



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

THATYANA NUNES SOEIRO

OTIMIZAÇÃO DO PERFIL DE DIÂMETROS DE PARTÍCULAS EM UM LEITO  
FIXO PARA SEPARAÇÃO DE GAMA-VALEROLACTONA (GVL)

Campinas  
2018

THATYANA NUNES SOEIRO

**OTIMIZAÇÃO DO PERFIL DE DIÂMETROS DE PARTÍCULAS EM UM LEITO  
FIXO PARA SEPARAÇÃO DE GAMA-VALEROLACTONA (GVL)**

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestra em Engenharia Química.

Orientador: Prof.º Dr.º Reginaldo Guirardello  
Coorientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Melissa Gurgel Adeodato Vieira

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À  
VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO  
DEFENDIDA PELA ALUNA THATYANA  
NUNES SOEIRO, E ORIENTADA PELO  
PROF. DR. REGINALDO GUIRARDELLO.

CAMPINAS  
2018

**Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s):** CNPq, 132133/2017-2

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura  
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

So21o Soeiro, Thatyana Nunes, 1993-  
Otimização do perfil de diâmetros de partículas em um leito fixo para separação de gama-valerolactona (GVL) / Thatyana Nunes Soeiro. – Campinas, SP : [s.n.], 2018.

Orientador: Reginaldo Guirardello.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Adsorção. 2. Partículas - Distribuição. 3. Otimização. I. Guirardello, Reginaldo, 1961-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

**Informações para Biblioteca Digital**

**Título em outro idioma:** Optimization of the particle diameter profile in a fixed bed for separation of gama-valerolactone (GVL)

**Palavras-chave em inglês:**

Adsorption

Distribution of particle

Optimization

**Área de concentração:** Engenharia Química

**Titulação:** Mestra em Engenharia Química

**Banca examinadora:**

Reginaldo Guirardello [Orientador]

Adriano Pinto Mariano

Jorge Andrey Wilhelms Gut

**Data de defesa:** 19-10-2018

**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia Química

Dissertação de mestrado defendida por Thatyana Nunes Soeiro e aprovada em 19 de outubro de 2018 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. Reginaldo Guirardello – Orientador  
FEQ/UNICAMP

Prof. Dr. Adriano Pinto Mariano  
FEQ/UNICAMP

Prof. Dr. Jorge Andrey Wilhelms Gut  
Escola Politécnica da USP

A ata de defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontram-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço, primeiramente, à Deus, pela vida e saúde, por estar sempre presente na minha vida, me dando suporte para enfrentar os desafios.

Aos meus pais, Ana e Rogério, por cada gesto de dedicação, incentivo, carinho e afeto; sou muito grata a tudo o que fazem por mim. Por estarem sempre presentes na minha vida e nunca terem medido esforços para me ajudar.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Reginaldo Guirardello, pela orientação, disponibilidade e por todo o conhecimento transmitido durante o mestrado.

Aos membros da banca examinadora, pela avaliação deste trabalho e as contribuições fornecidas.

Aos amigos de laboratório, Fernando Cassoli, Lucas, Fernando Marques, Bárbara, Luan e Henrique, por todo ensinamento e apoio oferecido, pela amizade e companhia agradável.

Aos meus amigos de Campinas e da Unicamp, pelo companheirismo e momentos de descontração, por tornarem a vida mais leve durante essa trajetória.

Às amigas que moram ou já moraram comigo, pela amizade, motivação e carinho.

À Unicamp e à Faculdade de Engenharia Química pela estrutura e pela colaboração de alguma forma na realização deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) pelo apoio financeiro concedido.

## RESUMO

A conversão dos polissacarídeos - celulose e hemicelulose - em açúcares fermentescíveis é um dos fatores que torna a produção do etanol lignocelulósico mais complexa em relação ao etanol produzido da biomassa que contém açúcares ou amido. Portanto, estudos recentes propõem o uso do solvente gama-valerolactona (GVL) na conversão destes polissacarídeos, uma vez que traz benefícios para o processo de hidrólise. Todavia, este solvente deve ser removido antes da fermentação, pois a sua presença pode inibir os microrganismos que metabolizam os açúcares. A extração utilizando CO<sub>2</sub> subcrítico apresenta-se como um método de separação capaz de remover uma grande quantidade de GVL, no entanto há necessidade de outro método em série, que tenha como função separar uma pequena quantidade de GVL que permanece na solução. A adsorção em leito fixo apresenta uma boa eficiência para tal função. Um processo de adsorção depende de vários fatores, um deles é o tamanho do adsorvente. O diâmetro das partículas do adsorvente em um leito fixo tem influência tanto na transferência de massa quanto na perda de carga da coluna de adsorção. A utilização de uma distribuição ótima de diâmetros de partícula tem por objetivo minimizar a perda de carga, ao mesmo tempo em que se mantém uma remoção satisfatória de GVL. Portanto, este trabalho teve como objetivo a otimização do perfil de diâmetro de partículas do adsorvente em um leito fixo, para separação da gama-valerolactona. Esse problema foi formulado como uma programação não-linear, sendo o modelo resolvido com o *software* GAMS e o *solver* IPOPT. A modelagem matemática foi apresentada de duas maneiras, cada uma com uma função objetivo diferente: a minimização da queda de pressão e a minimização da concentração de saída. Os resultados de ambos os casos em escala industrial mostraram que o perfil de diâmetro ótimo é praticamente constante, já em escala laboratorial o perfil apresentou uma variação nas extremidades do leito. Para ambas as escalas o diâmetro das partículas tem efeitos diferentes sobre a queda de pressão e a eficiência da adsorção. Assim, a partir desses resultados pode-se definir o perfil de distribuição ótimo das partículas em leito fixo, de acordo com a queda de pressão e uma concentração de saída aceitável para o processo.

**Palavras Chave:** Adsorção, Curva de Ruptura; Distribuição de Diâmetro das Partículas; Perda de Carga; Otimização; GAMS.

## ABSTRACT

Conversion of polysaccharides – cellulose and hemicellulose – into fermentable sugars is one of the factors that makes the production of lignocellulosic ethanol more complex in relation to the ethanol produced from the biomass containing sugars or starch. Therefore, recent studies propose the use of the solvent gamma-valerolactone (GVL) in the conversion of these polysaccharides, since it brings benefits to the process. However, this solvent must be removed before the fermentation stage, because their presence can inhibit the microorganisms that metabolize the sugars. Subcritical CO<sub>2</sub> extraction is a method capable of separating a large amount of GVL, however a complementary method is required, which has the function of separating a small quantity of GVL that remained in the sugar solution. The adsorption in fixed bed presents a good efficiency for such function. An adsorption process depends on several factors, one of them is the size of the adsorbent. The diameter of the adsorbent particles in a fixed bed influences both the mass transfer and the adsorption column loss. The use of an optimal distribution of particle diameters is intended to minimize the loss of charge and achieve a satisfactory mass transfer coefficient. Therefore, in this study was realized the optimization of the particle diameter profile in a fixed bed, for separation of gamma-valerolactone. This optimization problem was formulated as a nonlinear programming, the model being solved through the General Algebraic Modeling System (GAMS) *software* and the IPOPT (Interior Point OPTimizer) *solver*. The results of both cases industrial scale have shown that the optimum diameter profile is practically constant, already in laboratory scale the profile presented a variation in the ends of the bed. For both scales the particle diameter has different effects on the pressure drop and the efficiency of the adsorption. Thus, from these results we can define the optimum distribution profile of the fixed bed particles, according to the pressure drop and an acceptable output concentration for the process.

**Keywords:** Adsorption, Breakthrough Curve; Distribution of Particle Diameters; Pressure Drop; Optimization; GAMS.

## Lista de Tabelas

Tabela 1: Consumo de energia brasileira nos transportes. Fonte: EPE, 2018, ano base 2017.....	24
Tabela 2: Características da adsorção física e química. Fonte: RUTHVEN, 1984	35
Tabela 3: Especificação da Coluna de Adsorção. Fonte: Trindade (2015) .....	50
Tabela 4: Condições operacionais do leito fixo. Fonte: Trindade (2015).....	60
Tabela 5: Condições operacionais do leito fixo. ....	60
Tabela 6: Resultados do primeiro caso em escala laboratorial com parada de operação em 18 minutos.....	65
Tabela 7: Resultados para variação linear do dp. ....	66
Tabela 8: Resultados do segundo caso em escala laboratorial com parada de operação em 18 minutos.....	67
Tabela 9: Resultados do primeiro caso em escala laboratorial com parada de operação em 14 minutos.....	69
Tabela 10: Resultados do segundo caso em escala laboratorial com parada de operação em 14 minutos.....	70
Tabela 11: Resultados do primeiro caso em escala industrial.....	73
Tabela 12: Resultados do segundo caso em escala industrial.....	73
Tabela 13: Influência da Vazão, Concentração de saída igual a 0,005 g/cm <sup>3</sup> .....	75
Tabela 14: Influência da Vazão, Concentração de saída igual a 0,004 g/cm <sup>3</sup> .....	75
Tabela 15: Influência da Vazão, Concentração de saída igual a 0,003 g/cm <sup>3</sup> .....	75
Tabela 16: Influência de valores menores de vazão. ....	75

Tabela 17: Influência da Vazão, Perda de carga igual a 0,40 atm. ....	76
Tabela 18: Influência da Vazão, Perda de carga igual a 0,50 atm. ....	76
Tabela 19: Influência da Vazão, Perda de carga igual a 0,60 atm. ....	76
Tabela 20: Influência do Comprimento, Concentração de saída igual a 0,005 g/cm <sup>3</sup> . .....	77
Tabela 21: Influência do Comprimento, Concentração de saída igual a 0,004 g/cm <sup>3</sup> . .....	77
Tabela 22: Influência do Comprimento, Concentração de saída igual a 0,003 g/cm <sup>3</sup> . .....	78
Tabela 23: Influência do Comprimento, Perda de carga igual a 0,40 atm. ....	78
Tabela 24: Influência do Comprimento, Perda de carga igual a 0,50 atm. ....	78
Tabela 25: Influência do Comprimento, Perda de carga igual a 0,60 atm. ....	79
Tabela 26: Influência do Diâmetro, Concentração de saída igual a 0,005 g/cm <sup>3</sup> . .	79
Tabela 27: Influência do Diâmetro, Concentração de saída igual a 0,004 g/cm <sup>3</sup> . .	79
Tabela 28: Influência do Diâmetro, Concentração de saída igual a 0,003 g/cm <sup>3</sup> . .	80
Tabela 29: Influência do Diâmetro, Perda de carga igual a 0,40 atm. ....	80
Tabela 30: Influência do Diâmetro, Perda de carga igual a 0,50 atm. ....	81
Tabela 31: Influência do Diâmetro, Perda de carga igual a 0,60 atm. ....	81
Tabela 32: Resultados para diferentes intervalos. ....	82

## Lista de Figuras

Figura 1: Produção de etanol no Brasil. Fonte: EPE, 2018 .....	25
Figura 2: Produção Global de Etanol por País versus Ano. Fonte: Adaptado de Renewable Fuels Association, 2018 .....	26
Figura 3: Rota para produção de biodiesel a partir de diferentes biomassas. Fonte: Adaptado de BNDES e CGEE, 2008; Hamelinck et al., 2004. ....	29
Figura 4: Conversão dos polissacarídeos em celulose durante o processo de hidrólise. Fonte: Trindade, 2015.....	30
Figura 5: $\gamma$ -valerolactona.....	31
Figura 6: Esquemas típicos de isotermas de adsorção. Fonte: Adaptada de MCCABE et al., 1993 .....	36
Figura 7: Representação da dinâmica da coluna de adsorção de leito de fixo Fonte: Adaptado de BARROS, 2013.....	40
Figura 8: Curvas de avanço para (a) uma estreita e (b) uma larga zona de transferência de massa. Fonte: MCCABE, 1993.....	42
Figura 9: Curvas de ruptura para coluna em escala de laboratório.....	62
Figura 10: Perfil de diâmetro otimizado para o primeiro caso com parada de operação em 18 minutos.....	64
Figura 11: Variação linear de $d_p$ para a coluna em escala de laboratório.....	66
Figura 12: Perfil de diâmetro otimizado para o segundo caso com parada de operação em 18 minutos.....	67
Figura 13: Perfil de diâmetro otimizado para o primeiro caso com parada de operação em 14 minutos.....	68

Figura 14: Perfil de diâmetro otimizado para o segundo caso com parada de operação em 14 minutos.....	69
Figura 15: Curvas de ruptura para coluna em escala industrial. ....	71
Figura 16: Influência do tamanho da partícula no formato da curva de ruptura. ...	72
Figura 17: Influência do número de intervalos.....	83

## Nomenclatura

### Letras Latinas

As – Área superficial ( $\text{cm}^2$ );

At – Área transversal do leito ( $\text{cm}^2$ );

C – Concentração na fase fluida ( $\text{g/mL}$ );

c – Concentração na fase sólida ( $\text{g/mL}$ );

$C_e$  – Concentração de equilíbrio ( $\text{L/mg}$ );

d – Diâmetro interno do leito (m);

$D_L$  – Coeficiente de dispersão axial ( $\text{cm}^2/\text{s}$ );

$D_m$  – coeficiente de difusão ( $\text{cm}^2/\text{s}$ );

$d_p$  – Diâmetro da partícula adsorvente (cm);

k – Constante de equilíbrio da isoterma;

$k_f$  – Coeficiente de transferência de massa ( $\text{cm/s}$ );

L – Comprimento do leito (cm);

n – Constante da isoterma de Freundlich;

P – Pressão (atm);

Q – Vazão do fluido ( $\text{cm}^3/\text{s}$ );

q – Quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg/g}$ );

$q_{\text{máx}}$  – Capacidade máxima adsorvida ( $\text{mg/L}$ );

$Re$  – número de Reynolds da partícula;

$Sc$  – Número de Schmidt;

$Sh$  – Número de Sherwood;

$t$  – Tempo de operação da coluna (s);

$V_p$  – Volume da partícula ( $cm^3$ );

$z$  – Posição axial da coluna (m);

$\dot{W}$  – Potência teórica (J).

### **Letras Gregas**

$\epsilon_b$  – Porosidade do leito;

$\epsilon_p$  – Porosidade da partícula;

$\rho_f$  – Densidade do fluido ( $g/cm^3$ );

$\rho_p$  – Densidade do leito ( $g/cm^3$ );

$\phi$  – Esfericidade da partícula;

$u_0$  – Velocidade intersticial do fluido (cm/s);

$\mu$  – Viscosidade do fluido ( $g/cm.s$ );

$v_s$  – Velocidade superficial do fluido (cm/s).

## **Subscritos**

b – Leito;

e – Equilíbrio;

f – Fluido;

máx – Máxima;

p – Partícula;

s – Superficial;

t – Transversal.

# Sumário

Lista de Tabelas .....	9
Lista de Figuras .....	11
Nomenclatura .....	13
<b>1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....</b>	<b>19</b>
1.1 Introdução .....	19
1.2 Objetivos .....	21
1.2.1 Objetivos Específicos .....	21
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>23</b>
2.1 Etanol.....	23
2.1.1 Matéria-prima para Produção do Etanol.....	26
2.1.2 Produção do Etanol .....	27
2.1.3 Processo de Hidrólise Utilizando o Solvente $\gamma$ -valerolactona .....	30
2.2 Princípios da Adsorção .....	33
2.2.1 Isoterma de Adsorção .....	35
2.2.1.1 Isoterma de Langmuir .....	37
2.2.1.2 Isoterma de Freundlich.....	38
2.2.1.3 Isoterma de Henry.....	38
2.2.2 Adsorção em uma Coluna de Leito Fixo.....	39
2.2.2.1 Curva de Ruptura.....	39

2.2.2.2	Transferência de Massa em uma Coluna de Leito Fixo .....	42
2.2.2.3	Adsorventes .....	42
2.2.2.4	Influência do Diâmetro de Adsorvente em um Leito Fixo .....	44
2.3	Modelagem e Simulação.....	45
2.4	Otimização .....	46
2.4.1	Programação Não Linear (NLP) .....	46
2.5	GAMS (General Algebraic Modeling System) .....	47
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>49</b>
3.1	Isoterma de Adsorção .....	50
3.2	Balanço Material .....	50
3.3	Coefficiente de Dispersão Axial .....	53
3.4	Coefficiente de Transferência de Massa.....	53
3.5	Balanço de Momento .....	54
3.6	Otimização do perfil de diâmetros das partículas.....	55
3.6.1	Discretização da equação de balanço material na coluna.....	55
3.6.2	Discretização da equação de balanço material na partícula.....	58
3.6.3	Casos de otimização .....	59
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>62</b>
4.1	Simulação e Otimização para a Coluna em Escala Laboratorial .....	62
4.1.1	Construção da Curva de Ruptura .....	62

4.1.2	Otimização para a Coluna em Escala Laboratorial.....	63
4.1.2.1	Otimização para a Coluna em Escala Laboratorial com Parada de Operação em 18 minutos .....	63
4.1.2.1.1	Primeiro Caso.....	63
4.1.2.1.2	Segundo Caso.....	66
4.1.2.2	Otimização para a Coluna em Escala Laboratorial com Parada de Operação em 14 Minutos .....	68
4.1.2.2.1	Primeiro Caso.....	68
4.1.2.2.2	Segundo Caso.....	69
4.2	Simulação e Otimização para a Coluna em Escala Industrial.....	70
4.2.1	Construção da Curva de Ruptura .....	70
4.2.2	Otimização para a Coluna em Escala Industrial .....	72
4.2.2.1	Influência dos parâmetros do modelo .....	74
4.2.2.1.1	Influência da Vazão .....	74
4.2.2.1.2	Influência do Comprimento da Coluna .....	77
4.2.2.1.3	Influência do Diâmetro da Coluna .....	79
4.2.2.1.4	Influência do Número de Intervalos .....	82
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>84</b>
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>86</b>
	<b>APÊNDICE.....</b>	<b>92</b>

# 1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

## 1.1 Introdução

Os fatores econômicos, geopolíticos e as preocupações ambientais relacionadas às emissões de CO<sub>2</sub> e agravamento do efeito estufa conduzem a busca por fontes de matérias-primas sustentáveis e renováveis para a produção de energia, como alternativa aos combustíveis fósseis (MAI, 2015).

A utilização da biomassa como fonte de energia renovável é a alternativa mais imediata para a substituição dos combustíveis fósseis utilizados nos meios de transportes. Dentre as biomassas que existem, a lignocelulósica, tem se apresentado como uma matéria-prima promissora na produção de biocombustíveis renováveis, uma vez que é a mais abundante, apresenta baixo custo e não é comestível, ou seja, não compete com o fornecimento de alimentos (ALONSO et al., 2010; CLIMENT et al., 2014)

O processo para gerar etanol através dessa biomassa requer basicamente as seguintes etapas: pré-tratamento, a hidrólise ácida (processo químico) ou enzimática (processo biotecnológico), para formar os açúcares, e em seguida é realizada a fermentação para produzir o etanol. No entanto, a conversão do material lignocelulósico em etanol é um processo complexo e caro, portanto, requer estudos a fim de torná-lo mais viável economicamente em relação aos derivados do petróleo e menos complexo em relação ao bioetanol derivado da biomassa que contém açúcares e amidos (BASTOS, 2007).

Um grande interesse está sendo oferecido à etapa de hidrólise, na qual ocorre conversão da hemicelulose e celulose; frações da biomassa lignocelulósica; em moléculas plataformas, que podem ser transformadas em combustíveis ou até mesmo produtos químicos. Alguns estudos recentes mostram que o uso do solvente  $\gamma$ -valerolactona (GVL) na hidrólise química da biomassa tem demonstrado benefícios em comparação com a conversão em meios aquosos, uma vez que aumenta a atividade do catalizador e oferece maior seletividade para os produtos de interesse (ALONSO et al., 2013; MELLMER et al., 2014; LUTERBACHER et al.

2014). Além disso, a  $\gamma$ -valerolactona é empregada como um solvente “verde” que tem aplicação nas indústrias de vernizes, adesivos, inseticidas e como solvente alternativo em reações que envolvem a biomassa (MAI, 2015).

No entanto, a produção de etanol a partir da biomassa lignocelulósica utilizando GVL requer um processo para separação deste solvente após a etapa de hidrólise, a fim de diminuir a concentração de GVL em solução, pois a sua presença pode inibir os microrganismos que metabolizam os açúcares. Isto torna o processo mais viável através da recuperação do solvente e mais eficiente, uma vez que os microrganismos empregados na etapa de fermentação metabolizam os açúcares da solução em meio aquoso (TRINDADE, 2015).

Nesse contexto de propor métodos para remoção do  $\gamma$ -valerolactona, Luterbacher et al. (2014) avaliaram duas formas de separar o GVL da solução: através da adição de um sal e por extração utilizando  $\text{CO}_2$  subcrítico. Apesar da remoção de uma grande quantidade do GVL diminuindo sua concentração na fase aquosa, ainda se torna necessário separar uma quantidade de GVL que permaneceu na solução. Portanto, Trindade (2015) propôs uma nova etapa de separação complementar, a adsorção, com o propósito de remover maiores quantidades de GVL contida em solução de açúcares.

A adsorção é um processo de separação que demonstrou eficiência para a remoção do solvente GVL da solução, sendo empregada para que se tenha uma maior concentração de açúcares em solução e, conseqüentemente, uma maior conversão em etanol (TRINDADE, 2015).

O processo de adsorção acontece através do contato entre um sólido adsorvente e um fluído. Alguns fatores contribuem para este adsorvente ser adequado em uma coluna de leito fixo nos processos industriais. Dentre estes fatores tem-se o tamanho do diâmetro das partículas, o qual influencia na perda de carga do leito e na eficiência do processo de adsorção, que está relacionada com a transferência de massa (CUSSLER, 1997; GAMARRA, 1994).

Para uma coluna com partículas de diâmetro uniforme, a determinação de um diâmetro ótimo de partículas tem por objetivo alcançar uma transferência de massa adequada, ao mesmo tempo em que apresente uma perda de carga aceitável. Por exemplo, uma coluna com partículas maiores no início do leito e menores no final do leito tende a diminuir a perda de carga enquanto mantém a mesma eficiência de adsorção na saída da coluna. Por outro lado, do ponto de vista matemático, um perfil de diâmetros variáveis aumenta o número de graus de liberdade do problema, dando mais flexibilidade.

Deste modo, neste trabalho foi desenvolvido um modelo matemático de uma coluna de adsorção com base em equações do balanço material e de momento, e a isoterma de equilíbrio.

Em seguida, foram empregados métodos de otimização a fim de otimizar o perfil de diâmetro de partículas do adsorvente, minimizando a perda de carga e atendendo as restrições do modelo. O problema de otimização foi formulado como uma programação não-linear e resolvido por meio do *software* Sistema Geral de Modelagem Algébrica (GAMS) e do *solver* IPOPT (Interior Point OPTimizer).

## 1.2 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo determinar o perfil ótimo de distribuição de partículas em um leito fixo para a adsorção da  $\gamma$ -valerolactona (GVL) de uma solução, em escala laboratorial e industrial.

### 1.2.1 Objetivos Específicos

- Realizar a modelagem de uma coluna de adsorção em leito fixo;
- Simular as curvas de ruptura de adsorção da  $\gamma$ -valerolactona presente em uma solução;
- Utilizar o método programação não linear para a determinação do perfil ótimo, minimizando a perda de carga e atendendo as restrições do modelo, utilizando o *software* GAMS, juntamente com o *solver* IPOPT;

- Realizar análises de sensibilidade para avaliar a influência dos parâmetros no processo de adsorção em escala industrial.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção serão apresentados alguns assuntos que contribuíram para o embasamento e a realização do trabalho, tais como: o etanol, a produção do etanol e suas diferentes matérias-primas, princípios da adsorção, uma abordagem sobre modelagem, simulação e otimização de processos, e o *software* GAMS.

### 2.1 Etanol

O etanol, ou álcool etílico, é um combustível, que pode ser utilizado em motores veiculares através de duas formas, a primeira é a adição do etanol anidro na gasolina e a outra maneira é utilizar apenas álcool hidratado. O uso da gasolina com etanol e do etanol hidratado é bastante benéfico, uma vez que, durante suas combustões a emissão de monóxido de carbono (CO), óxidos de enxofre (SOx), hidrocarbonetos entre outros poluentes, são menores em relação a combustão da gasolina que não tem adição de álcool etílico (BNDES e CGEE, 2008).

Devido à crise no preço do petróleo em 1973/1974, o Brasil começou a incentivar a produção de etanol através do Programa Nacional do Álcool - Pró-Álcool, que foi criado em 1975, inicialmente o álcool era produzido através da cana-de-açúcar para ser utilizado como aditivo na gasolina, e dessa forma diminuir a dependência em relação a compra externa de petróleo (KOHLHEPP, 2010).

O Pro-Álcool desenvolveu-se em duas etapas. Na primeira etapa, que teve início no ano de 1975, determinou-se que deveria ser adicionada uma porcentagem de álcool à gasolina, por outro lado a segunda etapa, tinha como intuito o uso exclusivo de álcool hidratado nos veículos, essa etapa teve início no ano de 1979 (ROSA e GRACIA, 2009). A fim de incentivar os consumidores a utilizar o álcool hidratado, foi fixado o preço do álcool a um valor inferior em relação ao da gasolina e os carros a álcool tiveram seus impostos e IPVA reduzidos (BASTOS, 2007).

Desde os últimos anos, as atenções voltadas para a produção de biocombustíveis se deve principalmente a preocupação de diversos países em relação a mudanças climáticas. Portanto, há uma busca constante por fontes de energia renováveis a fim de reduzir a dependência por combustíveis fósseis e, por consequência, a emissão de gases poluentes. Em 2017, o total de emissões de dióxido de carbono provenientes da matriz energética brasileira atingiu 435,80 milhões de toneladas, sendo que o transporte foi o mais responsável por essa emissão. O Brasil apresenta um grande potencial na produção de etanol, pois é bastante favorecido pelas suas condições naturais (EPE, 2018; KOHLHEPP, 2010).

Segundo o Balanço Energético Brasileiro, o Brasil foi um dos países que mais contribuiu na produção de energia renováveis, em 2017, sendo a cana-de-açúcar responsável por 17,4% dessa produção. O setor de transporte é um dos maiores consumidores da energia brasileira, cerca de aproximadamente 19,7% do seu consumo é proveniente de energias renováveis, como o etanol e uma pequena parcela de biodiesel, como observado na Tabela 1.

Tabela 1: Consumo de energia brasileira nos transportes. *Fonte: EPE, 2018, ano base 2017*

<b>Matriz Energética</b>	<b>Percentual do Consumo (%)</b>
<i>Gasolina</i>	29,4
<i>Etanol</i>	16,4
<i>Querosene de Aviação</i>	3,9
<i>Biodiesel</i>	3,3
<i>Gás natural</i>	2,1
<i>Óleo diesel</i>	44,4
<i>Outras</i>	0,9

A Figura 1 mostra o comportamento da produção brasileira de etanol nos últimos anos. Em agosto de 2018 foi feita uma estimativa para a safra 2018/2019, a partir desta estimativa o aumento da produção do etanol anidro nessa safra é de 2,2%, saindo de 10,99 bilhões de litros (safra 2017/2018) para 11,24 bilhões de litros (safra 2018/2019). Esse aumento é devido ao maior consumo de gasolina em 2017 (CONAB, 2018).

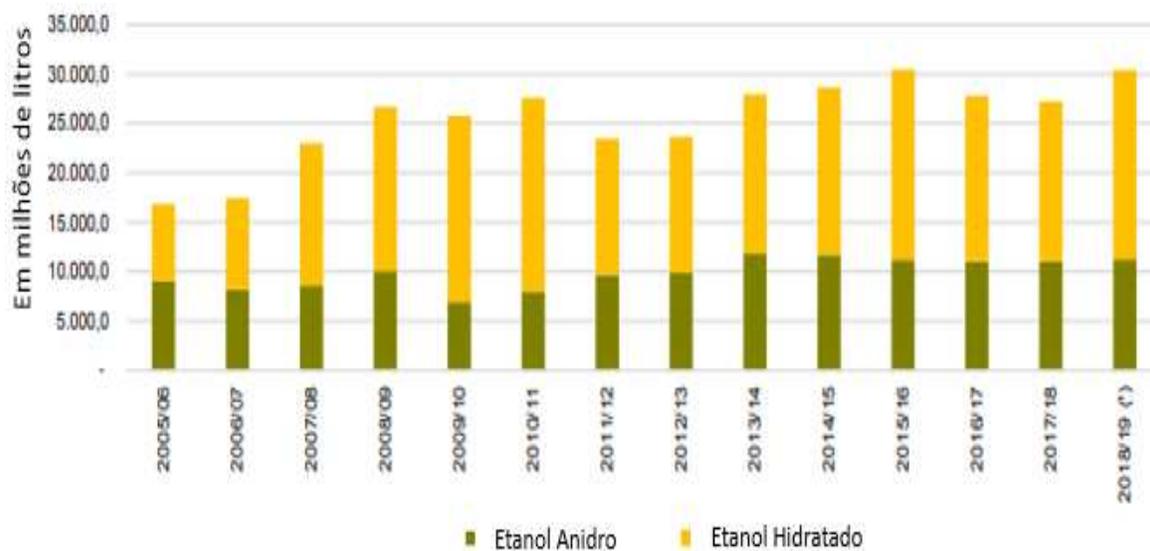
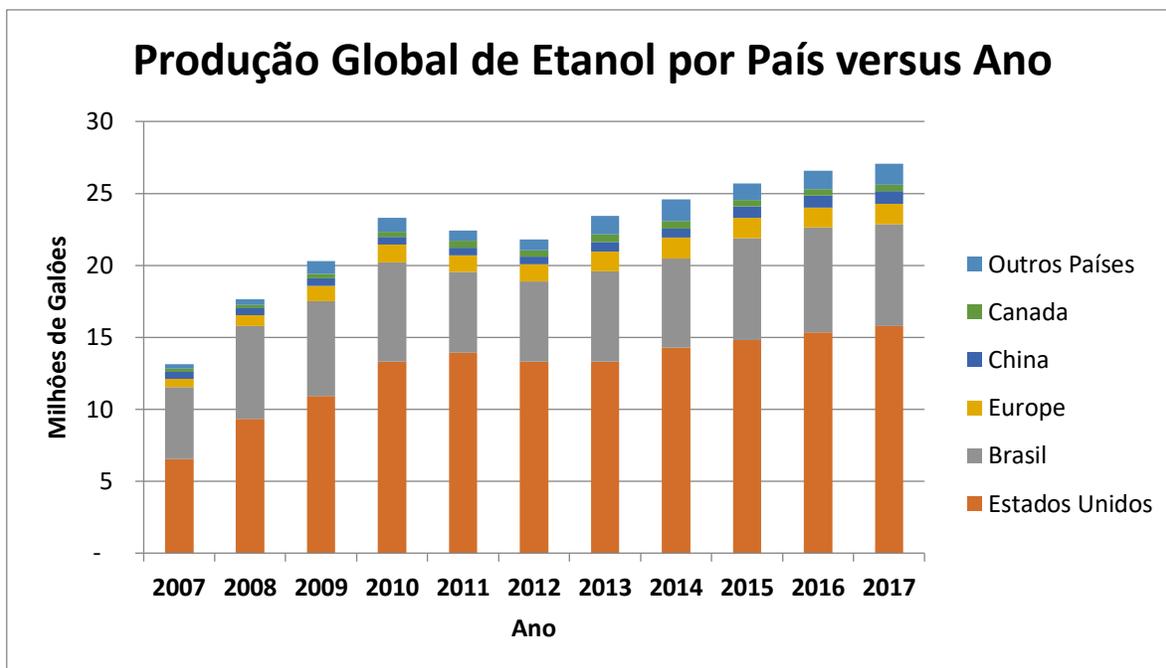


Figura 1: Produção de etanol no Brasil. Fonte: EPE, 2018

Segundo a *Renewable Fuels Association*, de 2007 a 2017 os Estados Unidos e o Brasil se mantiveram como maiores produtores. O Brasil ocupa o segundo lugar, produzindo 7.060 milhões de galões de etanol em 2017, ficando atrás apenas do Estados Unidos que gerou no mesmo ano 15.800 milhões de galões, sendo que os dois países juntos produzem 85% do etanol mundial. Já os países europeus ocupam o terceiro lugar no ranking, seguido da China e do Canadá, conforme observado na Figura 2.



*Figura 2: Produção Global de Etanol por País versus Ano. Fonte: Adaptado de Renewable Fuels Association, 2018*

### 2.1.1 Matéria-prima para Produção do Etanol

A matéria-prima utilizada para produção do etanol deve ter dentre seus constituintes uma significativa parcela de açúcar, como por exemplo, a beterraba e a cana-de-açúcar, ou amido o qual pode ser convertido em açúcar, como o milho, trigo e outros cereais (IEA, 2004).

No entanto, o etanol que corresponde aos biocombustíveis de segunda geração é produzido através da biomassa lignocelulósica, que corresponde a resíduos não comestíveis provenientes da produção de culturas alimentares (por exemplo, o sabugo e a palha do milho, o bagaço e as palhas da cana-de-açúcar (BASTOS, 2007) ou biomassa de plantações não comestíveis (por exemplo, gramíneas ou árvores cultivadas para produção de combustíveis). Uma das vantagens dos combustíveis de segunda geração em relação aos de primeira geração é a utilização de biomassa não comestível, evitando dessa forma a concorrência com a produção de alimentos (NINGAM e SINGH, 2010). Outra

vantagem do biocombustível de segunda geração é que sua biomassa lignocelulósica apresenta um baixo custo e pode ser encontrada em abundância (KOOTSTRA, 2009).

O material lignocelulósico é constituído pela celulose e hemicelulose que são polissacarídeos e a lignina que é o material estrutural da planta, sendo que apenas os polissacarídeos são utilizados para a produção de bioetanol (BASTOS, 2008). A porcentagem de cada componente na biomassa é muito variável e depende da espécie do vegetal (ROSA e GARCIA, 2009).

A celulose é um polímero com estrutura linear de celobiose (dímero glicose-glicose). Durante a hidrólise este polímero é convertido em moléculas de glicose, um açúcar de seis carbonos (HAMELINCK, et al., 2004).

A hemicelulose é um conjunto de vários polissacarídeos ramificados e heterogêneos, formado quase que completamente por açúcares, que consiste principalmente na xilose e em outros monossacarídeos, tais como a glicose, manose, arabinose, metilglucurônico e ácidos galaturônicos, com massa molecular média maior que 30.000 g/mol. Este polissacarídeo se une firmemente à superfície da fibra de celulose (MCKENDRY, 2002).

Já a lignina se trata de um polímero tridimensional com um alto nível de complexidade formado por diferentes unidades de fenilpropano unidas por éteres e ligações Carbono-Carbono. Este polímero se encontra entre as camadas externas da celulose e hemicelulose, ligando esses polissacarídeos para mantê-los juntos e assegurando a rigidez estrutural ao material (STOCKER, 2008).

### **2.1.2 Produção do Etanol**

A geração de energia através da conversão da biomassa é realizada por meio de duas principais rotas de processo: termoquímica e bioquímica / biológica. A conversão termoquímica ocorre através da combustão, pirólise, gasificação e liquefação, por outro lado a conversão bioquímica engloba dois processos, tais como, a digestão, a qual oferece como produto o biogás, que consiste em uma

mistura principalmente de metano e dióxido de carbono, enquanto o outro processo é a fermentação responsável pela produção de etanol. (MCKENDRY, 2002)

A produção de etanol através da conversão de biomassa, por fermentação normalmente ocorre pela seguinte rota (DEMIRBAS e DEMIRBAS, 2010):

- 1) Geração de uma solução com moléculas de açúcares fermentescíveis;
- 2) Fermentação dos açúcares fermentescíveis produzindo o etanol hidratado;
- 3) Separação/Purificação do etanol produzido, a fim de desidratá-lo, através do usual processo de destilação.

A Figura 3 apresenta um processo de produção de bioetanol através de diferentes biomassas.

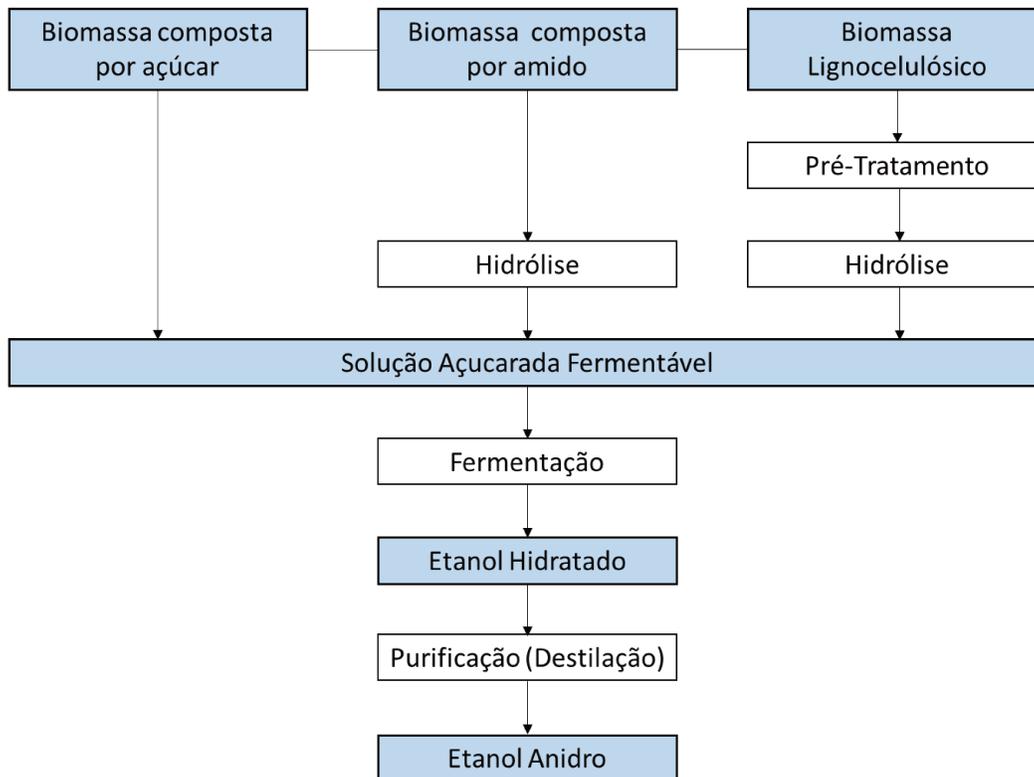


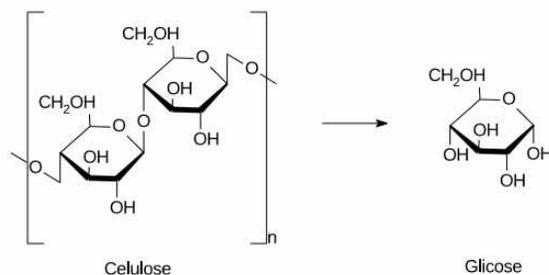
Figura 3: Rota para produção de biodiesel a partir de diferentes biomassas. Fonte: Adaptado de BNDES e CGEE, 2008; Hamelinck et al., 2004.

A presença de moléculas de polissacarídeos com cadeia longa na estrutura da biomassa lignocelulósica torna o seu processo de conversão mais complexo, em relação as biomassas que contém açúcar e amido (MCKENDRY, 2002).

A celulose possui uma estrutura cristalina o que a torna resistente e insolúvel. Além disso, este polissacarídeo é protegido pela hemicelulose e lignina, que também são resistentes, e devem ser removidas a fim de tornar possível a hidrólise da celulose. Portanto, a primeira etapa da produção de bioetanol através da biomassa lignocelulósica é o pré-tratamento que pode ser classificado como químico, físico e biológico. Nesta etapa, a lignina é removida e a hemicelulose é totalmente ou parcialmente solubilizada e, hidrolisada para monômeros, formando açúcares. Estes açúcares presentes na solução são principalmente xilose e mais manose, arabiose e galactose. A celulose também pode ser convertida em glicose no pré-tratamento, mas apenas uma pequena parcela. O produto do pré-tratamento,

que consiste em uma parte líquida e uma sólida, é filtrado e prensado, a fim de separar estas duas fases. O sólido que consiste na celulose e na lignina é direcionado para a etapa de hidrólise, já o líquido que contém os açúcares fermentescíveis segue para a etapa de fermentação para gerar o bioetanol (HAMELINCK, 2004).

Após o pré tratamento, no qual aconteceu a remoção da lignina e a hidrólise da hemicelulose, tem-se a etapa de hidrólise que neste caso pode ser classificada como hidrólise da celulose. Nesta etapa os polissacarídeos de glicose são hidrolisados, formando açúcares fermentescíveis, através da atuação de catalisadores. A hidrólise química utiliza como catalisadores o ácido diluído ou ácido, já a hidrólise enzimática catalisa sua reação com enzimas (celulase). Caso não houvesse o pré tratamento, a hidrólise seria de apenas 20% de rendimento, por outro lado, com o pré tratamento este rendimento aumenta para mais de 90%. Isso mostra o quanto essa etapa inicial é importante para a formação de açúcares fermentescíveis. A celulose é convertida em glicose conforme a reação, apresentada pela Figura 4 (HAMELINCK, 2004).

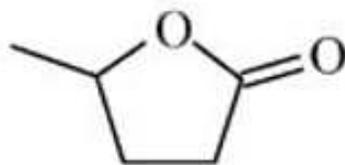


*Figura 4: Conversão dos polissacarídeos em celulose durante o processo de hidrólise. Fonte: Trindade, 2015.*

### 2.1.3 Processo de Hidrólise Utilizando o Solvente $\gamma$ -valerolactona

A  $\gamma$ -valerolactona (GVL) é um composto natural apresentado na forma de um líquido que pode ser produzido utilizando como matéria-prima a biomassa lignocelulósica. Outra característica importante é sua versatilidade, pois pode ser

utilizada como combustível líquido, solvente verde ou como intermediário orgânico na síntese de outros produtos químicos (KLAJMON et al, 2015). A estrutura química do  $\gamma$ -valerolactona é mostrada na Figura 5.



*Figura 5:  $\gamma$ -valerolactona.*

*Fonte: Lange, 2007*

Mellmer et al. (2014) estudaram os efeitos da  $\gamma$ -valerolactona na hidrólise da biomassa lignocelulósica para convertê-la em monossacarídeos. Os experimentos foram realizados com uma mistura de GVL/água, uma vez que é necessária uma porcentagem de água para ocorrer a reação de hidrólise. Os resultados deste estudo mostraram que o uso do solvente GVL diminui a energia de ativação e aumenta a taxa das reações de hidrólise ácida em comparação a hidrólise realizada apenas com água. Além disso, tem-se uma maior conversão de monossacarídeos usando o GVL em baixas temperaturas, o que evita também a formação de compostos de furano, aumentando a seletividade do processo.

Já Alonso et al. (2013) estudaram a conversão direta de celulose em ácido levulínico e  $\gamma$ -valerolactona utilizando catalisadores ácidos. A hidrólise da celulose foi catalisada com Amberlyst 70, utilizando como solvente uma solução de 90% em peso de GVL e 10% em peso de água. Em seguida, o ácido levulínico foi convertido em GVL. A conversão de celulose em uma solução de GVL/água apresentou um alto rendimento (69%) em relação ao baixo rendimento (20%) quando se utilizou apenas água como solvente. Dessa forma, o GVL trouxe benefícios para a conversão da biomassa, facilitando a atividade catalítica. Além disso, não foi necessária a etapa de pré-tratamento para converter a biomassa em carboidratos solúveis.

Luterbacher et al. (2014) propuseram um método de produção de carboidratos via hidrólise ácida a partir de biomassa utilizando  $\gamma$ -valerolactona como solvente. A biomassa proveniente do milho foi colocada em contato com a solução de 80% GVL e 20% água (80/20 GVL/água em proporção 4:1) e ácido sulfúrico diluído por 60 min a 390,15K. O resultado foi a solubilização da biomassa incluindo a fração de lignina.

Após a etapa de hidrólise é necessário um processo de separação de GVL e carboidratos, a fim de diminuir a concentração desse solvente em solução, pois na etapa de fermentação os microrganismos metabolizam os açúcares da solução em meio aquoso. Além disso, o processo torna mais viável devido a recuperação do solvente (TRINDADE, 2015).

Dessa forma, Luterbacher et al. (2014) também propuseram alguns métodos para remoção deste solvente da solução, avaliando duas formas de separação. Através da adição de um sal, obteve-se duas fases da solução, sendo que uma delas apresentava altas concentrações de GVL. Em outro método de separação utilizou-se CO<sub>2</sub> subcrítico e foi realizada mais de uma extração, que diminuíram as concentrações de GVL na fase aquosa, formando duas fases, sendo uma rica em GVL e outra, rica em açúcares. Apesar da remoção de uma grande quantidade do GVL, diminuindo sua concentração na solução, ainda se torna necessário uma etapa complementar para mais remoção do solvente.

Portanto, Trindade (2015) propôs uma nova etapa de separação, a adsorção, com o propósito de remover uma quantidade de GVL ainda presente em solução. Adsorção foi realizada com a solução resultante da separação a qual se utilizou gás carbônico. O trabalho avaliou a adsorção com quatro diferentes adsorventes (Amberlite XAD4, Argila, Carvão ativado e Seapabeads SP850) medindo a capacidade de adsorção de GVL em cada um deles. Com o adsorvente que obteve melhores resultados variou-se o pH e a temperatura para determinar quais condições são favoráveis à adsorção.

Os resultados do trabalho de Trindade (2015) indicaram que, dentre os adsorventes testados, a resina Seapabeads SP 850 apresentou melhor eficiência na adsorção de  $\gamma$ -valerolactona da solução. Além disso, a quantidade de glicose removida por essa resina foi baixa. Ao avaliar as condições favoráveis à adsorção utilizado a resina Seapabeads SP 850, notou-se que um pH baixo favorece a adsorção do solvente pela resina e a temperatura não apresentou significância no rendimento de remoção. Em relação as curvas das isotermas, o modelo de Henry teve um melhor ajuste aos dados experimentais, representando melhor a isoterma. Com o modelo da isoterma foi realizado a simulação das colunas de adsorção, com a qual foi possível determinar os dados de projeto de uma coluna de adsorção em leito fixo.

## 2.2 Princípios da Adsorção

No processo de adsorção, ocorre a separação de determinados componentes (adsorvato) que estão presentes numa fase fluida, através da transferência destes para a superfície de um sólido (adsorvente) (MCCABE et al., 1993).

Existem várias aplicações práticas que empregam a adsorção como processo de separação. Em relação a separação de fases gasosas têm-se a desumidificação do ar e de outros gases, para remover odor indesejável. Já para separação de fases líquidas pode-se citar a remoção de umidade dissolvida na gasolina e soluções aquosas de açúcar e o fracionamento de misturas de hidrocarbonetos aromáticos e parafínicos (TREYBAL, 1981).

Estudos recentes vêm melhorando e aumentando a gama dessas aplicações através da utilização de variados adsorventes, por exemplo, na remoção de corantes têxteis em soluções aquosas (GONZÁLEZ, 2016), moléculas orgânicas (CASTILLA, 2003) e defensivos agrícolas (SMEDT et al., 2015), captura de CO<sub>2</sub> (HEFTI et al., 2016), entre outros estudos.

A separação por adsorção pode ser realizada por duas maneiras, em sistema batelada ou em sistema dinâmico. A adsorção em batelada é geralmente utilizada quando se remove solutos de pequenas quantidades de soluções líquidas (GEANKOPLIS, 2003).

Geralmente, em processos comerciais, emprega-se um leito fixo, no qual o adsorvente utilizado apresenta-se na forma de pequenas partículas sólidas adsorventes. O fluido em tratamento passa através do leito, a uma taxa de fluxo constante, e os componentes presentes no fluido são adsorvidos pelas partículas sólidas. A partir do momento que o leito está quase saturado, o fluxo neste leito é interrompido até o adsorvente presente nele ser regenerado através da dessorção por métodos térmicos, por exemplo. Após a recuperação do material que foi adsorvido, pode-se iniciar um novo ciclo de adsorção. A eficiência desse processo depende tanto do equilíbrio sólido-fluído quanto das resistências de transferência de massa (GEANKOPLIS, 2003; MCCABE et al., 1993).

Existem dois tipos de adsorção: a adsorção química e a adsorção física. A adsorção física ocorre principalmente devido a força de Van der Waals (dispersão-repulsão) e a força eletrostática entre moléculas de adsorvato e os átomos que constituem a superfície do material adsorvente (SUZUKI, 1990).

Já a adsorção química é oriunda da formação de uma ligação química entre a molécula do material adsorvido e a superfície do adsorvente. A maioria dos processos de separação envolve mais a adsorção física do que a adsorção química. A fim de facilitar a classificação de um sistema quanto ao tipo de adsorção, a Tabela 2 apresenta as principais características da adsorção física e química (RUTHVEN, 1984).

Tabela 2: Características da adsorção física e química. *Fonte: RUTHVEN, 1984*

<b>Adsorção Física</b>	<b>Adsorção Química</b>
Baixo calor de adsorção	Alto calor de adsorção
Não específico	Altamente específico
Pode-se formar monocamada ou multicamada. Não ocorre dissociação de espécies adsorvidas. É significativo a temperaturas relativamente baixas.	Forma-se apenas monocamada. Pode-se ocorrer a dissociação. Possível em uma grande faixa de temperatura.
Rápido, não-ativado, reversível. Não ocorre transferência de elétrons, no entanto pode haver a polarização do adsorvato.	Ativado, pode ser lento e irreversível. Ocorre transferência de elétrons que permite a formação de ligações entre adsorvato e superfície.

### 2.2.1 Isoterma de Adsorção

A relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes a uma dada temperatura, é denominada, isoterma de adsorção. Para a fase fluida líquida, a concentração da espécie (C) pode ser expressa em ppm. E a concentração do adsorvato no sólido adsorvente (W) é dada em massa adsorvida por massa de adsorvente (MCCABE et al., 1993).

Na Figura 6 estão apresentados esquemas típicos de comportamento das isotermas de adsorção.

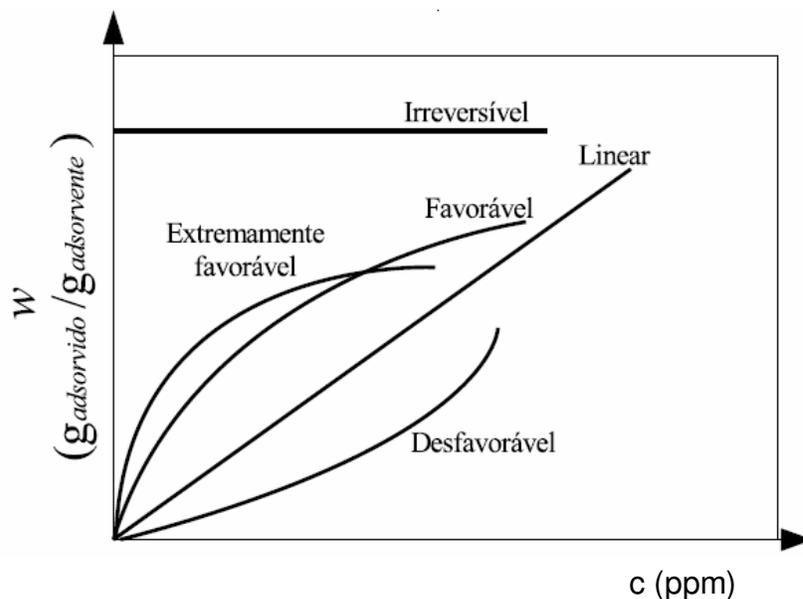


Figura 6: Esquemas típicos de isotermas de adsorção. Fonte: Adaptada de MCCABE et al., 1993

A isoterma linear sai da origem, sendo que a quantidade de material adsorvido é proporcional à concentração no fluido. Já as isotermas que possuem seu formato convexo para cima são denominadas favoráveis, uma vez que a partir de um fluido com baixa concentração pode-se remover uma quantidade relativamente alta do componente presente no fluido. A isoterma muito favorável é aquela que tem como caso limitante a adsorção irreversível, cuja quantidade do material adsorvido independe da concentração do fluido até valores muito baixos. No caso das isotermas com um perfil côncavo para cima estas são chamadas de desfavoráveis, uma vez que é adsorvida uma quantidade de sólido relativamente baixa, este tipo de isoterma não são comuns (MCCABE et al., 1993).

Para realização da modelagem do fenômeno de adsorção, são utilizadas as isotermas de adsorção. Além disso, as mesmas também são úteis em projeto de equipamento ou na determinação das condições de operação em planta industrial (PERUZZO, 2003).

### 2.2.1.1 Isoterma de Langmuir

Langmuir desenvolveu o modelo mais importante de adsorção em monocamada (MASEL, 1996).

A isoterma de Langmuir é apresentada pela Equação 2:

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad (2)$$

sendo que:

$q_e$  : Quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio (g/g<sub>adsorvente</sub>);

$q_{m\acute{a}x}$  : Capacidade máxima adsorvida (g/g<sub>adsorvente</sub>);

K: Constante de equilíbrio, a qual relaciona a constante cinética de adsorção com a de dessorção (cm<sup>3</sup>/g<sub>adsorvente</sub>);

$C_e$  : Concentração de equilíbrio (g/cm<sup>3</sup>).

Segundo Ruthven (1984), este modelo é baseado nas seguintes hipóteses:

- Adsorção das moléculas em sítios bem definidos na superfície do adsorvente;
- Apenas uma única molécula pode ocupar cada sítio;
- Todos os sítios possuem a mesma energia de adsorção;
- As moléculas adsorvidas não interagem entre si quando ocupam sítios vizinhos.

### 2.2.1.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich é considerado o mais importante das isotermas de adsorção em multicamadas (MASEL, 1996).

A isoterma de Freundlich é apresentada pela Equação 1:

$$q_e = K \cdot C_e^{1/n} \quad (1)$$

sendo que:

$q_e$  : Quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio (g/g<sub>adsorvente</sub>);

K: Constante de Freundlich (cm<sup>3</sup>/g<sub>adsorvente</sub>);

$C_e$  : Concentração de equilíbrio (g/cm<sup>3</sup>).

Esta equação é considerada como um modelo empírico, podendo ser utilizada para a adsorção em uma superfície energeticamente heterogênea (SUZUKI, 1990).

### 2.2.1.3 Isoterma de Henry

O modelo de Henry descreve uma isoterma que apresenta uma lei linear, este modelo é expresso pela Equação 3 (GEANKOPLIS, 2003).

$$q_e = K \cdot C_e \quad (3)$$

onde:

$q_e$  : Quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio (g/g<sub>adsorvente</sub>);

K : Constante de Henry determinada experimentalmente (cm<sup>3</sup>/g<sub>adsorvente</sub>);

$C_e$  : Concentração de equilíbrio (g/cm<sup>3</sup>).

Este modelo de isoterma é geralmente utilizada para soluções diluídas, ou seja, para baixas concentrações de adsorvato (CERUTTI,2007).

## **2.2.2 Adsorção em uma Coluna de Leito Fixo**

Durante o processo de adsorção as concentrações do adsorvato no fluido e no adsorvente muda com o tempo e com a posição no leito fixo. Ao passo que o fluido passa pelo leito, a concentração do adsorvato vai diminuindo com a distância, atingindo a zero antes do fluido chegar no fim do leito. Após um pequeno intervalo de tempo, o adsorvente na entrada do leito está quase na saturação, fazendo com que haja uma maior transferência de massa num ponto um pouco mais distante da entrada, e assim com o passar do tempo a zona de transferência de massa vai se distanciando cada vez mais da entrada do leito (GEANKOPLIS, 2003).

### **2.2.2.1 Curva de Ruptura**

A curva mostrada na Figura 7 é denominada curva de ruptura, sendo que no eixo da ordenada tem-se a razão da concentração do adsorvato no fluido na saída do leito e a concentração do adsorvato no fluido na entrada do leito ( $C/C_0$ ) e no eixo das abscissas o tempo para o fluido passar por todo o leito ( $t$ ) (MCCABE, 1993).

A Figura 7 mostra o deslocamento da zona de transferência de massa para baixo da coluna conforme a solução flui. No momento em que quase a metade do leito está saturada a concentração do adsorvato na saída ainda é aproximadamente zero, e essa concentração é mantida praticamente nula até a zona de transferência começar a chegar a saída da coluna. Após isso acontecer, a concentração de adsorvato na saída começa a subir, isto significa que foi alcançado o ponto de ruptura ou "breakthrough" do sistema. Em seguida, a zona de transferência vai passando pelo fundo do leito e a concentração do adsorvato na saída começa a aumentar rapidamente até atingir o valor da concentração inicial, tornando o leito ineficaz e, portanto, o fluxo é interrompido (GEANKOPLIS, 2003; TREYBAL, 1981).

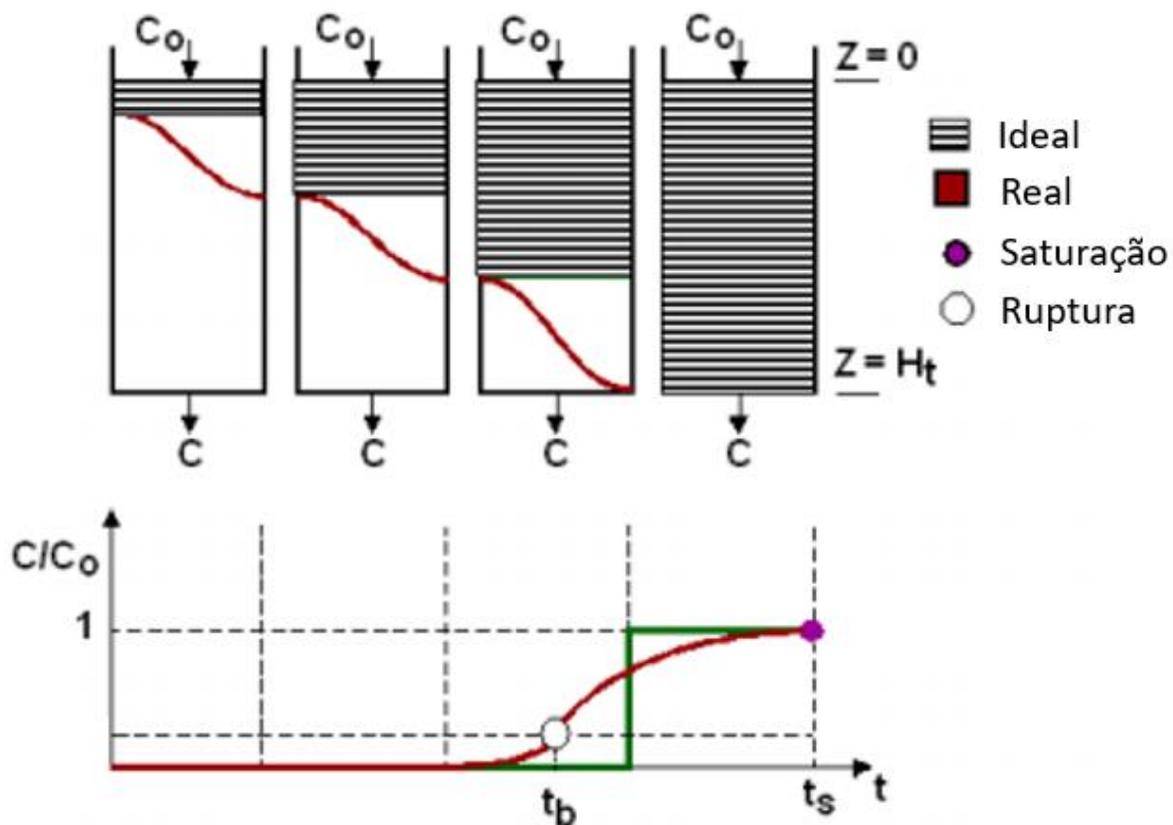


Figura 7: Representação da dinâmica da coluna de adsorção de leito de fixo  
 Fonte: Adaptado de BARROS, 2013

O ponto de ruptura é geralmente adotado como uma concentração relativa de 0,05 ou 0,10. Caso, após o ponto de ruptura o processo de adsorção continuar, a concentração aumenta rapidamente para cerca de 0,5 e depois mais lentamente para um valor próximo a 1,0 (MCCABE, 1993).

O formato e o tempo do surgimento da curva de ruptura interferem no funcionamento da coluna de leito fixo, pois é utilizado para definir o ponto de interrupção do fluxo devido a saturação do adsorvente. A forma da curva pode apresentar formato um S, podem ser íngremes ou relativamente planas. Os parâmetros que influenciam o formato da curva são (TREYBAL, 1981):

- A taxa e o mecanismo do processo de adsorção;

- A velocidade do fluido;
- A concentração do adsorvato na entrada do leito;
- O comprimento do leito.

Já os parâmetros que normalmente interferem no tempo de ponto de ruptura são (TREYBAL, 1981):

- A altura do leito;
- O tamanho de partícula do adsorvente;
- A taxa de fluxo de fluido através do leito;
- O teor de adsorvato na entrada do leito.

Em relação à forma da curva, caso a zona de transferência de massa seja estreita em relação ao comprimento do leito, a curva de ruptura terá um formato mais inclinado, por outro lado quando a zona de transferência de massa é muito longa em relação ao leito, a curva de ruptura passa a ser mais alongada. Uma zona de transferência de massa estreita permite que seja utilizada uma maior capacidade do leito, e desse modo faz um uso mais eficiente do adsorvente. Na idealidade, quando há ausência da resistência de massa e ausência de dispersão axial, a curva de ruptura terá o formato de uma linha vertical, ou seja, quando o sólido estiver completamente saturado, a concentração do adsorvato na saída mudaria de zero para a concentração do adsorvato na alimentação (MCCABE, 1993).

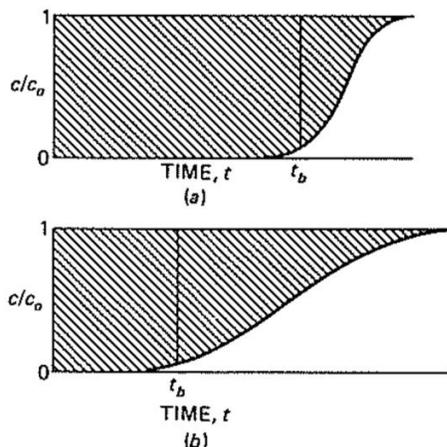


Figura 8: Curvas de avanço para (a) uma estreita e (b) uma larga zona de transferência de massa. Fonte: MCCABE, 1993

### 2.2.2.2 Transferência de Massa em uma Coluna de Leito Fixo

A taxa de adsorção é representada pelo balanço de massa para uma partícula adsorvente. As equações de balanço de massa para um elemento na fase móvel e na partícula do sólido adsorvente, na coluna de adsorção, são responsáveis pelo ponto de partida para o desenvolvimento de um modelo matemático que descreve o comportamento dinâmico do sistema de adsorção em uma coluna de leito fixo (RUTHVEN, 1984).

Uma vez que durante o processo de adsorção a concentração do adsorvato varia com o tempo e a posição ao longo do leito, o modelo que representa a transferência de massa consiste em equações diferenciais parciais, que são difíceis de serem resolvidas analiticamente, sendo necessário um método numérico para a resolução (BARROS, 2013).

### 2.2.2.3 Adsorventes

A adsorção reversível de grandes volumes de vapor através de sólidos porosos foi reconhecida no século XVIII, mas a utilização destes sólidos como adsorventes na separação e purificação de misturas nos processos industriais é um

desenvolvimento recente. O aumento da pureza e o valor do fluído que contém o composto de interesse é que traz o benefício econômico do processo. Para desenvolver um processo de adsorção em escala comercial, primeiramente deve-se selecionar um adsorvente adequado que esteja disponível em uma quantidade elevada e com um custo reduzido, isso incentivou a pesquisa na área de adsorção, proporcionando o surgimento de novos adsorventes (RUTHVEN, 1984).

Geralmente os sólidos adsorventes são encontrados no formato de grânulos com um tamanho de diâmetro que varia dentro determinada faixa. Dependendo da separação que serão aplicados, estes sólidos devem apresentar certas propriedades como requisitos. Caso eles forem utilizados em um leito fixo pelo qual flui um líquido um gás, não podem permitir uma queda de pressão muito grande e nem podem ser arrastados com facilidade pelo fluxo. Devem apresentar resistência e dureza para não terem seus tamanhos reduzidos durante o manuseio, e suportar seu próprio peso para não serem esmagados (TREYBAL, 1981).

Outros requisitos importantes na seleção de um adsorvente adequado para um processo de separação econômica são: a alta seletividade, capacidade e vida útil do adsorvente (RUTHVEN, 1984).

**Seletividade:** Esta característica é a preferência que o adsorvente possui para adsorver determinados componentes. É muito importante levar em consideração este fator na seleção de um adsorvente, para que haja uma separação, com uma pureza adequada, dos componentes e um menor custo de operação. A seletividade depende da: estrutura e natureza química do adsorvente e das condições do processo (GAMARRA, 1994).

**Capacidade:** Esta característica do adsorvente é a mais importante pois corresponde a quantidade de componente adsorvida por unidade do adsorvente. Logo, para o processo de adsorção ser econômico, a capacidade deve ser a mais alta possível, pois uma quantidade menor de adsorvente será o suficiente para adsorver uma mesma quantidade do componente. A superfície e volume específico

dos poros de sólidos são fatores que influenciam a sua capacidade de adsorção (DARGA, 2008; GAMARRA, 1994).

Vida útil do adsorvente: A capacidade e a seletividade de um adsorvente vão reduzindo gradativamente devido aos ciclos de adsorção-dessorção, e conseqüentemente a sua vida útil irá diminuir também. A natureza do adsorvente, o sistema com que trabalha, e a forma de regeneração escolhida irão influenciar a vida do adsorvente. Em determinados casos, a redução da capacidade de adsorção devido os ciclos de regeneração é um fator que mais acarreta o aumento do custo de um processo de adsorção (GAMARRA, 1994).

Existem diversos adsorventes que são utilizados comercialmente, todos apresentam áreas de superfície porosas muito grandes de 100 a mais de 2000 m<sup>2</sup>/g. Dentre eles alguns dos principais adsorventes são, o carvão ativado, sílica gel, alumina ativada, zeólitas de peneira molecular e polímeros ou resinas sintéticas (GEANKOPLIS, 2003).

#### **2.2.2.4 Influência do Diâmetro de Adsorvente em um Leito Fixo**

O diâmetro das partículas do adsorvente em uma coluna de leito fixo tem influência tanto na transferência de massa e quanto na perda de carga total da coluna. Partículas com tamanho maior diminuem o coeficiente de transferência de massa e, assim, a curva de "breakthrough" terá um maior efeito de dispersão (CUSSLER, 1997). Por outro lado, partículas pequenas provocam uma maior resistência ao escoamento, de tal forma que a perda de carga será maior (NITZ; GUARDANI).

Dessa forma, para uma coluna com partículas de diâmetro uniforme, a determinação de um diâmetro ótimo de partículas tem por objetivo alcançar uma transferência de massa adequada, ao mesmo tempo em que apresente uma perda de carga aceitável.

### 2.3 Modelagem e Simulação

No desenvolvimento de modelos matemáticos de processos químicos é necessário formular adequadamente as equações de balanço de massa e energia, utilizando, por exemplo, equações cinéticas para as reações químicas, taxas de transferência de calor e massa, equações de equilíbrio de fase, dentre outras, dependendo do processo em estudo. Estas equações correspondem ao modelo que irá representar quantitativamente o processo. Este modelo pode ser simples, ou seja, compreendendo poucas equações, e até mesmo complexo (INGHAM et al., 1994).

Na simulação é reproduzido com certo grau de precisão o comportamento de um processo, sistema, fenômeno, através da implementação dos modelos matemáticos em software de computadores (BURBANK, 2011).

Existem vários tipos de modelos e simulações que podem ser classificados conforme suas características, estes estão descritos a seguir (BURBANK, 2011):

- **Modelo Determinístico:** Normalmente modelos determinísticos são os mais comuns na simulação do comportamento de componentes. Estes não apresentam aleatoriedade. A resposta de uma variável de saída será gerada por uma variável de entrada, ambas com o mesmo estado interno.
- **Modelo Estocástico:** No modelo estocástico a saída do processo não depende exclusivamente dos valores de entrada, mas também de eventos aleatórios que podem ser representados por simulações. No entanto a aplicação deste modelo geralmente não é usual.

Os modelos matemáticos e a simulação são ferramentas que apresentam uma grande importância no projeto de colunas de leito fixo. Uma vez que são usados a fim de diminuir os custos de um projeto. Dependendo da complexidade dos modelos, estes podem ter solução analítica ou numérica. A diferença entre os modelos é dada pela escolha da taxa de adsorção (BORBA, 2006). Os modelos

matemáticos também são utilizados a fim de otimizar processos em escala industrial (BARROS, 2013).

## **2.4 Otimização**

A otimização corresponde a uma ferramenta quantitativa que é utilizada para tomada decisões a fim de determinar a melhor condição para um processo dentre várias possíveis soluções, satisfazendo as restrições impostas. Os elementos básicos para um modelo ser otimizado são (BIEGLER, 2010):

- **Função objetivo:** É uma expressão que fornece o valor de uma variável, o qual deve ser minimizado ou maximizado.
- **Restrições:** São apresentadas na forma modelos que consiste em equações e/ ou desigualdades. As restrições definem os valores do modelo que irão limitar o valor fornecido pela função objetivo.
- **Variáveis:** Estão presentes nos modelos do processo e devem ser ajustadas a valores que satisfaçam os limites impostos pelas restrições, a fim de minimizar ou maximizar a função objetivo.

A técnica de otimização pode ser aplicada para resolver problemas em uma planta, processo, em um equipamento, desde o projeto até a operação, a fim de alcançar soluções econômica e eficiente, através do uso de computadores e softwares que permitem resolver os cálculos destes problemas de otimização (EDGAR et al., 2001).

### **2.4.1 Programação Não Linear (NLP)**

A programação não linear é um problema de otimização que deve ser composto por pelo menos uma função não-linear que pode ser a função objetivo ou uma das restrições. A resolução de um problema de programação não linear é mais difícil comparada a programação linear para problemas numa mesma escala (EDGAR et al., 2001).

De acordo com Edgar et al. (2001) a programação não linear é descrita da seguinte forma:

Função objetivo:

$$\text{Minimizar } f(x) \quad x = [x_1, x_2 \dots x_n]^T \quad (7)$$

Restrições:

$$h_i(x) = b_i \quad i = 1, 2, \dots, m \quad (8)$$

$$g_j(x) \leq c_j \quad j = 1, \dots, r \quad (9)$$

Em que  $x = (x_1, x_2, \dots, x_n)$  é um vetor de variáveis e  $b_i$  e  $c_j$  são constantes.

## 2.5 GAMS (General Algebraic Modeling System)

O *Algebraic Modeling System Geral* (GAMS) é um programa projetado especificamente para modelagem e otimização de problemas. O sistema é bastante útil para resolver problemas grandes e complexos, e permite que seja feita alteração rápida e fácil na formulação (GAMS SYSTEM, 2018).

O GAMS possui uma linguagem de alto nível para a formulação de modelos de Pesquisa Operacional, sendo desenvolvido a fim de facilitar o trabalho de modelagem, possibilitando uma descrição clara, correta, concisa e intuitiva (GAMS SYSTEM, 2018).

O uso dessa ferramenta pode além de melhorar a produtividade na realização da modelagem, gerar um aumento nas aplicações de programação para tomadas de decisões. Através do GAMS pode-se resolver vários problemas diferentes, pois existe a disponibilidade de uma variedade de *solvers* adequados para cada tipo de programação, a fim de resolver o problema por solução iterativa (BROOKE; KENDRIK; MEERAUS, 1997).

Na linguagem GAMS o termo SETS representa os índices, o PARAMETERS compreende os dados, as VARIABLES representam as variáveis de decisão e as

EQUAÇÕES são as restrições e a função objetivo. Estes componentes do modelo GAMS são estruturados como segue a seguir (BROOKE; KENDRIK; MEERAUS, 1997):

## SETS

- Declaração e Atribuição de valores

Dados (Parâmetros, tabelas, escalares)

- Declaração e Atribuição de valores

## VARIÁVEIS

- Declaração
- Atribuição do tipo
- Atribuição de limites e/ ou valores iniciais (Opcional)

## EQUAÇÕES

- Declaração
- Definição

SOLVE E MODEL

DISPLAY (Opcional)

### 3 METODOLOGIA

Será apresentado nesta seção o modelo matemático necessário para otimização do perfil de diâmetro das partículas da coluna de adsorção, bem como os métodos de resoluções. Para o desenvolvimento do modelo foram utilizadas as seguintes equações:

- Balanço material dentro das partículas e na fase móvel;
- Isotherma de adsorção;
- Balanço de momento.

Considerou-se as hipóteses listadas abaixo:

- Vazão mássica de alimentação e a seção transversal é constante;
- O perfil de concentração do líquido na direção radial da coluna é desprezível, portanto será considerada apenas a coordenada axial;
- O coeficiente de transferência de massa independe da composição da mistura;
- Não há reações químicas;
- O processo é considerado isotérmico.

Em relação ao adsorvente utilizado para a adsorção do GVL, foi considerada a resina Seapabeads SP 850, pois de acordo com Trindade (2015). Esta se mostrou mais eficiente na remoção de GVL da solução, em relação aos outros adsorventes testados.

Segundo o fabricante (Sigma Aldrich) da Seapabeads SP 850, esta resina é fornecida numa granulometria que corresponde a uma faixa de 0,025 – 0,085 cm.

Na Tabela 3 estão apresentados dados obtidos a partir de Trindade (2015) que foram utilizados como valores dos parâmetros das equações do modelo.

Tabela 3: Especificação da Coluna de Adsorção. Fonte: Trindade (2015)

Parametros	Nomenclatura	Valor	Unidade
Concentração de entrada na coluna	$C_e$	0,0257	$\text{g/cm}^3$
Constante de adsorção	$k$	10,2	$\text{cm}^3/\text{g}$
Coefficiente de difusão molecular	$D_L$	0,00000875	$\text{cm}^2/\text{s}$

### 3.1 Isoterma de Adsorção

Para descrever o equilíbrio foi utilizada a isoterma linear de Henry, descrita pela Equação (1), pois foi o modelo que melhor se ajustou com os dados experimentais, apresentando uma correlação satisfatória, conforme o trabalho de Trindade (2015).

$$q = K \cdot C \quad (10)$$

em que,  $C$  é a concentração dentro das partículas no equilíbrio e  $q$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio pela fase sólida.

### 3.2 Balanço Material

As equações de balanço material na fase móvel e dentro das partículas foram descritas pelas equações diferenciais, baseadas no trabalho de Cremasco et al. (2004).

- Perfil de concentração na coluna, fase móvel:

$$-D_L \cdot \epsilon_b \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{Q}{A} \cdot \frac{\partial C}{\partial z} + \epsilon_b \cdot \frac{\partial C}{\partial t} + R_a = 0 \quad (11)$$

Em que:

$$R_a = (1 - \epsilon_b) \cdot \frac{\partial}{\partial t} [\epsilon_p \cdot c + (1 - \epsilon_p) \cdot q_e] \quad (12)$$

Em que,  $D_L$  é o coeficiente efetivo de difusão dos poros ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ),  $\epsilon_b$  é a porosidade do leito,  $C$  é a concentração do soluto na fase móvel ( $\text{g/cm}^3$ ),  $z$  é a

posição axial (cm),  $Q$  é a vazão ( $\text{cm}^3/\text{s}$ ),  $A$  é a área transversal da coluna (cm) e  $t$  é o tempo (s).

- Perfil de concentração dentro das partículas:

$$k_f \cdot A_s \cdot (C - c) = \frac{\partial}{\partial t} [V_p \cdot [\epsilon_p \cdot c + (1 - \epsilon_p) \cdot q_e]] \quad (13)$$

Em que:

$$A_s = 4\pi \cdot \left(\frac{d_p}{2}\right)^2 \quad (14)$$

$$V_p = \frac{4}{3}\pi \cdot \left(\frac{d_p}{2}\right)^3 \quad (15)$$

Em que,  $k_f$  é o coeficiente de transferência de massa ( $\text{cm/s}$ ),  $c$  é a concentração de soluto dentro da partícula ( $\text{g/cm}^3$ ),  $\epsilon_p$  é a porosidade das partículas,  $A_s$  é a área superficial da partícula (cm) e  $V_p$  é o volume da partícula ( $\text{cm}^3$ ).

Essas equações podem ser reescritas da seguinte forma:

Aplicando as Equações (10) e (12) na Equação (11), tem-se:

$$-D_L \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + v \cdot \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial t} + (\alpha - 1) \cdot \frac{\partial c}{\partial t} = 0 \quad (16)$$

Substituindo as Equações (10), (14) e (15) na Equação (13), tem-se:

$$\gamma \cdot (C - c) = \frac{\partial c}{\partial t} \quad (17)$$

Em que:

$$v = \frac{Q}{\epsilon_b \cdot A} \quad (18)$$

$$\alpha = 1 + \frac{(1 - \epsilon_b)}{\epsilon_b} \cdot [\epsilon_p + (1 - \epsilon_p) \cdot k_p] \quad (19)$$

$$\gamma = \frac{6 \cdot k_f}{d_p \cdot [\epsilon_p + (1 - \epsilon_p) \cdot k_f]} \quad (20)$$

A equação referente a coluna pode ser ainda escrita como:

$$-D_L \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + v \cdot \frac{\partial C}{\partial z} + \alpha \cdot \frac{\partial C}{\partial t} + (\alpha - 1) \cdot \frac{\partial}{\partial t} (c - C) = 0 \quad (21)$$

E, portanto:

$$-D_L \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + v \cdot \frac{\partial C}{\partial z} + \alpha \cdot \frac{\partial C}{\partial t} - \frac{(\alpha - 1)}{\gamma} \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial t^2} = 0 \quad (22)$$

Em seguida estão apresentadas as condições de contorno e iniciais para o perfil de concentração dentro das partículas esféricas porosas e para o perfil de concentração na fase móvel.

- Condições de contorno:

$$C = C_0 \quad z = 0 \quad t > 0 \quad (23)$$

$$-A \cdot D_L \cdot \epsilon_b \cdot \frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad z = L \quad t > 0 \quad (24)$$

- Condições iniciais:

$$C = 0 \quad t = 0 \quad 0 \leq z \leq L \quad (25)$$

$$c = 0 \quad t = 0 \quad 0 \leq z \leq L \quad (26)$$

### 3.3 Coeficiente de Dispersão Axial

O coeficiente de dispersão axial ( $D_L$ ) utilizado nas equações do balanço material foi calculado através da Equação (27) sugerida por Wakao (1976) (RUTHVEN, 1984).

$$D_L = \gamma_1 \cdot D_m + \gamma_2 \cdot v \cdot d_p \quad (27)$$

Com:

$$\gamma_1 = \frac{20}{\varepsilon_b} \quad (28)$$

$$\gamma_2 = \frac{1}{2} \quad (29)$$

Em que  $D_L$  é o coeficiente de dispersão axial ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ),  $\varepsilon_b$  é a porosidade do leito,  $d_p$  é o diâmetro da partícula (cm),  $u_0$  é a velocidade intersticial do fluido (cm/s) e  $D_m$  é o coeficiente de difusão ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ).

### 3.4 Coeficiente de Transferência de Massa

O coeficiente de transferência de massa foi calculado através da Equação (30) (Ruthven, 1984).

$$Sh = \frac{k_f \cdot d_p}{D_m} \quad (30)$$

ou:

$$k_f = \frac{Sh \cdot D_m}{d_p} \quad (31)$$

Na qual,  $k_f$  é o coeficiente de transferência de massa (cm/s),  $D_m$  é o coeficiente de difusão ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) e o  $d_p$  é o diâmetro médio da partícula (cm).

O número de Sherwood (Sh) foi calculado através da correlação sugerida por Wilson and Geankoplis, representada pela Equação (32) (Ruthven, 1984).

$$Sh = \frac{1,09}{\varepsilon_b} \cdot Sc^{1/3} \cdot Re^{1/3} \quad 0,0015 < Re < 50 \quad (32)$$

Em que:

$$Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D_m} \quad (33)$$

Sendo, Sc o número de Schmidt (Adimensional),  $\mu$  a viscosidade dinâmica (g/cm.s) e  $\rho$  a densidade do fluido (g/cm<sup>3</sup>).

$$Re = \frac{\rho \cdot d_p \cdot v_s}{\mu} \quad (34)$$

Sendo, Re o número de Reynolds da partícula (Adimensional) e  $v_s$  a velocidade superficial do fluido (cm/s).

### 3.5 Balanço de Momento

A variação de pressão ao longo do comprimento do leito é dada pelo balanço de momento, o qual é representado pela equação de Ergun:

$$-\frac{dP}{dz} = 150 \cdot \frac{(1 - \varepsilon_b)^2}{\varepsilon_b^3} \cdot \frac{\mu \cdot v_s}{(d_p \cdot \varphi)^2} + 1,75 \cdot \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b^3} \cdot \frac{\rho \cdot v_s^2}{(d_p \cdot \varphi)} \quad (35)$$

Sendo,  $\varepsilon_b$  a porosidade do leito,  $\mu$  a viscosidade do fluido (cm<sup>2</sup>/s),  $d_p$  o diâmetro da partícula (cm),  $\varphi$  a esfericidade da partícula,  $\rho$  a densidade do fluido (g/cm<sup>3</sup>) and  $v_s$  é a velocidade superficial (cm/s).

A velocidade superficial é dada por  $v_s = Q/A$  e  $d_p = 2 \cdot R$  é o diâmetro das partículas de adsorvente no leito fixo. Para este trabalho, será considerado que o diâmetro dessas partículas seja uma função da coordenada axial, ou seja,  $d_p = d_p(z)$ .

A perda de carga total no leito é dada pela integração da Equação (35):

$$-\Delta P = \int_0^L -\frac{dP}{dz} \cdot dz \quad (36)$$

### 3.6 Otimização do perfil de diâmetros das partículas

A resolução de equações diferenciais parciais utilizando o *software* GAMS requer aplicação de um método matemático, no caso foi utilizado o método de discretização. Os perfis de concentração contínua  $C(t, z)$  e  $c(t, z)$  foram substituídos pelos perfis discretos  $C_{i, j}$  e  $c_{i, j}$ , no tempo  $t_i$  e na posição  $z_j$ . A equação (36) foi resolvida pela regra trapezoidal. E em seguida, será apresentado como foi realizada a discretização das equações (17) e (22) do balanço material.

#### 3.6.1 Discretização da equação de balanço material na coluna

As equações diferenciais parciais de primeira ordem para a concentração na coluna foram resolvidas pelo Método das Características, que combina métodos implícitos e explícitos de Euler para as primeiras derivadas em posição e tempo, e requer que  $\Delta t = \Delta z \cdot \alpha / v$ .

Considerar a seguinte mudança de variáveis:

$$p = \frac{t}{\alpha} - \frac{z}{v} \quad (37)$$

$$q = z \quad (38)$$

Tem-se então que:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial z}\right)_t = \left(\frac{\partial C}{\partial p}\right)_q \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial z}\right) + \left(\frac{\partial C}{\partial q}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial q}{\partial z}\right) \quad (39)$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_z = \left(\frac{\partial C}{\partial p}\right)_q \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right) + \left(\frac{\partial C}{\partial q}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial q}{\partial t}\right) \quad (40)$$

De tal forma:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial z}\right)_t = -\left(\frac{\partial C}{\partial p}\right)_q \cdot \frac{1}{v} + \left(\frac{\partial C}{\partial q}\right)_p \quad (41)$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_z = \left(\frac{\partial C}{\partial p}\right)_q \cdot \frac{1}{\alpha} \quad (42)$$

A parte mais difícil da equação diferencial pode então ser escrita como:

$$\left[v \cdot \frac{\partial C}{\partial z} + \alpha \cdot \frac{\partial C}{\partial t}\right] = v \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial q}\right)_p \quad (43)$$

Para que a variável independente  $p$  seja constante, tem-se que os intervalos de tempo e posição devem seguir a relação:

$$\frac{t_{i+1}}{\alpha} - \frac{z_{j+1}}{v} = \frac{t_i}{\alpha} - \frac{z_j}{v} \quad (44)$$

Ou seja:

$$\Delta t = \frac{\alpha}{v} \cdot \Delta z \quad (45)$$

Considerando-se a aplicação do método de Euler implícito, tem-se:

$$\left[v \cdot \frac{\partial C}{\partial z} + \alpha \cdot \frac{\partial C}{\partial t}\right]_{i+1,j+1} = \frac{v}{\Delta z} \cdot (C_{i+1,j+1} - C_{i,j}) \quad (46)$$

A equação diferencial parcial para a concentração na coluna será assim calculada no ponto  $(i + 1, j + 1)$ , o que resulta em:

$$-D_L \cdot \left(\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right)_{i+1,j+1} + \left[v \cdot \frac{\partial C}{\partial z} + \alpha \cdot \frac{\partial C}{\partial t}\right]_{i+1,j+1} - \frac{(\alpha - 1)}{\gamma} \cdot \left(\frac{\partial^2 c}{\partial t^2}\right)_{i+1,j+1} = 0 \quad (47)$$

Para os termos com derivadas de segunda ordem, diferenças centrais finitas foram aplicadas, tanto para posição quanto para tempo.

$$\left(\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right)_{i+1,j+1} = \frac{(C_{i+1,j+2} - 2 \cdot C_{i+1,j+1} + C_{i+1,j})}{(\Delta z)^2} \quad (48)$$

$$\left(\frac{\partial^2 c}{\partial t^2}\right)_{i+1,j+1} = \frac{(c_{i+2,j+1} - 2 \cdot c_{i+1,j+1} + c_{i,j+1})}{(\Delta t)^2} \quad (49)$$

Tem-se assim a equação discretizada:

$$-\frac{D_L}{(\Delta z)^2} \cdot (C_{i+1,j+2} - 2 \cdot C_{i+1,j+1} + C_{i+1,j}) + \frac{v}{\Delta z} \cdot (C_{i+1,j+1} - C_{i,j}) - \frac{(\alpha - 1)}{\gamma \cdot (\Delta t)^2} \cdot (c_{i+2,j+1} - 2 \cdot c_{i+1,j+1} + c_{i,j+1}) = 0 \quad (50)$$

Rearranjando, tem-se:

$$-\beta \cdot (C_{i+1,j+2} - 2 \cdot C_{i+1,j+1} + C_{i+1,j}) + (C_{i+1,j+1} - C_{i,j}) - \cdot (c_{i+2,j+1} - 2 \cdot c_{i+1,j+1} + c_{i,j+1}) = 0 \quad (51)$$

Em que:

$$\beta = \frac{D_L}{v \cdot \Delta z} \quad (52)$$

$$\omega = \frac{(\alpha - 1)}{\alpha \cdot \gamma \cdot \Delta t} \quad (53)$$

O que resulta em:

$$C_{i+1,j+1} = \frac{C_{i,j} + \beta \cdot (C_{i+1,j+2} + C_{i+1,j}) + \omega \cdot (c_{i+2,j+1} - 2 \cdot c_{i+1,j+1} + c_{i,j+1})}{1 + 2 \cdot \beta} \quad (54)$$

Substituindo o termo:

$$(c_{i+2,j+1} - 2 \cdot c_{i+1,j+1} + c_{i,j+1}) \quad (55)$$

Por:

$$\Delta^2 c_{i,j} \quad (56)$$

Logo, tem-se:

$$C_{i,j} = \frac{C_{i-1,j-1} + \beta \cdot (C_{i,j+1} + C_{i,j-1}) + \omega \cdot \Delta^2 c_{i,j}}{1 + 2 \cdot \beta} \quad (57)$$

Sendo que, para:

- para  $i=1$ :

$$\Delta^2 c_{i,j} = \frac{(35 \cdot c_{i,j} - 104 \cdot c_{i+1,j} + 114 \cdot c_{i+2,j} - 56 \cdot c_{i+3,j} + 11 \cdot c_{i+4,j})}{12} \quad (58)$$

- para  $i=2, \dots, N$ :

$$\Delta^2 c_{i,j} = (c_{i+1,j} - 2 \cdot c_{i,j} + c_{i-1,j}) \quad (59)$$

-para  $i=N+1$ :

$$\Delta^2 c_{i,j} = \frac{(35 \cdot c_{i,j} - 104 \cdot c_{i-1,j} + 114 \cdot c_{i-2,j} - 56 \cdot c_{i-3,j} + 11 \cdot c_{i-4,j})}{12} \quad (60)$$

### 3.6.2 Discretização da equação de balanço material na partícula

A equação diferencial parcial para a concentração da partícula será resolvida pelo método de Euler implícito:

$$\gamma \cdot (C_{i+1,j+1} - c_{i+1,j+1}) = \frac{(c_{i+1,j+1} - c_{i,j+1})}{\Delta t} \quad (61)$$

O que resulta em:

$$c_{i+1,j+1} = \frac{c_{i,j+1} + \gamma \cdot \Delta t \cdot C_{i+1,j+1}}{1 + \gamma \cdot \Delta t} \quad (62)$$

### 3.6.3 Casos de otimização

A otimização do perfil de diâmetro de partículas em um leito fixo foi então formulada como um modelo de programação não linear. Deve-se observar que as Equações (31) e (32) também foram utilizadas, pois dependem de  $d_p(z_i)$ , que é uma variável no modelo.

Para a formulação do modelo como um problema de otimização, é necessário se definir uma função objetivo e restrições. Como o diâmetro das partículas afeta a perda de carga e a transferência de massa de formas diferentes, dois casos foram testados, cada um com uma função objetivo diferente:

- *Primeiro caso:* Utilizou-se como função objetivo a minimização da perda de carga, calculando-se o perfil de distribuição  $d_p(z)$  e satisfazendo as equações de balanço do modelo dada pelas equações diferenciais (17) a (22), bem como suas condições de contorno e condições iniciais, a isoterma linear dada pela Equação (10), e a condição de restrição de saída:

$$C(L, t) \leq C_{\text{limite}} \quad (63)$$

- *Segundo caso:* Utilizou-se como função objetivo a minimização da concentração de GVL na saída da coluna, calculando-se o perfil de distribuição  $d_p(z)$  e satisfazendo as equações de balanço do modelo dada pelas equações diferenciais (17) a (22), bem como suas condições de contorno e condições iniciais, a isoterma linear dada pela Equação (10), e um limite máximo de perda de carga da coluna:

$$-\Delta P \leq -\Delta P_{\text{limite}} \quad (64)$$

A otimização desse problema foi realizada utilizando-se o *software* GAMS, com o uso do *solver* IPOPT - Interior Point OPTimizer.

Foram desenvolvidas a simulação e a otimização para uma coluna de adsorção em escala laboratorial e industrial. A coluna em escala laboratorial é

baseada no caso real testado por Trindade (2015), já a coluna em escala industrial é uma proposta, uma vez que ainda não existe esse processo em escala industrial.

Na Tabela 4 estão apresentadas as condições operacionais do leito fixo em escala laboratorial, obtidas a partir de Trindade (2015) e que foram utilizadas como valores dos parâmetros das equações do modelo.

*Tabela 4: Condições operacionais do leito fixo. Fonte: Trindade (2015).*

Parâmetros	Nomenclatura	Valor	Unidade
Vazão	Q	0,0283	cm <sup>3</sup> /s
Comprimento do leito	L	18,300	Cm
Diâmetro Interno do leito	D	0,7200	Cm
Porosidade do leito	$\epsilon_b$	0,2200	-

Foi proposta uma coluna de leito fixo em escala industrial, com as condições operacionais apresentadas na Tabela 5.

*Tabela 5: Condições operacionais do leito fixo.*

Parâmetros	Nomenclatura	Valor	Unidade
Vazão	Q	5000	cm <sup>3</sup> /s
Comprimento do leito	L	1000	cm
Diâmetro Interno do leito	D	200	cm
Porosidade do leito	$\epsilon_b$	0,35	-

Foi considerada uma planta de produção de etanol de segunda geração com produção igual a 12000 toneladas de cana por dia, sendo 100 ton/h a vazão do bagaço para a etapa de pré-tratamento. Para uma vazão de 160,70 ton/h saindo da etapa de hidrólise (MIRANDA et al., 2012), são necessárias 9 colunas de adsorção iguais às simuladas.

A proporção L/D utilizada em escala industrial é diferente da proporção na escala laboratorial, para se obter uma perda de carga aceitável. Isso se deve ao fato das partículas utilizadas na otimização em escala industrial terem o mesmo tamanho da escala laboratorial. No entanto o ideal era utilizar partículas maiores (pellets) em escala industrial, mas não há dados na literatura de partículas com diâmetros maiores.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O modelo matemático foi implementado no *software* GAMS, com as equações descritas na seção anterior e resolvido como um modelo de programação não-linear, onde as variáveis são  $dp(z, j)$  e todas as quantidades que dependem de  $dp(z, j)$  e os perfis de concentração  $C(i, j)$  e  $c(i, j)$ .

### 4.1 Simulação e Otimização para a Coluna em Escala Laboratorial

#### 4.1.1 Construção da Curva de Ruptura

Primeiramente, foi realizada a simulação da coluna de adsorção a fim de gerar o perfil de concentração de GVL em função do comprimento da coluna e do tempo de adsorção, com esses resultados foram obtidas as curvas de ruptura, apresentadas na Figura 9.

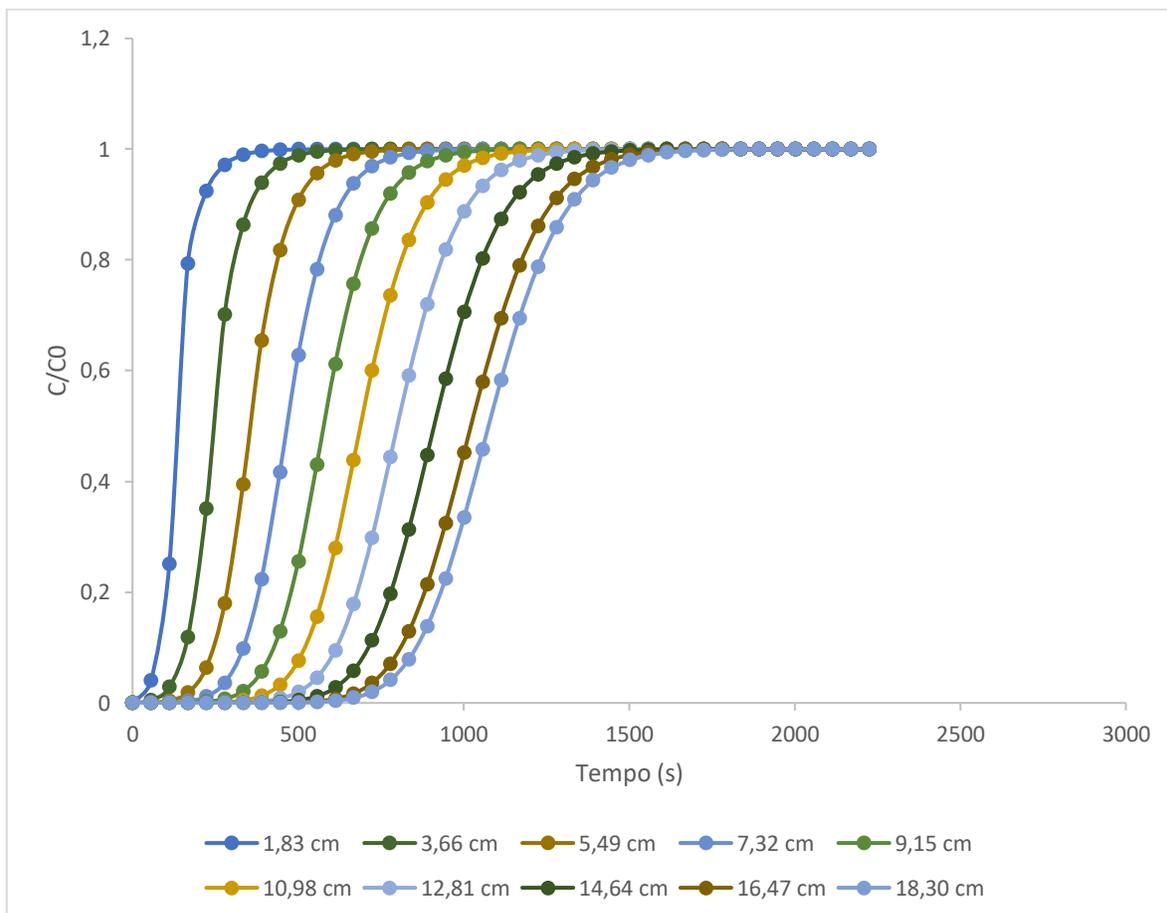


Figura 9: Curvas de ruptura para coluna em escala de laboratório.

Ao avaliar o perfil da curva de ruptura pode-se observar que não houve oscilações ao longo da coluna, ou seja, não houve problemas de instabilidade numérica. Isto mostra que o modelo matemático aplicado para a adsorção do GVL foi resolvido de forma satisfatória pelo *Software* GAMS. O comportamento observado está de acordo com o esperado para uma coluna nesta escala.

#### **4.1.2 Otimização para a Coluna em Escala Laboratorial**

Em seguida, foram implementadas no modelo as condições de restrição para os dois casos de otimização. Várias restrições foram testadas para ambos os casos; em outras palavras, várias concentrações de saída foram consideradas para o primeiro caso e vários valores de queda de pressão para o segundo caso.

Foi feita uma análise de sensibilidade do ponto de parada de operação do leito, para cada restrição de saída nos dois casos de otimização. Os pontos de parada foram: 18 e 14 minutos.

##### **4.1.2.1 Otimização para a Coluna em Escala Laboratorial com Parada de Operação em 18 minutos**

###### **4.1.2.1.1 Primeiro Caso**

Para cada restrição testada do primeiro caso, obteve-se como resposta o diâmetro ótimo da partícula e a perda de carga mínima.

Na Tabela 5 estão dispostas as perdas de cargas e na Figura 10 encontra-se o gráfico com os perfis do diâmetro ótimo das partículas.

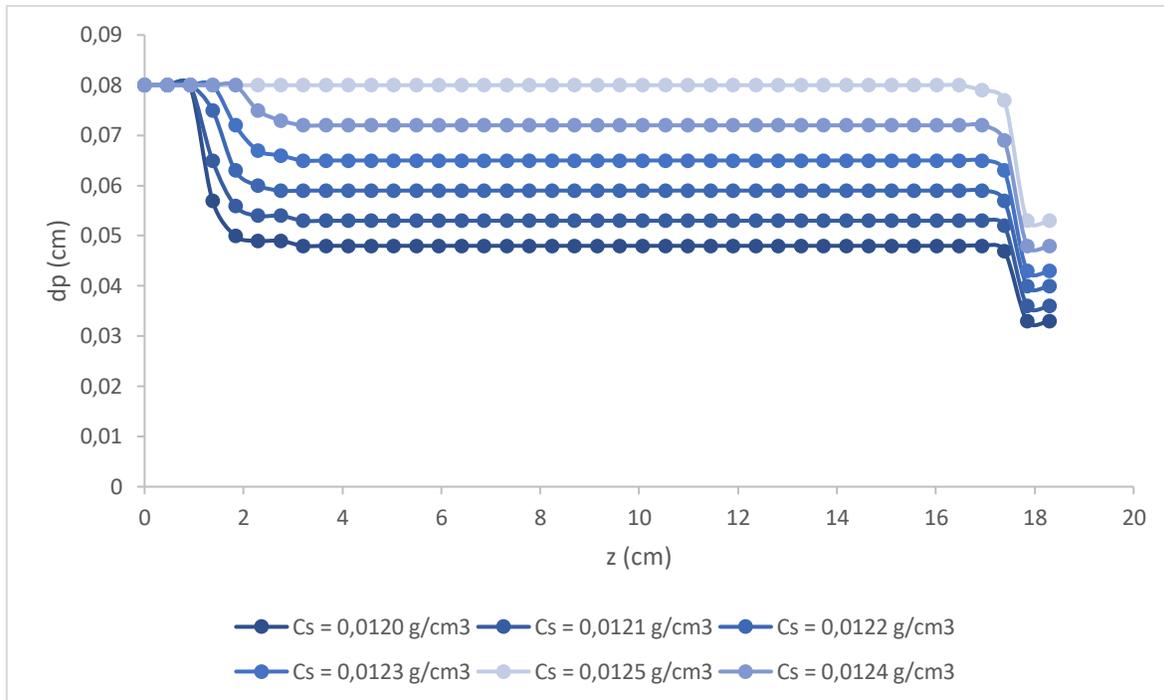


Figura 10: Perfil de diâmetro otimizado para o primeiro caso com parada de operação em 18 minutos.

Testes para todas as restrições indicaram que o perfil de diâmetro ótimo é aquele em que, o tamanho das partículas é maior próximo à alimentação da coluna, depois ocorre um declínio do tamanho, permanecendo constante ao longo do eixo axial, até chegar próxima a saída da coluna, onde as partículas passam a ter um tamanho menor.

Um resultado que não era esperado foi o perfil de diâmetros ser praticamente constante ao longo do comprimento da coluna, variando muito pouco do início ao fim. Mesmo com estimativas iniciais do perfil bem diferentes, o resultado foi o mesmo.

Em uma análise da Figura 10, conforme esperado, pode-se observar que o diâmetro da partícula e a concentração de saída estão diretamente relacionados; em que quanto menor o diâmetro da partícula, menor será a concentração de saída. Apenas na entrada da coluna pode-se usar um mesmo diâmetro para se alcançar ambas as concentrações testadas.

Além disso, pode-se perceber que houve uma pequena variação na concentração de saída ao variar o diâmetro da partícula.

*Tabela 6: Resultados do primeiro caso em escala laboratorial com parada de operação em 18 minutos.*

<b>Concentração de saída (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Perda de Carga (atm)</b>	<b>Dp Predominante (cm)</b>
0,0120	0,042	0,048
0,0121	0,035	0,053
0,0122	0,029	0,059
0,0123	0,024	0,065
0,0124	0,020	0,072
0,0125	0,016	0,080

Em relação à perda de carga, também como esperado, pode-se observar pela Tabela 6 que o diâmetro da partícula e a perda de carga estão indiretamente relacionados; em que quanto menor o diâmetro da partícula, maior será a queda de pressão (PIZZOLO, 2015).

No entanto, houve uma pequena variação na concentração de saída, ao aumentar o diâmetro de 0,48 para 0,80 cm.

Foram simulados também casos de variação linear de dp, propositalmente fixados (não são valores otimizados) sem inserir nenhuma restrição de saída. Foi fixado o dp para cada posição de forma linear, de duas formas diferentes, uma foi decrescendo o dp em 0,001 cm e a outra em 0,0005 cm. Os perfis testados estão apresentados na Figura 11 e os resultados na Tabela 7.

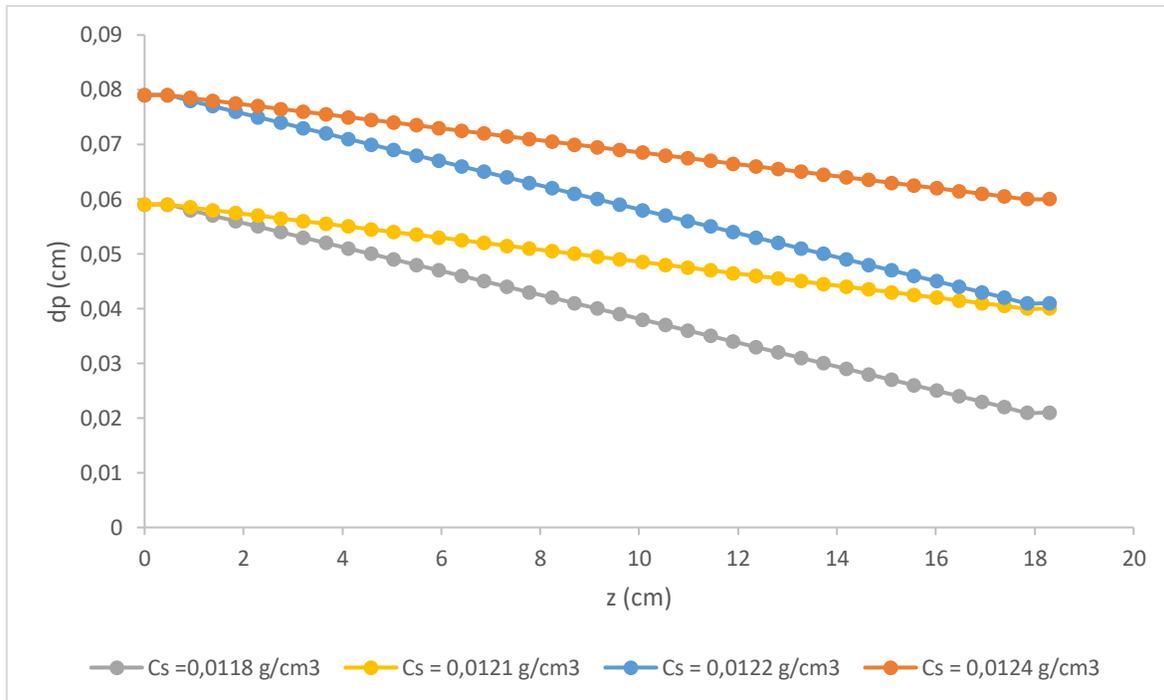


Figura 11: Variação linear de  $dp$  para a coluna em escala de laboratório.

Tabela 7: Resultados para variação linear do  $dp$ .

Concentração de saída ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Perda de Carga (atm)
0,0118	0,082
0,0121	0,041
0,0122	0,031
0,0124	0,021

Pode-se observar que ao variar linearmente os perfis de  $dp$ , os resultados da concentração de saída se aproximam dos casos onde os perfis foram otimizados.

#### 4.1.2.1.2 Segundo Caso

Para cada restrição testada do segundo caso, obteve-se como resposta o diâmetro ótimo da partícula e a concentração de saída. Na Tabela 8 estão dispostas as concentrações de saída para cada restrição e na Figura 12 encontra-se o gráfico com os perfis do diâmetro ótimo das partículas.

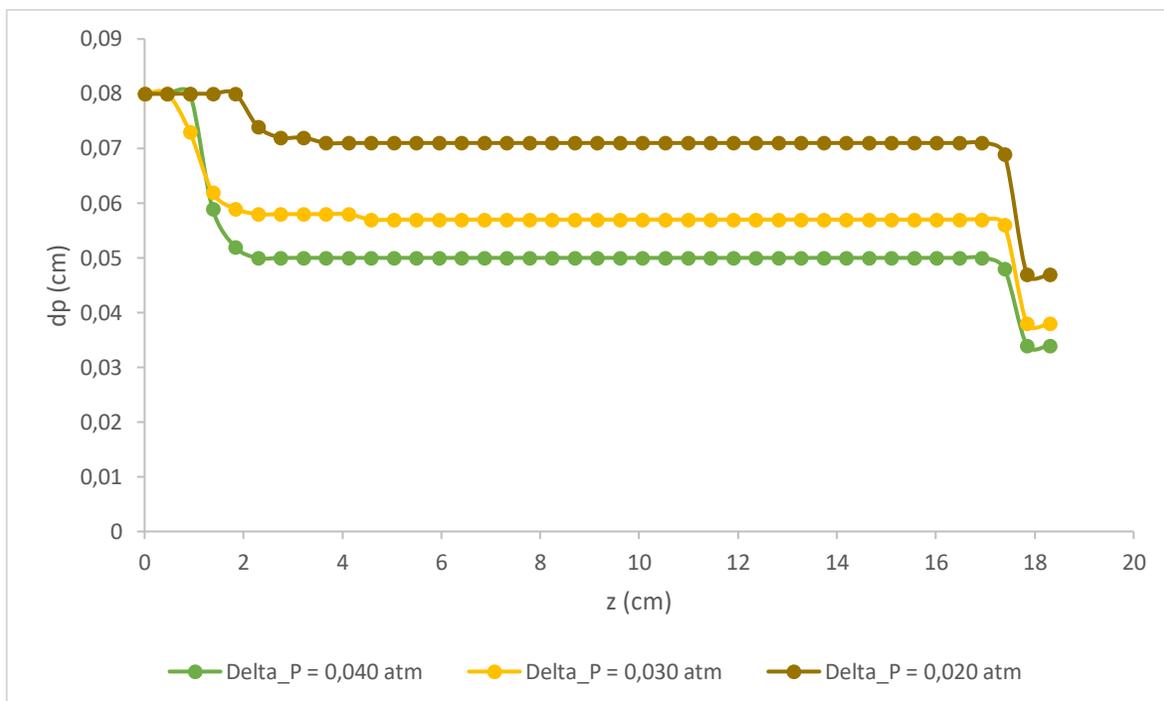


Figura 12: Perfil de diâmetro otimizado para o segundo caso com parada de operação em 18 minutos.

Testes para todas as restrições indicaram que o perfil de diâmetro ótimo é aquele em que, o tamanho das partículas é maior próximo a alimentação da coluna, depois ocorre um declínio do tamanho, permanecendo constante ao longo do eixo axial, até chegar próxima a saída da coluna, onde as partículas passam a ter um tamanho menor.

Tabela 8: Resultados do segundo caso em escala laboratorial com parada de operação em 18 minutos.

Perda de Carga (atm)	Concentração de Saída (g/cm <sup>3</sup> )	dp Predominante (cm)
0,040	0,0120	0,050
0,030	0,0122	0,057
0,020	0,0124	0,071

O mesmo efeito observado na Tabela 5 pode ser observado na Tabela 8. Isso mostra que o modelo é útil tanto para minimizar a queda de pressão quanto as concentrações de saída, simplesmente usando a função objetivo apropriada e a

condição de restrição para cada caso. Também é possível notar que uma menor concentração de saída leva a uma maior queda de pressão.

#### 4.1.2.2 Otimização para a Coluna em Escala Laboratorial com Parada de Operação em 14 Minutos

##### 4.1.2.2.1 Primeiro Caso

Na Tabela 9 estão dispostas as perdas de cargas e na Figura 13 encontra-se o gráfico com os perfis do diâmetro ótimo das partículas, para um tempo de parada igual a 14 minutos.

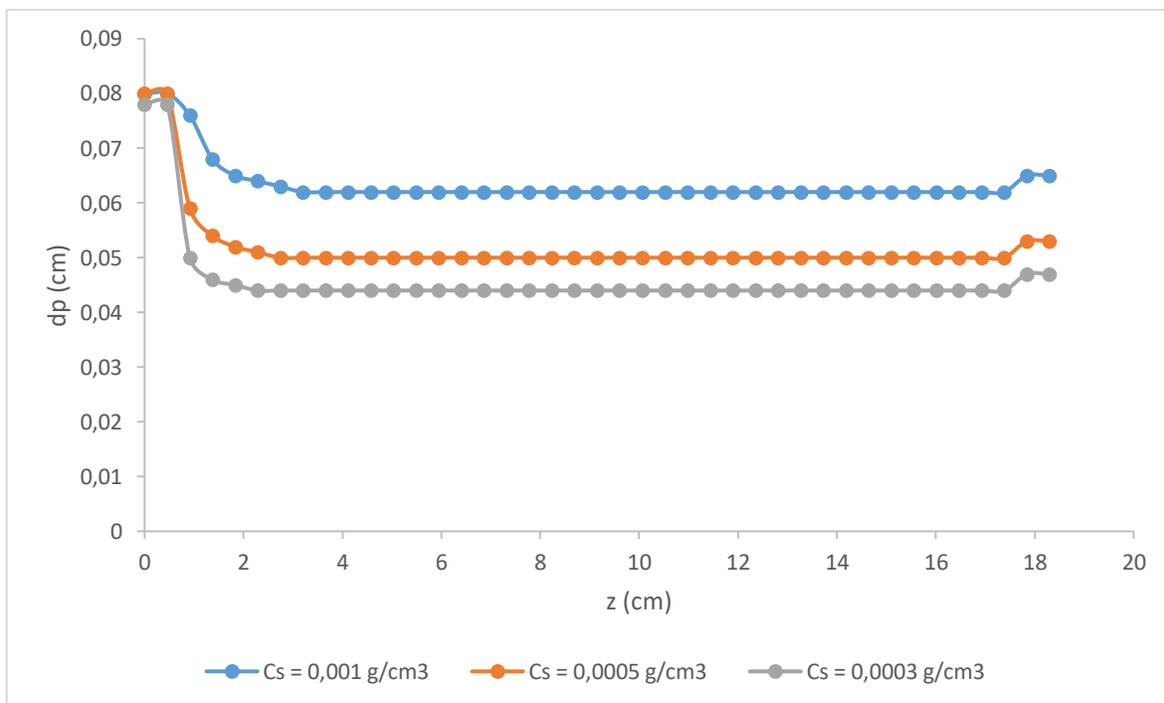


Figura 13: Perfil de diâmetro otimizado para o primeiro caso com parada de operação em 14 minutos.

Tabela 9: Resultados do primeiro caso em escala laboratorial com parada de operação em 14 minutos.

Concentração de saída (g/cm <sup>3</sup> )	Perda de Carga (atm)	dp Predominante (cm)
0,0010	0,0247	0,062
0,0005	0,0378	0,050
0,0003	0,0492	0,044

#### 4.1.2.2.2 Segundo Caso

Na Tabela 10 estão dispostas as perdas de cargas e na Figura 14 encontra-se o gráfico com os perfis do diâmetro ótimo das partículas.

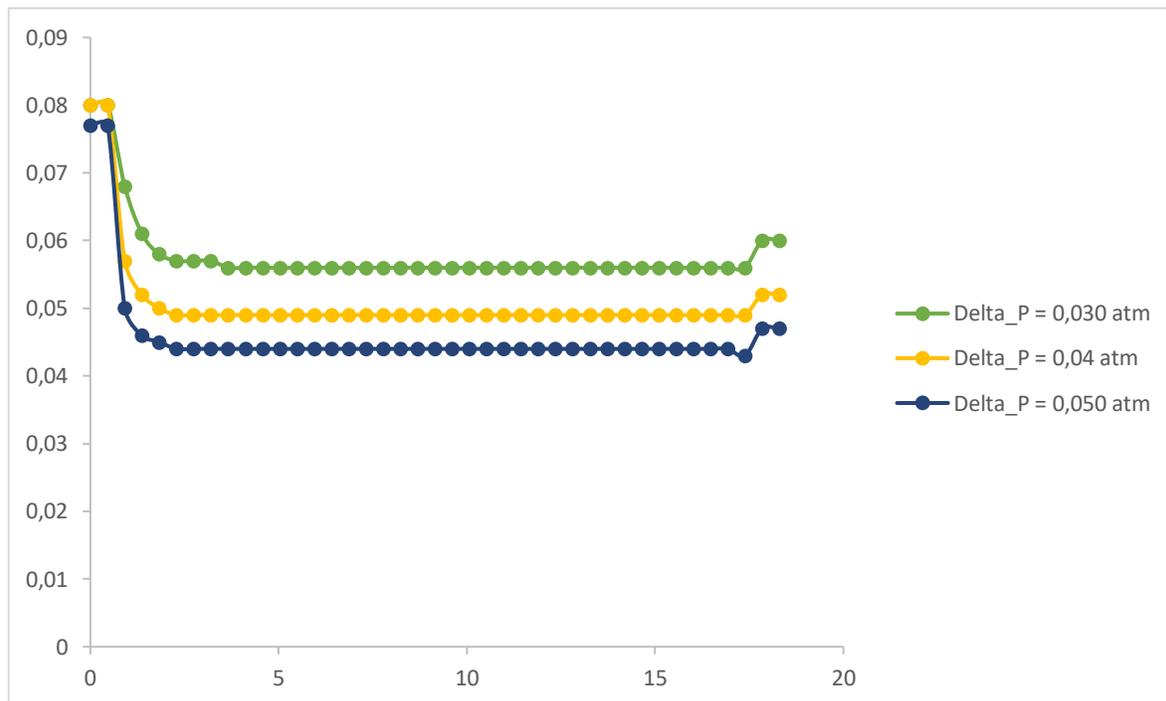


Figura 14: Perfil de diâmetro otimizado para o segundo caso com parada de operação em 14 minutos.

*Tabela 10: Resultados do segundo caso em escala laboratorial com parada de operação em 14 minutos.*

<b>Perda de Carga (atm)</b>	<b>Concentração de Saída (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Dp Predominante (cm)</b>
0,030	0,00074	0,056
0,040	0,00045	0,049
0,050	0,00029	0,044

Ao comparar os resultados dos dois tempos de paradas, pode-se verificar uma mesma influência do diâmetro da partícula em relação a concentração de saída e a perda de carga. No entanto, um tempo de parada igual a 14 minutos apresenta um maior efeito do dp sobre a concentração de saída.

## **4.2 Simulação e Otimização para a Coluna em Escala Industrial**

### **4.2.1 Construção da Curva de Ruptura**

Primeiramente, foi realizada a simulação da coluna de adsorção a fim de gerar o perfil de concentração de GVL em função do comprimento da coluna e do tempo de adsorção, com esses resultados foram obtidas as curvas de ruptura, apresentada na Figura 15.

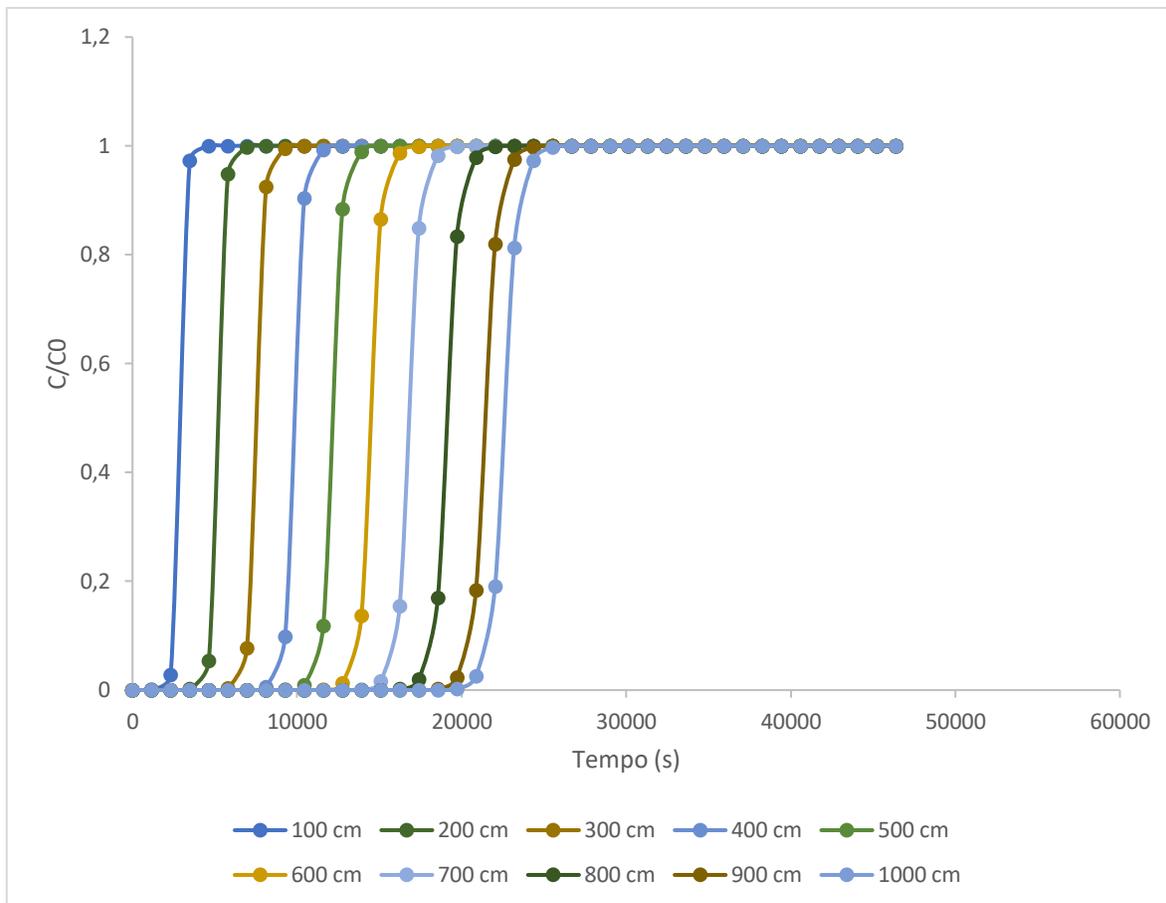


Figura 15: Curvas de ruptura para coluna em escala industrial.

A curva de ruptura em escala industrial também não apresentou oscilações ao longo da coluna. No entanto, ao contrário do resultado da coluna de laboratório (Figura 9) o perfil da coluna para o caso industrial se mostrou mais próximo do perfil ideal, ou seja, com pouca dispersão axial.

Para avaliar a influência do tamanho da partícula na curva de ruptura foi fixada um diâmetro de 0,25 e 0,80 cm, e gerado o perfil de concentração de GVL em função do tempo, apresentado na Figura 16.

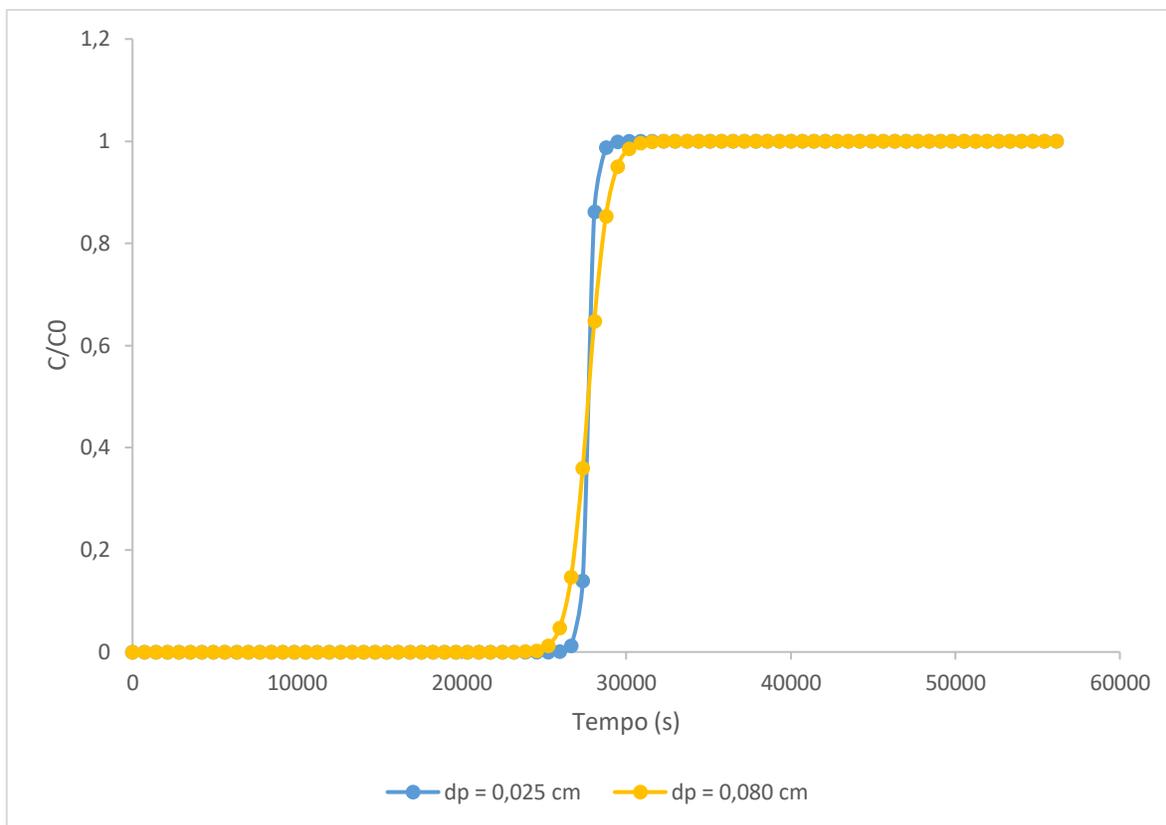


Figura 16: Influência do tamanho da partícula no formato da curva de ruptura.

Na Figura 16, pode-se observar que o tamanho da partícula em questão demonstrou uma pequena influência no formato da curva de ruptura, apresentando uma pequena diferença no ponto de ruptura e de saturação. Para o menor diâmetro (0,025 cm) o tempo de saturação e de ruptura foi maior em relação ao diâmetro equivalente a 0,080 cm. Além disso, para o diâmetro menor a curva se aproxima mais de um degrau.

#### 4.2.2 Otimização para a Coluna em Escala Industrial

Em seguida, foram implementadas no modelo as condições de restrição para os dois casos de otimização, dadas pelas Equações 64 e 65, os quais foram testados com um passo de comprimento ( $\Delta z$ ) igual a 50 cm e de tempo ( $\Delta t$ ) igual a 1160 s. Para o primeiro e segundo caso, as Tabelas 11 e 12 foram geradas, respectivamente.

Para escala industrial também foram testadas várias restrições para ambos os casos. Testes para todas as restrições indicaram que o perfil de diâmetro ótimo é praticamente constante. Desta maneira, partículas do mesmo diâmetro podem ser usadas ao longo do comprimento do leito para obter uma certa concentração de saída e uma queda de pressão adequada para o processo.

*Tabela 11: Resultados do primeiro caso em escala industrial.*

<b>Concentração de saída (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>dp ótimo (cm)</b>	<b>Perda de Carga (atm)</b>
0,0050	0,080	0,34
0,0045	0,073	0,40
0,0040	0,066	0,48
0,0035	0,059	0,60
0,0030	0,052	0,77
0,0025	0,047	0,95

*Tabela 12: Resultados do segundo caso em escala industrial.*

<b>Perda de Carga (atm)</b>	<b>dp ótimo (cm)</b>	<b>Concentração de Saída (g/cm<sup>3</sup>)</b>
0,34	0,080	0,0050
0,40	0,073	0,0040
0,45	0,065	0,0040
0,60	0,059	0,0035
0,70	0,055	0,0032
0,80	0,051	0,0029
0,90	0,047	0,0027

Em uma análise da Tabela 11 e 12, pode-se observar que o diâmetro da partícula influencia tanto na perda de carga quanto na concentração de saída, como observado por Pizzolo (2015).

Para um tamanho de cerca de 0,047 cm, pode ser obtida uma solução com 0,0027 g/cm<sup>3</sup> de GVL e uma queda de pressão de 0,90 atm. Por outro lado, um tamanho maior (0,08 cm) oferece uma concentração de saída de 0,005 g/cm<sup>3</sup> e uma queda de pressão de 0,34 atm.

Também é possível notar que uma menor concentração de saída leva a uma maior queda de pressão.

O tamanho da partícula tem influência na difusão das moléculas do soluto ao entrar nos poros do adsorvente. Ou seja, partículas com um diâmetro maior irá tornar o processo de difusão mais lento, logo, a transferência de massa será lenta também, por outro lado, partículas menores, aumentam a transferência de massa, garantindo uma melhor adsorção, e uma maior redução na concentração de saída do soluto. No entanto, um leito com partículas pequenas aumenta a perda de carga (BERNARDO, 2011).

#### **4.2.2.1 Influência dos parâmetros do modelo**

A influência das condições do processo, tais como, vazão de alimentação, comprimento e o diâmetro da coluna, foi avaliada para cada caso.

Para avaliar a influência de cada parâmetro no primeiro caso, foram realizados testes para três diferentes valores de restrição, que são as seguintes concentrações de saída: 0,005; 0,004 e 0,003 g/cm<sup>3</sup>. Dessa forma, para cada restrição variou-se a vazão de alimentação, o comprimento e o diâmetro da coluna, obtendo como resposta o diâmetro ótimo da partícula e a perda de carga mínima.

Já para avaliar a influência dos parâmetros no segundo caso, também foram realizados testes para três diferentes valores de restrição, que são as seguintes perdas de carga: 0,40; 0,50 e 0,60 atm. Dessa forma, para cada restrição variou-se também o valor da vazão de alimentação, o comprimento e o diâmetro da coluna, obtendo como resposta o diâmetro ótimo da partícula e a concentração de saída.

##### **4.2.2.1.1 Influência da Vazão**

Para o primeiro e segundo caso, considerou-se a concentração de entrada igual a 0,0256 g/cm<sup>3</sup>, o comprimento da coluna igual 1000 cm e o diâmetro da coluna igual a 100 cm.

Os resultados para cada restrição do primeiro caso estão dispostos nas Tabelas 13, 14 e 15.

Tabela 13: Influência da Vazão, Concentração de saída igual a 0,005 g/cm<sup>3</sup>.

Vazão (m <sup>3</sup> /h)	dp ótimo (cm)	Perda de Carga (atm)
20	0,078	0,394
25	0,071	0,585
30	0,066	0,813

Tabela 14: Influência da Vazão, Concentração de saída igual a 0,004 g/cm<sup>3</sup>.

Vazão (m <sup>3</sup> /h)	dp ótimo (cm)	Perda de Carga (atm)
11	0,080	0,205
15	0,071	0,350
25	0,063	0,584
30	0,058	0,870

Tabela 15: Influência da Vazão, Concentração de saída igual a 0,003 g/cm<sup>3</sup>.

Vazão (m <sup>3</sup> /h)	dp ótimo (cm)	Perda de Carga (atm)
06	0,080	0,112
10	0,065	0,272
15	0,056	0,556
20	0,050	0,926

Tanto o diâmetro ótimo da partícula quanto a perda de carga são influenciados pela mudança da vazão de alimentação. Uma redução de perda de carga e um aumento do diâmetro da partícula é observado ao diminuir a vazão. Para o menor valor de concentração de saída (0,003 g/cm<sup>3</sup>) foi possível obter a menor perda de carga.

Caso diminua ainda mais a vazão de alimentação, a valores inferiores aos mostrados nas Tabelas 13, 14 e 15, o diâmetro das partículas se mantiveram em 0,08 cm, mas a queda de pressão e concentração diminuíram, como mostrado na Tabela 16.

Tabela 16: Influência de valores menores de vazão.

Vazão (m <sup>3</sup> /h)	dp ótimo (cm)	Concentração final (g/cm <sup>3</sup> )	Perda de Carga (atm)
04	0,080	0,0025	0,074

03	0,080	0,0022	0,055
01	0,080	0,0014	0,018

Os resultados para cada restrição do segundo caso estão dispostos nas Tabelas 17, 18 e 19.

*Tabela 17: Influência da Vazão, Perda de carga igual a 0,40 atm.*

Vazão (m <sup>3</sup> /h)	dp ótimo (cm)	Concentração de saída (g/cm <sup>3</sup> )
05	0,038	0,00102
10	0,054	0,00233
15	0,066	0,00369
18	0,077	0,00496

*Tabela 18: Influência da Vazão, Perda de carga igual a 0,50 atm.*

Vazão (m <sup>3</sup> /h)	dp ótimo (cm)	Concentração de saída (g/cm <sup>3</sup> )
05	0,034	0,00077
10	0,044	0,00198
15	0,059	0,00321
20	0,068	0,00438
25	0,078	0,00543
30	0,080	0,00596

*Tabela 19: Influência da Vazão, Perda de carga igual a 0,60 atm.*

Vazão (m <sup>3</sup> /h)	dp ótimo (cm)	Concentração de saída (g/cm <sup>3</sup> )
05	0,031	0,00077
10	0,044	0,00176
15	0,054	0,00286
20	0,062	0,00393
25	0,070	0,00493
30	0,078	0,00584

Tanto o diâmetro da partícula quanto a concentração de saída são influenciados pela mudança da vazão de alimentação. Uma redução do diâmetro da partícula e da concentração final é observada ao diminuir a vazão, ou seja, ao reduzir a vazão, há um aumento na adsorção, como também observado por Scheer (2002).

A vazão tem relação direta com a velocidade superficial, logo, ao aumentar a vazão há um aumento também na velocidade, isso resulta em uma redução do tempo de contato entre as moléculas do soluto com o sólido adsorvente, prejudicando a adsorção. (CARNEIRO, 2014; SCHEER, 2002)

A menor concentração ( $0,00077 \text{ g/cm}^3$ ) foi obtida com uma vazão igual a  $5 \text{ m}^3/\text{h}$  e diâmetro ótimo igual a  $0,034 \text{ cm}$  para a perda de carga de  $0,50 \text{ atm}$ , ou diâmetro ótimo igual a  $0,031 \text{ cm}$  para a perda de carga de  $0,60 \text{ atm}$ .

#### 4.2.2.1.2 Influência do Comprimento da Coluna

Para o primeiro caso e segundo, considerou-se a concentração de entrada igual a  $0,0256 \text{ g/cm}^3$ , a vazão de alimentação igual a  $5000 \text{ cm}^3/\text{s}$  e o diâmetro da coluna igual a  $100 \text{ cm}$ .

Os resultados para cada restrição do primeiro estão dispostos nas Tabelas 20, 21 e 22.

*Tabela 20: Influência do Comprimento, Concentração de saída igual a  $0,005 \text{ g/cm}^3$ .*

Comprimento da Coluna (cm)	dp ótimo (cm)	Perda de Carga (atm)
600	0,059	0,363
700	0,065	0,351
800	0,070	0,341
900	0,076	0,333
1000	0,080	0,340

*Tabela 21: Influência do Comprimento, Concentração de saída igual a  $0,004 \text{ g/cm}^3$ .*

Comprimento da Coluna (cm)	dp ótimo (cm)	Perda de Carga (atm)
800	0,064	0,508
900	0,062	0,495
1000	0,066	0,484

1100	0,070	0,474
1200	0,074	0,465

Tabela 22: Influência do Comprimento, Concentração de saída igual a 0,003 g/cm<sup>3</sup>.

Comprimento da Coluna (cm)	dp ótimo (cm)	Perda de Carga (atm)
800	0,051	0,809
900	0,049	0,787
1000	0,052	0,768
1100	0,055	0,752
1200	0,058	0,738

O comprimento da coluna na faixa estudada, não teve influência significativa na perda de carga, para ambas as restrições testadas. Houve uma pequena redução do diâmetro ótimo da partícula, ao diminuir o comprimento da coluna. As menores perdas de cargas foram alcançadas para o maior valor de concentração de saída (0,005 g/cm<sup>3</sup>).

Os resultados para cada restrição do segundo estão dispostos nas Tabelas 23, 24 e 25.

Tabela 23: Influência do Comprimento, Perda de carga igual a 0,40 atm.

Comprimento da Coluna (cm)	Tempo de Operação (h)	dp ótimo (cm)	Concentração de saída (g/cm <sup>3</sup> )
600	3,87	0,056	0,005
700	4,50	0,061	0,005
800	5,15	0,065	0,005
900	5,80	0,069	0,005
1000	6,44	0,073	0,005

Tabela 24: Influência do Comprimento, Perda de carga igual a 0,50 atm.

Comprimento da Coluna (cm)	Tempo de Operação (h)	dp ótimo (cm)	Concentração de saída (g/cm <sup>3</sup> )
800	5,15	0,058	0,004
900	5,80	0,061	0,004
1000	6,44	0,065	0,004
1100	7,09	0,068	0,004
1200	7,73	0,071	0,004

Tabela 25: Influência do Comprimento, Perda de carga igual a 0,60 atm.

<b>Comprimento da Coluna (cm)</b>	<b>Tempo de Operação (h)</b>	<b>dp ótimo (cm)</b>	<b>Concentração de saída (g/cm<sup>3</sup>)</b>
800	5,15	0,053	0,004
900	5,80	0,056	0,004
1000	6,44	0,059	0,004
1100	7,09	0,062	0,004
1200	7,73	0,065	0,004

O comprimento da coluna não apresentou influência na concentração de saída. No entanto o tempo de operação aumentou. Houve uma pequena redução do diâmetro ótimo da partícula, ao diminuir o comprimento da coluna. As menores concentrações de saída foram obtidas para as maiores perdas de carga testada.

#### 4.2.2.1.3 Influência do Diâmetro da Coluna

Para o primeiro e segundo caso, considerou-se a concentração de entrada igual a 0,0256 g/cm<sup>3</sup>, a vazão de alimentação igual a 5000 cm<sup>3</sup>/s e o comprimento da coluna igual a 1000 cm.

Os resultados para cada restrição do primeiro caso estão dispostos nas Tabelas 26, 27 e 28.

Tabela 26: Influência do Diâmetro, Concentração de saída igual a 0,005 g/cm<sup>3</sup>.

<b>Diâmetro da Coluna (cm)</b>	<b>dp ótimo (cm)</b>	<b>Perda de Carga (atm)</b>
160	0,068	0,723
180	0,075	0,474
200	0,080	0,340

Tabela 27: Influência do Diâmetro, Concentração de saída igual a 0,004 g/cm<sup>3</sup>.

<b>Diâmetro da Coluna (cm)</b>	<b>dp ótimo (cm)</b>	<b>Perda de Carga (atm)</b>
180	0,061	0,705
200	0,066	0,484
220	0,071	0,344
240	0,076	0,253

Tabela 28: Influência do Diâmetro, Concentração de saída igual a  $0,003 \text{ g/cm}^3$ .

Diamêtro da Coluna (cm)	dp ótimo (cm)	Perda de Carga (atm)
200	0,052	0,768
220	0,056	0,548
240	0,060	0,403
260	0,064	0,304

O diâmetro da coluna apresentou influência tanto no diâmetro ótimo da partícula quanto na perda de carga. Uma redução de perda de carga e um aumento do diâmetro da partícula é observado ao aumentar o diâmetro da coluna.

Para ambas as concentrações, uma pequena variação do tamanho da partícula, pode-se reduzir a queda de pressão em torno de  $0,40 - 0,45 \text{ atm}$ .

Comparando as respostas para um diâmetro de 200 cm, pode-se observar que a maior concentração de saída ( $0,005 \text{ g/cm}^3$ ) obteve a menor perda de carga. No entanto para uma concentração de saída igual a  $0,004 \text{ g/cm}^3$ , é possível usar um diâmetro de coluna maior e por consequência diminuir a ainda mais a perda de carga.

Os resultados para cada restrição do segundo caso estão dispostos nas Tabelas 29, 30 e 31.

Tabela 29: Influência do Diâmetro, Perda de carga igual a  $0,40 \text{ atm}$ .

Diamêtro da Coluna (cm)	dp ótimo (cm)	Concentração de saída ( $\text{g/cm}^3$ )
200	0,073	0,00447
220	0,066	0,00366

240	0,060	0,00301
260	0,055	0,00251
280	0,051	0,00210
300	0,048	0,00178

Tabela 30: Influência do Diâmetro, Perda de carga igual a 0,50 atm.

<b>Diamêtro da Coluna (cm)</b>	<b>dp ótimo (cm)</b>	<b>Concentração de saída (g/cm<sup>3</sup>)</b>
190	0,072	0,00486
200	0,065	0,00392
220	0,059	0,00318
240	0,054	0,00260
260	0,050	0,00215
280	0,046	0,00180
300	0,043	0,00152

Tabela 31: Influência do Diâmetro, Perda de carga igual a 0,60 atm.

<b>Diamêtro da Coluna (cm)</b>	<b>dp ótimo (cm)</b>	<b>Concentração de saída (g/cm<sup>3</sup>)</b>
160	0,080	0,00551
180	0,066	0,00439
200	0,059	0,00351
220	0,054	0,00283
240	0,049	0,00230
260	0,045	0,00190
240	0,042	0,00159
300	0,039	0,00134

O diâmetro da coluna apresentou influência tanto no diâmetro ótimo da partícula quanto na concentração de saída. Uma redução da concentração de saída e do diâmetro da partícula é observado ao aumentar o diâmetro da coluna. Segundo Scheer (2002), quanto menor a velocidade, maior será a adsorção, e como a velocidade é inversamente proporcional ao diâmetro da coluna, a concentração de saída tende a diminuir com o aumento do diâmetro da coluna.

As menores concentrações de saída foram alcançadas para o maior valor de perda de carga (0,60 atm).

#### 4.2.2.1.4 Influência do Número de Intervalos

Foi avaliada também a influência do número de intervalos no diâmetro ótimo da partícula, na perda de carga e na curva de ruptura. Foram testados os seguintes intervalos para o tempo: 40, 60, 80 e intervalos para o espaço: 20, 30, 40; sem inserir uma equação de restrição. O intervalo de tempo foi maior do que o do espaço, para poder saturar a coluna e poder construir a curva de ruptura. Os resultados se encontram na Tabela 32 e a curva de ruptura na Figura 17:

Tabela 32: Resultados para diferentes intervalos.

<b>Intervalos Tempo</b>	<b>Intervalos Espaço</b>	<b>Perda de Carga (atm)</b>	<b>dp ótimo (cm)</b>
40	20	0,34	0,080
60	30	0,34	0,080
80	40	0,34	0,080

Pode-se observar pela Tabela 32 que o número de intervalos não tem efeito na perda de carga e no diâmetro ótimo da partícula, sendo estes iguais a 0,34 atm e 0,080 cm, respectivamente, para todos os intervalos.

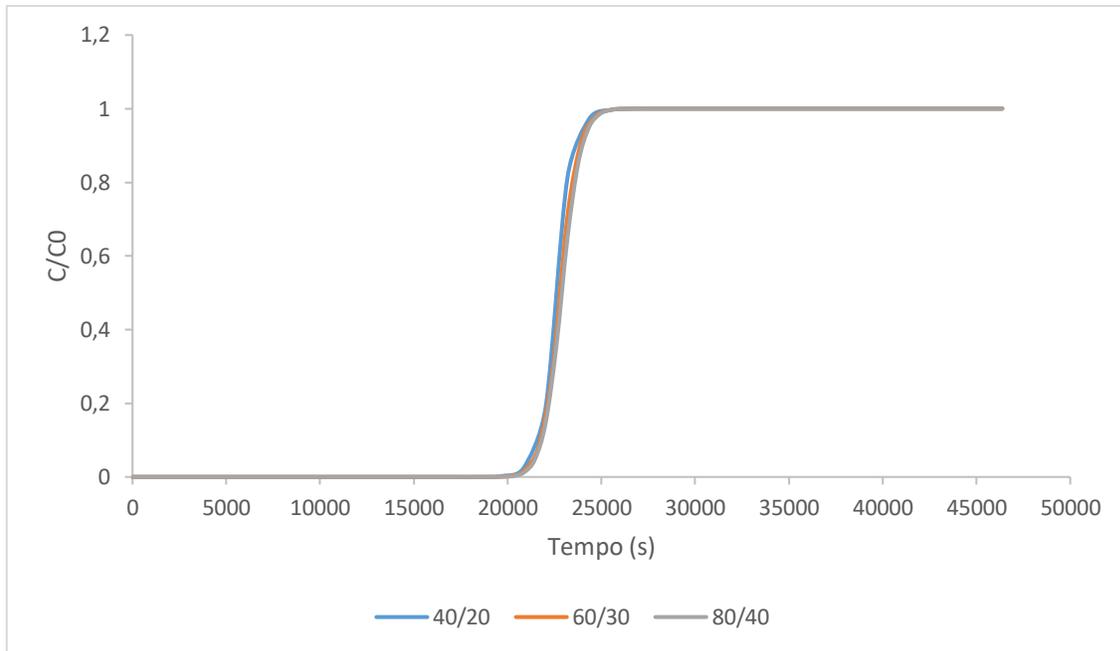


Figura 17: Influência do número de intervalos.

Já a partir da Figura 17 pode-se perceber que o número de intervalos não tem efeito significativo na curva de ruptura. Isto indica que para a simulação e otimização do processo pode-se utilizar dos 3 intervalos testados, pois os mesmos geram os resultados semelhantes.

## 5 CONCLUSÕES

Foi implementado um modelo matemático de adsorção no *software* GAMS, a fim de otimizar o perfil de diâmetro de partículas do adsorvente em um leito fixo, para separação da  $\gamma$ -valerolactona. Este problema foi formulado como uma programação não-linear, sendo aplicada uma discretização para resolução do sistema de equações diferenciais parciais que constituem o modelo. A modelagem matemática foi apresentada de duas maneiras, cada uma com uma função objetivo diferente: a minimização da queda de pressão e a minimização da concentração de saída.

A otimização foi realizada para uma coluna de adsorção em escala laboratorial e industrial. Para escala laboratorial foram utilizadas as dimensões de uma coluna de adsorção do trabalho de Trindade (2015). Já para escala industrial, as dimensões foram propostas.

Primeiramente, foi feito a simulação da coluna de adsorção, em escala laboratorial e industrial, a fim de gerar o perfil de concentração de GVL em função do comprimento da coluna e do tempo de adsorção. As curvas de ruptura geradas não apresentaram oscilações ao longo da coluna.

É importante observar que não existe ainda um processo industrial, uma vez que os testes realizados até o presente foram em escala de laboratório. Dessa forma, os diâmetros de partículas testados foram aqueles disponíveis comercialmente, para um caso em escala industrial mais realista seriam necessárias partículas com diâmetros maiores (pellets) dos que aqueles atualmente disponíveis. No entanto, se usar pellets o modelo ficará mais complicado.

Posteriormente, foram implementadas no modelo as condições de restrição para os dois casos de otimização, a fim de determinar o perfil ótimo para cada função objetivo. Em escala industrial, para ambos os casos de otimização, os perfis de diâmetro ótimo foram praticamente constantes. Por outro lado, em escala

laboratorial, houve uma variação do diâmetro das partículas nas extremidades da coluna.

As simulações para casos de variação linear de  $d_p$ , propositalmente fixados apresentaram resultados bem próximo ao perfil otimizado. Logo, não há necessidade de um perfil com variação linear de  $d_p$  para diminuir a queda de pressão e aumentar a eficiência de adsorção, neste caso estudado.

Em relação à análise de sensibilidade das condições do processo em escala industrial, tais como, vazão de alimentação, comprimento e o diâmetro da coluna, os resultados mostraram que nas condições avaliadas, apenas a vazão e o diâmetro da coluna apresentaram efeito sobre a concentração de saída e na perda de carga.

## 6 REFERÊNCIAS

ALONSO, D. M. et al. Production of liquid hydrocarbon transportation fuels by oligomerization of biomass-derived C9 alkenes. **Green Chem, Journal of Royal Society of Chemistry** , v. 12, p. 992 - 999, 2010.

ALONSO, D. M. et al. Direct conversion of cellulose to levulinic acid and gamma-valerolactone using solid acid catalysts. **Catalysis Science & Technology**, v. 3, 2013. p. 927 - 931.

BARROS, M. A. S. D.; ARROYO, P. A.; SILVA, E. A. General Aspects of Aqueous Sorption Process in Fixed Beds. In: NAKAJIMA, H. **Mass Transfer - Advances in Sustainable Energy and Environment Oriented Numerical Modeling**. [S.I.]: InTech, 2013. Cap. 14.

BASTOS, V. D. **Etanol, álcoolquímica e biorrefinarias**. Rio de Janeiro, p. 5 - 38. 2007.

BERNARDO, B. T. Estudo de adsorção em leito fixo para o sistema heptano/tolueno/sílica gel usando líquidos iônicos como fase móvel. **Universidade Nova de Lisboa, Lisboa**, 2011.

BIEGLER, L. T. **Nonlinear Programming - Concepts, Algorithms, and Applications to Chemical Processes**. [S.I.]: Society for Industrial and Applied Mathematics and the Mathematical Optimization Society, 2010.

BNDES; CGEE. **Bioetanol de Cana-de-Açúcar: Energia para o Desenvolvimento Sustentável**. Rio de Janeiro. 2008.

BORBA, C. E. Modelagem da Remoção de Metais Pesados em Colunas de Adsorção de Leito Fixo. **Universidade Estadual de Campinas. Campinas**, 2006.

BROOKE, A.; KENDRIK, D.; MEERAUS, A. **Sistema Geral em Modelagem Algebrica**. 1. ed. [S.I.]: Edgard Blucher, 1997.

BURBANK, J.; KASCH, W.; WARD, J. **An Introduction to Network Modeling and Simulation for the Practicing Engineer**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2011.

CARNEIRO, E. F. Modelagem e simulação de coluna de adsorção de leito fixo. **Universidade Federal do Paraná, Curitiba**, 2014.

CASTILLA, C. M. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, Granada, Elsevier, v. 42, p. 83 - 94, 2003.

CERUTTI, M. L. M. N. Dessulfurização da Gasolina por Adsorção em Zeólitas "Y" Trocadas com Cobre. **Univerisdade de Santa Catarina, Florianópolis**, 2007.

CLIMENT, M. J.; CORMA, A.; IBORRA, S. Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels. **Green Chemistry, Journal of Royal Society of Chemistry**, v. 16, p. 516 - 547, 2013.

CONAB. **Acompanhamento da safra brasileira de cana-de-açúcar**. Brasília. 2018.

CREMASCO, M. A.; GUIRARDELLO, R.; WANG, N. H. L. Adsorption of aromatic amino acids in a fixed bed column. **Brazilian Journal of Chemical Engineering, Scielo**, v. 20, 2003.

CUSSLER, E. L. **Difussion: Mass Transfer in Fluid Systems**. 2. ed. New York: Cambridge University Press, 1997.

DARGA, A. **Sorption isotherms of volatile molecules on micro- and mesoporous nanosized siliceous materials based on acoustic wave devices. Determination of corresponding isosteric heats of adsorption**, Universidade de Munique. Rosenheim, 2008.

DEMIRBAS, A.; DEMIRBAS, M. F. **Algae Energy - Algae as a New Source of Biodiesel**. New York: Springer, 2010.

EDGAR, T. E.; HIMMELBLAU, D. M.; LASDON, L. S. **Optimization of Chemical Processes**. 2. ed. New York: McGraw-Hill, 2001.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA - EPE. **Balço Energético Nacional**. Rio de Janeiro: [s.n.], 2018.

GAMARRA, J. P. **Equilibrio de adsorção de mesclas gaseosas en tamices moleculares**. Universidad Complutence de Madrid. Madrid. 1994.

GAMS SYSTEM. An Introduction to GAMS. Disponível em: <<https://www.gams.com/docs/intro.htm>>. Acesso em: 22 Agosto 2016.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport Processes and Separation Process Principles**. 4. ed. New Jersey: Pearson Education , 2003.

GONZÁLEZ, A. M. H.; CID, A. A. P.; VILLALOBOS, M. C. Adsorption of textile dyes present in aqueous solution and wastewater using polyelectrolytes derived from chitosan. **Journal Chemical Technology and Biotechnology, Wiley Online Library**, v. 92, p. 1488 - 1495, 2016.

HAMELINK, C. N.; GEERTJE VAN HOOIJDONK, A. P. F. Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle- and long-term. **Biomass & Bioenergy**. , v. 28 , p. 384 - 410, 2004.

HEFTI, M. et al. On the potential of phase-change adsorbents for CO<sub>2</sub> capture by temperature swing adsorption. **Journal Royal Society of Chemistry, Fraday Discuss**, v. 192, p. 153 - 179, 2016.

IEA. **Biofuels for transport**. [S.l.]. 2004.

INGHAM, J.; DUNN, I. J.; ELMAR HEINZLE, J. E. P. **Chemical Engineering Dynamics - An Introduction ti Modelling and Computer Simulation**. 2. ed. [S.l.]: WILEY-VCH, 1994.

KLAJMON, M. et al. Binary Liquid–Liquid Equilibria of  $\gamma$ -Valerolactone with Some Hydrocarbons. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 60, 2015. p. 1362 - 1370.

KOHLHEPP, G. Análise da situação da produção de etanol e biodiesel no Brasil. **Estudos Avançados**, v. 24, p. 223 - 253, 2010.

KOOTSTRA, A. M. J. et al. Optimization of the dilute maleic acid pretreatment of wheat straw. **Biotechnology for Biofuels**, p. 1 - 14, 2009.

LANGE, J.-P.; VESTERING, J. Z.; HAAN, R. J. Towards 'bio-based' Nylon: conversion of  $\gamma$ -valerolactone to methyl pentenoate under catalytic distillation conditions. **Chemical Communications, The Royal Society of Chemistry**, p. 3488 - 3490, 2007.

LUTERBACHER, J. S. et al. Nonenzymatic sugar production from biomass using biomass-derived  $\gamma$ -valerolactone. **Science, American Association for the Advancement of Science**, v. 343, p. 277 - 280, 2014.

MAI, E. F. **Hidrogenação do ácido levulínico a gama-valerolactona empregando carbeto de molibdênio suportado**, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2015.

MASEL, I. R. **Principles of adsorption and reaction on solid surfaces**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1996.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Operaciones Unitarias en Ingeniería Química**. 4<sup>a</sup>. ed. Madrid: McGraw-Hill, 2002.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. **Bioresource Technology, Elsevier**, v. 83, p. 37 - 46, 2002.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. **Bioresource Technology, Elsevier**, v. 83, p. 47 - 54, 2002.

MELLMER, M. A. et al. Effects of  $\gamma$ -valerolactone in hydrolysis of lignocellulosic biomass to monosaccharides. **Green Chemistry, Royal Society of Chemistry**, v. 16, p. 4659 - 4662, 2014.

MIRANDA, F. C. A.; CAMELO, M. C. S.; LUCENA, S. Simulação e estudo da integração de unidades produtoras de etanol. **Scientia Plena**, 2012.

NINGAM, P. S.; SINGH, A. Production of liquid biofuels from renewable resources. **Progress in Energy and Combustion Science, Elsevier**, v. 37, p. 52 - 68, 2010.

NITZ, M.; GUARDANI, R. **Fluidização Gás-Sólido – Fundamentos e Avanços**. [S.l.]: [s.n.].

PERUZZO, L. C. Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo. **Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis**, 2003.

PIZZOLO, J. P. Avaliação do transporte de soluto e de correlações para estimativa de perda de carga em filtração descendente com leito granular. **Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis**, 2015.

RENEWABLE FUELS ASSOCIATION. **World Fuel Ethanol Production**. Disponível em: <<http://www.ethanolrfa.org>>. Acesso em: 20 set. 2018.

ROSA, S. E. S. D.; GARCIA, J. L. F. **O etanol de segunda geração: limites e oportunidades**. [S.l.], p. 117 - 156. 2009.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. 1<sup>a</sup>. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1984.

SCHEER, A. D. P. Desenvolvimento de um Sistema para Simulação e Otimização do Processo de Adsorção para Avaliação da Separação de Misturas Líquidas. **Universidade Estadual de Campinas, Campinas**, 2002.

SMEDT, C. D. et al. Removal of Pesticides from Aqueous Solutions by Adsorption on Zeolites as Solid Adsorbents. **Adsorption Science & Technology**, v. 33, 2015.

STOCKER, M. Biofuels and Biomass-To-Liquid Fuels in the Biorefinery: Catalytic Conversion of Lignocellulosic Biomass using Porous Materials. **Angewandte Chemie**, v. v. 47, p. p. 9200 - 9211, 2008.

SUZUKI, M. **Adsorption Engineering**. 1<sup>a</sup>. ed. Tokyo: KODANSHA, 1990.

TREYBAL, R. E. **Operaciones de Transferencia de Masa**. 2<sup>a</sup>. ed. Madrid: McGraw-Hill, 1981.

TRINDADE, V. N. J. Análise dos Processos de Separação na Produção de Etanol Celulósico a Partir de Biomassa por Rota não Enzimática. **Universidade Estadual de Campinas. Campinas**, 2015.

## **APÊNDICE**

Os códigos dos modelos em linguagem GAMS estão apresentados nesse apêndice

## Código 1 – Modelo para o primeiro caso de otimização

```

*
* Programa utilizando a integração da equação de Ergun por
* meio da regra do trapézio para calcular a perda de carga
* total no leito feixo, bem como a resolução da equação
* diferencial parcial para o cálculo do balanço de massa.
*

$OFFLISTING

Set
    i /1*41/
    j /1*21/;

Scalar
Q      vazao do liquido (cm3\s)           /5000/
Ce     concentracao de entrada na coluna (g\cm3) /0.0257/
R      raio da coluna (cm)                /100/
L      comprimento do leito (cm)          /1000/
eb     porosidade do leito                /0.35/
phi    esfericidade das particulas        /1/
ep     porosidade das particulas          /0.55/
kp     constante de adsorção (cm3\gres)    /10.2/
rho    densidade do liquido(g\cm3)        /1.049/
mi     viscosidade dinamica do liquido(g\cm.s) /0.009125/
Dm     coeficiente de difusão molecular (cm2\s) /0.00000875/;

Parameter
u      velocidade superficial do liquido;
u = Q/(pi*R*R);

Parameter
v      velocidade intersticial do liquido;
v = u/eb;

Parameter
dz     passo de integracao ao longo do eixo;
dz = L/20;

Parameter
alfa   parametro auxiliar;
alfa = 1 + (ep + (1-ep)*kp)*(1-eb)/eb;

Parameter
dt     passo de integracao no tempo;
dt = alfa*dz/v;

Parameter
Sc     numero de Schmidt;
Sc = (mi/(rho*Dm));

```

**Variables**

dp(j)      diametro da partícula  
 fdp(j)     função da equação de Ergun  
 C(i,j)     concentração na coluna  
 Cp(i,j)    concentração na partícula  
 PC         perda de carga total do leito fixo  
 DL(j)     coeficiente de dispersão axial (cm<sup>2</sup>/s)  
 kf(j)     coeficiente de transf. de massa (cm/s)  
 Sh(j)     número de Sherwood (adimensional)  
 Re(j)     número de Reynolds (adimensional)  
 beta(j)   auxiliar 1  
 gama(j)   auxiliar 2  
 D2Cp     variável auxiliar  
 z         auxiliar 5;

**Positive Variable** dp, C, Cp, DL, kf, Sh, Re, beta, gama;

**Equations**

Eq(j)                      Equação de Ergun  
 Bm1(i,j)                  Balanço de material na coluna  
 Bm2(i,j)                  Balanço de material na coluna  
 Bm3(i,j)                  Balanço de material na coluna  
 Bm4(i,j)                  Balanço de material na coluna  
 Bmo(i,j)                  Balanço de material na partícula  
 Bmp(i,j)                  Balanço de material na partícula  
 Rs                         Equação de restrição de saída  
 Aux1                      Equação auxiliar  
 Aux2                      equação auxiliar  
 DeltaP                    Cálculo perda de carga total do leito fixo  
 CoefDL(j)                Cálculo do coeficiente de dispersão axial  
 Coefkf(j)                Cálculo do coeficiente de transf. de massa  
 Sherwood(j)             Cálculo do número de Sherwood  
 Reynolds(j)             Cálculo do número de Reynolds  
 Aux3(j)                  Cálculo beta  
 Aux4(j)                  Cálculo gama  
 Aux5(i,j)                Auxiliar5  
 Aux6(i,j)                Auxiliar6  
 Aux7(i,j)                Auxiliar7;

*\* Cálculo do Coeficiente de Dispersão Axial*

CoefDL(j) .. DL(j) =e= (((20\*Dm)/(eb))+((v\*dp(j))/2));

*\*Cálculo do número de Reynolds*

Reynolds(j) .. Re(j) =e= ((rho\*(dp(j))\*u)/(mi));

*\*Cálculo do número de Sherwood*

Sherwood(j) .. Sh(j) =e= (((1.09/eb)\*((Sc)\*\*(0.33))\*((Re(j))\*\*(0.33))));

```

*Cálculo do coeficiente de transferência de massa

Coefkf(j) .. kf(j) =e= (((Sh(j))*Dm)/(dp(j)+1e-8));

*Cálculo Beta

Aux3(j) .. beta(j) =e= DL(j)/(v*dz);

*Cálculo Gama

Aux4(j) .. gama(j)=e= 6*kf(j)*dt/(ep+(1-ep)*kp);

*Equação de Ergun

Eq(j) .. fdp(j) =e=
    150*(1-eb)*(1-eb)*mi*u/(eb*eb*eb*(dp(j)*dp(j)+1e-8)*phi*phi) +
    1.75*(1-eb)*rho*u*u/(eb*eb*eb*(dp(j))*phi) ;

*Equações para variável auxiliar

Aux5(i,j)$ (ord(i) eq 1) .. D2Cp(i,j)=e=((35*Cp(i,j)-104*Cp(i+1,j)+114*Cp(i+2,j))-
56*Cp(i+3,j)+11*Cp(i+4,j))/12);

Aux6(i,j)$ (ord(i)>1 and ord(i)<41) .. D2Cp(i,j)=e=(Cp(i+1,j)-
2*Cp(i,j)+Cp(i-1,j));

Aux7(i,j)$ (ord(i) eq 41) .. D2Cp(i,j) =e=((35*Cp(i,j)-104*Cp(i-1,j)+
114*Cp(i-2,j)-56*Cp(i-3,j)+11*Cp(i-4,j))/12);

*Equação de Balanço de Material na Coluna

Bm1(i,j)$ (ord(i) eq 1) .. C(i,j) =e= 0.0 ;

Bm2(i,j)$ ((ord(j) eq 1) and (ord(i)>1)) .. C(i,j) =e= Ce ;

Bm3(i,j)$ ((ord(j) eq 21) and (ord(i)>1)) ..
    C(i,j) =e= C(i,j-1) ;

Bm4(i,j)$ ((ord(j)>1 and ord(j)<21) and (ord(i)>1)) .. C(i,j) =e= (C(i-1,j-1) +
beta(j)*(C(i,j+1)+C(i,j-1)) +
((alfa-1)/(alfa*gama(j)+ 1e-8))*dp(j)*D2Cp(i,j))/(1+2*beta(j)) ;

*Equação de Balanço de Material na Partícula

Bmo(i,j)$ (ord(i) eq 1) .. Cp(i,j) =e= 0.0 ;

Bmp(i,j)$ (ord(i)>1) .. Cp(i,j) =e=
    (Cp(i-1,j)*dp(j)+gama(j)*C(i,j))/(dp(j)+gama(j));

```

```

*Equação que restringe a concentração de saída da coluna
Rs.. C('40','41') =l= 0.0120;

*Equação Auxiliar
Aux1.. dp('1') =e= dp('2') ;
Aux2.. dp('21') =e= dp('20') ;

* Cálculo Perda de Carga Total - Eq. Regra do Trapézio
DeltaP .. PC =e= dz*sum(j,fdp(j))-dz*(fdp('1')+fdp('21'))/2 ;

Model energia /all/;

dp.up(j) =
dp.lo(j) =
dp.l(j) =
C.up(i,j) = 0.03;
Cp.up(i,j) = 0.03;

OPTION SOLPRINT = OFF;

OPTION LIMROW = 0;

OPTION LIMCOL = 0;

OPTION NLP = IPOPT;

Solve energia using nlp minimizing PC;

Display dp.l, C.l, Cp.l, PC.l, dt, dz, D1.l;

execute_unload "resultadolab.gdx" c.l cp.l
execute 'gdxxrw.exe resultadolab.gdx var=c.l rng=newsheet!al:eal00'
execute 'gdxxrw.exe resultadolab.gdx var=cp.l rng=newsheet!edl:dzl00'

```

## Código 2 – Modelo para o segundo caso de otimização

```

*
* Programa utilizando a integração da equação de Ergun por
* meio da regra do trapézio para calcular a perda de carga
* total no leito feixo, bem como a resolução da equação
* diferencial parcial para o cálculo do balanço de massa.
*

$OFFLISTING

Set
    i /1*41/
    j /1*21/;

Scalar
Q      vazao do liquido (cm3\s)           /5000/
Ce     concentracao de entrada na coluna (g\cm3) /0.0257/
R      raio da coluna (cm)                /100/
L      comprimento do leito (cm)         /1000/
eb     porosidade do leito                /0.35/
phi    esfericidade das particulas       /1/
ep     porosidade das particulas         /0.55/
kp     constante de adsorção (cm3\gres)   /10.2/
rho    densidade do liquido(g\cm3)       /1.049/
mi     viscosidade dinamica do liquido(g\cm.s) /0.009125/
Dm     coeficiente de difusão molecular (cm2\s) /0.00000875/;

Parameter
u      velocidade superficial do liquido;
u = Q/(pi*R*R);

Parameter
v      velocidade intersticial do liquido;
v = u/eb;

Parameter
dz     passo de integracao ao longo do eixo;
dz = L/20;

Parameter
alfa   parametro auxiliar;
alfa = 1 + (ep + (1-ep)*kp)*(1-eb)/eb;

Parameter
dt     passo de integracao no tempo;
dt = alfa*dz/v;

Parameter
Sc     numero de Schmidt;
Sc = (mi/(rho*Dm));

```

**Variables**

dp(j)      diametro da partícula  
 fdp(j)     função da equação de Ergun  
 C(i,j)     concentração na coluna  
 Cp(i,j)    concentração na partícula  
 PC         perda de carga total do leito fixo  
 DL(j)     coeficiente de dispersão axial (cm<sup>2</sup>/s)  
 kf(j)     coeficiente de transf. de massa (cm/s)  
 Sh(j)     número de Sherwood (adimensional)  
 Re(j)     número de Reynolds (adimensional)  
 beta(j)   auxiliar 1  
 gama(j)   auxiliar 2  
 D2Cp     variável auxiliar  
 z         auxiliar 5;

**Positive Variable** dp, C, Cp, DL, kf, Sh, Re, beta, gama;

**Equations**

Eq(j)                      Equação de Ergun  
 Bm1(i,j)                  Balanço de material na coluna  
 Bm2(i,j)                  Balanço de material na coluna  
 Bm3(i,j)                  Balanço de material na coluna  
 Bm4(i,j)                  Balanço de material na coluna  
 Bmo(i,j)                  Balanço de material na partícula  
 Bmp(i,j)                  Balanço de material na partícula  
 Rs                         Equação de restrição de saída  
 Aux1                      Equação auxiliar  
 Aux2                      equação auxiliar  
 DeltaP                    Cálculo perda de carga total do leito fixo  
 CoefDL(j)                Cálculo do coeficiente de dispersão axial  
 Coefkf(j)                Cálculo do coeficiente de transf. de massa  
 Sherwood(j)             Cálculo do número de Sherwood  
 Reynolds(j)             Cálculo do número de Reynolds  
 Aux3(j)                  Cálculo beta  
 Aux4(j)                  Cálculo gama  
 Aux5(i,j)                Auxiliar5  
 Aux6(i,j)                Auxiliar6  
 Aux7(i,j)                Auxiliar7  
 Aux8                      Cálculo C;

*\* Cálculo do Coeficiente de Dispersão Axial*

CoefDL(j) .. DL(j) =e= (((20\*Dm)/(eb))+((v\*dp(j))/2));

*\*Cálculo do número de Reynolds*

Reynolds(j) .. Re(j) =e= ((rho\*(dp(j))\*u)/(mi));

*\*Cálculo do número de Sherwood*

Sherwood(j) .. Sh(j) =e= (((1.09/eb)\*((Sc)\*\*(0.33))\*((Re(j))\*\*(0.33))));

```

*Cálculo do coeficiente de transferência de massa
Coefkf(j) .. kf(j) =e= ((Sh(j))*Dm)/(dp(j)+1e-8);

*Cálculo Beta
Aux3(j) .. beta(j) =e= DL(j)/(v*dz);

*Cálculo Gama
Aux4(j) .. gama(j)=e= 6*kf(j)*dt/(ep+(1-ep)*kp);

*Equação de Ergun
Eq(j) .. fdp(j) =e=
    150*(1-eb)*(1-eb)*mi*u/(eb*eb*eb*(dp(j)*dp(j)+1e-8)*phi*phi) +
    1.75*(1-eb)*rho*u*u/(eb*eb*eb*(dp(j))*phi) ;

*Equações para variável auxiliar
Aux5(i,j)$ (ord(i) eq 1) .. D2Cp(i,j)=e=((35*Cp(i,j)-104*Cp(i+1,j)+114*Cp(i+2,j)-
56*Cp(i+3,j)+11*Cp(i+4,j))/12);

Aux6(i,j)$ (ord(i)>1 and ord(i)<41) .. D2Cp(i,j)=e=(Cp(i+1,j)-
2*Cp(i,j)+Cp(i-1,j));

Aux7(i,j)$ (ord(i) eq 41) .. D2Cp(i,j) =e=((35*Cp(i,j)-104*Cp(i-1,j)+
114*Cp(i-2,j)-56*Cp(i-3,j)+11*Cp(i-4,j))/12);

*Equação de Balanço de Material na Coluna
Bm1(i,j)$ (ord(i) eq 1) .. C(i,j) =e= 0.0 ;

Bm2(i,j)$ ((ord(j) eq 1) and (ord(i)>1)) .. C(i,j) =e= Ce ;

Bm3(i,j)$ ((ord(j) eq 21) and (ord(i)>1)) ..
    C(i,j) =e= C(i,j-1) ;

Bm4(i,j)$ ((ord(j)>1 and ord(j)<21) and (ord(i)>1)) ..C(i,j) =e= (C(i-1,j-1) +
beta(j)*(C(i,j+1)+C(i,j-1)) +
((alfa-1)/(alfa*gama(j)+ 1e-8))*dp(j)*D2Cp(i,j))/(1+2*beta(j)) ;

Aux8 .. z =e= C('20','21');

*Equação de Balanço de Material na Partícula
Bmo(i,j)$ (ord(i) eq 1) .. Cp(i,j) =e= 0.0 ;

```

```

Bmp(i,j)$ (ord(i)>1) .. Cp(i,j) =e=
    (Cp(i-1,j)*dp(j)+gama(j)*C(i,j))/(dp(j)+gama(j));

*Equação que restringe a concentração de saída da coluna

Rs.. PC =l= 506625;

*Equação Auxiliar

Aux1.. dp('1') =e= dp('2') ;

Aux2.. dp('21') =e= dp('20') ;

* Cálculo Perda de Carga Total - Eq. Regra do Trapézio

DeltaP .. PC =e= dz*sum(j,fdp(j))-dz*(fdp('1')+fdp('21'))/2 ;

Model energia /all/;

dp.up(j) =

dp.lo(j) =

dp.l(j) =

C.up(i,j) = 0.03;

Cp.up(i,j) = 0.03;

OPTION SOLPRINT = OFF;

OPTION LIMROW = 0;

OPTION LIMCOL = 0;

OPTION NLP = IPOPT;

Solve energia using nlp minimizing z;

Display dp.l, C.l, Cp.l, PC.l, dt, dz, D1.l;

execute_unload "resultadolab.gdx" c.l cp.l
execute 'gdxxrw.exe resultadolab.gdx var=c.l rng=newsheet!al:ea100'
execute 'gdxxrw.exe resultadolab.gdx var=cp.l rng=newsheet!ed1:dz100'

```