



DIANDERSON CRISTIANO MONTEIRO FERREIRA

**MODELAGEM MATEMÁTICA DE SISTEMA DE
FILTRAÇÃO DE LEITO FIXO A BASE DE ZEÓLITAS**

DIANDERSON CRISTIANO MONTEIRO FERREIRA

**MODELAGEM MATEMÁTICA DE SISTEMA DE
FILTRAÇÃO DE LEITO FIXO A BASE DE ZEÓLITAS**

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. Harvey Alexander Villa Velez

São Luís
2022

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

Monteiro Ferreira, Dianderson Cristiano.

MODELAGEM MATEMÁTICA DE SISTEMA DE FILTRAÇÃO DE LEITO
FIXO A BASE DE ZEÓLITAS / Dianderson Cristiano Monteiro
Ferreira. - 2022.

50 f.

Orientador(a): Harvey A. Villa-Vélez.

Monografia (Graduação) - Curso de Engenharia Química,
Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2022.

1. Filtração. 2. Metais pesados. 3. Modelagem. 4.
Zeólitas. I. Villa-Vélez, Harvey A. II. Título.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. HARVEY ALEXANDER VILLA VELEZ
Orientador – COEQ/CCET/UFMA

Eng. FERNANDA HELLEN DE SOUZA SANTOS
PPGAERP/UFMA

Prof. Dr. DENNYS CORREIA DA SILVA
COEQ/CCET/UFMA

13 de maio de 2022

Dedico este trabalho aos meus pais, que sempre acreditaram na minha capacidade de obter sucesso nos meus sonhos.

AGRADECIMENTOS

Acima de tudo e em primeiro lugar agradeço a Deus, pelas oportunidades que me foram dadas dentro ambiente acadêmico, quanto fora dele.

Aos meus pais, agradeço por serem minha base desde sempre e ajudar nos momentos ruins.

A minha irmã, que tem sido minha companheira de jornada, sempre presente mesmo nos momentos de estresse, me animando com seu jeito único de ser.

Ao meu orientador, Prof. Harvey Alexander Villa Velez, pelo incentivo a pesquisa através da iniciação científica, pela orientação e auxílio.

Aos meus amigos Geicy Viana, Renata Borges e Wesley Rodrigo (Sid). Embora tenham abandonado o barco, me deixando sozinho, agradeço a vocês cada momento que passamos juntos.

As minhas amigas Luzidelma Rocha e Alana França, que aguentaram junto comigo todo o estresse e momentos ruins no curso, sempre me animando e apoiando.

A minha amiga Fernanda Hellen, que nestes últimos anos de graduação tem sido uma luz em minha vida a cada momento desde que nos conhecemos, ajudando tanto dentro e fora do curso de Engenharia.

As minhas amigas Hiza Nayra e Regina Ferreira, que embora sejam uma dor de cabeça sempre que tem trabalhos, sempre dou boas risadas quando estou na companhia de vocês.

Aos professores do curso Engenharia Química da UFMA, que se esforçaram para que seus conhecimentos fossem repassados aos seus alunos.

“Palavras são, na minha nada humilde opinião, nossa inesgotável fonte de magia. Capazes de formar grandes sofrimentos e também de remediá-los...”

Alvo Dumbledore

FERREIRA, Dianderson Cristiano Monteiro. **Modelagem matemática de sistema de filtração de leite fixo a base de zeólitas**. 2022. 50. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2022.

RESUMO

A escassez dos recursos hídricos tornou-se uma preocupação cada vez mais discutida ao longo dos anos. Buscando minimizar os danos aos corpos hídricos, as indústrias vêm adotando métodos de tratamento dos efluentes dos seus processos industriais, sendo que tem crescido o uso de sistemas de reuso. Os tratamentos convencionais são capazes de remover a maior parte das impurezas presente nesses efluentes, sendo que os mais persistentes, como por exemplo metais pesados, necessitam de um tratamento complementar para uma remoção eficaz. Nesse sentido, o objetivo deste trabalho foi realizar a simulação de um sistema de filtração em leito fixo a base de zeólita, bem como a simulação de tal sistema, avaliando a sua eficiência para remoção dos metais pesados Ferro (Fe) e Manganês (Mn). O software utilizado para modelagem matemática e simulação foi o Matlab R2022a (Mathworks, USA), empregando como dimensões e parâmetros operacionais do filtro: 160 cm de altura, 5 cm de diâmetro, 80 cm de camada de adsorvente, vazão de 1000 L.h^{-1} e concentrações iniciais dos metais Ferro (Fe) e Manganês (Mn) na alimentação de 10 mg L^{-1} .

Palavras-chave: Filtração; Zeólitas; Modelagem; Metais pesados.

FERREIRA, Dianderson Cristiano Monteiro. **Modelagem matemática de sistema de filtração de leito fixo a base de zeólitas**. 2022. 50. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2022.

ABSTRACT

The few resources of water have been the focus of discussion for the last years. Observing the minimum damage in the hydric systems, the industries adopted several methods for the treatment of the effluents from the industrial processes. Conventional treatments are capable of removing most of the impurities present in these effluents, and the most persistent ones, such as heavy metals, need a complementary treatment for an effective removal. In this sense, the objective of this work was simulated a fixed bed filtration system based on zeolite, evaluating its efficiency for removing heavy metals Iron (Fe) and Manganese (Mn). The software used for modeling and simulation was Matlab R2022a (Mathworks, USA), using as dimensions and operating parameters of the filter: height of 160 cm, diameter of 5 cm in, zeolite bed layer of 80 cm, flow rate of 1000 L h⁻¹ and initial concentrations of metals Iron (Fe) and Manganese (Mn) of 10 mg L⁻¹.

Keywords: Filtration. Zeolites. Modeling. Heavy metals

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema de um sistema de adsorção em leito fixo.....	23
Figura 2 – Curva de adsorção	24
Figura 3 – Representação bidimensional e tridimensional de uma zeólita.....	25
Figura 4 – Diagrama para análise do processo de filtração.....	28
Figura 5 – esquema do processo de adsorção.....	33
Figura 6 – Concentração do ferro para zeólita CONTROLL MF. 574 [®] a vazão 1000Lh ⁻¹ (qs = 7.14 mg/g)	37
Figura 7 – Concentração do ferro para zeólita CONTROLL MF. 574 [®] a vazão 1000Lh ⁻¹ (qs = 10.75 mg/g)	38
Figura 8 – Concentração do manganês para zeólita CONTROLL MF. 574 [®] a vazão 1000Lh ⁻¹ (qs = 7.14 mg/g)	39
Figura 9 – Concentração do manganês para zeólita CONTROLL MF. 574 [®] a vazão 1000Lh ⁻¹ (qs = 10.75 mg/g)	39
Figura 10 – Concentração do ferro para zeólita WATERCELL ZF-0410 [®] a vazão 1000Lh ⁻¹ (qs = 7.14 mg/g)	40
Figura 11 – Concentração do ferro para zeólita WATERCELL ZF-0410 [®] a vazão 1000Lh ⁻¹ (qs = 10.75 mg/g)	41
Figura 12 – Concentração do manganês para zeólita WATERCELL ZF-0410 [®] a vazão 1000Lh ⁻¹ (qs = 7.14 mg/g).....	41
Figura 13 – Concentração do manganês para zeólita WATERCELL ZF-0410 [®] a vazão 1000Lh ⁻¹ (qs = 10.75 mg/g).....	42
Figura 14 – Concentração experimental e simulada para adsorção do Manganês	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais zeólitas naturais	26
Tabela 2 – Propriedades de zeólitas comerciais	31

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Principais diferenças entre adsorção física e adsorção química.....	22
--	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ETE	Estação de Tratamento de Efluente
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
IZA	International Zeolite Association
OD	Oxigênio Dissolvido
PVC	Policloreto de Vinila
VMP	Valor Máximo Permitido

LISTA DE SÍMBOLOS

v	taxa de filtração
$\frac{\partial c}{\partial z}$	variação da concentração de sólidos suspenso no líquido em função da variação da profundidade
$\frac{\partial q}{\partial t}$	variação na concentração média de sólidos nos poros com a variação do tempo
$\alpha(t)$	porosidade média em função do tempo.
$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t}$	variação da concentração média de sólidos nos poros com a função da variação do tempo
S_v	a área superficial específica
S	fator de forma
ψ	Esfericidade, adimensional
V_p	Volume da esfera equivalente
A_p	Área superficial da partícula
H_t	Perda de carga total no tempo t
H_o	Perda de carga total com água limpa
$(h_i)_t$	Perda de carga na enésima camada do tempo t
$(q_i)_t$	Quantidade de material depositado na enésima camada no tempo t
a, b	Constantes
u_0	Velocidade intersticial
Z	Coordenada ao longo do comprimento da coluna
t	Tempo
ρ_a	Densidade aparente da zeólita
ε_b	Porosidade do leito
D_L	Coefficiente axial de dispersão
C	Concentração dos íons dos metais presente no reator
C_0	Concentração dos íons dos metais presente na alimentação
L	Comprimento do leito fixo
r	Coordenada radial da partícula
ε_p	Porosidade da partícula
D_e	Difusividade efetiva do poro
k_f	Coefficiente de transferência de massa
R_p	Raio médio da partícula

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	iv
DEDICATÓRIA.....	v
AGRADECIMENTOS.....	vi
EPÍGRAFE.....	vii
RESUMO.....	viii
ABSTRACT.....	ix
LISTA DE FIGURAS.....	x
LISTA DE TABELAS.....	xi
LISTA DE QUADROS.....	xii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	xiii
LISTA DE SÍMBOLOS.....	xiv
SUMÁRIO.....	xv
1 INTRODUÇÃO.....	17
2 OBJETIVOS.....	18
2.1 OBJETIVOS GERAIS.....	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.1 TRATAMENTOS DE EFLUENTES INDUSTRIAIS.....	19
3.2 PROCESSO DE FILTRAÇÃO.....	21
3.2.1 Classificação do Processo de Filtração.....	21
3.3 ADSORÇÃO.....	21
3.3.1 Adsorção em leito fixo.....	23
3.4 ZEÓLITAS.....	24
3.4.1 Propriedade das zeólitas.....	26
3.5 MODELAGEM DO PROCESSO DE FILTRAÇÃO.....	27
3.5.1 Remoção de sólidos suspensos.....	28
3.5.2 Perda de carga do leito.....	29
4 METODOLOGIA.....	31
4.1 ZEÓLITAS.....	31
4.2 SISTEMA HIPOTÉTICO DIMENSIONADO DE FILTRAÇÃO À BASE DE ZEÓLITA.....	32
4.2.1 Altura e Diâmetro do leito.....	32

4.2.2	Vazão.....	32
4.2.3	Concentração inicial de metal.....	32
4.3	SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE ABSORÇÃO EM UMA COLUNA AXIAL.....	33
4.3.1	Esquema do processo.....	33
4.3.2	Desenvolvimento matemático.....	33
4.3.3	Modelagem.....	34
4.3.4	Interface do software MATLAB.....	35
4.4	VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA UTILIANDO AS PROPRIEDADES DAS ZEÓLITAS PESQUISADAS NA LITERATURA.....	36
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	37
5.1	SIMULAÇÃO DO SISTEMA DE FILTRAÇÃO.....	37
5.2	VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA.....	42
6	CONCLUSÃO.....	44
	REFERÊNCIAS.....	45
	ANEXO A.....	48
	ANEXO B.....	50

1 INTRODUÇÃO

A água potável é um dos recursos mais preciosos entre os bens naturais disponíveis. Segundo Shiklomanov (1998) a proporção de água salgada no mundo é de 97,5% e a de água doce de apenas 2,5%, sendo que desta quantidade grande parte se encontra em formato sólido nas calotas e regiões polares. Ou seja, a população mundial utiliza para consumo menos da metade da água doce existente.

A escassez deste recurso vem se tornando uma preocupação nos últimos tempos onde cada vez mais se buscam meios para controlar ou minimizar os desperdícios ocasionado em diversos setores. Um estudo realizado pelo Instituto Trata Brasil (2021) indicou que em 2019 foram desperdiçados cerca de 6,9 bilhões de m³ de água potável no Brasil. Além da preocupação com a falta de recursos hídricos, também existe o problema relacionado à poluição causada por efluentes, especialmente aqueles gerados pelo setor industrial.

A contaminação química orgânica ou inorgânica dos corpos hídricos causada por despejo indevido do setor industrial, altera as características físico-químicas das águas, modificando a sua qualidade e tornando-a imprópria para o consumo humano. De acordo com a Resolução nº357 (CONAMA, 2005), qualquer efluente que parta de alguma fonte poluidora deverá ser devidamente tratado antes que seja despejado de forma indireta ou direta em corpos de água, obedecendo as normas regidas por aquela resolução.

Alguns efluentes industriais possuem presença de metais pesados, e entre estes, existem alguns que não são removidos pelos tratamentos convencionais, necessitando assim de um tratamento posterior. Nesse sentido, muitas pesquisas e investimentos têm sido realizados para o tratamento destes efluentes, principalmente os que tem como destino final os corpos hídricos que posteriormente serão utilizados para o consumo humano ou como água de reuso em seu próprio sistema de abastecimento.

Alguns estudos têm buscado desenvolver novos meios para a remoção de metais pesados e outros poluentes dos efluentes industriais, como por exemplo o estudo realizado por Silva (2001), que utilizou a alga marinha *Sargassum* em coluna de leito fixo para remoção de íons de cromo (III) e cobre (II). A adsorção também tem sido empregada com muito destaque entre os processos de separação, devido a sua alta seletividade, que possibilita a separação de vários componentes sem ter um custo elevado.

Deste modo, o intuito deste estudo é apresentar uma forma alternativa para a remoção de metais pesados presente em efluentes mediante a aplicação em uma modelagem matemática de um sistema de filtração à base de zeólitas.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Simular um sistema de filtração de metais em leito fixo utilizando zeólitas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Dimensionar um sistema de leito fixo para adsorção de metais usando zeólitas;
- Investigar na literatura as propriedades físicas e de adsorção de zeólitas;
- Desenvolver um programa de adsorção de metais em Matlab, baseado nas propriedades físicas das zeólitas investigadas;
- Avaliar a eficiência do processo de filtração na remoção de metais pesados ferro e manganês;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 TRATAMENTOS DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

A utilização de água pela indústria ocorre desde o contato direto com as etapas do processo industrial à lavagem de tanques, tubulações e pisos. Com exceção dos volumes referentes a água incorporada aos produtos e a perda por evaporação, o resultado deste uso é um efluente líquido contaminado por resíduos da produção (GIORDANO, 2004). Com a evolução dos processos industriais o setor industrial tem sido considerado como a causa de várias contaminações ambientais, seja pelo transporte e disposição inadequada de matérias primas e insumos, seja pela geração de resíduos e sua inabilidade de conversão deles (FREIRE et al., 2000). A contaminação dos recursos hídricos causa alteração em suas características químicas, físicas e biológicas, tornando-os impróprio para o consumo humano.

Segundo Von Sperling (1998), a qualidade da água pode ser medida pelos níveis de diferentes parâmetros físicos (cor, turbidez, odor e temperatura), químicos (pH, alcalinidade, acidez, dureza, níveis de ferro, manganês, cloretos, nitrogênio, fósforo, oxigênio dissolvido (OD), matéria orgânica - Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e Demanda Química de Oxigênio (DQO), micro poluentes inorgânicos e orgânicos, metais pesados, defensivos agrícolas e produtos químicos). As estações de tratamento de efluentes (ETE) têm como função estabelecer o controle destes parâmetros visando garantir a qualidade do efluente tratado considerando seu destino. Os processos de tratamento aplicados são classificados em físicos, biológicos e químicos e dispostos em 4 etapas: tratamentos preliminar, primário, secundário e terciário (GAUTO; ROSA, 2011).

Na primeira etapa (tratamento preliminar) tem-se a remoção do material mais grosseiro, sólidos suspensos e sólidos decantáveis. Os processos referentes a esta etapa são (GAUTO; ROSA, 2011):

- Gradeamento: tem como objetivo a remoção dos sólidos capazes de causar entupimento nos processos de tratamento;
- Peneiramento: remove sólidos com diâmetros acima de 1 mm capazes de causar entupimentos ou possuírem considerável carga orgânica para o sistema.
- Caixa de areia: remove os grãos de areia por sedimentação, evitando abrasão dos equipamentos e tubulações.

- Caixa de Gordura: responsável pela separação de gorduras ou óleos por diferença de densidade, em que a fração menos densa que a água é removida na superfície e a mais densa que a água se deposita no fundo do tanque.

A segunda etapa (tratamento primário) remove o material em suspensão não grosseiro, retirando grande parte da matéria orgânica do efluente, na qual destacam-se os seguintes processos:

- Sedimentação: consiste em um processo de clarificação do efluente, na qual leva-se em consideração as características dos efluentes e do processo de tratamento como um todo. O efluente permanece em um decantador por um determinado tempo e as partículas que têm densidade maior que a da água se depositam no fundo, formando um lodo, que dependendo de sua natureza, evita-se que permaneça no equipamento.
- Filtração: responsável em reter os sólidos em suspensão em meios filtrantes porosos, permitindo a passagem somente da parte líquida (filtrado).
- Flotação: este processo também é voltado para clarificação e sua aplicação é realizada principalmente em efluentes com alto teor de óleos e graxas e/ou detergentes, tem como objetivo a separação de substâncias não dissolvidas no fluido por meio de injeção de bolhas de ar, arrastando-as para superfície formando espuma.

A terceira etapa (tratamento secundário) tem como objetivo a remoção de sólidos finos que não decantam ou que estão dissolvidos no efluente, por meio de microrganismos, em geral bactérias, que se alimentam da matéria orgânica presente, transformando-as em sais minerais e microrganismos novos. Este processo pode ser classificado em aeróbico, anaeróbico e aeróbico facultativo.

Por último, a quarta etapa, definida como tratamento terciário, consiste em obter um efluente de qualidade superior complementando os tratamentos anteriores, através da remoção de substâncias que normalmente passam pelas etapas anteriores, além de matéria orgânica resistentes. Como exemplo de tratamentos terciários tem-se a coagulação química, eletrocoagulação, micro/nanofiltração, ozonização etc.

Além da Resolução nº357, o CONAMA dispõe da Resolução nº430, de 13 de maio de 2011, que trata das condições e padrões de lançamentos de efluentes, estabelecendo padrões de concentração para parâmetros orgânicos e inorgânicos a serem cumpridos antes que o efluente seja lançado em corpos receptores (MORAIS; SANTOS, 2019).

3.2 PROCESSO DE FILTRAÇÃO

Trata-se de um processo físico-químico onde as partículas coloidais são retidas por um meio granular, separando-as da fase líquida mediante sua percolação, garantindo a produção de água filtrada com características adequadas aos fins de potabilidade (FILHO, 2017). Segundo Metcalf e Eddy (2015), a retenção do material em suspensão do efluente no meio filtrante ocorre através de vários mecanismos de remoção, como retenção mecânica, ou por contato, sedimentação, floculação, adesão e adsorção, entre outros.

3.2.1 Classificação do Processo de Filtração

Segundo Ripperger et al., (2012), o processo de filtração é classificado de acordo com diferentes critérios, sendo eles, a retenção das partículas, gradiente de pressão e modo de operação. A localização de retenção das partículas, diz respeito ao ponto onde essas partículas estão sendo separadas: quando estão na superfície externa do meio filtrante o processo classifica-se por filtração de superfície ou filtração de torta, e quando as partículas estão localizadas dentro do meio filtrante esta classificação pode ser feita como filtração de profundidade ou leito profundo. Por sua vez, o gradiente de pressão classifica o processo de filtração em filtração de pressão, filtração a vácuo, filtração por gravidade e filtração centrífuga. Com respeito ao modo de operação a classificação indica se o processo será descontínuo, contínuo ou semi-contínuo. De acordo com Metcalf e Eddy (2015) a filtração de profundidade, originalmente foi desenvolvida para tratamento de água de superfície, porém posteriormente adaptou-se este tipo de filtração para o tratamento de efluentes, permitindo uma remoção superior de sólidos em suspensão após o tratamento biológico.

3.3 ADSORÇÃO

A adsorção é uma operação muito efetiva para o tratamento de águas residuais e tem sido comumente empregado nas indústrias com o objetivo de reduzir os níveis de toxicidade dos seus efluentes antes de retornarem ao meio ambiente (MOREIRA, 2008). Segundo Nascimento et al. (2014), a adsorção é uma operação de transferência de massa que estuda a capacidade de separar certas substâncias presentes em um gás ou líquido, na superfície de um sólido, possibilitando assim a separação de componentes. Esta capacidade está proporcionalmente ligada ao tamanho da superfície externa por unidade de massa sólida. Os autores Ruthven (1984) e Nascimento et al. (2014), afirmaram que a adsorção que envolve apenas as forças intermoleculares relativamente fracas, geralmente atribuídas às forças de Van

de Waalls, entre o adsorvato, constituinte a ser adsorvido, e o adsorvente, superfície sólida na qual o adsorvato será adsorvido, é denominado de adsorção física ou fisissorção. Por outro lado, a adsorção que envolve a formação de uma ligação química, por troca ou compartilhamento de elétrons, resultando em uma reação química, é denominada de quimissorção.

Porém a distinção entre estes dois conceitos em alguns casos não é muito clara, devido à existência de casos intermediários, podendo ambos os casos serem descritos em termos dos princípios da fisissorção (RUTHVEN, 1984; NASCIMENTO et al., 2014). Desta forma, as principais diferenças entre a quimissorção e a fisissorção estão descritas no Quadro 1 a seguir.

Quadro 1 – Principais diferenças entre adsorção física e adsorção química.

Adsorção física	Adsorção química
Causada por forças de van der Waals.	Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes.
Não há transferência de elétrons.	Há transferência de elétrons.
Calor de adsorção = 2 - 6 kcal/mol.	Calor de adsorção = 10 – 200 kcal/mol.
Fenômeno geral para qualquer espécie.	Fenômeno específico e seletivo.
A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção.	A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento a temperatura acima da de adsorção.
Formação de multicamadas abaixo da temperatura crítica.	Somente há formação de monocamadas.
Acontece somente abaixo da temperatura crítica.	Acontece também a altas temperaturas.
Lenta ou rápida.	Instantânea.
Adsorvente quase não é afetado.	Adsorvente altamente modificado na superfície.

Fonte: (Coutinho et al, 2001.)

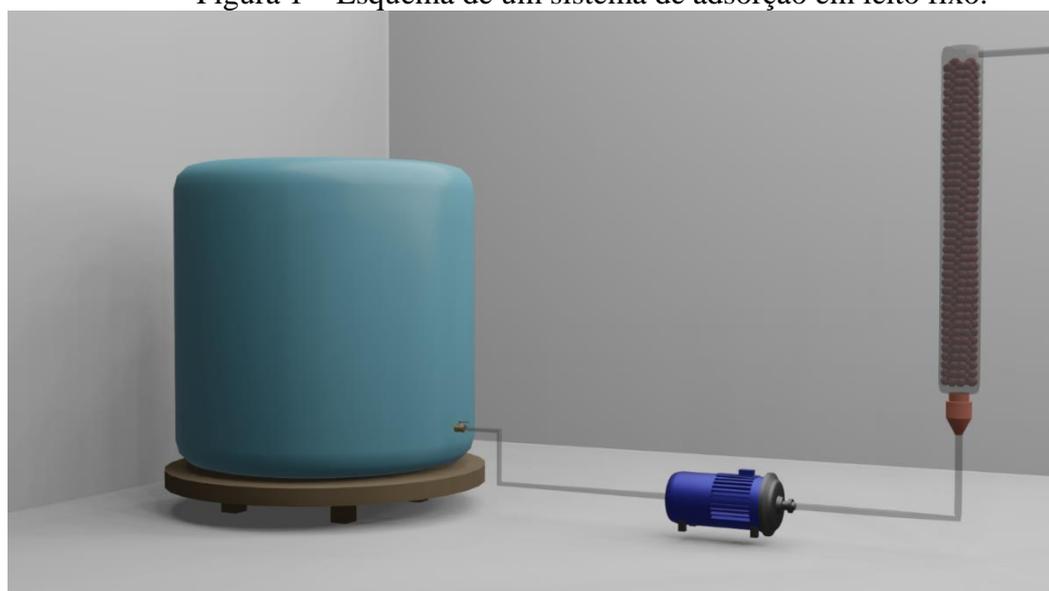
De acordo com Cuel (2009), o mecanismo de adsorção acontece em três etapas. Na primeira, ocorre o transporte de moléculas do fluido para a superfície do adsorvente, podendo a mesma ser afetada pela concentração do fluido, influenciando na velocidade da difusão da

solução. A segunda etapa envolve o movimento das moléculas do fluido através da interface do adsorvente, bem com a adsorção que acontece nos sítios superficiais externos, sendo esta etapa dependente da natureza das moléculas do fluido. Por fim, na terceira etapa há a migração das moléculas do fluido para os poros e a interação das moléculas com os sítios disponíveis na parte interna do adsorvente.

3.3.1 Adsorção em leito fixo

De acordo com os autores Gaspar (2003) e Nascimento et al. (2014), a opção por um sistema de adsorção deve levar em consideração o volume do efluente a ser tratado, sua composição, modo de operação, se será contínuo ou não, além das condições de regeneração do adsorvente. A triagem preliminar do adsorvente geralmente é feita por isotermas de adsorção, porém esses experimentos são limitados ao tratamento de volumes pequenos de efluente e não fornecem dados para dimensionamento de sistemas contínuos de tratamento. Um sistema convencional de leito fixo é composto por uma coluna preenchida com o adsorvente, que é colocado em contato com o fluido a ser tratado. Após esta interação, as partículas do adsorvato são removidas pelo adsorvente por fisissorção ou quimissorção, passando apenas o fluido filtrado, conforme representado na Figura 1, podendo o bombeamento do fluido ser feito em vazão ascendente ou descendente (GASPAR, 2003).

Figura 1 – Esquema de um sistema de adsorção em leito fixo.

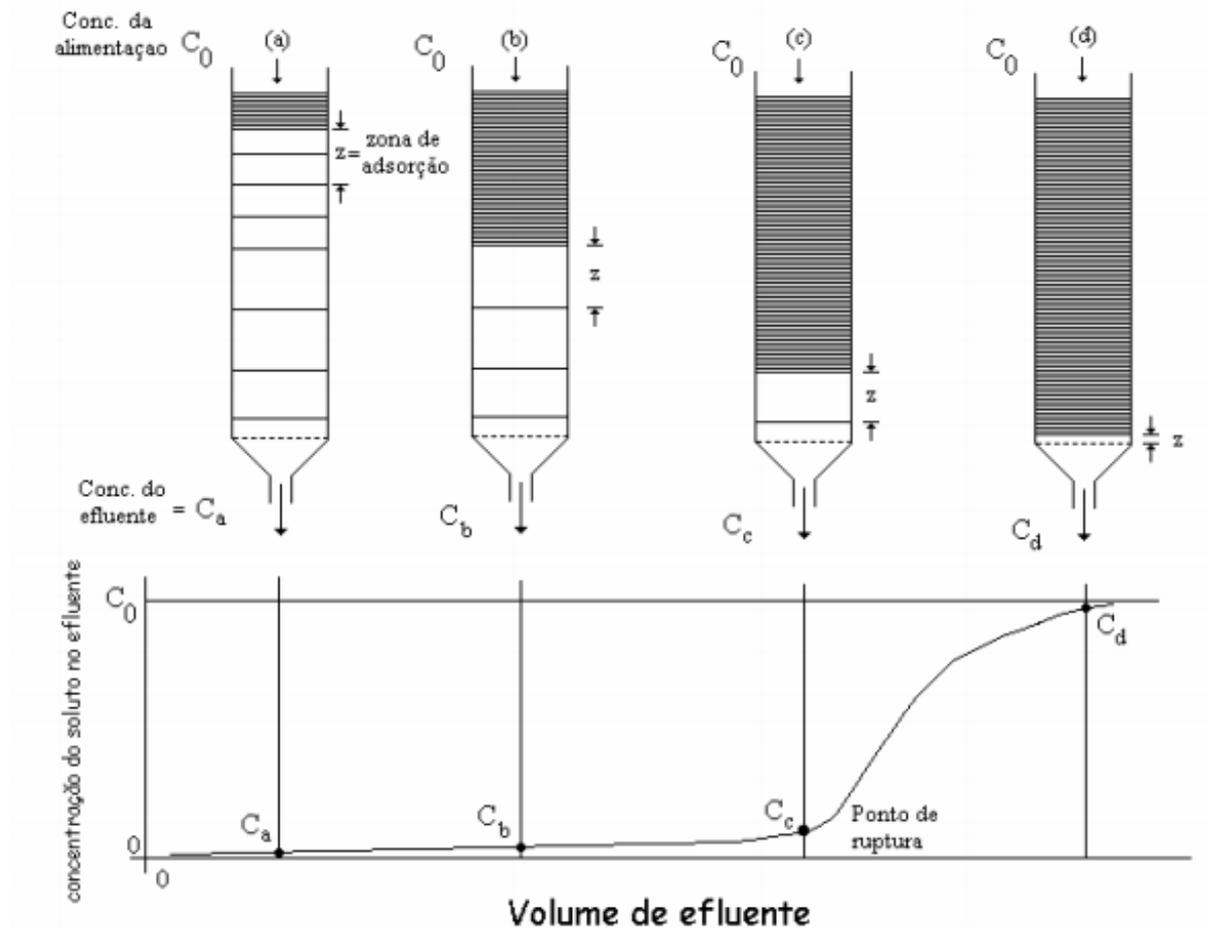


Fonte: Autor, 2022.

Segundo Curbelo (2002) as operações envolvendo leito fixo, em estado estacionário, de adsorvente são mais econômicas do que aquelas que não são em leito fixo, devido ao alto

custo do transporte contínuo das partículas sólidas. A capacidade de adsorção do leito pode ser estimada através de curvas de ruptura (*breakthrough*), são curvas que relacionam a concentração do soluto em um fluido ao longo do tempo como se pode observar na Figura 2, sendo necessário a troca ou regeneração do adsorvente à medida que se torne saturado atingindo o ponto de exaustão, quando a concentração das partículas do adsorvato não será mais influenciada pelo adsorvente.

Figura 2 – Curva de adsorção



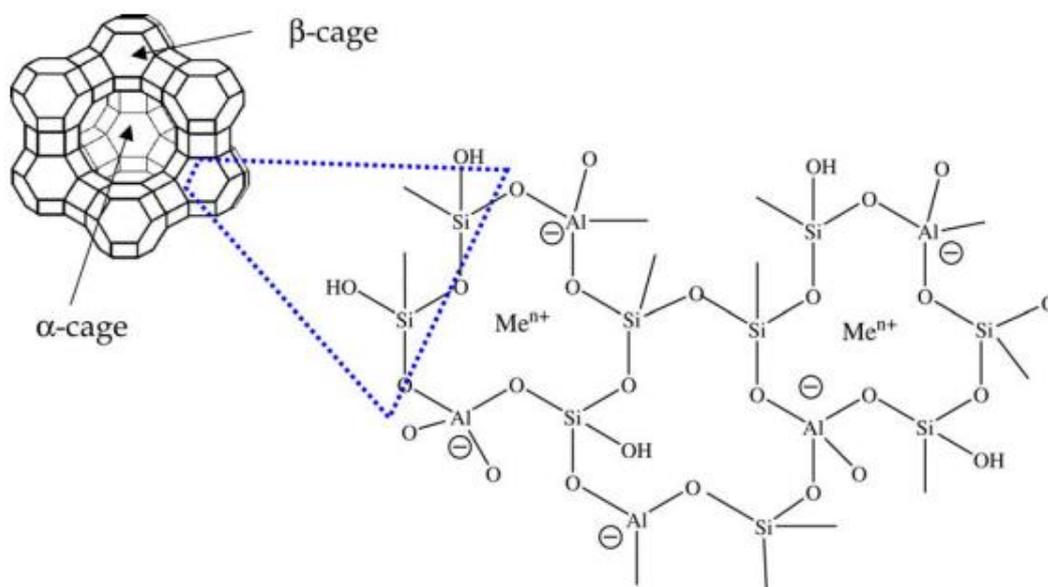
Fonte: Curbelo, 2002.

3.4 ZEÓLITAS

As zeólitas são aluminossilicatos de metais alcalinos e alcalinos terrosos, formados principalmente por sódio e cálcio, cujo arranjo estrutural é composto de um esqueleto de formato tetraedro formado pela combinação tridimensional do tipo TO_4 , onde T representa os átomos de Al, Si, B, Ge, Fe, P, Co, etc, unidos por átomos de oxigênio como vértice, conforme representado na Figura 3. Foram primeiramente identificadas em 1756 pelo mineralogista

Baron Axel Frederick Consted, mas sua primeira síntese só foi realizada mais de um século depois, em 1862, por St. Clair Deville, o qual sintetizou a zeólita levynita através do aquecimento de uma solução de silicato de potássio e aluminato de sódio, a 170°C (LUZ, 1995; SOARES, 2010; HILDEBRANDO, 2012).

Figura 3 – Representação bidimensional e tridimensional de uma zeólita.



Fonte: Valdés et al, 2006.

A partir da década de 80, foram reconhecidos cerca de 40 zeólitas naturais e no final desta década já havia mais de 10.000 patentes relacionadas à síntese de zeólitas. Podendo englobar um grande número de minerais, sejam eles sintéticos ou naturais, a fórmula estrutural de uma zeólita pode ser expressa através da célula unitária da seguinte forma:

$$M_{x/n}[(AlO_2)_x \cdot (SiO_2)] \cdot mH_2O \quad (1)$$

onde M representa o cátion de valência n , m o número de moléculas de água e por fim x e y o número total de tetraedros por célula unitária. Na Tabela 1 são apresentadas as principais zeólitas naturais e suas respectivas fórmulas estruturais (LUZ, 1995; OLIVEIRA, 2016; ANDRADES, 2018).

Tabela 1 – Principais zeólitas naturais

Zeólitas	Fórmula Química
laumontita	$\text{Ca Al}_2 \text{ Si}_4 \text{ O}_{12} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$
clinoptilolita	$(\text{Na},\text{K},\text{Ca})_{2-3} \text{ Al}_3 (\text{Al},\text{Si})_2 \text{ Si}_{13} \text{ O}_{36} \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$
stilbita	$\text{Na Ca}_2 \text{ Al}_5 \text{ Si}_{13} \text{ O}_{36} \cdot 14 \text{ H}_2\text{O}$
phillipsita	$(\text{K},\text{Na},\text{Ca})_{1-2} (\text{Si},\text{Al})_8 \cdot \text{O}16 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$
erionita	$(\text{K}_2,\text{Ca},\text{Na}_2)_2 \text{ Al}_4 \text{ Si}_{14} \text{ O}_{36} \cdot 15 \text{ H}_2\text{O}$
offretita	$(\text{K}_2,\text{Ca})_5 \text{ Al}_{10} \text{ Si}_{26} \text{ O}_{72} \cdot 30 \cdot \text{H}_2\text{O}$
faujazitita	$(\text{Na}_2 \text{ Ca}) \text{ Al}_2 \text{ Si}_4 \text{ O}_{12} \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$
chabasita	$\text{Ca Al}_2 \text{ Si}_4 \text{ O}_{12} \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$
natrolita	$\text{Na}_2 \text{ Al}_2 \text{ Si}_3 \text{ O}_{10} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$
thomsonita	$\text{Na Ca}_2 \text{ Al}_5 \text{ Si}_5 \text{ O}_{20} \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$
mordenita	$(\text{Ca},\text{Na}_2,\text{K}_2)\text{Al}_2 \text{ Si}_{10} \text{ O}_{24} \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$
epistilbita	$\text{Ca Al}_2 \text{ Si}_6 \text{ O}_{16} \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$
analcima	$\text{Na}, \text{Al Si}_2 \text{ O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
heulandita	$(\text{Na},\text{Ca})_{2-3} \text{ Al}_3 (\text{Al},\text{Si})_2 \text{ Si}_{13} \text{ O}_{36} \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$

Fonte: Luz, 1995.

De acordo com a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) e com a IZA (International Zeolite Association), a classificação das zeólitas utiliza um código formado por três letras. Por exemplo, o código para mordenita é MOR e para gismondina é GIS (HILDEBRANDO, 2012; ANDRADES, 2018). Além desta classificação as zeólitas por serem materiais microporosos, podem ser classificadas em relação ao tamanho dos poros, podendo variar de pequenos para poros menores que 4Å, médios para poros entre 4Å e 6Å, grandes para poros entre 6Å e 8Å e supergrandes para poros entre 8Å e 20Å (VACLAVIK, 2010).

3.4.1 Propriedade das zeólitas

A estrutura formada pela rede tetraédrica das zeólitas geram canais e cavidades com dimensões moleculares que se conectam e podem conter íons de compensação, moléculas de água ou outros adsorvatos e sais. Por ser uma estrutura microporosa a transferência de matéria acontece em seus espaços intracristalinos, sendo limitado pelo diâmetro dos poros na zeólita (HILDEBRANDO, 2012). As propriedades que estão relacionadas com as estruturas das zeólitas que possuem maior relevância para os processos industriais são o alto grau de hidratação, a baixa densidade e grande volume de vazios quando desidratada, a estabilidade da estrutura cristalina quando desidratada, as propriedades de troca catiônica, os canais uniformes nos cristais desidratados, a condutividade elétrica, a adsorção de gases e vapores e as propriedades catalíticas, sendo as mais importantes descritas com mais detalhes a seguir (LUZ, 1995; VARIANI, 2015).

3.4.1.1 Troca iônica

As estruturas dos aluminossilicatos e dos silicaluminofosfatos possuem carga negativa devido ao desbalanceamento entre os números de oxidação dos átomos T, este desequilíbrio de cargas é compensada pela troca de cátions sendo possível esta ser parcial ou completa, em que as zeólitas adsorvem de forma seletiva certos cátions de acordo com o tamanho de seus poros (LUNA, 2001). Segundo Variani (2015), a enorme capacidade de troca iônica das zeólitas tem um potencial enorme para aplicação industrial, como por exemplo a captação de íons nocivos ao meio ambiente.

3.4.1.2 Adsorção

A presença de canais e cavidades no interior das estruturas das zeólitas possibilita elevada capacidade de adsorção, e a uniformidade destas cavidades permite o uso das zeólitas como peneiras moleculares, possibilitando um grau de seletividade maior quanto as moléculas a serem adsorvidas mediante seu tamanho, atribuindo uma vantagem acima dos demais adsorventes que possuem tamanhos não uniformes de cavidades (MELO, 2009; VARIANI, 2015).

3.4.1.3 Regeneração

Após se tornar completamente saturado, os materiais adsorventes usados para operações de adsorção geralmente são submetidos a processos de regeneração com o objetivo de reativar e recuperar o material adsorvido por meio de soluções regenerantes, geralmente soluções ácidas ou básicas. Para o caso das zeólitas, por exemplo, essa reativação geralmente é realizada com uma solução concentrada de cloreto de sódio (NaCl), embora alguns estudos revelem que a dessorção do cromo (III) não possui grande eficiência, possivelmente pela grande influência da energia de adsorção do Cr^{3+} sobre a estrutura das zeólitas, algo que não acontece com o chumbo que possui uma eficiência elevada (SHINZATO, 2007; VACLAVIK, 2010).

3.5 MODELAGEM DO PROCESSO DE FILTRAÇÃO

Sendo o transporte de partículas em suspensão em meio poroso um fenômeno que ocorre em vários processos industriais, a modelagem matemática e computacional, possui grande importância industrial, possibilitando conhecer o comportamento deste fenômeno (GOMES, 2015). Neste viés, Metcalf e Eddy (2015) descreveram a modelagem do processo de

filtração como o desenvolvimento de equações que representam a remoção de sólidos suspensos em função do tempo e da profundidade do leito filtrante e a evolução da perda de carga do leito em função da remoção das partículas suspensa do líquido que atravessa o filtro, conforme descrito nas seções posteriores.

3.5.1 Remoção de sólidos suspensos

De acordo com Metcalf e Eddy (2015), a remoção das partículas em suspensão é baseada na equação da continuidade, levando em consideração o balanço de massa dos sólidos na área da seção transversal de um filtro e uma profundidade infinitesimal Δz , tomadas em direção do escoamento do fluido, conforme demonstra a Figura 4 e Equação 2:

$$-v \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{\partial q}{\partial t} + \alpha(t) \frac{\partial \bar{C}}{\partial t} \quad (2)$$

onde:

v = taxa de filtração, $L/m^2 \cdot \text{min}$.

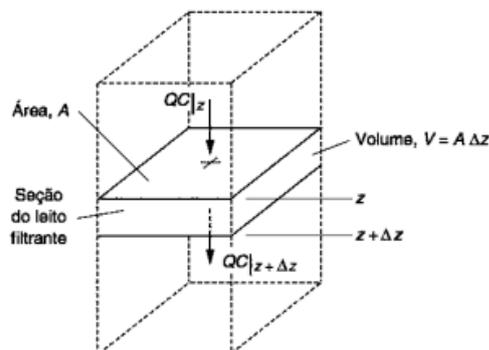
$\frac{\partial C}{\partial z}$ = variação da concentração de sólidos suspenso no líquido em função da variação da profundidade, $g/m^3 \cdot m$.

$\frac{\partial q}{\partial t}$ = variação na concentração de sólidos no filtro com a variação do tempo, $g/m^3 \cdot \text{min}$.

$\alpha(t)$ = porosidade média em função do tempo.

$\frac{\partial \bar{C}}{\partial t}$ = variação da concentração média de sólidos nos poros com a função da variação do tempo, $g/m^3 \cdot \text{min}$.

Figura 4 – Diagrama para análise do processo de filtração



Fonte: Metcalf e Eddy, 2015.

Em um processo contínuo, a quantidade de sólido em suspensão presente na camada filtrante é pequena em comparação ao volume de líquido presente nesta camada, ou seja, a variação da concentração média de sólidos nos poros $\left(\frac{\partial \bar{C}}{\partial t}\right)$ pode ser desprezado. Assim, a Equação 2 pode ser reescrita de acordo com o que é mostrado na Equação 3, a qual é comumente conhecida como a equação que trata da teoria da filtração.

$$-v \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{\partial q}{\partial t} \quad (3)$$

3. 5. 2 Perda de carga do leito

Para desenvolver uma equação que represente a evolução da perda de carga do efluente, é necessário conhecer a perda de carga com água limpa em meio poroso. Ao longo dos anos vários autores propuseram equações para descrever este fenômeno, aplicadas para o regime laminar com valor de Reynolds abaixo de 6, com exceção das equações de Rose e Ergun, que podem ser aplicadas em outros regimes (Anexo B). Porém, para aplicação de tais equações, deve-se conhecer três parâmetros: a esfericidade do material filtrante (ψ), a área superficial específica (S_v), representadas respectivamente pelas Equações 4 e 5, e o fator de forma (S), sendo este atribuído o valor que tem valor igual a 6 para partículas esféricas, e $6/\psi$ para partículas não esféricas (METCALF; EDDY, 2015).

$$\psi = \frac{\pi^{1/3} (6V_p)^{2/3}}{A_p} \quad (4)$$

onde:

ψ – Esfericidade, adimensional.

V_p – Volume da esfera equivalente, m³.

A_p – Área superficial da partícula, m²

O valor da esfericidade varia com o material, sendo o valor 1 atribuído a uma partícula perfeitamente esférica. A área superficial específica, definida como a relação entre a área e o volume da partícula do meio filtrante, pode ser calculada de duas maneiras: para partículas esféricas (Equação 5a) e partículas irregulares (Equação 5b).

$$S_v = \frac{A_p}{V_p} = \frac{\pi d^2}{\frac{\pi d^3}{6}} = \frac{6}{d} \quad (5a)$$

$$S_v = \frac{A_p}{V_p} = \frac{6}{\psi d} \quad (5b)$$

Entretanto existe uma dificuldade para aplicação dessas fórmulas de perda de carga de água limpa, pois a porosidade do material é afetada mediante o tempo de operação do filtro, devido ao entupimento dos poros pelos sólidos em suspensão. Uma abordagem alternativa para este problema pode feita relacionando a evolução da perda de carga com a quantidade de material removido pelo filtro, sendo assim representada através da Equação 6 (MAGALHÃES, 2005; METCALF; EDDY, 2015).

$$H_t = H_o + \sum_{i=1}^n (h_i)_t \quad (6)$$

onde:

H_t – Perda de carga total no tempo t , m.

H_o – Perda de carga total com água limpa, m.

$(h_i)_t$ – Perda de carga na i -ésima camada do tempo t .

A relação da quantidade de material retido pelo filtro e a perda de carga é representada pela equação 7.

$$(h_i)_t = a(q_i)_t^b \quad (7)$$

onde:

$(q_i)_t$ – Quantidade de material depositado na i -ésima camada no tempo t , mg/cm³.

a, b – Constantes.

4 METODOLOGIA

O estudo foi desenvolvido em duas etapas. A primeira etapa envolveu a modelagem matemática para um filtro de leito fixo (desenvolvimento da equação a partir de dados obtidos da literatura), e a segunda, a simulação do sistema de filtração utilizando zeólitas como meio adsorvente para remoção de metais pesados (Fe e Mn).

4.1 ZEÓLITAS

A Tabela 2 apresenta dados relacionados aos parâmetros de algumas zeólitas disponíveis na literatura, os quais serão utilizados para realizar uma análise comparativa destas zeólitas entre elas através de uma simulação.

Tabela 2 – Propriedades de zeólitas comerciais.

Tipos	Diâmetro dos poros (Å)	Densidade (kg/m ³)	Si/Al
X	7,4	660—720	1—1,5
Y	7,4	1340	1,5—3
Modernita	6—7	2120—2150	5—10
Ferrierita	5,5—4,8	2136	5—11
Cabazita	4	2050—2200	4
Clinoptilolita	4—5	2140—2170	5
A	4	660—720	1

Fonte: Shinzato, 2007; IZA.

Após a investigação na literatura, observou-se duas zeólitas que são comercialmente vendidas especificamente para a remoção do ferro e manganês, sendo elas a zeólita Controll MF. 574[®] e a zeólita Watercell ZF-0410[®], ainda nesta investigação foi observado a existência de valores para a capacidade de saturação para adsorção destes metais, visando estudar como esta propriedade influencia a simulação adotou-se dois valores para essa análise, sendo eles 7,14 e 10,75 mg/g.

4.2 SISTEMA HIPOTÉTICO DIMENSIONADO DE FILTRAÇÃO À BASE DE ZEÓLITA

O sistema de filtração hipotético funciona com uma coluna de leito fixo, por adsorção, sendo o adsorvente, as zeólitas Controll MF. 574[®] e Watercell ZF-0410[®]. A adsorção acontece na zona de transferência de massa, com o efluente impulsionado por uma bomba a uma vazão determinada, passando pelo leito em direção à saída. Para modelagem matemática desse sistema foi necessário determinar quais os parâmetros que possui a capacidade de influencia-lo, como por exemplo altura e diâmetro do leito, vazão e concentração inicial do metal.

4.2.1 Altura e Diâmetro do leito

A captura de íons de metais é diretamente ligada com a quantidade de adsorvente presente dentro do leito, e quanto maior a área de superfície, mais sítios de armazenamento existe para adsorção dos metais. A coluna hipotética empregada para simulação das condições de operação consistiu em um tubo de 160 cm de altura e 5 cm de diâmetro de um material que não possua ou que tenha mínima rugosidade, onde o material adsorvente preenche 80 cm da altura total desta coluna.

4.2.2 Vazão

A remoção do poluente é inversamente proporcional à vazão, dependendo também, do tempo de contato do efluente com o adsorvente. Ou seja, aumentar a vazão de alimentação provoca uma diminuição na remoção do poluente. Assim, adotou-se uma vazão de 1000 Lh⁻¹ para observar comprovar tal comportamento em 90 segundos de simulação, visando a diminuição do esforço computacional exercido pelo equipamento utilizado, bem como a aquisição de melhores resultados para análise.

4.2.3 Concentração inicial de metal

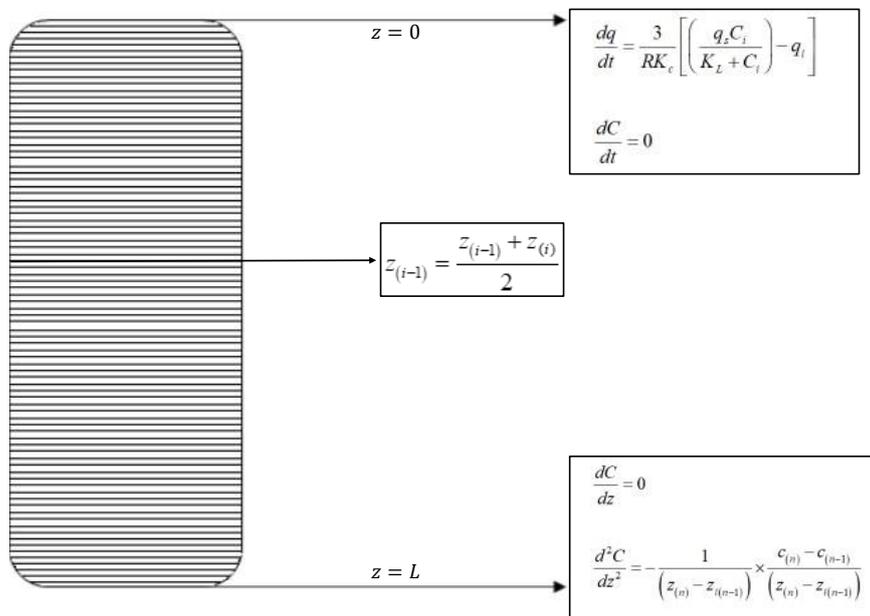
Como a concentração inicial dos metais influencia na adsorção deles, na forma como o processo de difusão irá ocorrer e na altura do leito, empregou-se concentrações hipotéticas de 10 mg L⁻¹, para o Ferro (Fe) e Manganês (Mn), a escolha para estes metais em específico tem como base a realização do uso de amostras de água obtidas do processamento de bauxita, a qual tem certas concentrações destes metais.

4.3 SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE ABSORÇÃO EM UMA COLUNA AXIAL

4.3.1. Esquema do processo

O processo de adsorção pode-se ser representado pelo esquema da Figura 5, onde a transferência de massa acontece de forma longitudinal à medida que o líquido percorre um nodo, aumentando a concentração dos íons metálicos dentro da zeólita, até atingir a altura máxima da coluna.

Figura 5 – esquema do processo de adsorção.



Fonte: Autor, 2022.

4.3.2. Desenvolvimento matemático

Para a simulação do esquema proposto no trabalho de pesquisa, foi utilizado o modelo de transferência de massa inter-partículas onde ocorre a difusão das moléculas de adsorvato através do leito poroso (SURESH; BABU, 2010; KYE; JAE; WONG, 1995). Assim, a equação diferencial parcial empregada é descrita pela Equação 8:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{D}{\varepsilon} \frac{d^2 C}{dz^2} - \frac{v}{\varepsilon} \frac{dC}{dz} - \left[\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \rho \frac{dq}{dt} \right] \quad (8)$$

onde, D é o coeficiente difusivo axial (m^2/s), ε é porosidade do leito, v é velocidade superficial do fluido e, dq/dt é a taxa de concentração na coluna, representadas através da Equação (9):

$$\frac{dq}{dt} = \frac{3}{RK_c} \left[\left(\frac{q_s C_i}{K_L + C_i} \right) - q_i \right] \quad (9)$$

onde, R é raio da partícula, K_c é constante de transferência de massa, K_L é parâmetro de Langmuir e C_i a concentração inicial na coluna.

4.3.3. Modelagem

Visto que o equilíbrio de adsorção não linear é considerado, a equação diferencial parcial (Equação 8) é resolvida numericamente por uma redução a um conjunto de equações diferenciais ordinárias usando a técnica de diferença finita explícita conforme a seguir:

- ✓ Primeiro foi criada uma malha (*mesh*) em direção longitudinal à coluna (z) com nodos

do tipo $z_{(i-1)} = \frac{z_{(i-1)} + z_{(i)}}{2}$;

- ✓ Segundo foi determina a solução diferencial do gradiente de concentração e a segunda derivada do gradiente de concentração na malha, conforme Eqs. (10) e (11):

$$\frac{dC}{dz} = \left(\frac{z_{(i)} - z_{(i-1)}}{z_{(i+1)} - z_{(i)}} \right) (c_{(i+1)} - c_{(i)}) + \left(\frac{z_{(i+1)} - z_{(i)}}{z_{(i)} - z_{(i-1)}} \right) \left(\frac{c_{(i)} - c_{(i-1)}}{z_{(i+1)} - z_{(i-1)}} \right) \quad (10)$$

$$\frac{d^2C}{dz^2} = \frac{\left[\frac{z_{(n)} (c_{(i+1)} - c_{(i)})}{(z_{(i+1)} - z_{(i)})} \right] - \left[\frac{z_{(n-1)} (c_{(i)} - c_{(i-1)})}{(z_{(i)} - z_{(i-1)})} \right]}{z_{(n)} - z_{(n-1)}} \quad (11)$$

- ✓ A fim de obter uma correta solução da Equação 8 foram aplicadas as condições de contorno com as suas respectivas soluções no sistema:

- Para $z = L$, tem-se que:

$$\frac{dC}{dz} = 0 \quad (12)$$

$$\frac{d^2C}{dz^2} = -\frac{1}{(z_{(n)} - z_{i(n-1)})} \times \frac{c_{(n)} - c_{(n-1)}}{(z_{(n)} - z_{i(n-1)})} \quad (13)$$

- Para $z = 0$, tem-se que:

$$\frac{dq}{dt} = \frac{3}{RK_c} \left[\left(\frac{q_s C_i}{K_L + C_i} \right) - q_i \right] \quad (14)$$

$$\frac{dC}{dt} = 0 \quad (15)$$

- Para $t > 0$, tem-se que:

$$\frac{dq}{dt} = \frac{3}{RK_c} \left[\left(\frac{q_s C_n}{K_L + C_n} \right) - q_n \right] \quad (16)$$

Um algoritmo matemático para resolver essas equações acopladas foi desenvolvido e implementado em um programa de computador usando o software MATLAB (R2020a) licença UFMA. Para isto foi aplicada a função ode15 para solucionar o sistema de equações descritas anteriormente. O script do programa encontra-se no Anexo A.

4.3.4. Interface do software MATLAB

O Matlab/Simulink R2022a (Matworks, USA) é um software para modelagem e simulação bastante utilizado na engenharia para o desenvolvimento de projetos, oferecendo um conjunto de ferramentas, as quais permitem projetar, implementar, simular e testar uma variedade de sistemas, com alto desempenho. Suas diferentes funções permitem a simplificação de ajustes e avaliação dos resultados. A interface principal do Matlab que contém uma biblioteca com diversos componentes, incluindo o Simulink. Além disso, na aba APPS, é possível implementar mais ferramentas para modelagem e simulação.

4.4 VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA UTILIZANDO AS PROPRIEDADES DAS ZEÓLITAS PESQUISADAS NA LITERATURA

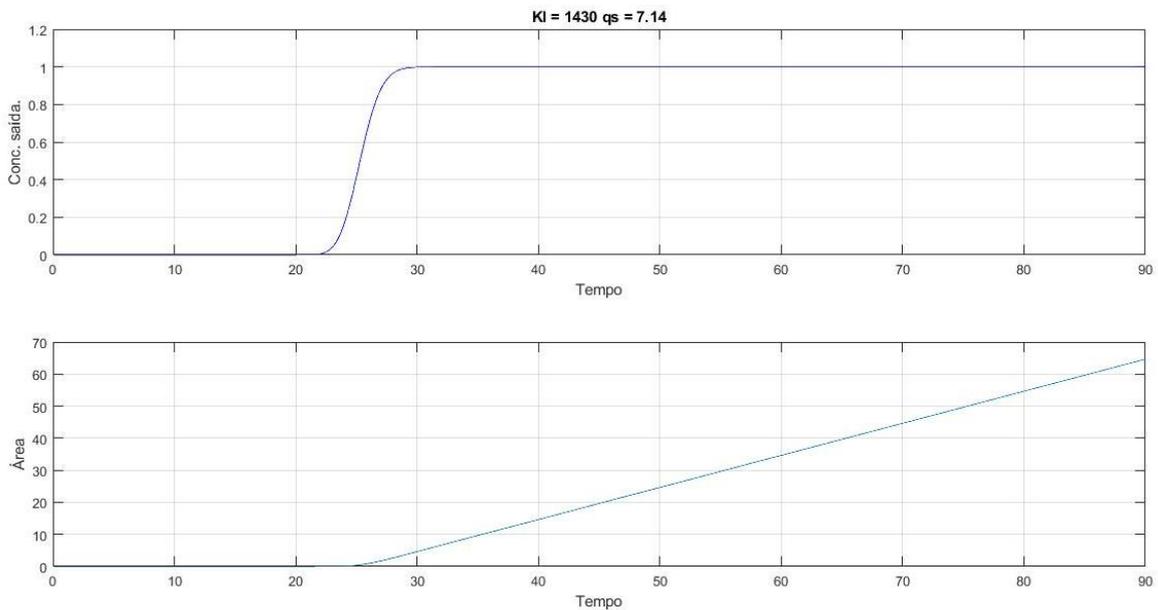
Com o objetivo de validar a metodologia proposta, as equações que descrevem o processo para adsorção dos metais, ferro e manganês, em uma coluna de leito fixo. Os resultados obtidos através da simulação são comparados pelos dados experimentais de Vistuba (2010). Para a simulação o material utilizado e as condições iniciais são os mesmos utilizados no procedimento experimental de Vistuba (2010), onde o material é o CONTROLL MF. 574[®], a concentração inicial para o manganês é de $0,228 \text{ mgL}^{-1}$, a vazão de 3 Lh^{-1} e tempo de 360 minutos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SIMULAÇÃO DO SISTEMA DE FILTRAÇÃO

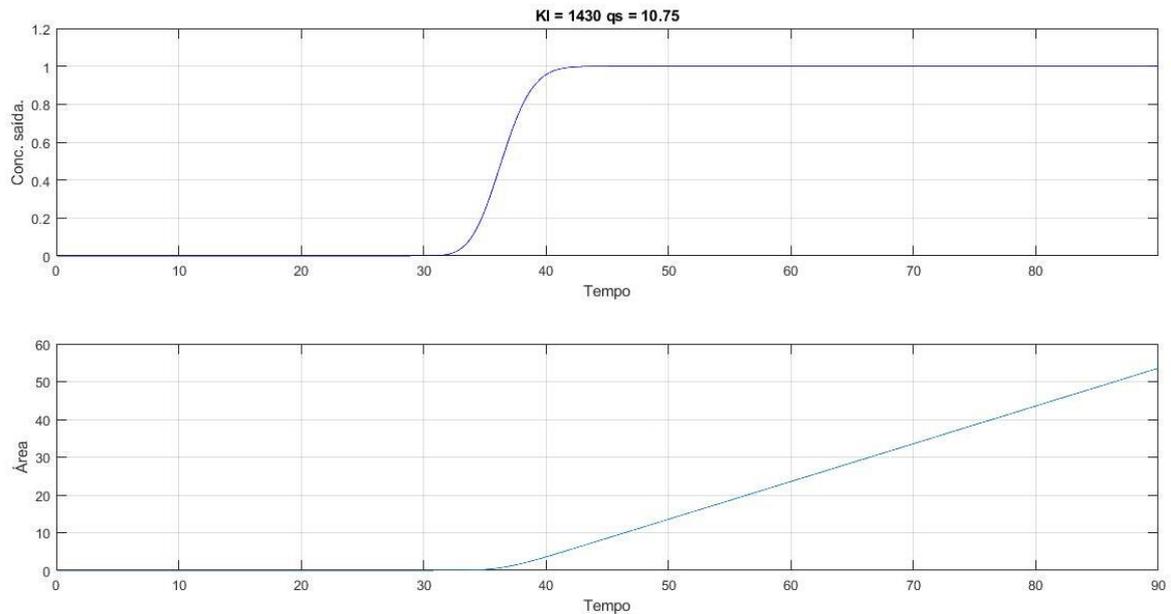
Os resultados para a simulação estão representados pelas Figura 6 a 13 apresentam o gráfico da concentração em relação ao tempo de filtração para o ferro e manganês dentro dos poros das zeólitas, bem como a área superficial preenchida da zeólita em relação ao tempo. As análises para estes gráficos estão divididas em três etapas, primeiro a análise em relação ao comportamento da simulação mediante a utilização de capacidades de saturação diferentes, em seguida a análise em relação ao comportamento da simulação em relação a adsorção dos metais ferro e manganês e por fim a análise em relação ao comportamento da simulação utilizando materiais zeólitos diferentes.

Figura 6 – Concentração do ferro para zeólita CONTROLL MF. 574[®] a vazão 1000Lh⁻¹ (qs = 7.14 mg/g).



Fonte: Autor, 2022.

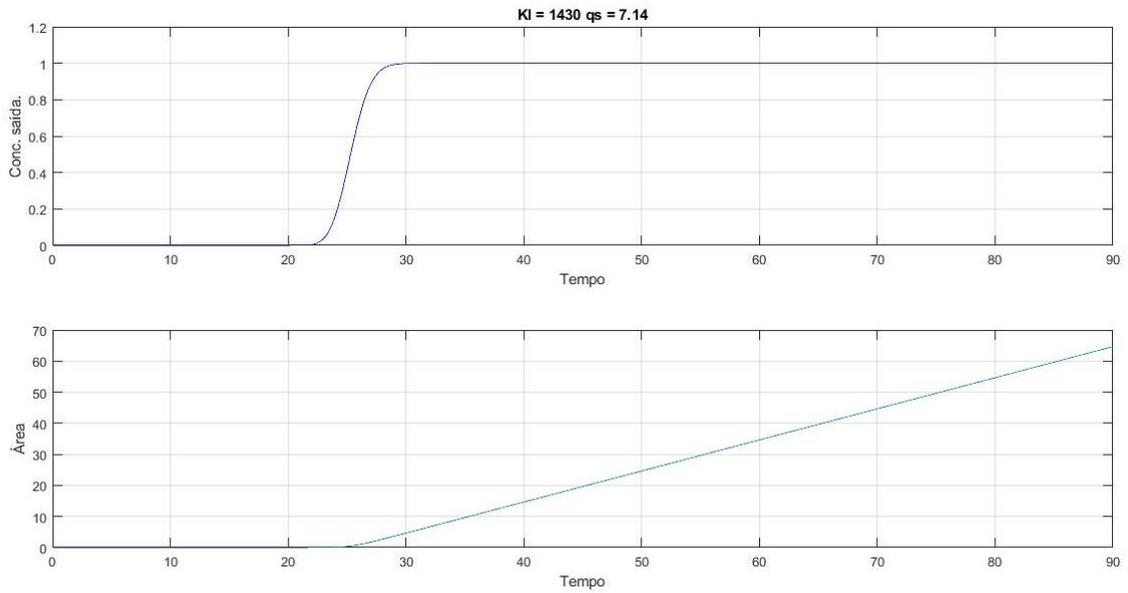
Figura 7 – Concentração do ferro para zeólita CONTROLL MF. 574[®] a vazão 1000Lh⁻¹ (qs = 10.75 mg/g).



Fonte: Autor, 2022.

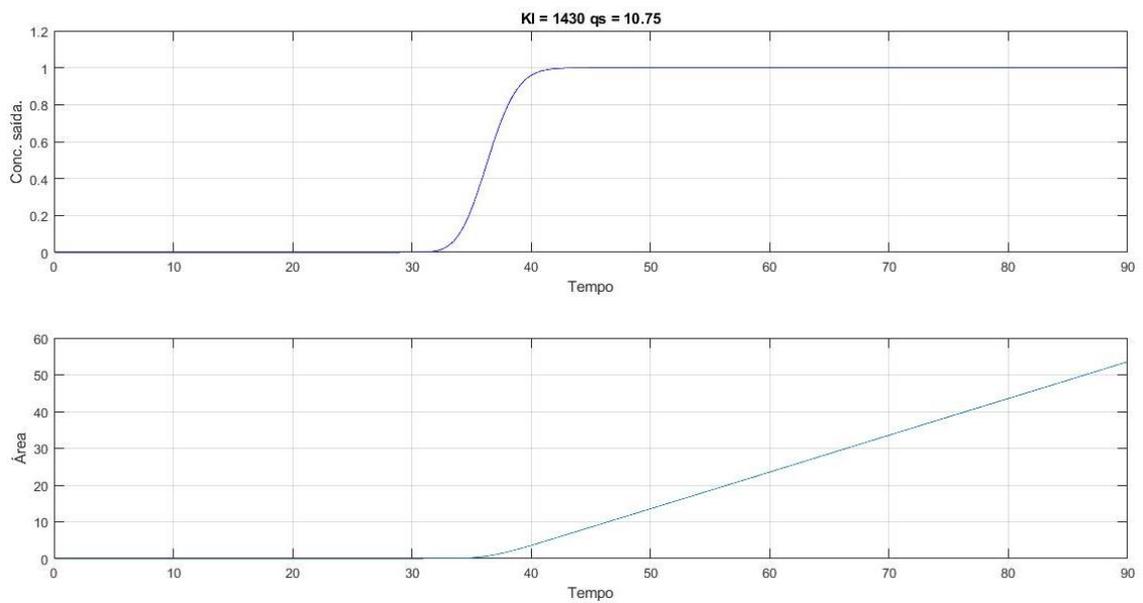
Utilizando valores de q_s obtidos na literatura pode-se notar nos gráficos das Figuras 6 e 7, uma variação no tempo em que a zeólita atinge a saturação máxima para a adsorção do ferro, onde verifica-se que o aumento da capacidade de saturação é proporcional ao aumento tempo de duração do processo, este padrão segue o mesmo para a adsorção manganês, representado nas Figuras 8 e 9. Tal comportamento indica que quanto maior a capacidade de saturação de um material adsorvente maior será o tempo que o processo de adsorção atinja a saturação.

Figura 8 – Concentração do manganês para zeólita CONTROLL MF. 574[®] a vazão 1000Lh⁻¹ (qs = 7.14 mg/g).



Fonte: Autor, 2022.

Figura 9 – Concentração do manganês para zeólita CONTROLL MF. 574[®] a vazão 1000Lh⁻¹ (qs = 10.75 mg/g).

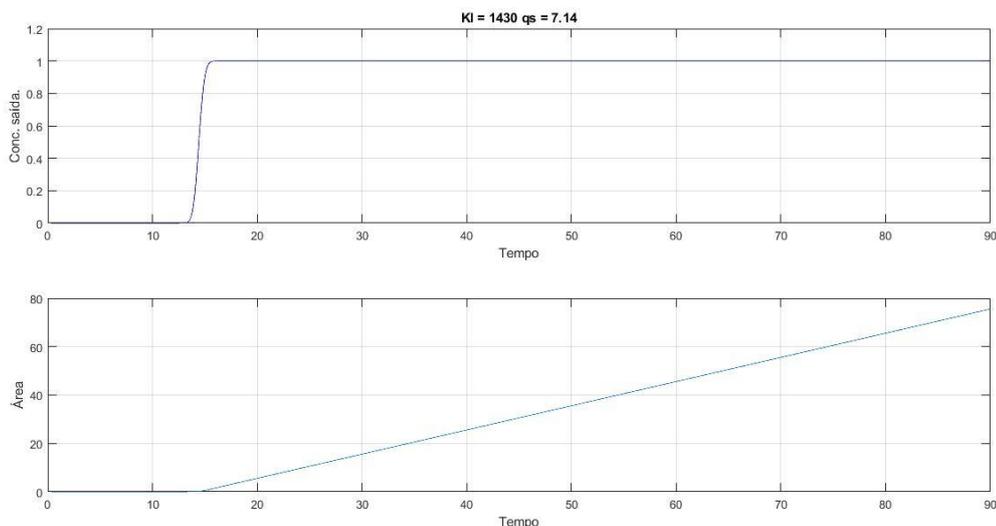


Fonte: Autor, 2022.

Em uma breve análise comparativa entre a adsorção do ferro e manganês para os valores de q_s utilizados, percebe-se que para os valores de 7.14 e 10.75 mg/g, o Mn e Fe chegam ao ponto de saturação no tempo de aproximadamente 30 e 40 segundos, respectivamente. Tal performance indica que o material CONTROLL MF. 574[®] tem seletividade igual para o Mn e para o Fe. Segundo Vistuba et al. (2015), o modelo de Langmuir se adequa mais a adsorção do manganês, sendo que para o ferro a adsorção segue um modelo linear. Cabe ressaltar que o modelo proposto avalia o comportamento em função do volume do leito preenchido, mostrando resultados apenas de perfil e não de taxa difusivas.

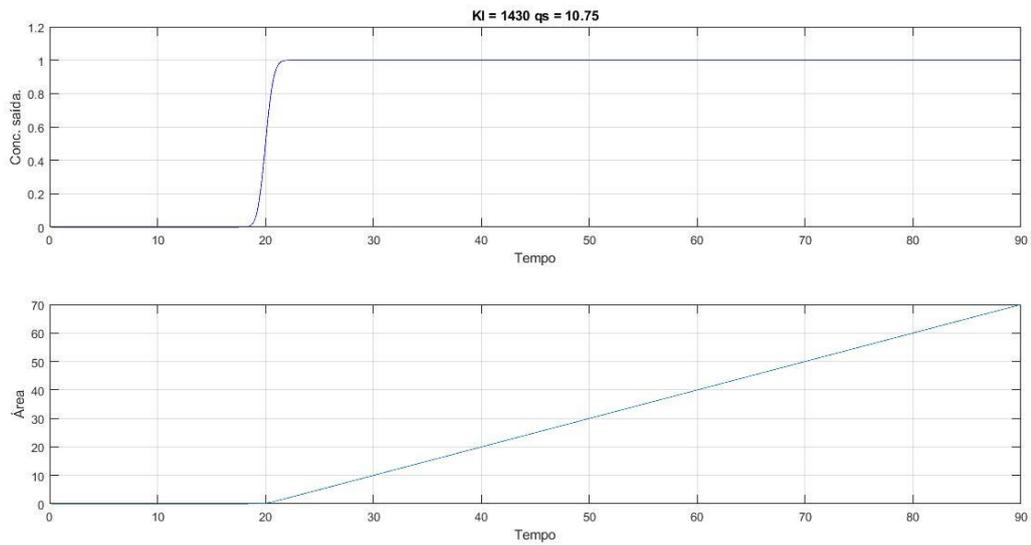
As mesmas condições foram utilizadas para simulação com o material WATERCELL ZF-0410[®], onde os resultados obtidos estão representados a seguir pelas Figuras 10 a 13. A simulação para esta zeólita seguiu o mesmo comportamento no que respeito ao aumento do que q_s ser proporcional ao incremento do tempo de saturação para o Fe e Mn., A diferença entre este material ao CONTROLL MF. 574[®] está no tempo, isso porque, observando-se os gráficos para o material WATERCELL ZF-0410[®] pode-se notar que o tempo em que o ponto de ruptura acontece é menor, uma diferença de aproximadamente 10 segundos para o q_s de 7.14 mg/g e 15 segundos para o q_s de 10.75 mg/g, indicando que seja menos adequada para uma filtração de longa duração que a zeólita anterior, tal comportamento pode ser explicado devido aos metais possuírem uma difusividade maior para material CONTROLL MF. 574[®] do que para o material WATERCELL ZF-0410[®].

Figura 10 – Concentração do ferro para zeólita WATERCELL ZF-0410[®] a vazão 1000 Lh⁻¹ ($q_s = 7.14$ mg/g).



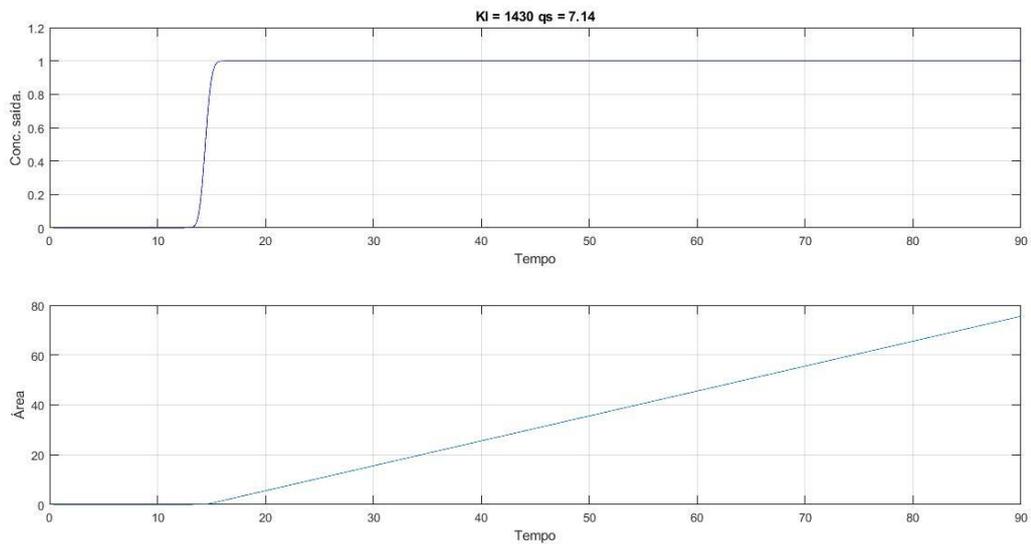
Fonte: Autor, 2022.

Figura 11 – Concentração do ferro para zeólita WATERCELL ZF-0410[®] a vazão 1000 Lh⁻¹
($qs = 10.75$ mg/g).



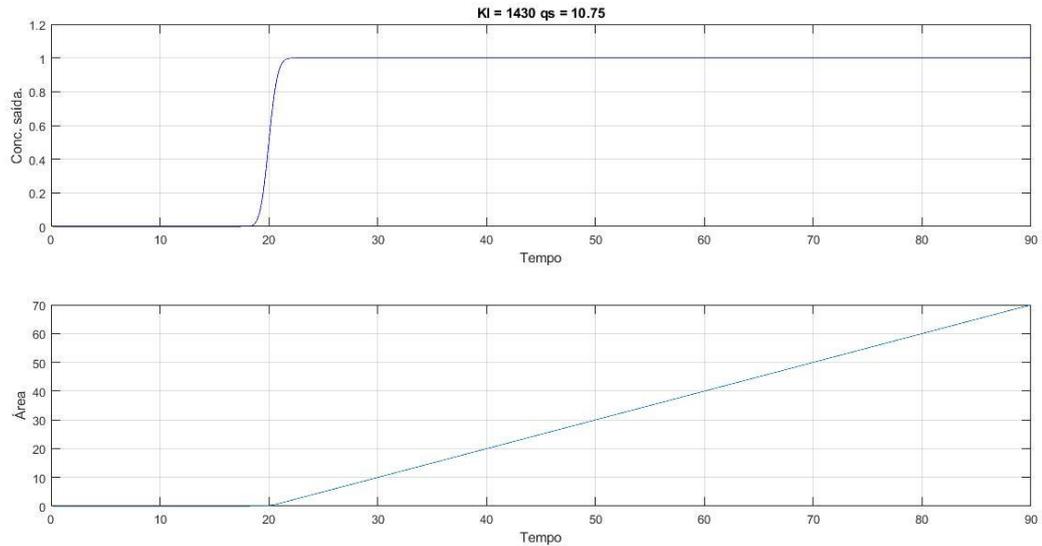
Fonte: Autor, 2022.

Figura 11 – Concentração do manganês para zeólita WATERCELL ZF-0410[®] a vazão
1000 Lh⁻¹ ($qs = 7.14$ mg/g).



Fonte: Autor, 2022.

Figura 13 – Concentração do manganês para zeólita WATERCELL ZF-0410[®] a vazão 1000 Lh^{-1} ($q_s = 10.75 \text{ mg/g}$).

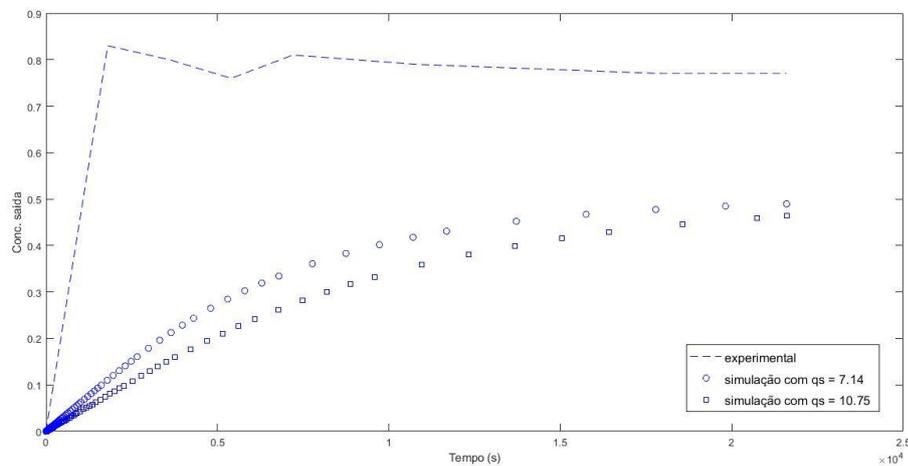


Fonte: Autor, 2022.

5.2 VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA

Os resultados obtidos através da simulação, bem como os dados experimentais estão presentes na Figura 15, segundo Ruggiero e Lopes (2000) o método das diferenças finitas utiliza aproximações das derivadas de uma equação diferencial para transformar em um sistema de equação algébrica de fácil resolução, ou seja, a simulação realizada, por ser baseada no método das diferenças finitas explícitas, trata-se apenas de uma aproximação do valor real da remoção do metal.

Figura 14 – Concentração experimental e simulada para adsorção do Manganês.



Fonte: Autor, 2022.

Como observado na Figura 15, os dados das simulações para os dois valores de q_s seguem a mesma tendência dos dados experimentais, porém verifica-se uma discrepância entre a simulação e o experimento. Tal comportamento já era esperado devido a dois fatores, primeiro pelo fato de que os dados reais experimentais não são fornecidos devidos a sistemas de sigilo de empresas e patentes em prática. O outro fator está relacionado a técnica utilizada para decomposição da equação parcial diferencial que rege a modelagem do sistema em um conjunto de equações diferenciais ordinárias, pois esta técnica apenas se aproxima do valor real. No entanto a análise feita para validação da metodologia para simulações utilizando esta técnica de aproximação não é realizada visando a precisão com que os dados simulados chegam próximos dos valores experimentais, em casos como este o que é analisado é a tendência gráfica dos dados simulados seguem, ou seja, para a validação do método os dados experimentais e os dados simulados dever ter a mesma tendência, caso contrário o método não é valido. Levando em consideração este quesito de validação, pode-se afirmar que a metodologia aplicada é válida, uma vez que o comportamento dos dados simulados teve um tendência ao comportamento real.

6 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Diante dos resultados obtidos nas etapas de simulação, concluiu-se que a metodologia abordada para a modelagem do sistema de filtração utilizando zeólita como material adsorvente é válida para a adsorção do metal manganês, o mesmo não pode ser dito para o ferro, devido a sua adsorção apresentar características que se adequam ao modelo linear, tornando-se impreciso a sua simulação, uma vez que a base para a modelagem foi o modelo de Langmuir.

Quanto a eficiência do material pode-se dizer que para as mesmas condições de simulação a zeólita CONTROLL MF. 574[®] atinge o ponto de ruptura em um tempo maior que a zeólita WATERCELL ZF-0410[®], indicando que uma melhor performance para um processo de longa duração.

Por fim, sugere-se a realização da modelagem utilizando modelos diferentes para a adsorção dos metais, por exemplo o modelo de Freundlich, ou utilizar parâmetros mais realísticos ou próprios experimentais no método das diferenças finitas afim de obter uma simulação que represente a adsorção dos metais com maior exatidão.

REFERÊNCIAS

- ANDRADES, R. C. **Síntese de zeólita A e aplicação em adsorção de metais pesados**. 2018. 113 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Paulo – SP.
- BRASIL. CONAMA. Resolução nº357, de 17 de março de 2005. **Classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como condições e padrões de lançamento de efluentes, e outras providências**, Diário Oficial da União, Brasília, 18 de março de 2005, nº53, Seção 1.p. 58-63.
- COUTINHO, B. M.; GOMES, S. A.; TEIXEIRA, G. V. **Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas a base de divinilbenzo**. Química nova, v. 24, n, 6, p. 808-818, 2001.
- CUEL, M. F. **Modelo matemático do processo de purificação do ácido clavulânico por troca iônica em coluna de leito fixo**. 2009. 140f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos – SP.
- CURBELO, F. D. S. **Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada**. 2002. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN.
- FILHO, S. S. F. **Tratamento de água: concepção, projeto e operação de estações de tratamento**. 1ª ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2017.
- FREIRE, R. S. et al. **Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas**. Química Nova [online]. 2000, v. 23, n. 4, pp. 504-511. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422000000400013>>. ISSN 1678-7064.
- GASPAR, A. T. F. S. **Bioadsorção de cromo em algas marinhas utilizando coluna extratora**. 2003. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP.
- GAUTO, M. A.; ROSA, G. R. **Processos e Operações Unitárias da Indústria Química**. Rio de Janeiro: Editora Ciência Moderna Ltda., 2011.
- GIORDANO, G. **Tratamento e controle de efluentes industriais**. Rio de Janeiro: Departamento de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente – Universidade do Estado do Rio de Janeiro; 2004, [81p].
- HILDEBRANDO, E. A. **Síntese de zeólita do tipo faujasita utilizando rejeito de caulim da Amazônia como fonte de sílicio e alumínio: aplicação como adsorvente**. 2012. 142p. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, São Paulo – SP.
- INSTITUTO TRATA BRASIL - ITB. Perdas de água 2021 (snis 2019): **Desafios para disponibilidade hídrica e avanço da eficiência do saneamento básico**. São Paulo: ITB. 2021. Disponível em:<http://www.tratabrasil.org.br/images/estudos/Perdas_d%C3%A1gua/Estudo_de_Perdas_2021.pdf>. Acesso em 26 de maio de 2021.
- INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION. **Datasheets of natural zeolites**. Disponível em:< <http://www.iza-online.org/natural/index.htm>>. Acesso em 01 de agosto de 2021.

KYE, S.H., JAE, H.J., and WON, K.L. **Fixed Bed Adsorption for Bulk Component system. Non - isothermal and non-adiabatic model.** Chemical Engineering science. Vol 50. No5 pp 813-825, 1995.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. **Modificação de zeólitas para uso em catálise.** Química nova [online]. 2001, v. 24, n. 6, p. 885-892. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0100-40422001000600027>>.

LUZ, A. B. D. **Zeólitas: Propriedades e usos industriais.** Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1995.

LV L., ZHANG Y., WANG K, RAY AK, ZHAO XS. **Modeling of the adsorption breakthrough behaviors of Pb²⁺ in a fixed bed of ETS-10 adsorbent.** J Colloid Interface Sci, 325(1):57-63. 2008.

MATLAB 2021a, The MathWorks, Inc., Natick, Massachusetts, United States.

MELO. C. R. **Síntese de zeólita tipo 5a a partir de caulim para adsorção de metais pesados de soluções aquosas.** 2009. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC.

METCALF, L.; EDDY, H. P. **Tratamento de efluentes e recuperação de recursos.** 5ª ed, McGraw-Hill/ AMGH, Porto Alegre, 2006.

MORAIS, N. W. S.; SANTOS, A. B. dos. **Análise dos padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos e de reúso de águas residuárias de diversos estados do Brasil.** Revista DAE, São Paulo, v. 67, n. 215, p. 40-55, 2019.

MOREIRA, S. A. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço de pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo.** 2008. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza-CE.

NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais.** 1ª ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

OLIVEIRA, M. S. M. **Síntese de zeólitas a partir de um resíduo sílcio-aluminoso gerado na extração do lítio do espodumênio.** 2016. 108f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN.

RIPPERGER, S. G. et al. **Filtração, 1. Fundamentos.** Revista Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Weinheim, p. 1-38, 2012.

RUGGIERO, M. A. G.; LOPES, V. L. R. **Cálculo numérico: aspectos teóricos e computacionais.** Makron Books do Brasil, 1997.

RUTHVEN, D. M. Principles of adsorption and adsorption processes. Editora John Wiley & Sons, New York, 1984.

SHIKLOMANOV, I. A. **World Water Resources. A new appraisal and assessment for 21st century.** United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, Paris, 1998. Disponível em: < <https://snia.mop.gob.cl/sad/PHI710.pdf>>. Acesso em 26 de maio de 2021.

SHINZATO, M. C. **Remoção de metais pesados em solução por zeólitas naturais: revisão crítica.** Revista do Instituto Geológico, São Paulo, 2007.

SILVA, E. A. **Estudo da remoção dos íons cromo (III) e cobre (II) em coluna de leito fixo pela alga marinha *Sargassum* sp.** 2001. 165f. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas-SP.

SOARES, F. S. C. **Caracterização e aplicação de zeólitas naturais.** 2010. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos – SP.

SURESH, G AND BABU, B. V. **Modelling and Simulation of Fixed Bed Adsorption Column: Effect of operating Variables,** 2010.

VACLAVIK, F. D. **Avaliação e otimização do uso de zeólitas no tratamento terciário de efluentes líquidos industriais.** 2010. TCC – Universidade Federal do Rio Grande do Norte/Instituto de Química, Porto Alegre – RN.

VARIANI, Y. M. **Síntese de zeólitas utilizando cátions orgânicos a base de um anel imidazólio com agentes direcionadores de estruturas em meio fluorídrico.** 2015. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN.

VISTUBA, J. P. **Remoção de ferro e manganês de água de abastecimento por meio de filtração adsortiva.** 2010. 110p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC.

VISTUBA, J. P. et al. **Adsorption behaviour of the zeolite, Controll M.F. 574® in removing iron and manganese from natural water.** Desalination and Water Treatment, 2015.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.** 2ª ed., 2ª reimpressão (1998). Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais, 1996.

ANEXO A – ALGORITMO MATEMÁTICO PARA ANÁLISE DE ZEÓLITAS

```

%====Parâmetros iniciais para a análise de cada zeólita=====%
epsilon = 0.62;      % Fração de porosidade (-)
Kc = 4.5542e-5;     % Coeficiente de Transferência de massa (m/s)
Kl = 2.37;          % Parâmetro de Langmuir (L/g)
qs = 0.27;          % Saturation capacity (mg/g)
cFeed = 10;         % Concentração da alimentação (mg/L)
L = 0.01;           % Altura da coluna (m)
R = 4.52e-10;       % Raio da partícula (m)
rho = 900;          % Densidade do material (kg/m3)
t0 = 0;             % Tempo inicial (s)
tf = 90;            % Tempo final (s)   % Tempo curto
dt = 1;             % Intervalo de tempo % Pequeno intervalo de tempo
z = 0:0.001:L;      % Gerando o comprimento da mesh na coluna % Mesh Fina
t = t0:dt:tf;       % Vetor de tempo associando t0, tf, dt
n = numel(z);       % Tamanho dos pontos na mesh

%===== Condições iniciais de contorno/circulação do vetor =====%
c0 = zeros(n,1);    % Para t = 0 temos que c = 0
c0(1)=cFeed;
q0 = zeros(n,1);    % Para t = 0 tempo que q = 0 para todo o comprimento da mesh z
q0(1) = zeros;
y0 = [c0 ; q0];     % Anexando as duas condições de contorno juntas (co,q0)

%===== Aplicação do método de diferenças finitas utilizadno ODE15 =====%
[T, Y] = ode15s(@Myfun(t,y,z,n),[t0 tf],y0);

%==== Gráfico da concentração de saída e área acumulada =====%
figure
subplot(2,1,1)
% Concentração de saída
plot(T, Y(:,n)/cFeed,'b')
grid
xlabel('Tempo')
ylabel('Conc. saída.')
title(['Kl = ', num2str(Kl), ' qs = ', num2str(qs)])
% Área acumulada
A = cumtrapz(T, Y(:,n)/cFeed);
subplot(2,1,2)
plot(T,A),grid
xlabel('Tempo'), ylabel('Área')

function DyDt=Myfun(~,y,z,n)
% Definindo as constantes no modelo selecionado
D = 6.25e-4;        % Coeficiente de difusão axial (m2/s)
v = 1*10^-3;       % Velocidade superficial do fluido (m/s)
epsilon = 0.62;     % Fração de porosidade
Kc = 4.5542e-5;     % Coeficiente de transferência de massa (m/s)
Kl = 2.37;          % Langmuir parameter (L/g)
qs = 0.27;          % Capacidade de saturação (mg/g)
R = 4.52e-10;       % Raio da partícula (m)
rho = 400;          % Densidade do material (kg/m3)
DcDt = zeros(n,1); % Taxa de acúmulo
DqDt = zeros(n,1); % Taxa de fluxo
zhalf = zeros(n-1,1); % Progressão do vetor na mesh
DcDz = zeros(n,1); % Gradiente de concentração
D2cDz2 = zeros(n,1); % Segunda derivada do gradiente de concentração
c = y(1:n);

```

```

q = y(n+1:2*n);
% Pontos interiores na mesh
zhalf(1:n-1)=(z(1:n-1)+z(2:n))/2;
for i=2:n-1
    DcDz(i) = ((z(i)-z(i-1))/(z(i+1)-z(i)))*(c(i+1)-c(i))+(z(i+1)-z(i))/(z(i)-z(i-1)))*(c(i)-c(i-1)))/(z(i+1)-z(i-1));
    D2cDz2(i) = (zhalf(i)*(c(i+1)-c(i))/(z(i+1)-z(i))-zhalf(i-1)*(c(i)-c(i-1))/(z(i)-z(i-1)))/(zhalf(i)-zhalf(i-1)));
end
% Calculando DcDz e D2cDz2 quando z=L para a condição inicial de contorno dc/dz = 0
DcDz(n) = 0;
D2cDz2(n) = -1.0/(z(n)-zhalf(n-1))*(c(n)-c(n-1))/(z(n)-z(n-1));
% Definindo as derivadas quando z=0
% DcDt = 0 sendo que c=cFeed permanece constante ao longo do tempo e já está definido como condição inicial
% Configuração padrão para q
DqDt(1) = 3/R*Kc*((qs*c(1))/(Kl + c(1))) - q(1);
DcDt(1) = 0.0;
% Definir derivadas de tempo em pontos restantes
for i=2:n
    % Equação: dq/dt = k(q*-q) onde q* = qs * (b*c)/(1+b*c)
    DqDt(i) = 3/R*Kc*((qs*c(i))/(Kl + c(i))) - q(i);
    % Equação: dc/dt = D * d2c/dz2 - v*dc/dz - ((1-e)/(e))*dq/dt
    DcDt(i) = D/epsilon*D2cDz2(i) - v/epsilon*DcDz(i) - ((1-epsilon)/(epsilon))*rho*DqDt(i);
end
% Concatenação do vetor de derivadas do tempo
DyDt = [DcDt;DqDt];
end

```

ANEXO B – FÓRMULAS PARA O CÁLCULO DA PERDA DE CARGA COM ÁGUA LIMPA EM UM FILTRO DE MEIO GRANULAR.

Equação	Nº	
Hazen (Hazen, 1905) $h = \frac{1}{C} \left(\frac{60}{T + 10} \right) \frac{L}{d_{10}^2} v_s$	(11-1)	C = coeficiente de compactação (varia de 600 para areias muito compactadas que não são muito limpas até 1.200 para areia limpa e muito uniforme)
Fair-Hatch (Fair e Hatch, 1933) $h = kvS^2 \frac{(1-\alpha)^2}{\alpha^3} \frac{L}{d^2} \frac{v_s}{g}$	(11-2)	C_d = coeficiente de arrasto d = diâmetro do grão, m (ft)
$h = kv \frac{(1-\alpha)^2}{\alpha^3} \frac{Lv_s}{g} \left(\frac{6}{\psi} \right)^2 \sum \frac{p}{d_g^2}$	(11-3)	d_g = média geométrica da abertura entre peneiras (d_1 e d_2) ^{0,5} $\sqrt{d_1 d_2}$, mm (in)
Kozeny-Carman ^a (Carman, 1937) $h = \frac{k\mu}{g\rho} \frac{(1-\alpha)^2}{\alpha^3} (S_v)^2 L v_s \quad (k = 5)$	(11-4)	d_{10} = Tamanho efetivo das partículas em meio filtrante, mm (in.) f = fator de fricção g = aceleração da gravidade, 9,81 m/s ² (32,2 ft/s ²)
Rose (Rose, 1945, 1949) $h = \frac{1,067}{\psi} C_d \frac{1}{\alpha^4} \frac{L}{d} \frac{v_s^2}{g}$	(11-5)	h = perda de carga, m (ft) k = constante de filtração, 5 baseado na abertura das peneiras, 6 baseado no tamanho de separação L = profundidade do meio filtrante, m (ft)
$h = \frac{1,067}{\psi} \frac{L v_s^2}{\alpha^4 g} \sum C_d \frac{p}{d_g}$	(11-6)	N_R = número de Reynolds ρ = fração de partículas (em massa) entre peneiras adjacentes
$C_d = \frac{24}{N_R} + \frac{3}{\sqrt{N_R}} + 0,34$	(11-7)	S = fator de forma (varia entre 6,0 para partículas esféricas e $6/\psi$ para partículas não esféricas)
$N_R = \frac{\psi d v_s \rho}{\mu}$	(11-8)	S_v = área superficial específica (A_p/V_p) é igual a $6/d$ para esferas e $6/d\psi$ para partículas não esféricas T = temperatura, °C [°F na Eq. (11-10)]
Ergun (Ergun, 1952) $h = \frac{f}{\psi} \frac{(1-\alpha)}{\alpha^3} \frac{L}{d} \frac{v_s^2}{g}$	(11-9)	v_s = velocidade de filtração superficial, m/d v_s = velocidade de filtração superficial, m/s
$f = 150 \frac{(1-\alpha)}{N_R} + 1,75$	(11-10)	α = porosidade μ = viscosidade, N·s/m ² (lb·s/ft ²) ν = viscosidade cinemática, m ² /s (ft ² /s) ρ = massa específica, kg/m ³ (slug/ft ³ , lb·s ² /ft ⁴)
$N_R = \text{Ver Eq. (11-8)}$		ψ = esfericidade, identificada como ϕ na literatura (1,0 para esferas, 0,94 para areia arredondada, 0,81 para areia irregular, 0,78 para areia angular, 0,70 para carvão e areia moídos)

^aEmbora conhecidas como equação de Kozeny-Carman, Blake (1922) também tem crédito pelo seu desenvolvimento.

onde: ψ = esfericidade, adimensional
 V_p = volume da esfera equivalente, L³ (m³)
 A_p = área superficial da partícula, L² (m²)

Assim, para uma partícula esférica, o fator de esfericidade é igual a 1,0. Geralmente, os fatores de esfericidade podem ser aplicados para partículas discretas e variam de 1,0 para esferas a 0,70