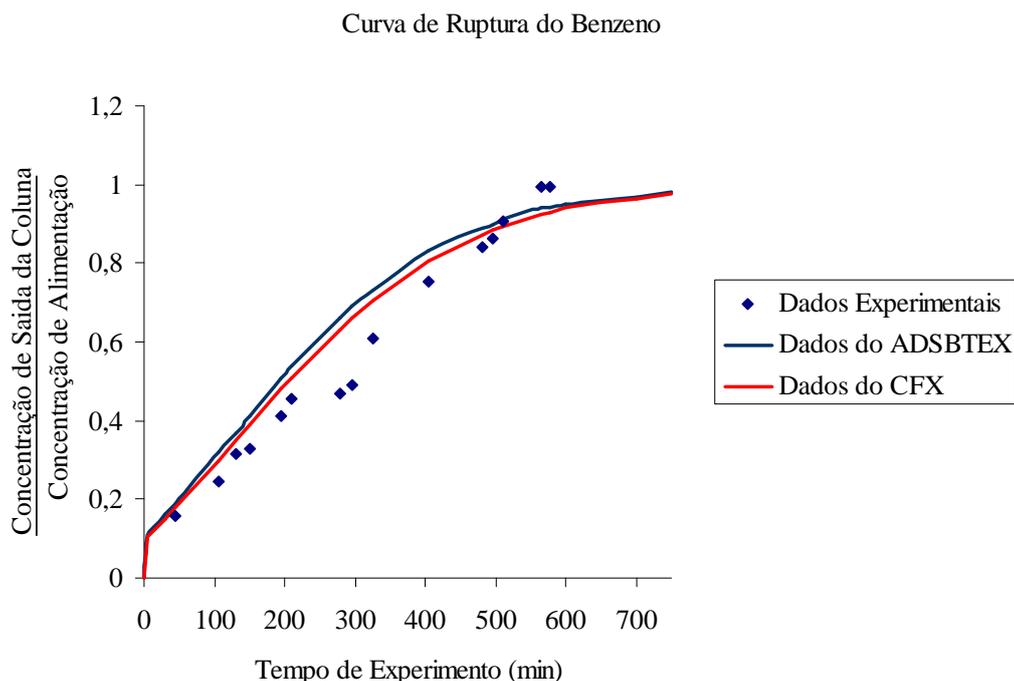


Figura 27 - Curva de ruptura para o Benzeno à 115 ppm de efluente com altura do leito de 3,1 cm e velocidade de 45,9 ml/min.

O comportamento das curvas de ruptura são corroboradas pelos dados da literatura, pois no artigo de Chatzopoulos et al 1995, as curvas de ruptura encontradas para o tolueno são muito parecidas, a aquelas apresentadas anteriormente, e esse comportamento é justificado pela baixa velocidade de difusão do tolueno nos microporos do carvão ativado.

A partir do conhecimento do tempo de ruptura do leito para as diferentes vazões e altura do mesmo é possível construir um gráfico para melhor visualizar essa relação, conforme mostra a Figura 28. Nessa figura podemos observar o tempo de ruptura da coluna de adsorção versus a altura do leito em cada vazão estudada. Conhecendo esses dados foi possível construir uma equação linear, evidenciando que no sistema o coeficiente angular possui uma tendência de ser maior conforme se diminui a vazão de operação e que o coeficiente linear da equação linear para baixas vazões, é aproximadamente 75 minutos maior que a da equação linear para alta vazão.

A partir deste gráfico pode-se determinar a melhor condição de operação para o sistema: operação a baixa vazão, 45,9 ml/min e altura do leito de 3,1 cm. Com base nestes experimentos do benzeno estas melhores condições operacionais foram aplicadas para os outros compostos.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tempo de Ruptura do Leito x Altura do Leito

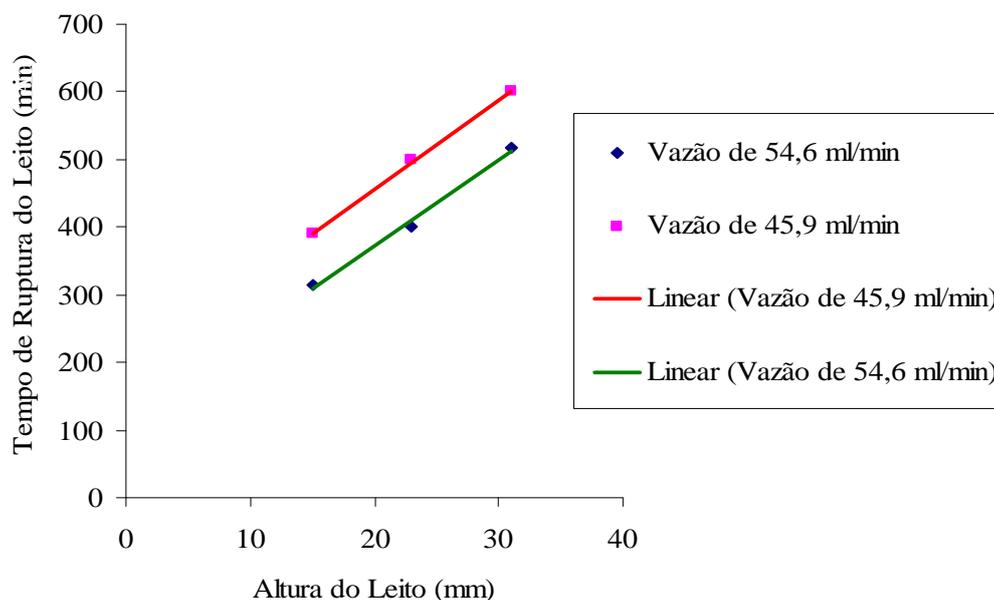


Figura 28 - Tempo de Ruptura do Leito versus a Altura do Leito em relação às vazões de operação da planta laboratorial.

Utilizando o balanço de massa diferencial, seção II.15, para a mistura pode-se determinar a quantidade de soluto adsorvido em cada experimento, sendo estes dados apresentados na Tabela 14. Observa-se que o acúmulo do soluto é maior na vazão mais alta e menor na vazão mais baixa e quanto maior é a altura do leito mais soluto é acumulado.

Tabela 14 - Balanço de Massa Global Diferencial para os experimentos do benzeno.

Experimento		Entrada de Soluto (mg)	Saída de Soluto (mg)	Acúmulo de Soluto (mg)
Altura do Leito (cm)	Vazão de Operação (ml/min)			
1,5	45,9	2058,615	1549,843	508,772
1,5	54,6	1977,885	1403,633	574,252
2,3	45,9	2639,25	1828,433	810,817
2,3	54,6	2511,6	1586,622	924,978
3,1	45,9	3167,1	1761,8	1405,3
3,1	54,6	3252,522	1775,742	1476,78

Observa-se no balanço de massa diferencial que a melhor condição de operação do sistema é ter a maior altura do leito e, sem observar o tempo de ruptura, ter a maior

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

vazão mesmo observando pouca diferença entre os mesmos. O tempo de ruptura é um parâmetro muito importante nos estudos de adsorção em coluna, logo os parâmetros escolhidos para realizar os experimentos em coluna com o tolueno, etilbenzeno e o-xileno foram selecionados a partir do conhecimento do maior tempo de ruptura.

Quanto as diferentes capacidades de acúmulo do soluto, se justifica principalmente segundo Daifullah et al. 2003, por grupos de ácidos carboxílicos que podem estar presentes no carvão ativado, que se hidratam, originando um bloqueio na entrada do macroporo, reduzindo a área de adsorção.

Os parâmetros de operação dos experimentos finais foram utilizando uma baixa vazão de 45,6 ml/min e um leito com a altura de 3,1 cm, a partir desses experimentos será possível determinar os parâmetros experimentais que serão utilizados para simular o processo computacionalmente.

Na Figura 29 podemos observar a curva de ruptura do tolueno na qual alcança aproximadamente a ruptura em 1050 minutos, previsão feita computacionalmente. O equilíbrio experimental não é alcançado nesse experimento chegando a uma concentração final de até 54 ppm, o que corresponde a 0,71, relacionando concentração de saída com concentração do efluente, essa relação é encontrada em 700 minutos de experimento.

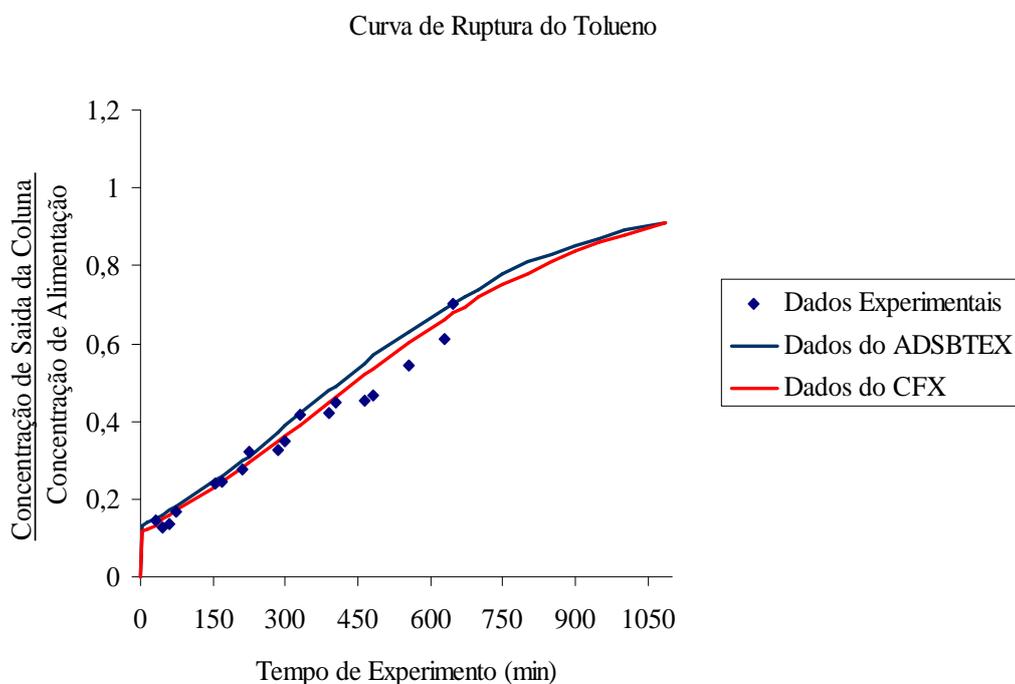


Figura 29 - Curva de ruptura para o Tolueno à 76 ppm de efluente com altura do leito de 3,1 cm e velocidade de 45,6 ml/min.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A simulação computacional utilizando o ADSBTEX no experimento da Figura 29 apresenta um erro médio em relação ao experimental de 3,4 % e a simulação utilizando o CFX, apresentou um erro médio em relação ao experimental de 2,5 %, sendo que, os erros são calculados nos pontos experimentais.

Utilizando a relação de 0,71 em 700 minutos de experimento foi realizado o balanço de massa global diferencial determinando à quantidade de soluto adsorvido no experimento, sendo os resultados apresentados na Tabela 15, mostrando que o acúmulo de soluto para o tolueno no experimento é muito próximo do valor do acúmulo no experimento com o benzeno.

Tabela 15 - Balanço de Massa Global Diferencial para o experimento do tolueno.

Experimento		Entrada de Solute (mg)	Saída de Solute (mg)	Acúmulo de Solute (mg)
Altura do Leito (cm)	Vazão de Operação (ml/min)			
3,1	45,6	2425,92	928,797	1497,123

Na Figura 30 pode-se observar a curva de ruptura do etilbenzeno na qual não alcança a ruptura mesmo com a simulação em 1050 minutos. O equilíbrio experimental não é alcançado no experimento chegando a uma concentração final de até 34,3 ppm, o que corresponde a 0,44, relacionando concentração de saída com concentração do efluente, essa relação é encontrada em 700 minutos de experimento.

A simulação computacional utilizando o ADSBTEX no experimento da Figura 30 apresenta um erro médio em relação ao experimental de 7,2 % e a simulação utilizando o CFX apresentou um erro médio em relação ao experimental de 5,4 %, sendo que, os erros são calculados nos pontos experimentais.

Neste experimento foi observado irregularidades na transferência de massa, pois nas análises cromatográficas no HPLC observou-se que houve transformação de parte do composto do etilbenzeno em um outro composto, que se encontrava como impureza no processo. Monitorando o processo continuamente se observou que o aumento dessa impureza, relacionando com sua área de pico cromatográfico na entrada da coluna com sua área de pico cromatográfico na saída da coluna, foi superior a 4 vezes, caracterizando uma reação química dentro da coluna de adsorção.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Curva de Ruptura do Etilbenzeno

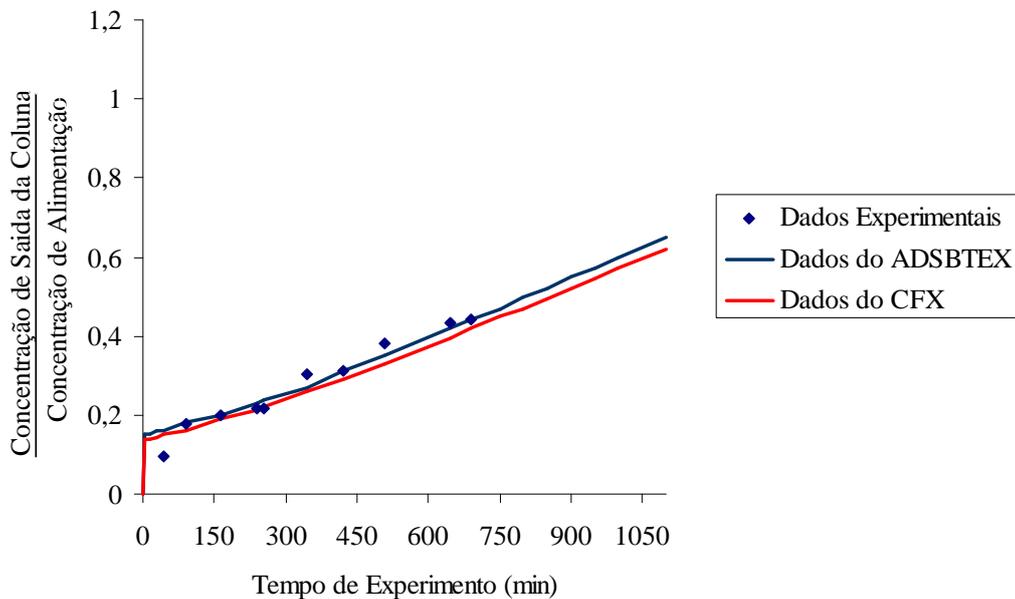


Figura 30 - Curva de ruptura para o Etilbenzeno à 78 ppm de efluente com altura do leito de 3,1 cm e velocidade de 45,6 ml/min.

Utilizando a relação de 0,44 em 700 minutos de experimento foi realizado o balanço de massa global diferencial determinando a quantidade de soluto adsorvido no experimento, pode-se observar esses dados na Tabela 16. O acúmulo de soluto para o etilbenzeno no experimento é maior que o encontrado para o benzeno e tolueno, com a mesma altura do leito.

Tabela 16 - Balanço de Massa Global Diferencial para o experimento do etilbenzeno.

Experimento		Entrada de Solute (mg)	Saída de Solute (mg)	Acúmulo de Solute (mg)
Altura do Leito (cm)	Vazão de Operação (ml/min)			
3,1	45,6	2489,76	705,097	1784,663

Na Figura 31 pode-se observar a curva de ruptura do o-xileno na qual não alcança a ruptura mesmo com a simulação em 1050 minutos. O equilíbrio experimental não é alcançado no experimento chegando a uma concentração final de até 32,4 ppm, o que corresponde a 0,45, relacionando concentração de saída com concentração do efluente, essa relação é encontrada em 700 minutos de experimento.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A simulação computacional utilizando o ADSBTEX no experimento da Figura 31 apresenta um erro médio em relação ao experimental de 7,5 % e a simulação utilizando o CFX apresentou um erro médio em relação ao experimental de 7,1 %, sendo que, os erros são calculados nos pontos experimentais.

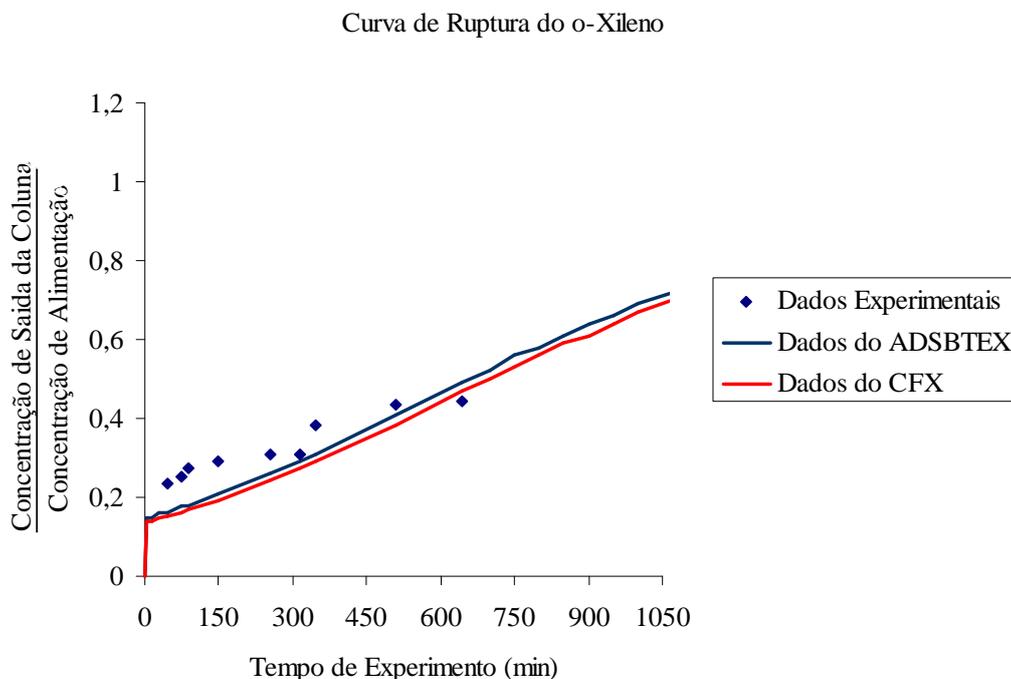


Figura 31 - Curva de ruptura para o o-Xileno á 72 ppm de efluente com altura do leito de 3,1 cm e velocidade de 45,6 ml/min.

Utilizando a relação de 0,45 em 700 minutos de experimento foi realizado o balanço de massa global diferencial determinando à quantidade de soluto adsorvido no experimento, podendo-se observar esses dados na Tabela 17. O acúmulo de soluto para o o-xileno no experimento é próximo ao encontrado para o benzeno e tolueno, com a mesma altura do leito e menor que o encontrado para o etilbenzeno.

Tabela 17 - Balanço de Massa Global Diferencial para o experimento do o-xileno.

Experimento		Entrada de Soluto (mg)	Saída de Soluto (mg)	Acumulo de Soluto (mg)
Altura do Leito (cm)	Vazão de Operação (ml/min)			
3,1	45,6	2117,664	731,993	1385,671

V.6 Simulações Obtidas pelo CFX

Nas simulações obtidas pelo CFX, podem se observar o desenvolvimento do perfil de concentração ao longo da coluna de adsorção pelo tempo, utilizando o CFX-Post, essas observações podem ser feitas escolhendo um tempo específico e nesse tempo podem ser monitorados todos os parâmetros de interesse no processo, na figura abaixo pode se observar um exemplo disso.

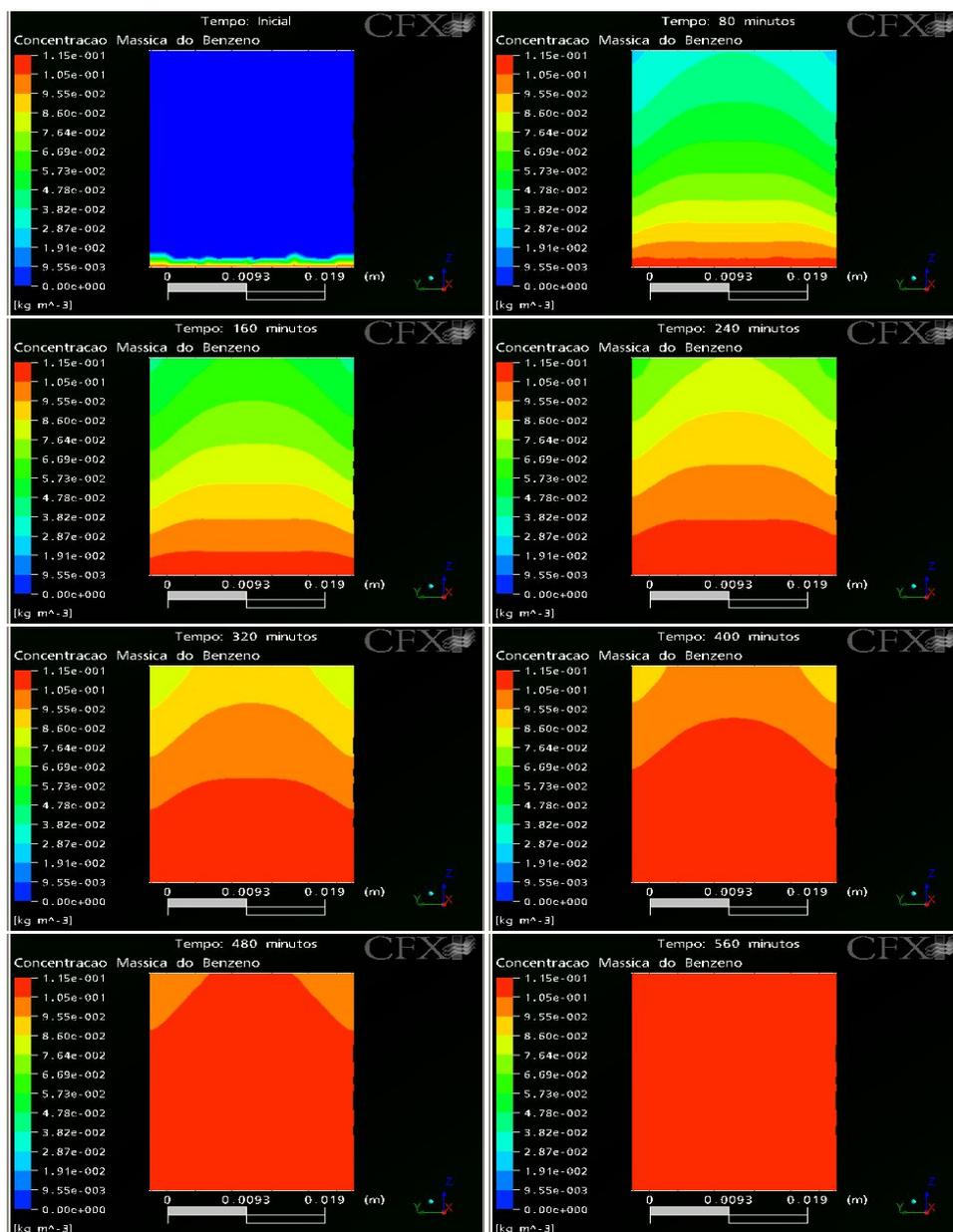


Figura 32 - Perfil de concentração ao longo da coluna no experimento para o Benzeno á 115 ppm de efluente com altura do leito de 3,1 cm e velocidade de 54,6 ml/min.

## *CAPÍTULO VI*

### VI Conclusões e Sugestões

#### VI.1 Conclusões

No presente trabalho foi realizado o estudo do processo de adsorção dos compostos BTEXs em soluções aquosas utilizando como adsorvente carvão ativado, foram realizados estudos de equilíbrio, cinéticos em batelada e cinéticos em sistema contínuo.

Os estudos de equilíbrio consistiram na obtenção de isotermas para determinar a quantidade máxima de soluto adsorvido pelo adsorvente, nestes experimentos foram ajustados os modelos de Langmuir e de Freundlich. Os dois modelos apresentaram um bom ajuste aos dados experimentais sendo que o modelo de Langmuir foi utilizado no algoritmo numérico para a obtenção das curvas de ruptura.

Através das isotermas foram determinadas as capacidades máximas de adsorção de soluto para o composto benzeno e a mínima para o composto etilbenzeno, mostrando que a estrutura do composto químico interfere no processo de adsorção e que o carvão adsorve os compostos estudados.

Os estudos cinéticos em batelada consistiram na obtenção de curvas cinéticas para determinar o tempo necessário para alcançar o equilíbrio para cada composto e determinar o coeficiente de difusão efetivo para o carvão ativado, sendo esse determinado a partir da equação (42), este coeficiente pode ser utilizado para a obtenção do parâmetro cinético do filme sólido e futuramente para o uso em um algoritmo que resolva a equação da espécie química também para a fase sólida.

## CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O coeficiente de difusão efetivo apresentou o seu maior valor para o tolueno e o menor valor para o etilbenzeno, o que pode-se ser observado na Tabela 13 , vindo a confirmar que a estrutura do composto é um fator determinante na sua adsorção pelo carvão ativado, observando-se também é que o benzeno e tolueno apresentaram valores próximos entre si e o etilbenzeno e o-xileno também apresentaram valores próximos entre si.

Os estudos cinéticos realizados em sistema contínuo consistiram na obtenção das curvas de ruptura para o leito ou “Breakthrough” para os compostos BETXs, este experimento inicialmente foi realizado para o benzeno, visando obter os melhores parâmetros e pôde-se observar que, quanto maior for a vazão mais rápido é a ruptura do leito e independentemente da vazão a quantidade adsorvida de soluto pelo leito deve ser igual, só interferindo no retardamento da ruptura do leito.

Quanto à altura do leito se observou que, quanto maior é esse leito, maior é o tempo de ruptura, portanto a altura do leito se torna um parâmetro bastante significativo no processo, pois a altura do leito esta relacionada com a quantidade de carvão ativo na coluna de adsorção, logo quanto maior é essa altura maior é a capacidade de adsorção de soluto.

Nos experimentos finais pode-se observar que a capacidade de adsorção no caso do tolueno e o-xileno foi muito próxima ao obtido pelo benzeno, foi observada uma grande quantidade adsorvida pelo etilbenzeno, o que foi atribuído a um problema experimental e através das análises cromatográficas se observou a transformação na coluna de adsorção em outro composto, que era tido como impureza, não sendo conhecida a sua estrutura.

Pode-se observar também que o tolueno apresentou um maior tempo para alcançar a ruptura com relação ao benzeno, devido ao tolueno possuir uma concentração menor que a do benzeno, logo se conclui que a concentração é um fator que retarda o tempo de ruptura.

Através do uso da solução computacional, foi possível reproduzir adequadamente a situação de ruptura de uma coluna de adsorção, nas condições prescritas nos experimentos e a partir dessas simulações é possível extrapolar as condições dimensionais do leito e obter uma solução em escala industrial.

Para os casos estudados, a solução calculada pelo modelo ADSBTEX, apresentou um erro mínimo de 2,1 % e máximo de 7,5 %, quando relacionados aos

## CONCLUSÕES E SUGESTÕES

dados experimentais e para o modelo do CFX apresentou um erro mínimo de 2,51 % e máximo de 7,1 % também relacionados com os dados experimentais.

### VI.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

Sugere-se inicialmente ampliar os estudos para o tolueno e o-xileno, analogamente aos realizados para o benzeno, para obter mais detalhes do processo de adsorção para esses compostos. Quanto ao etilbenzeno se sugere antes de realizar os testes determinar o que está ocorrendo com o composto quando é adsorvido, se realmente ocorre à reação química no leito de carvão ativado.

Sugere-se realizar o estudo da adsorção com mistura dos compostos, não somente um composto e água como solvente, mas sim os quatro compostos e água como solvente simultaneamente, para observar seletividade entre os mesmos.

Sugere-se realizar o estudo de adsorção variando a temperatura do leito, através do uso de uma coluna encamisada e realizar estudos de dessorção para o processo, para determinar o grau de regeneração do adsorvente.

Sugere-se ainda o estudo de modelos mais complexos para descrever o processo de transferência de massa da coluna no interior da partícula, utilizando um modelo de difusão interna.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BORBA, C. E., GUIRARDELLO, R., SILVA, E. A., VEIT, M. T. e TAVARES. C. R. G., “*Removal of Nickel (II) Ions from Aqueous Solution by Biosorption in a Fixed Bed Column: Experimental and Theoretical Breakthrough Curves*”, *Biochemical Engineering Journal*, p.184-191 (2006).
- BRAILE, P. M. e CAVALCANTI, J. E. W. A., “*Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais*”, Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, São Paulo (1993).
- CARBOMAFRA, “*Boletim Técnico Carvão Ativado 119 Granulado*”, Curitiba, Paraná (2006).
- CARBOMAFRA, “*Informativo Técnico Carbono Ativado (Carvão Ativado)*”, Curitiba, Paraná (2004).
- CHATZOPOULOS, D. and VARMA, A., “*Aqueous-Phase Adsorption and Desorption of Toluene in Activated Carbon Fixed Beds: Experiments and Model*”, *Chemical Engineering Science*, Vol. 50, p. 127-141 (1995).
- COONEY, D. O., “*Adsorption Design for Wastewater Treatment*”, Lewis Publishers, USA (1999).
- CORRÊA, O. L. D., “*Petróleo: Noções Sobre Exploração, Perfuração, Produção e Microbiologia*”, Editora Interciência, Rio de Janeiro (2003).
- CUSSLER, E. L., “*Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*”, Cambridge University Press, New York (1984).

## BIBLIOGRAFIA

- DAIFULLAH, A. A. M. GIRGIS, B. S., “*Impact of Surface Characteristics of Activated Carbon on Adsorption of BTEX*”, *Colloids and Surfaces*, p. 181-193 (2003).
- FOGLER, H. S., “*Elementos de Engenharia das Reações Químicas*”, 3° Ed., Editora LTC, Rio de Janeiro (2002).
- GEANKOPLIS, C. J., “*Transport Processes and Unit Operations*”, 3° Ed., Prentice Hall, Englewood Cliffs (1993).
- GITIPOUR, S. BOWERS, M. T. HUFF, W. BODOCSI, A., “*The Efficiency of Modified Bentonite Clays for Removal of Aromatic Organics from Oily Liquid Wastes*”, *Spill Science & Technology Bulletin*, Vol. 4, p. 155 – 164 (1997).
- GOBATO, E. A. A. LANÇAS, F. M., “*Comparação entre Injeção na Coluna (“On-Column”) e Headspace Dinâmico na Determinação de Benzeno, Tolueno e Xilenos (BTX) em Amostras de Água*”, *Química Nova*, Vol. 24, p. 176 – 179 (2001).
- GUBULIN, J. C. e FREIRE, J. T. “*Laboratório Didático Tópicos Especiais em Fenômenos de Transporte*”, UFSCar, São Carlos (1990).
- HOUGHTON, S. L. and HALL, S., “*Simultaneous High Throughput and Quantitative Analysis of MTBE and BTEX by P&T-GCMS Using a Precept1 Autosampler*”, *Mineralogical Magazine*, Vol. 69, p. 677 – 686 (2005).
- Internacional Chemical Safety Cards, <http://www.cdc.gov/niosh/ipcs/icstart.html>
- Installation & Introduction to CFX-5
- LANÇAS, F. M., “*Cromatografia em Fase Gasosa*”, Editora Acta, São Carlos (1993).
- LEITÃO, A. RODRIGUES, A., “*The Simulation of Solid-Liquid Adsorption in Activated Carbon Columns Using Estimates of Intraparticle Kinetic Parameters*

## BIBLIOGRAFIA

- Obtained from Continuous Stirred Tank Reactor Experiments*”, The Chemical Engineering Journal, p. 239 -244 (1995).
- LIN, H. S. HUANG, C. Y., “*Adsorption of BTEX from Aqueous Solution by Macroreticular Resins*”, Journal of Hazardous Material, Vol. 70, p. 21-37 (1999).
- LOUGH, W. J, WAINER, I. W., “*High Performance Liquid Chromatography Fundamental Principles and Practice*”, Chapman & Hall, United Kingdom (1996).
- MALISKA, C. R., “*Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional*”, Editora LTC, Brasil (1995).
- MARIANO, J. B., “*Impactos Ambientais do Refino de Petróleo*”, Editora Interciência, Rio de Janeiro (2005).
- MCMASTER, M. C., “*HPLC: A Practical User’s Guide*”, Wiley – VCH, USA (1994).
- MORBIDELLI, M. SERVIDA, A. STORTI, G. CARRÀ, S., “*Simulation of Multicomponent Adsorption Beds. Model Analysis and Numerical Solution*”, Ind. Eng. Chem. Fundam, Vol. 21 (1982).
- MURILLO, R., GARCÍA, T. AYLÓN, E., CALLÉN, M. S., NAVARRO, M. V., LÓPEZ, J. M. E MASTRAL, A. M., “*Adsorption of Phenanthrene on Activated Carbons: Breakthrough Curve Modeling*”, Carbon, p. 2009-2017 (2004).
- NALLEY, C. and GOLDSMITH, H., “*Complete HPLC System for Educational and Routine Quality Control Purposes*”, Manual of SRI Model 210 D HPLC System (2004).
- PEDROZO, M. F. M., BARBOSA, E. M., CORSEUIL, H. X., SCHENEIDER, M. R. e LINHARES, M. M., “*Ecotoxicologia e Avaliação de Risco do Petróleo*”, Centro de Recursos Ambientais, Salvador (2002).

## BIBLIOGRAFIA

RUTHVEN, D. M., “*Principles of Adsorption and Adsorption Processes*”, John Wiley & Sons, New York (1984).

SILVA, A., MARIANI, V. C., SOUZA, A. A. U. e SOUZA, S. M. A. G. U., “*Numerical Study of n-Pentane Separation Using Adsorption Column*”, Brazilian archives of biology and technology, Vol. 48, p. 267-274 (2005).

SILVA, R. L. B. BARRA, C. M. MONTEIRO, T. C. do N. BRILHANTE, O. M., “*Estudo da Contaminação de Poços Rasos por Combustíveis Orgânicos e Possíveis Conseqüências para a Saúde Pública no Município de Itaguaí*”, Cad. Saúde Pública, Vol. 18, Rio de Janeiro (2002).

SMITH, J. M. VAN NESS, H. C. ABBOTT, M. M., “*Introdução a Termodinâmica da Engenharia Química*”, 5º Ed., LTC, Rio de Janeiro (2002).

SUZUKI, M., “*Adsorption Engineering*”, Kodansha Tokio, Japan (1990).

KELLY, W. R. HORNBERGER, G. M. HERMAN, J. S. MILLS, A. I., “*Kinetics of BTX Biodegradation and Mineralization in Batch and Column Systems*”, Journal of Contaminant Hydrology, p. 113-132 (1996).

# ANEXO 1

Neste anexo apresentamos as análises realizadas em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para o carvão ativado CARBOMAFRA 119.

## L.A.I. CCN - IPEN

Central Laboratories

Date: outubro 31, 2007

Requester: Dr. Riella  
 Vendor:  
 Material: carvão  
 Heat No:

Report :  
 Objective:  
 Calibration: 0.57803  $\mu\text{m}/\text{Pixel}$

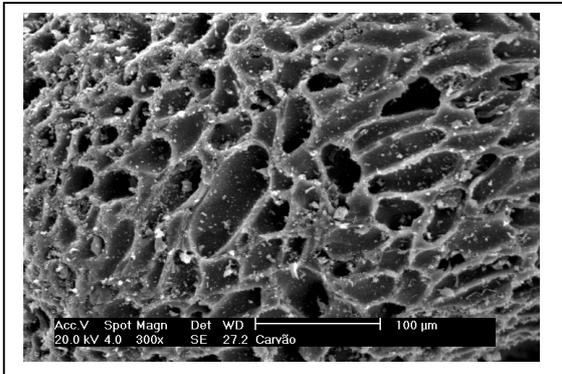


Fig. 1 Captured image

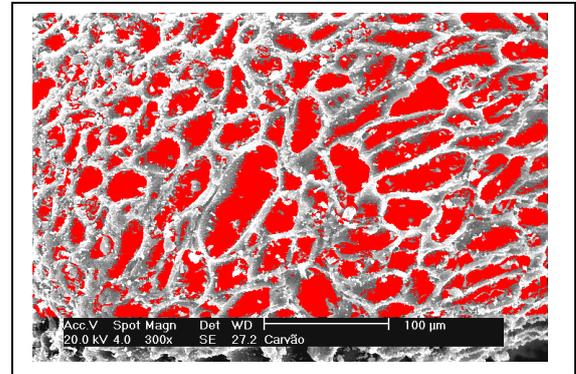


Fig. 2 Detected image

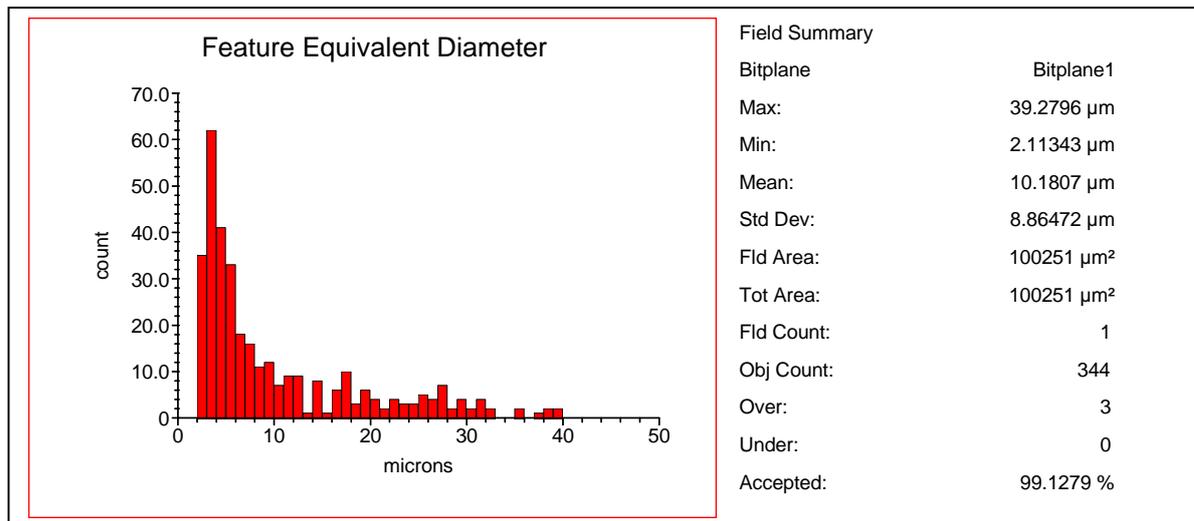


Fig. 3 Image Analysis Measurements

### Comments

L.A.I. CCN

Central Laboratories

Date: outubro 31, 2007

Requester: Dr. Riella  
 Vendor:  
 Material: Carvão ativado  
 Heat No:

Report :  
 Objective:  
 Calibration: 1.00000 µm/Pixel

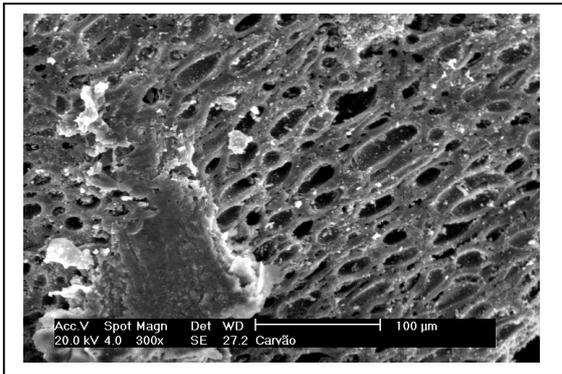


Fig. 1 Captured image

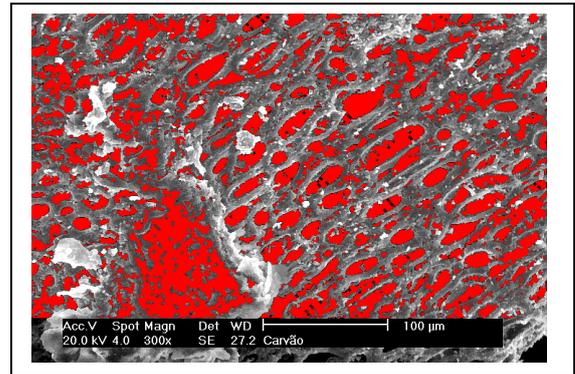


Fig. 2 Detected image

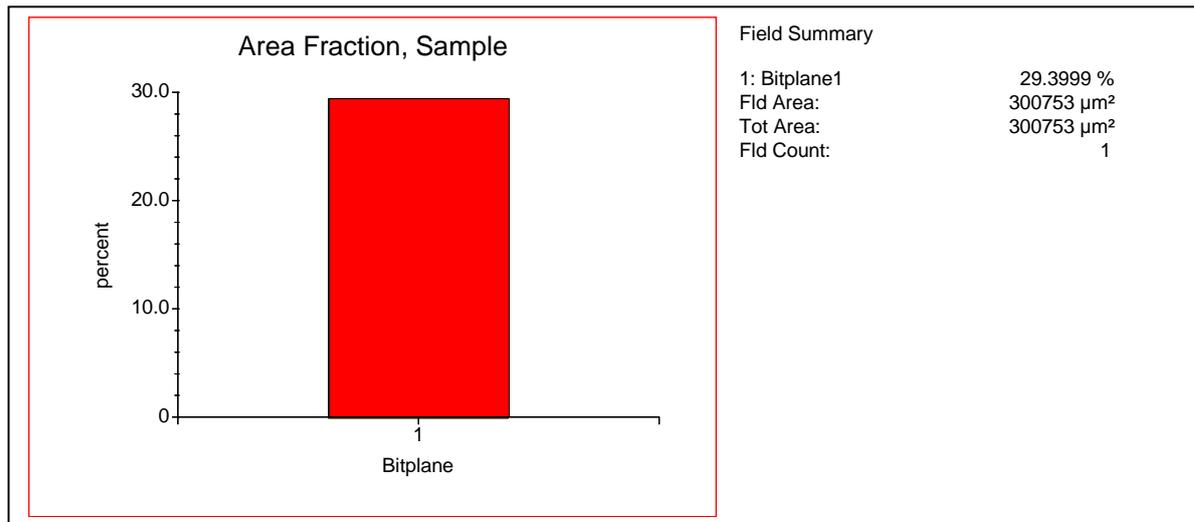


Fig. 3 Image Analysis Measurements

Comments: Porosidade relativa a uma só partícula

## ANEXO 2

Neste anexo apresentamos os coeficientes de transferência de massa.

Tabela 1 – Coeficiente de transferência de massa do filme líquido.

Composto	Coeficiente de transferência de massa de filme líquido ( $10^3$ cm/s)
Benzeno (vazão = 54,6 ml/min)	5,66
Benzeno (vazão = 45,9 ml/min)	5,27
Tolueno (vazão = 45,6 ml/min)	4,84
Etilbenzeno (vazão = 45,6 ml/min)	4,52
o-Xileno (vazão = 45,6 ml/min)	4,52

Tabela 2 – Coeficiente de transferência de massa do filme sólido.

Composto	Coeficiente de transferência de massa de filme sólido ( $10^6$ cm/s)
Benzeno	6,52
Tolueno	3,305
Etilbenzeno	1,75
o-Xileno	2,1

Obs: Devido ao baixo valor do coeficiente de transferência de massa, deve-se resolver o algoritmo na maior precisão possível, pois uma baixa precisão pode acarretar erros no mesmo.