



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

MARCOS PAULO RIBEIRO GARCEZ

**APLICAÇÃO DE MODELOS ANALÍTICOS NA DESCRIÇÃO
DE PROCESSOS DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO**

São Luís
2021

MARCOS PAULO RIBEIRO GARCEZ

**APLICAÇÃO DE MODELOS ANALÍTICOS NA DESCRIÇÃO
DE PROCESSOS DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Colegiado de Curso da Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. José Roberto Pereira Rodrigues

São Luís
2021

Ribeiro Garcez, Marcos Paulo.

Aplicação de modelos analíticos na descrição de processos de adsorção em leito fixo /
Marcos Paulo Ribeiro Garcez. - 2021.
78 f.

Orientador: José Roberto Pereira Rodrigues.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Curso de Engenharia Química,
Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2021.

1. Adsorção. 2. Corante. 3. Leito Fixo. 4. Modelos Analíticos. I. Pereira Rodrigues,
José Roberto. II. Título.

MARCOS PAULO RIBEIRO GARCEZ

APLICAÇÃO DE MODELOS ANALÍTICOS NA DESCRIÇÃO DE PROCESSOS DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Colegiado de Curso da Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia Química.

Defesa em: ___/___/_____

Conceito obtido: _____

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. José Roberto Pereira Rodrigues (Orientador)
DEEQ/CCET/UFMA

Prof. Dr. Fabio Alejandro Carvajal Flórez
DEEQ/CCET/UFMA

Prof. Dr. Marcelo Fábio Leonardo
DEEQ/CCET/UFMA

AGRADECIMENTOS

A Deus e a Meishu Sama por toda saúde e força para ultrapassar os desafios e dificuldades.

A minha família por todo apoio ao longo de minha vida e também nesse momento de grande conquista.

Ao meu orientador José Roberto Pereira Rodrigues pela paciência, por acreditar no meu potencial e ser meu guia durante a realização de pesquisas científicas e elaboração deste trabalho de conclusão de curso.

Aos professores Fabio Carvajal, Marcelo Leonardo, Jaiver Figueroa, Harvey Alexander, Gilvan Dias, Cícero Bezerra e aos demais professores que passaram por minha graduação por todo o conhecimento, pelos conselhos e pela ajuda com a qual guiaram meu aprendizado.

A Mauro Góes, pela profunda amizade, experiência em laboratório e oportunidade de trabalhar no desenvolvimento de artigos acadêmicos.

Aos meus amigos que estiveram comigo nos momentos bons e ruins, especialmente para Suringo Falcão, Saulo Silva, Beatriz Almeida, Andreia Lemos e muitos outros as quais tenho grande estima e estarão sempre no meu coração.

A todos os meus companheiros de laboratório, pela amizade e auxílio nos mais diversos momentos as quais necessitei de ajuda.

Ao Laboratório de Materiais e Engenharia de Processos, Laboratório de Química de Interfaces e Materiais e todos os demais laboratórios que foram essenciais no desenvolvimento de pesquisas acadêmicas e na minha formação acadêmica e profissional.

Agradeço à Universidade Federal do Maranhão por me proporcionar um ambiente criativo e amigável para os estudos. Sou grato a cada membro do corpo docente, à direção e a administração dessa instituição de ensino.

E a todos que, diretamente ou indiretamente, contribuíram para que fosse possível a minha graduação no curso de Engenharia Química.

*“Quem ama a vida e ajuda o próximo, será amado
e protegido por Deus onde quer que esteja.”*

Meishu-Sama

GARCEZ, M. P. R. **Aplicação de modelos analíticos na descrição de um processo de adsorção em leito fixo**. 2021. 78 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso de Bacharelado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2021.

RESUMO

A análise de um processo de adsorção em leito fixo demanda uma investigação detalhada sobre os parâmetros operacionais do sistema, o que pode ser demasiadamente complexo em testes experimentais. O uso de modelos analíticos é uma alternativa para avaliação da viabilidade de um projeto, pois são modelos simples e precisos na descrição de curvas de ruptura e obtenção de parâmetros de processo. Neste estudo foi avaliada a performance de modelos matemáticos na representação da dinâmica de remoção de corante em leito fixo. O desempenho dos modelos foi analisado a partir de dados experimentais de curva de ruptura obtidos na literatura, onde foi investigada a remoção de azul de metileno em leito fixo contendo carvão de babaçu. A análise dos parâmetros operacionais do leito fixo foi realizada através do software WepPlotDigitizer[®]. O método de otimização Levenberg-Marquardt foi empregado para o estudo de regressão não linear dos modelos analíticos. O modelo de Yan foi o que melhor representou o comportamento dinâmico das curvas de ruptura. A análise dos parâmetros de desempenho da coluna mostrou uma baixa capacidade de adsorção e reduzida eficiência de utilização do leito. Os parâmetros propostos neste trabalho mostraram elevada influência da ZTM no processo e baixo rendimento dos ciclos operacionais no sistema. Além disso, o modelo de Yan mostrou que a dispersão axial e o coeficiente de transferência de massa no filme externo não sofreram mudanças significativas entre os ensaios. O uso de modelos analíticos é uma alternativa promissora para a compreensão dos fenômenos que envolvem a adsorção em coluna de leito fixo, possibilitando a avaliação de novas abordagens para descrição da dinâmica do processo, indo além das aplicações originais dos modelos.

Palavras-chave: Adsorção. Leito fixo. Corante. Modelos analíticos.

GARCEZ, M. P. R. **Application of analytical models in the description of fixed bed adsorption processes.** 2021. 78 f. Undergraduate thesis (Bachelor in Chemical Engineering) – Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2021.

ABSTRACT

The analysis of a fixed bed adsorption process can be too complex in experimental tests due to requiring a detailed investigation of the system operating parameters. An alternative to assess the feasibility of a project is the application of analytical models, as they are simple and accurate methods for describing the breakthrough curves and obtaining process parameters. This study evaluated the performance of mathematical models at representing the dye removal dynamics in a fixed bed column. The performance of the models was analyzed based on experimental data obtained from the breakthrough curve in the literature, which investigated the removal of methylene blue in a column containing Babassu charcoal. The analysis of the operational parameters of the fixed bed was performed using the WepPlotDigitizer® software. The Levenberg-Marquardt optimization method was used to study the nonlinear regression of the analytical models. Yan's model was the one that best represented the dynamic behavior of the breakthrough curves. The analysis of the column performance parameters showed a low adsorption capacity and a reduced fixed-bed utilization efficiency. The parameters proposed in this work showed an elevated influence of MTZ in the process and a low yield of operating cycles in the system. Furthermore, Yan's model demonstrated that the axial dispersion and the mass transfer coefficient in the external film did not change significantly across the tests. The use of analytical models is a promising alternative for understanding the phenomena involving column adsorption, allowing the evaluation of new approaches to describing the process dynamics and going beyond the original applications of the models.

Keywords: Adsorption. Fixed bed. Dye. Analytical models.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação dos tipos de isothermas segundo a classificação de BET	06
Figura 2 – Mecanismos de transferência de massa e dispersão em leito fixo: 1 – Difusão nos poros; 2 – Difusão no sólido; 3 – Cinética de reação; 4 – Difusão no filme externo; 5 – Mistura do fluido	10
Figura 3 – Representação do deslocamento da zona de transferência de massa na coluna e evolução da curva de ruptura.....	13
Figura 4 – Representação da metodologia de análise por meio de áreas da curva de ruptura	16
Figura 5 – Representação ilustrativa do volume de controle empregado para os balanços de massa na coluna	22
Figura 6 – Comparação entre dados experimentais e preditos das curvas de ruptura para o ensaio 1 utilizando modelos de Clark, Thomas, Yan e Yoon-Nelson.....	36
Figura 7 – Avaliação do modelo de Lapidus-Amudson para os dados experimentais e preditos pelo modelo de Yan das curvas de ruptura para o ensaio 1.....	42
Figura 8 – Comparação entre dados experimentais e preditos das curvas de ruptura para o ensaio 2 utilizando modelos de Clark, Thomas, Yan e Yoon-Nelson.....	46
Figura 9 – Avaliação do modelo de Lapidus-Amudson para os dados experimentais e preditos pelo modelo de Yan das curvas de ruptura para o ensaio 2.....	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Descrição do balanço de massa na fase fluida para adsorção em leito fixo	24
Tabela 2 – Dados experimentais de Ribeiro (2016)	30
Tabela 3 – Análise estatística e paramétrica do desempenho dos modelos analíticos	38
Tabela 4 – Descrição dos parâmetros de eficiência do leito fixo	40
Tabela 5 – Determinação da porosidade.....	41
Tabela 6 – Comparação entre modelos de dispersão axial.....	43
Tabela 7 – Avaliação dos coeficientes de transferência de massa no filme externo	44
Tabela 8 – Análise estatística e paramétrica do desempenho dos modelos analíticos	47
Tabela 9 – Descrição dos parâmetros de eficiência do leito fixo	48
Tabela 10 – Determinação da porosidade.....	50
Tabela 11 – Comparação entre modelos de dispersão axial.....	51
Tabela 12 – Avaliação dos coeficientes de transferência de massa no filme externo	52

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CNLU	Comprimento de Leito Não Utilizado
CLU	Comprimento de Leito Utilizado
LA	Lapidus-Amudson
TCLV	Tempo de contato no leito vazio
TRV	Tempo de residência verdadeiro
ZTM	Zona de transferência de massa

LISTA DE SÍMBOLOS

A	constante do modelo de Clark [adimensional]
a_c	área de superfície externa das partículas por unidade de volume de partículas [L^{-1}]
A_p	área superficial da partícula [L^2]
a_y	constante do modelo de Yan [adimensional]
C_e	concentração de equilíbrio do soluto na fase fluida [$M L^{-3}$]
C_{eq}	concentração de equilíbrio na fase líquida [$M L^{-3}$]
CLNU	comprimento de leite não utilizado [L]
CLU	comprimento de leite utilizado [L]
C_o	concentração do adsorvato na solução de entrada [$M L^{-3}$]
C_s	concentração de soluto na fase fluida [$M L^{-3}$]
$C_{saída}$	concentração de azul de metileno na saída do leito fixo [$M L^{-3}$]
D_c	diâmetro da coluna [L]
d_e	diâmetro equivalente a uma esfera [L]
D_L	coeficiente de dispersão longitudinal [$L^2 T^{-1}$]
D_m	dispersão mecânica [$L^2 T^{-1}$]
D_{ms}	difusividade molecular do soluto [$L^2 T^{-1}$]
d_p	diâmetro da partícula esférica [L]
E_k	erro em relação ao coeficiente de transferência de massa no filme externo [adimensional]
E_q	erro em relação à capacidade total de adsorção [adimensional]
E_τ	erro em relação ao tempo de 50% de saturação da operação [adimensional]
F_{OBJ}	função objetivo [adimensional]
H	constante de Henry [$L^3 M^{-1}$]
k_{ads}	constante cinética de adsorção [$L^3 M^{-1} T^{-1}$]
K_{cl}	constante cinética de Clark [T^{-1}]
k_{des}	constante cinética de dessorção [T^{-1}]
k_f	coeficiente de transferência de massa de filme externo [$L T^{-1}$]
$k_{f,esf}$	coeficiente de transferência de massa no filme externo para partícula esférica [$L T^{-1}$]
$k_{f,deq}$	coeficiente de transferência de massa no filme externo para partícula com diâmetro equivalente a uma esfera [$L T^{-1}$]
K_F	constante de Freundlich [$M M^{-1}$][$L^3 M^{-1}$] ^(1/n)
$k_{f,cor}$	coeficiente de transferência de massa no filme externo pela correlação empírica [$L T^{-1}$]

$k_{f,coo}$	coeficiente de transferência de massa no filme externo pelo modelo de Cooney [$L T^{-1}$]
K_L	constante de Langmuir [$L^3 M^{-1}$]
K_{th}	constante cinética de Thomas [$L^3 T^{-1} M^{-1}$]
K_{yn}	constante cinética do modelo de Yoon-Nelson [T^{-1}]
L	comprimento do leito [L]
L_p	comprimento da placa plana equivalente ao raio da partícula [L]
m	massa de adsorvente na coluna [M]
n	constante relacionada com a intensidade de adsorção [adimensional]
N	numero de pontos experimentais [adimensional]
N_{ca}	número de ciclos aproveitados [adimensional]
N_{cp}	número de ciclos não aproveitados [adimensional]
P	produtividade do processo [$M T^{-1}$]
Pe	número de Peclet [adimensional]
Pe_p	número de Peclet da partícula [adimensional]
P_{max}	produtividade máxima [$M T^{-1}$]
q	concentração média do adsorvato na fase sólida [$M M^{-1}$]
Q	vazão de alimentação da solução [$L^3 T^{-1}$]
q^*	quantidade adsorvida no equilíbrio na fase sólida [$M M^{-1}$]
q_b	quantidade adsorvida por volume de coluna até o tempo de ruptura [$M M^{-1}$]
q_{bat}	capacidade do adsorvente na saturação do processo de batelada [$M M^{-1}$]
q_{leito}	quantidade adsorvida total por massa de adsorvente [$M M^{-1}$]
q_{max}	capacidade máxima de adsorção [$M M^{-1}$]
q_{mod}	capacidade máxima de adsorção do modelo [$M M^{-1}$]
q_t	quantidade adsorvida total por volume de coluna [$M M^{-1}$]
q_{th}	capacidade máxima de adsorção do modelo de Thomas [$M M^{-1}$]
q_y	capacidade máxima de adsorção do modelo de Yan [$M M^{-1}$]
q_{yn}	quantidade de soluto adsorvido pelo adsorvente [M]
r	coeficiente de transferência de massa [T^{-1}]
R^2	coeficiente de determinação [adimensional]
R_d	razão de perda do processo [adimensional]
Re	número de Reynolds [adimensional]
R_L	fator de separação [adimensional]
Sc	número de Schmidt [adimensional]
Sh	número de Sherwood [adimensional]

t	tempo [T]
t_b	tempo de ruptura [T]
t_c	tempo de primeiro ciclo de operação [T]
TCLV	tempo de contato no leito vazio [T]
t_d	tempo equivalente ao soluto que sai da coluna até o tempo máximo de operação [T]
t_e	tempo de exaustão [T]
TRV	tempo de residência verdadeiro [T]
t_t	tempo estequiométrico [T]
t_u	tempo útil [T]
t_{ZTM}	tempo equivalente ao soluto que sai na região de ZTM [T]
V	volume total referido à área transversal unitária do leito vazio [L]
v_i	velocidade intersticial do fluido [$L T^{-1}$]
V_L	volume do leito fixo [L^3]
v_m	taxa de migração [$L T^{-1}$]
V_{min}	volume mínimo para saturar o leito por unidade de área transversal do leito vazio [L]
z	coordenada na direção da altura do leito [L]

Letras gregas

β_d	expoente tensor de dispersão [adimensional]
α_L	dispersividade longitudinal do meio poroso na direção do transporte [L]
ε	porosidade do leito [adimensional]
ρ_s	densidade da solução [$M L^{-3}$]
μ_m	viscosidade dinâmica da solução [$M L^{-1} T^{-1}$]
η	aproveitamento do adsorvente [adimensional]
ε_r	eficiência de utilização do leito [adimensional]
ε_f	eficiência de remoção do soluto [adimensional]
α_1	eficiência de remoção do soluto até o tempo máximo de operação [adimensional]
α_2	eficiência de remoção do soluto na região de ZTM da curva de ruptura [adimensional]
β	eficiência do primeiro ciclo de operação [adimensional]
τ	tempo necessário para que o adsorvente chegue a 50% da sua saturação [T]
τ_{exp}	tempo experimental necessário para que o adsorvente chegue a 50% da sua saturação [T]

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO	II
AGRADECIMENTOS	III
EPÍGRAFE	IV
RESUMO.....	V
ABSTRACT	VI
LISTA DE FIGURAS.....	VII
LISTA DE TABELAS	VIII
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	IX
LISTA DE SÍMBOLOS	X
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 Objetivo geral	3
2.2 Objetivos específicos.....	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1 Adsorventes.....	5
3.2 Isotermas de adsorção.....	5
3.2.1 ISOTERMA DE HENRY	7
3.2.2 ISOTERMA DE LANGMUIR.....	7
3.2.3 ISOTERMA DE FREUNDLICH.....	8
3.3 Adsorção em leito fixo.....	9
3.3.1 CURVA DE RUPTURA	11
3.3.2 PARÂMETROS DE EFICIÊNCIA DA COLUNA	13
3.3.3 DISPERSÃO	18
3.3.4 TRANSFERÊNCIA DE MASSA NO FILME EXTERNO.....	20
3.4 Modelagem de adsorção em leito fixo.....	21
3.4.1 MODELOS ANALÍTICOS PARA CURVAS DE RUPTURA.....	25
3.4.1.1 Modelo de Thomas	25
3.4.1.2 Modelo de Yoon-Nelson	26
3.4.1.3 Modelo de Yan	26
3.4.1.4 Modelo de Clark.....	27
3.4.1.5 Modelo de Lapidus-Amudson	28
3.4.1.6 Modelo de Cooney	28

4	MATERIAL E MÉTODOS.....	30
4.1	Análise de dados experimentais	30
4.2	Análise Estatística.....	33
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1	Estudo das curvas de ruptura: Experimento 1.....	36
5.1.1	MODELOS ANALÍTICOS.....	36
5.1.2	PARÂMETROS DE EFICIÊNCIA	39
5.1.3	DISPERSÃO AXIAL.....	41
5.1.4	COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA NO FILME EXTERNO.....	44
5.2	Estudo das curvas de ruptura: Experimento 2.....	45
5.2.1	MODELOS ANALÍTICOS E PARÂMETROS DE EFICIÊNCIA.....	45
5.2.2	PARÂMETROS DE EFICIÊNCIA	48
5.2.3	DISPERSÃO AXIAL.....	49
5.2.4	COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA NO FILME EXTERNO.....	51
6	CONCLUSÃO	53
	REFERÊNCIAS	54

1 INTRODUÇÃO

A adsorção é considerada como o melhor e mais universal método de separação de equilíbrio, e apontada como umas das tecnologias mais aplicadas para tratamento de efluentes. Dentre as principais metodologias de adsorção, a operação unitária em leito fixo é extensivamente utilizada em aplicações industriais, devido à sua elevada eficácia para o tratamento de grandes volumes de águas residuais e ciclos de adsorção-dessorção, permitindo o reaproveitamento do adsorvente (KUKUČKA; KUKUČKA; KUKUČKA, 2016) e (LODEIRO, HERRERO; VICENTE, 2006). Esse tipo de sistema é conhecido por sua alta eficiência, fácil operação e baixo custo (DASTGERDI; MESHKAT; JALILI, 2019).

O emprego de leito fixo em simulações de operações de adsorção é uma ferramenta muito utilizada no design de processos industriais. Como otimizar o projeto e as condições de adsorção em leito fixo é uma importante questão a ser analisada. O desenvolvimento de metodologias para prever o comportamento da adsorção em leito fixo é necessário, pois reduz o custo relativo aos testes em escala laboratorial e planta piloto, antes da expansão (ORTIZ; RODRÍGUEZ; YANG, 2019). O modelo ideal deve ser matematicamente conveniente, capaz de dar uma estimativa exata do perfil de avanço da concentração e avaliar o efeito de cada variável na adsorção (XU; CAI; PAN, 2013).

Desenvolver um modelo que preveja com boa precisão o comportamento dinâmico dos mecanismos de adsorção em uma coluna de leito fixo é uma tarefa desafiadora, pois os perfis de concentração nas fases sólida e líquida variam com o espaço e tempo, e, portanto, não operam no estado estacionário (CALERO et al., 2011). A descrição de modelos para predição da curva de ruptura engloba uma gama de parâmetros que são essenciais na avaliação do desempenho do projeto, desde variáveis operacionais, como geometria, até parâmetros hidrodinâmicos e de adsorção (PIZZOLO, 2015).

Esse conjunto de parâmetros possui relação direta com a modelagem de adsorção em leito fixo, através de equações matemáticas que podem descrever a dinâmica do processo (NASCIMENTO et al., 2020). Comparativamente, a modelagem matemática é necessária para representar e correlacionar os dados da curva de avanço da concentração, possibilitando uma análise detalhada das características do sistema. Esses modelos são muito úteis na obtenção de dados sobre o desempenho do leito fixo e reduzem a demanda por experimentos práticos para a previsão de efeitos no sistema (AHMED; HAMEED, 2018).

Existem diferentes tipos de modelos preditivos que podem representar sistemas de adsorção em fluxo contínuo, dentre os quais se destacam os modelos analíticos e os métodos

numéricos. Os modelos analíticos são uma opção interessante para avaliação de curvas de ruptura, dada à simplicidade de resolução das equações matemáticas (CANTELI, 2013). Isso permite a rápida obtenção dos resultados e reduz a necessidade de programas mais sofisticados para o cálculo dos modelos matemáticos. Eles são importantes para avaliação de parâmetros de adsorção e cinéticos de um processo e podem prever o perfil de uma curva de avanço da concentração com qualidade (PATEL, 2019).

Considerando as diferentes variáveis e demandas específicas de precisão e simplicidade de cálculo, bem como as condições operacionais de cada projeto, é uma tarefa importante propor um modelo de uso geral. É uma tarefa complexa e difícil, pois a maior parte dos modelos derivados de diferentes suposições é adequada apenas para uma restrita faixa de situações e parâmetros, limitando as informações extraídas acerca da dinâmica do leito fixo (XU; CAI; PAN, 2013).

Nesse contexto, a comparação entre diferentes modelos analíticos na avaliação da curva de ruptura pode ser uma importante alternativa para melhorar a compreensão das condições operacionais e eficiência do processo. Eventualmente, o perfil da curva de avanço experimental pode não estar bem definido, possibilitando que a definição da melhor estratégia de modelagem seja decisiva na avaliação de parâmetros de eficiência do projeto, entre outros aspectos da operação. Além disso, é possível propor novos parâmetros de desempenho à medida que a melhora da descrição de algumas fases do processo de adsorção do leito fixo pode viabilizar o desenvolvimento de novas abordagens de análise.

Este trabalho irá se aprofundar nas possibilidades de avaliação do desempenho de um projeto por meio de um estudo detalhado de modelos analíticos e das condições operacionais. Os dados experimentais empregados tem como base o trabalho desenvolvido por Ribeiro (2016), e serão acompanhados de uma análise estatística referente ao ajuste de alguns modelos analíticos (THOMAS, 1944), (YOON; NELSON, 1984), (CLARK, 1987) e (YAN; VARARAGHAVAN; CHEN, 2001) utilizados neste trabalho. O modelo de melhor ajuste estatístico será empregado na análise de parâmetros de eficiência e na avaliação do comportamento da curva de ruptura, bem como na determinação da dispersão axial e do coeficiente de transferência de massa no filme externo, com intuito de analisar o desempenho dos dados preditos frente aos dados experimentais e correlações empíricas.

2 OBJETIVOS

Ante a necessidade de avaliar as características da curva de avanço da concentração e os diferentes parâmetros que integram sua análise, partindo de uma abordagem dinâmica de modelagem matemática, algumas metas foram estabelecidas para a elucidação dos questionamentos presentes.

2.1 Objetivo geral

Investigar a aplicação de modelos analíticos para a otimização da descrição do comportamento de curvas de ruptura e aperfeiçoamento no estudo de parâmetros operacionais em um sistema de adsorção em leito fixo.

2.2 Objetivos específicos

- Comparação do ajuste estatístico de modelos analíticos frente às curvas de ruptura experimentais;
- Avaliação das características operacionais do processo de adsorção no leito fixo entre os ensaios estudados;
- Análise de desempenho e desenvolvimento de parâmetros de eficiência da coluna;
- Comparação entre a determinação da dispersão axial e o coeficiente de transferência de massa no filme externo obtida via modelo analítico e por correlações empíricas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A adsorção é descrita como uma técnica de separação de espécies químicas através de um fenômeno físico-químico que envolve transferência de massa. Em suma, ele acontece através da interação entre um ou mais componentes da fase fluida que contém o soluto adsorvível, denominado adsorvato ou adsorbato, e uma fase sólida, designada como adsorvente. O fluxo de massa entre as fases tem como força motriz a gradiente de concentração dos componentes na fase fluida e na fase sólida (THOMMES et al., 2015).

A natureza do processo de adsorção é relacionada com uma força resultante com direção normal à superfície, ou seja, que atua em direção aos poros da partícula, e que precisa ser balanceada. Essa força surge devido à diferença em algumas características entre átomos da superfície e de regiões mais internas do sólido poroso, como posição dos átomos e número de coordenação. A neutralização da força resultante gera uma energia superficial, que é responsável pela manutenção da ligação entre a espécie adsorvida e o adsorvente (CIOLA, 1981 *apud* VASQUES, 2008). O tipo de ligação varia de acordo com sua intensidade, e pode ser classificada de duas maneiras: adsorção química, ou quimiossorção, e adsorção física, ou fisissorção (ROUQUEROL et al., 2013).

A fisissorção é constituída por forças intermoleculares fracas, conhecidas como ligações do tipo Van der Waals. Como as moléculas de adsorvato não interagem quimicamente com o adsorvente, elas permanecem aderidas à estrutura do material poroso, presas apenas por efeitos de forças atuantes sobre as moléculas através da superfície do adsorvente e de interação entre moléculas vizinhas de adsorvato (IVETIC, SRDIC e ANTOV, 2014). Essa interação física envolve a formação de camadas moleculares sobrepostas na superfície do adsorvente. Por ser um processo reversível, existem limitações para a aplicação em uma ampla faixa de temperaturas (ADELEKE et al., 2019a) e (THOMMES et al., 2015).

A quimiossorção é definida pela presença de forças intermoleculares fortes, que são oriundas de um compartilhamento ou troca de elétrons entre as espécies adsorvidas e o adsorvente, com formação de ligação química, sendo, normalmente, de natureza irreversível. Nessa configuração de ligação, ocorre uma distribuição em modelo de monocamada através da superfície do sólido poroso (ADELEKE et al., 2019a). A quimiossorção geralmente ocorre em condições de temperaturas elevadas e a energia de adsorção existe entre 200 – 400 kJ/mol (ROUQUEROL et al., 2013).

A adsorção pode ser acompanhada de um processo inverso denominado dessorção, quando a natureza da reação é reversível. A troca iônica também é um fenômeno de adsorção,

que acontece quando uma ou mais espécies iônicas são adsorvidas nos sítios ativos do sólido simultaneamente com a dessorção de uma fração equivalente de espécies iônicas (ZAMBON, 2003). A qualidade de uma adsorção é afetada por diversos fatores, como propriedades do adsorvato, a estrutura e morfologia do adsorvente, a temperatura do meio, pH, a natureza da interação adsorvato-adsorvente e o tempo de contato (CARPINÉ, 2011).

3.1 Adsorventes

A escolha do adsorvente adequado para um processo de adsorção é essencial para a eficiência do projeto. A decisão deve ser baseada no tipo de adsorbato que se deseja empregar, assim como das condições de operação do sistema, como pH e temperatura, pois o modo como o adsorvente vai interagir com a espécie química é a chave do sucesso da reação. Em geral, são escolhidos materiais com grande área superficial, alta seletividade, boa taxa de transferência de massa e baixo custo (MARIN, 2013).

A qualidade da operação de adsorção é descrita pela capacidade de remoção do componente de interesse da fase fluida. Nesse contexto, a distribuição e o tamanho dos poros são importantes na interface de contato e disponibilidade dos sítios ativos para as moléculas adsorvidas. A configuração adequada dessas propriedades deve levar em conta as dimensões estruturais dos solutos, pois o acesso às regiões mais internas da partícula tem que atender as propriedades do soluto, levando em conta também a afinidade entre os grupos funcionais do adsorvato e do adsorvente (GUIMARÃES, 2010) e (ADELEKE et al., 2019b).

A maioria dos materiais sólidos utilizados são estruturas de elevada porosidade, devido ao processo de adsorção ser desenvolvido inicialmente nas paredes dos poros e sítios ativos nas proximidades dessas regiões, e depois se difundir para região intrapartícula (FRANCO, 2018). Em relação aos principais adsorventes empregados comercialmente, os mais conhecidos são carvão ativado, zeólitas, alumina ativada, sílica gel, entre outros (CARPINÉ, 2011). Rivera-Utrilla et al. (2011) relataram que adsorventes comerciais possuem áreas superficiais entre $500 - 1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

3.2 Isotermas de adsorção

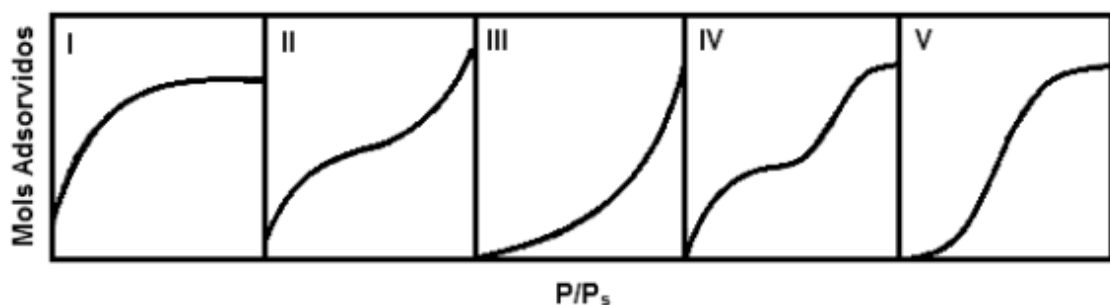
Na construção de projetos de coluna de leito fixo, a compreensão da interação entre o adsorvato e o adsorvente é a base para o entendimento da capacidade e qualidade da adsorção, bem como da avaliação da viabilidade técnica e econômica da operação para projetos de

escala industrial (BORNA et al., 2016). A melhor maneira de avaliar as informações de equilíbrio de um determinado processo acontece pelo estudo da relação entre a concentração de adsorvato na fase sólida e no seio da solução de tratamento em condições de equilíbrio adsorvato-adsorvente, mantendo constante alguns parâmetros, como temperatura e pH, através do uso de relações matemáticas denominadas isoterma de adsorção (MARTIN, 2012).

Os estudos de isotermas de adsorção geralmente acontecem em sistemas de batelada, por serem modelos de grande simplicidade, com uso de poucos recursos e equipamentos. A variação de diferentes concentrações iniciais permite a construção de uma isoterma de equilíbrio, um método gráfico, que reflete a capacidade de um material sólido em adsorver um soluto da fase fluida, a partir de condições experimentais controladas (ZHU; CHEN, 2019).

Os perfis de isoterma de equilíbrio podem ser agrupados em cinco categorias, de acordo com a classificação BET (ou Brunauer), de modo que essas designações dizem respeito à maioria dos perfis encontrados na literatura. A figura 1 apresenta os tipos de isoterma que são encaixados na classificação BET, cuja diferença é visível no perfil das curvas de equilíbrio estudadas (RUTHVEN, 1984).

Figura 1 – Representação dos tipos de isotermas segundo a classificação de BET



Fonte: RUTHVEN, 1984

As isotermas que são representadas por curvas com concavidade voltada para baixo, como o tipo I, são consideradas os modelos mais favoráveis, pois adsorvem muito bem mesmo com pequenas quantidades de soluto. As isotermas com curvas de concavidade voltadas para cima, como o tipo III, são historicamente designadas como “desfavoráveis”. Outros modelos de isotermas, como os tipos II, IV e V, apresentam um ou mais pontos de inflexões. As designações favoráveis e desfavoráveis referem-se ao comportamento de leito fixo para a etapa de saturação, de modo que uma isoterma favorável promove uma maior eficiência do leito. Isto se torna particularmente importante para um processo regenerativo, no

qual uma isoterma favorável pode ser decisiva para que a regeneração ocorra de forma eficaz (GREEN; SOUTHARD, 2019) e (THOMMES et al., 2015).

É importante ressaltar que as isotermas de equilíbrio impactam diretamente na zona de transferência de massa e, portanto, no perfil de operação de modelos de leito fixo, apesar da influência de efeitos cinéticos nesses sistemas. Como a maioria dos sistemas de adsorção apresentam sólidos porosos, a adsorção é favorecida e o impacto da dessorção nos modelos é muito reduzido (BORNA et al., 2016). Alguns dos modelos matemáticos empregados na descrição de equilíbrios de adsorção são as isotermas de Henry, Langmuir e Freundlich, e apresentam algumas vantagens, como a simplicidade deles e a predição da maioria dos perfis de isotermas relatados em trabalhos científicos (ALMEIDA, 2012).

3.2.1 ISOTERMA DE HENRY

É considerado o modelo de isoterma mais fácil de analisar, pois se trata de uma relação linear entre a quantidade de soluto adsorvido nas partículas e sua concentração de equilíbrio na fase fluida (FOGLER, 2016). Segundo Navarro (2007), é utilizada quando se trabalha com baixas concentrações de soluto, sendo o modelo descrito pela equação 1:

$$q^* = HC_e \quad (1)$$

Onde q^* é a quantidade adsorvida no equilíbrio na fase sólida [$M M^{-1}$], H é a constante de Henry [$L^3 M^{-1}$], e C_e é a concentração da solução no equilíbrio [$M L^{-3}$].

3.2.2 ISOTERMA DE LANGMUIR

O modelo de isoterma desenvolvido por Langmuir (1918) foi o primeiro a ser desenvolvido. Este modelo, como citado na classificação BET, está relacionado com o fenômeno de adsorção química, que acontece em monocamada e representa uma ligação de forte intensidade entre adsorvato e adsorvente. Por conta disso, não apresenta bons ajustes quando a ocorrência de interações de Van der Waals são mais pronunciadas no sistema. A equação 2 descreve o ajuste matemático da isoterma de Langmuir:

$$q^* = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

Onde q_* é a quantidade adsorvida no equilíbrio na fase sólida [$M M^{-1}$], q_{\max} é a capacidade máxima de adsorção [$M M^{-1}$], K_L é a constante de Langmuir [$L^3 M^{-1}$] e C_e é a concentração da solução no equilíbrio [$M L^{-3}$].

As principais considerações a respeito desse modelo são: uma molécula apenas é adsorvida em um sítio ativo; sem interação entre moléculas de soluto vizinhas, equivalência energética entre os sítios de adsorção; número finito de sítios ativos. A heterogeneidade da superfície de partículas porosas representa uma limitação para o modelo, mas o modelo de Langmuir geralmente tem bom ajuste com dados experimentais (BAJPAI; JAIN, 2012). Uma característica essencial da isoterma de Langmuir é a avaliação do termo (R_L), um parâmetro de equilíbrio de natureza adimensional, apresentado na equação 3.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (3)$$

Onde R_L é o fator de separação [adimensional], K_L é a constante de Langmuir [$L^3 M^{-1}$] e C_o é a concentração inicial do adsorbato [$M L^{-3}$]. Em uma interpretação mais detalhada, o valor R_L indica que a natureza da adsorção pode ser desfavorável ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$), favorável ($0 < R_L < 1$) ou irreversível ($R_L = 0$) (CHAYID; AHMED, 2015).

3.2.3 ISOTERMA DE FREUNDLICH

O modelo de isoterma desenvolvido por Freundlich (1932) é uma isoterma de adsorção empírica para uma condição não ideal em superfícies heterogêneas, bem como não é restrito para formação de monocamadas, e se trata de um processo reversível (RYU, et al., 2016). A equação de Freundlich é dada pela equação 4:

$$q^* = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

Onde q_* é a quantidade adsorvida no equilíbrio na fase sólida [$M M^{-1}$], K_F é a constante de Freundlich [$M M^{-1}][L^3 M^{-1}]^{(1/n)}$, C_e é a concentração da solução no equilíbrio [$M L^{-3}$] e n é a constante relacionada com a intensidade de adsorção [adimensional].

As principais considerações sobre a isoterma de Freundlich são: não há previsão de saturação, o que demonstra a possibilidade de formação de camadas infinitas e superfícies com

heterogeneidade energética. Possui bom ajuste em relação a sistemas de adsorção líquido-sólido. A análise do parâmetro n fornece um caminho para avaliar se a isoterma é favorável ou não. Quanto maior o valor de n , mais forte a interação adsorbato/adsorvente e melhores são as condições de adsorção no sistema (SEPÚLVEDA; CUEVAS; CONTRERAS, 2015).

3.3 Adsorção em leito fixo

Entre os processos de separação de espécies químicas, a adsorção em leito fixo é uma via muito empregada em aplicações industriais, especialmente em tratamento de efluentes. Comparado aos sistemas de adsorção em batelada, as operações de adsorção em leito fixo são mais vantajosas em operações de larga escala, considerando o espaço reduzido para execução do projeto, baixos custos operacionais, facilidade de regeneração do adsorvente e tratamento de grandes volumes (AICHOOR et al., 2019) e (FIGUEIREDO, 2014).

Um modelo de leito fixo é um sistema contínuo de injeção de uma fase fluida em meio estacionário, com a vazão controlada para evitar a suspensão das partículas no interior do leito (ORTIZ; AGUILERA; OLLERO, 2014). A fase fluida, durante o percurso no leito, transfere massa e calor, de modo que o sistema atinja a saturação do adsorvente, podendo ser transformado em sistema cíclico, através de processos combinados de adsorção e dessorção.

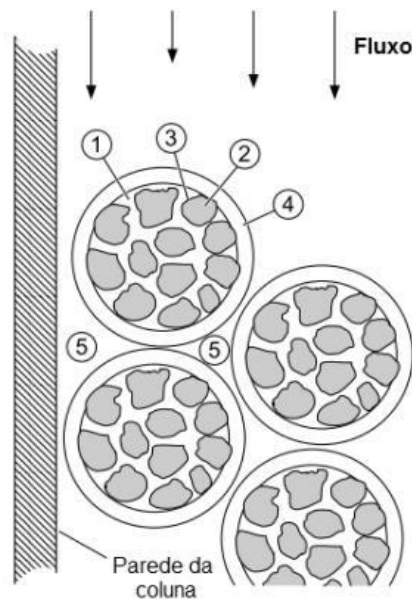
A eficiência de um projeto de leito fixo de adsorção está atrelada a uma combinação de variáveis de processo, essencialmente dependentes dos três elementos que compõem o sistema: fase fluida, fase estacionária e a geometria do leito fixo. Segundo Fogler (2016), a adsorção em partículas é regida por algumas etapas básicas, como difusão no poro, cinética de adsorção superficial e a difusão externa, realizadas em sítios ativos na superfície e em regiões internas à partícula.

A figura 2 apresenta os principais fenômenos de transferência de massa e transporte que abrangem a relação adsorbato-adsorvente em um leito fixo e suas localizações no volume de controle, cada qual com sua força motriz distinta, conduzindo a um conjunto de parâmetros diferentes. É importante notar que os fenômenos apresentados estão divididos em três grupos principais: mecanismos de transporte intrapartícula, transporte extrapartícula e mecanismos dispersivos (FOGLER, 2016).

O mecanismo de transporte intrapartícula, pode ser limitado pela difusão nos poros, difusão no sólido e a cinética de adsorção na superfície do adsorvente. A difusão nos poros descreve a migração das moléculas retidas no filme externo para diferentes extensões de poros. A difusão no sólido refere-se ao transporte na fase adsorvida para condições em que as

moléculas do soluto nunca escapam do campo de força da superfície adsorvente. Essa difusão pode ocorrer ao longo de uma superfície por um processo envolvendo diferentes locais de adsorção, descrito como difusão superficial (GREEN; SOUTHARD, 2019).

Figura 2 – Mecanismos de transferência de massa e dispersão em leito fixo: 1 – Difusão nos poros; 2 – Difusão no sólido; 3 – Cinética de reação; 4 – Difusão no filme externo; 5 – Mistura do fluido



Fonte: Franco (2018).

A cinética de adsorção denota uma resistência cinética à ligação em uma interface fluido-adsorvente ou em um ligante funcional. As taxas de adsorção e dessorção em adsorventes porosos são geralmente controladas pela transferência de massa dentro da rede de poros, em vez da cinética de sorção na interface fluido-sólido. Outro mecanismo importante é o efeito da convecção intrapartícula, que ocorre quando existe a presença de partículas com poros de grandes dimensões e interconectados em uma grande extensão. Apesar do baixo impacto do fluxo mássico nos poros das partículas em relação ao fluxo global do sistema, ela pode interferir no processo de difusão de macromoléculas, pois o transporte dessas espécies químicas ocorre lenta e gradualmente (FRANCO, 2018) e (GREEN; SOUTHARD, 2019).

Os mecanismos de transporte extrapartícula são definidos pelo tipo de contato e depende das condições hidrodinâmicas locais nas regiões externas à partícula. O mecanismo de difusão no filme externo é um fenômeno que diz respeito ao deslocamento das espécies químicas da fase fluida para a superfície externa do adsorvente, numa interface líquido-sólido, definida como “filme”. No caso dos mecanismos dispersivos, estes podem ser descritos como

o espalhamento de um soluto em torno de partículas sólidas no leito. Ela decorre da formação de gradientes de velocidade média em diferentes canais devido à variação das dimensões dos poros e da trajetória das moléculas em decorrência da tortuosidade, reentrâncias e interligações entre os canais (GREEN; SOUTHARD, 2019) e (DELGADO, 2006).

A interação entre todos esses componentes do processo torna complexas a modelagem e a simulação desses modelos de adsorção, pois uma variedade de mecanismos físicos e químicos afetam o desempenho do processo, que estão relacionados com efeitos de dispersão hidrodinâmica, taxas de transferência de massa e calor, queda de pressão e limitações cinéticas, por exemplo (DÍAZ-BLANCAS et al., 2020).

3.3.1 CURVA DE RUPTURA

A leitura da dinâmica de adsorção em um leito fixo pode ser feita através da determinação da concentração de saída do adsorvato através do tempo. A relação típica que descreve o uso dessa técnica é denominada curva de ruptura. Ela é usualmente apresentada como uma razão entre a concentração de saída e a concentração inicial de uma espécie química na fase fluida, em função do tempo (AICHOOR, 2019).

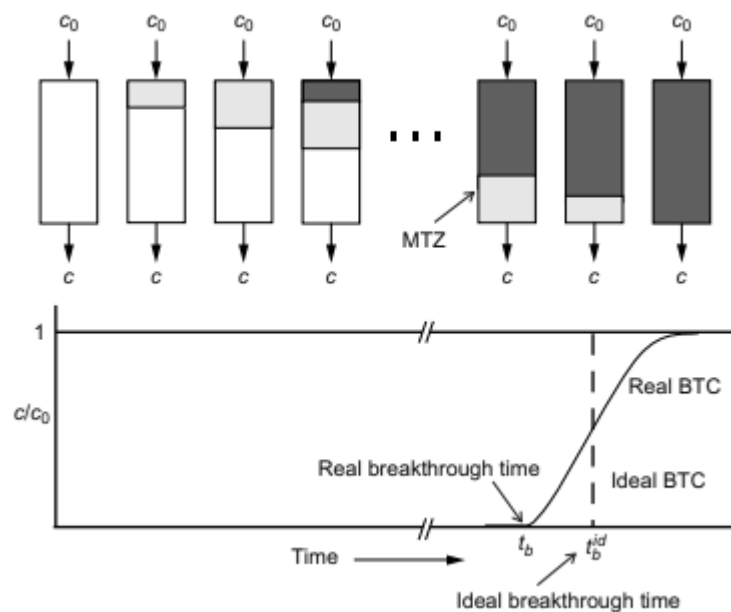
Durante a adsorção em leito fixo, cada partícula adsorvente acumula adsorvato da solução de percolação, desde que o estado de equilíbrio seja alcançado. Esse processo de equilíbrio ocorre continuamente, camada por camada, da entrada até a saída da coluna. No entanto, por conta da lenta cinética de adsorção, não existe uma fronteira nítida entre as camadas adsorventes saturadas e não saturadas. Em vez disso, o equilíbrio ocorre em uma zona significativamente ampla do leito adsorvente, conhecida como zona de transferência de massa (ZTM) ou zona de adsorção (WORCH, 2012).

O perfil de adsorção de um soluto dentro de um leito fixo, em um determinado tempo, segundo Worch (2012) pode ser dividido em três diferentes zonas. A zona primária se situa entre a entrada do leito e a ZTM, e nessa região a capacidade de adsorção está esgotada e não acontece mais transferência de massa da fase líquida para as partículas adsorventes. A segunda zona é o local onde se forma a ZTM. É a região da transferência de massa da fase fluida para o sólido adsorvente. A forma, comprimento e altura dessa zona dependem da taxa de adsorção e da forma da curva de equilíbrio. A terceira zona é a região terminal do leito, depois da ZTM, e seu comportamento depende diretamente do desempenho da zona anterior.

Na fase inicial do processo, a transferência de massa ocorre, principalmente, nas regiões próximas a entrada da fase fluida, a primeira camada em contato com a matriz porosa.

Depois de um período, essa camada inicial da coluna é saturada e o avanço da adsorção segue ao longo da altura da coluna, acompanhando o desenvolvimento da ZTM (CANTELI, 2013). Quando essa zona se estabelece até a região terminal do leito, o ponto de ruptura é alcançado, e o avanço da concentração se torna mais nítido à medida que avança até o esgotamento da capacidade de adsorção da operação (NASCIMENTO et al., 2020). A figura 3 apresenta a descrição do perfil de concentração em relação ao tempo de operação.

Figura 3 – Representação do deslocamento da zona de transferência de massa na coluna e evolução da curva de ruptura



Fonte: WORCH (2012).

Na condição ideal, quando alcançado a capacidade de adsorção da coluna, o projeto atinge a eficiência máxima e é evidenciada uma função degrau, cujo deslocamento acontece entre a concentração de efluente em zero até a concentração inicial (GUIMARÃES, 2010). Em condições reais de operação, o perfil sigmoideal é observado em curvas de ruptura. Isso ocorre devido às resistências à transferência de massa e a dispersão axial, e indica que uma fração do leito não foi utilizada (MARIN et al., 2014). A condição ideal e a condição real para os perfis de concentração de efluente na saída do leito podem ser vistos na figura 3.

No estudo de uma curva de ruptura devem-se levar em consideração todas as características do sistema, pois durante a saturação do leito, é formado o perfil de avanço da concentração, que pode ser entendida como a observação da soma de todos os efeitos de interação entre os envolvidos no processo através da concentração do soluto na fase fluida. O

deslocamento das espécies químicas cria gradientes de concentração na solução e na fase sólida que variam ao longo do interior da coluna e do tempo (VOLTAN et al., 2016).

Como o objetivo da elaboração de projetos de leito fixo é buscar formas mais eficientes de avaliar e maximizar a capacidade de adsorção de um sistema, novas metodologias podem ser propostas para aperfeiçoar a dinâmica da operação. O uso de suportes porosos nas extremidades do leito, como esferas de vidro, auxilia na distribuição do fluxo de massa ao longo do diâmetro da coluna, evitando a formação de canais preferenciais, que geram zonas inativas de adsorção (FIGUEIREDO, 2014). Outra forma de evitar esse fenômeno é empregando o fluxo ascendente em um recheio empacotado (FONTES, 2010).

Os efeitos dessas metodologias causam mudanças no perfil da zona de transferência de massa, o que permite avaliar o desempenho das aplicações testadas em termos das condições de saturação do leito. Um controle adequado da vazão também é importante para que o contato entre adsorvato e adsorvente seja eficiente. A vazão considerada ideal promove melhores condições para a adsorção, de modo que a pressão aplicada na superfície do carvão é suficiente para as moléculas entrarem em contato com toda a zona de transferência de massa e ter tempo suficiente para alcançar o equilíbrio químico, ocorrendo o processo de adsorção em maior extensão das moléculas da solução (STYLIANOU et al., 2007).

3.3.2 PARÂMETROS DE EFICIÊNCIA DA COLUNA

A qualidade da adsorção em um leito fixo pode ser medida pelo estudo das condições operacionais do sistema, e alguns parâmetros são estabelecidos para a avaliação da eficiência do projeto. Eles podem ser obtidos pela análise da curva de ruptura, e podem indicar se o desempenho do processo é favorável para a ampliação de escala, ou se é necessário a otimização do projeto (OLIVEIRA, 2013). Entre esses parâmetros, podemos citar a CNLU (comprimento de leito não utilizado), CLU (comprimento de leito utilizável), eficiência de utilização do leito, eficiência de remoção do soluto, produtividade, aproveitamento do adsorvente e capacidade de adsorção da coluna.

Os tempos de uma curva de ruptura indicam fases importantes no estudo de sistemas de filtração, por conta de serem ferramentas para realização do scale-up de um projeto, partindo de uma escala laboratorial para um projeto piloto. Para realizar o scale-up do equipamento, é definido o parâmetro comprimento de leito não utilizado (CLNU). Este comprimento é definido baseado em duas medidas de tempo, o tempo estequiométrico (t_i) e o

tempo equivalente à capacidade utilizável (t_u), representadas pelas equações 5 e 6, respectivamente (GEANKOPLIS; HERSEL; LEPEK, 2018).

$$t_t = \int_0^{t_e} \left(1 - \frac{C}{C_o}\right) dt \quad (5)$$

$$t_u = \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C}{C_o}\right) dt \quad (6)$$

Onde t_u é o tempo útil [T], t_t é o tempo estequiométrico [T], C_o é a concentração de adsorvato na solução de entrada [$M L^{-3}$], t_e é o tempo de exaustão [T] e t_b é o tempo de ruptura [T].

Primeiramente, deve ser encontrado o tempo de ruptura, que será o ponto de partida para determinação destes parâmetros. O tempo de ruptura (t_b) diz respeito ao tempo de início da saturação do adsorvente, quando a concentração de saída atinge 5% de C_o . O tempo de exaustão (t_e) é definido como o tempo onde a concentração final alcança a concentração inicial, a partir do primeiro ponto onde $C \approx C_o$. Em alguns casos, o tempo de exaustão pode ser definido em uma concentração inferior a concentração inicial, ou seja, C/C_o menor que 1 (COSTA, 2020).

O tempo útil diz respeito à região delimitada entre o início da operação até o tempo de ruptura, através da integral representada na equação 6. Esta integral pode ser interpretada também como a área acima da curva de ruptura, delimitada do instante inicial até o tempo de ruptura. Já o tempo estequiométrico (t_t) é dado pela área acima da curva entre o instante inicial e o tempo de exaustão. Uma boa relação entre esses termos fornece valiosas informações quanto à aplicabilidade de um sistema operacional, pois revela as características da adsorção no filtro e sua capacidade máxima de utilização em um determinado ciclo (GEANKOPLIS; HERSEL; LEPEK, 2018).

A partir desses dados, parte-se para a avaliação das características do modelo experimental. A CNLU é o primeiro parâmetro a ser determinado, e é relacionada diretamente com a geometria da coluna, no caso, a altura. A razão t_u/t_t fornece a fração do leito já utilizada quando se atinge o ponto de ruptura. Este dado é importantíssimo para o projeto de leitos de adsorção industriais. Caso as condições de operação do leito industrial sejam as mesmas do leito em pequena escala, basta determinar o comprimento do leito para saber qual a porção utilizável dele. Por consequência, o comprimento do leito não utilizável (CLNU), que

corresponde, na verdade, à zona de transferência de massa, pode ser determinado, conforme a equação 7 (GEANKOPLIS; HERSEL; LEPEK, 2018). O comprimento de leito utilizado (CLU) é apresentado na equação 8.

$$CLNU = \left(1 - \frac{t_u}{t_t}\right) L \quad (7)$$

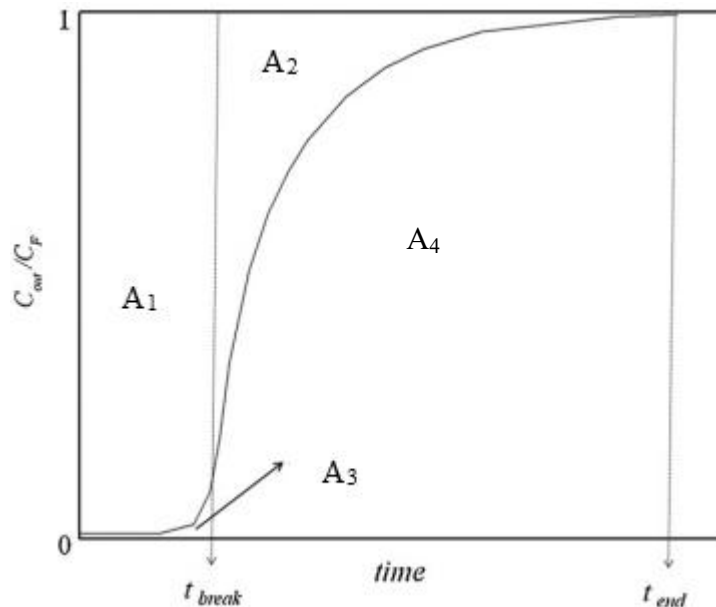
$$CLU = \left(\frac{t_u}{t_t}\right) L \quad (8)$$

Onde CLNU é o comprimento de leito não utilizado [L], CLU é o comprimento de leito utilizado [L], t_u é o tempo útil [T], t_t é o tempo estequiométrico [T] e L é o comprimento do leito [L].

Como parâmetros adicionais e de grande importância, a recuperação de soluto e a eficiência do leito também são consideradas eficiências da coluna. A eficiência de utilização do leito diz respeito ao quanto ela é utilizada em sua extensão para os fenômenos de adsorção, sendo relacionada com a CLU, e quanto maior seu valor melhor o desempenho da coluna. De modo semelhante, temos que a eficiência de remoção do soluto é avaliada como uma análise da adsorção do adsorbato perante a fase pré-saturação do leito, de modo a determinar se existem perdas de adsorbato, isto é, não adsorvidas pelo sistema e saindo pela coluna, antes do início da zona de transferência de massa (CREN et al., 2009).

Ambas podem ser obtidas por estudo de áreas na curva de ruptura, como mostrado na figura 4. Esse método proposto por Cren et al. (2009) divide a curva de ruptura em três áreas: a área A_1 diz respeito a capacidade de adsorção do adsorbente antes tempo de ruptura, enquanto a A_2 está definida entre o tempo de ruptura e o tempo de saturação do leito, e representa a capacidade de adsorção não eficiente do soluto da fase fluida. A área A_3 está relacionada com o soluto que sai da coluna antes do ponto de ruptura e a área A_4 está relacionada com o soluto que sai da coluna na região de entre o tempo de ruptura e o tempo de exaustão. A figura abaixo apresenta a descrição da metodologia gráfica a partir da apresentação das áreas de interesse.

Figura 4 – Representação da metodologia de análise por meio de áreas da curva de ruptura



Fonte: Adaptado de Cren et al. (2009).

As equações 9 e 10 representam a eficiência de utilização do leito e a eficiência de remoção do soluto, respectivamente.

$$\varepsilon_r = \frac{t_u}{t_t} = \frac{A_1}{A_1 + A_2} \quad (9)$$

$$\varepsilon_f = \frac{t_u}{t_b} = \frac{A_1}{A_1 + A_3} \quad (10)$$

Onde ε_r é a eficiência de utilização do leito [adimensional], ε_f é a eficiência de remoção do soluto [adimensional], t_u é o tempo útil [T], t_t é o tempo estequiométrico [T] e t_b é o tempo de ruptura [T].

Além disso, é apresentado também um termo adicional para estudo da eficiência, conhecida como produtividade. Esse parâmetro diz respeito ao comportamento do adsorvente em relação à capacidade de adsorção por unidade de tempo, ou seja, a “velocidade” de adsorção do sistema perante as condições propostas (OLIVEIRA, 2013). Para a condição de produtividade ideal de uma coluna de leito fixo, a relação t_t/t_c é igual a 1 e o valor de P se torna máximo. Desse modo, é possível avaliar o desempenho do adsorvente (equação 11) comparando com a condição ideal, através da razão de ambos, exposto em termos de P, em porcentagem, como mostrado na equação 12.

$$P = Q \cdot C_o \cdot \frac{t_t}{t_e} \quad (11)$$

$$(\%)P = \frac{P}{P_{max}} = \frac{t_t}{t_e} \quad (12)$$

Onde P é a produtividade do processo [$M T^{-1}$], P_{max} é a produtividade máxima [$M T^{-1}$], C_o é a concentração do adsorvato na solução de entrada [$M L^{-3}$], Q é a vazão de alimentação da solução [$L^3 T^{-1}$], t_u é o tempo útil [T], t_t é o tempo estequiométrico [T].

A quantidade adsorvida na coluna pode ser avaliada através de dois parâmetros diferentes, em termos de volume de coluna ou de massa de adsorvente. Independente do critério, os valores fornecem importantes características do processo de adsorção no meio contínuo, sendo passível de comparação com sistema batelada através do potencial de remoção (OLIVEIRA, 2013) e (FRANCO et al., 2020). As fórmulas para análise desses parâmetros são a quantidade adsorvida total por volume de coluna (equação 13), quantidade adsorvida por volume de coluna até o tempo de ruptura (equação 14) e quantidade adsorvida total por massa de adsorvente (equação 15).

$$q_t = \frac{C_o Q}{V_L} t_t \quad (13)$$

$$q_b = \frac{C_o Q}{V_L} t_u \quad (14)$$

$$q_{leito} = \frac{C_o Q}{m} \cdot \int_0^{t_e} \left(1 - \frac{C}{C_o}\right) dt \quad (15)$$

Onde q_t é quantidade adsorvida total por volume de coluna [$M M^{-1}$], q_b é a quantidade adsorvida por volume de coluna até o tempo de ruptura [$M M^{-1}$], q_{leito} é a quantidade adsorvida total por massa de adsorvente [$M M^{-1}$], V_L é o volume do leito fixo [L^3], t_u é o tempo útil [T], t_e é o tempo de exaustão [T], t_t é o tempo estequiométrico [T] e m é a massa de adsorvente na coluna [M].

O aproveitamento do adsorvente (η) é definido como a razão entre a quantidade total adsorvida em leito fixo e a quantidade adsorvida em batelada, de modo a avaliar o

desempenho de um sistema contínuo frente a um sistema batelada, sendo quanto mais próximo de 1, melhores são as características de adsorção do meio em leito fixo (CANTELI, 2013). A equação 16 apresenta a relação que descreve esse parâmetro.

$$\eta = \frac{q_{leito}}{q_{bat}} \quad (16)$$

Onde η é o aproveitamento do adsorvente [adimensional], q_{leito} é a capacidade do adsorvente na saturação do processo em leito fixo [$M M^{-1}$] e q_{bat} é capacidade do adsorvente na saturação do processo de batelada [$M M^{-1}$].

3.3.3 DISPERSÃO

A dispersão é um mecanismo de transporte que caracteriza o grau de mistura do adsorvato quando é deslocado por advecção através do meio poroso. É frequentemente definida em termos de um coeficiente de dispersão axial, onde os mecanismos que contribuem para sua ocorrência na fase fluida são agrupados num único coeficiente efetivo (DELGADO, 2006). A determinação da dispersão axial é de grande interesse para o projeto e operação de leitos fixos, pois é um importante indicador das propriedades hidrodinâmicas da coluna e da eficiência da operação (NAIDU; MATHEWS, 2019).

A dispersão axial pode ser obtida através de diferentes metodologias, sendo as correlações empíricas uma importante ferramenta para análise preliminar do parâmetro. A aplicação dessas correlações está condicionada a alguns parâmetros operacionais, facilmente obtidos pela descrição das condições experimentais, não sendo necessário o uso de dados da curva da ruptura (DELGADO, 2006). Algumas correlações empíricas de dispersão são descritas na literatura, tais como as correlações de Butt (1980) e Freeze e Cherry (1979).

A correlação de Freeze e Cherry é muito empregada para o cálculo de dispersão de soluto em meio poroso, principalmente na remoção de contaminantes de águas residuais (CARNEIRO, 2014), (MEFFE et al., 2010) e (CHEN et al., 2009). A dispersão mecânica analisa os gradientes locais de velocidade do fluido entre os poros ocasionando a mistura mecânica. O coeficiente de dispersão mecânica (D_m), neste caso, é válido para a análise da dispersão axial, a qual é definida seguindo a relação empírica apresentada na equação 17. A dispersividade longitudinal do meio poroso é mostrada na equação 18 (PIZZOLO, 2015).

$$D_m = \alpha_L v_i^{\beta_d} \quad (17)$$

$$\alpha_L = 0.1L \quad (18)$$

Onde D_m é a dispersão mecânica [$L^2 T^{-1}$], α_L é a dispersividade longitudinal do meio poroso na direção do transporte [L], β_d é uma constante que assume valores entre 1 e 2 [adimensional], v_i é a velocidade intersticial do fluido [$L T^{-1}$], L é o comprimento do leito [L].

Segundo Freeze e Cherry (1979), o mecanismo de dispersão mecânica pode ser representado como uma função linear da velocidade intersticial do fluido, ou seja, β assume o valor de 1. Além, disso, a dispersividade longitudinal é dependente do comprimento do leito fixo. A dispersão mecânica, portanto, depende diretamente das características geométricas e condições de fluxo da operação.

O coeficiente de dispersão longitudinal também pode ser determinado através da correlação de Butt, representado pela equação 19, válida para líquidos em recheios empacotados. O número de Peclet e do número de Reynolds são necessários para aplicação nessa correlação e apresentados pelas equações 20 e 21, respectivamente (ALMEIDA, 2012).

$$D_L = \frac{v_i d_p}{Pe_p} \quad (19)$$

$$Pe_p = \frac{0.2 + 0.011Re^{0.48}}{\varepsilon} \quad (20)$$

$$Re = \frac{\rho_s v_i d_p}{\mu_m} \quad (21)$$

Onde D_L é o coeficiente de dispersão axial [$L^2 T^{-1}$], v_i é a velocidade intersticial do fluido [$L T^{-1}$], d_p é o diâmetro da partícula esférica [L], Pe_p é o número de Peclet da partícula [adimensional], ε é a porosidade do leito [adimensional], Re é o número de Reynolds da partícula [adimensional], ρ_s é a densidade da solução [$M L^{-3}$], μ_m é a viscosidade dinâmica da solução [$M L^{-1} T^{-1}$].

3.3.4 TRANSFERÊNCIA DE MASSA NO FILME EXTERNO

A resistência à transferência de massa no fenômeno de adsorção nas partículas do leito fixo pode ocorrer, segundo Marin et al. (2014), através do filme externo formado entre o líquido e adsorvente, referente à difusão externa, nos poros dos sólidos (difusão nos poros) e através do efeito da adsorção, nos sítios de adsorção da matriz porosa. A análise da transferência de massa no filme externo é de grande importância na avaliação de desempenho do processo de adsorção em leito fixo, pois ela impacta diretamente no perfil da onda de avanço da concentração na curva de ruptura. As informações obtidas pelo comportamento da curva são essenciais na avaliação da eficiência da coluna (NAIDU; MATHEWS, 2019).

O coeficiente de transferência de massa no filme externo (k_f) é descrito como o inverso da resistência à transferência de massa suportada pelo soluto para se deslocar da fase fluida, através da camada limite da superfície (filme externo) para a superfície do adsorvente (STEPHEN et al., 2005). O coeficiente de transferência de massa no filme externo pode ser estimado através de correlações empíricas (BORBA, 2006). A correlação de Wakao e Funazkri (1978) pode ser utilizada para calcular k_f e é representada através da expressão 22. As fórmulas de Sherwood, Schmidt e Reynolds são apresentadas nas equações 23, 24 e 25, respectivamente.

$$Sh = 2.0 + 1.1Re^{0.6}Sc^{1/3} \quad (22)$$

$$Sh = \frac{k_f d_p}{D_{ms}} \quad (23)$$

$$Sc = \frac{\mu_m}{\rho_f D_{ms}} \quad (24)$$

$$Re = \frac{\rho_s v_i d_p}{\mu_m} \quad (25)$$

Onde Sh é o número de Sherwood [adimensional], Sc é o número de Schmidt [adimensional], Re é o número de Reynolds [adimensional], k_f é coeficiente de transferência de massa no filme externo [$L T^{-1}$], d_p é o diâmetro de partícula esférica [L], μ_m é a viscosidade

dinâmica da solução [$M L^{-1} T^{-1}$], D_{ms} é a difusividade molecular do soluto [$L^2 T^{-1}$], ρ_s é densidade da solução [$M L^{-3}$] e v_i é a velocidade intersticial do fluido [$L T^{-1}$].

É possível avaliar o efeito da introdução da esfericidade de partículas, para efeitos comparativos, na determinação do coeficiente de transferência de massa no filme externo. Para isso, é necessário utilizar o conceito de diâmetro de partícula equivalente, que avalia o diâmetro de partícula equivalente a uma esfera para uma partícula não esférica. A abordagem é relevante, pois a maioria dos adsorventes não são sólidos esféricos (BORBA et al., 2006). O diâmetro equivalente a uma esfera e a área superficial da partícula são apresentados nas equações 26 e 27, respectivamente.

$$d_e = 0.567 \sqrt{A_p} \quad (26)$$

$$A_p = 2L_p^2 \quad (27)$$

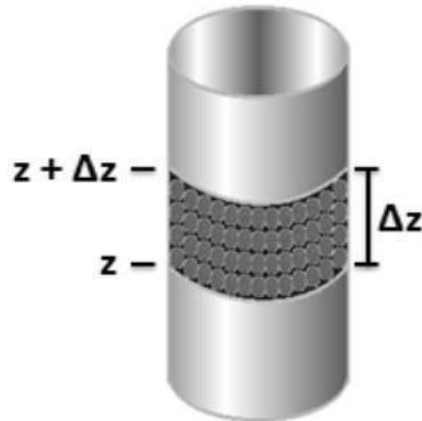
Onde d_e é o diâmetro equivalente a uma esfera [L], A_p é a área superficial da partícula [L^2] e L_p é o comprimento da placa plana equivalente ao raio da partícula [L].

3.4 Modelagem de adsorção em leito fixo

A modelagem matemática de processos físicos e químicos se constitui uma importante ferramenta para a previsão de comportamentos de diversos sistemas, pois a avaliação adequada do design e características operacionais de um sistema pode ser executada com um custo mínimo de implementação. Os modelos de bancada podem ser usados para a validação dos mesmos, e permitem que novas metodologias possam ser testadas e processos podem ser otimizados através de ajustes de parâmetros (DÍAZ-BLANCAS et al., 2020).

A base para a confecção de um modelo matemático para predição do perfil de adsorção em leito fixo deve levar em consideração a construção de um balanço de massa, realizado em volume de controle da coluna, de modo que se sejam aplicadas equações que traduzam adequadamente os dados de equilíbrio e de transferência de massa na coluna (AKSUN; GÖNEN, 2004). A figura 5 apresenta uma demonstração didática do balanço de massa em um volume de controle, delimitado pela direção do fluxo do fluido e dimensões da coluna, geralmente representadas por modelos de geometria cilíndrica.

Figura 5 – Representação ilustrativa do volume de controle empregado para os balanços de massa na coluna



Fonte: MARIN, 2013

De certo modo, o balanço de massa em regime transiente do sistema é feita a partir de um elemento de volume, em função da área de seção transversal da coluna e de uma altura diferencial (Δz). A relação entre a fase fluida e o sólido é estudada em termos da variação da concentração de adsorvato em função do tempo e da posição do mesmo no interior da coluna. A equação básica que descreve o balanço em um volume de controle $A_t \Delta z$ é definida pela expressão 28.

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Fluxo mássico de} \\ \text{entrada no volume} \\ \text{de controle} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Fluxo mássico de} \\ \text{saída no volume} \\ \text{de controle} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Acúmulo de massa no} \\ \text{volume de controle} \end{array} \right\} \quad (28)$$

A elaboração de algumas hipóteses é aplicada para o estudo de modelos voltados para curvas de ruptura, com intuito de simplificação das equações matemáticas. O modelo desenvolvido em balanços de massa na fase fluida e no recheio empacotado, geralmente é associado à descrição de métodos numéricos de curva de ruptura, leva em conta algumas considerações, tais como (BORBA, 2006):

- Processo isotérmico e isobárico;
- Porosidade de leito, velocidade e dispersão axial constantes no interior do leito;
- Propriedades físicas do adsorvente constantes;
- Dispersão radial em torno do diâmetro da coluna negligenciável;

- Apenas duas variáveis independentes: tempo e altura da coluna;
- Equilíbrio termodinâmico na interface sólido-líquido;
- Sentido unidirecional do transporte de espécies químicas.

O fluxo mássico de entrada e o fluxo mássico de saída são descritos em função da variação de concentração em função do comprimento do leito, acompanhados das condições de fluxo na região interna da coluna, como área de contato e velocidade do fluido em termos da porosidade do leito, enquanto o acúmulo de massa é descrito pela concentração de soluto na fase fluida e na fase sólida ao longo do tempo. As equações 29, 30 e 31 representam o fluxo mássico que entra na coluna, o fluxo mássico que sai da coluna e o acúmulo de massa no leito pela forma diferencial, respectivamente (BORBA, 2006).

$$N_z = \varepsilon A_t \left(v_i C - D_L \frac{\partial C}{\partial z} \right) \Big|_{z,t} \quad (29)$$

$$N_z = \varepsilon A_t \left(v_i C - D_L \frac{\partial C}{\partial z} \right) \Big|_{z+\Delta z,t} \quad (30)$$

$$N_z = A_t \Delta z \left(\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} - \rho_s \frac{\partial q}{\partial t} \right) \Big|_{z,t} \quad (31)$$

Avaliando a equação 28 através das equações 29, 30 e 31, e reescrevendo em termos de Δz , temos a equação 32.

$$\frac{\partial C}{\partial t} \Big|_z + \frac{\rho_s}{\varepsilon} \frac{\partial q}{\partial t} \Big|_z = \frac{D_L \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{z+\Delta z,t} - D_L \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{z,t}}{\Delta z} - \frac{v_i C \Big|_{z+\Delta z,t} - v_i C \Big|_{z,t}}{\Delta z} \quad (32)$$

O desenvolvimento matemático da equação 32, a partir da aplicação de limite, tendendo a zero, implica na formação de uma equação diferencial de segunda ordem. Essa equação, geralmente, é apresentada nos termos do balanço de massa na fase fluida, como mostrado na equação 33.

$$\frac{\partial C}{\partial t} + v_i \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\rho_s}{\varepsilon} \frac{\partial q}{\partial t} - D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = 0 \quad (33)$$

É importante ressaltar que cada elemento diferencial representa um fenômeno no processo. Para melhor entendimento da análise matemática aqui desenvolvida, a tabela 1 apresenta cada termo diferencial do balanço e seu respectivo significado.

Tabela 1 – Descrição do balanço de massa na fase fluida para adsorção em leito fixo

BALANÇO DE MASSA DA FASE FLUIDA	
$\frac{\partial C}{\partial t} + v_i \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\rho_s}{\varepsilon} \frac{\partial q}{\partial t} - D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = 0$	
Termo diferencial	Descrição do termo
$\frac{\partial C}{\partial t}$	Acúmulo do componente na fase fluida
$v_i \frac{\partial C}{\partial z}$	Transferência de massa por efeito convectivo
$\frac{\rho_s}{\varepsilon} \frac{\partial q}{\partial t}$	Acúmulo do componente na fase sólida
$D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}$	Transferência de massa por efeito da dispersão axial

Fonte: Próprio Autor (2021).

O modelo aqui apresentado leva em consideração a dispersão axial que, em alguns casos, também pode incluir a contribuição de efeito difusivo em meios porosos, relevante quando se opera em baixas velocidades (PIZZOLO, 2015). Em abordagens numéricas, que avaliam mais detalhadamente os fenômenos de adsorção, a representação do balanço de massa da fase sólida também precisa ser realizada para a introdução do efeito da adsorção. As equações de adsorção na fase sólida podem ser diferenciadas por mecanismos da taxa de adsorção (ALMEIDA, 2012).

3.4.1 MODELOS ANALÍTICOS PARA CURVAS DE RUPTURA

A escolha pelo uso de modelos analíticos para previsão de curvas de ruptura se deve pela simplicidade das equações matemáticas, sem a necessidade de métodos de resoluções numéricas, que demandam mais tempo e esforço computacional para resolução. As soluções analíticas são mais adequadas para adsorção monocomponente. Esses modelos, em geral, não empregam o uso da dispersão axial em sua formulação, de modo que a cinética de adsorção é a principal responsável pelo transporte do adsorvato entre as fases (CUEVAS, 2011).

Os modelos mais empregados para estudo de adsorção em leito fixo são os modelos de Thomas, Yan, Yoon-Nelson e Clark (AMADOR et al., 2021). Outros modelos também são aplicados para avaliação de parâmetros relevantes do projeto, como dispersão axial e coeficiente de transferência de massa. Os modelos de Lapidus-Amudson e Cooney fazem parte desse tipo de metodologia (ALHAMED, 2009).

3.4.1.1 Modelo de Thomas

O modelo analítico de Thomas (1944) foi desenvolvido para análise de um modelo de adsorção por troca iônica, em leito fixo, utilizando zeólitas. Como explicado por Ang et al. (2019), no modelo proposto, a taxa de adsorção é governada pela cinética de Langmuir, representada pela equação 34, que se apresenta em termos de adsorção e dessorção, esta última geralmente é desconsiderada.

São realizadas algumas considerações no modelo, como exclusão dos termos de dispersão axial, difusão intrapartícula e resistência à transferência de massa, propriedades do fluido e da fase sólida e condições experimentais constantes (FOO; LEE; HAMEED, 2013). A solução analítica é apresentada na equação 35.

$$\frac{dq}{dt} = k_{ads}C_p(q_{max} - q) - k_{des}q \quad (34)$$

$$\frac{C}{C_o} = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{K_{th}}{Q}(q_{th}m - C_oQt)\right]} \quad (35)$$

Onde k_{ads} é a constante cinética de adsorção [$L^3 M^{-1} T^{-1}$], q_{max} é capacidade máxima de adsorção [$M M^{-1}$], k_{des} é a constante cinética de dessorção [T^{-1}], m é a massa de adsorvente

na coluna [M], C_p é a concentração do adsorvato na fase sólida [$M L^{-3}$], C_o é a concentração do adsorvato na solução de entrada [$M L^{-3}$], Q é a vazão de alimentação da solução [$L^3 T^{-1}$], K_{th} é a constante cinética de Thomas [$L^3 T^{-1} M^{-1}$] e q_{th} é a capacidade máxima de adsorção do modelo de Thomas [$M M^{-1}$].

3.4.1.2 Modelo de Yoon-Nelson

O modelo desenvolvido por Yoon-Nelson (1984) é matematicamente similar ao modelo de Thomas, mas com uma teoria baseada na proporcionalidade das relações de probabilidade de adsorção de um adsorvato na partícula e a saturação do adsorvente com a taxa de redução da probabilidade de adsorção de uma molécula do soluto da fase fluida. É considerado um modelo de alta simplicidade e que não demanda características do adsorvato ou do leito fixo. A solução analítica do modelo é descrita na equação 36 (YOON; NELSON, 1984) e (MTHOMBENI, 2018).

$$\frac{C}{C_o} = \frac{1}{1 + \exp[K_{yn}(\tau - t)]} \quad (36)$$

Onde τ é o tempo necessário para que o adsorvente chegue a 50% da sua saturação [T], e K_{yn} a constante cinética do modelo de Yoon-Nelson [T^{-1}].

A quantidade de soluto adsorvido pelo adsorvente é expressa em termos da metade de toda a massa da espécie química que entra no leito em um período equivalente a 2τ , como apresentado na equação 37 (BORNA et al., 2016).

$$q_{yn} = \frac{1}{2} C_o Q 2\tau = C_o Q \tau \quad (37)$$

Onde q_{yn} é quantidade de soluto adsorvido pelo adsorvente [M], C_o é a concentração do adsorvato na solução de entrada [$M L^{-3}$], Q é a vazão de alimentação da solução [$L^3 T^{-1}$].

3.4.1.3 Modelo de Yan

Segundo Yan, Viraraghavan e Chen (2001), a construção do modelo foi proposta como forma de reduzir o erro existente no modelo matemático de Thomas, que considera a

cinética de reação como etapa da taxa de adsorção, enquanto, na maioria dos casos, é a transferência de massa que governa o mecanismo de adsorção. A solução de Yan é especialmente importante para as condições iniciais da operação e para tempos longos, e introduz a concentração de saída zero para a condição inicial de t ($t=0$), condição inexistente nos outros modelos apresentados (ZEINALI; GOREYSHI; NAJAFPOUR, 2012) e (LIU et al., 2019). A solução analítica de Yan é descrita na equação 38.

$$\frac{C}{C_o} = \frac{1}{1 + \left(\frac{C_o Q t}{q_y m}\right)^{a_y}} \quad (38)$$

Onde q_y é a capacidade máxima de adsorção do modelo de Yan [$M M^{-1}$], C_o é a concentração do adsorvato na solução de entrada [$M L^{-3}$], Q é a vazão de alimentação da solução [$L^3 T^{-1}$], m é a massa de adsorvente na coluna [M] e a_y é a constante do modelo de Yan [adimensional].

3.4.1.4 Modelo de Clark

O modelo de Clark (1987) foi desenvolvido através da relação entre a equação de Freundlich, expressa na equação 4 e o conceito da taxa de transferência de massa, expressa pela equação 39. Além disso, é avaliado no modelo o comportamento do fluxo da coluna como do tipo pistão (PATEL, 2019). A equação 40 descreve a solução analítica de Clark. O termo A é definido pela equação 41 e r é definido pela equação 42 (AMADOR et al., 2021).

$$U_o \frac{dC}{dz} = k_T (C_s - C_{eq}) \quad (39)$$

$$\frac{C}{C_o} = \left(\frac{1}{1 + A \exp(-rt)} \right)^{\frac{1}{n-1}} \quad (40)$$

$$A = \left(\frac{C_o^{n-1}}{C_b^{n-1}} - 1 \right) \exp(rt_b) \quad (41)$$

$$r = (n - 1) \frac{K_{cl}}{U_o} v_m \quad (42)$$

Onde C_s é a concentração de soluto na fase fluida [$M L^{-3}$], C_{eq} é a concentração de equilíbrio na fase líquida [$M L^{-3}$], n é a constante relacionada com a intensidade de adsorção [adimensional], C_o é a concentração do adsorvato na solução de entrada [$M L^{-3}$], C_b é a concentração de saída na ruptura [$M L^{-3}$], t_b é o tempo de ruptura [T] e K_{cl} é a constante cinética de Clark [T^{-1}], A é a constante do modelo de Clark [adimensional], r é o coeficiente de transferência de massa [T^{-1}], U_o é a velocidade superficial [$L T^{-1}$] e v_m é a taxa de migração [$L T^{-1}$].

3.4.1.5 Modelo de Lapidus-Amudson

Lapidus-Amudson (1952) avaliam que para condições de leitos fixos compridos, cujo recheio empacotado está livre de adsorvato e a concentração de entrada é descrita pela concentração inicial, a equação que descreve o balanço de massa diferencial de uma coluna pode ser convertida na solução analítica apresentada na equação 43.

$$\frac{C}{C_o} = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \operatorname{erf} \left[\left(\frac{v_i L}{4D_L} \right) \frac{V - V_{min}}{(VV_{min})^{1/2}} \right] \right\} \quad (43)$$

Onde V é o volume total referido à área transversal unitária do leito vazio [L], V_{min} é o volume mínimo para saturar o leito por unidade de área transversal do leito vazio [L] e D_L é o coeficiente de dispersão axial [$L^2 T^{-1}$].

3.4.1.6 Modelo de Cooney

O modelo desenvolvido por Cooney (1991) leva em consideração que, no início da operação do leito fixo, o mecanismo de fluxo mássico ao sólido é controlado apenas pela transferência de massa no filme externo, definida pela equação 44. Outra consideração é que o acúmulo do componente na fase fluida é nulo e $C_i = 0$, de modo que a equação 33, utilizando a equação 44 no balanço da fase sólida, se converte na equação 45. Para condição de contorno na entrada do leito definida para $C = C_o$, a concentração de saída é uma função da altura, e em

$z = L$, temos a descrição da solução analítica de Cooney, apresentada na equação 46. A equação de Peclet é definida pela equação 47.

$$\frac{dq}{dt} = k_f a_c (C_s - C_i) \quad (44)$$

$$v_i \frac{\partial C}{\partial z} + \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{\partial q}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (45)$$

$$\frac{C}{C_o} = \exp \left[\frac{P_e}{2} - \sqrt{\frac{P_e^2}{4} + \frac{(1 - \varepsilon) k_f a_c L^2}{\varepsilon D_L}} \right] \quad (46)$$

$$Pe = \frac{L v_i}{D_L} \quad (47)$$

Onde k_f é um coeficiente de transferência de massa de filme externo [$L T^{-1}$], a_c é a área de superfície externa das partículas por unidade de volume de partículas [L^{-1}], C_s é a concentração de soluto na fase fluida [$M L^{-3}$], C_i a concentração de soluto na fase de fluido interfacial [$M L^{-3}$], D_L é o coeficiente de dispersão axial [$L^2 T^{-1}$] e Pe é o número de Peclet [adimensional].

Segundo Alhamed (2009), plotando os dados experimentais de C/C_o em função do tempo e extrapolando para $\theta = t/t' = 1$ (onde t' é igual a L/v , ou seja, o tempo necessário para que a primeira parcela do fluxo de alimentação rico em soluto atravesse o comprimento do leito), é possível determinar k_f (equação 46), se D_L , v , a , L e ε forem conhecidos. A vazão no leito deve ser grande o suficiente e/ou o leito curto o suficiente para gerar um valor diferente de zero em C/C_o , para que o método funcione.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Análise de dados experimentais

O estudo de caso avaliado neste trabalho diz respeito aos experimentos de adsorção em leito fixo produzidos por Ribeiro (2016), onde foi realizada uma avaliação da remoção do corante azul de metileno utilizando como adsorvente o carvão de babaçu. A tabela 2 apresenta as condições de operação dos sistemas de leito fixo para a obtenção das curvas de ruptura experimentais.

A análise dos dados é dividida em dois perfis de curva de avanço de concentração distintos. Para ambos os experimentos, o tempo de ruptura foi avaliado quando a concentração atinge 5% da concentração inicial e o tempo de exaustão foi determinado quando a concentração corresponde a 80% da concentração inicial. O desempenho da coluna de fluxo contínuo, portanto, foi determinado em relação às concentrações relativas entre 0 a 80% da concentração inicial de entrada do azul de metileno.

Tabela 2 – Dados experimentais de Ribeiro (2016)

Sistema Monocomponente	
Adsorvato	Azul de metileno
Adsorvente	Carvão de babaçu
L [cm]	30.0
D_c [cm]	0.90
C_o [ppm]	10.0
d_p [mm]	1.18
d_e [mm]	0.96
Q (ml/s)	0.18
m – exp.1 (g)	7.87
m – exp.2 (g)	7.90

Fonte: Adaptado de Ribeiro (2016).

As curvas de ruptura obtidas experimentalmente foram inicialmente ajustadas em função dos modelos de Thomas, Yoon-Nelson, Clark, Yan. O modelo de Thomas (equação 35) foi utilizado para obter a capacidade máxima de adsorção do modelo de Thomas e o coeficiente de transferência de massa do modelo de Thomas. O modelo de Yoon-Nelson

(equação 36) foi estudado para obter o tempo de 50% de saturação do leito e a constante cinética do modelo de Yoon-Nelson. O modelo de Yan (equação 38) foi utilizado para obter a capacidade máxima de adsorção do modelo de Yan e a constante do modelo de Yan. O modelo de Clark (equação 40) foi utilizado para obter o coeficiente de transferência de massa, a constante cinética de Clark e a constante do modelo de Clark.

A análise do tempo de ruptura e do tempo de exaustão foi realizada no modelo analítico com melhor ajuste ao comportamento das curvas de ruptura experimentais. A determinação dos parâmetros de tempo estequiométrico (equação 5) e tempo útil (equação 6) foi efetuada a partir da metodologia descrita por Cren et al. (2009). A avaliação quantitativa das áreas acima e abaixo da curva foi determinada por método gráfico através do software WebPlotDigitizer, uma ferramenta semiautomática que torna a extração de dados em uma imagem uma tarefa fácil e precisa (Rohatgi, 2020).

Os parâmetros de comprimento de leito não utilizado (equação 7), comprimento de leito utilizado (equação 8), eficiência de utilização do leito (equação 9), eficiência de remoção do soluto (equação 10), produtividade (equações 11 e 12), quantidade adsorvida total por massa de adsorvente (equação 15) e o rendimento do adsorvente (equação 16) foram obtidos através dos tempos oriundos da análise de áreas da curva de ruptura, bem como dos tempos de referência para descrição de fases no leito, como o tempo de ruptura, tempo de exaustão.

Dois parâmetros adicionais foram propostos, a partir da análise de áreas mencionada acima, para ajudar a elucidar alguns fenômenos verificados no leito. O parâmetro α_1 é relacionado com a eficiência de remoção do soluto até o tempo máximo de operação, enquanto o parâmetro α_2 diz respeito a eficiência de remoção do soluto apenas na ZTM, ambos descritos pelas equações 48 e 49, respectivamente.

$$\alpha_1 = \frac{t_t}{t_e} = \frac{A_1 + A_2}{A_1 + A_2 + A_3 + A_4} \quad (48)$$

$$\alpha_2 = \frac{t_t - t_u}{t_t - t_u - t_{ZTM}} = \frac{A_2}{A_2 + A_4} \quad (49)$$

Onde t_{ZTM} é o tempo equivalente ao soluto que sai na região de ZTM [T].

Além disso, também são propostos alguns parâmetros de desempenho relacionados com a zona pré-ZTM na curva de ruptura. O parâmetro β avalia o desempenho do primeiro ciclo de operação, e relaciona o tempo de primeiro ciclo de operação (t_c), equivalente ao

tempo de residência verdadeiro (equação 55), com o tempo de ruptura do leito fixo, através da equação 50. O número de ciclos aproveitados ($N_{ci,apro}$) é a razão entre o tempo equivalente a capacidade total do leito e o tempo de primeiro ciclo operacional, e o número de ciclos não aproveitados ($N_{ci,desp}$) é a razão entre o tempo equivalente ao soluto que sai da coluna até o tempo de exaustão (t_d) e o tempo de primeiro ciclo de operação, representados pelas equações 51 e 52 respectivamente. A razão de perda do processo é dada pela razão entre o número de ciclos não aproveitados e o número de ciclos aproveitados e é apresentada na equação 53.

$$\beta = 1 - \frac{t_c}{t_b} \quad (50)$$

$$N_{ca} = \frac{t_t}{t_c} \quad (51)$$

$$N_{cp} = \frac{t_d}{t_c} \quad (52)$$

$$R_d = \frac{N_{cp}}{N_{ca}} \quad (53)$$

Onde β é a eficiência do primeiro ciclo de operação [adimensional], t_c é o tempo de primeiro ciclo de operação [T], t_d é o tempo equivalente ao soluto que sai da coluna até o tempo máximo de operação [T], N_{ca} é o número de ciclos aproveitados [adimensional], N_{cp} é o número de ciclos perdidos [adimensional], e R_d é a razão de perda [adimensional].

As correlações empíricas de Freeze e Cherry (equação 17) e Butt (equação 19) foram utilizadas para determinar a dispersão axial através das dimensões do leito e das características operacionais do processo. O modelo de Lapidus-Amudson (equação 43) foi utilizado para determinar a dispersão axial no leito fixo a partir dos dados experimentais e dados preditos por soluções analíticas. Para análise do modelo analítico em função do tempo, foi considerado que $V = f(t)$, pela relação de vazão e da área de seção transversal do leito vazio, mostrada na equação 54.

$$V = \frac{Q * t}{A} \quad (54)$$

Onde V é o volume total referido à área transversal unitária do leito vazio [L], Q é a vazão de alimentação da solução [$L^3 T^{-1}$] e t é o tempo [T].

A porosidade foi determinada a partir da relação entre tempo de contato no leito vazio (equação 54) e o tempo de residência verdadeiro (equação 55). A razão entre o tempo de residência verdadeiro no leito e o tempo de contato no leito fixo vazio é avaliada como a porosidade do leito, descrita na equação 56 (WORCH, 2012).

$$TCLV = \frac{V_L}{Q} \quad (54)$$

$$TRV = \frac{\varepsilon * V_L}{Q} \quad (55)$$

$$\varepsilon = \frac{TRV}{TCLV} \quad (56)$$

Onde $TCLV$ é o tempo de contato no leito vazio [T], TRV é o tempo de residência verdadeiro [T], V_L é o volume do leito fixo [L^3], Q é a vazão de alimentação da solução [$L^3 T^{-1}$] e ε é a porosidade do leito [adimensional].

A correlação de Wakao e Funazkri (equação 22) é utilizada para determinar o coeficiente de transferência de massa no filme externo do processo através das características operacionais do sistema. O modelo de Cooney (equação 46) foi empregado para determinar o coeficiente de transferência de massa no filme externo (k_f) através dos dados experimentais. A análise do modelo de Cooney, bem como dos outros modelos matemáticos, foi realizada a partir de uma regressão não linear com os valores experimentais e/ou dados preditos de outro modelo, através do software COMSOL MULTIPHYSICS®.

4.2 Análise Estatística

Os modelos matemáticos empregados para descrever a dinâmica dos sistemas foram avaliados através da análise do coeficiente de determinação (R^2), descrito pela equação 57, além da soma do quadrado dos erros (SQE), apresentada na equação 58. Também foi avaliado o erro das respostas dos modelos. Para os modelos de Thomas e Yan, foi avaliado o erro em relação à capacidade total de adsorção (E_q), através da equação 59. Para o modelo de Yoon-Nelson, foi avaliado o erro em relação ao tempo de 50% de saturação da operação (E_τ),

descrito pela equação 60 (CANTELI, 2013). Na avaliação do modelo de Cooney, foi avaliado o erro em relação ao coeficiente de transferência de massa no filme externo (E_k), apresentado na equação 61.

$$R^2 = \sum_{i=1}^N \frac{\left(\frac{C_{saída}}{C_o} \Big|^{cal} - \frac{C_{saída}}{C_o} \Big|_{med}^{exp} \right)^2}{\left[\left(\frac{C_{saída}}{C_o} \Big|^{cal} - \frac{C_{saída}}{C_o} \Big|_{med}^{exp} \right)^2 - \left(\frac{C_{saída}}{C_o} \Big|^{cal} - \frac{C_{saída}}{C_o} \Big|^{exp} \right)^2 \right]} \quad (57)$$

$$SQE = \left(\frac{C_{saída}}{C_o} \Big|^{cal} - \frac{C_{saída}}{C_o} \Big|^{exp} \right)^2 \quad (58)$$

$$E_q(\%) = 100 \cdot \frac{|q_{bat} - q_{mod}|}{q_{bat}} \quad (59)$$

$$E_\tau(\%) = 100 \cdot \frac{|\tau_{exp} - \tau|}{\tau_{exp}} \quad (60)$$

$$E_k(\%) = 100 \cdot \frac{|k_{f,cor} - k_{f,exp}|}{k_{f,cor}} \quad (61)$$

Onde $(C_{saída}/C_o)^{cal}$ é a fração equivalente do azul de metileno na saída da coluna obtido pela resolução do modelo [adimensional], $(C_{saída}/C_o)^{exp}$ é a fração equivalente do azul de metileno na saída da coluna obtido experimentalmente [adimensional], $(C_{saída}/C_o)^{exp}_{med}$ é a fração média equivalente do azul de metileno na saída da coluna obtido experimentalmente [adimensional], q_{mod} é a capacidade máxima de adsorção do modelo [$M M^{-1}$] e q_{bat} é capacidade do adsorvente na saturação do processo de batelada [$M M^{-1}$], τ é o tempo necessário para que o adsorvente chegue a 50% da sua saturação [T], τ_{exp} é o tempo experimental necessário para que o adsorvente chegue a 50% da sua saturação [T], N é o numero de pontos experimentais [adimensional], $k_{f,exp}$ é o coeficiente de transferência de massa no filme externo pelo modelo de Cooney [$L T^{-1}$] e $k_{f,cor}$ é o coeficiente de transferência de massa no filme externo obtido pela correlação empírica [$L T^{-1}$].

Os parâmetros ajustados pela regressão não linear das soluções analíticas foram analisados utilizando o método de Levenberg-Marquardt, através da minimização da soma

dos objetivos (F_{OBJ}), apresentada na equação 61. A tolerância definida no software foi de $1e-06$. O valor inicial de cada parâmetro ajustado foi determinado através dos valores das correlações empíricas e dos dados de batelada do sistema.

$$F_{OBJ} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{C_{saída}}{C_o} \Big|^{exp} - \frac{C_{saída}}{C_o} \Big|^{cal} \right)^2 \quad (61)$$

Onde F_{OBJ} é a função objetivo [adimensional], $(C_{saída}/C_o)^{cal}$ é a fração equivalente do azul de metileno na saída da coluna obtido pela resolução do modelo [adimensional], $(C_{saída}/C_o)^{exp}$ é a fração equivalente do azul de metileno na saída da coluna obtido experimentalmente [adimensional] e N é o número de pontos experimentais [adimensional].

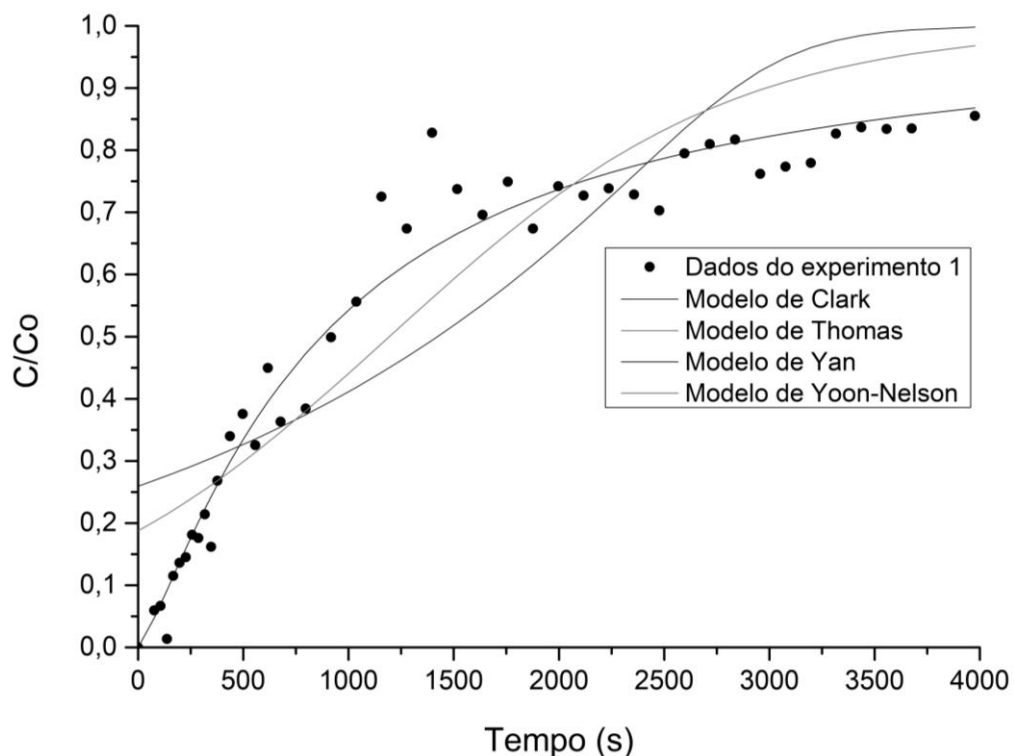
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Estudo das curvas de ruptura: Experimento 1

5.1.1 MODELOS ANALÍTICOS

O conjunto de dados experimentais relacionado ao experimento 1 foi avaliado para análise do perfil da curva de ruptura e das características de desempenho das soluções analíticas estudadas. Os modelos analíticos de Thomas, Yoon-Nelson, Clark e Yan foram investigados para descrever a curva de avanço da concentração experimental e a análise gráfica é revelada na figura 6.

Figura 6 – Comparação entre dados experimentais e preditos das curvas de ruptura para o ensaio 1 utilizando modelos de Clark, Thomas, Yan e Yoon-Nelson.



Fonte: Próprio Autor (2021).

É possível observar que ocorre uma tendência de estabilização de C/C_0 em uma faixa pouco superior a 0,8, de modo que, no intervalo de tempo utilizado pelo autor, não pôde ser constatada a saturação completa do sistema. O ponto de ruptura é alcançado logo nos instantes iniciais do processo e ocorre um rápido avanço da concentração, durante a zona de

transferência de massa (ZTM) na curva de ruptura, indicando que a interação adsorvente-adsorbato pode ser baixa (NAIDU; MATHEWS, 2021). Nessa região, quanto mais aberto o perfil da curva, maior é a resistência a transferência de massa, o que reduz a eficiência da operação (NASCIMENTO et al., 2014). A saturação lenta na fase de estabilização acontece devido ao transporte mais lento do adsorbato dentro dos poros, por causa da redução da transferência de massa na fase final da curva de ruptura (BATISTEL, 2018).

Os dados experimentais também apresentaram variações bruscas em alguns pontos da curva, indicando que o perfil de avanço da concentração do leito não é constantemente crescente ao longo da operação. Sistemas de leito fixo que operam em condições de razão $D_c/d_p < 20$ e em leitos de pequena escala, os mecanismos de dispersão tendem a ser potencializados (AUGIER; LAROCHE; BREHON, 2008). O impacto desses fenômenos na análise da performance da coluna é alta, pois dificultam a avaliação do perfil da curva de ruptura e a extração dos tempos de ruptura e exaustão do sistema.

Através da figura 6, é verificado que alguns modelos não apresentaram boa concordância com os pontos experimentais. O modelo de Clark não conseguiu prever adequadamente a fase inicial do modelo, e o formato da curva de ruptura do modelo também não se assemelha com a configuração encontrada no experimento 1. A região de ZTM descrita pelo modelo escreve uma onda de avanço difusa, o que não condiz com o perfil de avanço mais “afiado” na zona de transferência de massa observado na curva experimental.

Importante ressaltar que o modelo Thomas ficou sotaposto pelo modelo Yoon-Nelson na figura 6. Foi constatado, pela análise dos modelos de Thomas e Yoon-Nelson, que ambos apresentam desempenho um pouco melhor em relação ao modelo de Clark, quando avliado o perfil da curva de ruptura na ZTM. No entanto, ainda distante de representar a natureza da curva de ruptura experimental, que apresenta um comprimento da zona de transferência de massa inferior, além de uma fase inicial de operação em concentrações relativas mais baixas que as observadas nos três modelos mencionados acima.

O modelo de Yan é o que demonstra ter maior ajuste matemático aos dados experimentais. O modelo conseguiu representar precisamente o deslocamento médio da concentração ao longo da operação, eliminando as oscilações dos pontos experimentais ao longo da curva de ruptura. A onda de avanço da concentração tem um perfil mais estreito e linear nos tempos iniciais de operação que em outros modelos, ao mesmo tempo que consegue representar a região de estabilização da concentração após o tempo de exaustão, adequando o modelo de Yan aos dados existentes nas diferentes fases do processo de adsorção na coluna.

Uma avaliação mais detalhada sobre os modelos analíticos é apresentada na tabela 3. Esses modelos apresentam um conjunto de parâmetros que também são fontes de informações sobre as características do sistema, de modo que esses dados podem revelar importantes aspectos sobre a natureza do processo de adsorção. A tabela descreve a análise estatística dos modelos, juntamente com um resumo dos parâmetros obtidos em cada solução analítica.

Tabela 3 – Análise estatística e paramétrica do desempenho dos modelos analíticos

Modelo de Thomas				
q_{TH} (mol/kg)	K_{th} (m ³ /mol.s)	E_q (%)	SQE	R^2
8.54e-04	0.039	47.57	0.539	0.868
Modelo de Yoon-Nelson				
K_{yn} (1/s)	τ (s)	E_τ (%)	SQE	R^2
1.23e-03	1195	30.32	0.539	0.868
Modelo de Yan				
q_y (mol/kg)	a_y	E_q (%)	SQE	R^2
6.20e-04	1.238	61.94	0.120	0.967
Modelo de Clark				
A	r (s ⁻¹)	K_{cl} (s ⁻¹)	SQE	R^2
80922	3.87e-03	3.35E-04	0.964	0.786

Fonte: Próprio Autor (2021).

A análise estatística confirma que os modelos de Thomas e Yoon-Nelson possuem resultados estatísticos idênticos. Isso deve à natureza matemática análoga de ambas as soluções (CALERO et al., 2009). A qualidade do desempenho dos modelos ficou um pouco distante dos resultados esperados. Observa-se que ambos os modelos não demonstram boa predição, pelos valores de R^2 e SQE, o que corrobora com a avaliação qualitativa dos modelos na figura 6. No modelo de Thomas, o valor da capacidade de adsorção correspondeu à metade do desempenho da capacidade de adsorção em batelada. No modelo de Yoon-Nelson, o desvio relativo do tempo τ em relação aos dados experimentais foi elevado, em torno de 32%.

O modelo de Clark não conseguiu prever bem os dados experimentais, com performance estatística inferior comparado com as demais soluções analíticas. O modelo é derivado da isoterma de Freundlich, que embora se ajuste satisfatoriamente no sistema em

batelada, apresenta dificuldades em explicar o comportamento da adsorção em leito fixo (HU et al., 2020). Isso acontece porque, em sistemas de adsorção em batelada, a força motriz da transferência de massa decresce à medida que a concentração se reduz, ao contrário do que ocorre em um processo de leito fixo, onde a força motriz de transferência de massa se mantém elevada ao longo da operação (WORCH, 2012).

Os valores dos coeficientes de determinação e soma dos quadrados dos erros indicam que o melhor resultado foi encontrado para o modelo de Yan, que apresentou um valor muito próximo de 1 ($R^2 = 0.96$) e baixo valor de SQE. A quantidade adsorvida na coluna é a menor comparada aos demais modelos, o que reflete um desvio maior em relação à capacidade de adsorção em batelada, em comparação ao modelo de Thomas. Esse comportamento fraco da capacidade de adsorção do modelo de Yan parece estar coerente com o perfil da curva de ruptura experimental, caracterizado pela rápida saturação do adsorvente e uma ZTM estreita.

Em relação ao parâmetro a_y , é difícil relacioná-la com as condições experimentais, pois é um parâmetro empírico que não se correlaciona com quaisquer variáveis do sistema (HERRERO; VICENTE, 2006). A boa concordância do modelo de Yan é relatada em outros estudos envolvendo adsorção de corantes em leito fixo contendo carvão (PATEL, 2019) e (ALIMOHAMMADI; YOUNESI; BAHRAMIFAR, 2016) e (KHADHRI et al., 2019).

Este modelo corrige os problemas dos modelos de Thomas e Yoon-Nelson, que apresentam limitações para tempos curtos e longos de uma curva de ruptura (WU et al., 2010). É importante ressaltar que a condição de concentração em zero no instante inicial do sistema, avaliada através do modelo de Yan, é muito relevante para o estudo de adsorção em leito fixo, pois são considerações usualmente encontradas em dados de curvas de ruptura (LIU et al., 2019). O ajuste matemático pelo modelo de Yan pode indicar, segundo Franco (2018), que a etapa limitante da adsorção seja a transferência de massa na superfície do adsorvente, além que a isoterma de Langmuir representa o equilíbrio de adsorção. Também é descrito que a cinética do processo seja de segunda-ordem e reversível.

5.1.2 PARÂMETROS DE EFICIÊNCIA

A partir da análise estatística, o estudo dos parâmetros de eficiência da coluna foi determinado utilizando o melhor modelo analítico ajustado neste experimento, o modelo de Yan. A lista de parâmetros é apresentada na tabela 4. A justificativa para uso desses dados teóricos se deve a condição dos dados experimentais. Como observado no experimento 1, a determinação dos parâmetros de eficiência foi comprometida pela dispersão dos pontos e pela

limitação da observação dos tempos de ruptura e exaustão do leito. Desse modo, uma alternativa para contornar essa situação pode ser o emprego das soluções analíticas, desde que, como descrito por Franco (2018), elas consigam descrever, satisfatoriamente, o perfil dinâmico do processo, tal como observado no estudo do modelo de Yan.

Tabela 4 – Descrição dos parâmetros de eficiência do leito fixo

Análise do experimento 1					
t_e (s)	2665	P (%)	24.67	β (%)	4.597
t_b (s)	81.00	CNLU (m)	0.270	N_{ca}	8.536
t_u (s)	62.59	CLU (m)	0.030	N_{cp}	19.19
t_t (s)	657.3	ϕ_1 (%)	9.523	R_p	2.248
t_d (s)	1478	ϕ_2 (%)	97.08	q_{leito} (g/kg)	0.150
t_c (s)	77.00	α_1 (%)	30.79	q_{bat} (g/kg)	0.521
P (g/s)	4E-05	α_2 (%)	28.72	η	0.287

Fonte: Próprio Autor (2021).

Através dos resultados acima, verifica-se que o leito apresenta uma série de limitações, cujo impacto principal afeta sua capacidade de adsorção e reduz a eficiência da coluna. O sistema experimental apresentou tempo de ruptura (t_b) e tempo útil (t_u) relativamente próximos ao tempo de primeiro ciclo de operação (t_c) e baixos quando comparados com o tempo estequiométrico (t_e). Tais observações indicam que o desempenho do leito está concentrado na zona de transferência de massa, que é caracterizada pela rápida saturação dos sítios ativos do adsorvente. A concentração de saída se eleva rapidamente nessa região da curva de ruptura, que representa uma transição do estágio de ruptura para exaustão do processo e, geralmente, é onde ocorre uma redução significativa da capacidade de utilização do leito (NAIDU; MATHEWS, 2021).

A análise de eficiência de utilização do leito mostrou que o parâmetro ficou muito abaixo do rendimento ideal, com a eficiência alcançando apenas 9,52%. Algo semelhante foi observado no rendimento do adsorvente, cujo valor está muito distante de 1, um sinal que a interação adsorvato-adsorvente pode ter sido fortemente afetada por mecanismos de transporte e/ou resistência à transferência de massa. A produtividade do leito apresentou um rendimento inferior a 25% da condição ideal. Um ponto positivo para o sistema é a remoção

de soluto na fase inicial da operação, que atinge 97%. Naturalmente, a eficiência global de remoção do soluto se reduz para 30,79 %, devido ao efeito da região ZI ter grande impacto dentro da operação, e nessa região, a remoção de soluto está limitada a apenas 28,72%.

A CNLU confirma a avaliação do peso da ZTM no processo, indicando que boa parte do leito não foi efetivamente aplicada na remoção do corante. A análise de β indica que a eficiência de primeiro ciclo de operação é baixa, revelando que a curva de avanço atinge rapidamente o tempo de ruptura e mostrando uma possível baixa interação adsorbato-adsorvente no processo, devido à rápida saturação dos sítios ativos logo após a fase de enchimento da coluna. Os efeitos negativos da ZTM no processo podem ser analisados através da análise da razão de perda (R_p). O desempenho desse parâmetro indica que a capacidade de aproveitamento do sistema é mais de duas vezes menor que a capacidade de perda de soluto do processo, até o tempo de exaustão. Isso é mais um indicativo de um sistema de leito fixo pouco eficiente e com baixo rendimento de adsorção.

Algumas informações sobre o sistema podem explicar contribuir para a ocorrência desse comportamento. A razão entre diâmetro da coluna e da partícula é relativamente baixa, favorecendo o efeito de canais preferenciais, que limitam a introdução da fase fluida ao longo de todo leito. Esse efeito é favorecido nas paredes do leito fixo, e limita a atuação da adsorção em algumas regiões da coluna, que apresentam menor circulação de fluxo, além de zonas de estagnação, nas regiões centrais do leito (KNOX et al., 2016).

5.1.3 DISPERSÃO AXIAL

Para avaliação da dispersão axial na coluna, importante no estudo da dinâmica de adsorção em leito fixo, o modelo analítico de Lapidus-Amudson exige o termo da porosidade do leito. A tabela 5 mostra a relação dos tempos utilizados para o cálculo desta variável e o resultado da porosidade média do leito fixo.

Tabela 5 – Determinação da porosidade

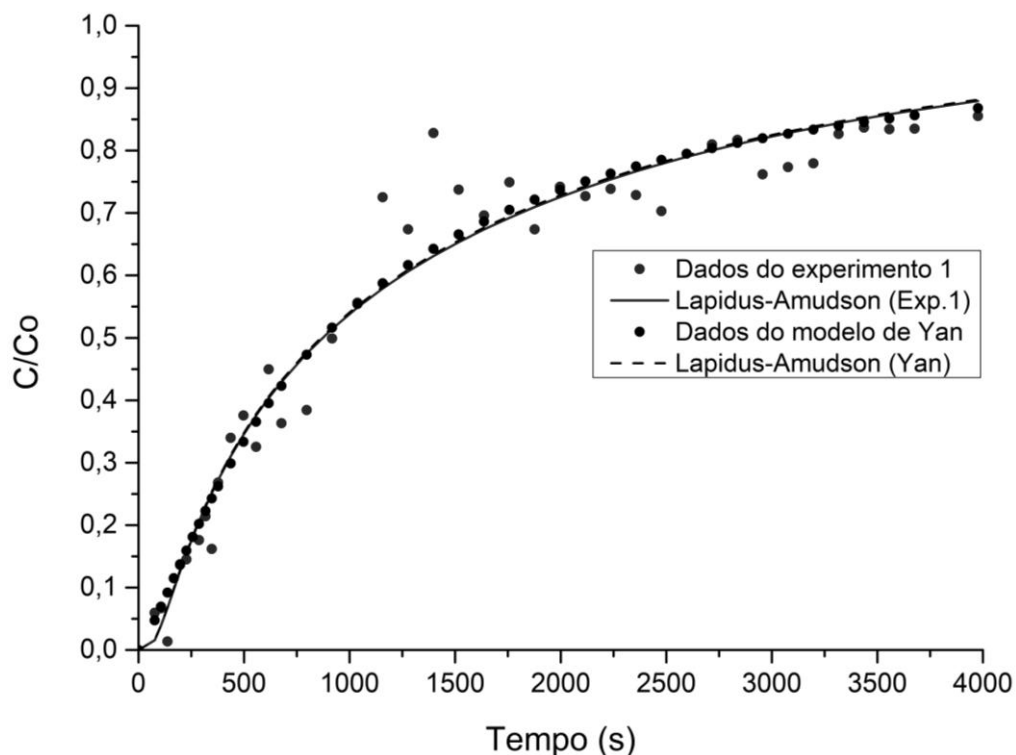
TCLV (s)	TRV (s)	ϵ
106	77	0.73

Fonte: Próprio Autor (2021).

É verificado que o tempo de residência na coluna recheada é superior aos tempos de ruptura e tempo útil. Valores de TRV próximos ao tempo de contato em leito vazio significam maior tempo de permanência da solução em contato com os sítios ativos das partículas, ou seja, e indicam uma velocidade intersticial próxima da velocidade superficial do sistema. O valor encontrado na porosidade é elevado, indicando uma grande quantidade de espaços vazios no interior do sistema. Uma elevada porosidade fornece uma melhor permeabilidade do meio poroso e uma menor queda de pressão, o que favorece a eficiência do leito (PIZZOLO, 2015).

Com o termo da porosidade determinado, a análise do modelo de Lapidus-Amudson para o experimento 1 foi realizada tanto com os dados experimentais quanto com os valores de concentração relativa preditos pelo modelo de Yan. Os resultados dos ajustes são apresentados na figura 7. As dispersões axiais obtidas pela análise do modelo de Lapidus-Amudson e o estudo comparativo com as correlações empíricas são apresentadas na tabela 6.

Figura 7 – Avaliação do modelo de Lapidus-Amudson entre os dados experimentais e preditos pelo modelo de Yan das curvas de ruptura para o ensaio 1.



Fonte: Próprio Autor (2021).

A performance do modelo é promissora, se ajustando adequadamente nas diferentes zonas de adsorção da curva de ruptura, como pode ser observado na figura abaixo. É

importante ressaltar que essa alternativa para determinação da dispersão axial é uma boa opção comparado às correlações empíricas, pois as correlações utilizam apenas alguns parâmetros do sistema para prever a dispersão, enquanto a solução analítica atua diretamente com os dados experimentais, portanto, busca representar mais a realidade do processo.

As dispersões axiais encontradas sugerem que o sistema sofre influência de mecanismos dispersivos, uma tendência que pode estar associada com o perfil da onda de avanço na ZTM. Naturalmente, esses efeitos interferem negativamente no desempenho da operação, pois a presença de fenômenos dessa natureza está diretamente relacionada com a ocorrência de canais preferenciais. Esses caminhos geram gradientes de velocidade no interior do recheio, reduzindo a transferência de massa global do processo e limitando a capacidade máxima de adsorção no leito fixo (ALZHRANI, 2016).

Tabela 6 – Comparação entre modelos de dispersão axial

MODELOS	LA (Exp.)	LA (Yan)	Freeze e Cherry	Butt
D_z (m ² /s)	1.30E-03	5.87E-04	1.17E-04	1.50E-05

Fonte: Próprio Autor (2021).

O estudo das correlações empíricas revelou que ambas se distanciaram das dispersões axiais encontradas, o que já era esperado. A avaliação mediante uso da curva de ruptura aumenta a precisão dos resultados obtidos, pois o formato da onda de avanço da concentração revela as características do comportamento dos efeitos hidrodinâmicos e de adsorção do sistema, Segundo Knox et al. (2016), o desempenho real da dispersão pode ser 7 vezes superior a dispersão calculada por meio de correlações empíricas.

A avaliação da dispersão axial entre os dados do modelo de Yan e os dados experimentais indicaram resultados distintos, apesar do ajuste das curvas de LA de ambas ser praticamente idêntica. A dispersão axial encontrada pelos dados do modelo analítico foi mais próxima dos resultados das correlações empíricas. A menor variabilidade dos dados preditos pelo modelo de Yan pode ter influenciado nesse comportamento, pois as oscilações observadas no experimento reduzem a qualidade do método de LA e produzem valores de dispersão axial mais distantes da realidade.

5.1.4 COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA NO FILME EXTERNO

Como a obtenção do coeficiente de transferência de massa no filme externo pelo modelo de Cooney ocorre nos instantes iniciais da curva de ruptura, o uso dos dados preditos pelo modelo de Yan pode ser uma opção para a determinação deste parâmetro, pois, a partir dos dados experimentais a aplicação da metodologia seria inviável, devido ao perfil observado dos pontos experimentais nessa região.

O coeficiente de transferência de massa no filme externo obtido com os dados preditos pelo modelo de Yan e o coeficiente de transferência de massa no filme externo calculado pela correlação empírica (equação 22) são mostrados na tabela 7. Também é realizado um comparativo de k_f entre partículas esféricas e não esféricas, através da interpretação de diâmetro equivalente a uma esfera, representada pela equação 26.

Tabela 7 – Avaliação dos coeficientes de transferência de massa no filme externo

MODELOS	Cooney	Wakao e Funazkri	E_k (%)
$k_{f,esf}$ (m/s)	1.91E-04	1.20E-03	84.07
$k_{f,deq}$ (m/s)	1.53E-04	1.38E-03	88.87

Fonte: Próprio Autor (2021).

O resultado de k_f demonstrou grande discrepância entre as abordagens de Cooney e Wakao e Funazkri, com erros relativos superiores a 85%. Os valores muito baixos de $k_{f,coo}$ em relação ao $k_{f,corr}$ podem estar relacionados com a violação das hipóteses exigidas para aplicação da equação 46. Como relatado por Alhamed (2009), o atendimento a condição de valor diferente de zero para C/C_0 na região de tempo t' não exclui a necessidade das condições de leito suficientemente curto e/ou taxa de fluxo elevada, que podem afetar a precisão da técnica, principalmente para colunas com mais de 15 cm de altura.

Também foi analisado duas abordagens de esfericidade, para avaliar se existe um impacto significativo nos resultados de k_f . A avaliação dessa interpretação é importante, pois a esfericidade tem relação direta com o perfil da distribuição da velocidade axial e radial no leito e a transferência de massa intrapartícula. Em partículas não esféricas, as bordas impõem curvaturas mais fortes nas linhas de corrente ao longo da partícula, bem como a presença de regiões de estagnação mais pronunciadas que em conjuntos esféricos. Os perfis de escoamento são mais suscetíveis aos mecanismos dispersivos que leitos com partículas

esféricas, devido a maior quantidade de pontos de contato entre os sólidos, o que favorece zonas mortas e prejudica a transferência de massa (MOGHADDAM et al., 2019).

Matematicamente, o uso da esfericidade está relacionado com o volume da partícula, pois adsorventes não esféricos são representados por uma esfera de diâmetro equivalente ao volume das partículas do adsorvente. O objetivo da comparação é analisar metodologias aplicadas por diferentes autores, considerando a possibilidade de melhorar a precisão dos valores de k_f . Os resultados indicam uma variação pouco significativa entre os dados, mas há detalhes importantes a serem comentados.

Enquanto houve a redução do valor de k_f com a introdução da esfericidade pelo modelo analítico, na correlação teórica ocorreu o contrário. É possível que a redução do diâmetro da partícula diminua as regiões de transferência de massa, o que ajudaria a explicar o comportamento do modelo de Cooney. Na correlação de Wakao e Kaguei, aparentemente, a redução do diâmetro da partícula promove uma menor resistência à transferência de massa no filme, o que, conseqüentemente, provocaria um aumento do valor de k_f .

5.2 Estudo das curvas de ruptura: Experimento 2

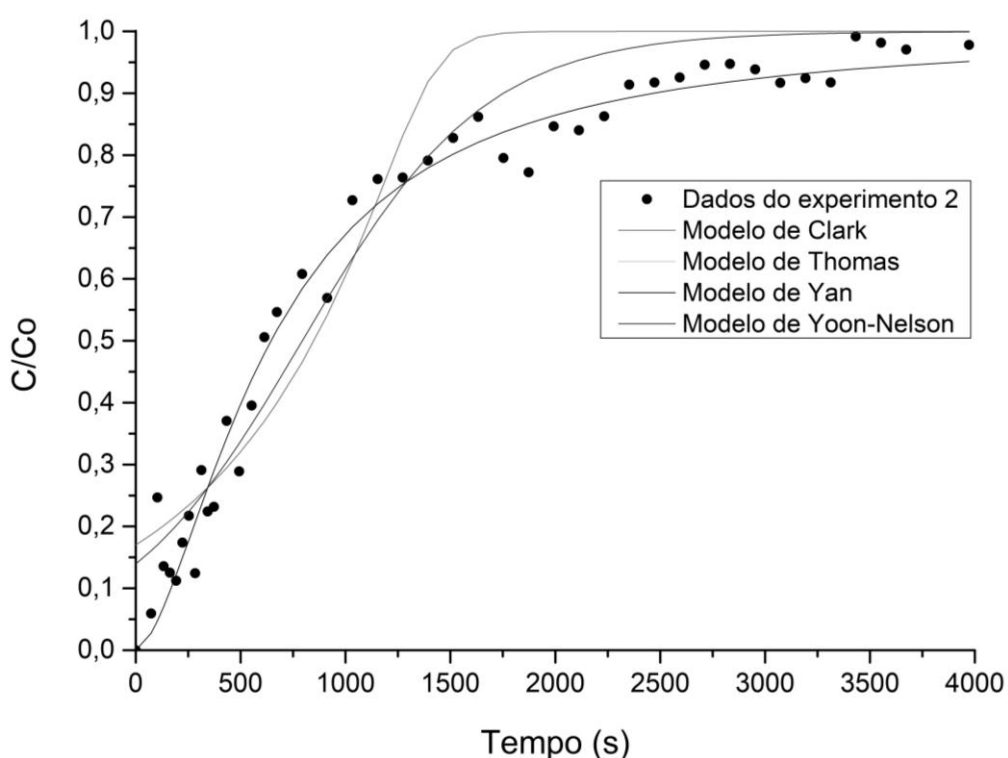
5.2.1 MODELOS ANALÍTICOS

A avaliação dos modelos analíticos em relação à curva de ruptura do ensaio 2 é apresentada através da figura 8. Um aspecto importante, em particular, é a sensível melhora da predição de alguns modelos analíticos em relação à curva de avanço experimental, especialmente na região de ZTM. Pela análise dos gráficos, é visível que a saturação da adsorção no leito fixo se processa mais rapidamente que no ensaio anterior, de modo que as concentrações de saída se aproximam da concentração de azul de metileno na entrada da coluna nos instantes finais do processo.

O formato da curva de ruptura contribui para melhor adequação dos modelos, pois a formação da cauda na parte final da curva de avanço da concentração acontece mais próxima do tempo de exaustão que no ensaio anterior. Quando a difusão intrapartícula, caracterizada pela formação de cauda na etapa de aproximação lenta de C/C_0 até 1, não é tão predominante no processo, modelos que não consideram esse fenômeno, como o modelo de Thomas, Yoon-Nelson e Clark, predizem os dados experimentais com maior precisão (CANTELI, 2013). No entanto, os três modelos citados acima ainda apresentam a onda de avanço na ZTM um pouco mais difusa que a observada através dos dados experimentais.

A análise dos modelos analíticos revela comportamentos operacionais distintos. O modelo de Clark não descreve adequadamente o perfil geral da curva de ruptura, prejudicado em tempos mais curtos devido ao perfil da concentração de saída experimental na fase inicial e em tempos mais longos pela difusão intrapartícula que domina a fase final da operação. Nos modelos de Thomas e Yoon-Nelson, o desempenho de ambos é razoavelmente próximo ao observado no experimento, especialmente na região da ZTM. Mas, ambos são limitados pelas mesmas características relatadas no modelo de Clark, a condição da concentração nos instantes iniciais e pela formação da cauda na aproximação lenta até C/C_0 equivalente a 1.

Figura 8 – Comparação entre dados experimentais e preditos das curvas de ruptura para o ensaio 2 utilizando modelos de Clark, Thomas, Yan e Yoon-Nelson.



Fonte: Próprio Autor (2021).

Tal como verificado no ensaio 1, o modelo de Yan é o melhor representante dos dados experimentais, descrevendo precisamente o comportamento da curva de ruptura, com destaque para a representação da zona de transferência de massa do sistema. É importante analisar que o modelo de Yan permite estimar o comportamento da curva de avanço da concentração até o tempo de ruptura, região de grande interesse na análise de parâmetros de eficiência do leito, pois a eficiência de remoção do soluto e a capacidade de adsorção são muito elevadas nessa faixa de operação do processo.

As análises estatísticas das soluções analíticas são apresentadas na tabela 8, bem como alguns parâmetros de desempenho dos modelos. É verificado que, independente do modelo analítico, os coeficientes de determinação são próximos de 1, enquanto os valores da soma dos quadrados dos erros são menores que os encontrados no experimento 1. A evolução da performance estatística de todos os modelos parece ser resultado direto das características do perfil da curva de ruptura experimental, e isso pode contribuir para a obtenção de parâmetros de adsorção e operacionais mais próximos da realidade do processo.

Tabela 8 – Análise estatística e paramétrica do desempenho dos modelos analíticos

Modelo de Thomas				
q_{th} (mol/kg)	K_{th} (m ³ /mol.s)	E_q (%)	SQE	R^2
5.65e-04	0.073	65.31	0.228	0.953
Modelo de Yoon Nelson				
k_{yn} (1/s)	τ (s)	E_τ (%)	SQE	R^2
2.30e-03	793	29.36	0.228	0.953
Modelo de Yan				
q_y (mol/kg)	a_y	E_q (%)	SQE	R^2
4.59e-04	1.638	71.84	0.108	0.977
Modelo de Clark				
A	r (s ⁻¹)	K_{cl} (s ⁻¹)	SQE	R^2
2757200	0.010	8.74e-04	0.441	0.912

Fonte: Próprio Autor (2021).

Todavia, a mesma limitação apresentada no ensaio 1 é observado aqui, a dificuldade dos modelos de Thomas, Yoon-Nelson e Clark de descrever as fases iniciais do processo. Em todos eles, ocorre um deslocamento da ZTM simulada em relação a original, limitados pelo início da curva de ruptura acontecer acima do tempo de ruptura experimental, o que prejudica a avaliação dos parâmetros cinéticos e de adsorção.

Um exemplo disso é evidenciado no erro associado ao parâmetro τ . Apesar do melhor ajuste estatístico do modelo, o comportamento praticamente não se alterou em relação ao desvio verificado no ensaio 1. Uma diferença menor da capacidade máxima de adsorção é observada entre análise do modelo de Thomas e o do modelo de Yan, o que está diretamente

relacionado com a melhor predição pelo modelo de Thomas dos dados experimentais. O modelo de Yan novamente apresentou o melhor ajuste estatístico, confirmando a superioridade deste modelo analítico em ambos os ensaios. Pela análise do parâmetro q_y é observado que houve uma redução da capacidade de adsorção do sistema em relação ao ensaio 1. Isso aumenta o desvio em relação à capacidade de adsorção em batelada.

5.2.2 PARÂMETROS DE EFICIÊNCIA

Os parâmetros de eficiência do leito foram determinados a partir do modelo matemático de melhor ajuste, e, do mesmo modo que no experimento anterior, o perfil mais representativo da curva de ruptura experimental ficou por conta do modelo de Yan. Os resultados obtidos para as variáveis de desempenho do leito fixo são apresentados na tabela 9.

Tabela 9 – Descrição dos parâmetros de eficiência do leito fixo

Análise do experimento 2					
t_e (s)	1503	P (%)	30.45	β (%)	31.56
t_b (s)	107.0	CNLU (m)	0.250	N_{ca}	6.269
t_u (s)	81.74	CLU (m)	0.050	N_{cp}	10.19
t_t (s)	457.6	\emptyset_1 (%)	17.86	R_p	1.627
t_d (s)	744.5	\emptyset_2 (%)	97.51	q_{leito} (g/kg)	0.104
t_c (s)	73.00	α_1 (%)	38.07	q_{bat} (g/kg)	0.521
P (g/s)	5E-05	α_2 (%)	33.61	η	0.200

Fonte: Próprio Autor (2021).

É notado que o ensaio 2, apesar de o tempo de ruptura ser um pouco maior comparado ao experimento anterior, apresenta um tempo de exaustão inferior, indicando uma rápida saturação da coluna. Por apresentar uma ZTM mais curta e uma limitada fase primária da curva de ruptura, região que se estende do tempo zero até o tempo de ruptura, é natural que o leito obtivesse menor tempo equivalente à capacidade total do leito e, conseqüentemente, menor rendimento do adsorvente em relação ao processo em batelada.

Comparativamente, ele demonstrou ser um leito mais eficiente que o experimento 1, tanto na capacidade de adsorção de soluto na fase inicial do processo como na região de ZTM,

com melhor desempenho dos parâmetros de eficiência α_1 , α_2 , \emptyset_1 , \emptyset_2 . Além disso, apresenta maior produtividade e também se destaca por uma boa avaliação na performance do tempo de primeiro ciclo no processo de adsorção que, através da análise do parâmetro β , revela uma significativa melhora em relação ao resultado verificado no ensaio 1. Houve também uma sensível mudança na razão de perda, através de uma redução significativa no número de ciclos desperdiçados, o que reduziu o desperdício para uma proporção inferior a 2:1.

A avaliação global da operação para este ensaio, pela análise dos parâmetros, indica que houve redução da capacidade global de adsorção e do tempo de operação do processo. Mas, é possível observar um menor efeito de mecanismos dispersivos em relação ao ensaio 1, pois os parâmetros de desempenho da região de ZTM estão diretamente relacionados com a dispersão axial e mecanismos de resistência a transferência de massa (NAIDU; MATHEWS, 2019). Uma maior largura da ZTM promove o aumento à razão de perda de soluto e reduz a performance dos indicadores de eficiência do leito, apesar de elevar o tempo de operação e a capacidade de adsorção total da coluna.

É importante ressaltar que tais conclusões são afetadas pelo desempenho da fase inicial que se desenvolve até o tempo de ruptura, pois as perdas de soluto nessa etapa são muito inferiores às observadas durante o avanço da ZTM após o tempo de ruptura. Quanto maior for o intervalo dessa fase no processo, melhor será o desempenho do parâmetro β , ou seja, melhores são as condições operacionais e/ou as características de interação adsorbato-adsorvente, enquanto menor será a razão de perda de soluto na operação. A partir das comparações entre as curvas de ruptura, é observada que a evolução do percentual do parâmetro β é acompanhada de um avanço do impacto da zona de maior eficiência de utilização do leito, na fase inicial da operação, em relação à capacidade total do leito, representada pelo tempo estequiométrico.

5.2.3 DISPERSÃO AXIAL

A investigação da porosidade do leito, para a análise do comportamento da dispersão axial do ensaio 2, é mostrada na tabela 10. Uma das vantagens do emprego desta metodologia de determinação de porosidade é a possibilidade de capturar o valor real do parâmetro em cada teste, sem a necessidade de estabelecer um valor médio para o conjunto de ensaios. Isso permite avaliar se existe variação significativa nas condições de fluxo do processo, mesmo em modelos cujas características operacionais são muito semelhantes entre si.

O tempo de contato em leito vazio permanece constante, pois as dimensões das colunas de adsorção não são alteradas entre os ensaios. Os dados indicam que o tempo de residência verdadeiro no leito fixo é ligeiramente inferior quando comparado aos 77 segundos do ensaio 1. Isso implica em uma menor porosidade média no leito, o que favorece um aumento na velocidade intersticial média no leito fixo. Isso pode reduzir o tempo de contato entre o fluido e a partícula, impactando no processo de transferência de massa e reduzindo o tempo de operação do sistema (ORTIZ; AGUILERA, 2016).

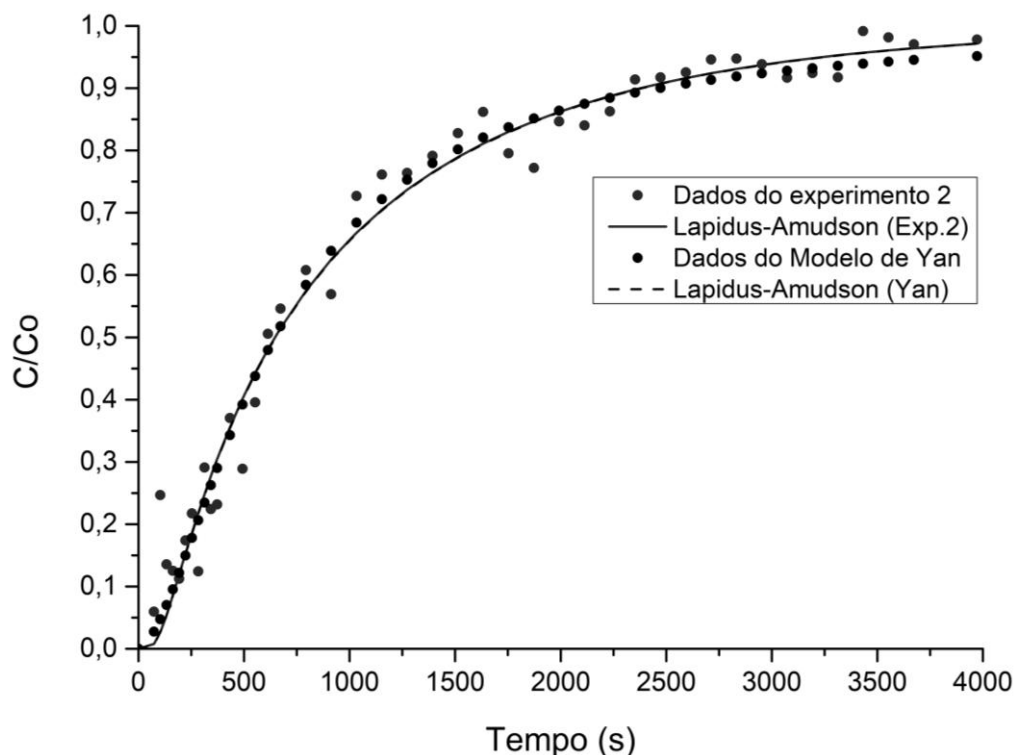
Tabela 10 – Determinação da porosidade

TCLV (s)	TRV (s)	ϵ
106	73	0.69

Fonte: Próprio Autor (2021).

A figura 9 mostra os perfis das curvas de avanço da concentração obtidos para o modelo de Lapidus-Amudsen através da análise dos dados experimentais e dos dados preditos pelo modelo de Yan. As dispersões axiais obtidas pela análise do modelo de Lapidus-Amudson e o estudo comparativo com as correlações empíricas são mostradas na tabela 11.

Figura 9 – Avaliação do modelo de Lapidus e Amudsen para o ensaio 2



Fonte: Próprio Autor (2021).

A análise gráfica revela que o perfil das curvas do modelo de Lapidus-Amudson é praticamente idêntico entre os dados preditos e os pontos experimentais. Todavia, ao contrário do observado no outro ensaio, nota-se que existe uma diferença mínima entre os valores de dispersão axial oriundos de dados experimentais e dados preditos. Ambas as dispersões axiais encontradas são inferiores aos do ensaio 1, e também mais próximas dos resultados das correlações empíricas, especialmente da correlação de Freeze-Cherry.

Tabela 11 – Comparação entre modelos de dispersão axial

MODELOS	LA (Exp.)	LA (Yan)	Freeze e Cherry	Butt
Dz (m ² /s)	4.75E-04	4.74E-04	1.23E-04	1.49E-05

Fonte: Próprio Autor (2021).

Um aspecto relevante entre os ensaios 1 e 2 diz respeito ao efeito da dispersão axial nos dados experimentais e dados do modelo de Yan. Como ambos os sistemas experimentais possuem as mesmas dimensões de leito e características de operação muito similares, era natural que as variações no efeito da dispersão axial fossem mínimas. Tal avaliação foi constatada pela análise dos resultados da dispersão axial dos dados preditos pelo modelo de Yan, mas o mesmo não foi observado na análise dos dados experimentais.

O comportamento instável dos pontos experimentais na evolução da curva de avanço da concentração pode estar afetando a precisão da dispersão axial aferida, pois não é esperado encontrar uma disparidade elevada nos valores de D_z como a encontrada através da análise dos ensaios 1 e 2. Desse modo, o uso do modelo analítico demonstra ser muito útil para a avaliação da dinâmica do avanço da concentração no leito fixo e, conseqüentemente, podem ser ferramentas importantes para a determinação mais precisa de parâmetros que representam as características operacionais de um projeto.

5.2.4 COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA NO FILME EXTERNO

O estudo do coeficiente de transferência de massa no filme externo é apresentado na tabela 12. A diferença entre o desempenho dos coeficientes da correlação empírica e os coeficientes oriundos da metodologia de Cooney é muito acentuada, com desvios próximos de 90%, e a análise do coeficiente da correlação de Wakao e Funazkri sempre é superior aos resultados do modelo de Cooney, algo já observado no ensaio 1.

Tabela 12 – Avaliação dos coeficientes de transferência de massa no filme externo

MODELOS	Cooney	Wakao e Funazkri	E_k (%)
k_{f,esf} (m/s)	1.64E-04	1.39E-03	88.25
k_{f,deq} (m/s)	1.31E-04	1.59E-03	91.74

Fonte: Próprio Autor (2021).

A diferença entre os resultados de $k_{f,coo}$ e $k_{f,cor}$ também pode estar relacionado com as características operacionais encontradas em ambos os ensaios. A partir do comportamento irregular dos pontos na curva de ruptura experimental e ciente da relação $D_c/d_p < 10$, é possível prever a presença de caminhos preferenciais no leito fixo. As regiões com menor densidade de empacotamento ϵ , portanto, com maior porosidade, dominam o desempenho geral da transferência de massa, pois as taxas de fluxo são mais elevadas que nos locais de alta densidade de partículas (LAO; LIPSCOMB, 2003). A influência desse perfil heterogêneo na distribuição da porosidade não é considerada na análise empírica de k_f , o que pode levar a desvios significativos em comparação com o modelo de Cooney.

A avaliação dos coeficientes de transferência de massa no filme externo revela uma variação muito pequena entre os valores encontrados em ambos os ensaios, independente da metodologia de determinação do k_f e da introdução da esfericidade como fator comparativo. Essa informação é de grande importância, pois dadas as semelhanças entre os dois sistemas experimentais, era esperado que os coeficientes de transferência de massa no filme externo não sofressem mudanças significativas. Isso mostra que o desempenho médio da transferência de massa desse processo pode ser determinado efetivamente pelo estudo via modelo analítico, estendendo a possibilidade de aplicação dessas metodologias para além das aplicações para as quais foram originalmente desenvolvidas.

6 CONCLUSÃO

Com base nos dados experimentais obtidos na literatura foi constatado que a aplicação de modelos analíticos como alternativa para avaliação do comportamento da dinâmica de adsorção em leito fixo mostrou-se promissora à medida que foi possível realizar a predição das curvas de ruptura experimentais com bom ajuste matemático. Dentre os modelos matemáticos analisados, o modelo de Yan foi o que obteve melhor predição em relação às curvas de ruptura analisadas.

Os outros modelos empregados (Thomas, Yoon-Nelson e Clark) no estudo não representaram adequadamente os experimentos, e isso pode ser explicado, em outros aspectos, por não se ajustarem bem as condições iniciais do processo e a difusão intrapartícula predominante na porção final da curva de ruptura observada em ambos os ensaios analisados. Tais afirmações podem ser comprovadas pela análise estatística dos modelos matemáticos e análise de seus parâmetros de desempenho.

O modelo de Yan, além da boa predição das curvas de ruptura, também permitiu a extração e o desenvolvimento de parâmetros de eficiência e operacionais importantes para a descrição do comportamento de um sistema de leito fixo. A avaliação do modelo de Yan na fase inicial do processo permitiu a elaboração dos parâmetros β e R_p , que analisaram as características de desempenho da fase inicial do processo e aproveitamento da vazão de entrada, respectivamente. Ambas as curvas de avanço estudadas revelam baixos percentuais de β e a R_p atingindo resultados superiores a 1. Isso indica que a capacidade de adsorção da coluna é limitada pela ZTM e que os sistemas operam com um aproveitamento relativamente pequeno do volume que entra na coluna. Outros parâmetros de eficiência demonstram a baixa eficiência de utilização do leito e o fraco rendimento do adsorvente no processo.

A dispersão axial da operação também foi analisada, e os resultados mostram que o desempenho da solução analítica foi mais consistente com as características dos sistemas estudados que a análise por meio dos dados experimentais. O estudo do coeficiente de transferência de massa no filme externo mostrou que esse parâmetro não sofreu alterações significativas entre os ensaios, e demonstra que a aplicação de modelos analíticos pode ser uma ferramenta importante no planejamento de um projeto de adsorção em leito fixo.

REFERÊNCIAS

ADELEKE, O. A. *et al.* Principles and mechanism of adsorption for the effective treatment of palm oil mill effluent for water reuse. *In*: ISMAIL, F.; AHSAN, A. **Nanotechnology in Water and Wastewater Treatment: Theory and Applications**. [s. l.]: Elsevier, 2019a. v. 29, cap. 1, p. 1-33.

ADELEKE, O. A. *et al.* Locally Derived Activated Carbon From Domestic, Agricultural and Industrial Wastes for the Treatment of Palm Oil Mill Effluent *In*: ISMAIL, F.; AHSAN, A. **Nanotechnology in Water and Wastewater Treatment: Theory and Applications**. [s. l.]: Elsevier, 2019b. v. 29, cap. 2, p. 35-62.

AGUILERA, P. G.; ORTIZ, F. J. G. Prediction of fixed-bed breakthrough curves for H₂S adsorption from biogas: Importance of axial dispersion for design. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 289, p. 93-98, 2016.

AHMED, M. J.; HAMEED, B. H. Removal of emerging pharmaceutical contaminants by adsorption in a fixed-bed column: A review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [s. l.], v. 149, p. 257-266, 2018.

AICHOOR, A. *et al.* Low-cost, biodegradable and highly effective adsorbents for batch and column fixed bed adsorption processes of methylene blue. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 7, n. 5, p. 103409, 2019.

AKSU, Z.; GÖNEN, F. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. **Process Biochemistry**, [s. l.], v. 39, n. 5, p. 599-613, 2004.

ALHAMED, Y. A. Adsorption kinetics and performance of packed bed adsorber for phenol removal using activated carbon from dates' stones. **Journal Hazardous Materials**, [s. l.], v.170, p. 763 – 770, 2009.

ALIMOHAMMADI, Z.; YOUNESI, H.; BAHRAMIFAR, N. Batch and column adsorption of reactive red 198 from textile industry effluent by microporous activated carbon developed from walnut shells. **Waste and Biomass Valorization**, [s. l.], v. 7, n. 5, p. 1255-1270, 2016.

ALMEIDA, A. M. D. **Estudo numérico de colunas de adsorção de leito fixo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

ALZHRANI, F. A. **3D modelling by computational fluid dynamics of local interactions of momentum, mass and heat transfers with catalyst deactivation in gas-solid catalytic reactors of low aspect ratios**. Thesis (Doctor of Philosophy in Chemical Engineering) - Lancaster University, Lancaster, 2016.

AMADOR, I. C. B. et al. Estimation of parameters and selection of models applied in adsorption. **Revista de Engenharia Térmica**, Curitiba, v. 20, n. 2, p. 03-12, 2021.

ANG, T. N. et al. Breakthrough analysis of continuous fixed-bed adsorption of sevoflurane using activated carbons. **Chemosphere**, [s. l.], v. 239, p. 124839, 2019.

AUGIER F.; LAROCHE, C.; BREHON, E. Application of computational fluid dynamics to fixed bed adsorption calculations: Effect of hydrodynamics at laboratory and industrial scale. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 63, p. 466-474, 2008.

BAJPAI S. K., JAIN A. Equilibrium and thermodynamic studies for adsorption of crystal violet onto spent tea leaves (STL). **Water**, v. 4, p. 52–71, 2012.

BATISTEL, N. R. **Estudo de adsorção de Cr (VI) em coluna de leito fixo utilizando rejeito de carvão de beneficiamento de Moatize**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

BHATTACHARYYA, D.; BUTTERFIELD, D. A. New insights into membrane science and technology: polymeric and biofunctional membranes. *In*: BAO, L.; LIPSCOMB, G. G. Mass transfer in axial flows through randomly packed fiber bundles. *In*: **Membrane Science and Technology**. [s. l.]: Elsevier, 2003. v. 8. cap. 1, p. 5-26.

BORBA, C. E. et al. Removal of nickel (II) ions from aqueous solution by biosorption in a fixed bed column: experimental and theoretical breakthrough curves. **Biochemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 30, n. 2, p. 184-191, 2006.

BORBA, C. E. **Modelagem da Remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo**. 2006. 163 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

BORNA, M. O. et al. Batch and column studies for the adsorption of chromium (VI) on low-cost Hibiscus Cannabinus kenaf, a green adsorbent. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [s. l.], v. 68, p. 80-89, 2016.

CALERO, M. *et al.* Study of Cr (III) biosorption in a fixed-bed column. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 171, p. 886–893, 2009.

CANTELI, A. M. D. **Recuperação do aroma de café, benzaldeído, em coluna de adsorção utilizando carvão ativado**. 2013. 129 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

CARNEIRO, E. F. **Modelagem e simulação de coluna de adsorção de leito fixo para dessulfurização do óleo diesel**. 2014. 145 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

CARPINÉ, D. **Recuperação do aroma álcool fenilético por adsorção em batelada e em coluna**. 2011. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

CHAYID, M. A.; AHMED, M. J. Amoxicillin adsorption on microwave prepared activated carbon from *Arundo donax* Linn: Isotherms, kinetics, and thermodynamics studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 3, n. 3, p. 1592–1601, 2015.

CHEN, J. S.; LIU, C. W.; LAI, G. X.; NI, C. F. Effects of mechanical dispersion on the morphological evolution of a chemical dissolution front in a fluid-saturated porous medium. **Journal of Hydrology**, [s. l.], v. 373, n. 1-2, p. 96-102, 2009

CLARK, R. M. Evaluating the cost and performance of field-scale granular activated carbon systems. **Environmental Science & Technology**, Washington, v. 21, n. 6, p. 573-580, 1987.

COONEY, DAVID O. The importance of axial dispersion in liquid-phase fixed-bed adsorption operations. **Chemical Engineering Communications**, [s. l.], v. 110, n. 1, p. 217-231, 1991.

COSTA, F. M. A. S. **Utilização de resíduos de grãos de cervejaria na absorção do corante reativo azul 5G em soluções aquosas: sistemas batelada e leito fixo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Goiás, Goiânia, 2020.

CREN, E. C. *et al.* Breakthrough curves for oleic acid removal from ethanolic solutions using a strong anion exchange resin. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 69, n. 1, p. 1-6, 2009.

CUEVAS, L. A. **Adsorção de corantes em turfa de origem Magalhânica**. 2011. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

DASTGERDI, Z. H.; MESHKAT, S. S.; JALILI, H. Investigation of an Adsorptive Indigo Carmine Dye Removal via Packed Bed Column: Experiments and Computational Fluid Dynamics Simulation. **AUT Journal of Mechanical Engineering**, Tehran, v. 4, n. 3, p. 1-15, 2019.

DELGADO, J. M. P. Q. A critical review of dispersion in packed beds. **Heat and Mass Transfer**, [s. l.], v. 42, n. 4, p. 279-310, 2006.

DÍAZ-BLANCAS, V. et al. Evaluation of mass transfer mechanisms involved during the adsorption of metronidazole on granular activated carbon in fixed bed column. **Journal of Water Process Engineering**, [s. l.], v. 36, p. 101303, 2020.

FIGUEIREDO, R. D. S. **Estudo da adsorção de manganês em batelada e coluna de leito fixo utilizando zeólita sintética**. 2014. 85 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Estadual de Minas Gerais, Ouro Preto, 2014.

FOGLER, H. S. **Elements of chemical reaction engineering**. [s. l.]: Pearson, 2016.

FONTES, V. A. **Estudo de adsorvente obtido de terras diatomáceas para remoção de metais pesados em águas produzidas: Processamento, caracterização e dinâmica em leito fixo**. 2010. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, 2010.

FOO, K. Y.; LEE, L. K.; HAMEED, B. H. Preparation of tamarind fruit seed activated carbon by microwave heating for the adsorptive treatment of landfill leachate: a laboratory column evaluation. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 133, p. 599-605, 2013.

FRANCO, D. S. P. et al. A mass transfer study considering intraparticle diffusion and axial dispersion for fixed-bed adsorption of crystal violet on pecan pericarp (*Carya illinoensis*). **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 397, p. 125423, 2020.

FRANCO, M. A. E. D. **Adsorção de fármacos em carvão ativado: processo em batelada, leito fixo e modelagem das curvas de ruptura**. 2018. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

FRANCO, M. A. E. D.; CARVALHO, C. B. D.; BONETTO, M. M.; SOARES, R. D. P., FÉRIS, L.A. Removal of amoxicillin from water by adsorption onto activated carbon in batch process and fixed bed column: Kinetics, isotherms, experimental design and breakthrough curves modelling. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 161, p. 947-956, 2017.

FREEZE, R. A.; CHERRY, J. A. **Groundwater**. New Jersey: Prentice-hall, Englewood Cliffs, 1979.

FREUNLICH H. Of the adsorption of gases. Section II. Kinetics and energetic of gas adsorption. Introductory paper to section II. **Transactions of the Faraday Society**, [s. l.], v.28, p. 195–201, 1932.

GEANKOPLIS, C. J.; HERSEL, A. A.; LEPEK, D. H. **Transport processes and separation process principles**. 5. ed. Boston: Prentice hall, 2018.

GHRIBI, A.; CHLENDI, M. Modeling of Fixed Bed Adsorption: Application to the Adsorption of an Organic Dye. **Asian Journal of Textile**, [s. l.], v. 1, n. 4, p. 161-171, 2011.

GREEN, D. W.; SOUTHARD, M. Z. **Perry's chemical engineers' handbook**. [s. l.]: McGraw-Hill Education, 2019.

GUIMARÃES, D. **Tratamento de efluentes ricos em sulfato por adsorção em resinas de troca iônica**. 2010. 173 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2010.

HU, Q. *et al.* Development of fractal-like Clark model in a fixed-bed column. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 251, p. 117396, 2020.

IVETIC, D.; SRDIC, V.; ANTOV, M. Immobilization of β -glucosidase onto mesoporous silica support: Physical adsorption and covalent binding of enzyme. **Journal of the Serbian Chemical Society**, Belgrade, v. 79, n. 5, p.533-543, 2014.

KHADHRI, N. *et al.* Batch and continuous column adsorption of indigo carmine onto activated carbon derived from date palm petiole. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 7, n. 1, p. 102775, 2019.

KNOX, J. C.; EBNER, A. D.; LEVAN, M. D.; COKER, R. F.; RITTER, J. A. Limitations of breakthrough curve analysis in fixed-bed adsorption. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 55, n. 16, p. 4734-4748, 2016.

KUKUČKA, M.; KUKUČKA, N.; KUKUČKA, A. A novel approach to adsorption kinetics calculation. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 228, p. 123-131, 2016.

LANGMUIR, I. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918.

LAPIDUS, L.; AMUNDSON, N. R. Mathematics of adsorption in beds. IV. The effect of longitudinal diffusion in ion exchange and chromatographic columns. **The Journal of Physical Chemistry**, Washington, v. 56, n. 8, p. 984-988, 1952.

LIU, M. et al. Adsorption of methyl blue from solution using walnut shell and reuse in a secondary adsorption for Congo red. **Bioresource Technology Reports**, [s. l.], v. 5, p. 238-242, 2019.

LODEIRO, P.; HERRERO, R.; DE VICENTE, M. E. S. Batch desorption studies and multiple sorption–regeneration cycles in a fixed-bed column for Cd (II) elimination by protonated Sargassum muticum. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 137, n. 3, p. 1649-1655, 2006.

MARIN, P. et al. Determination of the mass transfer limiting step of dye adsorption onto commercial adsorbent by using mathematical models. **Environmental Technology**, London, v. 35, n. 18, p. 2356-2364, 2014.

MARIN, P. **Remoção do corante Azul Reativo 5G em coluna de leito fixo empacotada com adsorvente comercial Dowex™ Optipore™ SD-2**. 2013. 112 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento de Processos) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2013.

MARTIN, D. C. R. **Adsorção de O-Xileno em Argila Fluidgel Organofílica em Fase Gasosa**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

MEFFE, R.; KOHFAHL, C.; HOLZBECHER, E.; MASSMANN, G.; RICHTER, D.; DÜNNBIER, U.; PEKDEGER, A. Modelling the removal of p-TSA (para-toluenesulfonamide) during rapid sand filtration used for drinking water treatment. **Water Research**, [s. l.], v. 44, n. 1, p. 205-213, 2010.

MOGHADDAM, E. M. *et al.* Fixed bed reactors of non-spherical pellets: importance of heterogeneities and inadequacy of azimuthal averaging. **Chemical Engineering Science: X**, [s. l.], v. 1, p. 100006, 2019.

MTHOMBENI, N. H. et al. Highly efficient removal of chromium (VI) through adsorption and reduction: a column dynamic study using magnetized natural zeolite-polypyrrole composite. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 6, n. 4, p. 4008-4017, 2018.

NAIDU, H.; MATHEWS, A. P. Acetic acid adsorption dynamics in stratified tapered beds. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 371, p. 337-347, 2019.

NAIDU, H.; MATHEWS, A. P. Linear driving force analysis of adsorption dynamics in stratified fixed-bed adsorbers. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 257, p. 117955, 2021.

NASCIMENTO, R. F. *et al.* **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2 ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2020.

NAVARRO, M. L. M. C. **Dessulfurização da gasolina para adsorção em Zéolitas “Y” trocadas com cobre**. 2007. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

OLIVEIRA, L. M. D. **Purificação da Cefamicina C por processo de adsorção em coluna de leito fixo**. 2013. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

ORTIZ, F. J. G.; AGUILERA, P. G.; OLLERO, P. Modeling and simulation of the adsorption of biogas hydrogen sulfide on treated sewage-sludge. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 253, p. 305-315, 2014.

ORTIZ, F. J. G.; RODRÍGUEZ, M. B.; YANG, R. T. Modeling of fixed-bed columns for gas physical adsorption. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 378, n. 15, p. 121985, 2019.

PATEL, H. Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review. **Applied Water Science**, [s. l.], v. 9, n. 3, p. 1-17, 2019.

PIZZOLO, J. P. **Avaliação do transporte de soluto e de correlações para estimativa de perda de carga em filtração descente com leito granular**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

RIBEIRO, T. J. B. O. Capacidade de adsorção do azul de metileno utilizando-se carvão de babaçu como bioadsorvente. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2016.

RIVERA-UTRILLA, J. et al. Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 187, n. 1–3, p. 1–23, 2011.

ROHATGI, A. **WebPlotDigitizer**. Version 4.5. Pacifica, USA, 2021. Disponível em: <<http://arohatgi.info/WebPlotDigitizer>>. Acesso em: 1 ago. 2021.

ROUQUEROL, J. *et al.* **Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications**. [s. l.]: Academic press, 2013.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. [s. l.]: Wiley Interscience, 1984.

RYU, T. et al. Recovery of lithium ions from seawater using a continuous flow adsorption column packed with granulated chitosan–lithium manganese oxide. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 55, n. 26, p. 7218-7225, 2016.

SEPÚLVEDA, L. A.; CUEVAS, F. A.; CONTRERAS, E. G. Valorization of agricultural wastes as dye adsorbents: characterization and adsorption isotherms. **Environmental Technology**, London, v. 36, n. 15, p. 1913-1923, 2015.

STEPHEN, J. A., GAN, Q., MATTHEWS, R., JOHNSON, A. Mass transfer processes in the adsorption of basic dyes by peanut hulls. **Industrial Engineering Chemical Research**, Washington, v. 44, p. 1942-1949, 2005.

STYLIANOU, M. A. et al. Use of natural clinoptilolite for the removal of lead, copper and zinc in fixed bed column. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 143, n. 1-2, p. 575-581, 2007.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, [s. l.], v. 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015.

VASQUES, A. R. **Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo**. 2008. 153 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

VOLTAN, P. E. N.; DANTAS, A. D. B.; PASCHOALATO, C. F. R.; BERNARDO, L. D. Predição da performance de carvão ativado granular para remoção de herbicidas com ensaios em coluna de escala reduzida. **Engenharia Sanitária e Ambiental [online]**, Rio de Janeiro, v. 21, n. 2, p. 241-250, 2016.

WAKAO, N.; FUNAZKRI, T. Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid mass transfer coefficients in packed beds: correlation of Sherwood numbers. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], v. 33, n. 10, p. 1375-1384, 1978.

WORCH, E. **Adsorption technology in water treatment – Fundamentals, Processes, and Modeling**. [s. l.]: de Gruyter, 2021.

WU, X. L. *et al.* Study of malachite green adsorption onto natural zeolite in a fixed-bed column. **Desalination and Water Treatment**, v. 20, n. 1-3, p. 228-233, 2010.

XU, Z.; CAI, J. G.; PAN, B. C. Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems. **Journal of Zhejiang University SCIENCE A**, Hangzhou, v. 14, n. 3, p. 155-176, 2013.

YAN, G., VIRARAGHAVAN, T., CHEN, M. A. New Model for Heavy Metal Removal in a Biosorption Column. **Adsorption Science & Technology**, [s. l.], v. 19, n. 1, p. 25-43, 2001.

YOON, Y. H.; NELSON, J. H. Application of Gas Adsorption Kinetics I. A Theoretical Model for Respirator Cartridge Service Life. **American Industrial Hygiene Association Journal**, London, v. 45, n. 8, p. 509-516, 1984.

ZAMBON, G. A. **Remoção de Chumbo (Pb²⁺) utilizando Zeólita Natural Clinoptilolita**. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

ZEINALI, F.; GHOREYSHI, A. A.; NAJAFPOUR, G. Removal of toluene and dichloromethane from aqueous phase by granular activated carbon (GAC). **Chemical Engineering Communications**, London, v. 199, n. 2, p. 203-220, 2012.

ZHU, K.; CHEN, C. Application of nZVI and its composites into the treatment of toxic/radioactive metal ions. *In*: CHEN, C. **Emerging Natural and Tailored Nanomaterials for Radioactive Waste Treatment and Environmental Remediation: Principles and Methodologies**. 1. ed. [s. l.]: Academic Press, 2019. v. 29, cap. 6, p. 281 - 330.