



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS**

**AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS PRESENTES
EM EFLUENTES AQUOSOS MEDIANTE LEITO FIXO DE BIOMASSA EM
ESCALA AMPLIADA**

LÍGIA MARIA RIBEIRO LIMA

Campina Grande – PB
2010

**AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO DE CONTAMINANTES ORGÂNICOS PRESENTES
EM EFLUENTES AQUOSOS MEDIANTE LEITO FIXO DE BIOMASSA EM
ESCALA AMPLIADA**

LÍGIA MARIA RIBEIRO LIMA

Tese de Doutorado submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Processos.

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos

Prof^a. Dra. Odelsia Leonor Sánchez de Alsina
(Orientadora)

Prof^a. Dra. Líbia de Sousa Conrado Oliveira
(Orientadora)

Campina Grande – PB
2010

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

- L732a Lima, Lígia Maria Ribeiro
 Avaliação da adsorção de contaminantes orgânicos presentes em efluentes aquosos mediante leito fixo de biomassa em escala ampliada/ Lígia Maria Ribeiro Lima. – 2010.
 146 f. : il. color.
- Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.
- "Orientação: Prof^a. Dr^a. Odelsia Leonor Sánchez de Alsina, Prof^a. Dr^a. Líbia de Sousa Conrado Oliveira".
- Referências.
1. Adsorção. 2. Leite Fixo. 3. Biomassa. 4. Escala Ampliada. I. Alsina, Odelsia Leonor Sánchez de. II. Oliveira, Líbia de Sousa Conrado. III. Título.

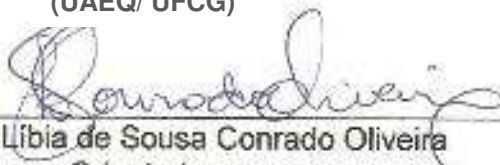
CDU 665.662.2(043)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE LÍGIA MARIA RIBEIRO LIMA, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS DO CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE.

Tese Aprovada em 30/08/2010



Prof.^a. Dr.^a. Odelsia Leonor Sánchez de Alsina
Orientadora
(UAEQ/ UFCG)



Prof.^a. Dr.^a. Líbia de Sousa Conrado Oliveira
Orientadora
(UAEQ/ UFCG)



Prof. Dr. Antonio Gilson Barbosa de Lima
Examinador
(UAEM/ UFCG)



Prof.^a. Dr.^a. Vera Lúcia Meira de Moraes Silva
Examinadora
(DQ/ UEPB)



Prof.^a. Dr.^a. Josilene de Assis Cavalcante
Examinadora
(CCTA/ UFCG)



Prof.^a. Dr.^a. Joelma Moraes Ferreira
Examinadora
(DEQ/ UFPE)

Campina Grande – Paraíba
2010

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Deus, por ter sempre me dado forças, persistência e sabedoria para poder aprender com os meus erros, e a toda minha querida família, meu pai Dário, minha amada mãe Diva, minha presente e carinhosa irmã Mérgia e meu paciente marido Carlos, companheiro presente em cada segundo de todo o período de desenvolvimento desta pesquisa, até a impressão final do trabalho. A eles que amo incondicionalmente e tenho certeza que também me querem com muito carinho, em todos os momentos. Dedico e agradeço pela compreensão, apoio, incentivo e conselhos nos momentos mais difíceis.

AGRADECIMENTOS

Às minhas orientadoras professora Odelsia Leonor Sánchez de Alsina e professora Líbia de Sousa Conrado Oliveira, pela orientação e confiança na realização deste projeto.

Ao professor e coordenador do programa de pós-graduação em Engenharia de Processos professor Antonio Gilson Barbosa de Lima, pela colaboração no entendimento da modelagem matemática e pelas palavras de incentivo no momento que eu estava precisando escutar tudo que me falou.

Ao professor Flávio Luiz Honorato da Silva pela atenção dispensada, quando ainda estava na coordenação do doutorado.

À professora Vera Lúcia Meira de Moraes Silva, por ter acompanhado e contribuído com seu conhecimento para a instalação e desenvolvimento de todos os experimentos, por sua amizade e compreensão em todos os momentos.

Aos professores Osvaldo Soares da Silva, Josilene de Assis Cavalcante e Nagel Alves Costa, por sempre me atenderem, com palavras carinhosas, quando os procurei com minhas dúvidas e preocupações.

Ao colega Enivaldo, por tudo que me ensinou sobre matemática.

À minha carinhosa e guerreira amiga Hofsky (Sckaymenn), por tudo que passamos juntas ao longo de todo o curso, estudando, conversando, rindo, chorando. Simplesmente, obrigada pelo que você é.

As minhas colaboradoras de pesquisa e alunas da UEPB, que lembro com muito carinho, Rochélia e Tailise, por contribuírem com responsabilidade e interesse durante todo o período desta pesquisa.

Aos colegas de laboratório, Adriano por estar à disposição sempre que precisei de seus conhecimentos, Ezenildo, Morgana, Ângela, José Maria, Karine, Aleksandra, Bispo, Siumara, Alberto e João Paulo.

Aos funcionários dos laboratórios, senhor Lopes, senhor Nogueira (*in memorian*), senhor Jardes, senhor Carlos, por serem atenciosos sempre que solicitei a ajuda de todos.

Aos Doutores Engenheiros Agrônomos da Embrapa Algodão, Gleibson Cardozo e Fábio Albuquerque, pela contribuição no desenvolvimento da análise estatística.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi o de avaliar a dinâmica da adsorção de gasolina (adsorbato) utilizando bagaço de cana-de-açúcar na forma de pó como adsorvente, em um leito fixo em escala ampliada, por meio da análise das curvas de ruptura. A coluna utilizada para adsorção consiste de um cilindro de vidro com altura de 60,0 cm e diâmetro de 6,0 cm. Inicialmente foram feitas análises de caracterização química e física do bagaço de cana na forma de pó, como: composição química; porcentagem de matéria seca, umidade, cinzas, matéria orgânica, proteína bruta, celulose e lignina. Para a avaliação da estrutura porosa da biomassa bagaço de cana-de-açúcar foram realizadas três análises do material na forma de pó: área superficial, volume poroso e diâmetro poroso. Com base nos dados obtidos pelos ensaios experimentais para obtenção das curvas de ruptura, pode-se avaliar a dinâmica do leito fixo em escala ampliada através da análise dos resultados verificados pelo planejamento experimental e pela aplicação da modelagem fenomenológica, utilizando o modelo da Força Impulsora Linear. Foi possível observar que os maiores valores dos tempos de quebra das curvas foram encontrados para as menores vazões com as três concentrações de entrada de efluente simulado. Analisando o diagrama de Pareto observou-se que a influência da interação da concentração inicial de gasolina com a vazão de operação é o fator mais significativo seguido da altura do leito fixo de biomassa. Verificou-se também que a concentração de gasolina é o fator menos importante no processo de adsorção de biomassa. Avaliou-se por meio da obtenção dos valores da constante de transferência de massa, utilizando o modelo da Força Impulsora Linear, que houve uma tendência para o aumento do coeficiente de transferência de massa, à medida que a vazão aumentou. Com esses resultados, pode-se concluir que os coeficientes de transferência de massa no sólido, calculados em função da vazão volumétrica podem ser representados por uma relação linear nas condições experimentais estudadas.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção, leito fixo, biomassa, escala ampliada.

ABSTRACT

The objective of this work was to evaluate the dynamics of adsorption of gasoline (adsorbate) using sugar-cane bagane in powder form as adsorbent, in a fixed bed in enlarged scale, through the analysis of breakthrough curves. The column used for adsorption consists of a glass cylinder with 60.0 cm height and 6.0 cm diameter. Initially were made analyses of chemical and physical characterization of cane bagane in powder form, as: chemical composition; dry matter percentage, humidity, ashes, organic matter, rude protein, cellulose and lignin. For evaluation of porous structure of the biomass sugar-cane pulp three analyses of the material were accomplished in powder form: superficial area, porous volume and porous diameter. With base in data obtained by experimentals for obtaining of breakthrough curves, dynamics of fixed bed can be evaluated in scale enlarged through the evaluation of results verified by experimental planning and through application of phenomenological modelling, using Lineal Impelling Force model. It was possible to observe that largest values of times of break of the curves were found for smallest flow rates with the three concentrations of entrance of simulate effluent. Analyzing Pareto diagram was observed that the influence of interaction of initial concentration of gasoline with the operation flow rate is the most significant factor followed by height of fixed bed of biomass. It was also verified that the concentration of gasoline is the less important factor in biomass adsorption process. It was observed through the values obtained of mass transfer constant, using Lineal Impelling Force model, that there was a tendency for increase of mass transfer coefficient, as the flow rate increased. With those results, can be concluded that mass transfer coefficients in the solid, calculated in function of volumetric flow rate can be represented by a lineal relationship in the studied experimental conditions.

Key words: Adsorption, fixed bed, biomass, enlarged scale.

SIMBOLOGIA

A, A₁ e A₂	Área sob a curva de ruptura
B	Constante de Langmuir
c, C	Concentração de soluto no fluido
C_o	Concentração inicial do soluto na dispersão
C_i, c_j	Concentração inicial dos componentes i e j
D_{AB}	Coefficiente de difusão molecular no filme líquido
D_c	Difusividade do cristalito
D_L	Coefficiente de dispersão axial
D_p	Diâmetro da partícula
K	Constante da equação de Freundlich
k_{tm}	Coefficiente efetivo de transferência de massa
k'	Coefficiente global de transferência de massa
K_{ef}	Coefficiente efetivo de transferência de massa
L	Comprimento do leito
N	Parâmetro da equação de Freundlich
q_o	Capacidade de adsorção
q_A, q_B	Massa dos componentes A e B na fase sólida por unidade de massa de sólido
q_i, q_j	Massa dos componentes i e j na fase sólida por unidade de massa de sólido
q_a	Capacidade máxima de adsorção
r_c	Raio do cristalito
Re	Número de Reynolds
R_p	Raio da partícula
Sc	Número de Schmidt
T	Tempo
V	Velocidade do fluido
Z	Altura do leito adsorvente

LETRAS GREGAS

α	Razão entre os volumes da solução e esfera
β	Fator de separação
ε	Porosidade do leito
ε_p	Porosidade da partícula
λ_n	Raízes características diferentes de zero
Λ	Fração de soluto adsorvido no equilíbrio

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1	Diagrama esquemático de <i>pellet</i> adsorvente.....	39
FIGURA 2	Classificação das isotermas de BET.....	42
FIGURA 3	Dinâmica de adsorção em leito fixo (curva de ruptura).....	48
FIGURA 4	Elemento diferencial em uma coluna de leito fixo.....	56
FIGURA 5	Curva de <i>Breakthrough</i> para um sistema multicomponente.....	60
FIGURA 6	Bagaço de cana-de-açúcar.....	65
FIGURA 7	Equipamento e seus periféricos usados para os experimentos em leito fixo com fluxo descendente.....	70
FIGURA 8	Fluxograma da metodologia dos experimentos e análises realizados.....	71
FIGURA 9	Etapas para preparação da biomassa.....	72
FIGURA 10	Etapas para preparação da dispersão gasolina/ água.....	74
FIGURA 11	Adição da dispersão gasolina/ água no reservatório para líquidos.....	74
FIGURA 12	Etapas para o empacotamento do bagaço de cana.....	75
FIGURA 13	Quantificação das amostras coletadas no processo de adsorção.....	75
FIGURA 14	Curvas de distribuição de tamanho de poros para massa de bagaço de cana-de-açúcar igual a 0,3042 g.....	81
FIGURA 15	Curvas de distribuição de tamanho de poros para massa de bagaço de cana-de-açúcar igual a 0,3051 g.....	81
FIGURA 16	Isoterma de adsorção - dessorção de N ₂ a 65°C para massa de bagaço de cana-de-açúcar igual a 0,3042 g.....	82
FIGURA 17	Isoterma de adsorção - dessorção de N ₂ a 65°C para massa de bagaço de cana-de-açúcar igual a 0,3051 g.....	82
FIGURA 18	Influência do tempo de contato sobre a concentração final de gasolina para a proporção de 10 mL/g.....	83
FIGURA 19	Curva de ruptura para adsorção da dispersão gasolina/ água em bagaço de cana-de-açúcar para Q = 8,5 cm ³ /s e C ₀ : (a) 30%, (b) 40% e (c) 50%.....	84
FIGURA 20	Curva de ruptura para adsorção da dispersão gasolina/ água em bagaço de cana-de-açúcar para Q = 14,3 cm ³ /s e C ₀ : (a) 30%, (b) 40% e (c) 50%.....	85
FIGURA 21	Curva de ruptura para adsorção da dispersão gasolina/ água em bagaço de cana-de-açúcar para Q = 20,0 cm ³ /s e C ₀ : (a) 30%, (b) 40% e (c) 50%.....	86
FIGURA 22	Influência da concentração de entrada para o sistema gasolina/ bagaço de cana-de-açúcar para vazão 8,5 cm ³ /s e posições axiais: (a) Z1 = 20,4 cm, (b) Z2 = 30,2 cm e (c) Z3 = 39,9 cm.....	88
FIGURA 23	Influência da concentração de entrada para o sistema gasolina/ bagaço de cana-de-açúcar para vazão 14,3 cm ³ /s e posições axiais: (a) Z1 = 20,4 cm, (b) Z2 = 30,2 cm e (c) Z3 = 39,9 cm.....	89
FIGURA 24	Influência da concentração de entrada para o sistema gasolina/ bagaço de cana-de-açúcar para vazão 20,0 cm ³ /s e	

	posições axiais: (a) $Z1 = 20,4$ cm, (b) $Z2 = 30,2$ cm e (c) $Z3 = 39,9$ cm.....	90
FIGURA 25	Influência da vazão de operação para o sistema gasolina/bagaço de cana-de-açúcar para concentração de entrada 30% e posições axiais: (a) $Z1 = 20,4$ cm, (b) $Z2 = 30,2$ cm e (c) $Z3 = 39,9$ cm.....	92
FIGURA 26	Influência da vazão de operação para o sistema gasolina/bagaço de cana-de-açúcar para concentração de entrada 40% e posições axiais: (a) $Z1 = 20,4$ cm, (b) $Z2 = 30,2$ cm e (c) $Z3 = 39,9$ cm.....	93
FIGURA 27	Influência da vazão de operação para o sistema gasolina/bagaço de cana-de-açúcar para concentração de entrada 50% e posições axiais: (a) $Z1 = 20,4$ cm, (b) $Z2 = 30,2$ cm e (c) $Z3 = 39,9$ cm.....	94
FIGURA 28	Diagrama de Pareto dos efeitos das variáveis independentes sobre a quantidade adsorvida.....	97
FIGURA 29	Valores observados em função dos valores preditos – q_0 (capacidade de adsorção).....	100
FIGURA 30	Distribuição dos resíduos – q_0	100
FIGURA 31	Diagrama de Pareto para quantidade adsorvida, com o efeito da curvatura.....	101
FIGURA 32	Valores observados em função dos valores preditos com efeito da curvatura – q_0 (quantidade adsorvida).....	102
FIGURA 33	Distribuição dos resíduos – q_0	102
FIGURA 34	Curvas ajustadas pelos modelos nas posições axiais $Z1$, $Z2$ e $Z3$ em função do tempo, para $Q = 8,5$ cm ³ /s e C_0 : (a) 30%, (b) 40% e (c) 50%.....	105
FIGURA 35	Curvas ajustadas pelos modelos nas posições axiais $Z1$, $Z2$ e $Z3$ em função do tempo, para $Q = 14,3$ cm ³ /s e $C_0 = 30\%$	107
FIGURA 36	Curvas ajustadas pelos modelos nas posições axiais $Z1$, $Z2$ e $Z3$ em função do tempo, para $Q = 14,3$ cm ³ /s e $C_0 = 40\%$: (a) PC1, (b) PC2 e (c) PC3.....	107
FIGURA 37	Curvas ajustadas pelos modelos nas posições axiais $Z1$, $Z2$ e $Z3$ em função do tempo, para $Q = 14,3$ cm ³ /s e $C_0 = 50\%$	108
FIGURA 38	Curvas ajustadas pelos modelos nas posições axiais $Z1$, $Z2$ e $Z3$ em função do tempo, para $Q = 20,0$ cm ³ /s e C_0 : (a) 30%, (b) 40% e (c) 50%.....	109
FIGURA 39	Comparação entre a razão das concentrações obtidas com as soluções analíticas do modelo diferencial da força impulsora linear, em função do tempo adimensional.....	111
FIGURA 40	Concentração adimensional (–) predita e (◊) experimental em função do tempo, $Q = 8,5$ cm ³ /s, $C_0 = 30\%$ e posições axiais: (a) $Z1 = 20,4$ cm, (b) $Z2 = 30,2$ cm e (c) $Z3 = 39,9$ cm.....	112
FIGURA 41	Concentração adimensional (–) predita e (◊) experimental em função do tempo, $Q = 8,5$ cm ³ /s, $C_0 = 40\%$ e posições axiais: (a) $Z1 = 20,4$ cm, (b) $Z2 = 30,2$ cm e (c) $Z3 = 39,9$ cm.....	113
FIGURA 42	Concentração adimensional (–) predita e (◊) experimental em	

	função do tempo, $Q = 8,5 \text{ cm}^3/\text{s}$, $C_o = 50\%$ e posições axiais: (a) $Z1 = 20,4 \text{ cm}$, (b) $Z2 = 30,2 \text{ cm}$ e (c) $Z3 = 39,9 \text{ cm}$	114
FIGURA 43	Concentração adimensional (-) predita e (◇) experimental em função do tempo, $Q = 14,3 \text{ cm}^3/\text{s}$, $C_o = 30\%$ e posições axiais: (a) $Z1 = 20,4 \text{ cm}$, (b) $Z2 = 30,2 \text{ cm}$ e (c) $Z3 = 39,9 \text{ cm}$	115
FIGURA 44	Concentração adimensional (-) predita e (◇) experimental em função do tempo, $Q = 14,3 \text{ cm}^3/\text{s}$, $C_o = 40\%$ e posições axiais: (a) $Z1 = 20,4 \text{ cm}$, (b) $Z2 = 30,2 \text{ cm}$ e (c) $Z3 = 39,9 \text{ cm}$	116
FIGURA 45	Concentração adimensional (-) predita e (◇) experimental em função do tempo, $Q = 14,3 \text{ cm}^3/\text{s}$, $C_o = 50\%$ e posições axiais: (a) $Z1 = 20,4 \text{ cm}$, (b) $Z2 = 30,2 \text{ cm}$ e (c) $Z3 = 39,9 \text{ cm}$	117
FIGURA 46	Concentração adimensional (-) predita e (◇) experimental em função do tempo, $Q = 20,0 \text{ cm}^3/\text{s}$, $C_o = 30\%$ e posições axiais: (a) $Z1 = 20,4 \text{ cm}$, (b) $Z2 = 30,2 \text{ cm}$ e (c) $Z3 = 39,9 \text{ cm}$	118
FIGURA 47	Concentração adimensional (-) predita e (◇) experimental em função do tempo, $Q = 20,0 \text{ cm}^3/\text{s}$, $C_o = 40\%$ e posições axiais: (a) $Z1 = 20,4 \text{ cm}$ e (b) $Z2 = 30,2 \text{ cm}$	119
FIGURA 48	Concentração adimensional (-) predita e (◇) experimental em função do tempo, $Q = 20,0 \text{ cm}^3/\text{s}$, $C_o = 50\%$ e posições axiais: (a) $Z1 = 20,4 \text{ cm}$ e (b) $Z2 = 30,2 \text{ cm}$	120
FIGURA 49	Tendências dos efeitos da vazão (a) e da concentração inicial de gasolina (b) sobre os dados da constante de equilíbrio k_e , para posição axial igual a $30,2 \text{ cm}$	123
FIGURA 50	Tendências dos efeitos da vazão (a) e da concentração inicial de gasolina (b) sobre os dados do coeficiente de transferência de massa k_{tm} , para posição axial igual a $30,2 \text{ cm}$	124

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1	Principais características de contaminantes orgânicos.....	23
QUADRO 2	Características das gasolinas produzidas pela Petrobras.....	33
QUADRO 3	Valores reais e níveis para o planejamento fatorial experimental 2^3	77
QUADRO 4	Matriz do planejamento de experimentos nas formas codificada e real.....	77

LISTA DE TABELAS

TABELA 1	Condições operacionais para o sistema gasolina/ bagaço de cana.....	76
TABELA 2	Composição química do bagaço de cana na forma de pó.....	79
TABELA 3	Caracterização física do bagaço de cana na forma de pó.....	79
TABELA 4	Parâmetros físicos obtidos experimentalmente.....	79
TABELA 5	Parâmetros característicos da estrutura do bagaço de cana..	80
TABELA 6	Resultados do planejamento fatorial 2^3 – Matriz das variáveis independentes e variável resposta para os ensaios de adsorção em leito fixo.....	97
TABELA 7	Estimativa dos efeitos para a quantidade de massa adsorvida.....	99
TABELA 8	Parâmetros das equações de regressão, ajustadas aos dados C/C_0 em função do tempo, para $Q = 8,5 \text{ cm}^3/\text{s}$	104
TABELA 9	Parâmetros das equações de regressão, ajustadas aos dados C/C_0 em função do tempo, para $Q = 14,3 \text{ cm}^3/\text{s}$	106
TABELA 10	Parâmetros das equações de regressão, ajustadas aos dados C/C_0 em função do tempo, para $Q = 20 \text{ cm}^3/\text{s}$	108
TABELA 11	Parâmetros de ajuste e erros.....	121
TABELA A.1	Dados experimentais para $Q = 8,5 \text{ cm}^3/\text{s}$ e $C_0 = 30\%$, para posições axiais: $Z1 = 20,4 \text{ cm}$, $Z2 = 30,2 \text{ cm}$ e $Z3 = 39,9 \text{ cm}$	138
TABELA A.2	Dados experimentais para $Q = 8,5 \text{ cm}^3/\text{s}$ e $C_0 = 40\%$, para posições axiais: $Z1 = 20,4 \text{ cm}$, $Z2 = 30,2 \text{ cm}$ e $Z3 = 39,9 \text{ cm}$	139
TABELA A.3	Dados experimentais para $Q = 8,5 \text{ cm}^3/\text{s}$ e $C_0 = 50\%$, para posições axiais: $Z1 = 20,4 \text{ cm}$, $Z2 = 30,2 \text{ cm}$ e $Z3 = 39,9 \text{ cm}$	140
TABELA A.4	Dados experimentais para $Q = 14,3 \text{ cm}^3/\text{s}$ e $C_0 = 30\%$, para posições axiais: $Z1 = 20,4 \text{ cm}$, $Z2 = 30,2 \text{ cm}$ e $Z3 = 39,9 \text{ cm}$	141
TABELA A.5	Dados experimentais para $Q = 14,3 \text{ cm}^3/\text{s}$ e $C_0 = 40\%$, para posições axiais: $Z1 = 20,4 \text{ cm}$, $Z2 = 30,2 \text{ cm}$ e $Z3 = 39,9 \text{ cm}$	142
TABELA A.6	Dados experimentais para $Q = 14,3 \text{ cm}^3/\text{s}$ e $C_0 = 50\%$, para posições axiais: $Z1 = 20,4 \text{ cm}$, $Z2 = 30,2 \text{ cm}$ e $Z3 = 39,9 \text{ cm}$	143
TABELA A.7	Dados experimentais para $Q = 20,0 \text{ cm}^3/\text{s}$ e $C_0 = 30\%$, para posições axiais: $Z1 = 20,4 \text{ cm}$, $Z2 = 30,2 \text{ cm}$ e $Z3 = 39,9 \text{ cm}$	144
TABELA A.8	Dados experimentais para $Q = 20,0 \text{ cm}^3/\text{s}$ e $C_0 = 40\%$, para posições axiais: $Z1 = 20,4 \text{ cm}$, $Z2 = 30,2 \text{ cm}$ e $Z3 = 39,9 \text{ cm}$	145
TABELA A.9	Dados experimentais para $Q = 20,0 \text{ cm}^3/\text{s}$ e $C_0 = 50\%$, para posições axiais: $Z1 = 20,4 \text{ cm}$, $Z2 = 30,2 \text{ cm}$ e $Z3 = 39,9 \text{ cm}$	146

SUMÁRIO

CAPÍTULO I	18
1 INTRODUÇÃO	18
1.1 OBJETIVO GERAL.....	20
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	20
CAPÍTULO II	21
2 REVISÃO LITERÁRIA	21
2.1 ALTERAÇÃO DA QUALIDADE DAS ÁGUAS.....	21
2.2 PRINCIPAIS POLUENTES AQUÁTICOS.....	22
2.3 PETRÓLEO.....	23
<i>2.3.1 Água de Extração do Petróleo</i>	24
<i>2.3.2 Propriedades do Petróleo</i>	26
<i>2.3.3 Caracterização dos Hidrocarbonetos do Petróleo</i>	27
<i>2.3.4 Classificação Química e Física dos Hidrocarbonetos do Petróleo</i>	28
<i>2.3.5 Toxicidade Química do Petróleo</i>	29
<i>2.3.6 Derivados do Petróleo</i>	31
2.4 GASOLINA.....	31
<i>2.4.1 Características das Gasolinas Produzidas pela Petrobras</i>	32
<i>2.4.2 Efeito de Co-solvência do Etanol na Gasolina</i>	33
2.5 PROCESSO DE ADSORÇÃO.....	34
<i>2.5.1 Tipos de Adsorção</i>	36
<i>2.5.2 Fatores que Influenciam e Controlam a Adsorção</i>	37
<i>2.5.3 Cinética de Adsorção</i>	38
<i>2.5.4 Equilíbrio em Adsorção</i>	41
<i>2.5.4.1 Isoterma de adsorção</i>	42
2.6 PROCESSO DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO.....	46
<i>2.6.1 Considerações Gerais</i>	46
<i>2.6.2 Colmatação</i>	48
<i>2.6.3 Ampliação de Escala em Leito Fixo</i>	50
<i>2.6.4 Planejamento Experimental e Otimização de Processos Adsorptivos</i>	52
<i>2.6.5 Modelos Matemáticos Aplicados a Processos Adsorptivos</i>	54
<i>2.6.5.1 Comentários gerais</i>	54
<i>2.6.5.2 Balanço diferencial</i>	55
<i>2.6.5.3 Balanço global</i>	59
2.7 ADSORVENTES.....	61
<i>2.7.1 Cana-de-açúcar</i>	64
<i>2.7.2 Bagaço de Cana-de-açúcar</i>	65
CAPÍTULO III	69
3 MATERIAIS E MÉTODOS	69
3.1 MATERIAIS.....	69
<i>3.1.1 Biomassa (Bagaço de cana-de-açúcar)</i>	69
<i>3.1.2 Efluente Simulado</i>	69
3.2 EQUIPAMENTOS.....	70
<i>3.2.1 Sistema de Leito Fixo</i>	70
<i>3.2.2 Equipamentos Auxiliares</i>	71
3.3 METODOLOGIA.....	71
<i>3.3.1 Preparação da Biomassa</i>	72
<i>3.3.2 Determinação da Porosidade do Leito Fixo</i>	72

3.3.3 Caracterização Físico-química do Bagaço de Cana-de-Açúcar.....	73
3.3.4 Análise Textural do Bagaço de Cana-de-Açúcar.....	73
3.3.5 Preparação da Dispersão Gasolina/ água.....	74
3.3.6 Sistema para Adsorção em Leito Fixo.....	74
3.3.6.1 Condições operacionais.....	76
3.3.7 Planejamento Fatorial Experimental.....	76
3.3.8 Obtenção dos Modelos Empíricos.....	78
3.3.9 Aplicação da Modelagem Fenomenológica.....	78
CAPÍTULO IV.....	79
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	79
4.1 EXPERIMENTAIS.....	79
4.1.1 Caracterização Química e Física do Bagaço de Cana-de-Açúcar.....	79
4.1.2 Análise Textural do Bagaço de Cana-de-Açúcar.....	80
4.1.2.1 Distribuição de poros.....	80
4.1.2.2 Isotermas BET.....	82
4.1.3 Influência do Tempo de Contato Sobre a Concentração Final de Gasolina.....	83
4.1.4 Influência da Altura do Leito Fixo Sobre as Curvas de Ruptura.....	84
4.1.5 Influência da Concentração Inicial Sobre as Curvas de Ruptura.....	87
4.1.6 Influência da Vazão de Operação Sobre as Curvas de Ruptura.....	92
4.1.7 Planejamento Experimental e Otimização dos Dados Experimentais.....	95
4.1.7.1 Resultados do planejamento fatorial completo 2³	96
4.1.7.2 Efeito da curvatura.....	101
4.2 TEÓRICOS.....	103
4.2.1 Análise das Curvas de Ruptura via Modelo Empírico.....	103
4.2.2 Análise das Curvas de Ruptura via Modelo Fenomenológico.....	110
4.2.2.1 Análise numérica das soluções.....	110
4.2.2.2 Aplicação à adsorção de gasolina em bagaço de cana-de-açúcar.....	111
4.2.2.3 Parâmetros obtidos através da análise fenomenológica.....	121
CAPÍTULO V.....	126
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	126
5.1 CONCLUSÕES.....	126
5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	127
6 REFERÊNCIAS.....	128
APÊNDICE - DADOS EXPERIMENTAIS.....	137

CAPÍTULO I

1 INTRODUÇÃO

A poluição ambiental pode, sem dúvida nenhuma, ser hoje em dia apontada como um dos grandes problemas dos países desenvolvidos e em desenvolvimento. Este fato é decorrente, não apenas de um, mas de uma série de fatores, como o mau uso dos recursos naturais e a falta de consciência ambiental.

O crescente avanço da tecnologia industrial tem resultado na geração de águas residuárias perigosas que, se forem lançadas no sistema público de esgotos, sem pré-tratamento adequado, afetam sua integridade estrutural por conterem poluentes corrosivos, inflamáveis e explosivos. Além disso, podem estar presentes compostos voláteis que, se forem transferidos para a atmosfera das tubulações de esgoto ou em estações elevatórias, ocasionam problemas de saúde aos operadores e danos ao meio ambiente (SAPIA e MORITA, 2003).

Muitas dessas águas residuárias apresentam hidrocarbonetos originados dos processos de produção nas indústrias de plásticos, borrachas sintéticas, tintas, corantes, adesivos, solventes, detergentes, explosivos, produtos farmacêuticos, que derivam do petróleo. Os hidrocarbonetos leves, contendo de um a nove carbonos, estão presentes na maior parte das frações de petróleo. Além disso, pode ser citada a poluição causada pelo petróleo, que pode ser ocasionada pelo derramamento de petróleo bruto ou de seus produtos refinados, decorrentes de problemas nos tanques de armazenamento ou plataformas, vazamentos em navios ou explosões de poços. A toxicidade dos hidrocarbonetos é amplamente estudada, podendo-se destacar que esta característica para alguns hidrocarbonetos é fortemente relacionada à sua estrutura química e sua hidrofobicidade, ou seja, os hidrocarbonetos mais solúveis em água são menos tóxicos (CEITA, 2000).

O tratamento de efluentes industriais tóxicos é assunto de extremo interesse, devido à magnitude dos impactos que são causados quando ocorre um gerenciamento inadequado dos mesmos. Assim, tem-se notado uma tendência crescente por parte das empresas, em buscar alternativas que levem a soluções cada vez mais eficazes no que diz respeito ao destino dos contaminantes gerados nos seus processos de produção.

A remoção de produtos orgânicos no meio ambiente tem sido um grande desafio tecnológico, pois, inúmeras vezes, tecnologias de tratamentos convencionais não são capazes de fazê-la de forma eficiente. Por este motivo tem crescido consideravelmente a busca por tecnologias efetivas para removê-los, com um baixo custo.

Dentre os vários tipos de tratamentos de águas residuárias contaminadas, o processo de separação por adsorção apresenta alto índice de seletividade geométrica ou de forma, como também seletividade energética ou eletrostática, sendo, portanto, uma alternativa viável para a separação da mistura óleo/ água.

A adsorção é um processo de separação de grande aplicação na indústria química, petroquímica e bioquímica. A descoberta e comercialização de novos materiais adsorventes conduziram ao desenvolvimento da adsorção como processo de separação (RUTHVEN, 1984). É um importante processo de purificação e separação nas áreas petrolífera, de alimentos, da química fina e da biotecnologia. É uma opção válida para a remoção de poluentes diluídos em efluentes líquidos, bem como para a recuperação de componentes de alto valor agregado diluídos em correntes industriais (SCHEER *et al.*, 2002).

O processo de adsorção tem demonstrado ser um método eficaz e econômico no tratamento de efluentes com poluentes orgânicos, sendo necessária a pesquisa de materiais de baixo custo para serem utilizados industrialmente (MOREIRA *et al.*, 2000). O sucesso da adsorção como processo de separação, depende da escolha do material adsorvente e da otimização das variáveis do processo (RUTHVEN, 1996). Em geral, os adsorventes são materiais de porosidade elevada com a maior parte de sua área superficial localizada em seu interior. O processo de adsorção é um conjunto de operações de transferência de massa através das quais o adsorbato é transportado no interior do adsorvente no qual está sendo adsorvido (MENDES, 1996).

Os materiais empregados na adsorção de poluentes orgânicos são diversos e podem ser minerais, orgânicos sintéticos e orgânicos naturais de origem animal ou vegetal. Os materiais de origem vegetal são bastante variados, incluindo palha, feno, sabugo de milho, casca de amendoim, fibras de cascas de árvores, fibras de algodão e celulose de plantas semelhantes ao algodão (RIBEIRO *et al.*, 2000).

O processo de adsorção usando biomassas como adsorvente vem sendo uma alternativa potencialmente atrativa e econômica para o tratamento de diversos

tipos de efluentes. O efeito de diversas biomassas vem sendo estudado para a remoção de metais pesados de efluentes industriais (COSSICH *et al.*, 2002) e também no tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos, como é o caso dos efluentes de petróleo (RIBEIRO, 2003; SANTOS *et al.*, 2004; MORAIS, 2005). Sendo assim, há uma constante busca por novos materiais que possam ser usados como adsorvente, que tenham baixo custo operacional e que ofereçam resultados satisfatórios. Neste sentido, no Laboratório de Transferência em Meios Porosos e Sistemas Particulados da Unidade Acadêmica de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande (LTMPSP/ UAEQ/ UFCG), veem sendo desenvolvidos estudos com sabugo de milho, serragem de madeira, mesocarpo de coco e bagaço de cana-de-açúcar, materiais abundantes na Região Nordeste do Brasil. As biomassas em estudo têm fornecido resultados promissores como materiais adsorvivos para contaminantes orgânicos (SANTOS, 2005; MORAIS, 2005).

1.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho de pesquisa tem como objetivo principal estudar a dinâmica da adsorção de contaminantes orgânicos presentes em efluentes aquosos em leito fixo de biomassa em escala ampliada, com particular referência ao bagaço de cana-de-açúcar.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Fazer a caracterização do bagaço de cana-de-açúcar na forma de partículas.
- Realizar ensaios de adsorção em leito fixo para obtenção das curvas de ruptura para diferentes concentrações iniciais de adsorbato e vazões de operação.
- Propor modelos empíricos a partir dos dados experimentais.
- Fazer a modelagem fenomenológica das curvas de ruptura através da obtenção do coeficiente de transferência de massa.
- Obter e analisar tendências dos parâmetros coeficiente de transferência de massa e constante de equilíbrio.

CAPÍTULO II

2 REVISÃO LITERÁRIA

Por meio da pesquisa literária ter-se-á um estudo detalhado sobre a importância da preocupação atual com o meio ambiente, em utilizar a própria natureza para purificar locais poluídos por derivados de petróleo. É necessário o conhecimento dos itens destacados a seguir para o desenvolvimento deste trabalho.

2.1 ALTERAÇÃO DA QUALIDADE DAS ÁGUAS

Segundo Braga *et al.* (2005) entende-se por poluição da água a alteração de suas características por quaisquer ações ou interferências, sejam elas naturais ou provocadas pelo homem. Essas alterações podem produzir impactos estéticos, fisiológicos ou ecológicos. O conceito de poluição da água tem se tornado cada vez mais amplo em função de maiores exigências com relação à conservação e ao uso racional dos recursos hídricos.

Em sua origem, o vocábulo poluição está associado ao ato de manchar ou sujar, o que demonstra a conotação estética dada à poluição quando esta passou a ser percebida. Entretanto, a alteração da qualidade da água não está necessariamente ligada somente a aspectos estéticos, já que a água de aparência satisfatória para um determinado uso pode conter microrganismos patogênicos e substâncias tóxicas para determinadas espécies, e águas com aspecto desagradável podem ter determinados usos. A noção de poluição deve estar associada ao uso que se faz da água.

É importante ressaltar a diferença entre os conceitos de poluição e contaminação, já que ambos são, às vezes, utilizados como sinônimos. A contaminação refere-se à transmissão de substância ou microrganismos nocivos à saúde pela água. A ocorrência da contaminação não implica necessariamente um desequilíbrio ecológico. Assim, a presença, na água, de organismos patogênicos prejudiciais ao homem não significa que o meio ambiente aquático esteja ecologicamente desequilibrado. De maneira análoga, a ocorrência de poluição não implica necessariamente riscos à saúde de todos os organismos que fazem uso dos recursos hídricos afetados. Por exemplo, a introdução de calor excessivo nos corpos

de água pode causar profundas alterações ecológicas no meio sem que isso signifique necessariamente restrições ao seu consumo pelo homem.

Os efeitos resultantes da introdução de poluentes no meio aquático dependem da natureza do poluente introduzido, do caminho que esse poluente percorre no meio e do uso que se faz do corpo de água. Os poluentes podem ser introduzidos no meio aquático de forma pontual ou difusa. As cargas pontuais são introduzidas por lançamentos individualizados, como os que ocorrem no despejo de esgotos sanitários ou de efluentes industriais. Cargas pontuais são facilmente identificadas e, portanto, seu controle é mais eficiente e mais rápido. As cargas difusas são assim chamadas por não terem um ponto de lançamento específico e por ocorrerem ao longo da margem dos rios como, por exemplo, as substâncias provenientes de campos agrícolas, ou por não advirem de um ponto preciso de geração, como no caso de drenagem urbana (BRAGA *et al.*, 2005).

2.2 PRINCIPAIS POLUENTES AQUÁTICOS

Os poluentes são classificados de acordo com sua natureza e com os principais impactos causados pelo seu lançamento no meio aquático. Os principais são: poluentes orgânicos biodegradáveis, poluentes orgânicos recalcitrantes ou refratários, metais, nutrientes, organismos patogênicos, sólidos em suspensão, calor e radioatividade. Muitos compostos orgânicos não são biodegradáveis ou sua taxa de biodegradação é muito lenta. Tais compostos recebem a denominação de recalcitrantes ou refratários.

A digestão de uma determinada substância depende não somente da possibilidade de fornecer energia para os organismos, mas também da existência de organismos capazes de digeri-la. Este é o caso da maioria dos compostos orgânicos recalcitrantes, que têm sido criados por processos tecnológicos e dispostos há relativamente pouco tempo no ambiente. O impacto introduzido por compostos orgânicos deste tipo está associado à sua toxicidade e não ao consumo de oxigênio utilizado para sua decomposição (BRAGA *et al.*, 2005).

Alguns desses compostos encontram-se no meio aquático em concentrações que não são perigosas ou tóxicas. No entanto, devido ao fenômeno da bioacumulação, sua concentração no tecido dos organismos vivos pode ser relativamente alta, caso eles não possuam mecanismos metabólicos que eliminem

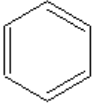
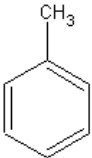
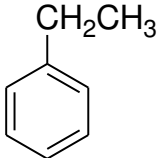
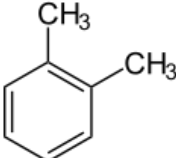
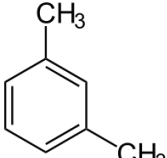
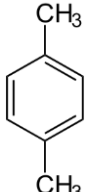
tais compostos após sua ingestão. Alguns exemplos de compostos orgânicos dessa natureza são: defensivos agrícolas, detergentes sintéticos e petróleo (BRAGA *et al.*, 2005).

2.3 PETRÓLEO

O petróleo é composto por uma mistura de várias substâncias com diferentes taxas de biodegradabilidade. O petróleo e seus derivados podem acidentalmente atingir corpos d'água nas fases de extração, transporte, aproveitamento industrial e consumo. Entre os principais efeitos danosos impostos ao meio ambiente estão à formação de uma película superficial que dificulta as trocas gasosas entre o ar e a água, a vedação dos estômatos das plantas e órgãos respiratórios dos animais, a impermeabilização das raízes de plantas e a ação de substâncias tóxicas nele contidas para muitos organismos (BRAGA *et al.*, 2005).

Estão destacados no Quadro 1 alguns contaminantes orgânicos e suas principais características.

QUADRO 1 – Principais características de contaminantes orgânicos.

			<p>CARACTERÍSTICAS:</p> <ul style="list-style-type: none"> •Alta solubilidade em água = alto potencial de migração. •Toxidez: benzeno afeta o sistema nervoso central. •Concentrações limites para potabilidade (Ministério da Saúde – Portaria 1.469/2000): <p>Benzeno 5 µg/L, Tolueno 170 µg/L, Etilbenzeno 200 µg/L e Xilenos 300 µg/L</p>
Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	
			
o-Xileno	m-Xileno	p-Xileno	

Fonte: PROJETO PETROBRAS.

Silva *et al.* (2002) destacaram que a contaminação de águas subterrâneas por combustível derivado de petróleo tem sido objeto de crescente pesquisa no Brasil, e que os compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX), presentes nestes combustíveis, são extremamente tóxicos à saúde humana e podem inviabilizar a exploração de aquíferos por eles contaminados. Estes autores fizeram uma avaliação da qualidade da água de poço de algumas residências, quanto à presença dos micropoluentes BTEX, após dois anos da ocorrência de um vazamento de gasolina do tanque de armazenamento de combustível. Os resultados mostraram que dos dez poços avaliados, apenas dois encontravam-se com valores de BTEX acima do recomendado pela Portaria 1.469/ 2000 do Ministério da Saúde, em que o teor máximo permitido para o benzeno é de 5 µg/L. Em quatro poços havia contaminação por nitrato, que é responsável pela indução da metemoglobinemia. A disponibilidade tanto de oxigênio dissolvido quanto de nitrato (aceptores de elétron) provavelmente contribuiu para a ocorrência da atenuação natural dos BTEX (biodegradação) no sítio de estudo. A concentração de benzeno, cem vezes maior que a permitida pela Legislação Federal, indicou que este hidrocarboneto aromático, tóxico, resiste à biodegradação neste sítio. Nos poços onde foram coletadas amostras de águas subterrâneas, as águas foram consideradas inadequadas para consumo, já que propiciam risco ao desenvolvimento de doenças como, especialmente, metemoglobinemia e câncer.

2.3.1 Água de Extração do Petróleo

Nos reservatórios de petróleo, a água está presente na rocha juntamente com o óleo e o gás natural, esses fluidos estão separados em camadas. O mais pesado, a água, fica na parte inferior da rocha, sobre ela, o petróleo e acima desse, o gás. Durante os processos de exploração e produção de petróleo e gás natural, a água associada, com o óleo e o gás, nos reservatórios, é produzida juntamente com estes, geralmente na forma de emulsões do tipo água em óleo (A/ O), devido à queda de pressão, turbilhonamento e agitação nos equipamentos de superfície (MOHAMED *et al.*, 2001).

A água gerada juntamente com o petróleo e o gás natural é denominada de água de produção e representa grandes volumes de água, produzida nas operações *onshore* e *offshore* (TORRIL e UTIVIK, 1999; TELLEZ *et al.*, 2002). Na fase de

produção, os maiores inconvenientes da coexistência da água com o óleo estão ligados à necessidade de superdimensionamento das instalações de coleta e armazenamento, incluindo bombas, linhas e tanques. Além disso, a presença da água, juntamente com sais dissolvidos, acelera os processos de corrosão e formação de incrustações (TRIGGIA, 2001).

Silva (2000) destacou que o Meio Ambiente tem sido cotidianamente agredido por atividades antrópicas. A busca pela melhoria na qualidade dos processos, materiais, técnicas e a sensibilização do pessoal técnico envolvidos, resulta prioritariamente da necessidade de se adaptar a exigências legais explicitadas através da Resolução CONAMA N° 20 e na nova lei sobre Crimes Ambientais. Na indústria do petróleo vários segmentos podem agredir o meio ambiente. No segmento representado pela Extração do Petróleo, o poluente mais relevante, particularmente pelo volume envolvido, é a Água Produzida juntamente com o petróleo. Esse estudo consistiu do gerenciamento da Água Produzida durante a extração do petróleo usando as possibilidades de minimização de sua produção. A Água Produzida (AP) contém geralmente alta salinidade, partículas de óleo em suspensão, produtos químicos adicionados nos diversos processos de produção, metais pesados e por vezes alguma radioatividade. Isto a torna um poluente de difícil descarte agravando-se pelo expressivo volume envolvido. O descarte inadequado de efluentes implica em efeitos nocivos ao meio ambiente, na repercussão negativa indesejada, penalidades diversas e um custo elevado com ações corretivas e mitigadoras. A Água Produzida, além de descartada adequadamente, pode ter utilização nos processos de injeção para recuperação secundária com relativo sucesso. A melhoria na qualidade da água injetada, a adequação desta à zona de injeção, o uso da aditivação com polímeros, bem como o tratamento das zonas produtoras, pode contribuir para a diminuição no volume da água produzida e em maior produção de óleo.

Gomes *et al.* (2009) estudaram a utilização de um tensoativo de origem vegetal como coletor do óleo em uma coluna de flotação com volume 1,5 L, a vazão de ar foi de 700 cm³/min. e o filtro de placa porosa para a geração das bolhas de ar apresentou porosidade entre 16 e 40 µm. Foram feitos experimentos com a água de produção, sendo aplicados dois tensoativos nas suas concentrações de maior eficiência, de acordo com experimentos prévios feitos com água sintética. Os autores observaram que a maior remoção ocorreu em menos de vinte minutos, que

é um tempo bem menor que o valor de 1 hora obtido na água sintética, e concluíram que foi observada uma remoção de 70% para concentrações dos tensoativos a 0,840 mmol/L e a 1,275 mmol/L, mostrando que o sistema proposto tem grande possibilidade de aplicação na indústria. O trabalho também destacou que é possível a remoção do óleo empregando tensoativo de Balanço Hidrofílico-Lipofílico (BHL) alto, fato que contraria a definição de BHL.

2.3.2 Propriedades do Petróleo

Quando o petróleo entra em contato com água do mar, vários processos físico-químicos e biológicos são passíveis de ocorrer e a intensidade de cada um deles varia ao longo do tempo.

De acordo com Clark (1989), citado por Bento (2005) e Marques Jr. (2002), existem alguns processos que ocorrem com o petróleo, tais como: espalhamento, evaporação, dissolução, dispersão, emulsificação, fotoxidação, sedimentação e biodegradação do petróleo. Todos os processos de intemperização dependem das condições climáticas e do tipo de petróleo. O espalhamento é o processo físico que ocorre na interface água-ar e é caracterizado pela formação de um filme superficial. Quanto mais leve for o óleo melhor será seu espalhamento; os fatores que influenciam o espalhamento em derrame de óleo são tensão superficial, peso específico e viscosidade (USEPA, 2001).

A evaporação de petróleo é a transferência dos hidrocarbonetos da forma líquida para a gasosa, sendo este um dos primeiros processos de remoção que ocorre quando o óleo é derramado. Existem alguns fatores que interferem na velocidade da taxa de evaporação, tais como: temperatura da água e do ar, intensidade de radiação solar, viscosidade do óleo e velocidade do vento. A solubilização ou dissolução como nos dois processos anteriores, ocorre com maior intensidade nas primeiras horas após o derramamento e tende a ser mais efetiva para compostos com menor peso molecular, pois são mais solúveis do que as frações mais pesadas.

A emulsificação é caracterizada pela agregação e pelo aumento de peso e volume de partículas, formando o chamado *mousse de chocolate*. A sedimentação do óleo pode ocorrer pela adsorção ao material em suspensão, e com isso induz o aumento da densidade específica, através da evaporação e dissolução. Já a

biodegradação consiste na degradação do petróleo por ação de microrganismos. Os processos mais importantes durante o período inicial de um derrame de petróleo no mar são o espalhamento, a evaporação, a dispersão, a emulsificação e a dissolução. Estes processos juntos são responsáveis por até 50% da taxa de decaimento da concentração inicial de óleo no mar nas primeiras 24 horas (MILANELLI, 1994; ITOFF, 1987, citado por POFFO, 2000).

Em geral, quanto maior for o número de átomos de carbono do composto presente no petróleo, maior será sua persistência no ambiente, mais lenta será sua evaporação e a sua solubilidade, e menor será a sua susceptibilidade à biodegradação (MARQUES JR. *et al.*, 2002, citados por BENTO, 2005).

2.3.3 Caracterização dos Hidrocarbonetos do Petróleo

O petróleo consiste em uma mistura complexa de milhares de componentes, no estado gasoso, líquido e sólido. Uma definição precisa da composição do petróleo é impossível, uma vez que não existem dois óleos exatamente iguais. A palavra petróleo refere-se aos derivados de matéria orgânica, principalmente de origem biológica, que foram produzidos por meio de processos geológicos e biológicos resultando na produção e acumulação de milhares de diferentes tipos de moléculas orgânicas em sedimentos antigos.

O óleo cru e o gás natural juntos são denominados petróleo. Entre os constituintes do petróleo, os hidrocarbonetos são compostos orgânicos formados por carbono e hidrogênio; estes hidrocarbonetos apresentam características apolares (hidrófobos), ou seja, não apresentam atração pela água (polar). Desse modo, eles têm uma maior tendência de associação às fases sólidas, tais como as partículas em suspensão, os tecidos biológicos e os sedimentos. Em alguns tipos de óleos, os hidrocarbonetos chegam a atingir até 98% da composição total. Além dos hidrocarbonetos existem outros componentes em menor quantidade, tais como, enxofre, nitrogênio e oxigênio. Há ainda traços de metais como vanádio, níquel, sódio, cálcio, cobre e urânio (BENTO, 2005).

2.3.4 Classificação Química e Física dos Hidrocarbonetos do Petróleo

As principais classes de hidrocarbonetos constituintes do petróleo são os alifáticos e os cíclicos. Os hidrocarbonetos alifáticos se dividem em: n-alcanos ou parafinas, alcanos ramificados ou isoprenóides e alcenos. Os hidrocarbonetos cíclicos são divididos em cicloalcanos ou naftenos e aromáticos. Em média, o petróleo apresenta cerca de 30% de alcanos, 50% de cicloalcanos e 15% de aromáticos.

Giannini (2003) desenvolveu uma pesquisa onde foram abordadas as diferenças entre as propriedades físico-químicas dos solventes derivados de petróleo e petroquímica na formulação de diversos produtos voltados para aplicação pelos consumidores finais, na forma de produtos tradicionais e hidrogenados. As propriedades físico-químicas dos produtos foram determinadas pelos métodos usuais de quantificação destas grandezas em laboratório. Foram realizados testes de toxicidade aguda, pelos quais se estimam as concentrações letais dos produtos sobre os bioindicadores selecionados. O valor determinado é denominado de concentração letal média (CL50), que corresponde à concentração que causa a morte de 50% da população experimental, ao final de um determinado tempo, sob condições controladas. Foram utilizados espécimes aquáticos (microcrustáceo e peixe), com metodologias compatíveis com as proposições da US Environmental Protection Agency (EPA) – Agência de Proteção Ambiental do Governo dos Estados Unidos da América, modificados para as condições tropicais.

Os destilados médios de petróleo são solventes, ou seja, frações especiais de hidrocarbonetos líquidos, obtidas do petróleo e usadas em processos industriais e formulações. As principais utilizações de hidrocarbonetos derivados de petróleo como solventes na indústria são os processos de deposição, processos de purificação ou extração, a fabricação de ceras, graxas e tintas e em todos os processos em que se necessite de solventes em geral.

Quimicamente a característica mais marcante do petróleo, é a ausência de hidrocarbonetos aromáticos, sendo que as demais propriedades são compatíveis com os resultados obtidos com a aguarrás e o querosene tradicional. Toxicologicamente, estes solventes são virtualmente inofensivos ao meio ambiente, pois em testes bacteriológicos mostraram-se como não tóxicos para as espécies

estudadas, além de mostrar uma biodegradabilidade classificada como moderada, o que é um excelente resultado para uma corrente derivada de petróleo.

2.3.5 Toxicidade Química do Petróleo

Essencialmente, a toxicidade química do petróleo está nos hidrocarbonetos aromáticos, sobretudo os mais leves, que apresentam de um a três núcleos aromáticos. Infelizmente, os hidrocarbonetos tóxicos leves são também os mais solúveis na água do mar. Já os alcanos são pouco tóxicos e biodegradáveis. Os alcatrões, por sua vez, não são solúveis na água, mas frequentemente contêm compostos perigosos para a saúde (cancerígenos).

O petróleo bruto é uma mistura de várias centenas de moléculas de hidrocarbonetos dessas três famílias, enquanto o petróleo refinado é mais rico em moléculas de uma das famílias. De acordo com sua composição, a viscosidade do petróleo varia sensivelmente.

A poluição causada por uma maré negra evolui em três fases. Durante a fase de extensão, ela se espalha tanto superficialmente como em profundidade. É nessa fase, que dura cerca do dobro do tempo de derramamento, que os organismos marinhos são envenenados ou mortos. Vem em seguida a fase de estabilização, na qual a toxicidade dos diferentes elementos atingidos (água do mar, sedimentos, leitões, organismos vivos) desaparece. Essa fase dura de alguns meses a mais de um ano, de acordo com a composição física e química do bioma.

O contato dos organismos com frações tóxicas do óleo pode levar à morte por intoxicação, especialmente associada às frações de compostos aromáticos. Entre os componentes mais tóxicos estão o benzeno, tolueno e xileno. Estas substâncias apresentam considerável solubilidade em água (especialmente o benzeno), o que torna os organismos marinhos mais vulneráveis uma vez que absorvem estes contaminantes pelos tecidos, brânquias, por ingestão direta da água ou de alimento contaminado. Os hidrocarbonetos de baixo peso molecular (C_{12} a C_{24}) apresentam intenso efeito tóxico agudo, principalmente devido a sua elevada solubilidade e consequente biodisponibilidade.

Um grupo especial dentro dos aromáticos agrupa os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos, conhecidos como HPA's ou PAHs. Sabe-se que estes compostos, formados por múltiplos anéis de benzeno, são mais resistentes a

biodegradação microbiológica e muito persistentes no ambiente, pois são fortemente adsorvidos nos sedimentos. Alguns exemplos mais comuns de HPA's presentes no petróleo e derivados são o naftaleno, antraceno, fenantreno e benzopireno e seus vários isômeros.

Os HPA's são especialmente tóxicos e potencialmente carcinogênicos ao homem e aos organismos marinhos. Segundo Gesamp (1991), há fortes evidências de que os HPA's são capazes de causar câncer em peixes e moluscos. Sua atividade mutagênica está fortemente relacionada com o formato e estrutura molecular. A forma molecular dos isômeros dos HPA's, portanto, está diretamente relacionada com a atividade biológica e conseqüentemente com sua toxicidade. São solúveis em solventes orgânicos, mas apresentam baixa solubilidade em água. De modo geral, quanto maior o peso molecular, mais baixa a solubilidade.

Tumores em organismos marinhos como moluscos, briozoários e algas estão associados à contaminação por aromáticos/ poliaromáticos. Estudos com animais reportam alterações enzimáticas nas mucosas do trato gastrointestinal e aumento no peso do fígado, a partir da ingestão de HPA's (efeito agudo). Os compostos aromáticos mais solúveis penetram na corrente sanguínea a partir da pele ou da ingestão, podendo ser filtrados pelo sistema excretor e eliminados na urina. Os aromáticos têm potencial capacidade de causar danos nas células sanguíneas, nos tecidos ósseos (medula óssea) e no sistema nervoso. Causam irritações e dermatite na pele, mucosas e olhos. A tendência destes compostos serem incorporados nos tecidos adiposos (gordurosos) e de causarem danos em órgãos como fígado e rins de seres humanos é comprovada, podendo também afetar de forma análoga os tecidos de vertebrados marinhos após um derrame de óleo.

Considerável conhecimento já existe sobre os efeitos dos hidrocarbonetos do petróleo no ser humano. Apesar dos estudos crescentes, pouca informação está disponível sobre os efeitos específicos destas substâncias nos organismos marinhos, especialmente após acidentes envolvendo vazamento de óleo no oceano. A toxicidade aguda (exposição em curto período de tempo, mas em elevadas concentrações) e a toxicidade crônica (exposição longa, e com baixas concentrações) geram respostas diferentes nos organismos e na comunidade como um todo.

A tendência de se classificar uma situação como menos estressante que a outra deve ser considerada com muita cautela, pois as conseqüências destes

impactos são resultantes de uma complexa variedade de interações e características do ambiente, dos organismos atingidos, e do próprio óleo. Da mesma forma as respostas do ecossistema ao estresse são complexas e difíceis de serem interpretadas.

2.3.6 Derivados do Petróleo

Os derivados do petróleo são obtidos em processos básicos de refinação: destilação atmosférica e a vácuo. Tanto são originados produtos acabados quanto componentes que entrarão na transformação e acabamento de outros. Os produtos derivados do petróleo podem ser reunidos nos seguintes grupos: combustíveis (gasolinas, gás natural e GLP, óleo diesel, óleo combustível, querosene de aviação, *bunker* - combustíveis marítimos); lubrificantes (óleos lubrificantes minerais, óleos lubrificantes graxos, óleos lubrificantes sintéticos, composição betuminosa); insumos para a Petroquímica (nafta, gasóleo) e especiais (solventes, parafinas, asfalto, coque) (PETROBRAS, 2009).

2.4 GASOLINA

A gasolina é constituída quimicamente por uma mistura complexa de mais de 400 hidrocarbonetos. As características e especificações dos componentes da gasolina são regulamentadas pela Agência Nacional de Petróleo (ANP). O octano é um dos hidrocarbonetos presentes em qualquer tipo de gasolina e sua importância está relacionada com uma das principais propriedades do combustível: o poder antidetonante. A gasolina é o carburante mais utilizado atualmente nos motores endotérmicos, sendo uma mistura de hidrocarbonetos (compostos orgânicos que contém átomos de carbono e hidrogênio) obtidos do petróleo bruto, por intermédio de processos como o *cracking* e a destilação. Os hidrocarbonetos que compõem a gasolina são formados por moléculas de menor cadeia carbônica (normalmente cadeias de 4 a 12 átomos de carbono). A gasolina pode conter (em menor quantidade) substâncias cuja fórmula química contém átomos de nitrogênio, enxofre, metais e oxigênio. Esse combustível é um líquido volátil e inflamável; a faixa de destilação da gasolina automotiva varia de 30 a 220°C. A gasolina básica (sem oxigenados) possui uma composição complexa. A sua formulação pode demandar a

utilização de diversas correntes nobres oriundas do processamento do petróleo como nafta leve (produto obtido através da destilação direta do petróleo), nafta craqueada que é obtida através da quebra de moléculas de hidrocarbonetos mais pesados (gasóleos), nafta reformada (obtidas de um processo que aumenta a quantidade de substâncias aromáticas), nafta alquilada (obtida de um processo que produz iso-parafinas de alta octanagem a partir de iso-butanos e olefinas). Tomando como exemplo a gasolina produzida na Refinaria (REGAP), verifica-se que a proporção destes componentes varia entre 0 e 50% de nafta leve, além da participação da nafta reformada. Em outras refinarias de petróleo, a esta formulação pode-se acrescentar outros tipos de naftas como, por exemplo, a nafta isomerizada. No Brasil, a gasolina atualmente disponibilizada para o consumidor final (que é comercializada pelos postos revendedores) é aquela que possui compostos oxigenados em sua composição, normalmente álcool etílico anidro.

Os vários tipos de gasolinas possuem aditivos que visam melhorar o desempenho do combustível, como: inibidor de corrosão (protege as zonas de circulação de combustível de forma a reduzir a corrosão provocada); detergente (reduz os depósitos no sistema de injeção e no motor de forma a melhorar a combustão); agente veículo (solvente sintético, muito estável a altas temperaturas, por isso provoca resíduos minúsculos durante a combustão que se realiza na câmara de combustão do motor) e desmulsificante (promove a separação da água no sistema de distribuição e armazenagem do combustível, de forma a diminuir a corrosão resultante). O grande crescimento da produção de gasolina é produto do desenvolvimento da indústria automobilística. Este crescente aumento é possível através do refino e também de processos de transformação de frações pesadas. Esses processos fazem aumentar o rendimento total do produto em relação ao petróleo no estado puro (BRASIL ESCOLA, 2009).

2.4.1 Características das Gasolinas Produzidas pela Petrobras

Toda gasolina produzida pelas refinarias da PETROBRAS (gasolina tipo A e gasolina padrão) é analisada em seus laboratórios de controle de qualidade e somente é liberada para venda após ser aprovada em todos os testes previstos na especificação do produto. Estes testes assim como os seus limites de controle, foram definidos pelo Departamento Nacional de Combustíveis (DNC). No Quadro 2

estão mostradas as características das gasolinas produzidas pela Petrobras/REGAP e da gasolina comercializada na região de Belo Horizonte que é a gasolina C (DEMEC – UFMG, 2009).

QUADRO 2 – Características das gasolinas produzidas pela Petrobras.

CARACTERÍSTICAS	SUBSTÂNCIAS				
	Gasolina A-Comum	Gasolina A-Premium	Gasolina Padrão	Gasolina C-Comum	Gasolina C-Premium
Cor	Amarela	Amarela	Amarela	-	-
Aspecto	LIMS	LIMS	LIMS	LIMS	LIMS
Álcool Etilico, %vol	Zero	Zero	Zero	22	21,5
Densidade, 20/4 °C	0,7410	0,7657	0,7473	0,7495	0,7686
Destilação, 10% evap., °C	63,1	63,3	54,9	59,2	59,4
Destilação, 50% evap., °C	105,4	113,2	102,07	73,4	75,3
Destilação, 90% evap., °C	170,9	178,1	178,0	167,2	172,3
Ponto final de ebulição, °C	212,2	210,0	207,6	214,2	211,8
Enxofre, % massa	0,07	0,05	0,07	0,09	0,05
Corrosividade	1	1	1	1	1
Hidrogênio, % massa	13,7	12,3	-	13,6	12,8
Carbono, % massa	84,3	86,3	-	76,7	78,2
Tolueno, % volume	3,31	8,50	2,00	3,31	7,38
Benzeno, % volume	0,60	1,5	0,98	0,60	1,55
Saturados, % volume	-	46,5	37,8	-	-
Olefinas, % volume	-	16,1	32,7	-	-
Aromáticos, % volume	-	37,4	29,5	-	-

Fonte: DEMEC-UFMG (2009).

Em que: LIMS = Límpida e Isenta de Impurezas.

2.4.2 Efeito de Co-solvência do Etanol na Gasolina

A solubilidade de um composto orgânico presente na gasolina pode ser estimado, a partir da solubilidade do composto puro e sua fração molar na gasolina. A solubilidade na gasolina aumenta se o composto orgânico contiver oxigênio, como o álcool e o éter.

A solubilidade representa uma distribuição de equilíbrio de um soluto entre a água e a fase sólida. Na natureza existem outras propriedades de equilíbrio, que representam uma relação entre a água e outras fases. Por exemplo, a bioconcentração pode ser definida como um equilíbrio entre espécies biológicas e a água, e a sorção pode frequentemente ser modelada com uma distribuição entre a matriz sólida e água. Quando a gasolina entra em contato com a água, o álcool existente neste combustível, completamente miscível em água, irá migrar para a água subterrânea. Portanto, uma alta concentração de etanol na água pode facilitar a transferência dos BTEX presentes na gasolina para a fase aquosa, aumentando a solubilidade dos hidrocarbonetos aromáticos na água subterrânea, em um processo chamado de *efeito de co-solvência*.

A co-solvência, portanto, é definida como o fenômeno químico onde um composto químico dissolvido na água aumenta a solubilidade de um segundo composto, devido à alta solubilidade do segundo composto no primeiro (CORDAZZO, 2000).

2.5 PROCESSO DE ADSORÇÃO

O princípio de todos os processos de separação adsorptivos é a retenção seletiva de um ou mais componentes de uma mistura alimentada em um adsorvente sólido, tal que em uma fase adsorvida haja uma composição diferente daquela da mistura alimentada, se formada quando a mistura entra em contato com o adsorvente. Isto produz uma fase fluida enriquecida na menor seletividade dos componentes da mistura alimentada. Os componentes adsorvidos são, então, desorvidos pelos mesmos meios para produzir um fluido enriquecido com maior seletividade aos componentes adsorvidos da mistura alimentada. O processo de desorção também limpa o adsorvente visto que ele pode ser reutilizado (MOTA, 2002).

Pode-se definir adsorção como sendo a fixação de moléculas de um fluido líquido ou gás (adsorbato), na superfície de um sólido (adsorvente). A atração e fixação do adsorbato à superfície do adsorvente ocorrem por meio de forças físicas (adsorção física) ou de interações químicas (adsorção química).

Na adsorção física ou fisissorção as forças de atração são fracas, pois provêm de ligações secundárias (intermoleculares), tais como forças de *Van der*

Waals, interações dipolo-dipolo e pontes de hidrogênio, não havendo transferência de elétrons entre as fases. Na quimissorção ocorrem interações mais energéticas, podendo haver troca de elétrons entre as fases.

A adsorção é um processo de separação de grande aplicação na indústria química, petroquímica e bioquímica. A descoberta e comercialização de novos materiais adsorventes (zeólitas sintéticas) conduziram ao desenvolvimento de adsorção como processo de separação (RUTHVEN, 1988). É um importante processo de purificação e separação nas áreas petrolíferas, de alimentos, da química fina e da biotecnologia. Uma opção válida para a remoção de poluentes diluídos em efluentes líquidos, bem como para a recuperação de componentes de alto valor agregado, diluídos em correntes industriais (SCHEER *et al.*, 2002).

O processo de adsorção tem demonstrado ser um método eficaz e econômico no tratamento de efluentes com poluentes orgânicos, sendo necessária a pesquisa de materiais de baixo custo para ser utilizado industrialmente (MOREIRA *et al.*, 2000). O sucesso da adsorção como processo de separação, depende da escolha do material adsorvente e da otimização das variáveis do processo (RUTHVEN, 1996).

Schneider (2003) analisou o aproveitamento da biomassa seca de plantas aquáticas como adsorventes naturais para o controle da poluição da água, e concluiu que as espécies *Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms, a *Pistia stratiotes*, a *Salvinia sp.* e o *Potamogeton sp.*, encontradas em diferentes locais do Brasil, adsorvem metais pesados, óleos e outros compostos orgânicos à baixo custo e eficiência superior que muitos materiais importados empregados comercialmente.

Queiros *et al.* (2003) desenvolveram a análise de componentes aromáticos presentes em pequenas concentrações nas águas oleosas produzidas pelos poços de petróleo. A metodologia de preparo deste tipo de água foi realizada simulando as condições do reservatório, assim como o seu tempo de estocagem. A fluorimetria foi a técnica escolhida para a análise dos compostos, mostrando-se uma metodologia rápida e eficiente de análise. A passagem de soluções contendo tolueno em colunas de adsorção, recheadas com materiais poliméricos, apresentou resultados iniciais bastante satisfatórios no que diz respeito à retenção deste hidrocarboneto aromático, em que os níveis de detecção do composto após o tratamento chegaram a valores quase zero de concentração.

Segundo Ferreira *et al.*(2005), a contaminação das águas por metais pesados vem acontecendo à medida que as indústrias despejam seus efluentes de maneira inadequada em corpos receptores. A presença de metais pesados em efluentes originados da indústria de petróleo é um fato de grande preocupação devido a sua absorção na cadeia alimentar. Os efeitos nocivos dos metais pesados não são prontamente percebidos pelo homem e, muitas vezes, os sintomas resultantes desta contaminação, tardam a aparecer. A utilização de microrganismos como adsorventes destaca-se como uma alternativa viável entre os métodos existentes de tratamento de efluentes que contém metais pesados.

Amaral *et al.* (2009) destacaram que as principais formas de contaminação, originadas do petróleo, no solo, ar e águas superficiais e sub-superficiais são advindas das atividades de prospecção, exploração, transporte e refino do petróleo. A prospecção e exploração são responsáveis pela geração de resíduos sólidos e efluentes, envolvendo óleos e fluidos de perfuração. Preocupados com esse tema, os autores desenvolveram um processo de remoção dos compostos orgânicos, particularmente, o fenol e os compostos BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno) presentes em efluentes gerados na indústria petrolífera, empregando argilas organofílicas regionais. O estudo serviu para quantificar os parâmetros básicos de um processo adsorptivo, como a capacidade máxima adsorptiva, constante de equilíbrio, tempo de equilíbrio e constante cinética adsorptiva. Após a etapa adsorptiva, foi possível elaborar um modelo cinético adsorptivo, ajustando-o aos resultados experimentais obtidos. Os resultados do processo adsorptivo indicaram que a argila organofílica teve uma eficiência de remoção superior a 80% em relação à concentração inicial de fenol, sugerindo, a utilização da mesma como material adsorvente.

2.5.1 Tipos de Adsorção

a) Adsorção Física

A adsorção física ocorre quando forças intermoleculares de atração entre as moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. As moléculas do fluido aderem à superfície do adsorvente sólido e fica estabelecido um equilíbrio entre o fluido adsorvido e a fase

fluida restante (RUTHVEN, 1997; FOUST *et al.*, 1982). Envolve os fenômenos de condensação ou atração por forças de *Van der Waals*. No interior do sólido, moléculas são completamente circundadas por moléculas similares e, entretanto, sujeitas as forças de equilíbrio. Devido essas forças residuais serem suficientemente fortes, elas podem aprisionar moléculas de soluto com o qual o sólido está em contato. Este fenômeno é chamado de adsorção física (RAMALHO, 1983, citado por FERNANDES, 2005). Na adsorção física nenhuma ligação é quebrada ou feita, e a natureza química do adsorbato é, portanto, inalterada.

b) Adsorção Química

Na adsorção química formam-se ligações químicas entre o adsorvente e o adsorbato, e envolve o rearranjo dos elétrons do fluido que interage com o sólido e a consequente formação da ligação química. O adsorbato sofre uma mudança química e é geralmente dissociado em fragmentos independentes, formando radicais e átomos ligados ao adsorvente (RUTHVEN, 1997; CIOLA, 1981). Em muitos casos a adsorção é irreversível e é difícil separar o adsorbato do adsorvente (FOUST *et al.*, 1982).

2.5.2 Fatores que Influenciam e Controlam a Adsorção

O processo de adsorção depende de vários fatores, os quais incluem: natureza do adsorvente, adsorbato e as condições de adsorção (SALAME e BAANDORZ, 2003; ANIA *et al.*, 2002, citados por FERNANDES, 2005).

As características dos adsorventes incluem a área superficial, a distribuição do tamanho dos poros, o conteúdo de cinzas, a densidade e o tipo de grupos funcionais presentes na superfície. A natureza do adsorbato depende da polaridade, hidrofobicidade, tamanho da molécula, solubilidade (grupos polares diminuem a adsorção) e da acidez ou basicidade, determinado pela natureza do grupo funcional presente (SALAME e BAANDORZ, 2003).

Tratando-se da modelagem do processo de adsorção, as condições de contorno incluem a temperatura (geralmente a adsorção é exotérmica); polaridade do solvente, quando aplicável; velocidade de agitação (dispersão de partículas homogêneas); relação sólido-líquido (quanto mais alta maior a taxa de adsorção);

tamanho das partículas (quanto menor o tamanho maior a superfície de contato); concentração inicial (a taxa é proporcional à concentração inicial usada, porque modifica o coeficiente de difusão); ionização (geralmente adversa à adsorção por sólidos hidrofóbicos, materiais altamente ionizados são fracamente adsorvidos, baixos valores de pH favorecem a adsorção de ácidos orgânicos enquanto que pHs altos favorecem a adsorção de bases orgânicas) e a presença de outras espécies competindo pelos sítios de adsorção. Grupos constituintes ou impurezas da superfície do adsorvente também podem limitar a adsorção, podendo repelir as moléculas do adsorbato (ISHIZAKI e MARTI, 1981, citados por GARBOSSA, 2003).

O processo de adsorção é espontâneo e, portanto, ocorre com uma diminuição da energia livre de adsorção. As interações eletrostáticas aparecem, fundamentalmente, quando o adsorbato é um eletrólito que está dissociado ou protonado em solução aquosa sobre as condições experimentais usadas. Estas interações podem ser atrativas ou repulsivas, dependendo das cargas de densidade sobre o adsorvente e adsorbato, e das forças iônicas da solução. As interações não eletrostáticas são sempre atrativas e incluem as forças de *Van der Waals* e as interações hidrófobas (CASTILLA, 2004, citado por FERNANDES, 2005).

2.5.3 Cinética de Adsorção

Os estudos de adsorção em condições estáticas se complementam com estudos de cinética de adsorção para determinar a resistência à transferência de massa e o coeficiente efetivo da difusão, assim como estudos de adsorção em coluna. O fenômeno de adsorção de um adsorbato sobre um sólido poroso pode englobar várias etapas de transferência de massa. Na direção da adsorção do componente químico percorre-se um caminho entre o seio do fluido e a superfície do sólido cristalino. Os efeitos de transferência de massa podem promover o aparecimento de três resistências: resistência do filme líquido externo que circunda a partícula, resistência difusional no mesoporo ou no macroporo do sólido e resistência no microporo dos cristais adsorventes ou micropartículas. Essas resistências podem ser observadas na Figura 1.

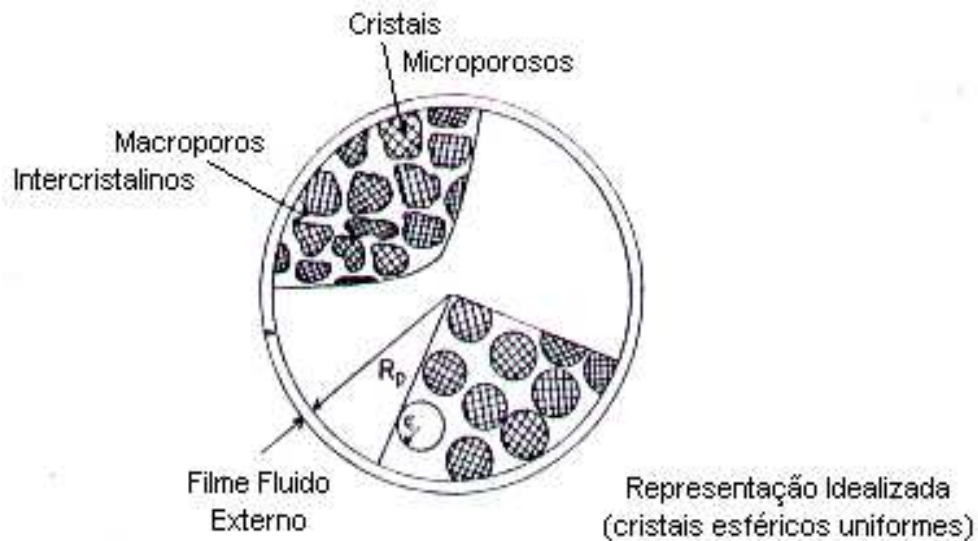


FIGURA 1 – Diagrama esquemático de *pellet* adsorvente.

Fonte: RUTHVEN (1984).

A resistência oferecida pelo filme líquido externo pode ser eliminada se o sistema for submetido à agitação.

A transferência de massa pode ser controlada pela combinação de todas as resistências, ou apenas por uma delas, dependendo das condições a que esteja submetido o sistema em estudo.

Na interpretação dos dados da taxa de adsorção, torna-se necessário conhecer o regime controlador que pode ser determinado através de mudanças nas condições operacionais como, por exemplo, o tamanho da partícula (RUTHVEN, 1984).

A importância relativa entre as resistências do macro e microporo depende da razão entre as constantes de tempo difusional $(D_{\text{micro}}/r^2)/(D_{\text{macro}}/R^2)$ e, portanto, a variação nos tamanhos da macro e micropartículas constitui-se em um teste experimental direto para distinguir as resistências controladoras.

Diversas técnicas experimentais podem ser aplicadas no estudo da difusão em adsorventes microporosos. Dentre elas estão a cromatografia, medidas de taxa de *uptake*, métodos de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e dessorção com traçadores. No caso da difusão intracristalina como etapa principal e controladora da velocidade de sorção, um método simples e eficaz para sua comprovação é a realização de experimentos com variações no tamanho do cristal adsorvente.

Santos *et al.* (2003a) estudaram as curvas cinéticas utilizando vários tipos de biomassas como adsorventes, na adsorção de contaminantes orgânicos em uma coluna de leito fixo. As curvas cinéticas foram apresentadas na forma de capacidade de adsorção das biomassas bagaço de cana-de-açúcar, mesocarpo de coco e, em função do tempo de contato. Verificou-se que quanto maior o valor da proporção gasolina/ biomassa, maior foi o valor obtido para a taxa de adsorção, tanto para as biomassas *in natura* como com o pré-tratamento. Foi observado que para tempos acima de 30 minutos, o valor máximo da capacidade de adsorção foi atingido para todas as proporções de gasolina/ biomassa utilizadas.

Morais (2005) destacou em seu trabalho que as curvas para cinética de adsorção, utilizando o sistema hidrocarbonetos/ bagaço de cana, apresentaram pontos que fugiram um pouco à realidade do que se espera para uma cinética de adsorção, pois mostraram um comportamento de dessorção seguida de nova adsorção, explicada possivelmente pelo fato de que as biomassas também adsorvem água, o que pode deslocar os hidrocarbonetos.

Silva *et al.* (2008) desenvolveram o estudo da cinética de adsorção de hidrocarbonetos em bagaço de cana-de-açúcar, em sua forma natural seca, para purificação de efluentes orgânicos. Os autores realizaram experimentos em banho finito. As curvas cinéticas obtidas para a adsorção da mistura de hidrocarbonetos em bagaço de cana-de-açúcar foram modeladas usando um modelo de difusão em esfera, considerando partículas esféricas, estado não estacionário. Os resultados obtidos mostraram uma cinética rápida, e os coeficientes de difusão efetivos obtidos a partir do modelo difusional utilizado para ajustar as curvas cinéticas apresentaram coeficientes de correlação razoavelmente bons, significando que o ajuste dos dados experimentais foi satisfatório.

Santos *et al.* (2009) investigaram a capacidade de adsorção do bagaço de cana-de-açúcar para a remoção de derivados do petróleo contaminantes de efluentes, em sua forma seca. Além disso, o bagaço de cana mostrou-se ser promissor na separação de contaminantes de efluentes por ser um material poroso e formado por fibras. Os reagentes químicos utilizados para simular o efluente contaminado com produtos orgânicos foram os hidrocarbonetos hexano, heptano e iso-octano. As curvas para cinética de adsorção dos hidrocarbonetos mostraram que a cinética foi muito rápida. Os experimentos iniciais foram realizados com a biomassa em sua forma natural seca e os posteriores com o resíduo contaminado,

para o estudo comparativo a cerca do desempenho quanto à adsorção dos hidrocarbonetos.

2.5.4 Equilíbrio em Adsorção

O estudo de um processo de adsorção requer conhecer os dados de equilíbrio e a velocidade com que esta se alcança. Os dados de equilíbrio são obtidos das isotermas de adsorção, as quais são utilizadas para avaliar a capacidade de diferentes adsorventes para adsorver uma determinada molécula. As isotermas de adsorção em fase líquida são apresentadas por curvas de concentração do soluto na fase sólida, em função da concentração do soluto na fase fluida, em uma determinada temperatura. A obtenção das isotermas é sem dúvida, a maneira mais conveniente para se especificar o equilíbrio de adsorção e o seu tratamento teórico. Portanto, as isotermas constituem a primeira informação experimental, que se utiliza para escolher entre diferentes adsorventes, o mais apropriado para uma aplicação específica. A forma das isotermas também é a primeira ferramenta experimental para conhecer o tipo de interação entre o adsorbato e o adsorvente (FERNANDES, 2005).

Silva *et al.* (2006) desenvolveram o estudo das isotermas de adsorção de hidrocarbonetos em bagaço de cana-de-açúcar, em sua forma natural seca, para purificação de efluentes orgânicos. As isotermas de adsorção foram obtidas a temperatura ambiente utilizando-se um sistema rotatório. Os autores concluíram por meio do estudo de equilíbrio, que as relações entre as concentrações dos hidrocarbonetos nas isotermas globais, não afetaram consideravelmente a quantidade máxima adsorvida e mostraram um comportamento semelhante às isotermas de Langmuir favorável.

Luna *et al.* (2008), preocupados com os compostos aromáticos presentes em diversas correntes de hidrocarbonetos, diretamente dependentes do petróleo, estudaram a adsorção como alternativa para redução do teor de poliaromáticos de correntes complexas de hidrocarbonetos utilizando materiais nanoporosos. Foram feitas análises para seleção dos melhores adsorventes e o estudo detalhado de adsorção para avaliar a dinâmica em leito fixo, através da obtenção das isotermas de adsorção. Analisando os dados de equilíbrio foi estimada a capacidade máxima de adsorção para os diferentes sistemas com misturas de poliaromáticos padrões

(pireno e naftaleno), utilizando a equação de Langmuir. Os valores encontrados para os carvões ativados da Norit Carbon (AC1 e AC2) confirmaram a elevada capacidade de adsorção destes materiais.

2.5.4.1 Isotermas de adsorção

As informações das isotermas de equilíbrio podem fornecer a estimativa da quantidade aproximada de adsorvente necessária para um dado processo e conseqüentemente, o tamanho do equipamento requerido para a operação de adsorção em condições de equilíbrio.

Brunauer, Emmett e Teller, em 1938, destacaram que as isotermas de equilíbrio poderiam ser classificadas em cinco tipos, conforme ilustrado na Figura 2.

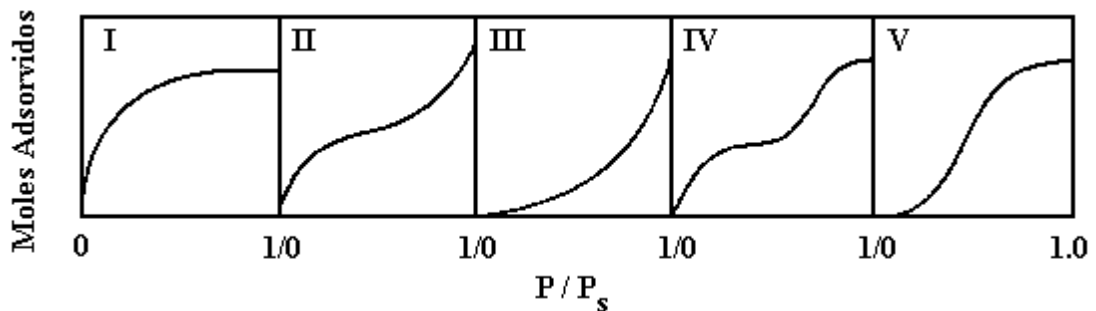


FIGURA 2 - Classificação das isotermas de BET.

Fonte: RUTHVEN (1984).

Na Figura 2, as seguintes isotermas estão descritas:

- Isotermas do tipo I - São características de sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas. A quantidade adsorvida tende a um limite.
- Isotermas dos tipos II e III - A quantidade adsorvida tende a um valor infinito, correspondendo à adsorção em múltiplas camadas sobrepostas, e ocorre em sólidos não porosos ou macroporosos.
- Isotermas dos tipos IV e V - São obtidas para sólidos que apresentam mesoporos nos quais ocorre o fenômeno de condensação capilar, ou seja, o gás se condensa no interior dos mesoporos, o que não acontece se o adsorbato for líquido.

De acordo com Ruthven (1984) há diversos modelos através dos quais as isotermas de adsorção podem ser geradas. Dentre eles podem ser citados:

a) Lei de Henry

Esse modelo toma como linear a relação de equilíbrio entre o teor de adsorbato na fase adsorvida e aquele na fase líquida. O tipo de adsorção é física, considerando a superfície homogênea com concentrações suficientemente baixas, obtendo uma isoterma de equilíbrio aproximadamente linear, como definido na Equação 1.

$$q = K.C \quad (1)$$

em que:

q: Concentração da fase adsorvida (gsoluto/ 100g de adsorvente).

K: Constante de Henry.

C: Concentração do adsorbato na fase fluida.

Fisicamente, K representa uma situação onde não há competição na superfície dos sítios devido à diluição da fase adsorvida.

b) Isoterma de Freundlich

Equação empírica, sem nenhum embasamento teórico. Sua utilização está limitada a uma estreita faixa de concentrações e não segue a lei de Henry para baixas concentrações. É o modelo mais usado para adsorção de um único componente.

$$q = A.C^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

em que:

A: Constante empírica.

n: Constante empírica.

A e n são constantes características da equação de Freundlich e indicam a capacidade e a intensidade de adsorção, respectivamente (NG *et al.*, 2002). Os valores de A e n podem ser encontrados plotando-se um gráfico de $\log(q)$ em função de $\log(c)$. Sendo A o coeficiente linear da reta e n o coeficiente angular.

c) Isoterma de Langmuir

Pode ser considerado como o modelo mais eficaz para a representação de isotermas em que há uma interação forte entre a superfície do adsorvente e o soluto para um único componente. Esse modelo considera que há um número fixo de sítios no sólido; todos os sítios são igualmente energéticos, portanto possuem a mesma entalpia de adsorção; cada sítio retém somente uma molécula do adsorbato (monocamada); as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos não interagem entre si e no equilíbrio a taxa de adsorção é igual à taxa de dessorção.

Ciola (1981) destacou que a primeira dedução da isoterma de Langmuir foi cinética. Foi suposto implicitamente o seguinte:

- As moléculas são adsorvidas e aderem na superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados.
- Cada sítio pode acomodar uma, e somente uma entidade adsorvida, satisfazendo assim a regra da monocamada.
- A energia da entidade adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende da presença ou ausência de outras entidades adsorvidas nos sítios vizinhos. Baseado nas suposições anteriores tem-se a Equação 3.

$$\frac{q}{q_s} = \frac{bC}{1+bC} \quad (3)$$

em que, a relação $\frac{q}{q_s}$ é a taxa de adsorção; q_s é a máxima capacidade de adsorção; b é o parâmetro da equação de Langmuir e C é a concentração do adsorbato na fase líquida.

d) Isoterma de Langmuir para misturas multicomponentes

O modelo de Langmuir pode ser estendido para sistemas binários e multicomponentes, como ilustrado nas Equações 4 e 5.

$$\frac{q_1}{q_{s1}} = \frac{b_1 C_1}{1 + b_1 C_1 + b_2 C_2 + \dots} \quad (4)$$

$$\frac{q_2}{q_{s2}} = \frac{b_2 C_2}{1 + b_1 C_1 + b_2 C_2 + \dots} \quad (5)$$

e) Isoterma de Langmuir-Freundlich

Por causa da limitação do modelo de Langmuir em predizer com sucesso o equilíbrio de misturas, muitos autores modificaram a equação e introduziram a forma de Freundlich para dois casos.

1º CASO: Para componentes puros, são utilizadas as Equações 6 e 7.

$$\frac{q_1}{q_{s1}} = \frac{b_1 p_1^{n_1}}{1 + b_1 p_1^{n_1}} \quad (6)$$

$$\frac{q_2}{q_{s2}} = \frac{b_2 p_2^{n_2}}{1 + b_2 p_2^{n_2}} \quad (7)$$

2º CASO: Para mistura binária, tem-se as Equações 8 e 9:

$$\frac{q_2}{q_{s2}} = \frac{b_1 p_1^{n_1}}{1 + b_1 p_1^{n_1} + b_2 p_2^{n_2}} \quad (8)$$

$$\frac{q_2}{q_{s2}} = \frac{b_2 p_2^{n_2}}{1 + b_1 p_1^{n_1} + b_2 p_2^{n_2}} \quad (9)$$

Apesar de não ser termodinamicamente consistente, esta expressão tem sido vista como uma boa correlação empírica para dados de equilíbrio binário e largamente usada para projetos com peneiras moleculares. De qualquer forma, por causa da falta de fundamentação teórica, é uma aproximação a ser considerada com cautela.

Ania *et al.* (2002), citados por Fernandes (2005), relataram que a capacidade do carvão ativado para a retenção de compostos orgânicos é mais comumente avaliada através de isotermas de adsorção na fase líquida. As isotermas de adsorção podem ser expressas por modelos de isotermas como as de Langmuir,

Freundlich e BET. As isotermas do tipo Langmuir se encontram com frequência, ainda que as premissas da teoria de Langmuir não se cumpram. As isotermas do tipo Freundlich são típicas de superfícies heterogêneas e são as mais frequentemente encontradas.

As isotermas de adsorção de alguns hidrocarbonetos de cadeia aberta e ramificada foram estudadas por Romanielo *et al.* (2008), com a finalidade de avaliar os mecanismos representativos no processo, tais como, não uniformidade do sólido e relação entre o tamanho e forma do adsorbato, na capacidade adsortiva do bagaço de cana. Os hidrocarbonetos analisados foram: n-hexano, ciclo-hexano, n-octano, a mistura de isômeros do octano e de duodecano. O bagaço de cana-de-açúcar na sua forma natural foi o adsorvente utilizado. Os experimentos foram realizados em reatores à temperatura ambiente, e os resultados mostraram o alto poder de remoção de hidrocarbonetos de soluções aquosas através da adsorção com bagaço de cana, e que a capacidade adsortiva diminuiu com o aumento da cadeia de hidrocarbonetos.

Jain *et al.* (2009) estudaram a cinza flutuante do bagaço obtida da indústria local de açúcar, utilizada como um adsorvente efetivo e barato para a remoção da cor da polpa em indústria de papel. O efeito de várias variáveis de operação, tais como tempo de contato, concentração inicial do adsorvente e tamanho de partícula, na remoção da cor foi estudado e discutido. O material exibiu boa capacidade de remoção igual a 86%. O percentual de remoção aumentou com o aumento da quantidade de adsorvente, e a remoção aumentou com a diminuição do tamanho do material adsorvente. Os dados de equilíbrio ilustraram satisfatoriamente as isotermas dos modelos de Langmuir e de Freundlich. Esse estudo mostrou que a cinza flutuante de bagaço pode ser usada com sucesso para a remoção da cor de polpa em indústria de papel.

2.6. PROCESSO DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

2.6.1 Considerações Gerais

Devido à própria inconveniência e os custos relativamente altos para o transporte contínuo das partículas sólidas quando se utilizam operações em estado estacionário (quando existe um movimento contínuo de ambos, fluido e adsorvente,

através do equipamento a uma taxa constante sem que haja mudança na composição em qualquer ponto do sistema com o tempo), é frequentemente utilizado a adsorção em leito fixo. Essa operação é mais econômica, e trata-se basicamente de passar a solução em presença de um leito contendo os sólidos adsorventes. Esta técnica é amplamente usada e encontra aplicações em diversos campos, como por exemplo, na descoloração de óleo vegetal e mineral, purificação de proteínas e águas contaminadas por compostos derivados do petróleo.

O estudo das curvas de ruptura consiste em avaliar o comportamento da adsorção sobre o adsorvente em coluna de leito fixo ao longo do tempo, considerando-se os efeitos de dispersão, observados na zona de adsorção, e transferência de massa, até sua total saturação (equilíbrio). Devido o interesse na obtenção de valores que possam reproduzir a boa adsorção do adsorvente utilizado, as curvas de ruptura devem ser obtidas até que a concentração de adsorbato na saída da coluna atinja valores para o tempo de saturação total, ou seja, quando $C/C_0 = 1$ (VASQUES, 2008).

Veit *et al.* (2009) destacaram que a operação de adsorção em leito fixo baseia-se na zona de transferência de massa (ZTM), considerada a porção do leito na qual o contaminante presente na solução de alimentação é transferido para a fase sólida do sistema. A ZTM, bem como os coeficientes de transferência de massa dependem de fatores como vazão volumétrica, diâmetro de partícula e concentração inicial da solução. A compreensão dos efeitos de transferência de massa nesse processo de adsorção em sistema contínuo é necessária para aplicação em escala, para que seja possível baixar os níveis de contaminantes nos efluentes.

Na Figura 3 está ilustrado um esquema do funcionamento de um leito fixo, considerando uma solução líquida ou gasosa de concentração conhecida C_0 , que atravessa continuamente um leito poroso adsorvente inicialmente isento de adsorbato.

Ao penetrar no leito, o soluto é rapidamente adsorvido, de modo que, a concentração de soluto na saída do leito será zero ($C=0$). A partir de um instante θ_1 em que a parte superior do leito já está saturada e já não há mais adsorvente puro no leito, a concentração do soluto na saída, apesar de muito menor do que a da entrada, já não é mais zero ($C_1 \neq 0$). À medida que a solução continua atravessando o leito, a zona de adsorção vai descendo como uma verdadeira onda que se propaga com velocidade inferior à velocidade superficial da solução que atravessa o leito. Em

um dado instante θ_2 , mais da metade do leito já está saturado, mas a concentração de soluto na saída (C_2) ainda é bastante pequena. Em um instante θ_Q , a zona de adsorção atinge o fundo do leito e a concentração de saída (C_3) já é apreciável. A partir daí, a concentração de soluto na saída aumenta rapidamente até que, no instante θ_R , a solução sai com uma concentração praticamente igual a da entrada ($C_4 \approx C_0$). Se a solução continuar passando pelo leito após o instante θ_R , haverá muito pouca adsorção adicional, visto que o leito já está praticamente em equilíbrio com a solução alimentada. A parte da curva de adsorção entre θ_Q e θ_R constitui a curva de ruptura (GOMIDE, 1988).

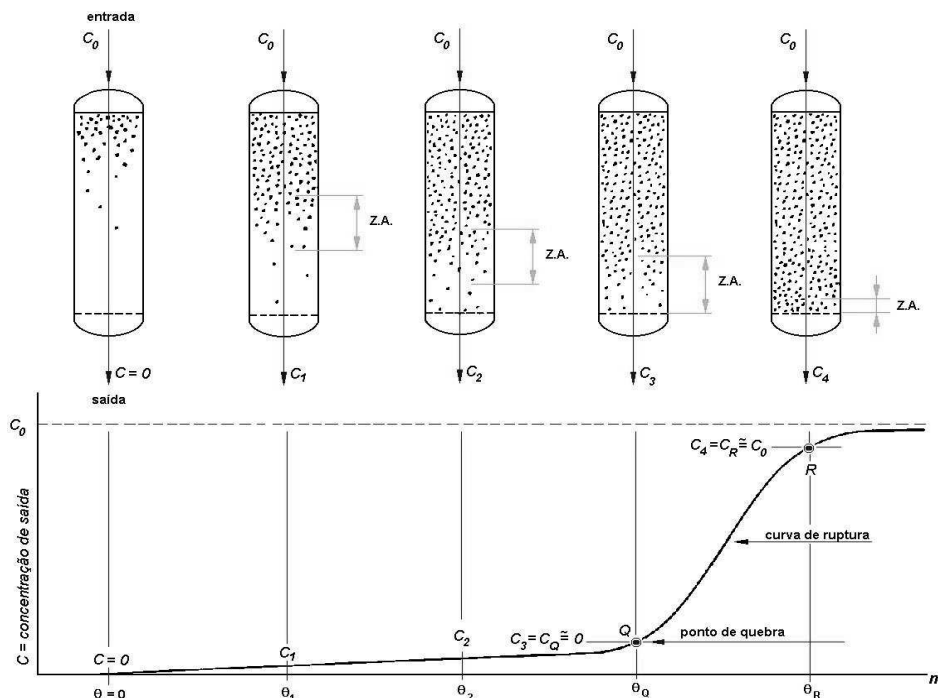


FIGURA 3 - Dinâmica de adsorção em leito fixo (curva de ruptura).

Fonte: GOMIDE (1988).

2.6.2 Colmatação

A colmatação é um fenômeno físico, denominado de *clogging*, que acarreta na obstrução dos poros do adsorvente utilizado na coluna de leito fixo.

O fenômeno da colmatação da coluna de adsorção devido ao material particulado foi observado por Soares (1998), quando estudou a remoção de corantes têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas. Os resultados para o processo de adsorção em coluna demonstraram que o carvão

apresentou uma baixa quantidade de corante adsorvida, sendo menor do que a prevista pelo equilíbrio termodinâmico obtido.

Costa *et al.* (2000) analisaram o potencial de aplicação da biomassa seca e morta de plantas aquáticas na remoção de metais pesados de efluentes industriais. Um aspecto importante foi a remoção dos finos, fração abaixo de 0,17 mm, para evitar a colmatação do leito. Os resultados obtidos com os estudos em escala piloto comprovaram que esse material alternativo pode ser eficiente no polimento final de efluentes de indústrias de galvanoplastia. O processo de sorção e dessorção dos íons metálicos e a separação sólido/ líquido em colunas de percolação mostrou-se eficiente além de simples e econômico.

Costa (2005) investigou a utilização da sílica amorfa como adsorvente de betalainas presentes na beterraba e de antocianinas presentes na uva e no repolho roxo, no sentido de promover a purificação parcial destes pigmentos naturais em batelada e em leito fixo. Como a sílica amorfa utilizada apresentava-se sob a forma de um pó muito fino, sua utilização direta em coluna tornou-se inviável pela baixa permeabilidade e excessiva colmatação do leito. Este problema foi contornado fixando-se a sílica em pó na superfície de partículas aproximadamente esféricas de poliestireno, eliminando problemas de fluxo. Os ensaios de adsorção em leito fixo foram realizados para duas concentrações iniciais de corante e duas vazões. A autora concluiu que a preparação de partículas de poliestireno recobertas com sílica amorfa mostrou-se uma estratégia eficiente para viabilizar a utilização da sílica amorfa em coluna, visto que problemas como a colmatação ou entupimento do leito não foram constatados. De maneira geral, foram obtidos resultados satisfatórios quanto à purificação dos corantes naturais em leito fixo, que além de apresentar vantagens operacionais em relação ao processo em batelada, resultou em uma grande redução na proporção entre açúcar e corante ao compararem-se os sucos naturais com as soluções obtidas das etapas de eluição das colunas, fato de alta relevância para o aumento da pureza e estabilidade dos pigmentos em solução, propiciando a incorporação dos mesmos em produtos alimentícios e farmacêuticos.

Silva *et al.* (2005) avaliaram a remoção de cor dos efluentes de indústrias têxteis em colunas empacotadas com argilas esmectitas da região do Pernambuco. Devido a problemas de colmatação do leito fixo, causados pela dissolução da argila, foi utilizada a calcinação com o objetivo de formar *pellets* com maior resistência estrutural, reduzindo a perda de carga na coluna e eliminando problema de

colmatação. Nos experimentos em coluna foi observada uma baixa capacidade de adsorção e uma rápida saturação do leito.

2.6.3 Ampliação de Escala em Leito Fixo

O estudo de ampliação de escala é muito complexo tendo em vista que a literatura especializada apresenta correlações empíricas que descrevem apenas o comportamento fluidodinâmico de uma determinada geometria.

A adsorção em leito fixo representa uma técnica amplamente usada nos processos de adsorção, em escala de laboratório. Pode ser empregada em processos de separação em grande escala, como também para estimar parâmetros em escala laboratorial (GUTSCHE e HARTMANN, 1996).

O tempo de quebra ou *breakthrough* (saturação do leito) é importante para obtenção de parâmetros de capacidade adsortiva, altura de leito e constante da taxa de transferência de massa, os quais são úteis para obtenção do tempo de funcionamento de uma coluna quando feito o *scale-up* dos dados laboratoriais. Estes parâmetros permitem o escalonamento dos dados obtidos em nível laboratorial para um sistema em planta piloto ou industrial (VASQUES, 2008).

Tobis e Vortmeyer (2001) estudaram, numericamente, a influência do fenômeno de um canal próximo à parede nos efeitos de mudança de escala de uma coluna de adsorção. O perfil de velocidade radial do fluido foi aproximado pelo uso do modelo de Brinkman. As curvas de ruptura durante uma mudança no diâmetro da coluna de adsorção são previstas tanto pelo modelo bidimensional não-linear, com adsorção favorável com velocidade local do fluido incluída diretamente na equação diferencial de balanço de massa, como pelo modelo de fluxo de tomada, com a influência da distribuição de fluxo envolvida no valor do coeficiente de dispersão axial efetivo. Os parâmetros de mudança de escala previstos foram comparados com dados experimentais disponíveis. Foram discutidas as condições de operação da mudança de escala devido ao canal próximo à parede e a possível aplicação imprópria do modelo de fluxo de tomada disperso.

Suwanprasop *et al.* (2005) analisaram a oxidação do ar úmido de fenol sobre um catalisador comercial de carbono ativado, em reatores de leito fixo em escala de laboratório e planta piloto. O desempenho dos reatores de leito fixo foram estimados e comparados para os modos de operação de fluxo ascendente e descendente.

Dependendo do modo do fluxo e da escala do reator, taxas diferentes de remoção do fenol foram observadas nos experimentos. Séries de bateladas de experimentos foram realizadas para obter a cinética de remoção do fenol, que foi subsequentemente implementada na modelagem da planta-piloto do reator de leito fixo. Um modelo de dispersão de êmbolo unidimensional, não-isotérmico, foi desenvolvido para descrever com detalhes a ação recíproca da cinética de reação, da hidrodinâmica gás-líquido, e da transferência de calor e de massa em ambas as direções de fluxo. O modelo previu razoavelmente bem os dados experimentais, permitindo uma explicação do desempenho do reator da planta-piloto observado.

Augier *et al.* (2008) desenvolveram um modelo numérico para simular a adsorção de espécies químicas dentro de diferentes geometrias de colunas carregadas com partículas adsorventes sólidas. Neste modelo hidrodinâmico, a transferência de massa e o equilíbrio de adsorção são considerados. O modelo foi aplicado a duas diferentes escalas: escala de laboratório, a fim de estimar o impacto da proximidade do canal da parede de pequenas colunas, e em escala industrial, a fim de calcular a dispersão axial equivalente induzida pelos tubos ou vigas que podem ser encontradas dentro de torres de adsorção muito grandes. Para ambas as aplicações, a hidrodinâmica mostrou ter forte impacto na eficiência de adsorção. Os autores destacaram que o modelo foi usado com uma isoterma arbitrária (mas relevante para aplicações industriais) a fim de caracterizar o impacto do fenômeno da proximidade do canal da parede em pequenas colunas de adsorção de laboratório. Este estudo mostrou que a hidrodinâmica dentro de tais colunas influencia na eficiência da adsorção. Este fenômeno tem sido levado em consideração quando tais colunas são utilizadas para caracterizar adsorventes e para mudança de escala para uma escala industrial. Quando a isoterma de adsorção é não-linear, o uso de um modelo 2D incluindo hidrodinâmica e fenômenos de adsorção é requerido, com as duas contribuições sendo não longamente aditivas. A fim de prever o desempenho das colunas industriais, o impacto interno na eficiência de adsorção foi caracterizado. Os resultados mostraram que o efeito dos obstáculos no HETP depende da termodinâmica da adsorção e não pode ser estimado com precisão independentemente. Mesmo quando os obstáculos ocupam um pequeno percentual do volume total do leito, a eficiência global de adsorção é significativamente prejudicada.

2.6.4 Planejamento Experimental e Otimização de Processos Adsorptivos

O planejamento experimental, baseado nos fundamentos estatísticos, é sem dúvida alguma, uma ferramenta poderosa para se chegar às condições otimizadas de um processo, desenvolvimento da formulação de produtos dentro das especificações desejadas ou simplesmente para avaliar os efeitos ou impactos que os fatores têm nas respostas desejadas.

Para se atingir esses objetivos, várias estratégias podem ser utilizadas. Os delineamentos fatoriais fracionados ou os de Plackett e Burman são excelentes para uma avaliação prévia das variáveis e seleção daquelas que devem ser consideradas, até se chegar ao delineamento completo rotacional (DCCR). Na maioria das vezes é necessário mais que um delineamento fatorial para se chegar às conclusões desejadas. Para processos reais onde muitas variáveis estão envolvidas é praticamente impossível atingir o objetivo através de um único delineamento fatorial. Por isso acredita-se que a estratégia sequencial de delineamento fatorial é a melhor escolha quando muitas variáveis estão envolvidas e quando se está longe das condições otimizadas.

A necessidade crescente da otimização de produtos e processos, minimizando custos e tempos, maximizando rendimento, produtividade e qualidade de produtos, dentre outros objetivos, tem levado profissionais de diferentes formações a buscarem técnicas sistemáticas de planejamento de experimentos.

A metodologia do planejamento fatorial, proposta por Box na década de 1950, associada à análise de superfícies de respostas, é uma ferramenta fundamentada na teoria estatística, que fornece informações seguras sobre o processo, minimizando o empirismo que envolve técnicas de tentativa e erro.

O planejamento experimental reduz o número de experiências ou repetições e melhora a qualidade da informação obtida através dos resultados. Isto significa uma sensível diminuição do trabalho e, conseqüentemente, do tempo e do custo final (RODRIGUES e IEMMA, 2005).

Um planejamento experimental consiste em estudar o efeito de um ou mais fatores experimentais (variáveis de entrada) sobre as respostas (variáveis de saída) de um sistema, utilizando os princípios estatísticos, de forma a obter o máximo de informações, realizando o menor número possível de experimentos.

Um dos problemas mais comuns em um planejamento experimental é a determinação da influência de uma ou mais variáveis de entrada sobre outra variável de interesse.

Os métodos de planejamento experimental mais conhecidos para a otimização de experimentos são o Simplex Sequencial, o Planejamento Fatorial e a Análise de Superfície de Resposta (BARROS NETO *et al.*, 1996).

Santos *et al.* (2003a) por meio de um planejamento fatorial experimental do tipo 2^3 mais a realização de 3 (três) experimentos repetidos no ponto central, mostraram que foi possível verificar a influência das variáveis de entrada: concentração inicial de gasolina no efluente, quantidade de biomassa e rotação do sistema sobre a variável resposta: capacidade de adsorção das biomassas estudadas. Os valores obtidos para a análise de variância (ANOVA), para cada biomassa utilizada, tanto na forma *in natura* como com o pré-tratamento, foram calculados mediante o auxílio do *Software* STATISTICA, versão 5.0. Os valores foram obtidos para biomassas como: sabugo de milho, serragem de madeira, mesocarpo do coco e bagaço de cana-de-açúcar, na adsorção de contaminantes orgânicos provenientes da água de extração do petróleo, em coluna de leito fixo.

Rodrigues e Silva (2008) realizaram um planejamento fatorial 2^3 com triplicata no ponto central para reduzir o número de experimentos visando obter as melhores condições da quantidade máxima adsorvida de íons dicromato em $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$. As variáveis estudadas no planejamento fatorial foram: concentração inicial de íons $Cr_2O_7^{2-}$, tempo de agitação e massa do trocador ($Nb_2O_5 \cdot nH_2O$). Os autores observaram que a variável mais significativa foi a concentração de íons $Cr_2O_7^{2-}$, chegando a esta conclusão a partir da análise estatística dos resultados da quantidade máxima de adsorção obtidos.

Silva *et al.* (2008) estudaram a eficiência do processo de remoção do cádmio em um sistema em batelada tendo como objetivo a otimização do processo de bioadsorção, aplicando um planejamento fatorial 2^3 incluindo um ponto central. As variáveis avaliadas foram pH, velocidade de rotação e massa de algas, utilizando como resposta a percentagem de metal sorvido. Os ensaios foram realizados em duplicata e em ordem aleatória, exceto para o ponto central, que foi em triplicata. Os cálculos dos efeitos dos fatores e as interações entre eles foram realizadas com auxílio do programa STATISTICA 6.0 e demonstraram que apenas o efeito principal da velocidade de agitação foi significativo nos níveis estudados. Elevando-se a

velocidade de agitação ocorreu um aumento médio na remoção de cádmio de 93%. A utilização de macro algas como biosorvente demonstraram ter um grande potencial para a remoção de cádmio de efluentes industriais líquidos, removendo para as condições estudadas em torno de 97% de cádmio da solução, indicando uma possibilidade de remoção via tratamento com leitos de algas.

2.6.5 Modelos Matemáticos Aplicados a Processos Adsorptivos

2.6.5.1 Comentários gerais

Uma maneira eficiente de organizar e armazenar o conhecimento técnico de uma empresa é o desenvolvimento de modelos matemáticos, capazes de prever as relações existentes entre as variáveis de um processo e as propriedades finais do produto. Bons modelos, além de serem úteis para muitas aplicações importantes como o controle avançado e a otimização do processo, é uma ferramenta poderosa para profissionais que orientam a execução de testes para o desenvolvimento de novos produtos, permitindo que muitas dúvidas sejam esclarecidas ainda na fase de planejamento (FINKLER, 2003). Este estudo também pode ser utilizado para o desenvolvimento de novos equipamentos e avaliação de ampliação de escala.

A obtenção de modelos que descrevam matematicamente a relação entre as variáveis de sistemas é uma questão de fundamental importância na indústria química, principalmente para áreas como controle, simulação e otimização de processos. Um modelo é uma representação aproximada para um sistema real e o processo de modelagem é um balanço entre precisão e simplicidade. Deseja-se um modelo que forneça previsões suficientemente precisas e que, ao mesmo tempo, seja o mais simples possível, de modo a minimizar o esforço computacional necessário para a obtenção da solução. Basicamente, podem-se classificar modelos matemáticos em dois grandes grupos: os modelos empíricos e os modelos fenomenológicos.

Um modelo empírico é construído a partir de uma análise estatística de observações experimentais, utilizando-se técnicas de regressão. Esses modelos são utilizados em situações onde não há base teórica para alguma fundamentação a respeito da relação existente entre as variáveis do sistema. Nesse caso, deixa-se que os dados experimentais ditem a forma do modelo.

Diferentemente da modelagem empírica, ou puramente empírica, a modelagem fenomenológica é baseada no conhecimento dos processos físicos e químicos que estão por trás do sistema em estudo, tais como os princípios da termodinâmica e as leis da conservação da massa, da energia e da quantidade de movimento. Embora sejam baseados em fundamentações teóricas, muitos modelos fenomenológicos também recorrem a observações experimentais para a obtenção de parâmetros. Neste caso, os modelos são denominados de semi-empíricos (FINKLER, 2003).

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

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

Quando um dado modelo se adequa ao sistema de interesse, tem-se então, na sequência, a etapa do planejamento experimental, que consiste basicamente em uma busca sistemática das relações funcionais envolvendo os principais parâmetros do modelo e as variáveis independentes, além das variáveis controláveis. (GUBULIN, 1990).

2.6.5.2 Balanço diferencial

Um modelo matemático para descrever o comportamento dinâmico de um sistema de uma coluna de adsorção em leito fixo, pode ser obtido a partir de um balanço de massa em um elemento diferencial da coluna conforme ilustrado na Figura 4.

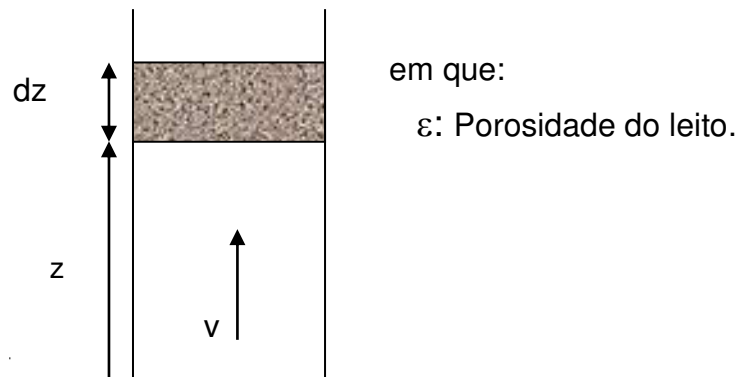


FIGURA 4 - Elemento diferencial em uma coluna de leito fixo.
Fonte: RUTHVEN (1988).

Fazendo um balanço de massa no soluto para o fluxo de fluido através de um comprimento de leito de adsorção diferencial, dz , sobre uma duração de tempo diferencial, dt , tem-se a seguinte equação:

$$\begin{array}{c}
 \text{Transferência} \\
 \text{Convectiva} \\
 \text{Forçada} \\
 \text{Adsorção} \\
 \hline
 -D_L \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + \frac{\partial}{\partial z} (vc) + \frac{\partial c}{\partial t} + \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = 0 \quad (10) \\
 \hline
 \text{Dispersão} \quad \text{Acumulação} \\
 \text{Axial}
 \end{array}$$

em que o primeiro termo descreve a dispersão axial com difusividade D_L , o segundo termo permite uma variação axial na velocidade do fluido, o terceiro termo define a quantidade acumulada e o quarto termo que é baseado em \bar{q} , a massa média de adsorbato carregada por unidade de massa, descreve a variação de q através da partícula adsorvente. A Equação (10) fornece a concentração de soluto no volume de fluido como uma função do tempo e localização no leito.

O Modelo da Força Impulsora Linear é inicialmente definido por meio da Equação (11).

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = K(q^* - \bar{q}) = k_{im} k_e (C - C^*) \quad (11)$$

em que q^* é a quantidade de adsorbato em equilíbrio com a concentração de soluto C , no volume de fluido. C^* é a concentração em equilíbrio com a quantidade média \bar{q} ; k_{tm} é o coeficiente global de transferência de massa em s^{-1} , que inclui resistências de transporte externo e interno e k_e é a constante de equilíbrio de adsorção para uma isoterma de adsorção linear, representada pela Equação (1).

A relação utilizada para o cálculo do fator $k_{tm}k_e$ é definida pela seguinte equação:

$$\frac{1}{k_{tm}k_e} = \frac{R_p}{3k_c} + \frac{R_p^2}{15D_e} \quad (12)$$

em que k_c é o coeficiente de transferência de massa externo, D_e é a difusividade efetiva e R_p é o raio da partícula adsorvente. O primeiro termo na Equação (12) é a resistência global de transferência de massa, o segundo e o terceiro termos são a transferência externa e interna, respectivamente.

O coeficiente de transporte externo de partículas em um leito fixo pode ser correlacionado por:

$$Sh = 2 + 1,1Re^{0,6}Sci^{1/3} \quad (13)$$

em que: Sh = número de Sherwood = $k_c D_p / D_i$; Re = número de Reynolds = $D_p G / \mu$ e Sci = número de Schmidt = $\mu / \rho D_i$.

Pela Equação (13), o coeficiente de transferência de massa externa k_c pode ser estimado por Sh .

A solução analítica de uma forma simplificada da Equação (10), na qual a dispersão axial é desprezível, a velocidade constante do fluido v e o modelo de transferência de massa da força motriz linear foram assumidos, foi sumarizada por Ruthven e discutida em detalhes por Klinkenberg. Essa solução aproximada de Klinkenberg é definida a seguir pela Equação (14).

$$\frac{C}{C_F} \approx \frac{1}{2} \left[1 + erf \left(\sqrt{\tau} - \sqrt{\xi} + \frac{1}{8\sqrt{\tau}} + \frac{1}{8\sqrt{\xi}} \right) \right] \quad (14)$$

em que $\xi = \left(\frac{kKZ}{v}\right) \left[\frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b}\right]$ é a coordenada de posição adimensional, $\tau = k\left[t - \left(\frac{Z}{v}\right)\right]$ a coordenada de tempo adimensional, e $erf(x)$ é a função erro que é definida como:

$$erf(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\eta^2} d\eta \quad (15)$$

e

$$erf(-x) = -erf(x) \quad (16)$$

As coordenadas de transformação ξ e τ para Z e t , convertem as equações para uma forma mais simples de $erf(x)$. A aproximação dada pela Equação (14) é conhecida como aceitável e o erro pode ficar dentro de 0,6% para $\xi > 2,0$.

O modelo de Klinkenberg tem também incluído a seguinte solução aproximada para os perfis de concentração do soluto em equilíbrio com a quantidade média do adsorvente:

$$\frac{C^*}{C_F} = \frac{\bar{q}}{q_F^*} \approx \frac{1}{2} \left[1 + erf \left(\sqrt{\tau} - \sqrt{\xi} - \frac{1}{8\sqrt{\tau}} - \frac{1}{8\sqrt{\xi}} \right) \right] \quad (17)$$

em que $C^* = \bar{q}/k$ e $C^*/C_F = \bar{q}/q_F^*$ e q_F^* é a quantidade em equilíbrio C_F . O modelo simples de Klinkenberg é aceito como adequado para o propósito de projetos preliminares.

A constante de equilíbrio k_e para uma dada temperatura pode ser correlacionada a partir de dados experimentais. Através da adequação das curvas de ruptura experimentais para Equação (14), pode-se estimar o coeficiente global de transferência k (CHANG *et al.*, 2006).

Ruthven (1984) destaca que as soluções analíticas geralmente fornecem maior percepção do comportamento do sistema e têm desempenhado uma função importante no desenvolvimento do entendimento da dinâmica de coluna de adsorção. As equações que representam o modelo de Klinkenberg, destacados em Ruthven (1984), são apresentadas nas formas das Equações 18 a 20, como segue:

- Solução completa:

$$\frac{C}{C_0} = e^{-\xi} \int_0^{\tau} e^{-u} I_0(2\sqrt{\xi u}) du + e^{-(\tau+\xi)} I_0(2\sqrt{\tau\xi}) \quad (18)$$

em que: I_0 é a Função de Bessel Modificada de Primeira Ordem.

- Solução aproximada com erro < 0,6% para $\xi > 2,0$:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\sqrt{\xi} - \sqrt{\tau} - \frac{1}{8} \sqrt{\xi} - \frac{1}{8} \sqrt{\tau} \right) \quad (19)$$

- Forma assintótica para ξ grandes:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erf}(\sqrt{\xi} - \sqrt{\tau}) \quad (20)$$

2.6.5.3 Balanço global

Para determinar a capacidade de adsorção e a seletividade de um leito adsorvente a partir da curva de ruptura pode-se utilizar um balanço de material global, o qual pode ser aplicado aos dados experimentais, fornecendo a seguinte equação para sistemas com um único componente:

$$\int_0^t [v \cdot A \cdot \varepsilon A_0 - v \cdot A \cdot \varepsilon A] dt = L \cdot A (1 - \varepsilon) q_0 + L \cdot A \cdot \varepsilon \cdot A_0 \quad (21)$$

A partir da resolução da Equação 21, pode-se obter a seguinte relação:

$$\frac{v}{L} \int_0^t \left(1 - \frac{C}{C_0} \right) dt = 1 + \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{q_0}{C_0} \quad (22)$$

em que:

$\int_0^t \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt$, fornece a área sob a curva de ruptura, mostrada na Figura 3, o termo $\frac{v}{L}$, é o inverso do tempo de residência e o termo $1 + \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right) \frac{q_0}{C_0}$ é o tempo estequiométrico ou de retenção.

Na Figura 5 está ilustrada, esquematicamente, a curva de ruptura para sistemas com dois ou mais componentes a partir do funcionamento de um leito fixo de porosidade ε e comprimento L , onde uma mistura binária (A + B) entra com concentrações iniciais c_{A0} e c_{B0} e com velocidade intersticial v .

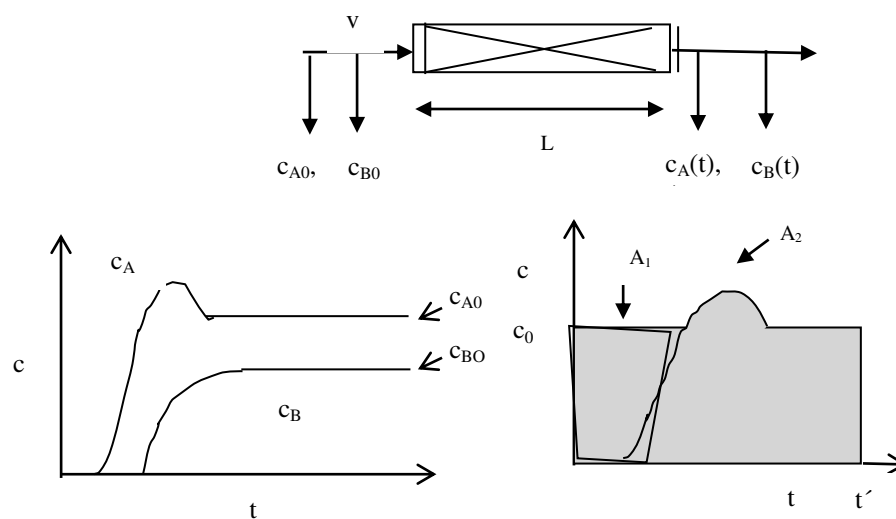


FIGURA 5 – Curva de *Breakthrough* para um sistema multicomponente.

A partir de um balanço de massa, para o componente A, tem-se:

$$v \cdot \varepsilon \cdot A (t \cdot C_{0A}) - v \cdot \varepsilon \cdot A \int_0^t C dt = (1 - \varepsilon) L \cdot A \cdot q_A + L \cdot A \cdot \varepsilon \cdot A_{0A} \quad (23)$$

em que: $v \cdot \varepsilon \cdot A (t \cdot C_{0A})$, entrada do componente A no tempo t' , corresponde a área A_1

destacada na Figura 5; $v \cdot \varepsilon \cdot A \int_0^t C dt$, fluxo de saída do componente A no tempo t' ,

correspondente à área A_2 (Figura 5) e $(1-\varepsilon)L.A.q_A + L.A.\varepsilon.A_{0A}$ corresponde à quantidade adsorvida do componente A.

Assim sendo, a capacidade de adsorção do componente A no adsorvente estudado, pode ser dada como:

$$(A_1 - A_2) \frac{\varepsilon V}{(1-\varepsilon)L} = q_A + \frac{\varepsilon}{(1-\varepsilon)} C_{0A} \quad (24)$$

Utilizando o mesmo procedimento, pode-se calcular a capacidade de adsorção para os demais componentes da mistura.

Santos *et al.* (2008) utilizaram as biomassas: sabugo de milho, serragem de madeira, mesocarpo de coco e bagaço de cana, como adsorventes em coluna de leito fixo para a remoção de hidrocarbonetos (pentano, hexano, heptano e octano) presentes em efluentes industriais, derivados do petróleo. Foi feito um planejamento experimental para verificar a influência das variáveis de entrada: concentração da solução, vazão de operação e altura do leito fixo sobre a dinâmica de adsorção. Os resultados obtidos forneceram valores de capacidade de adsorção entre 14 g/g de biomassa e 8 g/g de biomassa para o pentano e o octano, respectivamente. Os autores observaram que durante 40 segundos de funcionamento do leito fixo, a concentração de pentano na solução final foi praticamente nula, quando comparada com os demais hidrocarbonetos, para todas as biomassas utilizadas.

2.7 ADSORVENTES

A palavra adsorvente aplica-se usualmente a um sólido que mantém o soluto na sua superfície pela ação de forças físicas. Os adsorventes mais comuns incluem a sílica gel, carvão ativado, alumina, zeólitas sintéticas e diversas argilas. Os sólidos devem ter características de pequena queda de pressão e boa resistência mecânica para suportar o manuseio. Além disso, os adsorventes são seletivos quanto à capacidade de adsorverem solutos específicos (FOUST *et al.*, 1982). A natureza físico-química da superfície dos carvões é um importante fator no processo de adsorção e deve ser considerada na seleção e preparação dos carvões para aplicações específicas (ISHIZAKI e MARTI, 1981, citados por GARBOSSA, 2003).

Em geral, os adsorventes são materiais de porosidade elevada com a maior parte de sua área superficial localizada em seu interior. Portanto, o processo de adsorção consiste na sequência de operações de transferência de massa através das quais o soluto é transportado no interior do adsorvente em que está sendo adsorvido.

A escolha de um adsorvente adequado à separação que se deseja realizar é de importância fundamental. Segundo Ruthven (1988) em um processo de separação por adsorção, é primordial que o adsorvente apresente as seguintes características: alta seletividade; adsorção preferencial de um componente em uma mistura; área superficial específica, possibilitando o uso de equipamentos economicamente viáveis; estabilidade; boa resistência para suportar o manuseio e capacidade de regeneração por dessorção.

De maneira geral, os adsorventes podem ser classificados em função da sua estrutura porosa e também em relação à sua polaridade. O tamanho dos poros determina a acessibilidade das moléculas de adsorbato ao interior do adsorvente, portanto, a distribuição de tamanho dos poros é uma importante propriedade na capacidade de adsorção do adsorvente. De acordo com o diâmetro dos poros (d_p), os sólidos podem ser classificados segundo Dubinin (1960) citado por Gregg e Sing (1967), como: microporosos ($d_p \approx 20 \text{ \AA}$), mesoporosos ($20 \text{ \AA} < d_p < 200 \text{ \AA}$) e macroporosos ($d_p > 200 \text{ \AA}$).

Em relação à polaridade, os adsorventes podem ser classificados em: polares ou hidrofílicos e apolares ou hidrofóbicos. Em geral, os adsorventes hidrofílicos ou polares são empregados para adsorver substâncias mais polares que o fluido no qual estão contidas. Já os adsorventes apolares ou hidrofóbicos são empregados para a remoção de espécies menos polares. Um adsorvente usado no processo industrial deve possuir alta capacidade de adsorção, com alta seletividade, alta taxa de adsorção e dessorção para o componente adsorvido, vida longa e estabilidade sob condições operacionais (BRANDÃO, 2006).

Em muitos casos, a adsorção dos compostos orgânicos ocorre por meio dos mecanismos de sorção, adsorção e absorção, sendo, portanto, a sorção função da hidrofobicidade, da porosidade, estrutura molecular e variação de volume do material. Para a remoção de poluentes provenientes de efluentes de petróleo, diversos adsorventes podem ser usados. O material adsorvente pode ser mineral, orgânico sintético, orgânico natural de origem vegetal ou animal.

A biotecnologia tem surgido como alternativa viável na busca de métodos e materiais adsorventes com menor impacto ambiental e de menor custo, com resultados satisfatórios. Apesar do termo biomassa ter surgido para caracterizar fontes orgânicas usadas para produzir energia a partir da energia capturada do sol pelas plantas, através da fotossíntese, transformando-a em energia química (ANEEL, 2002), a qual pode ser convertida em eletricidade, combustível ou calor; hoje as biomassas têm sido estudadas para outros fins que não apenas como combustíveis.

O processo de adsorção usando biomassas como adsorvente vem sendo uma alternativa potencialmente atrativa e econômica para o tratamento de diversos tipos de efluentes. O efeito de diversas biomassas vem sendo estudado para a remoção de metais pesados de efluentes industriais (DUARTE *et al.*, 2000; LISTER e LINE, 2001; COSSICH *et al.*, 2002; BARROS *et al.*, 2004; FERREIRA *et al.*, 2004), e também no tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos, como é o caso dos efluentes de petróleo (RIBEIRO *et al.*, 2000; SANTOS, 2005; MORAIS, 2005).

Dentre os materiais vegetais usados na adsorção de poluentes orgânicos provenientes do petróleo, o carvão ativado tem sido o mais usado. Porém a busca de outros materiais que atendam às características de um bom adsorvente, que tenha alta capacidade de remoção de material orgânico, seja de fácil manuseio e transporte, tenha ainda baixo custo de aquisição e operacional; tem sido intensificada, visando a utilização de subprodutos como sabugo de milho, casca de amendoim, cascas e mesocarpo de coco, serragem de madeira e bagaço de cana-de-açúcar, os quais têm baixo valor agregado e existem em grande quantidade como resíduos agrícolas e de usinas de álcool e açúcar (MORAIS, 2005).

Viana *et al.* (2004) afirmaram que toda matéria viva existente, bem como os restos dessas substâncias, pós-morte, são denominados biomassa. Alguns tipos de biomassas comuns são os resíduos florestais e agroindustriais, como a lixívia negra (resíduo da indústria de papel e celulose), a borra de café, a palha de arroz, a serragem e os resíduos animais (dejetos de suínos, aves e gado).

Annunciado *et al.* (2005) analisaram diversas fibras vegetais (resíduos folhosos, bucha vegetal, coco, sisal e paina) como material sorvente para o petróleo. Também foram relatados os resultados de sorção de gasolina, diesel metropolitano e diesel marítimo para a paina. A paina se destacou entre as fibras avaliadas por

apresentar uma alta capacidade de sorção de óleo, uma baixa sorção concomitante de água em meios hídricos, uma elevada fluatibilidade e um baixo custo, por essas razões demonstrando um grande potencial para exploração comercial como material sorvente.

2.7.1 Cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar (*Saccharum officinarum* L.) é uma gramínea de grande porte e produz colmos suculentos devido ao armazenamento de sacarose. É propagada de forma vegetativa, sendo uma cultura perene atual e semiperene no cultivo extensivo. Presume-se que seja originária da Ásia, numa região entre a Índia e a China. Trazida pelos portugueses, a cana-de-açúcar aclimatou-se muito bem ao Brasil. É cultivada principalmente nas regiões tropicais e subtropicais numa extensa área, compreendida entre os paralelos 35° de latitude Norte e Sul do Equador. O clima ideal é aquele que apresenta duas estações distintas, uma quente e úmida, para proporcionar a germinação, perfilhamento e desenvolvimento vegetativo, seguido de outra fria e seca, para promover a maturação e conseqüente acúmulo de sacarose nos colmos. Graças à sua localização geográfica e sua grande extensão territorial, o Brasil conta com dois períodos de safra distintos. As usinas do Norte/Nordeste colhem sua cana no período de novembro a abril, enquanto as do Centro/Sul têm safra de junho a novembro. Esta característica permite que uma região seja complementada pela produção da outra, em casos de diminuição da safra. Devido à grandeza dos números do setor sucro-alcooleiro no Brasil, não se pode tratar a cana-de-açúcar apenas como mais um produto, mas sim como o principal tipo de biomassa energética, base para todo o agronegócio sucro-alcooleiro. Do seu processo de industrialização, obtêm-se como produtos, o açúcar nas suas mais variadas formas e tipos, o álcool (anidro e hidratado), o vinhoto e o bagaço (aproximadamente 30% da cana moída). Este pode ser utilizado como matéria-prima para a indústria de papel e celulose, como fertilizante da própria plantação, combustível e bioadsorvente de contaminantes orgânicos (BRANDÃO, 2006).

2.7.2 Bagaço de Cana-de-açúcar

A importância da cana-de-açúcar é devida à sua múltipla utilidade, podendo ser empregada *in natura*, sob a forma de forragem, para alimentação animal, ou como matéria-prima para a fabricação de rapadura, melado, aguardente, açúcar e álcool. Seus resíduos também têm grande importância econômica: o vinhoto é transformado em adubo e o bagaço, subproduto da indústria sucro-alcooleira, pode ter vários usos, dentre eles, como combustíveis, biomassa sorvente e veículo para ração animal. O bagaço de cana-de-açúcar, como mostrado na Figura 6, é o resíduo da cana após a moagem. É um material fibroso obtido após a extração do caldo num terno de moendas. Ao sair da moenda, o bagaço tem aproximadamente 30% da massa da cana e uma umidade em torno de 50%.

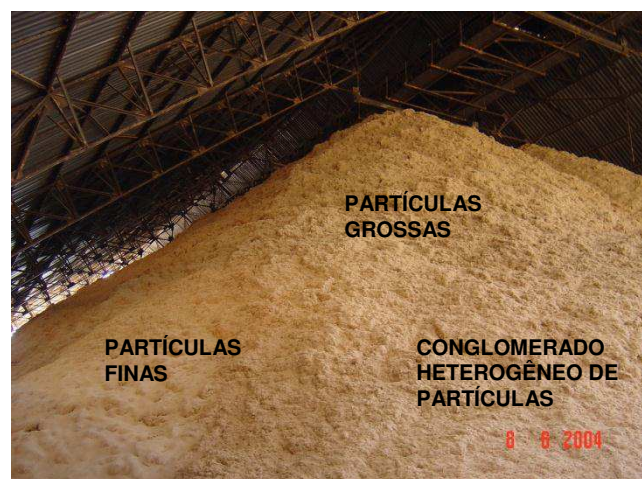


FIGURA 6 – Bagaço de cana-de-açúcar.

Fonte: SANCHEZ *et al.* (2006).

Qualquer que seja a amostra de bagaço de cana ensaiado, do ponto de vista físico e geométrico, o mesmo terá duas importantes propriedades: elevado teor de umidade (variando entre 48 e 52% da sua massa total, em média 50%) e ampla faixa de distribuição granulométrica das partículas que o compõem (partículas que variam em tamanho, forma e densidade).

De um modo geral, o bagaço é constituído de fibras e medula (tecido parenquimoso de caráter não fibroso cuja função principal é armazenar o suco adocicado produzido pela planta); a proporção de cada um é de 65 e 35%, respectivamente. As células das fibras possuem uma grande razão entre o

comprimento e o diâmetro (aproximadamente 70) e um elevado coeficiente de expansão e contração sob processos de umedecimento e secagem, o que produz fortes interações entre as fibras e contribui para a força e coesão necessárias à produção de papel. Já as células da medula são de forma e tamanho irregulares com razão diâmetro/ comprimento em torno de 5. A fração fibra do bagaço é praticamente insolúvel em água, apenas 0,34% enquanto que a fração medula é cerca de 1% solúvel.

A composição química do bagaço varia de acordo com diversos fatores, dentre eles, o tipo de cana, o tipo de solo, as técnicas de colheita e até o manuseio.

O bagaço de cana tem sido produzido cada vez em maior quantidade devido ao aumento da área plantada e da industrialização da cana-de-açúcar, decorrentes principalmente de investimentos públicos e privados na produção alcooleira. A melhoria do balanço energético das antigas usinas e a entrada de atividade de um número cada vez maior de destilarias autônomas aumentou a porcentagem de sobras, consideravelmente (MELLO Jr. *et al.*, 1989).

De acordo com Santos (2005) o bagaço de cana, é, sem dúvida, o resíduo agroindustrial obtido em maior quantidade no Brasil, aproximadamente 280 kg/ton. de cana moída. Estima-se que a cada ano sejam produzidos de 5 a 12 milhões de toneladas deste material, correspondendo a cerca de 30% do total da cana moída.

Grande parte do bagaço produzido é utilizada pelas próprias usinas no aquecimento de caldeiras e na geração de energia elétrica. É bem verdade que o bagaço de cana hoje tem sido alvo de vários estudos visando seu potencial energético no que diz respeito à geração de energia elétrica, porém, seu uso não está restrito a esse fim. Devido à grande quantidade produzida e a suas características físicas e químicas, esse material encontra um vasto campo de utilização, dentre eles, na produção de ração animal (VIEIRA *et al.*, 2000, citados por GARBOSSA, 2003), na indústria química, na fabricação de papel, papelão e aglomerados, como material alternativo na construção civil, e na produção de biomassa microbiana. Além de tudo isso, estudos têm sido realizados utilizando o bagaço de cana como biomassa adsorvente de contaminantes orgânicos com resultados satisfatórios (SANTOS, 2005).

Santos *et al.* (2003a e 2003b) estudaram a capacidade de adsorção de biomassas para contaminantes orgânicos, mediante a dispersão de gasolina em água para simular o efluente. Foram estudadas as seguintes biomassas: sabugo de

milho, serragem da madeira, mesocarpo de coco e bagaço de cana, na forma *in natura* e com pré-tratamento. Os resultados obtidos neste estudo indicaram que o mesocarpo de coco e o bagaço de cana, tanto na forma *in natura* como com o pré-tratamento ácido apresentaram alta capacidade de adsorção, sendo então indicados para utilização como recheio em uma coluna de leito fixo, no tratamento de efluentes contaminados por petróleo.

Morais (2005) utilizou as biomassas bagaço de cana e mesocarpo de coco como adsorventes de hexano, heptano e iso-octano, hidrocarbonetos contaminantes, presentes em diversos efluentes. Foi realizada a caracterização das biomassas e em seguida, avaliações cinéticas e de equilíbrio para os hidrocarbonetos frente às biomassas especificadas, as quais se mostraram eficientes na retenção dos mesmos. As curvas cinéticas destacaram uma cinética rápida, na qual foi observada a influência da adsorção da água contida na dispersão pelas biomassas; estas curvas foram ajustadas por um modelo difusional apresentando um bom ajuste. Todas as análises confirmaram a indicação das biomassas, bagaço de cana e mesocarpo de coco como adsorventes para remoção de hidrocarbonetos. A autora concluiu que toda a análise desenvolvida leva a crer que o potencial destes materiais tão abundantes e de fácil aquisição no Brasil, é de grande relevância e pode fazer a diferença no mundo globalizado que vive a busca de desenvolvimento sustentável.

Brandão (2006) avaliou a capacidade de adsorção do bagaço de cana para a remoção de derivados do petróleo contaminantes de efluentes, visando o tratamento dos mesmos e o concomitante enriquecimento energético do bagaço para sua posterior utilização como combustível em caldeiras. Experimentos de adsorção em reator agitado à temperatura ambiente foram realizados para a obtenção das curvas cinéticas e das isotermas de adsorção de gasolina e de n-heptano em bagaço de cana. Os resultados mostraram o grande potencial do bagaço como adsorvente, sendo capaz de adsorver até 99% de gasolina e 90% de n-heptano contidos em solução com aproximadamente 5% destes contaminantes.

De acordo com Severo *et al.* (2009), o bagaço de cana-de-açúcar é o maior resíduo da agroindústria brasileira. Uma vez que o bagaço de cana é abundante no país, possui elevada área superficial e é altamente hidrofóbico, seu uso como bioadsorvente de contaminantes orgânicos tem despertado interesse da comunidade acadêmica. Os autores estudaram o potencial da biomassa bagaço de cana-de-

açúcar em adsorver o óleo mineral para vários teores de dispersão deste óleo isolante em água. O óleo mineral é um dielétrico líquido de maior utilização nos transformadores de distribuição. As suas boas características físicas e químicas, o bom resultado da associação com os isolantes de papel e o seu baixo preço o elegeram desde sempre como o dielétrico por excelência, porém, é um material extremamente poluente para o meio ambiente quando derramado. O teor de óleo foi analisado pelo método volumétrico. Os resultados encontrados mostraram a viabilização do bagaço de cana como biomassa adsorvente na remoção de resíduos de óleo isolante em efluentes aquosos.

CAPÍTULO III

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A coluna de adsorção desenvolvida para este trabalho, em escala ampliada, foi elaborada de acordo com a coluna usada por Santos (2005), em escala de laboratório, na qual obteve resultados promissores utilizando o sistema gasolina/bagaço de cana-de-açúcar. Por meio dos experimentos realizados na coluna em escala bancada foi possível obter resultados acerca do estudo da ampliação de escala de um sistema de adsorção, visando analisar o comportamento de um leito fixo de maiores proporções e a viabilidade do uso do bagaço de cana-de-açúcar como biomassa adsorvente, em condições próximas às necessárias ao tratamento de áreas contaminadas por gasolina. O estudo cinético e de equilíbrio para o bagaço de cana foi desenvolvido por Santos (2005).

3.1 MATERIAIS

O contaminante orgânico utilizado na forma de dispersão foi gasolina. O adsorvente ou biomassa usada foi o bagaço da cana-de-açúcar na forma de pó.

3.1.1 Biomassa (bagaço de cana-de-açúcar)

O bagaço de cana-de-açúcar utilizado foi adquirido na Usina Miriri localizada no município de Mamanguape - PB. Este material passou por todos os processos usados na usina para obtenção de álcool e açúcar, sendo, portanto, considerado resíduo final. O bagaço apresentava-se bem triturado, não necessitando de nenhum tipo de moagem antes de seu uso nos experimentos.

3.1.2 Efluente Simulado

Para o efluente simulado foi usada gasolina na forma de dispersão gasolina/água, com concentrações pré-determinadas, para analisar a capacidade de adsorção da biomassa frente ao efluente orgânico em diferentes concentrações. O

adsorbato utilizado nesta pesquisa está incluído nos poluentes orgânicos recalcitrantes ou refratários.

3.2 EQUIPAMENTOS

Os equipamentos relacionados a seguir, em sua maioria, pertencentes ao Laboratório de Transferência em Meios Porosos e Sistemas Particulados da Unidade Acadêmica de Engenharia Química da Universidade Federal da Paraíba (LTMPSP/ UAEQ/ UFCG), foram utilizados nas etapas experimentais deste trabalho.

3.2.1 Sistema de Leito Fixo

O equipamento e seus periféricos usados para a adsorção em coluna de leito fixo de biomassa estão ilustrados na Figura 7. O sistema utilizado para adsorção em leito fixo, com fluxo descendente, é constituído por um reservatório com capacidade de 24 L para armazenamento da dispersão contendo gasolina/ água, com homogeneização através de um agitador mecânico, sendo o mesmo conectado por tubos de PVC a uma coluna de vidro com 60,0 cm de altura e 6,0 cm de diâmetro interno, contendo três torneiras para coleta de amostras. Próximo à entrada e à saída da coluna existem válvulas de regulagem para controlar a passagem da dispersão para a coluna.

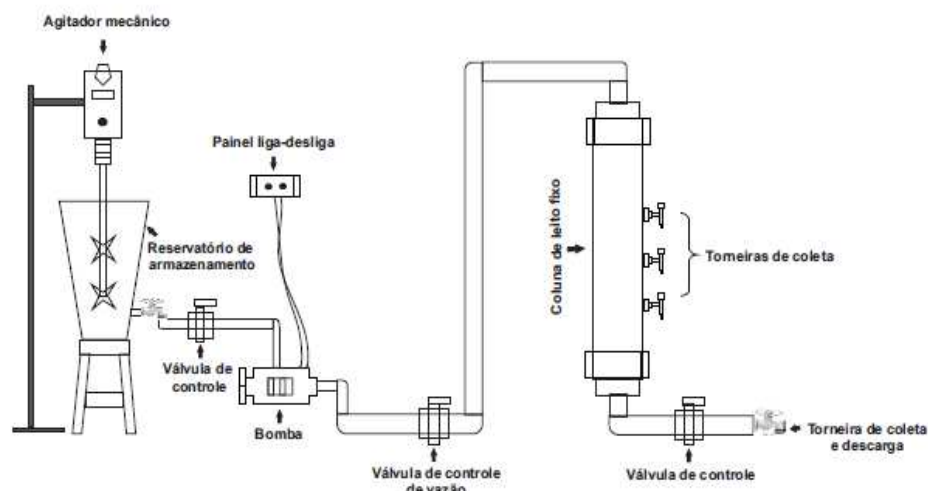


FIGURA 7 – Equipamento e seus periféricos usados para os experimentos em leito fixo com fluxo descendente.

3.2.2 Equipamentos Auxiliares

Os referentes equipamentos auxiliares usados foram: Balança Mettler PC 440, capacidade 420 g com precisão de leitura de 0,001 g, fabricado pela Mettler Instrument AG; Cronômetro Pockut Timer; Agitador mecânico Fisatom Brasil 714 D, potência 70 – 130 W; Conjunto de peneiras CONTENCO – PAVITEST, B. HTE – MG – Brasil.

3.3 METODOLOGIA

Na Figura 8 é mostrado o fluxograma com a sequência para obtenção dos dados experimentais necessários à análise das curvas de ruptura.

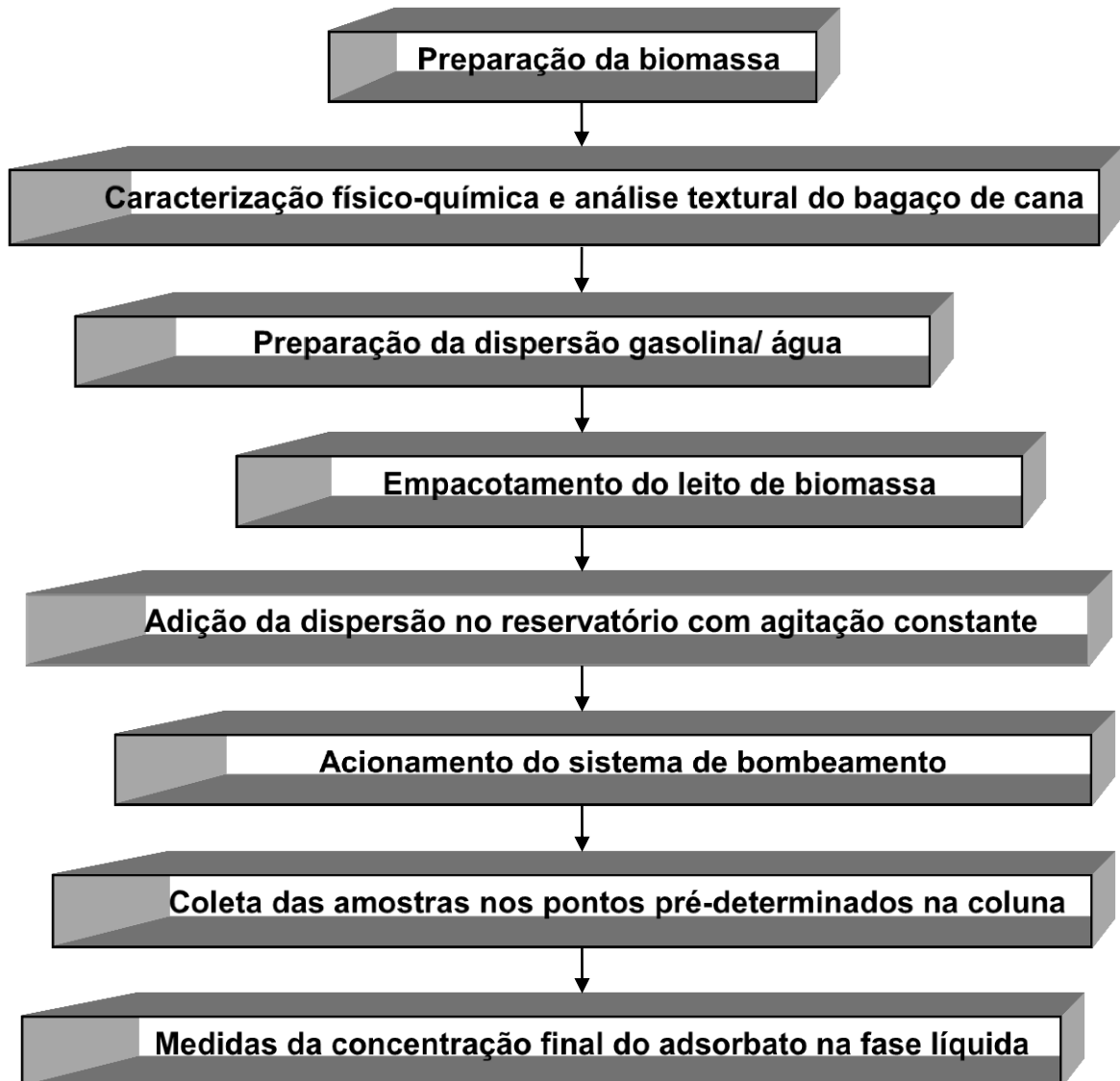


FIGURA 8 – Fluxograma da metodologia dos experimentos e análises realizadas.

3.3.1 Preparação da Biomassa

Inicialmente a biomassa foi peneirada durante 5 minutos, utilizando um conjunto de peneiras série Tyler 10 e 14 mesh com aberturas 1,18 e 1,70 mm/ μ m, respectivamente, acopladas a uma mesa vibratória com velocidade de 100 rpm, de maneira a se obter um material uniforme com diâmetro entre 1 e 2 mm, como destacado no trabalho de Santos (2005). Em seguida a biomassa foi lavada diversas vezes em água corrente para retirada de impurezas, sendo, logo após, seca à temperatura ambiente, e por fim, acondicionada em reservatório plástico devidamente identificado para posterior utilização (Figura 9).



FIGURA 9 - Etapas para preparação da biomassa.

3.3.2 Determinação da Porosidade do Leito Fixo

Para o cálculo da porosidade do leito empregou-se a seguinte equação:

$$\varepsilon = 1 - (\text{densidade aparente} / \text{densidade real})$$

A densidade aparente foi determinada colocando-se 19,5875 g do bagaço de cana úmido, na forma de pó, em uma proveta de 50 ml. A relação entre a massa do bagaço e o volume ocupado por ela na proveta, forneceu o valor da densidade aparente.

O valor da densidade real foi determinado por meio da metodologia de deslocamento de fluido. Colocou-se 7,5738 g de bagaço úmido, em uma proveta de 250 mL, em um volume inicial de óleo vegetal de soja igual a 110 mL. Utilizou-se o

óleo de soja, por ser um líquido viscoso capaz de cobrir a superfície das partículas sem penetrar em seus poros. O volume deslocado após a adição dessa massa foi admitida como o volume ocupado pelo bagaço. A relação entre a massa do bagaço e o volume deslocado definiu o valor da densidade real.

3.3.3 Caracterização Físico-química do Bagaço de Cana-de-Açúcar

As caracterizações química e física do bagaço de cana na forma de pó foram determinadas através de análises feitas no Laboratório de Análises de Tecido da Planta e no Laboratório de Análise de Alimentos, respectivamente; ambos pertencentes ao Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal da Paraíba – Campus Areia. Nesta fase foram determinados os compostos químicos presentes no bagaço de cana e características como matéria seca, umidade, cinzas, matéria orgânica, proteína bruta, fibras, celulose e lignina.

3.3.4 Análise Textural do Bagaço de Cana-de-Açúcar

É essencial analisar os vários fatores que influenciam a capacidade de adsorção do adsorvente utilizado no processo de adsorção, bem como suas modificações relacionadas com os atributos físicos e químicos específicos que podem realçar suas afinidades aos metais, espécies orgânicas e/ ou inorgânicas em soluções aquosas. Estes fatores incluem área superficial específica, distribuição de poros, volume do poro e presença de grupos funcionais de superfície (YIN *et al.*, 2006).

A análise textural do bagaço de cana foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais, da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande – Campus I. Para a avaliação da estrutura porosa da biomassa bagaço de cana-de-açúcar foram realizadas três análises do material na forma de pó: área superficial (BET), volume poroso (P/P_0) e diâmetro poroso (BJH). As análises foram feitas em duplicatas. A metodologia para as análises foi desenvolvida utilizando o tratamento térmico da amostra através de degasagem, que tem o objetivo de eliminar umidade e outros gases, sob vácuo de 760 mmHg (1 atm) a temperatura de 65°C durante 8 horas, e posterior análise textural no equipamento NOVA 3200; o gás utilizado nas análises foi o nitrogênio.

3.3.5 Preparação da Dispersão Gasolina/ água

A dispersão gasolina/ água foi preparada em balões volumétricos de 1000 mL, para as porcentagens de 30, 40 e 50% de gasolina, que equivalem a 600, 800 e 1000 mL do total da dispersão utilizada em cada ensaio, respectivamente. As quantidades de gasolina utilizadas foram selecionadas após testes experimentais feitos com porcentagens que variaram de 10 a 50% de contaminante na dispersão, limitadas pela potência da bomba utilizada no equipamento (Figura 10).



FIGURA 10 - Etapas para preparação da dispersão gasolina/ água.

3.3.6 Sistema para Adsorção em Leito Fixo

Para os experimentos em leito fixo de biomassa, inicialmente a dispersão gasolina/ água com a concentração desejada foi preparada e, em seguida colocada no reservatório para líquidos sendo submetida à agitação de 2100 rpm, por 20 minutos (Figura 11).



FIGURA 11 - Adição da dispersão gasolina/ água no reservatório para líquidos.

Em seguida foi feito o empacotamento natural do bagaço de cana na forma de pó, na coluna de adsorção; o mesmo era umedecido antes do empacotamento (Figura 12). Após essa etapa era acionado o sistema de bombeamento para que a dispersão percorresse o leito fixo de biomassa, com fluxo descendente. Os experimentos foram realizados com vazões volumétricas de 8,5; 14,3 e 20,0 cm³/s, as concentrações iniciais do efluente contaminado foram de 30, 40 e 50% em volume.



FIGURA 12 - Etapas para o empacotamento do bagaço de cana.

As amostras para análise do desempenho do leito fixo na adsorção de gasolina foram tomadas em três pontos da coluna simultaneamente ($Z = 20,4; 30,2$ e $39,9$ cm), em intervalos de 20 segundos, coletadas em recipientes plásticos que possuíam tampa com rosca e eram vedados com filme plástico até o momento de serem analisadas através da quantificação, a qual era realizada utilizando proveta graduada (Figura 13).



FIGURA 13 - Quantificação das amostras coletadas no processo de adsorção.

3.3.6.1 Condições operacionais

As condições operacionais para o sistema gasolina/ bagaço de cana-de-açúcar em escala ampliada estão descritos na Tabela 1. Estas foram obtidas após a realização de um planejamento experimental, que foi desenvolvido utilizando o programa STATISTICA[®] 7.0. O detalhamento do planejamento experimental é descrito no item 3.3.7.

TABELA 1 – Condições operacionais para o sistema gasolina/ bagaço de cana.

PARÂMETROS UTILIZADOS	ALTURA DO LEITO (posição axial) Z1 = 20,4 cm			ALTURA DO LEITO (posição axial) Z2 = 30,2 cm			ALTURA DO LEITO (posição axial) Z3 = 39,9 cm		
	600	800	1000	600	800	1000	600	800	1000
Quantidade inicial de gasolina (mL)	600	800	1000	600	800	1000	600	800	1000
Quantidade de biomassa (g)	63,9	63,9	63,9	94,6	94,6	94,6	125,0	125,0	125,0
Proporção de gasolina/ biomassa (mL/g)	9,4	12,5	15,6	6,3	8,5	10,6	4,8	6,4	8,0
Concentração de gasolina no efluente simulado (%)	30	40	50	30	40	50	30	40	50

3.3.7 Planejamento Fatorial Experimental

Para os experimentos em coluna de leito fixo de biomassa foi feito um planejamento experimental para determinar as variáveis de entrada que têm maior influência na capacidade adsorptiva e no comportamento dinâmico da coluna de leito fixo de biomassa. Através desses experimentos foi possível, realizando um número mínimo de experimentos avaliar simultaneamente vários fatores, observando seus respectivos efeitos individuais sobre as variáveis resposta. O planejamento foi do tipo 2^3 com três experimentos no ponto central perfazendo um total de 11 experimentos.

Para o desenvolvimento deste trabalho, foram definidas como variáveis de entrada (variáveis independentes), a concentração inicial de contaminante, a vazão de operação e a altura do leito fixo. A variável resposta em estudo foi a capacidade de adsorção da biomassa obtida. Os valores utilizados para as variáveis de entrada foram selecionados por meio de um vasto estudo experimental, envolvendo cinco valores de concentração inicial de contaminante e vazão de operação.

No Quadro 3 estão mostrados os valores reais e os níveis dos fatores estudados para o planejamento fatorial 2^3 . No Quadro 4 está descrita a matriz do planejamento de experimentos.

QUADRO 3 – Valores reais e níveis para o planejamento fatorial experimental 2^3 .

VARIÁVEIS DE ENTRADA	NÍVEIS		
	(-1)	(0)	(+1)
Concentração inicial de contaminante (%)	30,0	40,0	50,0
Vazão volumétrica de operação (cm^3/s)	8,5	14,3	20,0
Posição axial de coleta (cm)	20,4	30,2	39,9

QUADRO 4 – Matriz do planejamento de experimentos nas formas codificada e real.

ENSAIO	CONCENTRAÇÃO INICIAL DE CONTAMINANTE (C_0) (%)		VAZÃO VOLUMÉTRICA DE OPERAÇÃO (Q) (cm^3/s)		ALTURA DO LEITO FIXO (posição axial) (Z) (cm)	
	Codificada	Real	Codificada	Real	Codificada	Real
01	-	30	-	8,5	-	20,4
02	+	50	-	8,5	-	20,4
03	-	30	+	20,0	-	20,4
04	+	50	+	20,0	-	20,4
05	-	30	-	8,5	+	39,9
06	+	50	-	8,5	+	39,9
07	-	30	+	20,0	+	39,9
08	+	50	+	20,0	+	39,9
09	0	40	0	14,3	0	30,2
10	0	40	0	14,3	0	30,2
11	0	40	0	14,3	0	30,2

3.3.8 Obtenção dos Modelos Empíricos

Para a obtenção dos modelos de ajuste empíricos foram realizadas análises de regressão utilizando o programa MicroCal Origin v. 6.1 (OriginalLab Corporation, USA).

3.3.9 Aplicação da Modelagem Fenomenológica

A análise fenomenológica das curvas de ruptura, obtidas neste estudo, foi realizada utilizando *Software Mathematica 7.0*. A equação aplicada foi o modelo da Força Impulsora Linear (Equação 18).

CAPÍTULO IV

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados apresentados a seguir, desenvolvidos para o estudo da adsorção em leito fixo com fluxo descendente utilizando o sistema gasolina/ bagaço de cana-de-açúcar, foram analisados por meio das curvas de ruptura, com a finalidade de avaliar o desempenho da coluna de adsorção em uma escala ampliada (bancada). Os dados experimentais estão destacados no Apêndice (Tabelas A.1 a A.9).

4.1 EXPERIMENTAIS

4.1.1 Caracterização Química e Física do Bagaço de Cana-de-Açúcar

Os resultados das análises para a caracterização química e física estão descritos nas Tabelas 2 a 4.

TABELA 2 – Composição química do bagaço de cana na forma de pó.

COMPOSTO QUÍMICO	B mgkg ⁻¹	N gkg ⁻¹	P gkg ⁻¹	Ca gkg ⁻¹	Mg gkg ⁻¹	S gkg ⁻¹	Fe mgkg ⁻¹	Mn mgkg ⁻¹	Zn mgkg ⁻¹	Na mgkg ⁻¹
VALOR PARA AMOSTRA	9,82	3,15	0,03	0,20	0,05	9,90	667,59	194,52	31,29	252,54

TABELA 3 – Caracterização física do bagaço de cana na forma de pó.

CARACTERÍSTICA	Matéria Seca (%)	Umidade (%)	Cinzas (%)	Matéria Orgânica (%)	Proteína Bruta (%)	FDN (%)	FDA (%)	Celulose (%)	Lignina (%)
VALOR PARA AMOSTRA	84,77	15,23	8,41	91,59	2,10	95,25	71,67	49,79	21,88

TABELA 4 – Parâmetros físicos obtidos experimentalmente.

PROPRIEDADE	Densidade Aparente (ρ_{aparente}) (g/L)	Densidade Real (ρ_{real}) (g/L)	Porosidade (decimal)
VALOR PARA AMOSTRA	0,39175	0,75738	0,49

Os valores para a caracterização química e física obtidos para o bagaço de cana utilizado no presente trabalho, foram próximos aos encontrados nas análises para o bagaço usado no trabalho desenvolvido por Santos (2005).

O valor da porosidade foi de 0,49. Admitiu-se que esse valor seria a porosidade média da coluna, sendo assim, utilizado para o cálculo da capacidade de adsorção (q_0), bem como, para a determinação da constante de equilíbrio (k_e) e o coeficiente de transferência de massa (k_{tm}). Esses dois últimos parâmetros foram determinados através da aplicação do modelo da Força Impulsora Linear (Equação 18), que pode descrever o comportamento dinâmico da coluna de adsorção.

4.1.2 Análise Textural do Bagaço de Cana-de-Açúcar

Na Tabela 5 estão mostrados os valores dos parâmetros característicos da estrutura porosa das amostras de bagaço de cana utilizado.

TABELA 5 - Parâmetros característicos da estrutura do bagaço de cana.

AMOSTRA	Massa do Bagaço (g)	Área Superficial (m²/g)	Raio Médio dos Poros (Å)	Volume de Poros (cm³/g)
1	0,3042	2,233	19,192	0,003
2	0,3051	2,205	19,152	0,003

A análise em duplicata confirmou os valores da área superficial, raio dos poros e volume dos poros, para o bagaço de cana na forma de pó. De acordo com Vasques (2008), geralmente, a capacidade de adsorção aumenta com a área específica devido à disponibilidade dos sítios de adsorção relacionados ao tamanho dos poros, aos microporos distribuídos, do tipo de matéria-prima usada, do grau de ativação durante os estágios de produção e da frequência de regeneração.

4.1.2.1 Distribuição de poros

Nas Figuras 14 e 15 estão apresentadas as curvas de distribuição de tamanho de poros correspondentes a uma única amostra de bagaço de cana, utilizando dois diferentes valores de massas para análise.

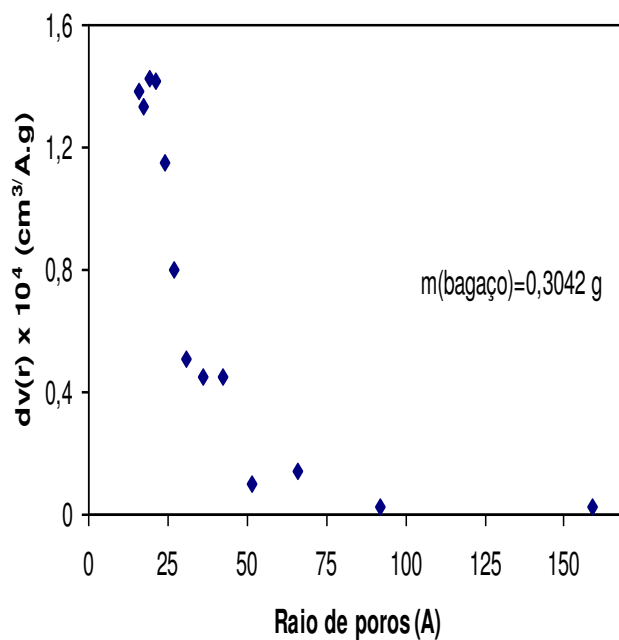


FIGURA 14 – Curvas de distribuição de tamanho de poros para massa de bagaço de cana-de-açúcar igual a 0,3042 g.

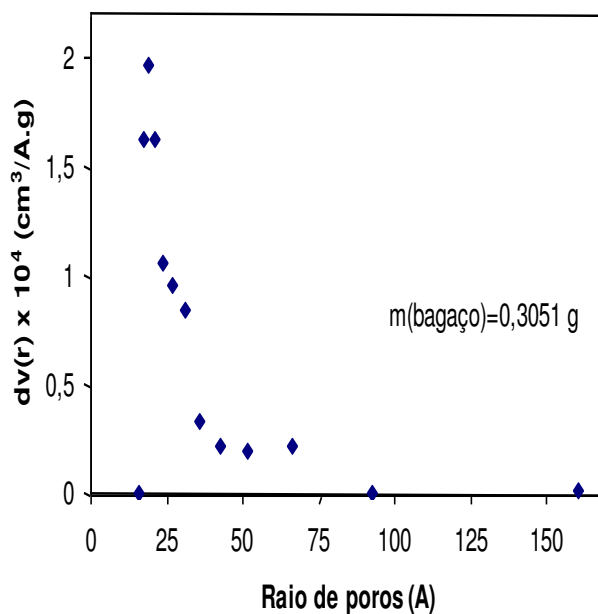


FIGURA 15 – Curvas de distribuição de tamanho de poros para massa de bagaço de cana-de-açúcar igual a 0,3051 g.

Nas duas amostras de bagaço de cana na forma de pó, com massas diferentes, analisadas no instrumento NOVA, os valores do tamanho de poros apresentaram uma maior aglomeração na faixa de 19 Å, caracterizando o material como microporoso, conforme classificação da IUPAC.

4.1.2.2 Isotermas BET

Nas Figuras 16 e 17 estão ilustrados os dados referentes às curvas de adsorção - dessorção, obtidas pelo instrumento NOVA, representadas pelas variáveis quantidade adsorvida pela biomassa (q_0) versus relação P/P_0 .

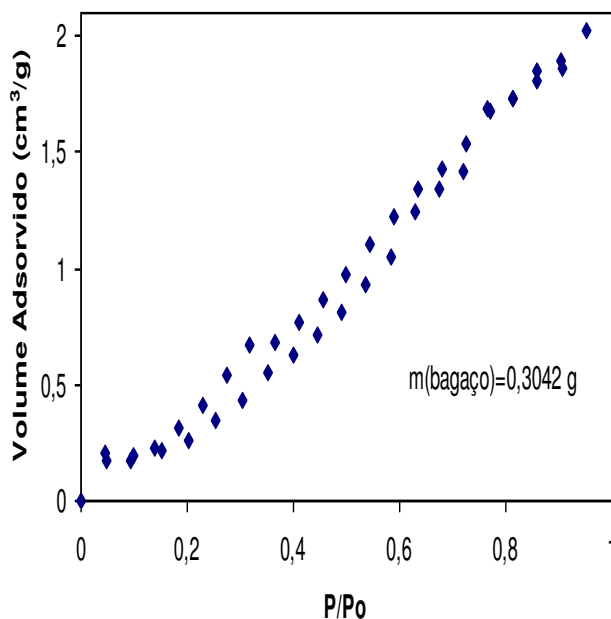


FIGURA 16 – Isoterma de adsorção - dessorção de N_2 a $65^\circ C$ para massa de bagaço de cana-de-açúcar igual a 0,3042 g.

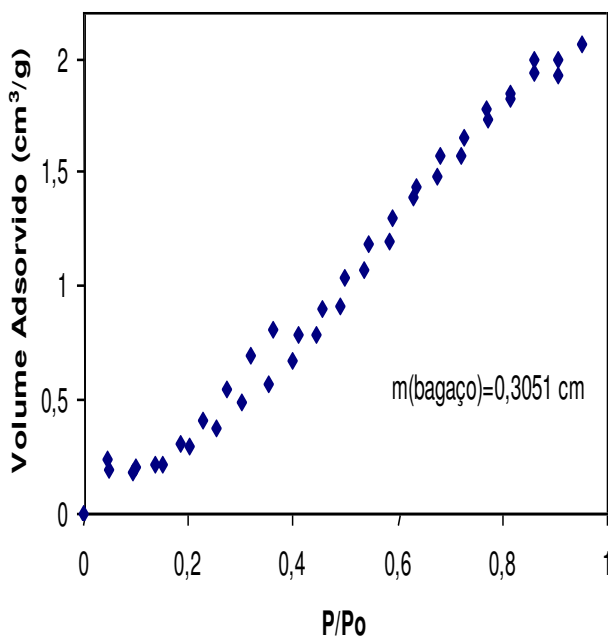


FIGURA 17 – Isoterma de adsorção - dessorção de N_2 a $65^\circ C$ para massa de bagaço de cana-de-açúcar igual a 0,3051 g.

Estas isotermas, segundo a classificação da IUPAC, assemelham-se às do tipo II. Observa-se que para valores de pressão relativa (P/P_0) baixos ($< 0,4$), o volume de N_2 adsorvido pela amostra foram inferiores a $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ para as duas repetições.

4.1.3 Influência do Tempo de Contato Sobre a Concentração Final de Gasolina

A influência do tempo de contato sobre a concentração final de gasolina está mostrada na Figura 18. Os dados foram obtidos com a proporção de 10 mL/g para efeito comparativo com a mesma proporção utilizada por Santos (2005).

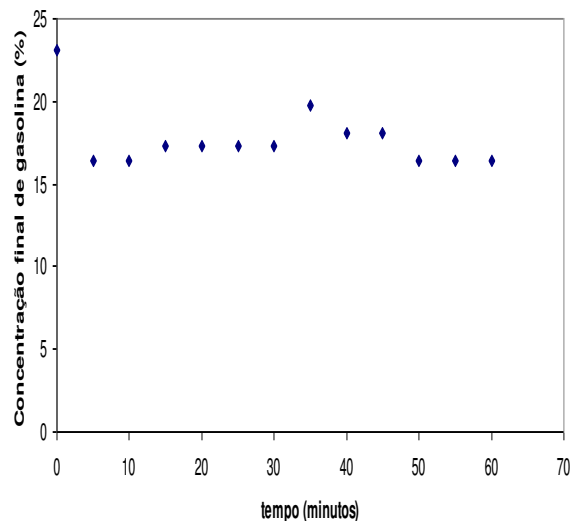


FIGURA 18 – Influência do tempo de contato sobre a concentração final de gasolina para a proporção de 10 mL/g.

Pode-se observar que, com o aumento do tempo de contato, a concentração final no líquido diminuiu de forma bastante rápida, até 10 minutos, tendendo a um patamar próximo aos 15 minutos de contato. Santos (2005) observou que para tempos acima de 30 minutos, a concentração final de gasolina dispersa em água foi muito pequena, quando comparada com a concentração inicial de gasolina utilizada. Para as proporções de 2,5 e 5 mL/g, após 30 minutos de tempo de contato, não mais existiu gasolina dispersa em água, toda a gasolina foi adsorvida pelo bagaço de cana.

4.1.4 Influência da Altura do Leito Fixo Sobre as Curvas de Ruptura

Por meio dos experimentos para obtenção das curvas de ruptura, mostradas nas Figuras 19 a 21, foi possível analisar o comportamento dinâmico do leito fixo. As curvas de ruptura foram obtidas para valores de vazão 8,5; 14,3 e 20,0 cm^3/s , e concentrações iniciais de gasolina de 30, 40 e 50%. Os dados foram coletados nas posições axiais, na coluna de leito fixo, iguais a 20,4; 30,2 e 39,9 cm. Os experimentos foram realizados mantendo-se C_0 e Q constantes.

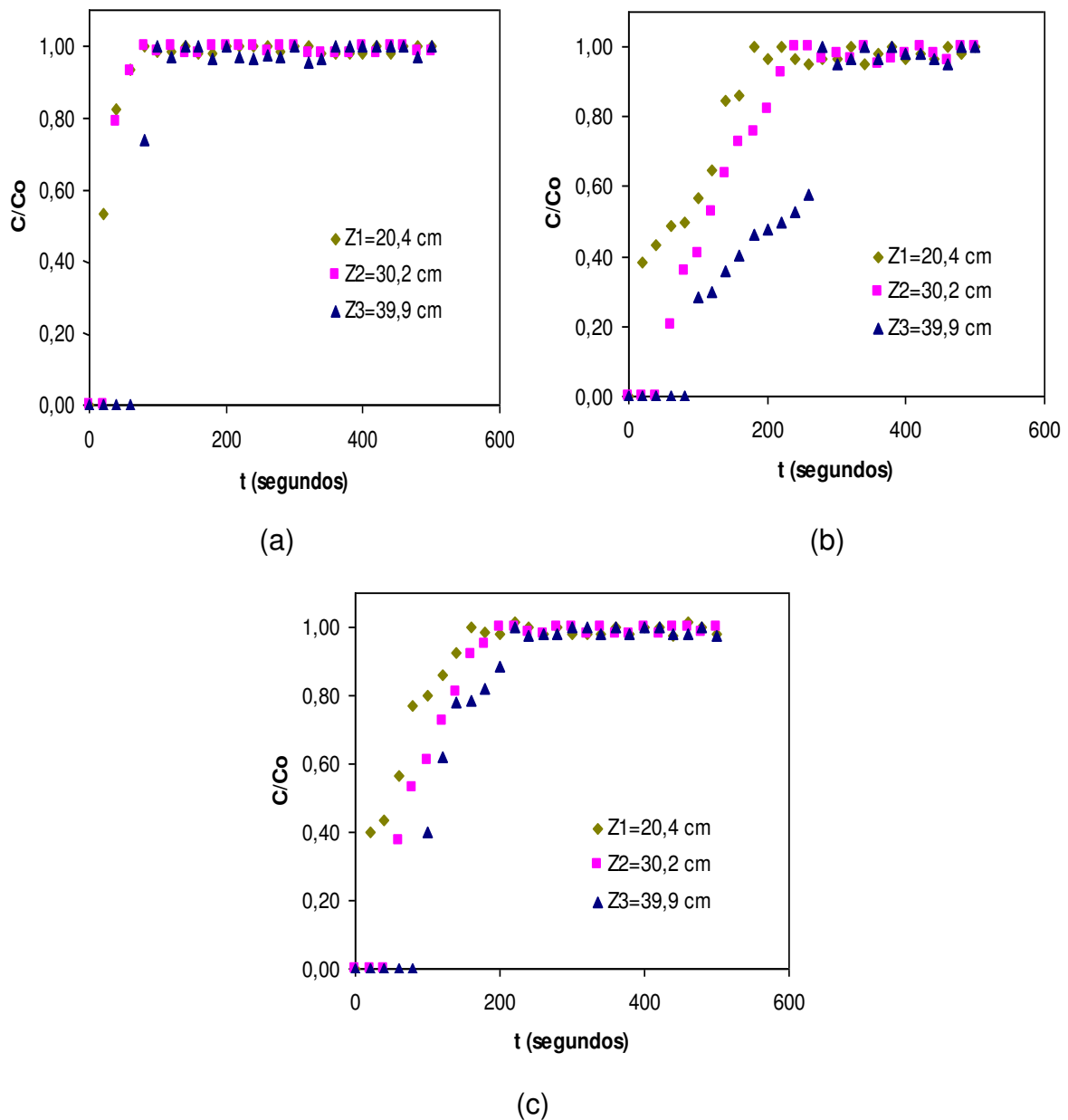


FIGURA 19 - Curva de ruptura para adsorção da dispersão gasolina/ água em bagaço de cana-de-açúcar para $Q = 8,5 \text{ cm}^3/\text{s}$ e C_0 : (a) 30%, (b) 40% e (c) 50%.

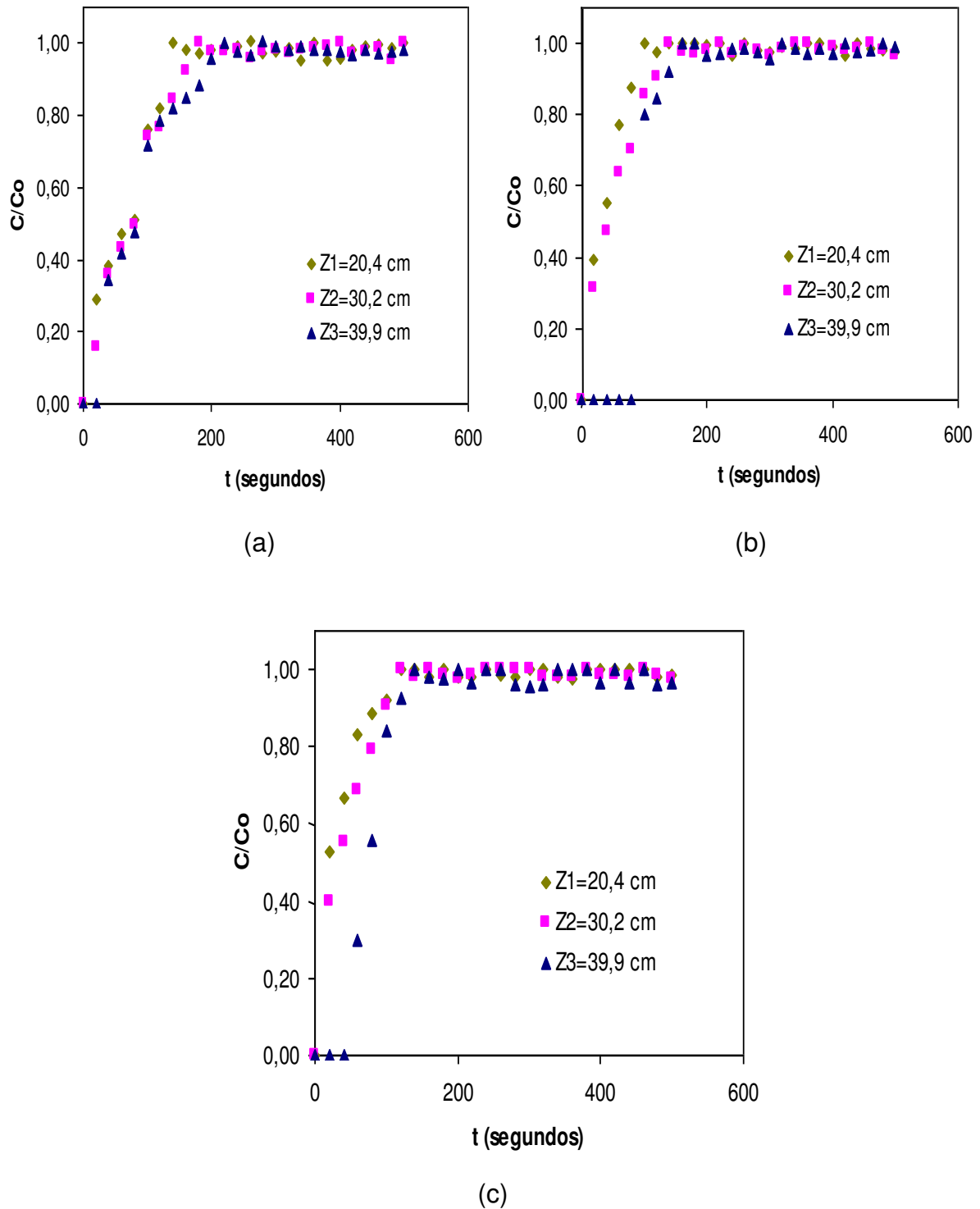


FIGURA 20 - Curva de ruptura para adsorção da dispersão gasolina/ água em bagaço de cana-de-açúcar para $Q = 14,3 \text{ cm}^3/\text{s}$ e C_o : (a) 30%, (b) 40% e (c) 50%.

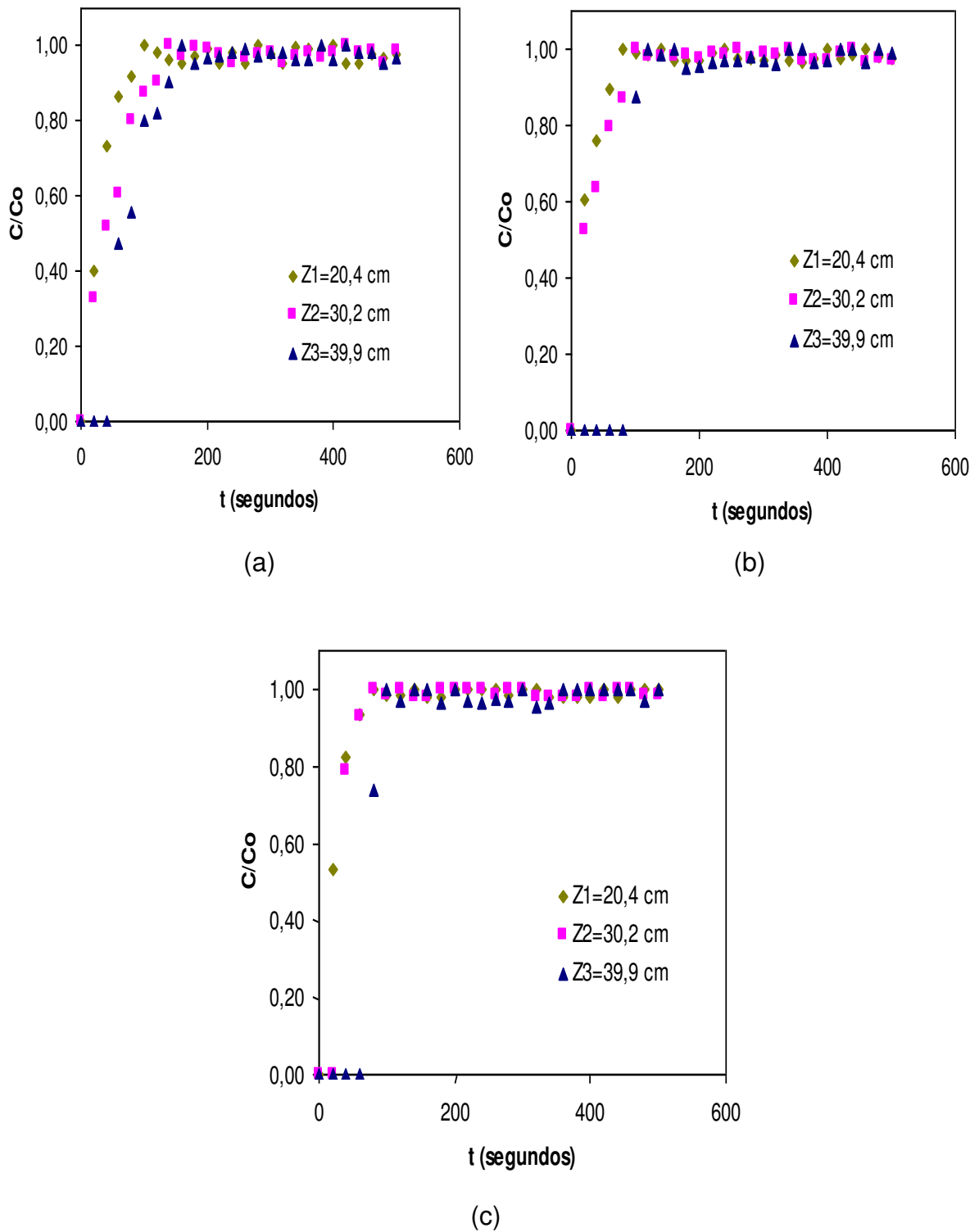


FIGURA 21 - Curva de ruptura para adsorção da dispersão gasolina/ água em bagaço de cana-de-açúcar para $Q = 20,0 \text{ cm}^3/\text{s}$ e C_0 : (a) 30%, (b) 40% e (c) 50%.

Por meio das figuras ilustradas foi possível avaliar o comportamento das curvas de ruptura em diferentes posições axiais do leito. Pode-se observar que para os experimentos realizados com as três vazões 8,5; 14,3 e 20,0 cm³/s, os valores para o tempo de quebra da curva aumentaram, além do tempo de residência, apenas para a altura de 39,9 cm independentemente da vazão e da concentração inicial. Esse comportamento pode estar associado ao fato de que, com o aumento da posição axial, ocorra um melhor desenvolvimento hidrodinâmico dentro da coluna, diminuindo a dispersão axial e formação de canais preferenciais, promovendo um melhor contato adsorvente/ adsorbato a ponto de aumentar a capacidade de retenção na coluna. Deve-se ressaltar que a porosidade encontrada na coluna foi um valor médio e constante para todas as posições de leito estudadas. Santos (2005) quando utilizou o sistema gasolina/ bagaço de cana sem pré-tratamento, em experimentos realizados nas posições de leito fixo de 6,6; 15,0 e 23,6 cm observou que a variação da posição axial do leito de biomassa não apresentou alterações significativas nas curvas de ruptura obtidas.

Enquanto Tavares (2007) pesquisando a remoção de compostos BTEX de soluções aquosas em coluna de leito fixo, utilizando carvão ativado de casca de coco como adsorvente, afirmou que a influência da altura do leito é um fator significativo, pois em seus experimentos o aumento do leito mostrou um aumento no tempo de ruptura médio de 100 minutos.

4.1.5 Influência da Concentração Inicial Sobre as Curvas de Ruptura

Nas Figuras 22 a 24 está ilustrada a influência da variação da concentração de entrada do efluente contaminado sobre as curvas de ruptura, obtidas para o sistema gasolina/ bagaço de cana. As curvas foram obtidas variando-se os valores da concentração de entrada do efluente, para valores de vazão de operação e posição do leito fixo de biomassa constantes.

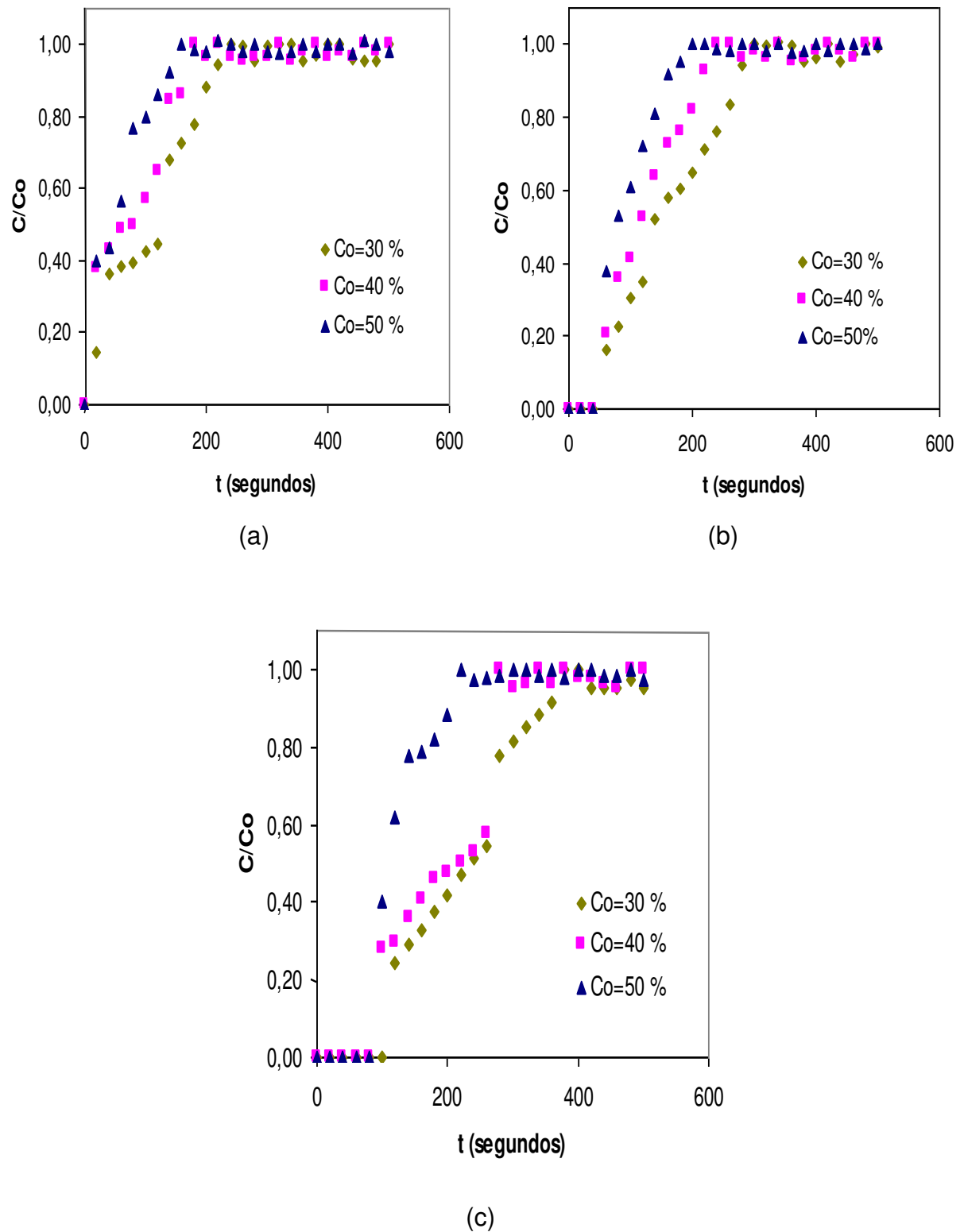


FIGURA 22 – Influência da concentração de entrada para o sistema gasolina/bagaço de cana-de-açúcar para vazão $8,5 \text{ cm}^3/\text{s}$ e posições axiais: (a) $Z_1 = 20,4$ cm, (b) $Z_2 = 30,2$ cm e (c) $Z_3 = 39,9$ cm.

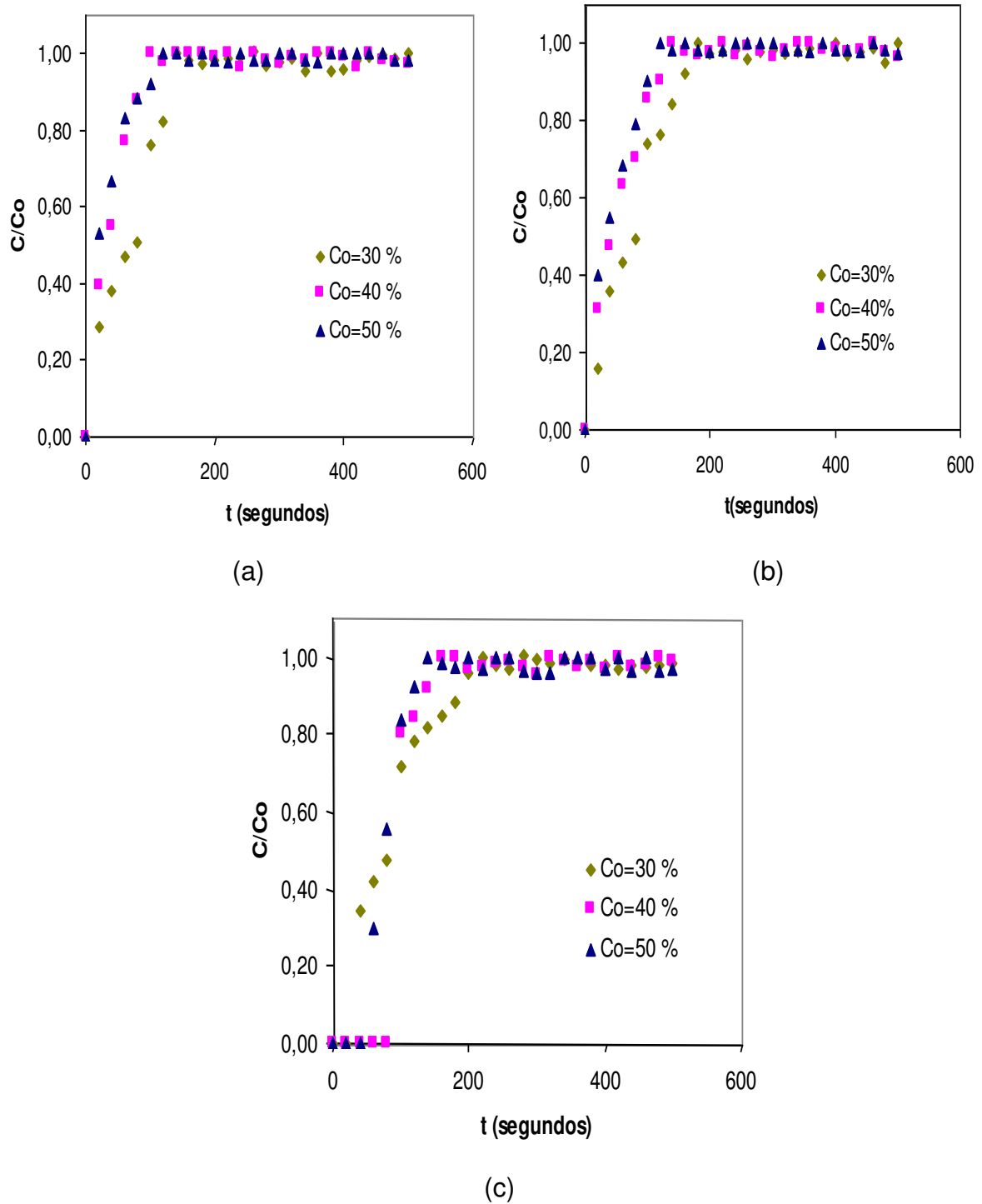
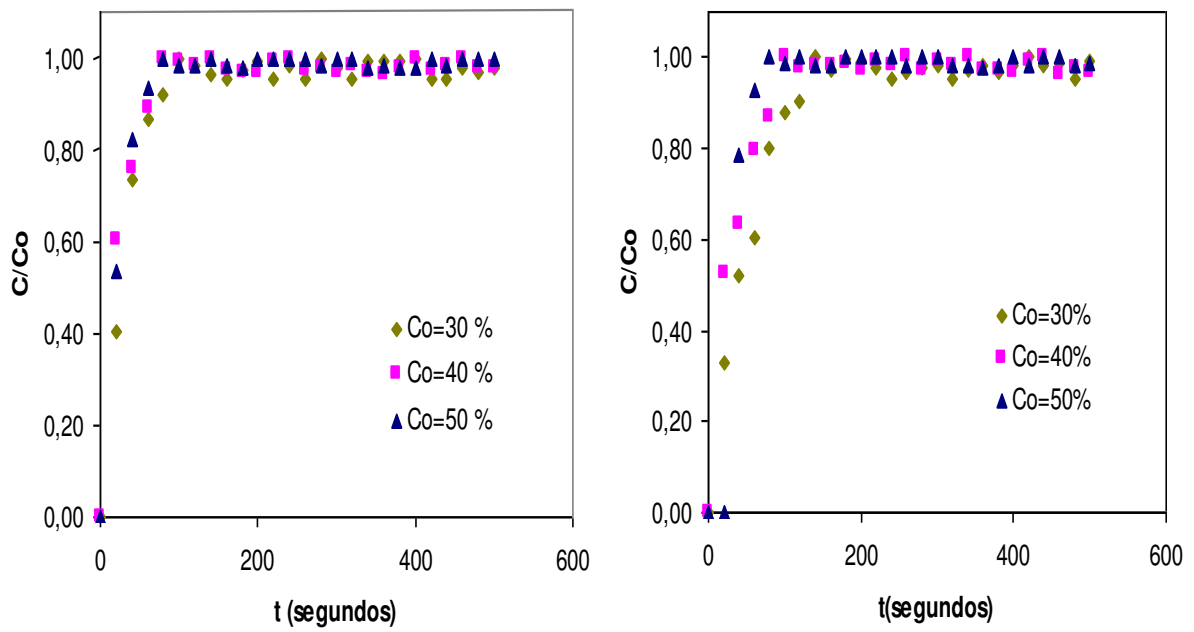
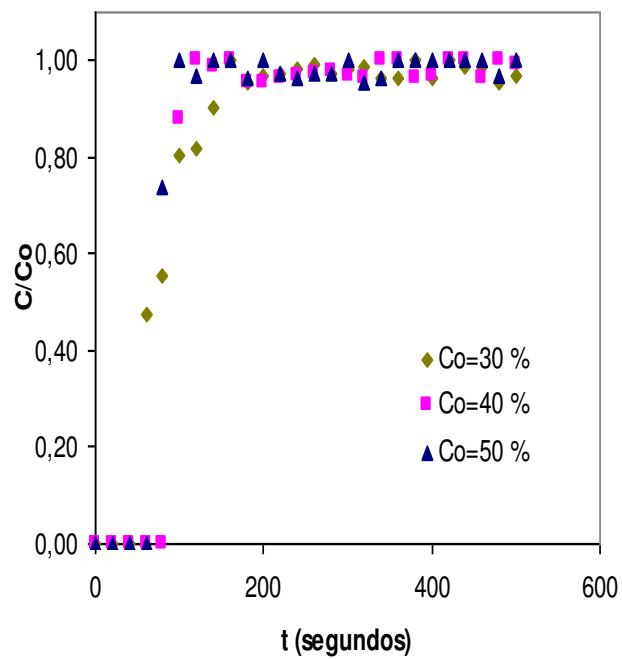


FIGURA 23 – Influência da concentração de entrada para o sistema gasolina/bagaço de cana-de-açúcar para vazão $14,3 \text{ cm}^3/\text{s}$ e posições axiais: (a) $Z1 = 20,4 \text{ cm}$, (b) $Z2 = 30,2 \text{ cm}$ e (c) $Z3 = 39,9 \text{ cm}$.



(a)

(b)



(c)

FIGURA 24 – Influência da concentração de entrada para o sistema gasolina/bagaço de cana-de-açúcar para vazão $20,0 \text{ cm}^3/\text{s}$ e posições axiais: (a) $Z_1 = 20,4 \text{ cm}$, (b) $Z_2 = 30,2 \text{ cm}$ e (c) $Z_3 = 39,9 \text{ cm}$.

Podem-se observar, por meio das figuras, que as curvas para a posição do leito fixo de biomassa de 20,4 cm apresentaram pequenos tempos de quebra, menores do que o tempo de residência, independentemente dos valores de vazão de operação e concentração inicial de contaminante. É importante ressaltar que para a vazão de 8,5 cm³/s, o tempo de quebra foi menor do que o de residência, independentemente da concentração inicial, esse fato pode ser inerente a imprecisão na medida do fluxo. Para a posição de leito fixo de biomassa de 39,9 cm, os valores encontrados para o tempo de quebra foram superiores ao de residência, para todas as vazões e concentrações iniciais.

Através das curvas descritas na Figura 22 foi possível observar que a variação da concentração com o tempo, na região linear da curva de ruptura, ou seja, entre o tempo de quebra e de saturação foi constante e independente da concentração inicial, para a vazão de 8,5 cm³/s, nas posições de 20,4 e 30,2 cm, porém, para a posição de 39,9 cm, a inclinação foi superior a todas as outras, na concentração inicial de 50%; demonstrando que nessa condição de processo a velocidade para atingir a saturação é mais rápida, independentemente da concentração inicial e da altura, principalmente, na vazão de 20 cm³/s.

Como era de se esperar, quanto maior a concentração inicial mais rápida a saturação do leito, uma vez que com o aumento da concentração aumenta a transferência de massa do adsorbato para a superfície do adsorvente.

O menor tempo de saturação foi obtido no tempo de 40 s nas condições de concentração inicial de 50%, posição de 39,9 cm e vazão de 20 cm³/s, essa vazão pode ter diminuído a resistência externa. Isso foi confirmado por Santos (2005), quando estudou a adsorção para esse mesmo sistema em escala menor. A autora destacou que o efeito da concentração de entrada do efluente sintético foi melhor observado para vazão de operação 7,2 cm³/s, verificando que as zonas de adsorção obtidas para diferentes valores de concentração de entrada do efluente simulado, foram praticamente equivalentes, ou seja, os experimentos realizados com o bagaço de cana apresentaram valores baixos para o tempo de quebra da curva, indicando uma rápida saturação do leito adsorvente. A autora quando utilizou o sistema hidrocarbonetos totais/ bagaço de cana observou que o tempo de saturação do leito foi em torno de 25 segundos, sem que fosse possível detectar nenhuma quantidade de hidrocarbonetos totais (pentano, hexano, heptano e octano) ao final da corrida experimental.

4.1.6 Influência da Vazão de Operação Sobre as Curvas de Ruptura

Nas Figuras 25 a 27 está ilustrado o efeito da vazão de operação sobre as curvas de ruptura. As curvas foram obtidas variando-se os valores da vazão de operação, para valores de C_o e Z do leito fixo de biomassa constantes.

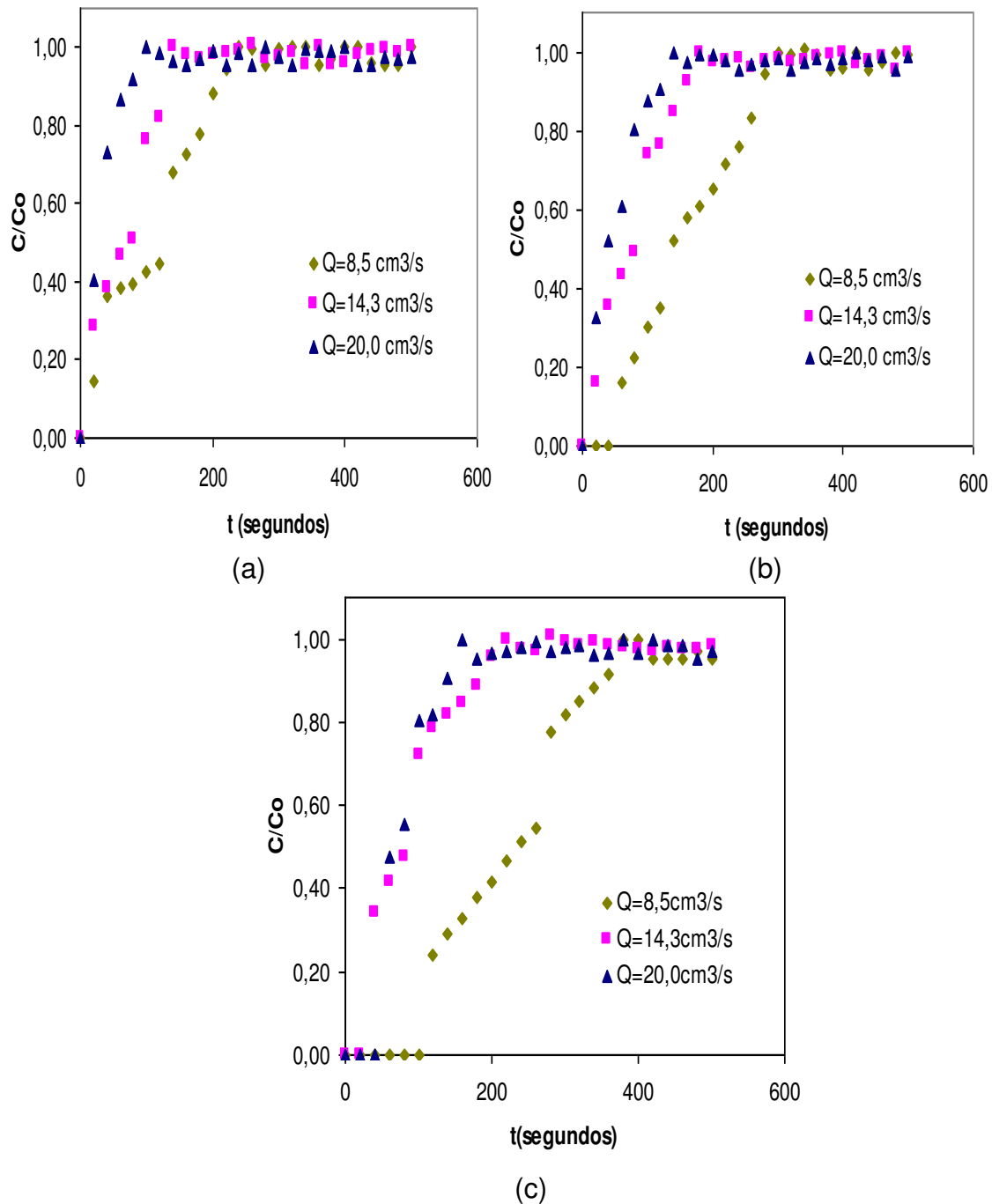
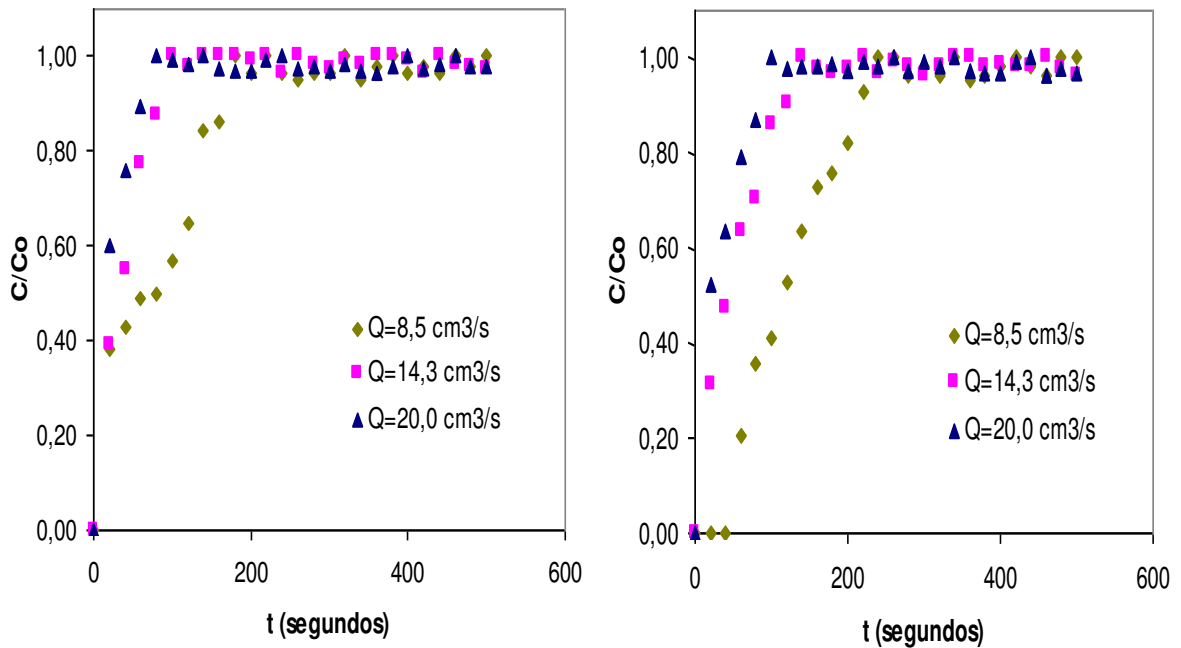
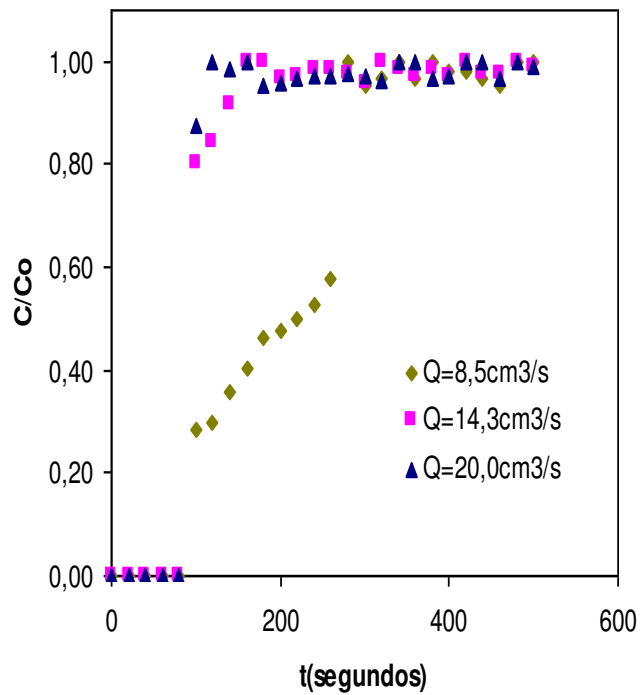


FIGURA 25 - Influência da vazão de operação para o sistema gasolina/ bagaço de cana-de-açúcar para concentração de entrada 30% e posições axiais: (a) $Z_1 = 20,4 \text{ cm}$, (b) $Z_2 = 30,2 \text{ cm}$ e (c) $Z_3 = 39,9 \text{ cm}$.



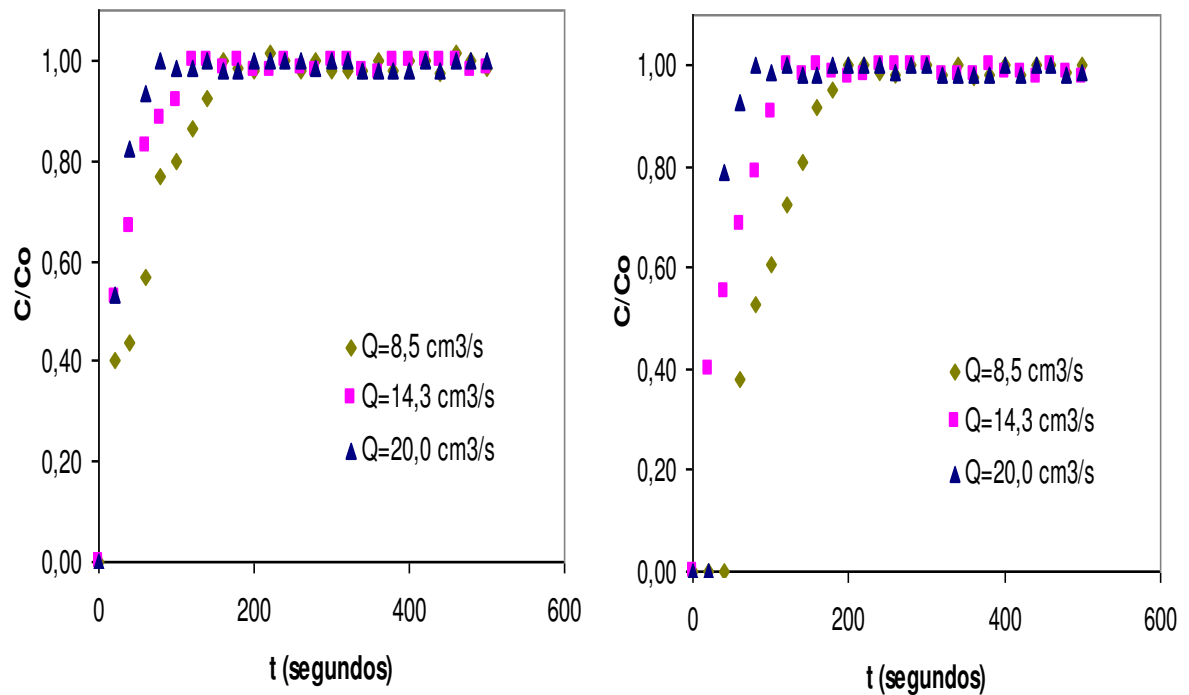
(a)

(b)



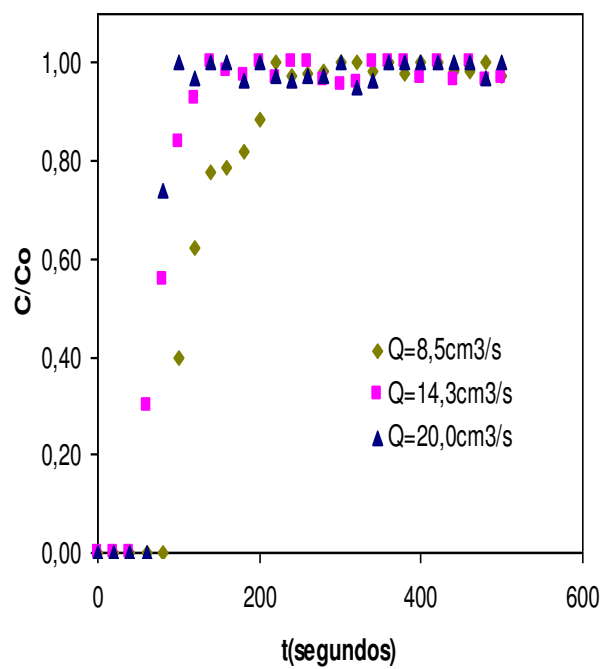
(c)

FIGURA 26 - Influência da vazão de operação para o sistema gasolina/ bagaço de cana-de-açúcar para concentração de entrada 40% e posições axiais: (a) $Z_1 = 20,4$ cm, (b) $Z_2 = 30,2$ cm e (c) $Z_3 = 39,9$ cm.



(a)

(b)



(c)

FIGURA 27 - Influência da vazão de operação para o sistema gasolina/ bagaço de cana-de-açúcar para concentração de entrada 50% e posições axiais: (a) $Z_1 = 20,4 \text{ cm}$, (b) $Z_2 = 30,2 \text{ cm}$ e (c) $Z_3 = 39,9 \text{ cm}$.

Conforme ilustrado nas Figuras 25(a), 26(a) e 27(a) foi observado que para as três concentrações de entrada de efluente simulado, os tempos de quebra da curva foram equivalentes para a posição de 20,4 cm. Enquanto que, para a posição de 39,9 cm, apresentados nas Figuras 25(c), 26(c) e 27(c), os valores variaram de acordo com a vazão de operação; pode-se observar que os maiores valores dos tempos de quebra das curvas foram encontrados para as menores vazões com as três concentrações de entrada do efluente simulado.

Santos (2005) destacou que para uma mesma concentração de entrada de efluente sintético igual a 10%, os tempos de quebra da curva foram praticamente equivalentes, mesmo com valores diferentes de posição do leito (10,0 e 20,0 cm) e vazões de operação (4,4 e 10 cm³/s); a saturação iniciava-se nos primeiros instantes de funcionamento do equipamento. O mesmo comportamento foi observado para vazões de operação iguais a 4,4 e 10,0 cm³/s, não apresentando variações quanto ao comportamento da curva de ruptura, para a concentração inicial de 20% nas posições de coleta, no leito fixo, de 10,0 e 20,0 cm. A autora concluiu que a influência da vazão de operação sobre as curvas de ruptura foi melhor observada utilizando-se uma concentração de entrada de efluente igual a 7,2% e que a menor vazão de operação de 2,5 cm³/s apresentou uma maior zona de adsorção, quando comparada com os experimentos realizados a vazões de operação de 7,5 e 12,0 cm³/s. Este comportamento também foi observado para o sistema utilizado neste trabalho, com exceção para curva da concentração percentual de 40%, onde os valores foram praticamente equivalentes para as três vazões utilizadas.

Tavares (2007) utilizando o sistema BTEX/ carvão ativado de casca de coco, também observou que a diminuição da vazão de entrada no leito com menor altura de 1,5 cm retardou a ruptura em quase 80 minutos, mostrando que o tempo de retenção dentro da coluna de adsorção é um fator bastante significativo no processo.

4.1.7 Planejamento Experimental e Otimização dos Dados Experimentais

Através da análise do planejamento experimental foi possível a otimização da coluna de leito fixo para adsorção de contaminantes em escala bancada, com o objetivo de determinar as condições mais favoráveis e menos favoráveis para os experimentos realizados, para que as variáveis que realmente apresentam influências significativas na resposta possam ser avaliadas ao mesmo tempo. A

interpretação dos resultados pode ser esclarecedora com a análise das superfícies de resposta, já que as mesmas representam graficamente os valores das respostas obtidas dos dados experimentais, a cada ensaio, como função das variáveis estudadas.

4.1.7.1 Resultados do planejamento fatorial completo 2³

Os valores para a capacidade de adsorção em leito fixo para o sistema gasolina/ bagaço de cana nas condições operacionais utilizadas foram obtidos através da Equação (22) e estão descritos na Tabela 6. Os valores obtidos variaram de 0,464 a 1,234mL/g, para as condições operacionais 8,5 cm³/s; 20,4cm; 50% e 20,0 cm³; 39,9 cm; 50%, respectivamente.

Santos (2005) desenvolveu pesquisa de adsorção em leito fixo em escala piloto, utilizando o sistema hidrocarbonetos totais/ bagaço de cana, e verificou que os valores de adsorção foram em torno de 6,89 mL/g , e atribuiu os pequenos desvios dos valores da quantidade adsorvida na saturação do leito fixo, ao empacotamento da coluna, uma vez que a biomassa é colocada seca, possuindo inicialmente um valor para a porosidade que durante a corrida experimental, observa-se uma mudança da porosidade do leito. Entretanto, quando a autora utilizou o sistema gasolina/ bagaço de cana, os valores de adsorção foram aproximadamente iguais a 7,5 mL/g.

A análise dos resultados para o planejamento experimental utilizando a capacidade de adsorção da biomassa (q_0) como variável resposta foi realizada através de métodos estatísticos, com a utilização do programa STATISTICA[®] 7.0, de acordo com o planejamento fatorial completo 2³ com três pontos centrais, cuja matriz estatística está descrita na Tabela 6. Nesta tabela são apresentadas as variáveis codificadas e reais e a variável resposta para os ensaios de adsorção de gasolina utilizando bagaço de cana como biomassa, em coluna de leito fixo. Foi realizada a análise de efeitos para a resposta e a possibilidade de obter um modelo estatisticamente significativo e preditivo para esta resposta.

TABELA 6 – Resultados do planejamento fatorial 2^3 – Matriz das variáveis independentes e variável resposta para os ensaios de adsorção em leito fixo.

ENSAIO	C_o (%)		Q (cm^3/s)		Z (cm)		q_o (mL/g)
01	-	30	-	8,5	-	20,4	0,901
02	+	50	-	8,5	-	20,4	0,464
03	-	30	+	20	-	20,4	0,756
04	+	50	+	20	-	20,4	0,613
05	-	30	-	8,5	+	39,9	0,938
06	+	50	-	8,5	+	39,9	0,605
07	-	30	+	20	+	39,9	0,824
08	+	50	+	20	+	39,9	1,234
09C	0	40	0	14,3	0	30,2	0,505
10C	0	40	0	14,3	0	30,2	0,495
11C	0	40	0	14,3	0	30,2	0,538

a) Análise estatística

O efeito das variáveis independentes (concentração inicial de gasolina, posição do leito fixo de bagaço de cana e vazão de operação) sobre a variável dependente quantidade adsorvida de gasolina foi avaliado mediante uma análise estatística, com um nível de 95% de confiança. Este estudo está ilustrado na Figura 28.

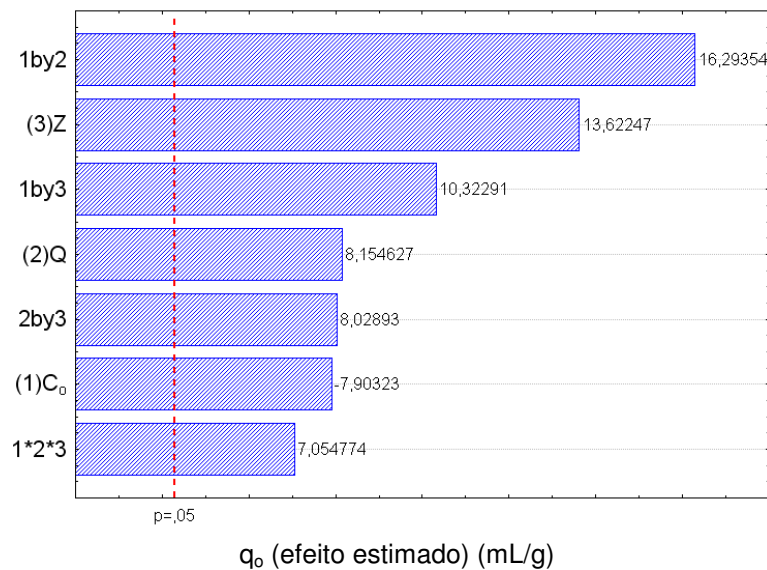


FIGURA 28 - Diagrama de Pareto dos efeitos das variáveis independentes sobre a quantidade adsorvida.

Por meio do Diagrama de Pareto, ilustrado na Figura 28, pode-se verificar que todas as variáveis independentes, bem como as interações entre elas são estatisticamente significativas sobre a quantidade adsorvida, ao nível de 95% de confiança, sendo o coeficiente de determinação (R^2) de 0,70; o índice de perdas diminui com o aumento da concentração de gasolina e há tendência de aumentar com o efeito combinado do tempo e da vazão. A influência da interação da concentração inicial de gasolina com a vazão de operação é o fator mais significativo seguido da altura do leito fixo de biomassa, e a concentração de gasolina é o fator menos importante no processo de adsorção de biomassa.

Com base no Diagrama de Pareto foi possível concluir que:

- O bagaço de cana é incapaz de adsorver graduações elevadas da concentração de gasolina.
- A partir do momento que ocorre a interação entre a concentração e a vazão volumétrica, observa-se um efeito sinérgico (potencializador). Mesmo a concentração sendo representada por um valor negativo, a vazão é quem produz o diferencial para que ocorra uma maior adsorção.
- A vazão por si só, já possui um efeito significativo. Dessa maneira, pode-se dizer que a vazão é o determinante na maior ou menor capacidade de adsorção da gasolina. Por meio deste estudo, verifica-se que a concentração pode ser prejudicial ao sistema avaliado possivelmente pela grande limitação de adsorção do bagaço.
- A altura de coleta também mostrou um resultado positivo, porém não sendo determinante, como foi a vazão de operação.

b) Análise estatística para a resposta do planejamento

Os efeitos das variáveis independentes na resposta capacidade de adsorção estão apresentados na Tabela 7, com intervalo de confiança de 95%. Os efeitos são considerados estatisticamente significativos quando seus valores forem superiores ao desvio do efeito.

TABELA 7 – Estimativa dos efeitos para a quantidade de massa adsorvida.

VARIÁVEIS INDEPENDENTES	Coeficientes de regressão	P	Limite de confiança - 95%	Limite de confiança + 95%
Média	0,7157	0,000090	0,6865	0,7442
C _o	-0,0629	0,015635	-0,0971	-0,0286
Q	0,0649	0,014707	0,0306	0,0991
Z	0,1084	0,005346	0,0741	0,1426
C _o *Q	0,1296	0,003746	0,0954	0,1638
C _o *Z	0,0821	0,009254	0,0479	0,1163
Q*Z	0,0639	0,015161	0,0296	0,0981
C _o *Q*Z	0,0561	0,019507	0,0219	0,0903

Através do Diagrama de Pareto pode-se verificar a influência negativa da concentração em relação aos outros parâmetros e, a significância dos efeitos combinados e individuais das variáveis independentes. Os efeitos estatisticamente significativos para a quantidade adsorvida estão à direita da reta vertical indicativa do limite de confiança de 95%. Observa-se também que a vazão de operação (Q) não apresentou efeito significativo bem como a interação de Q com Z, nos resultados obtidos.

A porcentagem de variação explicada pela regressão em torno da média foi de 70,32%. A qualidade do ajuste é de 1,1%, o que significa que não houve um bom ajuste entre os valores observados e os preditos pela correlação. O valor de F obtido pelo modelo foi uma vez menor que o valor do ponto da distribuição F a um nível de confiança de 95%. De acordo com Barros Neto *et al.* (1996), o modelo pode ser considerado preditivo quando o valor de F calculado for superior a duas vezes o valor de F tabelado, o que não aconteceu no caso deste processo.

A comparação entre os valores experimentais e os calculados por meio do modelo de primeira ordem em ajuste linear para a quantidade adsorvida está ilustrado na Figura 29. Verificou-se que o modelo ajustado aos dados da quantidade adsorvida apresentou uma distribuição dos pontos em torno da reta ideal, com tendências.

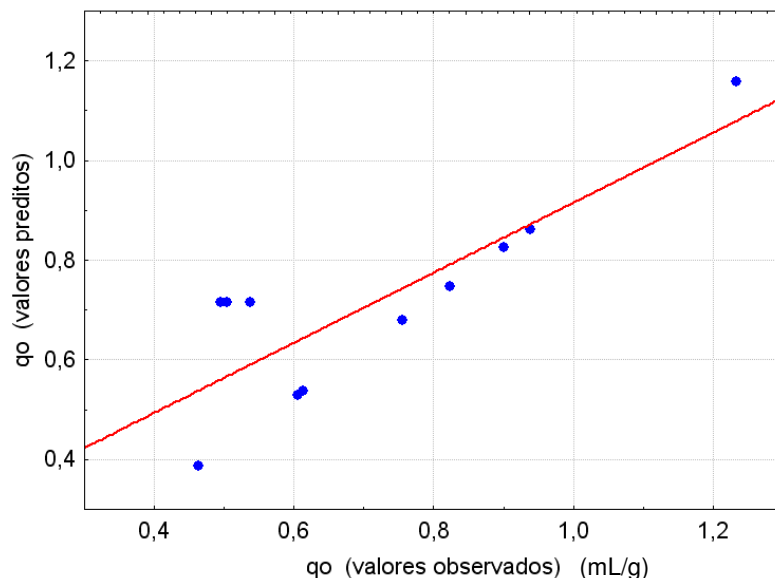


FIGURA 29 – Valores observados em função dos valores preditos – q_0 (capacidade de adsorção).

A Figura 30 apresenta uma distribuição aleatória dos resíduos, indicando que o modelo não representou forma adequada às variações da quantidade adsorvida de gasolina.

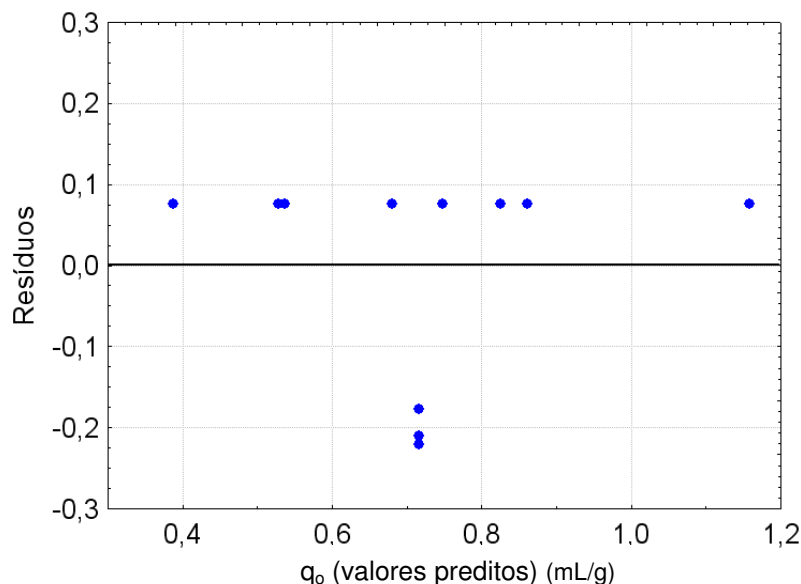


FIGURA 30 – Distribuição dos resíduos – q_0 .

Embora a análise feita para a variável capacidade de adsorção tenha apresentado efeito estatisticamente significativo para todas as variáveis independentes e suas interações, optou-se por não trabalhar com um modelo polinomial em base estatística, já que o teste F da regressão e da falta de ajuste não

foram estatisticamente significativos e preditivos, respectivamente. A análise estatística não gerou um modelo estatisticamente significativo e preditivo para a capacidade de adsorção.

A não aleatoriedade dos resíduos sugere a necessidade da introdução de termos quadráticos nos termos dessas variáveis, ou seja, a ampliação da matriz com a introdução de termos axiais. Para confirmar a necessidade de pontos axiais será introduzido o estudo do efeito da curvatura na análise estatística.

4.1.7.2 Efeito da curvatura

Para confirmar a necessidade de pontos axiais foi introduzido o efeito da curvatura na análise estatística e, como pode ser observado no Diagrama de Pareto (Figura 31), o efeito da curvatura sobre a quantidade adsorvida foi a variável com maior significância estatística no nível de 95% de confiança, e o coeficiente de determinação aumentou de 0,70 para 0,95.

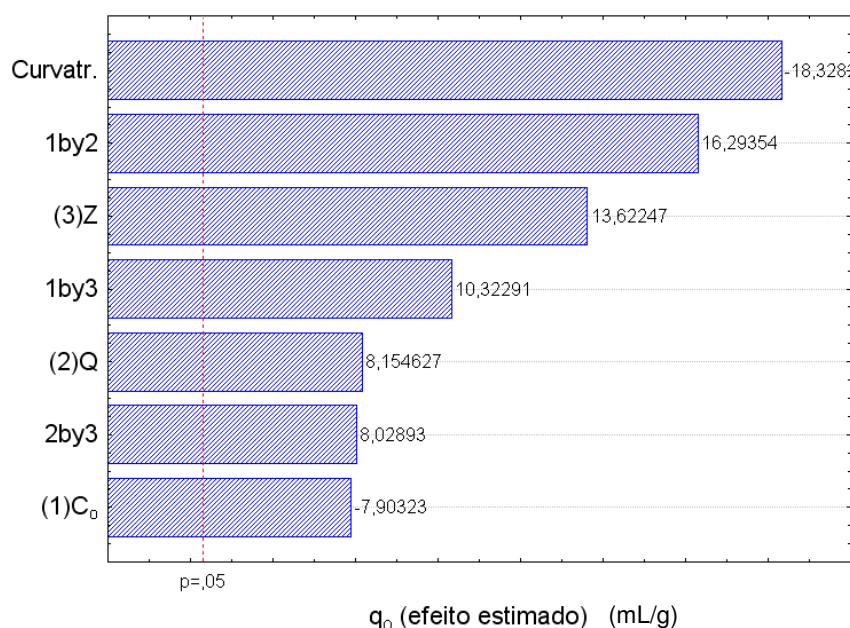


FIGURA 31 – Diagrama de Pareto para quantidade adsorvida, com o efeito da curvatura.

A comparação entre os valores experimentais e os calculados através do modelo, para a quantidade adsorvida, está ilustrado na Figura 32.

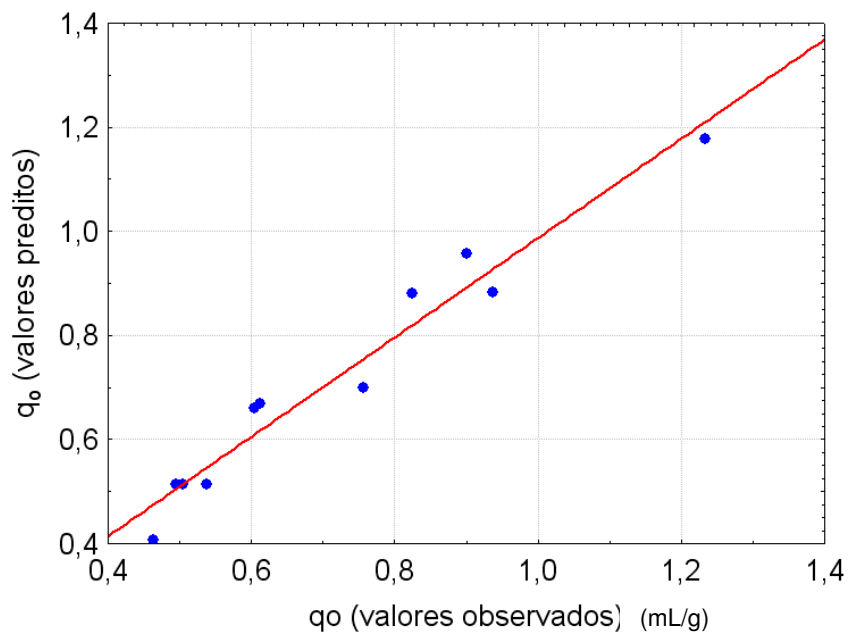


FIGURA 32 - Valores observados em função dos valores preditos com efeito da curvatura – q_o (quantidade adsorvida).

Através da Figura 33, observa-se o gráfico dos resíduos em função dos valores preditos pelo modelo para a quantidade adsorvida. Comparando-se esta figura com a Figura 30 observa-se uma distribuição aleatória dos resíduos para a resposta quantidade adsorvida. Este resultado reforça a necessidade da ampliação da matriz com a introdução de termos axiais.

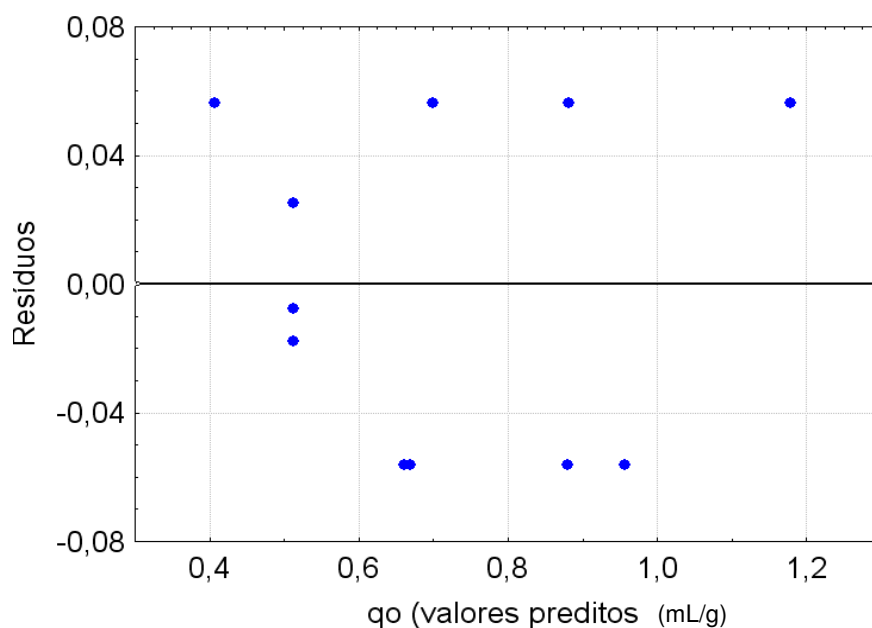


FIGURA 33 – Distribuição dos resíduos – q_o .

Santos (2005) verificou que as condições mais favoráveis para operação de leito fixo, dentro das variáveis de entrada utilizadas foram: concentração de contaminante de efluente sintético abaixo de 6,6%, vazão de operação abaixo de 2,5 cm³/s e posição de coleta no leito fixo igual a 23,6 cm. As condições menos favoráveis de operação do leito fixo, nas quais ocorreu a saturação nos primeiros instantes de funcionamento foram: concentração de contaminante no efluente sintético, superior a 23,6%, vazão de operação 12,0 cm³/s e posição do leito fixo de 6,6 cm.

4.2 TEÓRICOS

4.2.1 Análise das Curvas de Ruptura via Modelo Empírico

Os modelos obtidos através das análises da regressão linear estão destacados como mostrado nas Tabelas 8 a 10 e as Figuras 34 a 38, para vazões de operação iguais a 8,5; 14,3 e 20,0 cm³/s, utilizando valores percentuais de concentrações iniciais do efluente contaminado de 30; 40 e 50% e posições do leito fixo de biomassa iguais a 20,4; 30,2 e 39,9 cm.

Na Tabela 8 são apresentados os parâmetros das equações obtidos na análise de regressão dos dados da relação concentração final de contaminante e concentração inicial de contaminante (C/C_0), em função do tempo (t) em segundos para vazão de operação igual a 8,5 cm³/s.

TABELA 8 - Parâmetros das equações de regressão, ajustadas aos dados C/C_o em função do tempo, para Q = 8,5 cm³/s.

EQUAÇÕES		R ²	F
Q = 8,5 cm³/s e C_o = 30%			
Z1	$C/C_o = 0,99587 + (-0,15305 - 0,99587) / [(1 + \exp(t - 99,94945) / 54,17012)]$	0,96	34,38**
Z2	$C/C_o = 1,08392 + (0,00282 - 1,08392) / [(1 + (t/153,282)^{2,37939})]$	0,98	108,73**
Z3	$C/C_o = 1,14504 + (0,00076 - 1,14504) / [(1 + (t/230,0246)^{2,55077})]$	0,98	63,55 **
Q = 8,5 cm³/s e C_o = 40%			
Z1	$C/C_o = 0,99362 + (-0,7381 - 0,99362) / [(1 + \exp(t - 16,13616) / 62,53175)]$	0,92	14,18**
Z2	$C/C_o = 1,02352 + (0,00532 - 1,02352) / [(1 + (t/110,8439)^{2,70509})]$	0,99	209,96**
Z3	$C/C_o = 1,13941 + (0,0046 - 1,13941) / [(1 + (t/208,9899)^{2,5317})]$	0,93	38,36**
Q = 8,5 cm³/s e C_o = 50%			
Z1	$C/C_o = 0,9989 + (-2,84615 - 0,9989) / [(1 + \exp(t + 54,91184) / 51,7388)]$	0,97	52,08**
Z2	$C/C_o = 1,00957 + (0,00051 - 1,00957) / [(1 + (t/75,20351)^{2,94172})]$	0,98	118,80**
Z3	$C/C_o = 0,98476 + (0,00243 - 0,98476) / [(1 + (t/111,55308)^{5,30656})]$	0,99	158,04**

* Significativo a 5% de probabilidade pelo teste F.

** Significativo a 1% de probabilidade pelo teste F.

Na análise desenvolvida para vazão de 8,5 cm³/s foram observados bons valores dos coeficientes de determinação (R²) para as equações, indicando bom ajuste da equação aos dados. Os coeficientes de determinação variaram de 0,92 a 0,99, ou seja, o modelo encontrado pode explicar 92% a 99% dos fenômenos observados, como mostrado na Figura 34. Foram verificados pelo teste F os níveis de significância dos modelos, assegurando a confiabilidade de cada modelo ajustado.

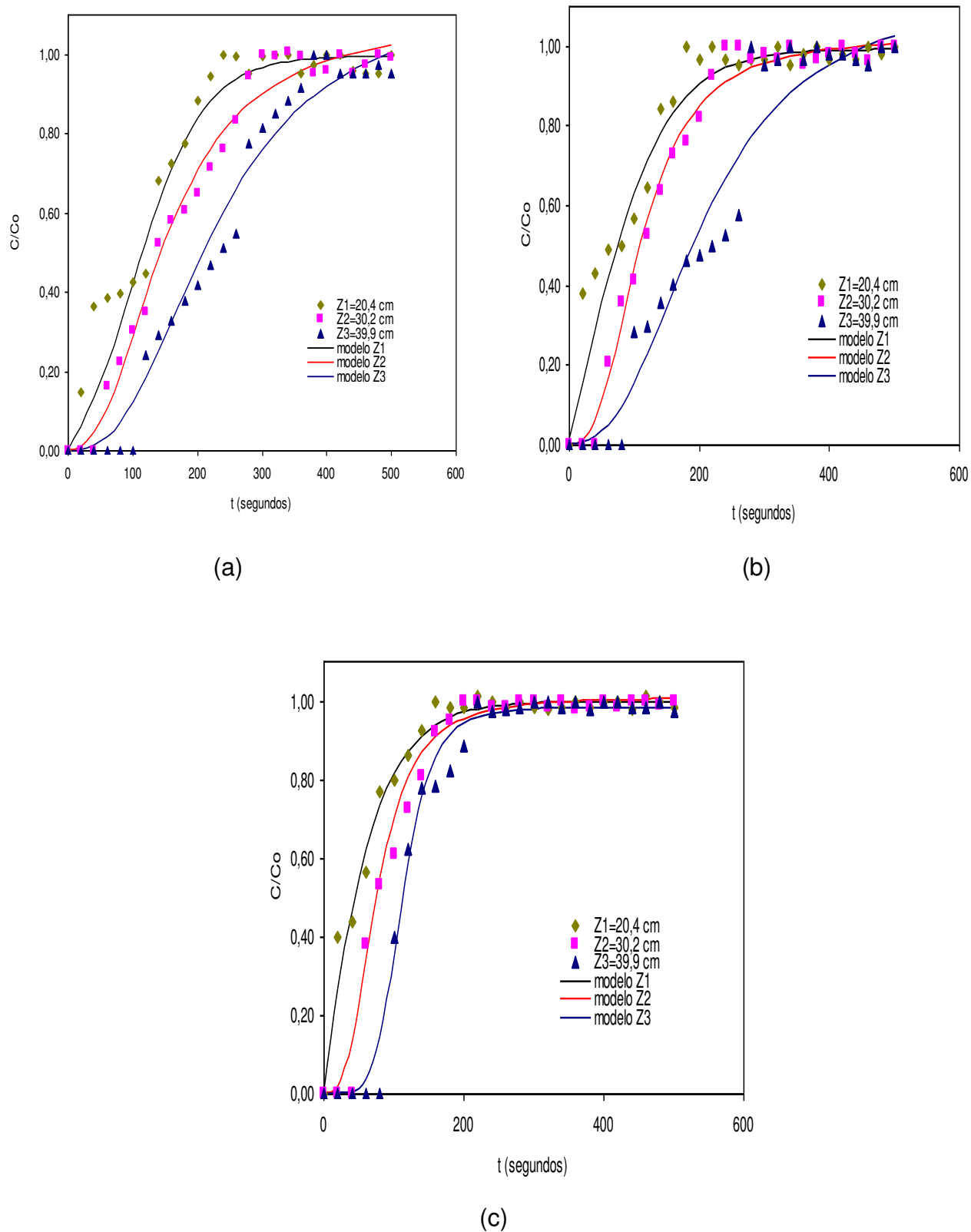


FIGURA 34 - Curvas ajustadas pelos modelos nas posições Z1, Z2 e Z3 em função do tempo, para $Q = 8,5 \text{ cm}^3/\text{s}$ e C_0 : (a) 30%, (b) 40% e (c) 50%.

Na Tabela 9 são apresentados os parâmetros das equações obtidos na análise de regressão dos dados da relação concentração final de contaminante e concentração inicial de contaminante (C/C_0) em função do tempo (t) em segundos, para vazão de operação igual a $14,3 \text{ cm}^3/\text{s}$, incluindo os pontos centrais.

TABELA 9 - Parâmetros das equações de regressão, ajustadas aos dados C/C_0 em função do tempo, para $Q = 14,3 \text{ cm}^3/\text{s}$.

EQUAÇÕES		R ²	F
Q = 14,3 cm³/s e C₀ = 30%			
Z1	$C/C_0 = 0,99106 + (-0,1292-0,99106)/[(1 + \exp(t-53,1061)/27,06603)]$	0,97	40,50**
Z2	$C/C_0 = 0,98791 + (-0,25622-0,98791)/[(1 + \exp(t-50,21823)/38,49954)]$	0,99	291,97**
Z3	$C/C_0 = 1,00646 + (0,00841-1,00646)/[(1 + (t/69,134)^{2,13621})]$	0,99	131,52**
Q = 14,3 cm³/s e C₀ = 40% (PC1)			
Z1	$C/C_0 = 0,99969 + (0,00937-0,99969)/[(1 + (t/31,22234)^{1,95812})]$	0,97	60,64**
Z2	$C/C_0 = 1,00008 + (0,00106-1,00008)/[(1 + (t/42,171)^{1,79105})]$	0,97	48,18**
Z3	$C/C_0 = 0,99989 + (0,004-0,99989)/[(1 + (t/99,61478)^{10,48527})]$	0,95	26,14**
Q = 14,3 cm³/s e C₀ = 40% (PC2)			
Z2	$C/C_0 = 1,00027 + (0,01221-1,00027)/[(1 + (t/40,6795)^{1,82359})]$	0,97	47,58**
Q = 14,3 cm³/s e C₀ = 40% (PC3)			
Z2	$C/C_0 = 1,00754 + (0,00144-1,00754)/[(1 + (t/43,83257)^{1,7799})]$	0,97	45,71**
Q = 14,3 cm³/s e C₀ = 50%			
Z1	$C/C_0 = 1,00337 + (0,00414-1,00337)/[(1 + (t/20,68284)^{1,47098})]$	0,99	198,68**
Z2	$C/C_0 = 1,01936 + (0,01752-1,01936)/[(1 + (t/32,17036)^{1,62642})]$	0,98	87,44**
Z3	$C/C_0 = 0,98275 + (-0,00309-0,98275)/[(1 + \exp(t-73,83949)/14,67638)]$	0,99	660,17**

* Significativo a 5% de probabilidade pelo teste F.

** Significativo a 1% de probabilidade pelo teste F.

Foram observados bons valores dos coeficientes de determinação R^2 , variando de 0,95 a 0,99, para as equações destacadas na Tabela 9, indicando bom ajuste da equação aos dados. As curvas ajustadas pelos modelos para Z1, Z2 e Z3 em função do tempo, são mostradas nas Figuras 35 a 37, incluindo as curvas obtidas nos pontos centrais. O modelo encontrado pode explicar 95% a 99% dos fenômenos observados.

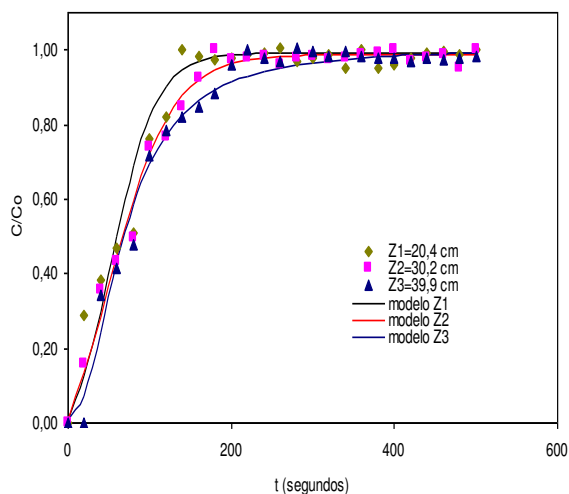


FIGURA 35 - Curvas ajustadas pelos modelos nas posições axiais Z1, Z2 e Z3 em função do tempo, para $Q = 14,3 \text{ cm}^3/\text{s}$ e $C_0 = 30\%$.

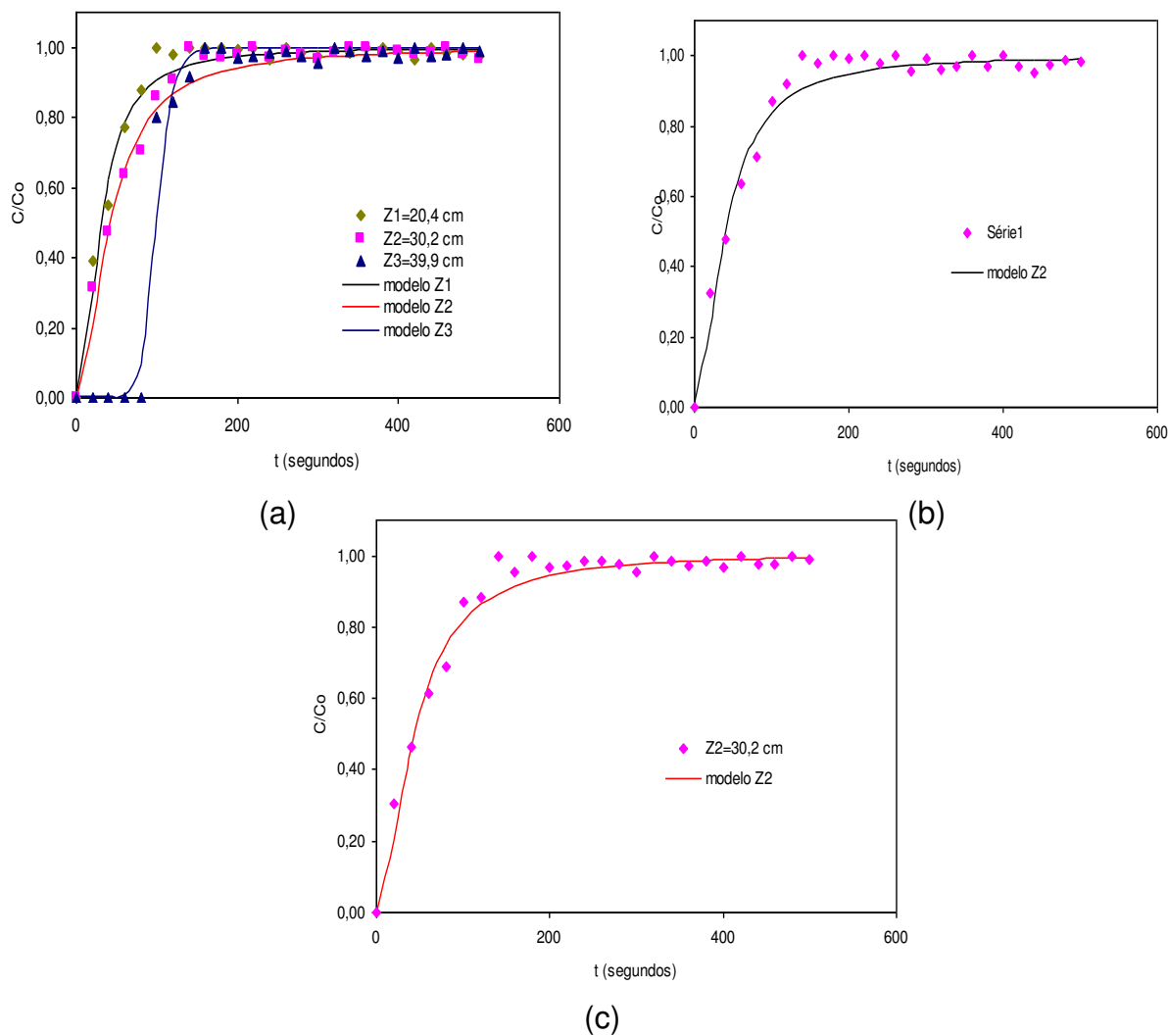


FIGURA 36 - Curvas ajustadas pelos modelos nas posições axiais Z1, Z2 e Z3 em função do tempo, para $Q = 14,3 \text{ cm}^3/\text{s}$ e $C_0 = 40\%$: (a) PC1, (b) PC2 e (c) PC3.

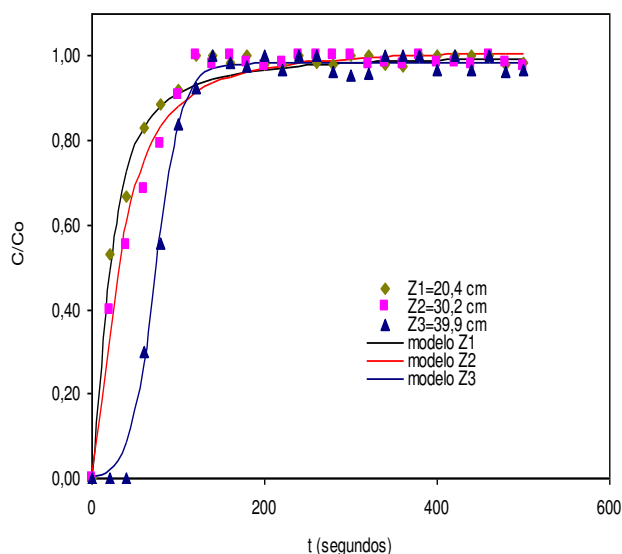


FIGURA 37 - Curvas ajustadas pelos modelos nas posições axiais Z1, Z2 e Z3 em função do tempo, para $Q = 14,3 \text{ cm}^3/\text{s}$ e $C_0 = 50\%$.

Na Tabela 10 são apresentados os parâmetros das equações obtidos na análise de regressão dos dados da relação concentração final de contaminante e concentração inicial de contaminante (C/C_0) em função do tempo (t) em segundos, para vazão de operação igual a $20,0 \text{ cm}^3/\text{s}$.

TABELA 10 - Parâmetros das equações de regressão, ajustadas aos dados C/C_0 em função do tempo, para $Q = 20,0 \text{ cm}^3/\text{s}$.

EQUAÇÕES		R^2	F
$Q = 20,0 \text{ cm}^3/\text{s}$ e $C_0 = 30\%$			
Z1	$C/C_0 = 0,98077 + (0,00212 - 0,98077) / [(1 + (t/24,01072)^{2,27023})]$	0,99	260,43**
Z2	$C/C_0 = 1,00552 + (0,00282 - 1,00552) / [(1 + (t/37,44017)^{1,76034})]$	0,97	53,94**
Z3	$C/C_0 = 0,97975 + (0,00189 - 0,97975) / [(1 + (t/67,6092)^{3,65161})]$	0,99	200,03**
$Q = 20,0 \text{ cm}^3/\text{s}$ e $C_0 = 40\%$			
Z1	$C/C_0 = 0,98946 + (0,00182 - 0,98946) / [(1 + (t/16,55392)^{1,82095})]$	0,99	312,91**
Z2	$C/C_0 = 1,00387 + (0,00703 - 1,00387) / [(1 + (t/21,99206)^{1,53333})]$	0,98	83,22**
Z3	$C/C_0 = 0,98049 + (0,00022 - 0,98049) / [(1 + (t/94,58236)^{21,01978})]$	0,99	132,29**
$Q = 20,0 \text{ cm}^3/\text{s}$ e $C_0 = 50\%$			
Z1	$C/C_0 = 0,99584 + (0,00104 - 0,99584) / [(1 + (t/19,19001)^{2,3817})]$	0,99	1311,28**
Z2	$C/C_0 = 0,98916 + (0,00245 - 0,98916) / [(1 + (t/33,12356)^{7,20047})]$	0,99	537,57**
Z3	$C/C_0 = 0,98521 + (0,00018 - 0,98521) / [(1 + (t/76,96441)^{12,91975})]$	0,99	469,99**

* Significativo a 5% de probabilidade pelo teste F.

** Significativo a 1% de probabilidade pelo teste F.

Por meio dos parâmetros das equações de regressão, ajustadas aos dados C/C_0 em função do tempo podem-se observar bons valores dos coeficientes de determinação (R^2), indicando bom ajuste da equação aos dados. Os melhores valores de R^2 foram observados utilizando a vazão de $20,0 \text{ cm}^3/\text{s}$, e variaram de 0,97 a 0,99, ou seja, o modelo encontrado pode explicar 97% a 99% dos fenômenos observados. As curvas ajustadas pelos modelos são mostradas na Figura 38.

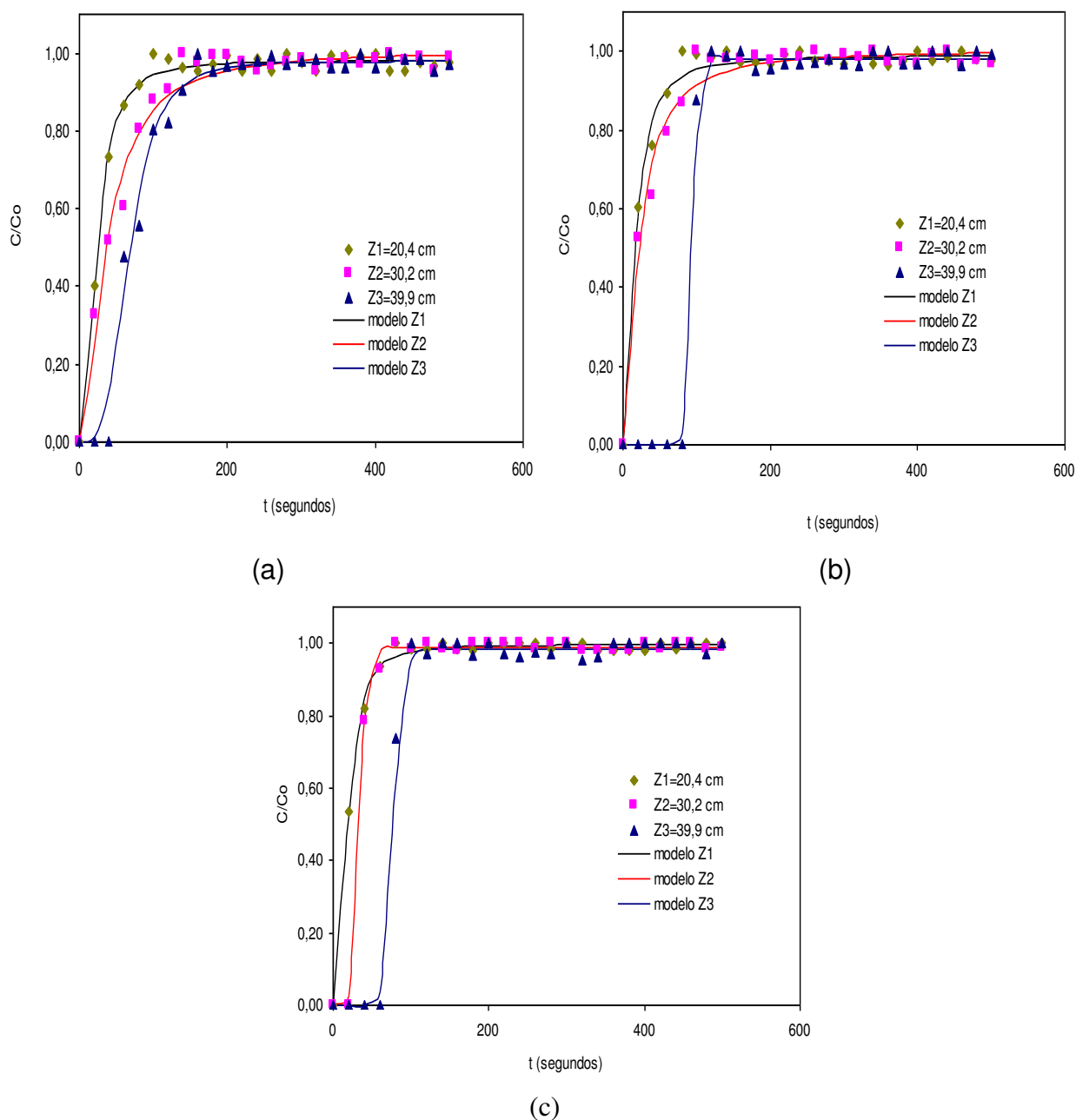


FIGURA 38 - Curvas ajustadas pelos modelos nas posições axiais Z1, Z2 e Z3 em função do tempo, para $Q = 20,0 \text{ cm}^3/\text{s}$ e C_0 : (a) 30%, (b) 40% e (c) 50%.

4.2.2 Análise das Curvas de Ruptura via Modelo Fenomenológico

4.2.2.1 Análise numérica das soluções

Antes da análise das curvas de ruptura via modelo fenomenológico foi feita uma análise numérica das três soluções do modelo matemático (Equação 14), apresentadas por Ruthven (1984), com relação ao tempo adimensional (τ) e o comprimento adimensional (ξ).

Por meio da análise fenomenológica das curvas de ruptura foi possível observar que os resultados obtidos com os três modelos descritos nas Equações 18, 19 e 20, representadas na Figura 39, apresentaram comportamentos semelhantes. Verificou-se que a relação entre a concentração final e a concentração inicial do contaminante (C/C_0) referente ao maior valor do tempo adimensional (τ) igual a 10, tende para 1,0 correspondendo a saturação.

A solução do modelo representada pela Equação 20 se ajusta a pequenos valores de τ , enquanto as soluções dos modelos representadas nas Equações 18 e 19 não se adequam a valores pequenos de τ . Pode-se observar que as diferentes curvas obtidas com as diferentes soluções apresentaram discrepâncias significativas entre si.

De acordo com Ruthven (1984), o modelo simplificado (Equação 20) deve ser aplicado para valores altos do comprimento adimensional (ξ), enquanto que a solução aproximada (Equação 19) deve ser usada para valores de ξ maiores que 2,0.

Aplicando as três soluções do modelo para $Q = 8,5 \text{ cm}^3/\text{s}$ e $Z_1 = 20,4 \text{ cm}$, foi observado que a solução completa (Equação 18) apresentou erro menor que 3,5%, confirmando o melhor ajuste aos dados experimentais. As soluções denominadas de aproximada e assintótica (Equações 19 e 20) apresentaram erros superiores aos encontrados com a solução definida pela Equação 18, iguais a 5,1 e 4,7%, respectivamente.

As curvas de ruptura obtidas apresentaram melhores ajustes para tempos superiores a 60 segundos (Figura 39). Foi possível observar que o Modelo da Força Impulsora Linear, pode ser usado para descrever fenomenologicamente o processo de adsorção em coluna de leito fixo, com restrição à tempos pequenos. Essas

restrições podem ser explicadas através do entendimento físico do processo de adsorção em leito fixo, utilizando o sistema gasolina/ bagaço de cana-de-açúcar.

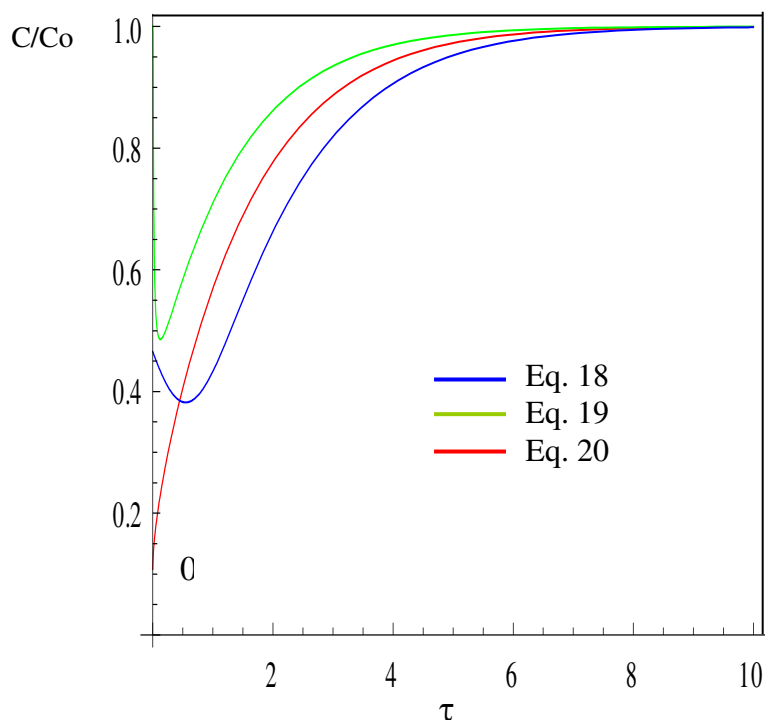


FIGURA 39 – Comparação entre a razão das concentrações obtidas com as soluções analíticas do modelo diferencial da força impulsora linear, em função do tempo adimensional.

4.2.2.2 Aplicação à adsorção de gasolina em bagaço de cana-de-açúcar

Nas Figuras 40 a 48 estão apresentadas as curvas de ruptura, obtidas através dos dados experimentais coletados ao longo do processo de adsorção de gasolina em leito fixo de biomassa bagaço de cana-de-açúcar, e as curvas obtidas utilizando a solução completa (Equação 18) do modelo da força impulsora linear, para todas as condições operacionais utilizadas neste estudo.

Na Figura 40 estão apresentadas as curvas da concentração adimensional previstas e experimentais em função do tempo, para $Q = 8,5 \text{ cm}^3/\text{s}$ e $C_0 = 30\%$.

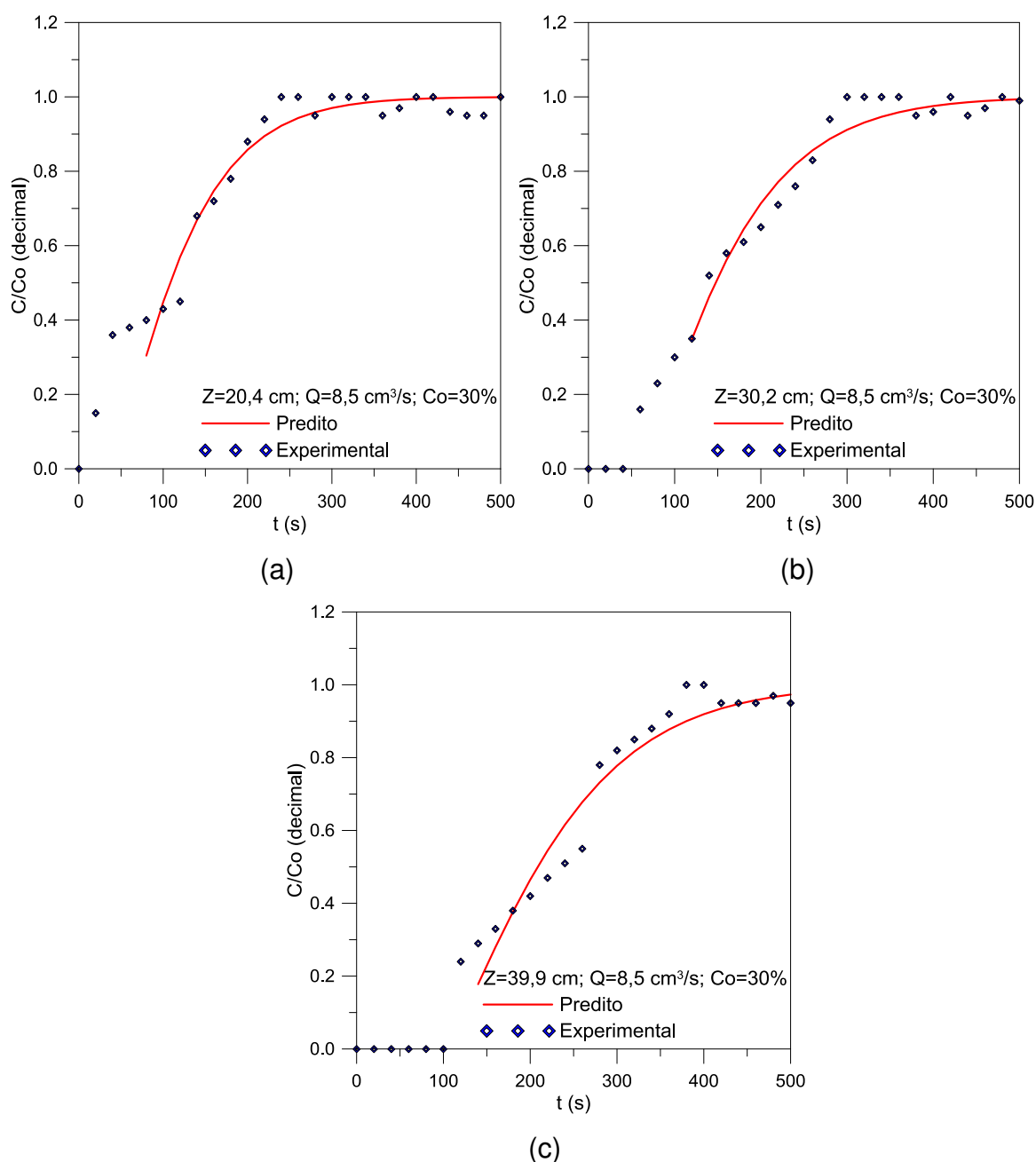


FIGURA 40 - Concentração adimensional (-) prevista e (◇) experimental em função do tempo, $Q = 8,5 \text{ cm}^3/\text{s}$, $C_0 = 30\%$ e posições axiais: (a) $Z_1 = 20,4 \text{ cm}$, (b) $Z_2 = 30,2 \text{ cm}$ e (c) $Z_3 = 39,9 \text{ cm}$.

As curvas de ruptura obtidas teoricamente com a solução do modelo matemático da força impulsora linear, apresentaram um bom ajuste aos dados experimentais para as três posições axiais do leito fixo de biomassa bagaço de cana-de-açúcar, apresentadas na Figura 40. Isto ocorre devido a limitação da aplicabilidade da solução completa com relação à tempos curtos.

Na Figura 41 estão apresentadas as curvas da concentração adimensional previstas e experimentais em função do tempo, para $Q = 8,5 \text{ cm}^3/\text{s}$ e $C_o = 40\%$.

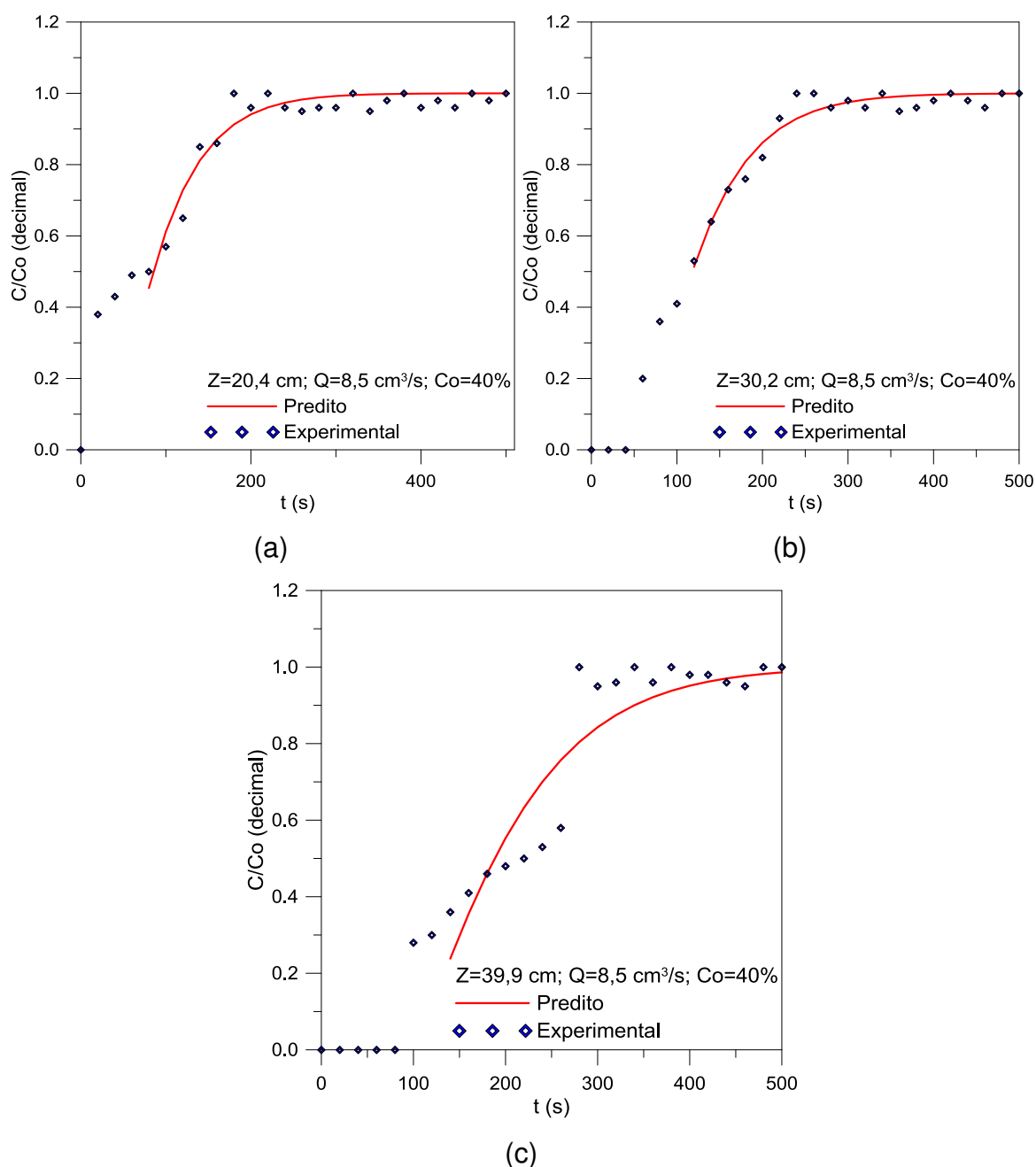


FIGURA 41 - Concentração adimensional (—) predita e (◆) experimental em função do tempo, $Q = 8,5 \text{ cm}^3/\text{s}$, $C_o = 40\%$ e posições axiais: (a) $Z_1 = 20,4 \text{ cm}$, (b) $Z_2 = 30,2 \text{ cm}$ e (c) $Z_3 = 39,9 \text{ cm}$.

Para concentração maior ou igual a 40%, foi observado um melhor ajuste dos dados teóricos aos dados experimentais; as curvas obtidas com valores preditos apresentaram o mesmo comportamento para as três alturas axiais do leito fixo, com tendência ao melhor ajuste para valores do tempo acima de 60 s.

Na Figura 42 estão apresentadas as curvas da concentração adimensional previstas e experimentais em função do tempo, para $Q = 8,5 \text{ cm}^3/\text{s}$ e $C_0 = 50\%$.

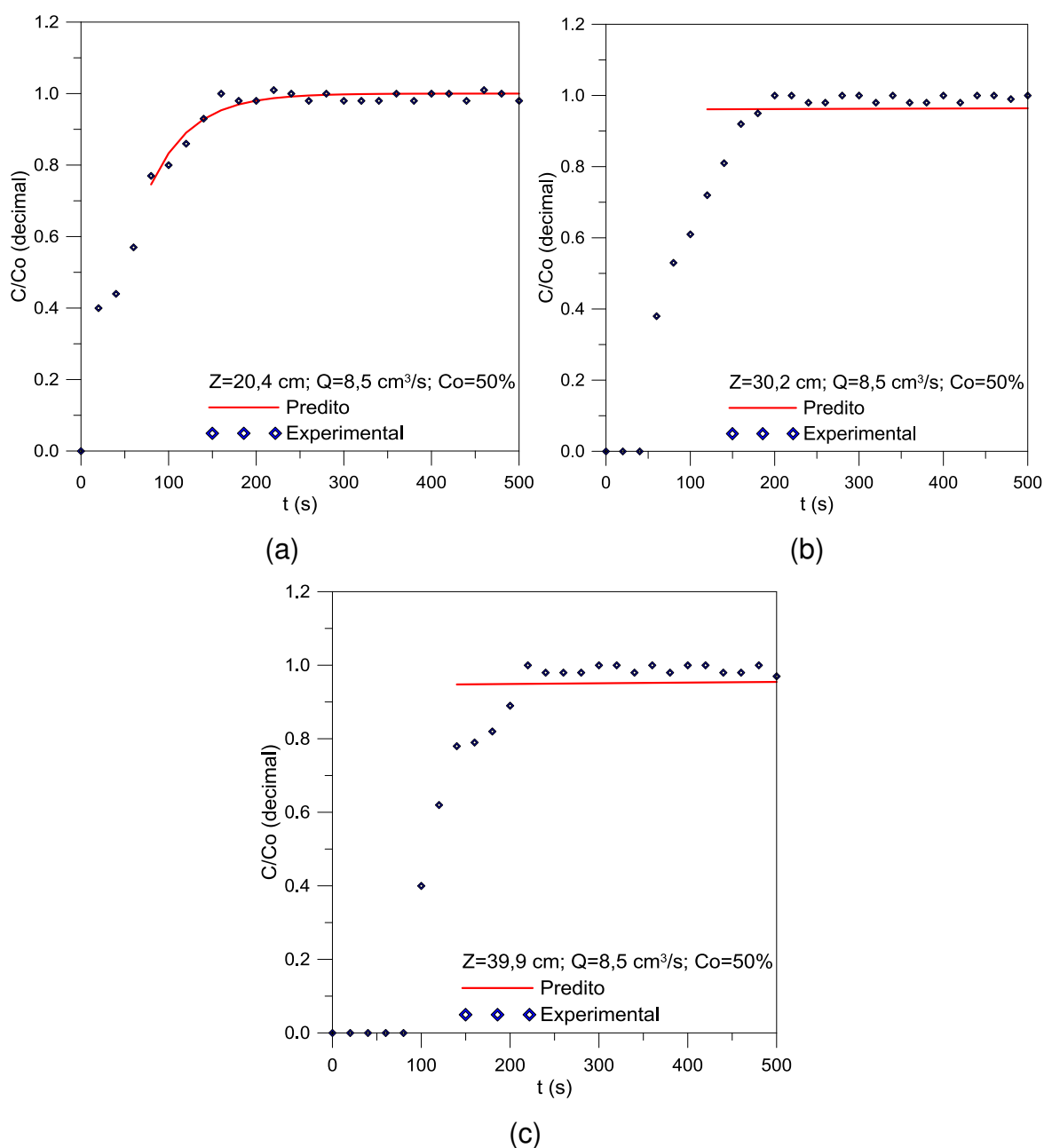


FIGURA 42 - Concentração adimensional (—) predita e (◆) experimental em função do tempo, $Q = 8,5 \text{ cm}^3/\text{s}$, $C_0 = 50\%$ e posições axiais: (a) $Z_1 = 20,4 \text{ cm}$, (b) $Z_2 = 30,2 \text{ cm}$ e (c) $Z_3 = 39,9 \text{ cm}$.

Nas curvas obtidas para a concentração inicial de contaminante, igual a 50%, o melhor ajuste ao modelo foi apresentado para altura do leito igual a 20,4 cm, também para tempos superiores a 60 s. Para as alturas 30,2 e 39,9 cm, o comportamento das curvas representativas da solução do modelo mostrou-se semelhante e linear para valores da relação C/C_0 acima de 0,8. À medida que Z

crece, ξ cresce e o tempo inicial de validade da solução do modelo tende a aumentar.

Na Figura 43 estão apresentadas as curvas da concentração adimensional previstas e experimentais em função do tempo, para $Q = 14,3 \text{ cm}^3/\text{s}$ e $C_o = 30\%$.

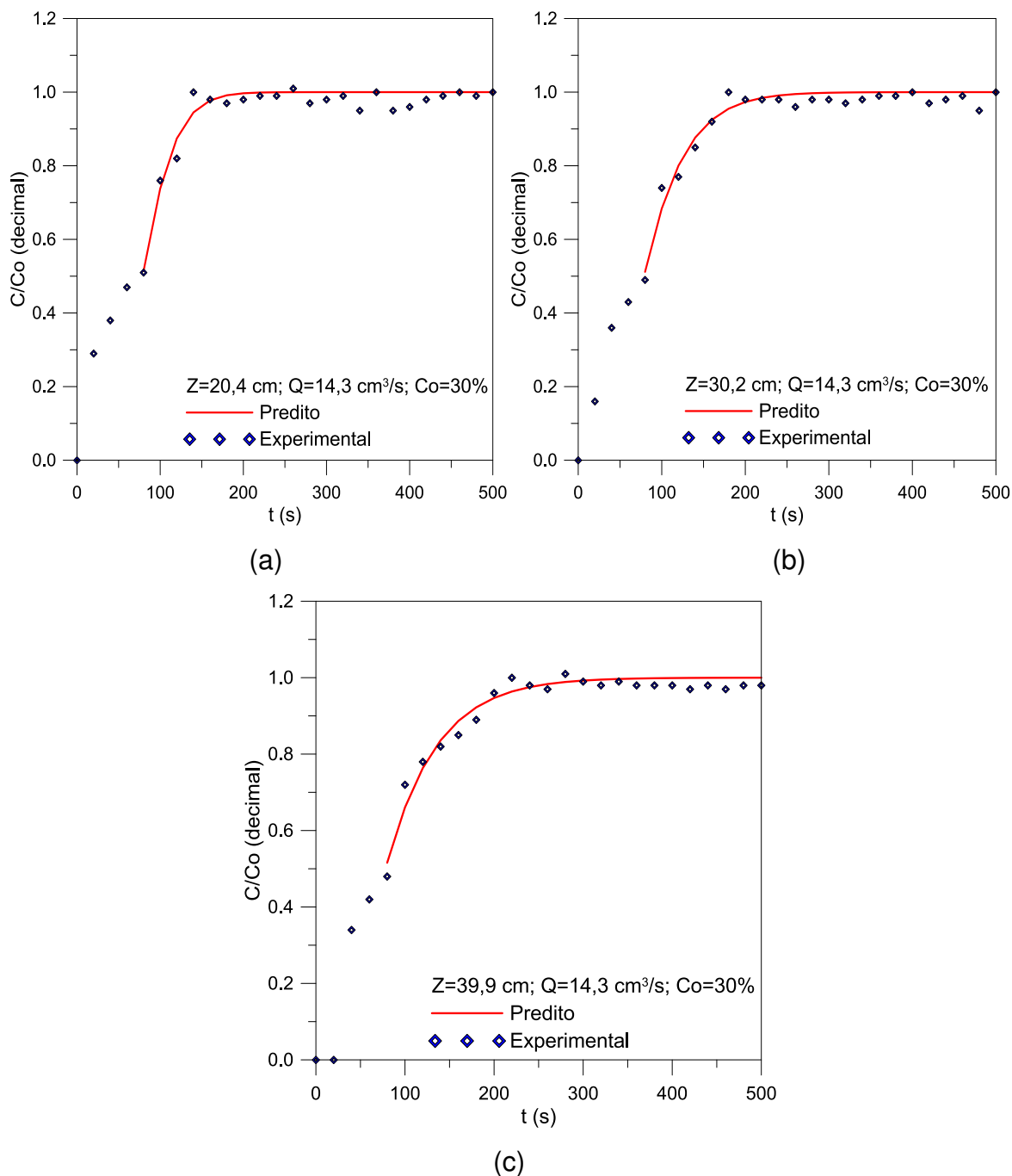


FIGURA 43 - Concentração adimensional (-) prevista e (◇) experimental em função do tempo, $Q = 14,3 \text{ cm}^3/\text{s}$, $C_o = 30\%$ e posições axiais: (a) $Z_1 = 20,4 \text{ cm}$, (b) $Z_2 = 30,2 \text{ cm}$ e (c) $Z_3 = 39,9 \text{ cm}$.

Com o aumento da vazão, o comportamento das curvas obtidas por meio da solução do modelo matemático foi semelhante para as três alturas do leito fixo, sendo possível observar um bom ajuste para tempos acima de 60 s. Isto ocorreu para valores da concentração inicial de 30, 40 e 50%.

Na Figura 44 estão apresentadas as curvas da concentração adimensional preditas e experimentais em função do tempo, para $Q = 14,3 \text{ cm}^3/\text{s}$ e $C_o = 40\%$.

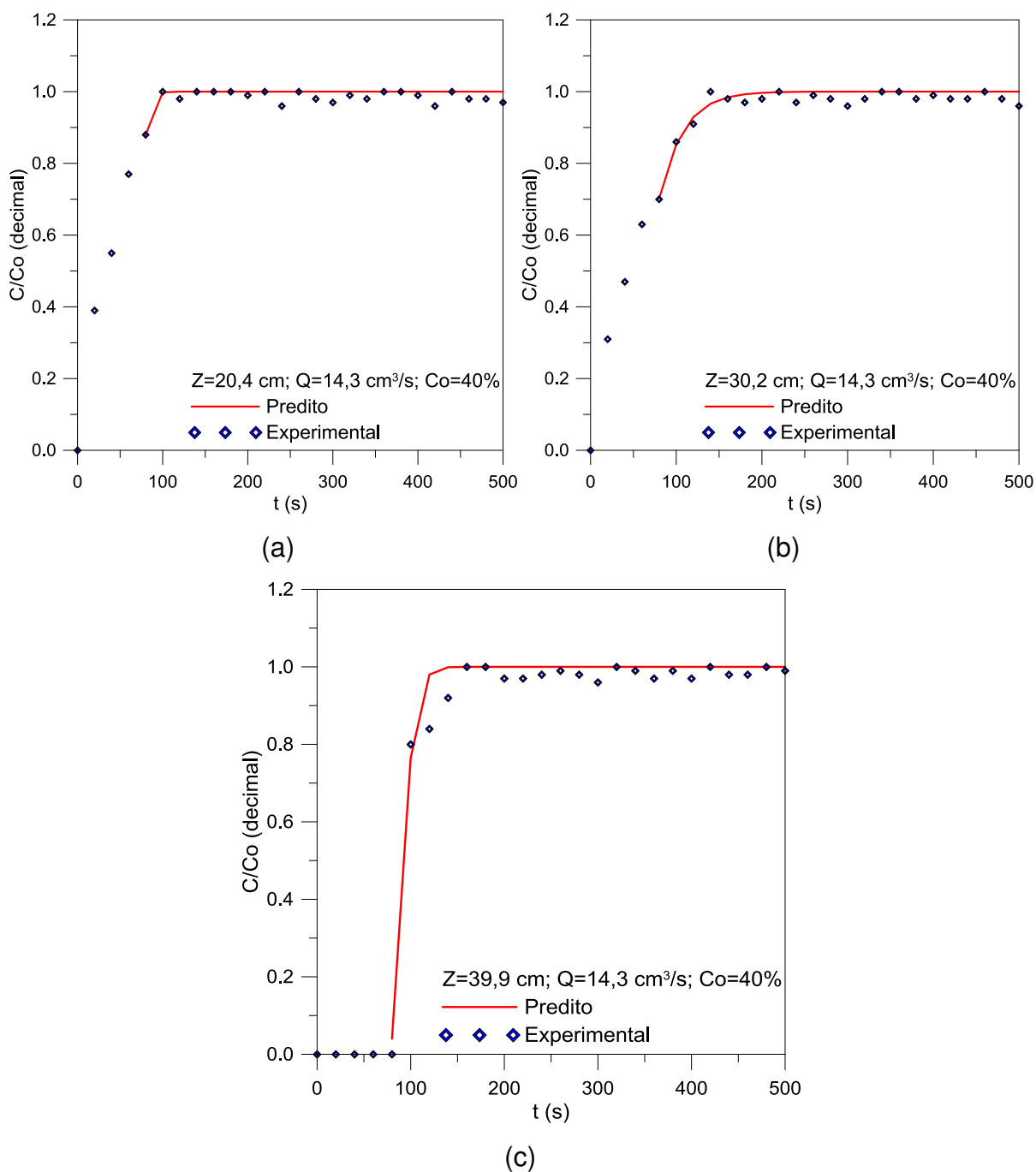


FIGURA 44 - Concentração adimensional (—) predita e (◊) experimental em função do tempo, $Q = 14,3 \text{ cm}^3/\text{s}$, $C_o = 40\%$ e posições axiais: (a) $Z_1 = 20,4 \text{ cm}$, (b) $Z_2 = 30,2 \text{ cm}$ e (c) $Z_3 = 39,9 \text{ cm}$.

Na Figura 45 estão apresentadas as curvas da concentração adimensional preditas e experimentais em função do tempo, para $Q = 14,3 \text{ cm}^3/\text{s}$ e $C_0 = 50\%$.

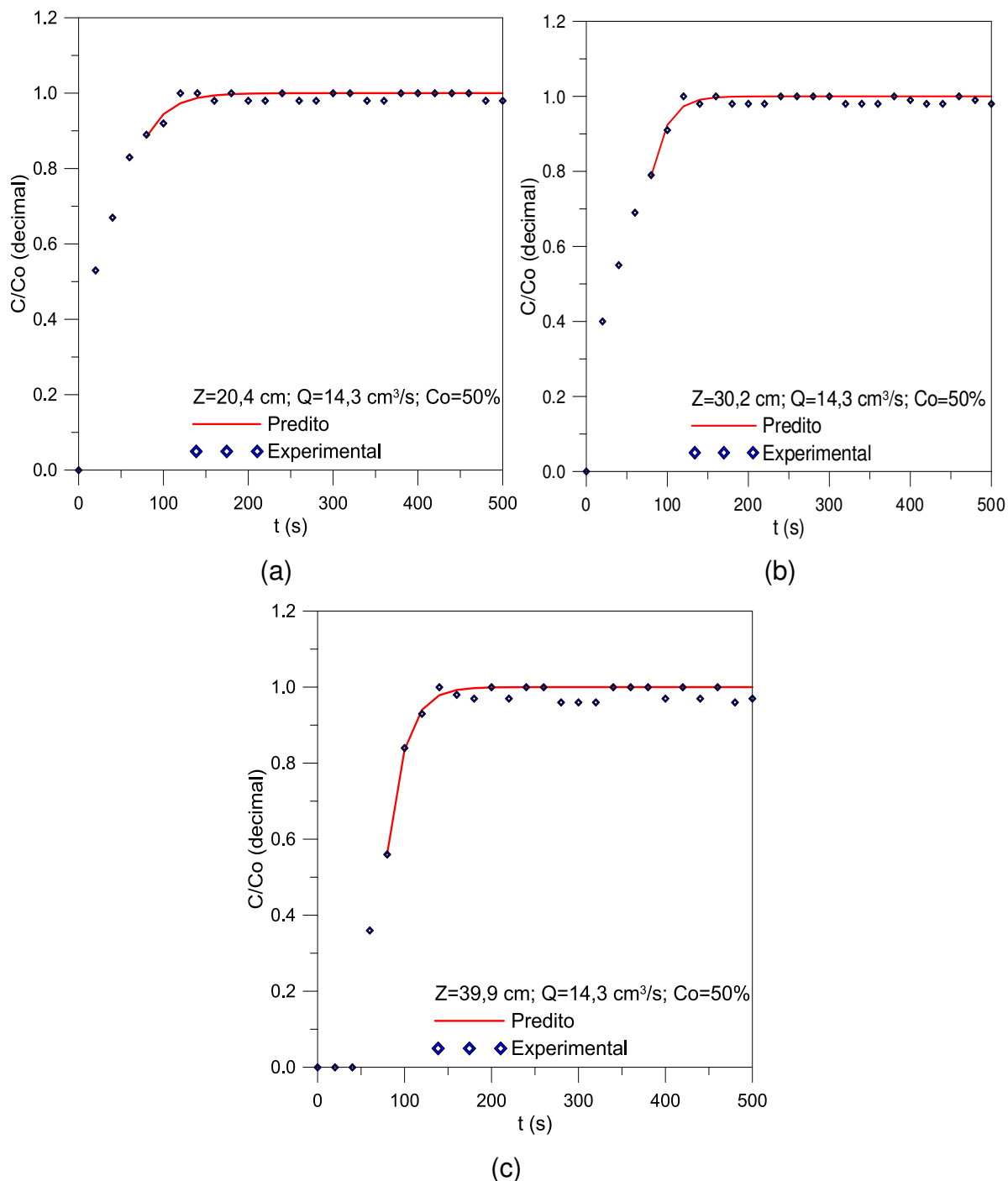


FIGURA 45 - Concentração adimensional (-) predita e (◇) experimental em função do tempo, $Q = 14,3 \text{ cm}^3/\text{s}$, $C_0 = 50\%$ e posições axiais: (a) $Z_1 = 20,4 \text{ cm}$, (b) $Z_2 = 30,2 \text{ cm}$ e (c) $Z_3 = 39,9 \text{ cm}$.

Na Figura 46 estão apresentadas as curvas da concentração adimensional previstas e experimentais em função do tempo, para $Q = 20,0 \text{ cm}^3/\text{s}$ e $C_0 = 30\%$.

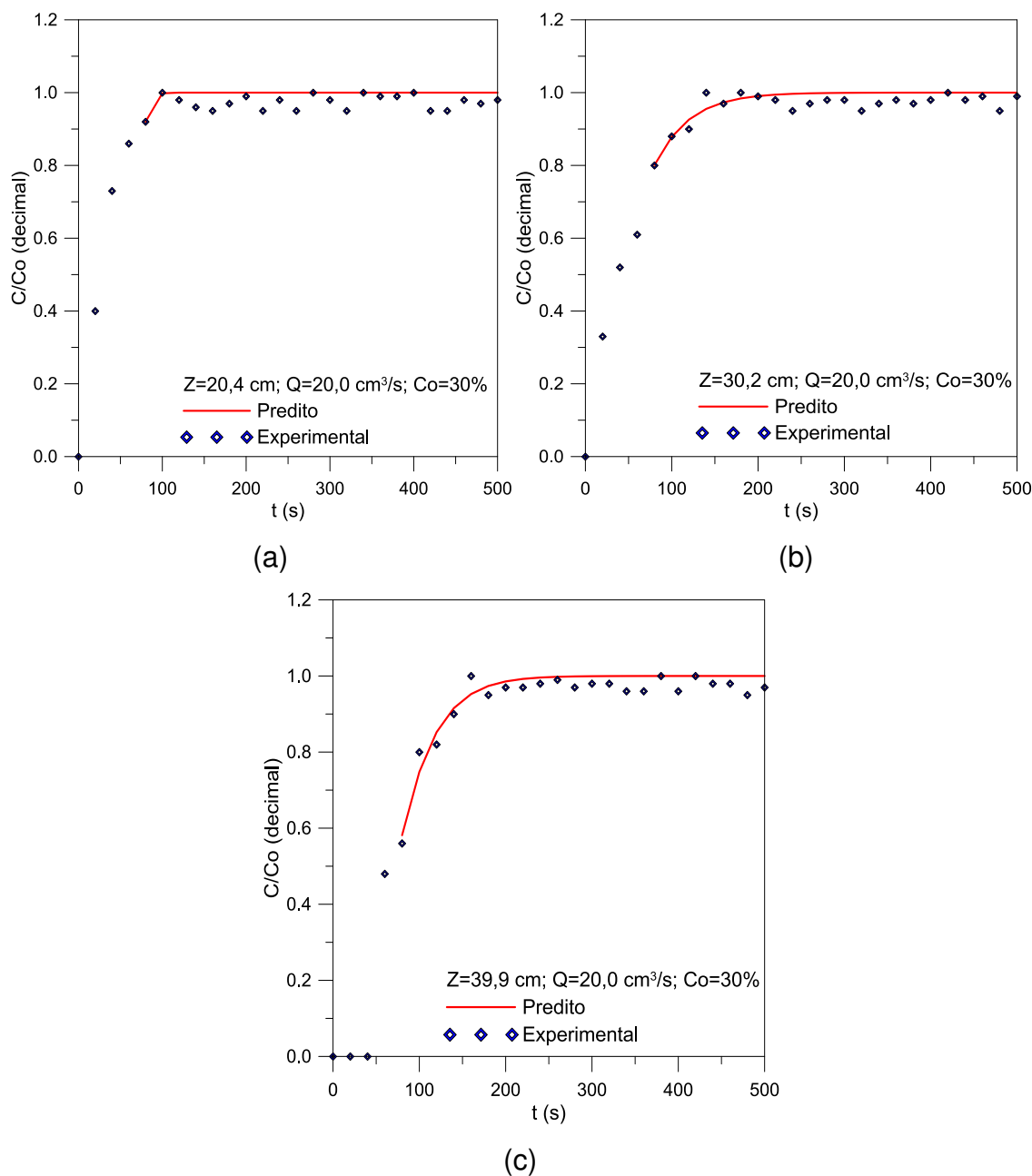


FIGURA 46 - Concentração adimensional (—) predita e (◊) experimental em função do tempo, $Q = 20,0 \text{ cm}^3/\text{s}$, $C_0 = 30\%$ e posições axiais: (a) $Z_1 = 20,4 \text{ cm}$, (b) $Z_2 = 30,2 \text{ cm}$ e (c) $Z_3 = 39,9 \text{ cm}$.

Os dados teóricos obtidos apresentaram um melhor ajuste aos dados experimentais para a maior altura do leito fixo (39,9 cm), relações de C/C_0 superiores a 0,6 e tempos superiores a 100 s, contudo, apresentando resultados aceitáveis para as alturas de 20,4 e 30,2 cm. Isto devido a limitações na resolução das integrais que surgem na solução do modelo matemático; de forma geral, a saturação

pode ser predita com grande precisão, em todos os casos analisados, evidenciando a versatilidade da solução completa para descrever o processo de adsorção, o que não ocorre com as soluções simplificadas.

Na Figura 47 estão apresentadas as curvas da concentração adimensional preditas e experimentais em função do tempo, para $Q = 20,0 \text{ cm}^3/\text{s}$ e $C_0 = 40\%$.

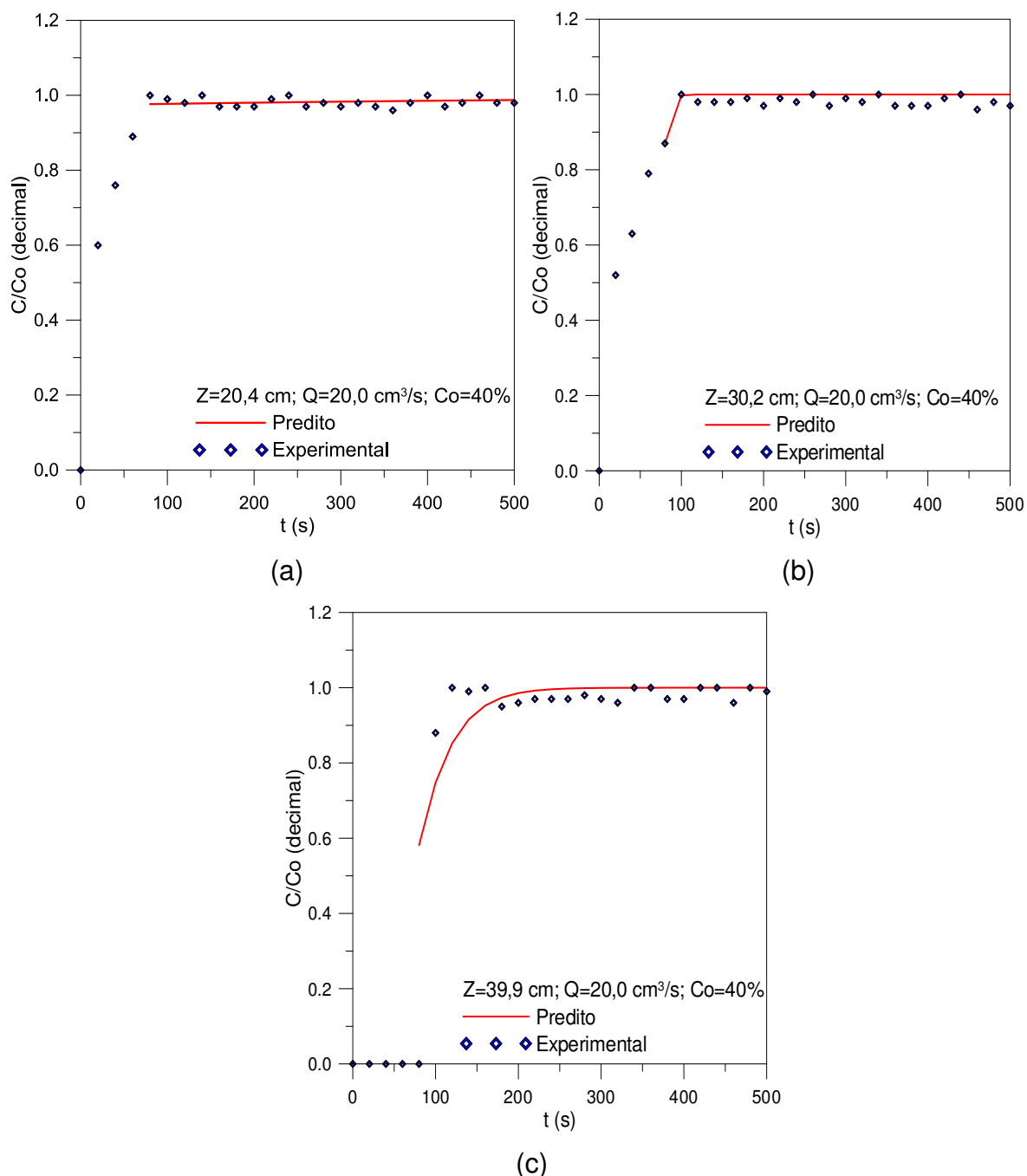


FIGURA 47 - Concentração adimensional (—) predita e (◇) experimental em função do tempo, $Q = 20,0 \text{ cm}^3/\text{s}$, $C_0 = 40\%$ e posições axiais: (a) $Z_1 = 20,4 \text{ cm}$, (b) $Z_2 = 30,2 \text{ cm}$ e (c) $Z_3 = 39,9 \text{ cm}$.

Na Figura 48 estão apresentadas as curvas da concentração adimensional previstas e experimentais em função do tempo, para $Q = 20,0 \text{ cm}^3/\text{s}$ e $C_0 = 50\%$.

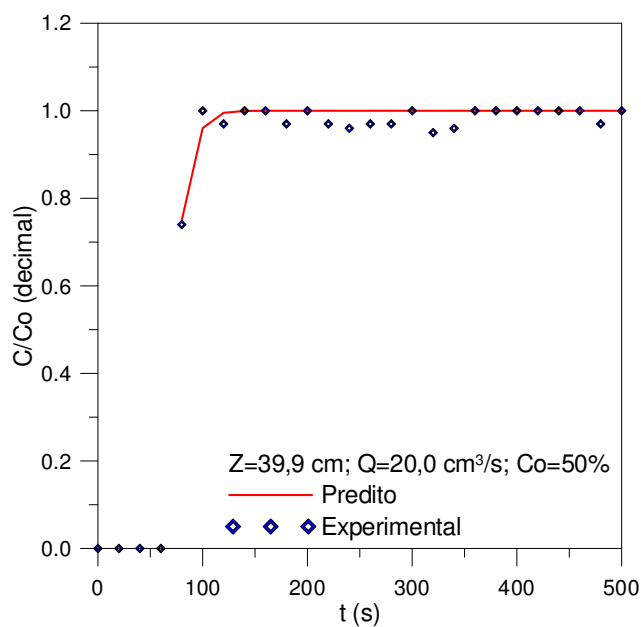
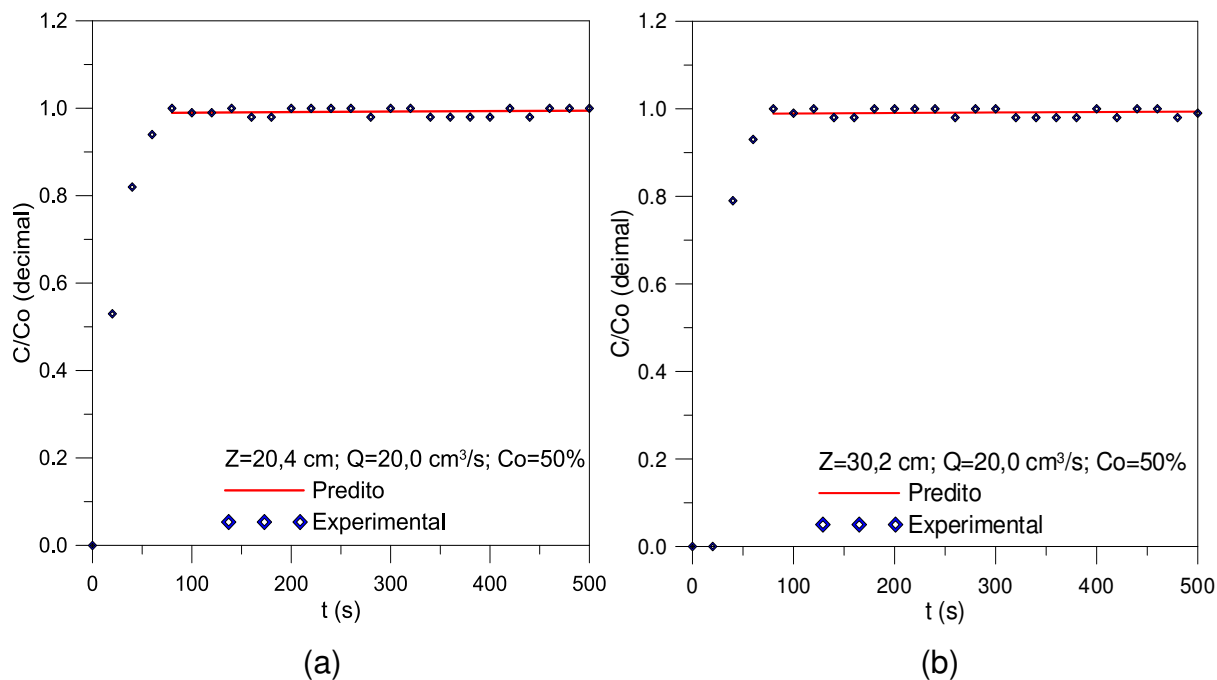


FIGURA 48 - Concentração adimensional (—) prevista e (◊) experimental em função do tempo, $Q = 20,0 \text{ cm}^3/\text{s}$, $C_0 = 50\%$ e posições axiais: (a) $Z_1 = 20,4 \text{ cm}$, (b) $Z_2 = 30,2 \text{ cm}$ e (c) $Z_3 = 39,9 \text{ cm}$.

4.2.2.3 Parâmetros obtidos através da análise fenomenológica

Os resultados dos parâmetros de ajuste coeficiente de transferência de massa (k_{tm}) e constante de equilíbrio (k_e), dos resultados obtidos com a solução do modelo diferencial aos dados experimentais e os valores dos erros obtidos através do ajuste da equação aos dados experimentais estão apresentados na Tabela 11.

TABELA 11 – Parâmetros de ajuste e erros.

VARIÁVEIS DO SISTEMA			PARÂMETROS e ERROS		
Q (cm ³ /s)	C _o (%)	Z (cm)	k _{tm} (s ⁻¹)	k _e	ERRO=[$\sum(C_{Ana} - C_{Exp})^2 / (np_{exp}-1)$] ^{1/2}
8,5	30	20,4	0,0257	0,8697	0,0473896
		30,2	0,0205	0,7052	0,0461523
		39,9	0,0189	0,7525	0,0647516
8,5	40	20,4	0,0295	0,5280	0,0382653
		30,2	0,0251	0,3967	0,0311577
		39,9	0,0199	0,5984	0,0988380
8,5	50	20,4	0,0256	0,2195	0,0195458
		30,2	0,0002	1,9027	0,0717478
		39,9	0,0004	0,9755	0,0727198
14,3	30	20,4	0,0944	1,0491	0,0276910
		30,2	0,0398	0,5355	0,0263968
		39,9	0,0252	0,3291	0,0258938
14,3	40	20,4	0,6942	0,6850	0,0186502
		30,2	0,0524	0,2726	0,0207190
		39,9	0,2795	0,1800	0,0413317
		30,2	0,0575	0,2591	0,0234499
		39,9	0,0463	0,2848	0,0236351
14,3	50	20,4	0,0474	0,3123	0,0151365
		30,2	0,0730	0,1844	0,0247557
		39,9	0,0666	0,1137	0,0233721
20,0	30	20,4	0,6805	1,2009	0,0313984
		30,2	0,0333	0,4499	0,0267074
		39,9	0,0448	0,4914	0,0300119
20,0	40	20,4	0,0015	0,5738	0,0135079
		30,2	0,6792	0,6100	0,0216083
		39,9	0,0448	0,4914	0,0300121
20,0	50	20,4	0,0015	0,2534	0,0097765
		30,2	0,0013	0,2013	0,0101150
		39,9	0,2015	0,2838	0,0244190

Através dos parâmetros de ajuste e erros obtidos por meio das ilustrações das curvas que representam a análise fenomenológica do processo de adsorção, pode-se observar que o valor mínimo para o erro foi de 0,0097765 equivalente a maior vazão de operação 20,0 cm³/s, maior concentração inicial de contaminante 50% e menor posição do leito fixo de biomassa 20,4 cm (entrada da coluna); e o máximo de 20,5125 para vazão de 20,0 cm³/s, concentração de contaminante 30% e posição do leito fixo igual a 20,4 cm (posição axial intermediária da coluna).

Não foi possível o ajuste do modelo da força impulsora linear (Equação 18) a todas as curvas referentes às condições operacionais utilizadas, pois o tempo de saturação do leito foi próximo ao valor inicial de aplicação do modelo aos dados obtidos nos ensaios, como mostram as Tabelas A.8 e A.9 (Apêndice). Este comportamento foi encontrado por Oberziner *et al.* (2008), quando avaliou a capacidade de adsorção de CO₂ de um carvão mineral do Estado de Santa Catarina, através de testes de adsorção em leito fixo contendo partículas de carvão, utilizando o modelo matemático da força motriz linear para descrever a dinâmica da adsorção de CO₂. Os resultados mostraram que a cinética de adsorção foi rápida, com o valor da constante de transferência de massa do modelo da força impulsora linear aproximadamente igual a 0,0167 s⁻¹, que representa um valor típico para cinética de adsorção controlada pela difusão em microporos. Os autores observaram que a curva simulada apresentou uma excelente concordância com os dados experimentais.

Santos (2005), trabalhando com adsorção em leito fixo em escala piloto utilizando o sistema hidrocarbonetos totais/ bagaço de cana-de-açúcar observou que o modelo de Thomas, para as considerações de sistema multicomponente aplicado aos dados experimentais obtidos, não se ajustou bem nos instantes iniciais de funcionamento do leito fixo, aproximadamente 25 segundos. A autora verificou que os melhores ajustes aos dados experimentais, ocorreram acima de 50 segundos do processo e justificou a falta de ajuste nos instantes iniciais de funcionamento do leito fixo à quantidade de componentes utilizados, bem como, às suas concentrações iniciais. Destacou, ainda, que geralmente são utilizados sistemas com apenas três componentes mais o inerte. Entretanto, quando a autora utilizou o sistema gasolina/ bagaço de cana-de-açúcar neste mesmo sistema de adsorção, relatou que o modelo de Thomas utilizado para descrever o processo prediz corretamente a dinâmica de adsorção da coluna de leito fixo; o mesmo não pode ser dito para outros modelos

que utilizam força impulsora linear. Estes modelos não se ajustaram bem aos experimentais, não fornecendo resultados favoráveis.

Neste trabalho desenvolvido em leito fixo com escala ampliada pode-se observar que os valores para o coeficiente de transferência de massa, obtidos pelo modelo da força impulsora linear variaram entre o valor mínimo de $0,0002 \text{ s}^{-1}$ ($2,0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) e o valor máximo de $0,6792 \text{ s}^{-1}$. Abdul-Rehman *et al.* (1990) adsorveram butano em silicato a 300 K e encontraram o valor de $2,43 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ para o coeficiente global de transferência de massa.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 11, observa-se que os efeitos de entrada e saída são importantes. Isto é evidente pelas variações, não esperadas dos valores dos parâmetros estimados do modelo com a posição axial Z. Outro fator a ser considerado é que na maioria dos experimentos, os maiores erros dos parâmetros foram encontrados para Z próximos as entrada e saída. Estes efeitos de entrada devem estar relacionados a variações na porosidade do leito, presença de canais preferências e distribuição não homogênea do efluente na coluna. Por este motivo, para analisar as tendências dos efeitos de concentração e vazão (Figuras 49 e 50) foram considerados apenas os dados obtidos em Z igual a 30,2 cm, seção intermediária da coluna, menos sujeita aos efeitos de entrada.

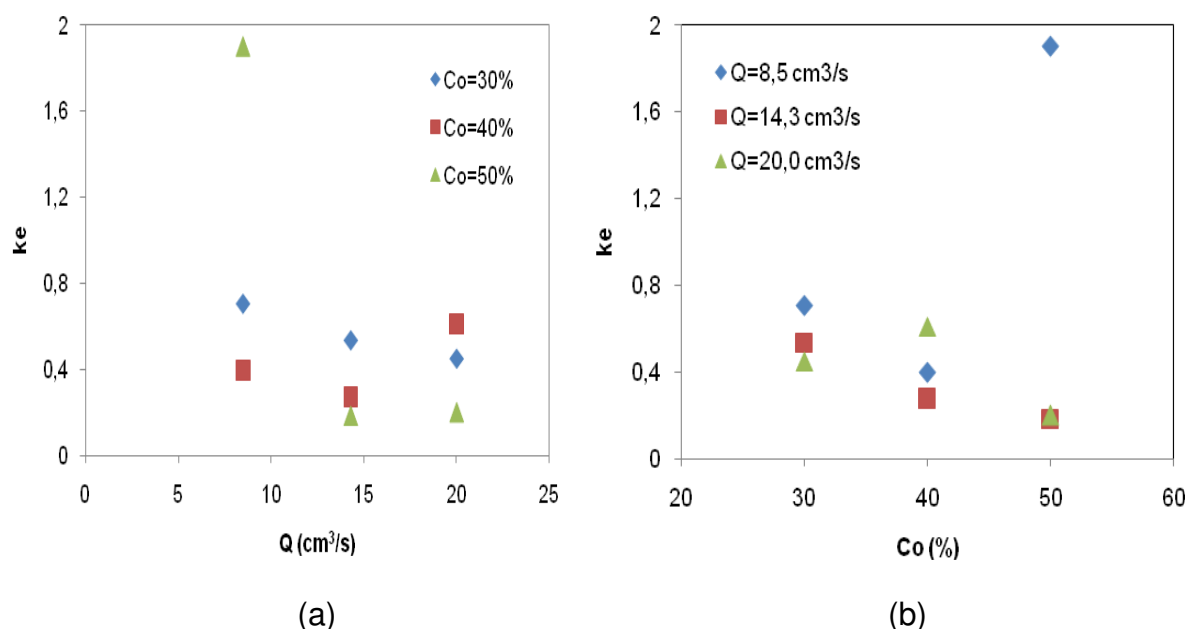


FIGURA 49 - Tendências dos efeitos da vazão (a) e da concentração inicial de gasolina (b) sobre os dados da constante de equilíbrio k_e , para posição axial do leito fixo igual a 30,2 cm.

A constante de equilíbrio k_e , de acordo com o modelo de força impulsora linear, deveria ser constante, correspondendo a uma isoterma que segue a Lei de Henry. No entanto, isto é apenas válido para baixas concentrações. No presente caso, as concentrações de entrada não podem ser consideradas baixas, pelo que o k_e estimado, a partir das curvas de *breakthrough*, é um valor médio que deve ser interpretado a rigor como um parâmetro de ajuste. Entretanto, o comportamento segue o esperado para uma isoterma de Langmuir, ou seja, diminui com o aumento da concentração. Com relação ao efeito da vazão, k_e diminuiu com o aumento da mesma, quando deveria ser independente desta variável. Uma possível explicação para este fato poderia estar associada a uma maior expansão do leito aliado aos menores tempos de residência com o aumento da vazão, e aos efeitos da porosidade e sua consequência sobre a velocidade intersticial, afetando os valores de um equilíbrio verdadeiro.

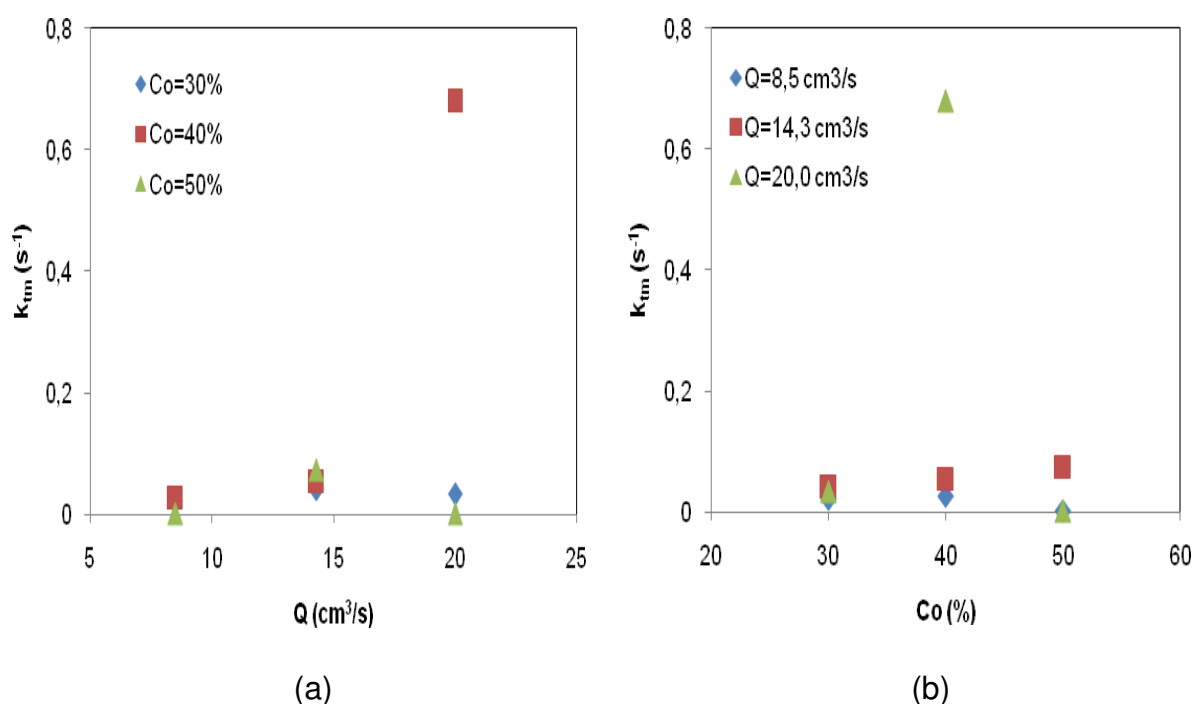


FIGURA 50 - Tendências dos efeitos da vazão (a) e da concentração inicial de gasolina (b) sobre os dados do coeficiente de transferência de massa k_{fm} , para posição axial do leito fixo igual a 30,2 cm.

O coeficiente de transferência de massa k_{tm} aumentou, em geral, com o aumento da vazão, indicando efeitos importantes da resistência no filme externo. Também é observada a tendência de crescimento do k_{tm} com a concentração de entrada, provavelmente devido ao aumento da força impulsora global.

Ko *et al.* (2001), quando trabalharam com bioadsorção de cromo e níquel utilizando a alga *Sargassum filipendula* como bioadsorvente, destacaram que, macroscopicamente, o aumento da vazão volumétrica resulta em uma diminuição do tempo de residência do fluido no leito, e conseqüentemente em uma baixa utilização da capacidade de adsorção do leito. Microscopicamente, é esperado que o aumento da vazão diminua a resistência à difusão no filme, sem alterar a difusão do contaminante no interior da partícula. Foi concluído que elevadas vazões resultam em pequenas resistências no filme líquido e elevados valores de coeficiente de transferência de massa.

De acordo com Soriano *et al.* (2003), o coeficiente de transferência de massa aumenta com a velocidade do fluido, desta forma, a cinética de transferência de massa aumenta com a vazão volumétrica, resultando em curvas de ruptura mais inclinadas, com pontos de ruptura mais tardios e pontos de saturação precoces. Para este trabalho, pode-se observar que o coeficiente de transferência de massa (k_{tm}) aumentou com o aumento da vazão, indicando efeitos importantes da resistência no filme externo

Santos (2005) observou que os valores do coeficiente efetivo de transferência de massa obtidos dos resultados experimentais, variaram com a vazão de operação, aumentando e diminuindo com o aumento e a diminuição dessa variável, respectivamente. Esse fato sugere forte influência da resistência do filme externo. Os valores do coeficiente efetivo de transferência de massa não apresentaram variações com a altura do leito fixo. Este fato mostra que não ocorreu interferência dos parâmetros de entrada, como variação da porosidade para colunas curtas. A autora também observou que o coeficiente efetivo de transferência de massa independe da concentração de entrada e que os valores do coeficiente de transferência de massa, calculados pela relação de Glueckauf (RUTHVEN, 1996), referente a força impulsora linear, considerando apenas o valor na resistência no filme externo, variaram de 0,0899 a 0,161 s^{-1} para as variáveis de entrada vazão de operação, concentração inicial de contaminante e posição do leito fixo de biomassa utilizadas no processo de adsorção.

CAPÍTULO V

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

5.1 CONCLUSÕES

Por meio das análises e ensaios de adsorção realizadas foi possível concluir que:

- Quanto maior a altura do leito de biomassa, maior foi o tempo de quebra ou ruptura, tornando a posição do leito um parâmetro determinante no processo, pois está relacionada com a quantidade de bagaço de cana na coluna de adsorção, portanto, quanto maior for esta altura maior será a capacidade de adsorção de soluto.
- A variação da concentração inicial de gasolina não apresentou efeito significativo sobre o tempo de quebra, para as condições operacionais utilizadas.
- Quanto maior a vazão volumétrica de operação, mais rápida foi a ruptura do leito, porém, independentemente da vazão, a quantidade adsorvida do leito adsorvente deveria ser igual, só interferindo no retardamento da ruptura do leito.
- Utilizando a solução computacional foi possível reproduzir adequadamente a situação de ruptura no processo de adsorção em coluna de adsorção, através da obtenção de modelos empíricos nas condições operacionais utilizadas nos experimentos, e a partir dessa simulação será possível extrapolar as condições dimensionais do leito para obtenção de uma solução em escala industrial.
- A solução calculada pelo modelo matemático da Força Impulsora Linear apresentou um bom ajuste aos dados obtidos experimentalmente, com valores do coeficiente de determinação variando entre 0,98 e 0,99%.
- Com relação ao efeito da vazão, a constante de equilíbrio (k_e) diminuiu com o aumento da mesma, quando deveria ser independente desta variável.
- O coeficiente de transferência de massa (k_{tm}) aumentou com o aumento da vazão, indicando efeitos importantes da resistência no filme externo. Também foi observada a tendência de crescimento do k_{tm} com a concentração de entrada, provavelmente devido ao aumento da força impulsora global.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A seguir, encontram-se algumas sugestões para futuros trabalhos.

- Estudar os efeitos das resistências externa e interna no material adsorvente.
- Avaliar a adsorção em biomassa com óleos de massas moleculares altas, contendo compostos aromáticos, utilizando escala bancada.
- Utilizar efluente real para avaliar o desempenho do leito fixo de biomassa em escala ampliada.
- Aplicar modelos mais complexos para descrever o processo de transferência de massa da coluna no interior da partícula, utilizando um modelo de difusão linear.
- Desenvolver experimentos de adsorção em leito fixo, fazendo o reuso do bagaço de cana utilizado em ensaios anteriores, para avaliação da capacidade de adsorção.
- Estudar a viabilidade econômica da utilização da biomassa bagaço de cana-de-açúcar para tratamento de efluentes orgânicos provenientes dos processos de extração e produção de petróleo, utilizando escala ampliada.

6 REFERÊNCIAS

ABDUL-REHMAN, H. B.; HASANAIN, M. A.; LOUGHLIN, K. F. **Molecular Simulations of Adsorption Isotherms for Linear and Branched Alkanes and their Mixtures in Silicalite**. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 29, nº. 7, 1525, 1990.

AMARAL, R. L.; SILVA, D. D. C.; CARVALHO, M. N.; MOTTA SOBRINHO, M. A. **Processo Contínuo de Remoção de Compostos Orgânicos não Iônicos de Efluentes Líquidos Gerados em Refinarias de Petróleo por Adsorção em Argilas Organicamente Modificadas**. VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, Uberlândia - MG, p. 62, 2009.

ANEEL: Agência Nacional de Energia Elétrica. http://www.fontesenergia.com.br/fontesenergia_publicacoes_trabalhosdepesquisa.asp Brasília. Acessado no dia 03/11/2002.

ANIA, C. O.; PARRA, J. B.; PIS, J. J. **Effect of Texture and Surface Chemistry on Adsorptive Capacities of Activated flor Phenolic Compounds Removal**. *Fuel Processing Technology*, pp. 77-78, 337-343, 2002.

ANNUNCIADO, T. R.; SYDENSTRICKER, T. H. D.; SILVA, F. W. L. **Sorção de Óleo Cru e Derivados do Petróleo por Diferentes Fibras Vegetais**. *Revista Petro & Química*, Edição 278 – Novembro, 2005.

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*, Engineering Division, Institut Français du Pétrole, IFP-Lyon, BP 3, 69360 Solaize, Vol. 63, pp. 466–474, França, 2008.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e Otimização de Experimentos**. Editora da UNICAMP, p. 299, 1996.

BARROS, A. J. M.; PRASAD, S., LEITE; V. D.; SOUZA, A. G. **Processo de Biossorção de Metais Pesados em Bioreatores Carregados com Lodo de Esgoto**. XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química - XV COBEQ, Curitiba - PR, 2004.

BENTO, D. M. **Análise Química da Degradação dos Hidrocarbonetos de Óleo Diesel no Estuário da Lagoa dos Patos – Rio Grande/ RS**. Dissertação de Mestrado. Mestrado em Oceanografia Física, Química e Geológica. Universidade Federal do Rio Grande Rio Grande – RS, p. 112, 2005.

BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; LOTUFO, J. G. **Introdução à Engenharia Ambiental – O Desafio do Desenvolvimento Sustentável**. Editora Prentice Hall. 2ª Ed., p. 336, 2005.

BRANDÃO, P. C. **Avaliação do Uso do Bagaço de Cana Como Adsorvente para a Remoção de Contaminantes, Derivados do Petróleo, de Efluentes**. Dissertação de Mestrado. Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia - MG, p. 160, 2006.

CASTILHA, M. C. **Eliminación de Contaminantes Orgánicos de Lãs Águas Mediante Adsorción em Materiales de Carbon**. Departamento de Química Inorgânica. Facultad de Ciências, Universidad de Granada, España, 2004.

CEITA, G. O. **Poluição Provocada pelo Petróleo**. Trabalho apresentado à disciplina Poluição Ambiental, 2000.

CHANG, H.; YUAN, X. G.; TIAN, H.; WU ZENG, A. **Experiment and Prediction of Breakthrough Curves for Packed Bed Adsorption of Water Vapor on Cornmeal**. Chemical Engineering and Processing. Vol. 45, pp. 747-754, China, 2006.

CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**. 1ª Ed., Editora Moderna, Editora da Universidade de São Paulo - SP, 1981.

CLARK, R. B. **Marine Pollution**. Chaper 3 Oil Pollution. Oxford University Press, Oxford, pp. 33-64, 1989.

CORDAZZO, J. **Modelagem e Simulação Numérica do Derramamento de Gasolina Acrescida de Álcool em Águas Subterrâneas**. Dissertação de Mestrado. Mestrado em Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, p. 120, 2000.

COSSICH, E. S.; SILVA, E. A.; TAVARES, C. R. G.; CARDOZO FILHO, L.; RAVAGNANI, T. M. K. **Modelagem da Biossorção de Cromo pela Alga Marinha *Sargassum sp.* em Coluna de Leito Fixo**. III Encontro Brasileiro de Adsorção – III EBA, Recife - PE, pp. 231-240, 2002.

COSTA, A. E. **Adsorção e Purificação de Corantes Naturais com Sílica Amorfa**. Florianópolis – SC, 2005.

COSTA, C. A.; SCHNEIDER, I. A. H.; RUBIO, J. **Plantas Aquáticas Secas: Uma Alternativa Moderna para Remoção de Metais Pesados de Efluentes Industriais**. Revista Engenharia Sanitária e Ambiental, vol. 5, n. 1-2, Rio de Janeiro – RJ, pp.19-24, 2000.

DUARTE, M. M. M. B.; ABREU, C. A. M.; PASSAVANTE, J. Z.; NETO, B. B.; LINS, V. **Adsorção de Chumbo em Macroalgas**. II Encontro Brasileiro de Adsorção – II EBA, Florianópolis – Santa Catarina, pp. 403-411, 2000.

DUBUNIN, M. M. Chem. Revs. 60, p. 235, 1960.

FERNANDES, R. **Adsorventes Alternativos para Remoção de Fenol em Solução Aquosa**. Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – SC, p. 78, 2005.

FERREIRA, J. M.; CONRADO, L. S.; ALSINA, O. L. S.; SILVA, F. L. H. **Biossorção de Cádmiu, em Efluentes Industriais, Através da Levedura *Saccaromyces cerevisiae*, Fundamentos de Adsorção**, 5º Encontro Brasileiro de Adsorção - 5º EBA, Natal - RN, pp. 216-217, 2004.

FERREIRA, J. M.; VILAR, E. O.; CAVALCANTI, E. B.; OLIVEIRA, L. S. C; ALSINA, O. L. S.; SILVA, F. L. H. **Estudo da Biossorção do Cádmiu em Efluentes de Indústrias Petroquímicas por *Saccharomyces Cerevisiae***, Revista Petro & Química, 2005.

FINKLER, T. F. **Desenvolvimento de uma Ferramenta para Obtenção de Modelos Empíricos**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRS. Escola de Engenharia. Departamento de Engenharia Química. Porto Alegre - RS, 2003.

FOUST, S. A.; WENZEL, A.; CLUMP, W. C.; MAUS, L.; ANDERSEM, B. L. **Princípios das Operações Unitárias**, 2ª Ed., Editora LTC – Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro - RJ, 1982.

GARBOSSA, L. H. P. **Desenvolvimento e Avaliação de Sistema de Leito Fixo – Reator Misto Radial Seguido de Reator Anóxico Horizontal – para Remoção de Matéria Orgânica e de Nitrogênio de Esgoto Sanitário**, Dissertação de Mestrado, USP, São Carlos – SP, p. 126, 2003.

GESAMP (IMO/ FAO/ Unesco- IOC/ WMO/ WHO/ IAEA/ UN/ UNEP. Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection). **Reducing Environmental Impacts of Coastal Aquaculture**. Rep. Stud. Gesamp, 47, p. 35, 1991.

GIANNINI, R. **Propriedades Físico-Químicas e Ambientais de Solventes Derivados de Petróleo e Petroquímica**, 2003.

GOMES, G. V. P.; SILVA, J. B. A.; JESUS, L. B.; DRUZIAN, J. I. **Utilização de Bagaço de Cana-de-Açúcar como Substrato Fermentativo para Produção de Goma Xantana**. Congresso Internacional de Fibras Naturais – Slides. Apresentação – Salvador – BA, 2009.

GOMIDE, R. **Operações Unitárias – Operações de Transferência de Massa**. Vol. 4. Editora do Autor, São Paulo–SP, 1988.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption Surface Area and Porosity**. Academic Press, London and New York, p.169, 1967.

GUBULIN, J. C.; FREIRE, J. T. **Laboratório Didático Tópicos Especiais em Fenômenos de Transporte**. UFSCar, São Carlos – SP, 1990.

GUTSCHE, R.; HARTMANN, K. **Generalized Criteria for Predicting the Dynamics of Continuous-Flow Chemical Systems – I**. Application to Adsorber Systems. Chemical Engineering Science, vol. 51, nº. 13, pp. 3519-3536, 1996.

ISHIZAKI, C.; MARTI, I. **Surface Oxide Structures on a Commercial Activated Carbon**, *Carbon* **19**, n^o. 06, pp. 409-412, 1981.

ITOPF. **Response Marine Oil Spill**. Whiterby & the International Tanker Owners Pollution Federation (ITOPF). London, UK, p. 150, 1987.

JAIN, C. K.; KUMAR, A.; IZAZY, M. H. **Color Removal From Paper Mill Effluent Through Adsorption Technology**. *Environ Monit Assess*, 149:343–348, 2009.

KO, D. C. K.; PORTER, J. F.; MACKAY, G. **Film-pore Diffusion of Cooper and Cadmium Ions Onto Bone**. *Char. Water Research*, vol. 35, pp. 3876-3886, 2001.

LISTER, S. K.; LINE, M. A. **Potential Utilization of Sewage Sludge and Paper Mill Waste for Metals from Pollutes Waterways**. *Bioresource Technology*, pp. 35-39, 2001.

LUNA, F. M. T.; ARAÚJO, C. C. B.; VELOSO, C. B.; SILVA JR., I. J.; AZEVEDO, D. C. S.; CAVALCANTE JR., C. L. **Determinação dos Parâmetros de Equilíbrio e Transferência de Massa da Adsorção de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em Carvões Ativados**. 7^o Encontro Brasileiro Sobre Adsorção - 7^o EBA. Campina Grande – PB, 2008.

MARQUES JR., A. N.; MORAES, R. B. C.; MAURAT, C. M. **Biologia Marinha**. Rio de Janeiro - RJ. pp. 311-334, IN: PEREIRA, R. C.; GOMES, A. S. (Org.): *Interciência*, p. 382, 2002.

MELLO JR., C. A.; COSTA, O. R. L.; MACHADO, P. F.; D'ARCE, R. D.; MATTOS, W. R. S. **Efeito do Tratamento a Pressão de Vapor no Bagaço de Cana de Açúcar sobre a sua Degradação *in vitro* e Digestibilidade *in vivo***. *Livestock Research for Rural Development*, vol. 1, n^o. 1, 1989.

MENDES, C. I. **Adsorção de Metanol em Zeólitas 4 A em Célula Diferencial**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - UFPB, Campina Grande - PB, 1996.

MILANELLI, J. C. C. **Efeitos do Petróleo e da Limpeza por Jateamento em um Costão Rochoso da Praia de Barequeçaba, São Sebastião, SP**. Dissertação de Mestrado. Instituto Oceanográfico. USP. São Paulo - SP, p. 103, 1994.

MOHAMED, R. S.; RAMOS, A. C. S.; LOH, W. **Comportamento Interfacial dos Asfaltenos em Petróleos Brasileiros: Estabilização de Emulsões do Tipo A/ O e Adsorção Sobre Superfícies Sólidas**. XVI Congresso de Engenharia Mecânica – COBEM, 2001.

MORAIS, V. L. M. **Purificação de Efluentes Contaminados com Hidrocarbonetos por Adsorção em Leito Fixo de Biomassa**. Doutorado em Engenharia de Processos – UFCG, Campina Grande - PB, p. 104, 2005.

MOREIRA, R. F. P.; HUMBERTO, J. J.; SOARES, J. L. **Isotermas de Adsorção de Corantes sobre Carvão Ativado**. II Encontro Brasileiro de Adsorção – II EBA, Florianópolis – Santa Catarina, pp. 85-91, 2000.

MOTA, J. P. **Adsorption Processes and Technology**. Departamento de Química, Centro de Química Fina e Biotecnologia, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Caparica, Portugal, pp. 282-516, 2002.

NG, C.; LOSSO, J. N.; MARSHALL, W. E.; RAO, R. M. **Freundlich Adsorption Isotherms of Agricultural By-Product-Based Powdered Activated Carbons in a Geosmin-Water System**. Bioresource Technology, vol. 85, pp. 131-135, 2002.

OBERZINER, A. L. B.; SOARES, J. L.; MOREIRA, R. F. P. M. **Estudo da Adsorção de CO₂ em Carvão Mineral Catarinense**. VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2008.

POFFO, I. R. F. **Vazamentos de Óleo no Litoral Norte de São Paulo: Análise Histórica (1974-1999)**. Dissertação de Mestrado. USP/ PROCAM - Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, São Paulo - SP, 2000.

Portaria n.1.469/2000, de 29 de dezembro de 2000: aprova o controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília: Fundação Nacional de Saúde, Brasil. Fundação Nacional de Saúde. 32 p., 2001.

PROJETO PETROBRAS. **Remediação de Áreas Contaminadas por Derramamento de Combustíveis**. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental CENPES/ PETROBRAS - Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello. Gerência de Biotecnologia e Ecossistemas. UFSC, Florianópolis – SC.

QUEIROS, Y. G. C.; BARBOSA, C. C. R.; FURTADO, C.; BARBOSA, L. C. F.; LUCAS, E. F. **Metodologia de Preparo e Avaliação de Águas Contendo Hidrocarbonetos Aromáticos Presentes na Composição do Petróleo para o Tratamento em Colunas de Adsorção Contendo Resinas Poliméricas**. 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás. Rio de Janeiro – RJ, 2003.

RAMALHO, R. S. **Introduction to Wastewater Treatment Process**. Faculty of Science and Engineering, Laval University, Quebec Canada, Academic Press, 1983.

RIBEIRO, T. H.; GROSSI, L.; AMARAL, S.; RUBIO, J. **Sorção de Compostos Orgânicos pela Biomassa Seca da *Salvinia sp.* (RS)**. II Encontro Brasileiro de Adsorção – II EBA, Florianópolis – Santa Catarina, pp. 383-393, 2000.

RIBEIRO, T. M. H. **Sorção de Petróleos na Biomassa Seca do Macrófito Aquático *Salvinia herzogii dela sota***. 2003. Disponível em: <http://www.lapes.ufrgs.br/teses>. Acessado no dia 09/05/2006.

RODRIGUES, L. A.; SILVA, M. L. C. P. **Planejamento Estatístico de Experimentos como uma Ferramenta para a Otimização das Condições de Adsorção de**

Cr₂O₇²⁻ em Nb₂O₅.nH₂O. 7^o Encontro Brasileiro Sobre Adsorção - 7^o EBA, Campina Grande – PB, 2008.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de Experimentos.** 1^a ed. Campinas - SP, 2005.

ROMANIELO, L. L.; MARQUES, M. G.; SILVA, F. L. **Adsorção de Hidrocarbonetos em Soluções Aquosas Utilizando Bagaço de Cana.** 7^o Encontro Brasileiro Sobre Adsorção - 7^o EBA, Campina Grande – PB, 2008.

RUTHVEN, D. M. **Adsorption – Theory & Practice.** Fortaleza - CE, 1996.

RUTHVEN, D. M. **Encyclopedia of Separation Technology.** Vol. 1, pp. 94-126, 1997.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption & Adsorption Process.** New York, John Wiley & Sons, 1984.

RUTHVEN, D. M. **Zeolites as Selective Adsorbentes – Synthetic Zeolites are Used Widely as Selective Adsorbents in a Range of Large Scale Separation Processes.** Chemical Engineering Progress, pp. 42-50, 1988.

SALAME, I. I.; BAANDORZ, J. T. **Role of Surface Chemistry in Adsorption of Phenol on Activated Carbons.** Journal of Colloids and Interface Science, vol. 264, pp. 307-312, 2003.

SANCHEZ, C. G.; CORTEZ, L.; ALARCÓN, G. R.; GÓMEZ, E. O. **Caracterização do Bagaço da Cana-de-Açúcar.** AGRENER GD 2006. 6^o Congresso Internacional sobre Geração Distribuída e Energia no Meio Rural. Campinas - SP, 2006.

SANTOS, E. G. **Estudo da Adsorção de Contaminantes Orgânicos Provenientes da Água de Extração do Petróleo, em Coluna de Leito Fixo, Utilizando Biomassas como Adsorventes.** Doutorado em Engenharia de Processos, UFCG, Campina Grande - PB, p.229, 2005.

SANTOS, E. G.; ALSINA, O. L. S.; SILVA, F. L. H. **Cinética de Adsorção de Poluentes Orgânicos por Bioadsorventes.** Anais do 2^o Congresso Brasileiro de P & D em Petróleo e Gás, 2003b.

SANTOS, E. G.; ALSINA, O. L. S.; SILVA, F. L. H. **Estudo da Capacidade de Adsorção de Biomassas para Contaminantes Orgânicos.** Anais do 2^o Congresso Brasileiro de P & D em Petróleo e Gás, 2003a.

SANTOS, E. G.; ALSINA, O. L. S.; SILVA, F. L. H. **Estudo do Desempenho de uma Coluna de Leito Fixo de Biomassa para a Adsorção de Contaminantes Orgânicos Provenientes do Petróleo.** V Encontro Brasileiro de Adsorção – V EBA, Recife - PE, pp.66-67, 2004.

SANTOS, E. G.; SILVA, F. L. H.; ALSINA, O. L. S. **Utilização de Biomassas para Remoção de Contaminantes Orgânicos Derivados do Petróleo em Coluna de**

Leito Fixo. 7^o Encontro Brasileiro Sobre Adsorção - 7^o EBA, Campina Grande – PB, 2008.

SANTOS, T. C.; SOUZA, R. S.; SILVA, V. L. M. M.; LIMA, L. M. R. **Estudo Comparativo da Cinética de Adsorção de Hidrocarbonetos na Purificação de Efluentes Contaminados por Derivados do Petróleo Utilizando Biomassa Bagaço de Cana-de-Açúcar “In Natura” e Reutilizada Obtida Através do Processo de Adsorção em Leito Fixo.** VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, Uberlândia - MG, p. 266, 2009.

SAPIA, P. M. A.; MORITA, D. M. **Crêterios de Recebimento de Efluentes não Domêsticos em Sistemas Pùblicos de Esgotos: Uma Análise Crítica.** Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental – Artigo Técnico, vol. 08, n. 3, pp.145-156, 2003.

SCHEER, A. P.; MEIEN, O. F.; VASCO DE TOLEDO, E. C.; MACIEL, F. R.; WOLF, M. M. **A Adsorção de Misturas Líquidas e Seu Tratamento por Métodos Numéricos.** III Encontro Brasileiro de Adsorção - III EBA, Recife - PE, 2002.

SCHNEIDER, I. A. **Plantas Aquáticas: Adsorventes Naturais para a Melhoria da Qualidade das Águas.** XIX Prêmio Jovem Cientista – Água: Fonte de Vida. Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Escola de Engenharia – PPGEM. Porto Alegre - RS, 2003.

SEVERO, W. K. G.; CAVALCANTE, J. A.; ALSINA, O. L. S. **Capacidade da Adsorção de Resíduo Aquoso de Óleo Mineral Isolante pela Biomassa Bagaço da Cana-de-Açúcar.** VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, Uberlândia - MG, p. 54, 2009.

SILVA, A.; MARIANI, V. C.; SOUZA, A. A. U.; SOUZA, S. M. A. G. U. **Numerical Study of n-Pentane Separation Using Adsorption Column.** Brazilian Archives of Biology and Technology, vol. 48, p. 267-274, 2005.

SILVA, C. R. R. **Água Produzida na Extração de Petróleo.** Monografia do Curso de Especialização em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais na Indústria. Escola Politécnica – Departamento de Hidráulica e Saneamento. Bahia, 2000.

SILVA, D. M. S.; ROCHA, O. R. S.; AMARAL, R. L.; BARROS, E. A.; DUARTE, M. M. M. B.; SILVA, V. L. **Biossorção de Cádmiu por Macro Algas: Otimização do Processo Utilizando Planejamento Fatorial 2³.** 7^o Encontro Brasileiro Sobre Adsorção - 7^o EBA, Campina Grande-PB, 2008.

SILVA, G. L.; ALCÂNTARA, C. V.; SILVA, M. G. C.; SILVA, V. L.; MOTTA, M. **Avaliação da Remoção de Cor dos Efluentes de Indústrias Têxteis em Colunas Empacotadas com Argilas Esmectitas da Região do Araripe/ PE.** 23^o Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Campo Grande – MS, 2005.

SILVA, R. L. B.; BARRA, C. M.; MONTEIRO, T. C. N.; BRILHANTE, O. M. **Estudo da Contaminação de Poços Rasos por Combustíveis Orgânicos e Possíveis Consequências para a Saúde Pública no Município de Itaguaí, Rio de Janeiro, Brasil.** Cad. Saúde Pública, Rio de Janeiro - RJ, nov. e dez., 2002.

SILVA, V. L. M. M.; GOMES, W. C.; ALSINA, O. L. S.; ABREU, C. A. M. **Estudo da Cinética de Adsorção de Hidrocarbonetos em Bagaço de Cana-de-açúcar.** 7^o Encontro Brasileiro Sobre Adsorção - 7^o EBA, Campina Grande – PB, 2008.

SILVA, V. L. M. M.; GOMES, W. C.; ALSINA, O. L. S.; ABREU, C. A. M. **Isotermas de Equilíbrio para a Adsorção de Hidrocarbonetos em Bagaço de Cana-de-açúcar.** XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química - XVI COBEQ, Santos - SP, 2006.

SOARES, J. L. **Remoção de Corantes Têxteis por Adsorção em Carvão Mineral Ativado com Alto Teor de Cinzas.** Dissertação de Mestrado, UFSC, Florianópolis – SC, p. 84, 1998.

SORIANO, R.; BAUTISTA, L. F.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. **Use of a Diffusion Model for Mono and Bicomponent Anion-Exchange of Two Isoenzymes of Glucoamylase Form *Aspergillus niger* in a Fixed Bed.** Biotechnology Prog., vol. 19, pp. 1283-1291, 2003.

SUWANPRASOP, S.; EFTAXIAS, A.; STÜBER, F.; POLAERT, I.; JULCOURLEBIGUE, C.; DELMAS, H. **Scale-up and Modeling of Fixed-Bed Reactors for Catalytic Phenol Oxidation over Adsorptive Active Carbon.** Ind. Inglês. Chem. Res., 44 (25), pp. 9513-9523, 2005.

TAVARES, J. K. **Remoção de Compostos BTEX de Soluções Aquosas por Adsorção.** Dissertação de Mestrado, UFSC, Florianópolis – SC, p. 91, 2007.

TELLEZ, G. T.; NIRMALAKHANDAN, N.; GARDEA-TORRESDEY, J. L. **Performance Evaluation of an Activated Sludge System for Removing Petroleum Hydrocarbons from Oilfield Produced Water.** Advances in Environmental Research. Vol. 06, pp. 455-470, 2002.

TOBIS, J. e VORTMEYER, D. **Scale-up Effects Due to Near-wall Channelling in Isothermal Adsorption Columns: On the Limitations in the Use of Plug Flow Models.** Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, Kasprzaka, 44/52, 01-224 Warsaw Poland e Institute B of Thermodynamics, Technical University of Munich, Arcisstrasse 21, 8000 Munich 2 F.R.G, 2001.

TORRIL, I.; UTIVIK, R. **Chemical Characterization of Produced Water from Offshore Oil Production Platforms in the North Sea.** Chemosphere, Vol. 39, No. 15, pp. 2593-2606, 1999.

TRIGGIA, A. A. **Fundamentos de Engenharia do Petróleo,** Editora Interciência, PETROBRAS, Rio de Janeiro, 2001.

USEPA (U. S. Environmental Protection Agency), EPA Oil Spill Program Overview. [texto publicado em 02/07/01]. Disponível em <http://www.epa.gov/oilspill/overview.htm>. Acessado no dia 04/03/2009.

VASQUES, A. R. **Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo**. Dissertação de Mestrado, UFSC, Florianópolis - SC, p.153, 2008.

VEIT, M. T.; SILVA, E. A.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; TAVARES, C. R. G.; GONÇALVES, G. C. **Efeito da Vazão Volumétrica nas Curvas de Ruptura para o Sistema de Biossorção de Cr (III) e Ni (II)**. Estudos Tecnológicos. Vol. 5, nº 2, pp. 186-194, 2009.

VIANA, F. G.; BERGAMINI, C. P.; MAIA, F. **Geração de Energia Elétrica a partir de Biomassas - Uma Opção para o Aproveitamento de Dejetos Suínos**. Disponível em <http://www.comciencia.br/reportagens/2004>. Acessado no dia 13/04/2008.

VIEIRA, L. G. T.; FAZOLO, A.; ZAIAT, M.; FORESTI, E. **Desenvolvimento de Reator Aeróbio Radial de Leito Fixo para Remoção de Nitrogênio de Esgoto Sanitário Pré-tratado em Reator Anaeróbio**. In. CHERNICHARO, C. A. L. (coordenador). Pós-tratamento de Efluentes de Reatores Anaeróbios: Coletânea de Trabalhos Teóricos. Belo Horizonte - MG. pp. 135-42, 2000.

YIN, C. Y.; AROUA, M. K.; DAUD, W. M. A. W. **Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions**. Separation and Purification Technology. Vol. 52, pp. 403-415, 2006.

Texto disponível no site <http://www2.petrobras.com.br/espacoconhecer/produtos/gasolina.asp>. Acessado no dia 22/12/2009.

Texto disponível no site <http://www.brasilecola.com/quimica/gasolina.htm>. Acessado no dia 22/12/2009.

Texto disponível no site <http://www.demec.ufmg.br/disciplinas/ema003/liquidos/gasolina/gasolina.htm>. Acessado no dia 22/12/2009.

APÊNDICE

DADOS EXPERIMENTAIS

TABELA A.1 – Dados experimentais para $Q = 8,5 \text{ cm}^3/\text{s}$ e $C_o = 30\%$, para posições axiais: $Z1 = 20,4 \text{ cm}$, $Z2 = 30,2 \text{ cm}$ e $Z3 = 39,9 \text{ cm}$.

t (s)	C/C_o (Z1)	C/C_o (Z2)	C/C_o (Z3)
0	0,00	0,00	0,00
20	0,15	0,00	0,00
40	0,36	0,00	0,00
60	0,38	0,16	0,00
80	0,40	0,23	0,00
100	0,43	0,30	0,00
120	0,45	0,35	0,24
140	0,68	0,52	0,29
160	0,72	0,58	0,33
180	0,78	0,61	0,38
200	0,88	0,65	0,42
220	0,94	0,71	0,47
240	1,00	0,76	0,51
260	1,00	0,83	0,55
280	0,95	0,94	0,78
300	1,00	1,00	0,82
320	1,00	1,00	0,85
340	1,00	1,01	0,88
360	0,95	1,00	0,92
380	0,97	0,95	1,00
400	1,00	0,96	1,00
420	1,00	1,00	0,95
440	0,96	0,95	0,95
460	0,95	0,97	0,95
480	0,95	1,00	0,97
500	1,00	0,99	0,95

TABELA A.2 – Dados experimentais para $Q = 8,5 \text{ cm}^3/\text{s}$ e $C_o = 40\%$, para posições axiais: $Z1 = 20,4 \text{ cm}$, $Z2 = 30,2 \text{ cm}$ e $Z3 = 39,9 \text{ cm}$.

t (s)	C/C_o (Z1)	C/C_o (Z2)	C/C_o (Z3)
0	0,00	0,00	0,00
20	0,38	0,00	0,00
40	0,43	0,00	0,00
60	0,49	0,20	0,00
80	0,50	0,36	0,00
100	0,57	0,41	0,28
120	0,65	0,53	0,30
140	0,85	0,64	0,36
160	0,86	0,73	0,41
180	1,00	0,76	0,46
200	0,96	0,82	0,48
220	1,00	0,93	0,50
240	0,96	1,00	0,53
260	0,95	1,00	0,58
280	0,96	0,96	1,00
300	0,96	0,98	0,95
320	1,00	0,96	0,96
340	0,95	1,00	1,00
360	0,98	0,95	0,96
380	1,00	0,96	1,00
400	0,96	0,98	0,98
420	0,98	1,00	0,98
440	0,96	0,98	0,96
460	1,00	0,96	0,95
480	0,98	1,00	1,00
500	1,00	1,00	1,00

TABELA A.3– Dados experimentais para $Q = 8,5 \text{ cm}^3/\text{s}$ e $C_o = 50\%$, para posições axiais: $Z1 = 20,4 \text{ cm}$, $Z2 = 30,2 \text{ cm}$ e $Z3 = 39,9 \text{ cm}$.

t (s)	C/C_o (Z1)	C/C_o (Z2)	C/C_o (Z3)
0	0,00	0,00	0,00
20	0,40	0,00	0,00
40	0,44	0,00	0,00
60	0,57	0,38	0,00
80	0,77	0,53	0,00
100	0,80	0,61	0,40
120	0,86	0,72	0,62
140	0,93	0,81	0,78
160	1,00	0,92	0,79
180	0,98	0,95	0,82
200	0,98	1,00	0,89
220	1,01	1,00	1,00
240	1,00	0,98	0,98
260	0,98	0,98	0,98
280	1,00	1,00	0,98
300	0,98	1,00	1,00
320	0,98	0,98	1,00
340	0,98	1,00	0,98
360	1,00	0,98	1,00
380	0,98	0,98	0,98
400	1,00	1,00	1,00
420	1,00	0,98	1,00
440	0,98	1,00	0,98
460	1,01	1,00	0,98
480	1,00	0,99	1,00
500	0,98	1,00	0,97

TABELA A.4– Dados experimentais para $Q = 14,3 \text{ cm}^3/\text{s}$ e $C_o = 30\%$, para posições axiais: $Z1 = 20,4 \text{ cm}$, $Z2 = 30,2 \text{ cm}$ e $Z3 = 39,9 \text{ cm}$.

t (s)	C/C_o (Z1)	C/C_o (Z2)	C/C_o (Z3)
0	0,00	0,00	0,00
20	0,29	0,16	0,00
40	0,38	0,36	0,34
60	0,47	0,43	0,42
80	0,51	0,49	0,48
100	0,76	0,74	0,72
120	0,82	0,77	0,78
140	1,00	0,85	0,82
160	0,98	0,92	0,85
180	0,97	1,00	0,89
200	0,98	0,98	0,96
220	0,99	0,98	1,00
240	0,99	0,98	0,98
260	1,01	0,96	0,97
280	0,97	0,98	1,01
300	0,98	0,98	0,99
320	0,99	0,97	0,98
340	0,95	0,98	0,99
360	1,00	0,99	0,98
380	0,95	0,99	0,98
400	0,96	1,00	0,98
420	0,98	0,97	0,97
440	0,99	0,98	0,98
460	1,00	0,99	0,97
480	0,99	0,95	0,98
500	1,00	1,00	0,98

TABELA A.5– Dados experimentais para $Q = 14,3 \text{ cm}^3/\text{s}$ e $C_o = 40\%$, para posições axiais: $Z1 = 20,4 \text{ cm}$, $Z2 = 30,2 \text{ cm}$ e $Z3 = 39,9 \text{ cm}$.

t (s)	PC1			PC2	PC3
	C/C _o (Z1)	C/C _o (Z2)	C/C _o (Z3)	C/C _o (Z2)	C/C _o (Z2)
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
20	0,39	0,31	0,00	0,32	0,30
40	0,55	0,47	0,00	0,48	0,46
60	0,77	0,63	0,00	0,64	0,61
80	0,88	0,70	0,00	0,71	0,69
100	1,00	0,86	0,80	0,87	0,87
120	0,98	0,91	0,84	0,92	0,88
140	1,00	1,00	0,92	1,00	1,00
160	1,00	0,98	1,00	0,98	0,95
180	1,00	0,97	1,00	1,00	1,00
200	0,99	0,98	0,97	0,99	0,97
220	1,00	1,00	0,97	1,00	0,97
240	0,96	0,97	0,98	0,98	0,98
260	1,00	0,99	0,99	1,00	0,99
280	0,98	0,98	0,98	0,96	0,98
300	0,97	0,96	0,96	0,99	0,96
320	0,99	0,98	1,00	0,96	1,00
340	0,98	1,00	0,99	0,97	0,99
360	1,00	1,00	0,97	1,00	0,97
380	1,00	0,98	0,99	0,97	0,99
400	0,99	0,99	0,97	1,00	0,97
420	0,96	0,98	1,00	0,97	1,00
440	1,00	0,98	0,98	0,95	0,98
460	0,98	1,00	0,98	0,97	0,98
480	0,98	0,98	1,00	0,99	1,00
500	0,97	0,96	0,99	0,98	0,99

TABELA A.6– Dados experimentais para $Q = 14,3 \text{ cm}^3/\text{s}$ e $C_o = 50\%$, para posições axiais: $Z1 = 20,4 \text{ cm}$, $Z2 = 30,2 \text{ cm}$ e $Z3 = 39,9 \text{ cm}$.

t (s)	C/C_o (Z1)	C/C_o (Z2)	C/C_o (Z3)
0	0,00	0,00	0,00
20	0,53	0,40	0,00
40	0,67	0,55	0,00
60	0,83	0,69	0,30
80	0,89	0,79	0,56
100	0,92	0,91	0,84
120	1,00	1,00	0,93
140	1,00	0,98	1,00
160	0,98	1,00	0,98
180	1,00	0,98	0,97
200	0,98	0,98	1,00
220	0,98	0,98	0,97
240	1,00	1,00	1,00
260	0,98	1,00	1,00
280	0,98	1,00	0,96
300	1,00	1,00	0,96
320	1,00	0,98	0,96
340	0,98	0,98	1,00
360	0,98	0,98	1,00
380	1,00	1,00	1,00
400	1,00	0,99	0,97
420	1,00	0,98	1,00
440	1,00	0,98	0,97
460	1,00	1,00	1,00
480	0,98	0,99	0,96
500	0,98	0,98	0,97

TABELA A.7– Dados experimentais para $Q = 20,0 \text{ cm}^3/\text{s}$ e $C_o = 30\%$, para posições axiais: $Z1 = 20,4 \text{ cm}$, $Z2 = 30,2 \text{ cm}$ e $Z3 = 39,9 \text{ cm}$.

t (s)	C/C_o (Z1)	C/C_o (Z2)	C/C_o (Z3)
0	0,00	0,00	0,00
20	0,40	0,33	0,00
40	0,73	0,52	0,00
60	0,86	0,61	0,48
80	0,92	0,80	0,56
100	1,00	0,88	0,80
120	0,98	0,90	0,82
140	0,96	1,00	0,90
160	0,95	0,97	1,00
180	0,97	1,00	0,95
200	0,99	0,99	0,97
220	0,95	0,98	0,97
240	0,98	0,95	0,98
260	0,95	0,97	0,99
280	1,00	0,98	0,97
300	0,98	0,98	0,98
320	0,95	0,95	0,98
340	1,00	0,97	0,96
360	0,99	0,98	0,96
380	0,99	0,97	1,00
400	1,00	0,98	0,96
420	0,95	1,00	1,00
440	0,95	0,98	0,98
460	0,98	0,99	0,98
480	0,97	0,95	0,95
500	0,98	0,99	0,97

TABELA A.8– Dados experimentais para $Q = 20,0 \text{ cm}^3/\text{s}$ e $C_0 = 40\%$, para posições axiais: $Z1 = 20,4 \text{ cm}$, $Z2 = 30,2 \text{ cm}$ e $Z3 = 39,9 \text{ cm}$.

t (s)	C/C₀ (Z1)	C/C₀ (Z2)	C/C₀ (Z3)
0	0,00	0,00	0,00
20	0,60	0,52	0,00
40	0,76	0,63	0,00
60	0,89	0,79	0,00
80	1,00	0,87	0,00
100	0,99	1,00	0,88
120	0,98	0,98	1,00
140	1,00	0,98	0,99
160	0,97	0,98	1,00
180	0,97	0,99	0,95
200	0,97	0,97	0,96
220	0,99	0,99	0,97
240	1,00	0,98	0,97
260	0,97	1,00	0,97
280	0,98	0,97	0,98
300	0,97	0,99	0,97
320	0,98	0,98	0,96
340	0,97	1,00	1,00
360	0,96	0,97	1,00
380	0,98	0,97	0,97
400	1,00	0,97	0,97
420	0,97	0,99	1,00
440	0,98	1,00	1,00
460	1,00	0,96	0,96
480	0,98	0,98	1,00
500	0,98	0,97	0,99

TABELA A.9– Dados experimentais para $Q = 20,0 \text{ cm}^3/\text{s}$ e $C_o = 50\%$, para posições axiais: $Z1 = 20,4 \text{ cm}$, $Z2 = 30,2 \text{ cm}$ e $Z3 = 39,9 \text{ cm}$.

t (s)	C/C_o (Z1)	C/C_o (Z2)	C/C_o (Z3)
0	0,00	0,00	0,00
20	0,53	0,00	0,00
40	0,82	0,79	0,00
60	0,94	0,93	0,00
80	1,00	1,00	0,74
100	0,99	0,99	1,00
120	0,99	1,00	0,97
140	1,00	0,98	1,00
160	0,98	0,98	1,00
180	0,98	1,00	0,97
200	1,00	1,00	1,00
220	1,00	1,00	0,97
240	1,00	1,00	0,96
260	1,00	0,98	0,97
280	0,98	1,00	0,97
300	1,00	1,00	1,00
320	1,00	0,98	0,95
340	0,98	0,98	0,96
360	0,98	0,98	1,00
380	0,98	0,98	1,00
400	0,98	1,00	1,00
420	1,00	0,98	1,00
440	0,98	1,00	1,00
460	1,00	1,00	1,00
480	1,00	0,98	0,97
500	1,00	0,99	1,00