



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia Química

CRISTIANE GROSSI FERRAREZZI

SIMULAÇÃO DE COLUNA DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO COM PERFIL AXIAL
DE DIÂMETROS DE PARTÍCULAS PARA REMOÇÃO DE SOLUTOS EM
CONCENTRAÇÕES QUE SE APLICAM A LEI DE HENRY

SIMULATION OF FIXED-BED ADSORPTION COLUMN WITH AXIAL PARTICLE
DIAMETER PROFILE FOR REMOVAL OF SOLUTIONS IN CONCENTRATIONS TO
WHICH HENRY'S LAW APPLIES

CAMPINAS
2019

CRISTIANE GROSSI FERRAREZZI

SIMULAÇÃO DE COLUNA DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO COM PERFIL AXIAL
DE DIÂMETROS DE PARTÍCULAS PARA REMOÇÃO DE SOLUTOS EM
CONCENTRAÇÕES QUE SE APLICAM A LEI DE HENRY

SIMULATION OF FIXED-BED ADSORPTION COLUMN WITH AXIAL PARTICLE
DIAMETER PROFILE FOR REMOVAL OF SOLUTIONS IN CONCENTRATIONS TO
WHICH HENRY'S LAW APPLIES

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

Orientador: Prof. Dr. Reginaldo Guirardello

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À VERSÃO
FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA
ALUNA CRISTIANE GROSSI FERRAREZZI, E
ORIENTADA PELO PROF. DR. REGINALDO
GUIRARDELLO.

CAMPINAS

2019

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

F412s Ferrarezzi, Cristiane Grossi, 1983-
Simulação de coluna de adsorção em leito fixo com perfil axial de diâmetros de partículas para remoção de solutos em concentrações que se aplicam a lei de Henry / Cristiane Grossi Ferrarezzi. – Campinas, SP : [s.n.], 2019.

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

1. Adsorção. 2. Leito Fixo. 3. Modelos matemáticos. 4. Simulação computacional. I. Guirardello, Reginaldo, 1961-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Simulation of fixed-bed adsorption column with axial particle diameter profile for removal of solutions in concentrations to which Henry's law applies

Palavras-chave em inglês:

Adsorption

Fixed-bed

Mathematical modeling

Computational simulation

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestra em Engenharia Química

Banca examinadora:

Reginaldo Guirardello [Orientador]

Edson Tomaz

José Luís de Paiva

Data de defesa: 12-12-2019

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0003-4033-0840>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/4025709192902327>

Folha de Aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado defendida por Cristiane Grossi Ferrarezzi aprovada em 12 de dezembro de 2019 pela banca examinadora constituída pelos seguintes doutores:

Prof. Dr. Reginaldo Guirardello

FEQ / UNICAMP

(Orientador)

Prof. Dr. Edson Tomaz

FEQ / UNICAMP

Dr. José Luís de Paiva

Escola Politécnica / USP

ATA da Defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

DEDICATÓRIA

*Ao meu esposo, Fernando Ferrarezzi,
companheiro nesta jornada e em todas as
ocasiões.*

AGRADECIMENTOS

A jornada foi longa, muito longa, eu diria até mesmo exaustiva. Fiz as disciplinas e a maior parte do meu projeto antes de me ingressar regularmente ao mestrado e foram seis anos de muito esforço e dedicação. Não foi fácil fazer um mestrado sem poder se dedicar em tempo integral, trabalhando a maior parte do meu dia em outro lugar. Ao longo do caminho surgiram muitos imprevistos, alguns problemas de saúde, mas apesar de tudo, graças à ajuda e amparo de muitos que participaram deste caminho, eu consegui chegar até o final. Foram pessoas que facilitaram de inúmeras formas essa trajetória e espero não me esquecer de ninguém.

Acredito que o nome principal que deve aparecer aqui é da minha amiga Juliana Canto Duarte, ela foi a motivadora de tudo isso, que tornou o sonho do mestrado acessível, me ajudou em tudo, do início ao fim, meu sincero muito obrigada! Nada disso seria possível sem você! Obrigada pela amizade em todos os momentos e por ter me ajudado tanto com todas as etapas deste processo. Você é uma pessoa incrível! Admiro-te muito como pessoa e como profissional!

Agradeço imensamente ao meu orientador, Prof. Dr. Reginaldo Guirardello, por toda a ajuda e esclarecimentos. Mesmo com a dificuldade de me reunir presencialmente, nunca deixou de responder um e-mail no próprio dia. Obrigada por aceitar ser meu orientador e por ser um facilitador desse caminho.

Não posso deixar de agradecer ao meu amado esposo, Fernando Ferrarezzi, que me ajudou, e muito, com toda a parte computacional, programação, *Fortran*, e todas as ferramentas que precisei. Você é um parceiro incrível, estive ao meu lado durante todo o caminho, obrigada por "ir sempre aonde eu vou".

Outro nome que não pode deixar de estar presente é do meu amigo Vinícius Perez, que me esclareceu muitas de minhas dúvidas, tanto nas disciplinas quanto no projeto. Agradeço muito pelas explicações, pela parceria e pelo apoio!

Agradeço também aos meus superiores na Prefeitura Municipal de Louveira, por permitirem que eu cumprisse minha jornada de trabalho em horário alternativo para poder cursar as disciplinas.

Também merecem meus agradecimentos: o Sidney Pio, do SIFEQ, por toda a ajuda com o acesso remoto, problemas com o servidor e etc.; a Aline Pinelli, da secretaria de pós-graduação, por sua solicitude com todos os esclarecimentos referentes à parte administrativa. Obrigada por desempenharem seu trabalho com tanto amor e dedicação. Vocês fazem a diferença!

Agradeço também aos colegas de classe, pelos estudos em equipe que tanto me auxiliaram nas disciplinas que tive mais dificuldade.

Enfim, meu sincero obrigada a todos que participaram, direta ou indiretamente, desta conquista! Nada disso seria possível sem vocês!

Que Deus possa abençoar a todos nós e principalmente abençoar essa nova fase da minha vida!

RESUMO

No presente trabalho, foram desenvolvidos dois modelos matemáticos para descrever um processo de adsorção em leito fixo que permita variações no diâmetro da partícula ao longo do leito: um modelo matemático considera a variação do coeficiente de dispersão axial ao longo do leito durante o desenvolvimento do balanço de massa para o cálculo da concentração do soluto na fase móvel e outro não. Os modelos matemáticos propostos consideram que o leito é formado por pequenas partículas esféricas, que a solução de alimentação é diluída (aplicável a lei de Henry) e que a resistência externa à transferência de massa é desprezível quando comparada à resistência dentro da partícula. O balanço de massa para a concentração do soluto nas esferas é resolvido de forma analítica e o balanço de massa para a concentração do soluto na fase móvel, para ambos os modelos propostos, é resolvido numericamente, por diferentes métodos, com a posterior adoção do algoritmo de Thomas para a solução do sistema de equações formado. A união das duas soluções é feita utilizando-se o teorema de Duhamel. Os modelos matemáticos propostos reproduziram fielmente os resultados obtidos pelo modelo descrito anteriormente por Cremasco; Guirardello e Linda Wang (2003), o qual já havia sido validado experimentalmente por seus autores. Ao serem comparados com um trabalho experimental da literatura, os modelos matemáticos propostos apresentaram um bom ajuste aos dados experimentais, sendo necessárias poucas adequações e, portanto, eficazes na predição do comportamento de um sistema real. Os estudos realizados adotando-se um perfil de diâmetros de partículas variável ao longo do leito mostraram que quanto maior é a fração do leito utilizando-se maiores diâmetros de partículas, mais próximo da idealidade é o perfil da curva de ruptura, porém o tempo de ruptura é menor. Em todos os estudos realizados, os resultados obtidos entre os perfis de diâmetros de partículas crescente e decrescente ao longo do leito, foram muito próximos. Porém, variando-se o diâmetro de partícula de referência em até 20 % para mais e para menos, o perfil crescente apresentou menor ZTM e menor tempo de ruptura que o perfil decrescente. Quando se utiliza um diâmetro de partícula extremamente baixo, equivalente a 5 % do diâmetro de partícula de referência, esse resultado é oposto: o perfil crescente apresenta maior ZTM e maior tempo de ruptura que o perfil decrescente, ou seja, a

melhor configuração para o perfil de diâmetro de partículas, crescente ou decrescente, depende do tamanho adotado para as partículas. Nos estudos realizados com perfil de diâmetro de partículas, os dois modelos propostos apresentaram resultados similares adotando-se diâmetros de partícula entre 513 μm e 1197 μm . Porém ao utilizar um diâmetro de partícula extremamente pequeno (42,75 μm), o modelo adimensional proposto que considera o coeficiente de dispersão axial constante ao longo do leito, não apresentou resultados satisfatórios, resultando em um erro máximo no tempo de ruptura de 11,864 % em relação ao modelo adimensional proposto que permite a variação do coeficiente de dispersão axial ao longo do leito.

Palavras-chave: Adsorção; Leito Fixo; Modelo Matemático; Simulação Computacional; Lei de Henry.

ABSTRACT

In the present work two mathematical modeling were developed to describe an adsorption process with fixed bed, which allows diameter variation of the particles throughout the bed: one of these mathematical models considers the variation of the axial dispersion coefficient along the bed during the mass balance equation for the calculation of the solute concentration in the mobile phase. The other mathematical model does not consider this variation. Both mathematical models assumes that the bed is formed by small spherical particles, that the feed solution is diluted (Henry's law is valid) and that the external resistance to mass transfer is negligible when compared to the resistance within the particle. The mass balance for solute concentration in the spheres is analytically solved and the mass balance for solute concentration in the mobile phase, for both models proposed, is numerically solved by different methods, with subsequent adoption of the Thomas algorithm to solve the system of equations formed. The two solutions are joined together with Duhamel's theorem. The proposed mathematical models accurately reproduced the results obtained by the model previously described by Cremasco; Guirardello and Linda Wang (2003), which had already been experimentally validated by their authors. When compared with an experimental work of the literature, the proposed mathematical models presented a good fit to the experimental data, being necessary little adaptations and, therefore, effective in the prediction of the behavior of a real system. Studies adopting a variable profile of particle diameter along the bed showed that the larger the fraction of the bed using larger particle diameters, the closer to ideality is the profile of the breakthrough curve, although the breakpoint time is shorter. In all studies in this essay, the results between descending and ascending profiles along the bed were really close. Although, with a variation of the reference particle diameter up to 20 %, either more or less, the ascending profile shows smaller ZTM and shorter breakpoint time than the descending profile. When using an extremely low particle diameter, equivalent to 5 % of the reference particle diameter, this result is the opposite: the ascending profile has a higher ZTM and longer breakpoint time than the descending profile, i.e., the best setting for the particle diameters, ascending or descending, depends on the particle size adopted. In the studies with particle diameter profile, the two proposed models presented similar

results adopting particle diameters between 513 μm and 1197 μm . However, using an extremely small particle diameter (42.75 μm), the proposed dimensionless model that considers the constant axial dispersion coefficient along the bed did not produce satisfactory results, resulting in a maximum breakpoint time error of 11.864 % in relation to the proposed dimensionless model that allows the variation of the axial dispersion coefficient along the bed.

Keywords: Adsorption; Fixed-bed; Mathematical Modeling; Computational Simulation; Henry's Law.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1 - Desenho esquemático de um leito fixo com variação do diâmetro de partícula ao longo do leito, sendo 3 porções, cada qual com um determinado diâmetro de partícula. L é o comprimento total do leito e D o diâmetro da coluna. Figura elaborada pelo autor com base nos modelos propostos.29
- Figura 2 - Tipos comuns de isotermas de adsorção.....46
- Figura 3 - Imagem ilustrativa exemplificando a difusão do soluto nos poros da partícula, elaborado pelo autor com base no mecanismo de adsorção descrito por Geankoplis (1993).47
- Figura 4 - Esboço da forma de deslocamento da ZTM ao longo do leito durante um processo de adsorção em leito fixo e o seu respectivo efeito na curva de ruptura. ..49
- Figura 5 - Esboço de uma curva de ruptura exibindo o tempo de ruptura (t_b), o tempo de exaustão (t_e) e destacando a área acima da curva de ruptura.50
- Figura 6 - Formulação do problema de maximização do tempo de ruptura (t_b).....94
- Figura 7 - Formulação do problema de minimização da zona de transferência de massa (ZTM).....95
- Figura 8 - Gráfico exibindo a concentração do soluto na fase móvel na posição $x = 2$ ao longo do tempo adotando-se a RMT do MA-1, com $\alpha = 1+\gamma$ e $C(1,1) = 1$ 101
- Figura 9 - Gráfico exibindo a concentração do soluto na fase móvel na posição $x = 2$ ao longo do tempo adotando-se a RMT do MA-1, com $\alpha = 1$ e $C(1,1) = 1$ 102
- Figura 10 - Gráfico exibindo a concentração do soluto na fase móvel na posição $x = 2$ ao longo do tempo adotando-se a RTR do MA-1, com $\alpha = 1+\gamma$ e $C(1,1) = 1$. 103
- Figura 11 - Gráfico comparativo entre as curvas de ruptura no meio (curvas à esquerda) e no final da coluna (curvas à direita), obtidas pela simulação do MA-1, com o balanço de massa para a concentração do soluto na fase móvel resolvido numericamente pelo método das diferenças finitas, com $C(1,1) = 0$ e $\alpha = 1$, simulado em *Fortran 77*[®] e as curvas de ruptura obtidas através da simulação do modelo descrito por Cremasco; Guirardello e Linda Wang (2003) para a fenilalanina também simulado em *Fortran 77*[®]. 106
- Figura 12 - Gráfico comparativo entre as curvas de ruptura no meio (curvas à esquerda) e no final da coluna (curvas à direita), obtidas pela simulação do MA-1, com o balanço de massa para a concentração do soluto na fase móvel resolvido numericamente pelo método das diferenças finitas, com $C(1,1) = 0$ e $\alpha = 1+\gamma$,

simulado em *Fortran 77*[®] e as curvas de ruptura obtidas através da simulação do modelo descrito por Cremasco; Guirardello e Linda Wang (2003) para a fenilalanina também simulado em *Fortran 77*[®]..... 107

Figura 13 - Gráfico comparativo entre as curvas de ruptura no meio (curvas à esquerda) e no final da coluna (curvas à direita), obtidas pela simulação do MA-1, com o balanço de massa para a concentração do soluto na fase móvel resolvido numericamente pelo método do trapézio, com $C(1,1) = 0$ e $\alpha = 1$, simulado em *Fortran 77*[®] e as curvas de ruptura obtidas através da simulação do modelo descrito por Cremasco; Guirardello e Linda Wang (2003) para a fenilalanina também simulado em *Fortran 77*[®]..... 108

Figura 14 - Gráfico comparativo entre as curvas de ruptura no meio (curvas à esquerda) e no final da coluna (curvas à direita), obtidas pela simulação do MA-1, com o balanço de massa para a concentração do soluto na fase móvel resolvido numericamente pelo método do trapézio, com $C(1,1) = 0$ e $\alpha = 1+\gamma$, simulado em *Fortran 77*[®] e as curvas de ruptura obtidas através da simulação do modelo descrito por Cremasco; Guirardello e Linda Wang (2003) para a fenilalanina também simulado em *Fortran 77*[®]..... 109

Figura 15 - Gráfico comparativo entre as curvas de ruptura no meio (curvas à esquerda) e no final da coluna (curvas à direita), obtidas pela simulação do MA-2, com o balanço de massa para a concentração do soluto na fase móvel resolvido numericamente pelo método das diferenças finitas, com $C(1,1) = 0$ e $\alpha = 1$, simulado em *Fortran 77*[®] e as curvas de ruptura obtidas através da simulação do modelo descrito por Cremasco; Guirardello e Linda Wang (2003) para a fenilalanina também simulado em *Fortran 77*[®]..... 112

Figura 16 - Gráfico comparativo entre as curvas de ruptura no meio (curvas à esquerda) e no final da coluna (curvas à direita), obtidas pela simulação do MA-2, com o balanço de massa para a concentração do soluto na fase móvel resolvido numericamente pelo método das diferenças finitas, com $C(1,1) = 0$ e $\alpha = 1+\gamma$, simulado em *Fortran 77*[®] e as curvas de ruptura obtidas através da simulação do modelo descrito por Cremasco; Guirardello e Linda Wang (2003) para a fenilalanina também simulado em *Fortran 77*[®]..... 113

Figura 17 - Gráfico comparativo entre as curvas de ruptura no meio (curvas à esquerda) e no final da coluna (curvas à direita), obtidas pela simulação do MA-2, com o balanço de massa para a concentração do soluto na fase móvel resolvido numericamente pelo método do trapézio, com $C(1,1) = 0$ e $\alpha = 1$, simulado em *Fortran 77*[®] e as curvas de ruptura obtidas através da simulação do modelo descrito por Cremasco; Guirardello e Linda Wang (2003) para a fenilalanina também simulado em *Fortran 77*[®]..... 114

Figura 18 - Gráfico comparativo entre as curvas de ruptura no meio (curvas à esquerda) e no final da coluna (curvas à direita), obtidas pela simulação do MA-2, com o balanço de massa para a concentração do soluto na fase móvel resolvido numericamente pelo método do trapézio, com $C(1,1) = 0$ e $\alpha = 1+\gamma$, simulado em <i>Fortran 77</i> [®] e as curvas de ruptura obtidas através da simulação do modelo descrito por Cremasco; Guirardello e Linda Wang (2003) para a fenilalanina também simulado em <i>Fortran 77</i> [®]	115
Figura 19 - Curva de ruptura obtida através da simulação do MA-1 em <i>Fortran 77</i> [®] , adotando-se a discretização pelo método do trapézio na solução do balanço de massa para a concentração do soluto na fase móvel, com $\alpha = 1+\gamma$	120
Figura 20 - Curva de ruptura obtida através da simulação do MA-2 em <i>Fortran 77</i> [®] , adotando-se a discretização pelo método do trapézio na solução do balanço de massa para a concentração do soluto na fase móvel, com $\alpha = 1+\gamma$	122
Figura 21 - Gráfico comparativo entre as curvas de ruptura obtidas através das simulações em <i>Fortran 77</i> [®] do MA-1 e do MA-2, ambas adotando-se a discretização pelo método do trapézio na solução do balanço de massa para a concentração do soluto na fase móvel, com $\alpha = 1+\gamma$	123
Figura 22 - Gráfico comparativo entre as curvas de ruptura obtidas pelos modelos propostos, MA-1 e MA-2, através das simulações em <i>Fortran 77</i> [®] , utilizando-se os valores de porosidade e densidade do adsorvente pré-adsorção, e a curva de ruptura obtida experimentalmente por Cardoso (2017). $\epsilon_p=0,298$; $\rho_p = 1547 \text{ g/cm}^3$ e $D_p = 1,60 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{min}$	128
Figura 23 - Gráfico comparativo entre a curva de ruptura obtida pelos modelos propostos, MA-1 e MA-2, através das simulações em <i>Fortran 77</i> [®] , utilizando-se os valores de porosidade e densidade do adsorvente pós-adsorção, e a curva de ruptura obtida experimentalmente por Cardoso (2017). $\epsilon_p = 0,320$; $\rho_p = 1508 \text{ g/cm}^3$ e $D_p = 1,74 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{min}$	129
Figura 24 - Gráfico comparativo entre a curva de ruptura obtida experimentalmente por Cardoso (2017) e as curvas de ruptura obtidas pelos modelos propostos, MA-1 e MA-2, através das simulações em <i>Fortran 77</i> [®] , utilizando-se o valor da densidade do adsorvente pós-adsorção, e os valores de porosidade da partícula e coeficiente de difusão efetiva ajustados. $\epsilon_p = 0,490$; $\rho_p = 1508 \text{ g/cm}^3$ e $D_p = 1,82 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{min}$	131
Figura 25 - Curvas de ruptura, para diferentes d_p 's constantes ao longo do leito, obtidas através das simulações em <i>Fortran 77</i> [®] , do MA-1 e do MA-2, adotando-se a discretização pelo método do trapézio na solução dos balanços de massa para a concentração do soluto na fase móvel, com $\alpha = 1+\gamma$ e $C(1,1) = 0$	134
Figura 26 - Gráfico comparativo entre as curvas de ruptura obtidas pelas simulações em <i>Fortran 77</i> [®] do MA-1 adotando-se: um único diâmetro de partícula ao longo do	

leito; um perfil crescente de diâmetro de partícula ao longo do leito e um perfil decrescente de diâmetro de partícula ao longo do leito. 139

Figura 27 - Gráfico comparativo entre as curvas de ruptura obtidas pelas simulações em *Fortran 77*[®] do MA-2 adotando-se: um único diâmetro de partícula ao longo do leito; um perfil crescente de diâmetro de partícula ao longo do leito e um perfil decrescente de diâmetro de partícula ao longo do leito. 141

Figura 28 - Gráfico comparativo entre as curvas de ruptura obtidas pelas simulações em *Fortran 77*[®] do MA-1 e do MA-2 adotando-se um perfil crescente de diâmetro de partícula ao longo do leito. 143

Figura 29 - Gráfico comparativo entre as curvas de ruptura obtidas pelas simulações em *Fortran 77*[®] do MA-1 e do MA-2 adotando-se um perfil decrescente de diâmetro de partícula ao longo do leito. 144

Figura 30 - Gráfico comparativo entre as curvas de ruptura obtidas pelas simulações em *Fortran 77*[®] do MA-1 e do MA-2 para: os estudos mais relevantes com perfil crescente de diâmetro de partícula ao longo do leito e para o leito com diâmetro de partícula único, $dp = 855\mu\text{m}$ 156

Figura 31 - Gráfico comparativo entre as curvas de ruptura obtidas pelas simulações em *Fortran 77*[®] do MA-1 e do MA-2 para: os estudos mais relevantes com perfil decrescente de diâmetro de partícula ao longo do leito e para o leito com diâmetro de partícula único, $dp = 855\mu\text{m}$ 157

Figura 32 - Gráfico comparativo entre as curvas de ruptura obtidas pelas simulações em *Fortran 77*[®] do MA-1 e do MA-2 para o Estudo 79. 167

Figura 33 - Gráfico comparativo entre as curvas de ruptura obtidas pelas simulações em *Fortran 77*[®] do MA-1 e do MA-2 para o Estudo 77 e para o leito com diâmetro de partícula único, $dp = 855\mu\text{m}$ 168

Figura 34 - Gráfico comparativo entre as curvas de ruptura obtidas pelas simulações em *Fortran 77*[®], do MA-1 e do MA-2, para os estudos 81 e 82 e também para o leito com diâmetro de partícula único, $dp = 855\mu\text{m}$ 175

Figura 35 - Gráfico comparativo entre as curvas de ruptura obtidas pelas simulações em *Fortran 77*[®], do MA-1 e do MA-2, para os estudos 83 e 84 e também para o leito com diâmetro de partícula único, $dp = 855\mu\text{m}$ 176

Figura 36 - Gráfico comparativo entre as curvas de ruptura obtidas pelas simulações em *Fortran 77*[®], do MA-2, para os estudos 83 e 84 e também para o leito com diâmetro de partícula único, $dp = 128,25\mu\text{m}$ (15 % do dp de referência). 179

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Limites máximos permitidos para o lançamento dos efluentes em corpos hídricos.....	32
Tabela 2 - Parâmetros e variáveis utilizados nas simulações	97
Tabela 3 - Resultados parciais para a concentração na fase móvel, adotando-se a RTR do MA-1, com $\alpha = 1$ e $C(1,1) = 1$, as células destacadas em cinza se referem aos resultados maiores que um ou menores que zero.....	104
Tabela 4 - Resultados parciais para a concentração na fase móvel, adotando-se a RTR do MA-1, com $\alpha = 1$ e $C(1,1) = 0$, as células destacadas em cinza se referem aos resultados maiores que um ou menores que zero.....	105
Tabela 5 - Condições adotadas no experimento utilizado como referência para a avaliação de desempenho das resoluções dos modelos propostos e dos valores de α em processos de adsorção com tempo de ruptura superior à uma hora	117
Tabela 6 - Parâmetros obtidos da literatura, considerando-se como soluto e solvente nitrato de cobre e água respectivamente	118
Tabela 7 - Parâmetros estimados através das correlações pertinentes para uso na simulação dos modelos propostos	118
Tabela 8 - Condições adotadas no experimento realizado por Cardoso (2017), utilizado como referência para as validações do MA-1 e do MA-2.....	125
Tabela 9 - Parâmetros obtidos da literatura, considerando-se como soluto e solvente, nitrato de zinco e água respectivamente	125
Tabela 10 - Parâmetros estimados através das correlações pertinentes para uso nas simulações dos modelos propostos, MA-1 e MA-2	126
Tabela 11 - Parâmetros estimados através das correlações pertinentes para uso nas simulações dos modelos propostos, adotando-se os valores de densidade e porosidade da partícula adsorvente após o processo de adsorção.	127
Tabela 12 - Parâmetros estimados através das correlações pertinentes para uso nas simulações dos modelos propostos, adotando-se o valor da densidade do adsorvente após o processo de adsorção, $\rho_p = 1508 \text{ g/cm}^3$; $\varepsilon_p = 0,49$ e $Bi = 6$ ($D_p = 1,82 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{min}$)	130
Tabela 13 – Perda de carga total da coluna e parâmetros estimados através das correlações pertinentes para cada diâmetro de partícula estudado	133

Tabela 14 - Frações do leito correspondentes a cada diâmetro de partícula e sua respectiva perda de carga	137
Tabela 15 - Parâmetros estimados através das correlações pertinentes para cada diâmetro de partícula adotado no estudo.	137
Tabela 16 - Concentrações na saída do leito, no tempo de ruptura $t_b = 23,907$ h, obtidas através das simulações em <i>Fortran 77</i> [®] do MA-1 e do MA-2, adotando-se o perfil de diâmetro de partículas	142
Tabela 17 - Estudos realizados adotando-se três porções no leito, com perfil de diâmetro de partículas crescente	146
Tabela 18 - Estudos realizados adotando-se três porções no leito, com perfil de diâmetro de partículas decrescente	147
Tabela 19 - Resultados obtidos através das simulações do MA-1 em <i>Fortran 77</i> [®] para os estudos realizados adotando-se três porções no leito, com perfil de diâmetro de partículas crescente, sendo $dp_1 = 684 \mu\text{m}$, $dp_2 = 855 \mu\text{m}$ e $dp_3 = 1026 \mu\text{m}$	149
Tabela 20 - Resultados obtidos através das simulações do MA-1 em <i>Fortran 77</i> [®] para os estudos realizados adotando-se três porções no leito, com perfil de diâmetro de partículas decrescente, sendo $dp_1 = 1026 \mu\text{m}$, $dp_2 = 855 \mu\text{m}$ e $dp_3 = 684 \mu\text{m}$...	150
Tabela 21 - Resultados obtidos através das simulações do MA-2 em <i>Fortran 77</i> [®] para os estudos realizados adotando-se três porções no leito, com perfil de diâmetro de partículas crescente, sendo $dp_1 = 684 \mu\text{m}$, $dp_2 = 855 \mu\text{m}$ e $dp_3 = 1026 \mu\text{m}$	153
Tabela 22 - Resultados obtidos através das simulações do MA-2 em <i>Fortran 77</i> [®] para os estudos realizados adotando-se três porções no leito, com perfil de diâmetro de partículas decrescente, sendo $dp_1 = 1026 \mu\text{m}$, $dp_2 = 855 \mu\text{m}$ e $dp_3 = 684 \mu\text{m}$...	154
Tabela 23 - Frações do leito correspondentes a cada diâmetro de partícula e sua respectiva perda de carga para o Estudo 73.....	159
Tabela 24 - Frações do leito correspondentes a cada diâmetro de partícula e sua respectiva perda de carga para o Estudo 74.....	160
Tabela 25 - Frações do leito correspondentes a cada diâmetro de partícula e sua respectiva perda de carga para o Estudo 75.....	160
Tabela 26 - Frações do leito correspondentes a cada diâmetro de partícula e sua respectiva perda de carga para o Estudo 76.....	160
Tabela 27 - Frações do leito correspondentes a cada diâmetro de partícula e sua respectiva perda de carga para o Estudo 77.....	161

Tabela 28 - Frações do leito correspondentes a cada diâmetro de partícula e sua respectiva perda de carga para o Estudo 78.....	161
Tabela 29 - Frações do leito correspondentes a cada diâmetro de partícula e sua respectiva perda de carga para o Estudo 79.....	161
Tabela 30 - Frações do leito correspondentes a cada diâmetro de partícula e sua respectiva perda de carga para o Estudo 80.....	162
Tabela 31 - Parâmetros estimados através das correlações pertinentes para cada diâmetro de partícula adotado no estudo.	162
Tabela 32 - Resultados obtidos através das simulações do MA-1 em <i>Fortran 77</i> [®] para os estudos realizados adotando-se quatro porções no leito, com perfil de diâmetro de partículas decrescente, sendo $dp_1 = 1197 \mu\text{m}$, $dp_2 = 1026 \mu\text{m}$, $dp_3 = 684 \mu\text{m}$ e $dp_4 = 513 \mu\text{m}$	163
Tabela 33 - Resultados obtidos através das simulações do MA-1 em <i>Fortran 77</i> [®] para os estudos realizados adotando-se quatro porções no leito, com perfil de diâmetro de partículas crescente, sendo $dp_1 = 513 \mu\text{m}$, $dp_2 = 684 \mu\text{m}$, $dp_3 = 1026 \mu\text{m}$ e $dp_4 = 1197 \mu\text{m}$	163
Tabela 34 - Resultados obtidos através das simulações do MA-2 em <i>Fortran 77</i> [®] para os estudos realizados adotando-se quatro porções no leito, com perfil de diâmetro de partículas decrescente, sendo $dp_1 = 1197 \mu\text{m}$, $dp_2 = 1026 \mu\text{m}$, $dp_3 = 684 \mu\text{m}$ e $dp_4 = 513 \mu\text{m}$	165
Tabela 35 - Resultados obtidos através das simulações do MA-2 em <i>Fortran 77</i> [®] para os estudos realizados adotando-se quatro porções no leito, com perfil de diâmetro de partículas crescente, sendo $dp_1 = 513 \mu\text{m}$, $dp_2 = 684 \mu\text{m}$, $dp_3 = 1026 \mu\text{m}$ e $dp_4 = 1197 \mu\text{m}$	165
Tabela 36 - Frações do leito correspondentes a cada diâmetro de partícula e sua respectiva perda de carga para o Estudo 81.....	170
Tabela 37 - Frações do leito correspondentes a cada diâmetro de partícula e sua respectiva perda de carga para o Estudo 82.....	170
Tabela 38 - Resultados obtidos através das simulações do MA-1 em <i>Fortran 77</i> [®] para os estudos 81 a 84.....	171
Tabela 39 - Resultados obtidos através das simulações do MA-2 em <i>Fortran 77</i> [®] para os estudos 81 a 84.....	172

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

adm	Adimensional
ANA	Agência Nacional das Águas
CETESB	Companhia Ambiental do Estado De São Paulo
CNUL	Comprimento Não Utilizado do Leito
coef	Coeficiente
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CUL	Comprimento Utilizado do Leito
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EDP	Equação Diferencial Parcial
EDTA	<i>Ethylenediamine Tetraacetic Acid</i> ou Ácido Etilenodiamino Tetra- Acético
ETA	Estação de Tratamento de Água
GAC	<i>Granular Activated Carbon</i> ou Carvão Ativado Granular
IAP	Índice de Qualidade das Águas Brutas para fins de Abastecimento Público
IQA	Índice de Qualidade de Águas
ISTO	Índice de Substâncias Tóxicas e Organolépticas
MA-1	Modelo Matemático Adimensional 1
MA-2	Modelo Matemático Adimensional 2
NA	Não Aplicável
NORMAN	<i>Network of Reference Laboratories, Research Centres and Related Organisations for Monitoring of Emerging Environmental Substances</i>
OMS	Organização Mundial De Saúde
PFTHM	Potencial de Formação de Trihalometanos
POA	Processos Oxidativos Avançados
ppm	Partes por milhão
ppb	Partes por bilhão
RDF	Resolução pelo Método das Diferenças Finitas
RMT	Resolução pelo Método do Trapézio

RTR	Resolução pela Combinação dos Métodos do Trapézio e do Retângulo
UNESCO	<i>United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization</i> ou Organização das Nações Unidas para Educação, Ciência e Cultura
ZTM	Zona De Transferência De Massa

LISTA DE SÍMBOLOS

Letras latinas:

A_t	área transversal do leito (total)	[cm ²]
Bi	número de Biot	[adm]
C_b	concentração na fase móvel na saída do leito correspondente ao ponto de ruptura	[mmol]
C_o	concentração inicial na solução de alimentação da coluna	[mmol]
C_e	concentração do adsorvato na fase fluida, no equilíbrio	[mmol]
C_L	concentração na fase móvel na saída do leito	[mmol]
$C(x, \tau)$	concentração na fase móvel na posição x e no tempo τ	[adm]
D_{AB}	coeficiente de difusão livre	[cm ² /min]
D	diâmetro da coluna	[cm]
D_p	coeficiente de difusão efetiva	[cm ² /min]
d_p	diâmetro da partícula adsorvente	[μ m]
d_{p_n}	diâmetro de partícula utilizado na n -ésima porção do leito	[μ m]
E_b	coeficiente de dispersão axial ao longo do leito	[cm ² /min]
$E_{b,mp}$	média ponderada dos coeficientes de dispersão axial adotados no leito	[cm ² /min]
$F_{b,n}$	fração da n -ésima porção do leito	[adm]
k_f	coef. de transf. massa líquido-superfície da partícula	[cm/min]
K_F	constante de Freundlich	[adm]
K_L	constante de Langmuir	[L/g]
k_p	constante de equilíbrio de adsorção linear	[adm]
L	comprimento total do leito fixo	[cm]
M	quantidade de passos de tempo	[adm]
N	quantidade de passos de posição	[adm]
n_T	número total de porções utilizadas no leito	[adm]
Pe	número de Peclet	[adm]
q	quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente	[mmol/g]
q_b	capacidade de adsorção do adsorvente no ponto de ruptura	[mmol/g]
q_e	quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de	[mmol/g]

	adsorvente, no equilíbrio	
q_m	quantidade máxima de soluto removido por unidade de massa de adsorvente	[mmol/g]
q_t	capacidade de adsorção do adsorvente no ponto de exaustão	[mmol/g]
Q_v	vazão volumétrica da fase líquida	[cm ³ /min]
R	raio da partícula	[μm]
R_a	taxa de adsorção/dessorção do soluto pelas partículas adsorventes	[mmol/cm ³ .min]
R_c	raio da coluna	[cm]
Re	número de Reynolds	[adm]
R_{op}	taxa operacional da coluna	[adm]
Sc	número de Schmidt	[adm]
Sh	número de Sherwood	[adm]
T	temperatura	[K]
t	tempo	[min]
t_b	tempo de ruptura	[min ou h]
t_e	tempo de exaustão	[min ou h]
t_r	tempo de residência médio	[min ou h]
t_s	tempo de saturação	[min ou h]
t_t	tempo correspondente à capacidade total ou estequiométrica do leito	[min ou h]
t_u	tempo correspondente à capacidade útil do leito	[min ou h]
v_i	velocidade intersticial	[cm/min]
v_s	velocidade superficial	[cm/min]
x	posição axial adimensional	[adm]
z	posição axial	[cm]
z_i	valência do íon i	[adm]

Letras gregas:

ε_L	porosidade do leito	[adm]
ε_p	porosidade da partícula	[adm]
μ_B	viscosidade do fluido	[g/cm.min]
ρ_B	densidade do fluido	[g/cm ³]
ρ_p	densidade de partícula seca	[g/cm ³]
ΔP	perda de carga ou diferença de pressão	[N/m ²]
$\Delta P_{n,p}$	perda de carga parcial para a n-ésima porção do leito	[N/m ²]
ΔP_T	perda de carga total da coluna	[N/m ²]
Δt_{5-75}	tempo entre a concentração na saída do leito ir de 5 % a 75 % de C_o	[h]
τ	tempo adimensional	[adm]
λ_i	condutividade equivalente iônica limite do íon i em diluição infinita em água a 25°C	[ohm/eq]

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	26
2.	MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS.....	28
3.	REVISÃO DA LITERATURA	30
3.1	ÁGUA: DISPONIBILIDADE E QUALIDADE	30
3.2	POLUENTES EMERGENTES	32
3.3	TRATAMENTO DE EFLUENTES	33
3.3.1	Tratamentos convencionais por meio físico.....	35
3.3.2	Ajuste de pH	36
3.3.3	Processos convencionais de tratamento físico-químicos	37
3.3.4	Tratamentos biológicos.....	38
3.3.5	Tratamentos avançados de águas e efluentes líquidos.....	39
3.4	TRATAMENTO DE ÁGUA.....	41
3.5	RAZÃO D/dp EM COLUNAS DE LEITO FIXO	43
3.6	RAZÃO L/D EM COLUNAS DE LEITO FIXO	44
3.7	EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO.....	45
3.8	ADSORÇÃO EM LEITO FIXO	46
3.9	ADSORVENTES COMUMENTE UTILIZADOS E SEU CUSTO- BENEFÍCIO	51
4.	METODOLOGIA.....	55
4.1	HIPÓTESES ADOTADAS NOS MODELOS MA-1 E MA-2	55
4.2	MODELO MATEMÁTICO	56
4.2.1	Modelo matemático de referência.....	56
4.2.2	Modelo Matemático Adimensional 1 (MA-1)	58
4.2.3	Modelo Matemático Adimensional 2 (MA-2)	61
4.3	RESOLUÇÃO NUMÉRICA	61
4.3.1	Método numérico para o cálculo do termo B, aplicável ao MA-1 e ao MA-2	62
4.3.2	Método das características, aplicável ao MA-1 e ao MA-2	64
4.3.3	Cálculo dos intervalos, aplicável ao MA-1 e ao MA-2.....	65
4.3.4	Resolução da EDP do balanço de massa para a concentração do soluto na fase móvel do MA-1	68
4.3.5	Resolução da EDP do balanço de massa para a concentração do soluto na fase móvel do MA-2	79

4.3.6	Algoritmo de Thomas para o MA-1	81
4.3.7	Algoritmo de Thomas para o MA-2	87
4.4	CORRELAÇÕES UTILIZADAS PARA A ESTIMATIVA DE PARÂMETROS NÃO FORNECIDOS EM EXPERIMENTOS	91
4.4.1	Cálculo da porosidade do leito, ε_L	91
4.4.2	Estimativa da constante de equilíbrio de adsorção linear, k_p	91
4.4.3	Cálculo do coeficiente de difusão efetiva, D_p	92
4.4.4	Cálculo do coeficiente de dispersão axial ao longo do leito, E_b	92
4.4.5	Cálculo do coeficiente de transferência de massa no filme externo à partícula, k_f	92
4.4.6	Cálculo do número de Biot, Bi , para verificação da validade do modelo	93
4.5	SOFTWARES E HARDWARE UTILIZADOS	93
4.6	ESTUDOS DE OTIMIZAÇÃO DA COLUNA	94
5.	ESTUDOS DE AVALIAÇÃO DOS MODELOS MATEMÁTICOS PROPOSTOS E DOS MÉTODOS DE RESOLUÇÃO NUMÉRICA	96
5.1	ESTUDOS EM PROCESSO DE ADSORÇÃO COM k_p BAIXO	97
5.1.1	Avaliação dos métodos de resolução numérica do MA-1	98
5.1.2	Avaliação dos métodos de resolução numérica do MA-2	110
5.2	ESTUDOS EM PROCESSO DE ADSORÇÃO COM k_p ELEVADO	116
5.2.1	Avaliação dos métodos de resolução numérica do MA-1	119
5.2.2	Avaliação dos métodos de resolução numérica do MA-2	121
5.2.3	Comparativo entre as curvas de ruptura obtidas através das simulações do MA-1 e do MA-2	122
6.	RESULTADOS E DISCUSSÕES: SIMULAÇÕES E OTIMIZAÇÕES	124
6.1	VALIDAÇÃO DOS MODELOS PROPOSTOS, MA-1 E MA-2	124
6.2	INFLUÊNCIA DO DIÂMETRO DA PARTÍCULA SOBRE A CURVA DE RUPTURA	132
6.3	ESTUDOS COM PERFIL DE DIÂMETRO DE PARTÍCULAS VARIÁVEL AO LONGO DO LEITO	135
6.3.1	Estudos com três porções no leito	136
6.3.2	Estudos com quatro porções no leito	158
6.3.3	Estudo com duas porções no leito, sendo uma delas com d_p extremamente pequeno	169
7.	CONCLUSÕES	180
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	184

1. INTRODUÇÃO

Em virtude do crescente avanço industrial e tecnológico, a preocupação com a contaminação das águas tem se tornado cada vez mais importante, sendo o foco de grande atenção por parte dos órgãos fiscalizadores ambientais, levando a diversas punições legais. Segundo Nascimento (2014), o processo de adsorção possui grande relevância no tratamento de efluentes, uma vez que possibilita a remoção de contaminantes em baixas quantidades, dificilmente removidos pelos tratamentos convencionais (biológicos e físico-químicos). Segundo Weiner e Matthews (2003) e Jern (2006) a adsorção é uma alternativa eficaz nas etapas finais de tratamento de efluentes. Estudos recentes comprovam ainda que a adsorção é eficaz também na remoção de poluentes emergentes, conforme demonstrado nos estudos realizados por Jeirani; Niu e Soltan (2017) e Sophia e Lima (2018). Dessa forma, a adsorção é amplamente utilizada na indústria tanto como processo de separação quanto de purificação e, portanto, estudos que permitam prever e otimizar os processos de adsorção possuem grande interesse acadêmico e industrial.

Como a adsorção é uma operação unitária de transferência de massa, na qual compostos presentes em soluções fluidas (fase móvel) se aderem à superfície de um sólido (partículas adsorvedoras), é possível descrever de forma eficaz, utilizando-se as equações de balanço de massa para a concentração do soluto na fase móvel e para as partículas adsorvedoras, o processo de adsorção em leito fixo através de um modelamento matemático.

O modelamento matemático de colunas de leito fixo tem sido estudado há muitos anos. Em meados do século XX já existiam estudos nessa área, como nos estudos realizados por Rosen (1952), por Weber e Chakravorti (1974), por Crittenden et al (1980) e por Hand; Crittenden e Thacker (1984). Todavia, mesmo os estudos recentes nesta área, consideram que o raio das partículas deve ser constante ao longo do leito, como apresentado por Xu; Cai e Pan (2013) e por Maria e Mansur (2017). Os modelamentos matemáticos de adsorção em leito fixo mais recentes consideram ainda o coeficiente de dispersão axial constante em todo o leito, como nos estudos de Aguilera e Gutiérrez Ortiz (2016), Lin et al (2017) e Zheng et al (2018).

No presente trabalho são propostos dois modelos matemáticos de adsorção em leito fixo que permitem a variação do diâmetro de partículas axialmente, sendo ambos aplicáveis a soluções em que o soluto esteja presente em concentrações que permitam a aplicação da lei de Henry, usualmente baixas concentrações. Dessa forma, o foco principal deste trabalho são as aplicações ambientais. Os modelos propostos são modificações do modelo descrito por Cremasco; Guirardello e Linda Wang (2003), de tal forma que o balanço de massa para a concentração do soluto na fase móvel se torne adimensional, visando permitir variações no diâmetro da partícula ao longo do leito. Os dois modelos propostos são:

- Modelo matemático adimensional 1 (MA-1): considera que o coeficiente de dispersão axial permanece constante em toda a coluna, mesmo com a variação do diâmetro das partículas axialmente;
- Modelo matemático adimensional 2 (MA-2): considera que o coeficiente de dispersão axial se altera juntamente com a variação do diâmetro das partículas ao longo do leito.

Os modelos matemáticos propostos foram comparados com o modelo anteriormente descrito por Cremasco; Guirardello e Linda Wang (2003) e com trabalhos experimentais da literatura, em sistemas líquidos e com solutos iônicos, visando sua validação e estudo em perfil variável de diâmetro de partículas axialmente no leito. Em todos os estudos realizados, os dois modelos propostos são comparados entre si a fim de se avaliar qual o impacto da variação do diâmetro das partículas no coeficiente de dispersão axial e por sua vez, qual o seu impacto na predição da curva de ruptura.

2. MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

A motivação deste trabalho é desenvolver uma ferramenta capaz de identificar maneiras mais eficientes de operação para uma coluna de adsorção em leito fixo, atuando no tratamento água ou de efluentes com poluentes em baixa concentração, tais como nas etapas finais do tratamento, ou seja, no tratamento avançado de efluentes e no tratamento complementar de água.

O objetivo geral deste trabalho é propor um modelo matemático capaz de simular de maneira eficaz um processo de adsorção em leito fixo, permitindo variações no diâmetro da partícula ao longo do leito, possibilitando utilizar diferentes porções no leito, cada qual com diferentes diâmetros de partículas, conforme exemplificado na Figura 1. A imagem é meramente ilustrativa, exemplificando uma coluna vertical de fluxo descendente. Todavia os modelos propostos são capazes de prever os resultados, independentemente da configuração da coluna, que pode ser horizontal ou vertical, com fluxo descendente ou ascendente.

Como objetivos específicos, podemos destacar a proposição de um leito com perfil variável de diâmetro de partículas, visando uma ou mais das opções abaixo:

- Aumento do tempo de ruptura do processo de adsorção: o tempo de ruptura da coluna é definido como sendo o tempo em que a concentração de saída da coluna atinge uma determinada concentração, geralmente compatível com os limites definidos em determinada legislação específica. Caso não haja uma legislação específica, Geankoplis (1993) sugere como tempo de ruptura o momento em que a concentração na saída da coluna atinge 1 % ou 5 % da concentração de alimentação. Desta forma, aumentar o tempo de ruptura de uma coluna significa utilizar o mesmo leito por mais tempo antes do(s) processo(s) de dessorção ou regeneração e/ou lavagem, o que acarreta em redução dos custos operacionais;
- Redução da perda de carga na coluna: a queda de pressão na coluna está relacionada à interação entre a fase móvel e as partículas do leito. No caso de operações unitárias sequenciais, uma perda de carga elevada pode acarretar em gargalos na operação. Portanto, reduzir a

perda de carga proporciona uma melhor percolação para o fluido, facilitando processos em série;

- Redução da zona de transferência de massa (ZTM): segundo Nascimento (2014), a ZTM pode ser considerada como sendo a região entre a seção da coluna que está saturada e a seção isenta de adsorvato. Esta é a região onde a maior parte da transferência de massa ocorre. Quanto maior a ZTM, mais aberto é o formato da curva e maior é a resistência à transferência de massa. Dessa forma, reduzir a ZTM, acarreta em um perfil mais próximo da idealidade da curva de ruptura (curva mais próxima do perfil “degrau”), melhorando o desempenho do processo.

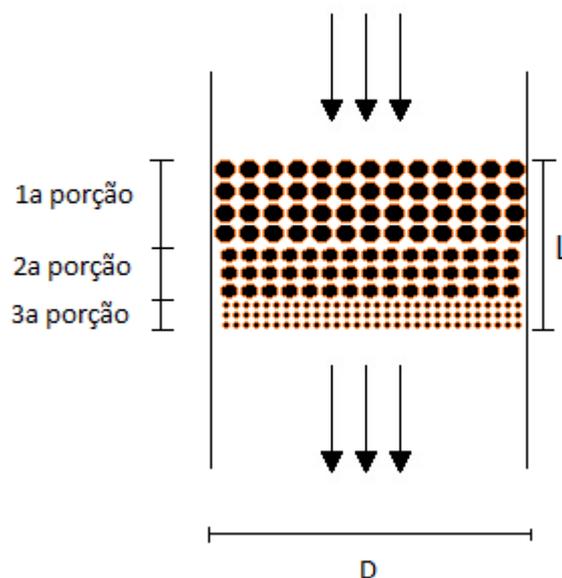


Figura 1 - Desenho esquemático de um leito fixo com variação do diâmetro de partícula ao longo do leito, sendo 3 porções, cada qual com um determinado diâmetro de partícula. L é o comprimento total do leito e D o diâmetro da coluna. Figura elaborada pelo autor com base nos modelos propostos.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 ÁGUA: DISPONIBILIDADE E QUALIDADE

Segundo a Organização das Nações Unidas para Educação, Ciência e Cultura (*UNESCO*), a maior parte da superfície do planeta é coberta por água, porém apenas 2,53 % é água doce, sendo que deste montante, dois terços está armazenado em geleiras ou zonas cobertas de neve.

Segundo a Agência Nacional das Águas (ANA), o Brasil possui cerca de 12 % da disponibilidade de água doce do planeta. Mas a distribuição da água não é regular em todo o país, sendo que a região Norte, por exemplo, concentra cerca de 80 % da água doce do país e 5 % da população brasileira. Já as regiões litorâneas concentram menos de 3 % da água doce do país e mais de 45 % da população.

Portanto, quando se trata de água para consumo humano, isenta de contaminações, estamos lidando com um recurso escasso em muitas regiões. Não obstante, essa água é heterogeneamente distribuída pelo planeta e sofre muitos efeitos sazonais. Ou seja, há locais no planeta extremamente áridos e nos locais onde a disponibilidade é adequada, esta não é constante ao longo do tempo, sofrendo interferências naturais e humanas.

A contaminação das águas prejudica a qualidade deste recurso tão essencial à manutenção da vida. Segundo dados da Organização Mundial de Saúde (OMS), em todo o mundo, cerca de 2 bilhões de pessoas são abastecidas com uma fonte de água potável contaminada por fezes. Estima-se que a contaminação da água potável cause mais de 502.000 mortes por ano causadas por diarreia e que até 2025, metade da população mundial viverá em áreas com escassez de água.

A Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) utiliza alguns índices que determinam a qualidade da água, visando orientar o controle da contaminação das águas no estado de São Paulo, Brasil. Dentre eles, podemos destacar o Índice de Qualidade das Águas Brutas para Fins de Abastecimento Público (IAP), calculado nos pontos de controle dos rios e reservatórios utilizados para o abastecimento público e definido como:

“O IAP é o produto da ponderação dos resultados atuais do Índice de Qualidade de Águas (IQA) e do Índice de Substâncias Tóxicas e Organolépticas (ISTO), que é composto pelo grupo de substâncias

que afetam a qualidade organoléptica da água, bem como de substâncias tóxicas. Assim, o índice será composto por três grupos principais de variáveis:

IQA – grupo de variáveis básicas: Temperatura da Água, pH, Oxigênio Dissolvido, Demanda Bioquímica de Oxigênio, Coliformes Termotolerantes/E. coli, Nitrogênio Total, Fósforo Total, Sólido Total e Turbidez;

ISTO – a) Variáveis que indicam a presença de substâncias tóxicas: Potencial de Formação de Trihalometanos – (PFTHM), Número de Células de Cianobactérias, Cádmio, Chumbo, Cromo Total, Mercúrio e Níquel;

ISTO – b) Grupo de variáveis que afetam a qualidade organoléptica: Ferro, Manganês, Alumínio, Cobre e Zinco.”

Neste contexto, é importante o tratamento prévio de efluentes industriais ou domésticos antes de seu lançamento nos corpos hídricos, para que estes não tenham sua qualidade prejudicada.

Segundo a Resolução CONAMA Nº 357/2005, as águas doces destinadas ao abastecimento para consumo humano são as de classe:

- especial, sendo necessária apenas prévia desinfecção;
- classe 1, sendo previamente necessário tratamento simplificado;
- classe 2, sendo previamente necessário tratamento convencional;
- classe 3, sendo previamente necessário tratamento convencional ou avançado.

A Resolução CONAMA Nº 430/2011, por sua vez, proíbe o lançamento de efluentes de qualquer fonte poluidora, mesmo que tratados, nas águas de classe especial. Porém, o seu lançamento é permitido, desde que obedecidas algumas diretrizes, nas águas de classe 1 a 4. Ou seja, as águas doces de classe 1 a 3 são destinadas tanto ao abastecimento para consumo humano, como ao recebimento de efluentes líquidos provenientes de atividades diversas ou processos industriais. Portanto, é de suma importância um tratamento adequado dos efluentes para que os níveis de poluentes cheguem ao limite permitido em lei, evitando prejudicar a qualidade do corpo receptor. Também é de igual importância o tratamento da água captada para consumo humano, visando eliminar qualquer contaminação existente.

No estado de São Paulo o decreto nº 8.468/1976 estabelece alguns limites máximos de lançamento de efluentes ainda inferiores aos estabelecidos pela

Resolução CONAMA nº 430/2011, e embora o decreto nº 8.468/1976 seja mais antigo, como este é mais restritivo, legalmente deve ser tomado como referência no estado. Na Tabela 1 é possível verificar alguns limites máximos de lançamento para alguns dos parâmetros que compõem o IAP. Como se pode verificar, alguns parâmetros possuem limite máximo extremamente baixo, como por exemplo, o Mercúrio cujo limite máximo é de 2 µg/Kg pelo decreto nº 8.468/1976.

Tabela 1 - Limites máximos permitidos para o lançamento dos efluentes em corpos hídricos

	Resolução CONAMA Nº 430/2011	Decreto nº 8.468/1976
Cádmio, Cd [ppm]	0,20	0,010
Chumbo, Pb [ppm]	0,50	0,100
Cromo trivalente, Cr III [ppm]	1,00	0,050
Cromo hexavalente, Cr VI [ppm]	0,10	
Mercúrio, Hg [ppm]	0,01	0,002
Níquel, Ni [ppm]	2,00	NA
Manganês, Mn [ppm]	1,00	NA
Cobre, Cu [ppm]	1,00	1,000

NA: Não aplicável.

Fonte: Resolução CONAMA nº 430/2011 (Art. 16) e Decreto nº 8.468/1976 (Art. 11 e Art. 12).

3.2 POLUENTES EMERGENTES

O despejo de efluentes, ainda que tratados, em corpos hídricos destinados ao consumo humano, acarreta a presença de constituintes que, embora não sejam necessariamente tóxicos, acarretam efeitos adversos à saúde humana e ao meio ambiente, como é o caso das substâncias emergentes. Segundo a *Network of reference laboratories, research centres and related organisations for monitoring of emerging environmental substances (NORMAN)*, uma substância emergente é aquela que é encontrada no meio ambiente, porém não está incluída nos programas de monitoramento ambiental dos órgãos reguladores e cujo destino, comportamento

e efeitos ecotoxicológicos não são bem compreendidos. Já os poluentes emergentes, ainda segundo a *NORMAN*, seriam as substâncias emergentes que possuem grandes possibilidades de inclusão na legislação futura devido aos seus efeitos adversos e/ou persistência.

Segundo a *UNESCO*, os poluentes emergentes englobam produtos químicos sintéticos ou naturais, bem como micro-organismos. Esses poluentes são geralmente encontrados em produtos farmacêuticos, produtos de higiene pessoal, pesticidas, efluentes industriais e domésticos. Como não são regulamentados, são liberados continuamente no meio ambiente, ainda que em quantidades muito baixas. Sua presença nos corpos hídricos pode causar toxicidade crônica, desregulação endócrina em humanos e animais aquáticos e o desenvolvimento de resistência a alguns patógenos bacterianos.

A partir dos estudos realizados por Pescara (2014), evidencia-se que os poluentes emergentes não são comumente removidos pelos tratamentos biológicos e/ou físico-químicos, geralmente empregados na maior parte das estações de tratamentos de efluentes. Esses constituintes por sua vez são lançados nos corpos hídricos e caso suas águas sejam captadas para abastecimento público, o tratamento convencional de água não é capaz de remover integralmente a maioria desses compostos.

Diversos estudos têm sido realizados mundialmente a respeito do tema, evidenciando a necessidade global do emprego de tratamentos mais eficazes para os contaminantes emergentes, sendo a adsorção uma excelente alternativa na remoção destes constituintes em baixas concentrações.

3.3 TRATAMENTO DE EFLUENTES

Como visto anteriormente, o tratamento dos efluentes, sejam domésticos ou industriais é de suma importância para assegurar a manutenção da qualidade de um corpo hídrico.

Existem diversas operações unitárias utilizadas no tratamento de efluentes industriais, que podem ser adotadas isoladas ou combinadas entre si de forma sequencial. Cada operação unitária favorece a operação subsequente e a complexidade de uma estação de tratamento de efluentes depende das características do efluente bruto e da qualidade desejada do efluente tratado.

Existem algumas classificações clássicas com relação aos níveis de tratamento de efluentes. Tchobanoglous; Burton e Stensel (2002) definem os níveis de tratamento como: preliminar, primário, primário avançado, secundário, secundário com remoção de nutrientes, terciário e avançado. Weiner e Matthews (2003) consideram como níveis de tratamento apenas o primário, secundário e terciário. Neste caso o primário engloba também o preliminar e o terciário engloba o avançado. Já Jern (2006) define além dos níveis de tratamento preliminar, primário, secundário, e terciário, o tratamento de lodo como um quinto nível.

Podemos definir, de uma forma geral, que o tratamento preliminar remove os sólidos mais grosseiros e a areia, o tratamento primário remove materiais em suspensão, óleos e graxas, o tratamento secundário é realizado visando a remoção, geralmente biológica, de matéria orgânica solúvel e em suspensão, e o tratamento terciário busca remover contaminantes específicos ou mesmo contaminantes não removidos no tratamento secundário, incluindo também o processo de desinfecção. O tratamento avançado seria a remoção de materiais dissolvidos ou suspensos remanescentes no tratamento quando um elevado padrão de qualidade do efluente tratado é exigido, tais como em ocasiões de reuso ou mesmo quando o padrão exigido não é atingido até as etapas anteriores. Vale ressaltar que uma mesma operação unitária pode ser utilizada em diferentes níveis de tratamento dependendo de sua finalidade.

Segundo Cavalcanti (2009), as operações unitárias utilizadas no tratamento de efluentes podem ser classificadas como a seguir:

- Tratamentos convencionais por meio físico;
- Ajuste de pH;
- Processos convencionais de tratamento físico-químicos;
- Tratamentos biológicos;
- Tratamentos avançados: por adsorção, por membranas, por troca iônica, por processos químicos oxidativos e tratamento eletroquímico.

3.3.1 Tratamentos convencionais por meio físico

Separação de sólidos grosseiros: tem por objetivo remover os sólidos maiores carregados pelos efluentes. Sua função principal é proteger bombas, válvulas, e demais operações unitárias posteriores. Podem ser utilizadas grades e peneiras.

Equalização: tem por objetivo propiciar condições uniformes de vazão e concentração. Graças a essa operação unitária, os parâmetros dos efluentes são “amortecidos” pela própria mistura dos despejos. A vazão constante também possibilita uma melhor performance das operações posteriores, um melhor ajuste da dosagem de reagentes utilizados, bem como uma redução no tamanho das unidades subsequentes.

Separação de óleo livre por gravidade: graças à diferença de densidade e à ação da gravidade, promove a separação entre a água e o óleo com ou sem o auxílio de produtos químicos.

Sedimentação: é um processo natural, por ação da gravidade, que promove a separação sólido-líquido. Pode ser utilizada em diferentes etapas do tratamento de efluentes, seja para separação da areia ou sólidos sedimentáveis, dos lodos biológicos ou lodos químicos floculados e ainda no adensamento de lodo.

Filtração: geralmente utilizado como um processo de polimento no pós-tratamento de efluentes oriundos de tratamento físico-químico ou microbiológico. Promove a separação sólido-líquido dos sólidos em suspensão. O principal mecanismo de retenção desses sólidos em suspensão é a filtragem mecânica, na qual as partículas maiores que o poro do elemento filtrante são retidas mecanicamente, enquanto que as menores ficam presas por contato no interior do filtro, porém há outros mecanismos que também ocorrem em um meio granular filtrante, tais como: sedimentação, impactação, interceptação, adesão, adsorção química ou física, etc. Podem ser operados pela gravidade ou pressurizados, automático ou manualmente, por fluxo ascendente, descendente ou até por duplo fluxo. O material utilizado como elemento filtrante, bem como sua granulometria, influenciam significativamente a qualidade do efluente obtido. Em processos nos quais a filtração é descontínua, quando a qualidade do efluente filtrado diminui ou quando a perda de carga aumenta excessivamente, procede-se ao processo de retrolavagem, que promove a limpeza ou regeneração do meio filtrante. Quando a filtração é contínua, a alimentação e a retrolavagem ocorrem simultaneamente. A

retrolavagem é realizada através de um fluxo de efluente filtrado em sentido contrário da alimentação ou através de ar comprimido.

Flotação a ar dissolvido: tem por objetivo remover sólidos em suspensão, fibras, óleos e graxas e sólidos de baixa densidade dos efluentes, além de ser utilizado também para o adensamento de lodo. Pode operar com ou sem reciclo. A operação é feita através da injeção de ar ou outro gás até a saturação, em vazão pressurizada total ou parcialmente. Quando a mistura é despressurizada, as pequenas bolhas desprendidas do líquido arrastam consigo os sólidos em suspensão e/ou os óleos e graxas em um fenômeno chamado flotação. O lodo formado na superfície do tanque é removido mecanicamente, enquanto que o clarificado é removido no fundo do tanque, podendo ser recirculado em direção à câmara de pressão. Pode substituir o decantador secundário em processos de lodos ativados.

3.3.2 Ajuste de pH

O ajuste de pH pode ser necessário em diferentes partes do processo de tratamento de efluentes:

- antes do descarte no corpo receptor, para atender as exigências legais;
- antes da descarga em sistema público de esgoto sanitário, para evitar problemas nas tubulações e no próprio sistema de tratamento;
- antes de operações unitárias de tratamento biológico, para evitar a destruição da fauna e facilitar a metabolização da matéria orgânica pelos micro-organismos;
- antes de operações unitárias de tratamento físico-químico, para promover as condições ideais de precipitação ou especificações de operações avançadas, tais como membranas, processos oxidativos ou eletroquímicos.

Pode ser promovida de duas formas:

- adição de ácidos ou bases nas correntes de efluentes;
- mistura de efluentes básicos com efluentes ácidos em tanques pulmão, oriundos da mesma planta industrial ou não.

Para promover a neutralização dos despejos ácidos, geralmente são utilizados: cal, calcário, soda caustica, carbonato de sódio e hidróxido de amônio. Para promover a neutralização dos despejos básicos, geralmente são utilizados: ácido sulfúrico, ácido clorídrico e gás carbônico.

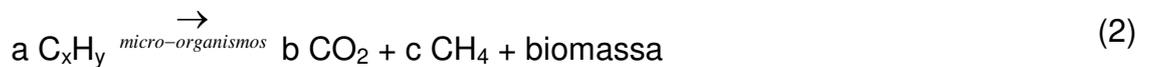
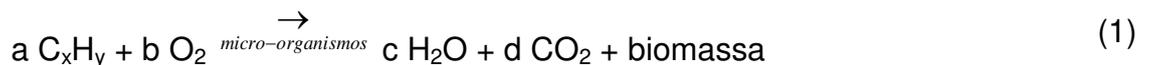
3.3.3 Processos convencionais de tratamento físico-químicos

Remoção de óleo solúvel ou emulsificado: Muitas vezes, por dispersão mecânica (agitação) ou pela presença de surfactantes, os óleos se solubilizam ou se emulsificam, impedindo a formação de fases distintas: polar e apolar. Neste caso é necessário promover a separação por coagulação. Para tal, eletrólitos como sulfato de alumínio, policloreto de alumínio ou polímeros são adicionados aos despejos, sob pH específico (determinado previamente em ensaios de *jar test*) para a promoção da desestabilização das emulsões e conseqüentemente sua aglutinação para posterior separação gravitacional, geralmente utilizando a flotação por ar dissolvido.

Remoção de metais pesados: é geralmente realizada pela precipitação dos metais através de seus hidróxidos ou sulfetos. A precipitação dos metais solúveis através de seus hidróxidos depende da concentração do metal e do pH da solução. Cada metal possui pH ótimo de insolubilidade, podendo-se realizar precipitações sucessivas na forma de hidróxido. Porém, são frequentes os casos em que a precipitação de metais não atinge os níveis de lançamento exigidos pela legislação. Há casos em que outros compostos reagem com os metais solúveis e interferem na sua precipitação como hidróxidos, por exemplo, metais complexados com cianeto não são removidos por precipitação. Os quelatos de amônia, fosfato e ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA), também prejudicam a precipitação dos metais. Nestes casos em que há a formação de quelatos, pode-se proceder à precipitação por sulfeto, através da adição de sulfeto de sódio, ácido sulfídrico ou hidrossulfeto de sódio. A precipitação na forma de sulfeto promove uma melhor remoção que a precipitação na forma de hidróxido. Outras formas de remoção dos metais solúveis são a troca iônica, a adsorção, a osmose reversa e a nanofiltração, que serão abordados mais à frente.

3.3.4 Tratamentos biológicos

Os tratamentos biológicos, na presença ou na ausência de oxigênio, são denominados tratamentos aeróbios e anaeróbios, respectivamente. São denominados processos de oxidação de efluentes (Processo Biológico Oxidativo), sendo realizados por micro-organismos que oxidam a matéria orgânica através das equações (1) e (2), para processos aeróbios e anaeróbios respectivamente.



Dois conceitos de extrema importância em tratamentos biológicos são a DQO e a DBO, que podem ser definidas como:

Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), que pode ser entendida como uma medida da quantidade de oxigênio necessária na estabilização da matéria orgânica biodegradável, ou seja, degradada por bactérias e outros micro-organismos envolvidos, em um período de tempo especificado.

Demanda Química de Oxigênio (DQO), que pode ser entendida como uma medida da quantidade de oxigênio necessária para oxidar quimicamente os compostos orgânicos presentes, sejam eles biodegradáveis ou não.

A maioria dos compostos orgânicos é oxidada quimicamente, ao passo que apenas alguns são decompostos biologicamente, resultando em valores de DQO sempre maiores que os de DBO.

Existem diversos tipos de reatores, aeróbios e anaeróbios, podendo ser classificados em processos com crescimento suspenso, nos quais os micro-organismos são mantidos em suspensão sem estrutura de sustentação, e processos com crescimento aderido, nos quais os micro-organismos ficam aderidos em um meio suporte natural (ex: pedra) ou artificial (ex: plástico).

A tratabilidade biológica de um efluente é avaliada pela sua DBO e a recalcitrância dessa mesma carga orgânica é avaliada pela sua DQO. Assim, a relação DQO/DBO nos direciona ao tipo de oxidação que será efetiva na destruição da carga orgânica presente. Segundo Jern (2006), embora não seja uma garantia de

biodegradabilidade, tem-se observado que efluentes com uma razão DQO/DBO iguais ou inferiores a 3, geralmente são tratados biologicamente de maneira satisfatória.

3.3.5 Tratamentos avançados de águas e efluentes líquidos

Tratamento por membranas: possibilita a remoção desde sólidos em suspensão até elementos iônicos. Possuem por fundamento a aplicação de uma força motriz utilizando-se a pressão hidráulica para promover a separação de fases, ou seja, remove do efluente: sólidos, óleos, micro-organismos, gases e etc. Dentre os principais processos, temos: microfiltração (poro de 0,1 a 3 μm), ultrafiltração (poro de 0,025 a 0,1 μm), nanofiltração (diâmetro médio do poro de 0,001 μm) e osmose reversa (poros inferiores a 0,001 μm).

Adsorção: é uma operação unitária na qual constituintes denominados adsorvatos ou adsorbatos, de uma fase líquida ou gasosa, se aderem à fase sólida, denominada adsorvente ou adsorbente. Pode ser classificada em quimissorção, quando a adsorção envolve ligações químicas, ou fisissorção, onde as forças atuantes são físicas, sendo predominantemente forças de Van der Waals. Mais adiante será mais bem detalhado o processo de adsorção em leito fixo, foco deste trabalho.

Troca iônica: é uma operação unitária na qual espécies de determinada carga iônica são adsorvidas pela resina enquanto ocorre simultaneamente a dessorção de outras espécies iônicas de mesma carga em proporção equivalente.

Eletrodíálise reversa: promove a separação eletroquímica através da passagem de íons por membranas de troca iônica, graças a uma força elétrica propulsora. Uma corrente contínua é aplicada entre dois eletrodos, de tal forma que os cátions se movem para o catodo e os ânions para o anodo. As membranas são colocadas entre os eletrodos, porém a água não as atravessa, ela flui ao longo dos espaçadores das membranas.

Processos químicos oxidativos: quando o efluente de uma indústria possui matéria orgânica elevada e não pode ser tratado biologicamente por ser biorrefratário, é necessário o tratamento através de oxidantes químicos, que por sua vez decompõem os compostos orgânicos em estruturas mais simples, passíveis de posterior tratamento biológico. Os processos oxidativos clássicos consistem na

adição de cloro ou compostos clorados, principalmente o dióxido de cloro, ao efluente industrial a ser tratado. Já os processos oxidativos avançados (POA), promovem a geração do radical hidroxila no efluente, que por sua vez é um forte oxidante, capaz de decompor compostos que não podem ser oxidados pela oxidação convencional. Geralmente são utilizadas combinações dos seguintes agentes oxidantes: peróxido de hidrogênio, ultravioleta, compostos ferrosos (Fe^{2+}), ozônio, dióxido de titânio e irradiação dirigida de elétrons.

3.3.5.1 Adsorção como um tratamento avançado de efluentes

Segundo Geankoplis (1993), o processo de adsorção consiste em uma fase fluida, líquida ou gasosa, contendo componentes que, em contato com um sólido adsorvente, são aderidos superficialmente a esse sólido, ocorrendo então a separação componente-fluido.

Jern (2006) afirma que o uso de adsorção por carvão ativado para remover compostos orgânicos antes dos processos biológicos de tratamento de efluentes é raro, pois seria ineficiente e dispendioso, uma vez que os compostos orgânicos não inibitórios estão presentes em grandes quantidades nas águas residuárias e competem pelos sítios de adsorção do carbono. O carvão ativado é usado geralmente após os processos biológicos, sendo a adsorção um processo de polimento para a remoção de pequenas quantidades de orgânicos persistentes, como por exemplo, a cor causada por corantes têxteis.

Weiner e Matthews (2003) trazem a adsorção em carvão ativado como um processo terciário, possuindo a vantagem de remover tanto compostos orgânicos quanto inorgânicos.

Segundo Ruthven (1984), mediante a escolha adequada do adsorvente, podemos obter uma adsorção com alta seletividade, capacidade e vida útil. Dessa forma, outros adsorventes podem ser utilizados para a remoção de contaminantes específicos.

Quando após o tratamento físico-químico e/ou biológico dos efluentes industriais, o padrão de lançamento no corpo receptor ainda não foi atingido, é necessário um tratamento adicional. Nestes casos, a adsorção é uma excelente opção devido à sua seletividade.

Na adsorção, atuando como um processo de polimento ou tratamento avançado, a corrente de entrada contém um contaminante em baixa concentração, proveniente de outros tratamentos prévios. Após o polimento, almeja-se obter uma solução dentro dos padrões legais. São nessas situações que os modelos matemáticos propostos nos presente trabalho se aplicam.

3.4 TRATAMENTO DE ÁGUA

O tratamento convencional de água para consumo humano consiste nas seguintes etapas: coagulação e floculação, sedimentação, filtração granular rápida e desinfecção. No Brasil é recomendada a adição de flúor após o processo de filtração, conforme definido no anexo 2 do anexo XXI da Portaria de Consolidação Nº 5/ 2017.

Coagulação e floculação: segundo Ferreira Filho (2017), o propósito da floculação é possibilitar a agregação das partículas coloidais (diâmetro entre 10^{-3} μm e $1 \mu\text{m}$), a fim de facilitar sua remoção da fase líquida através do aumento de seu tamanho físico. Para que o processo de floculação opere adequadamente, é necessário garantir a desestabilização das partículas coloidais, obtida através do processo de coagulação. A distribuição granulométrica das partículas coloidais presentes na água antes e após o processo de coagulação é essencialmente igual. Somente quando a água coagulada é submetida ao processo de floculação é que se tem uma alteração na distribuição granulométrica das partículas coloidais, ocorrendo o aumento de seu diâmetro médio e a diminuição de sua concentração, garantindo sua maior remoção nas unidades subsequentes e, portanto, uma maior eficiência do processo de tratamento como um todo. Como agente coagulante pode ser utilizado sulfato de alumínio, cloreto férrico ou outro coagulante.

Sedimentação: é o processo pelo qual as partículas coloidais agregadas se depositam no fundo do tanque pela ação da gravidade. Segundo Howe et al (2016), os processos de sedimentação gravitacional podem ser divididos em quatro tipos principais, dependendo da concentração e morfologia das partículas, sendo:

- Sedimentação discreta (Tipo I): ocorre quando a concentração das partículas é inferior a 200 mg/L aproximadamente. As partículas não interagem entre si e suas dimensões e velocidade de sedimentação permanecem constantes durante o processo;

- Sedimentação floculenta (Tipo II): também ocorre quando a concentração das partículas é inferior a 200 mg/L aproximadamente, porém as partículas se agregam durante o processo fazendo com que a velocidade de sedimentação não seja constante;
- Sedimentação em zona (Tipo III): ocorre quando a concentração das partículas está entre 200 e 1000 mg/L aproximadamente, fazendo com que elas interajam entre si, formando uma “manta”, que se sedimenta arrastando com ela as partículas que estiverem abaixo;
- Sedimentação por compressão (Tipo IV): ocorre quando a concentração das partículas está entre 1000 e 3000 mg/L aproximadamente, neste caso a “manta” de partículas começa a se compactar lentamente, deslocando a água de seus poros e sedimentando-se como lodo.

Segundo Ferreira Filho (2017), as sedimentações do tipo I e II são as mais utilizadas em decantadores convencionais e em decantadores de alta taxa em estações de tratamento de água (ETA's).

Filtração granular rápida: este processo remove as impurezas remanescentes na água após a sedimentação. Segundo Howe et al (2016), o leito do filtro, composto por uma mídia granular, se encontra contido em uma estrutura profunda, geralmente de concreto armado e aberto à atmosfera. A água flui descendentemente através da mídia granular, geralmente formada por uma camada de antracito sobre uma camada de areia, podendo haver abaixo da areia ilmenita ou granada. No Brasil é comum a utilização de brita e pedrisco abaixo da areia. O carvão ativado granular (GAC) pode ser utilizado quando a adsorção é combinada com a filtração em um processo de unidade única.

Desinfecção: segundo Ferreira Filho (2017), parte dos micro-organismos patogênicos é removida durante a sequência: coagulação, floculação, sedimentação e filtração. Todavia, para garantir a segurança microbiológica da água tratada é necessária a inativação dos micro-organismos patogênicos, através de um processo adicional de desinfecção, que pode ser realizado através de agentes físicos, como por exemplo, radiação ultravioleta, ou através de agentes químicos, como por exemplo, o ozônio, peróxido de hidrogênio, derivados clorados, entre outros.

Howe et al (2016) apresenta algumas etapas adicionais que podem ser utilizadas dependendo das características necessárias para as instalações ou do

padrão necessário da água tratada. Dentre essas etapas, temos: filtração por membrana, osmose reversa, adsorção/troca iônica e oxidação avançada.

Ainda segundo Howe et al (2016), os processos de adsorção são geralmente utilizados no tratamento de água potável para a remoção de compostos orgânicos sintéticos, compostos orgânicos causadores de gosto, cor e odor, dentre outros. O material adsorvente mais comum no tratamento de água potável é o carvão ativado, que pode ser usado na forma granular ou em pó. Dureza, nitrato, ferro e manganês são removidos por troca iônica de forma efetiva, mas não por adsorção.

Segundo Cocenza (2014), que estudou o processo de adsorção em carvão ativado como alternativa no tratamento complementar de água para remoção de alguns agrotóxicos em uma ETA do estado de São Paulo, o tratamento utilizando apenas a filtração granular não é eficiente para a remoção de alguns compostos orgânicos, sendo a adsorção uma alternativa eficiente na remoção destes compostos. Para obter-se uma melhor eficiência nestes casos, o processo de adsorção em carvão ativado deve vir após a filtração com areia, para que não sejam necessárias retrolavagens com frequência, o que reduziria o desempenho da adsorção.

Dessa forma, a adsorção de contaminantes em baixas concentrações, foco deste trabalho, pode também ser utilizada no tratamento complementar de água, quando um padrão elevado de qualidade é almejado.

3.5 RAZÃO D/d_p EM COLUNAS DE LEITO FIXO

Em uma coluna de leito fixo, a razão entre o diâmetro do leito (D) e o diâmetro da partícula (d_p), D/d_p , influencia na perda de carga da coluna, na formação de caminhos preferenciais no leito, na transferência de massa, entre outros fatores.

Segundo Negrini et al (1999), que trabalha com um modelo contínuo, em leitos cuja razão D/d_p é alta, por exemplo acima de dez, a remoção de uma única partícula causaria uma mudança quase imperceptível na distribuição do vazão radial, pois as propriedades hidrodinâmicas, térmicas e baseadas em massa são suficientemente uniformes ao longo da maior parte da coluna, de tal forma que as partículas e interstícios sejam tratados como um meio contínuo. Os resultados dos seus estudos demonstraram que para altas razões D/d_p , a distribuição radial do componente axial da velocidade é quase plana na maior parte da seção transversal

do leito, mesmo que sua variação angular não possa ser desprezada. Sob essas condições, um elemento de volume escolhido próximo ao centro pode representar praticamente todo o domínio radial.

De acordo com os estudos realizados por Winterberg e Tsotsas (2000), para $D/d_p > 10$ o leito fornece uma perda de carga praticamente idêntica à calculada pela equação de Ergun, dada pela equação (3). Já para $4 < D/d_p < 10$, essa perda de carga pode ser aumentada em até 20 %.

$$\Delta P = L * \left[\frac{150 * v_s * \mu_B * (1 - \varepsilon_L)^2}{d_p^2 * \varepsilon_L^3} + \left(1,75 * \rho_B * v_s^2 * \frac{(1 - \varepsilon_L)}{d_p * \varepsilon_L^3} \right) \right] \quad (3)$$

Quando a coluna é muito fina, esses valores se alteram. Segundo Chu e Ng (1989), que estudaram tubos finos com o diâmetro do leito variando de 0,273 cm a 1,890 cm e com razão D/d_p entre 2,5 e 40, tem-se que para $D/d_p > 25$, a permeabilidade é equivalente a um tubo de grande diâmetro. Para $8 < D/d_p < 25$, a permeabilidade pode ser maior ou menor que um tubo com grande diâmetro. Quando $D/d_p < 8$, há um aumento acentuado na porosidade total do leito e a permeabilidade é sempre maior que um tubo com grande diâmetro. A maneira como o tubo é empacotado também influencia na maior ou menor permeabilidade.

3.6 RAZÃO L/D EM COLUNAS DE LEITO FIXO

Em uma coluna de leito fixo, a razão entre o comprimento do leito (L) e o diâmetro do leito (D), L/D , influencia nos efeitos do contato entre o fluido e a parede da coluna. Estes efeitos são maiores em colunas menores, uma vez que a razão superfície/volume aumenta e, portanto, o contato do fluido com a parede da coluna aumenta (Gabelman, 2017).

A razão L/D é um fator de importante influência no efeito de retromistura (ou *backmixing*). Para que esses efeitos sejam negligenciados, a razão D/d_p deve ser superior a 20 e a razão L/d_p deve ser superior a 100, o que nos leva a uma razão L/D superior a 5. (Miller e King, 1966 *apud* Chen et al, 1968).

Inglezakis (2010) estudou o aumento da escala laboratorial para a escala industrial em operações de adsorção e troca-iônica em leito fixo, e afirma que para que os efeitos sejam mínimos na utilização dos dados da escala laboratorial para a

avaliação da escala industrial, a razão L/d_p deve ser superior a 150 e a razão D/d_p deve ser superior a 30, o que também nos leva a uma razão L/D superior a 5.

3.7 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Segundo Ruthven (1984), informações a respeito do equilíbrio de adsorção geralmente são essenciais para a análise e design de um processo de separação por adsorção.

Quando um fluido contendo um adsorvato entra em contato com um adsorvente, a adsorção ocorre até que o equilíbrio seja atingido. No equilíbrio, a concentração do adsorvato na fase fluida, C_e , permanece constante, uma vez que o soluto já não migra mais para o adsorvente. Neste instante, dizemos que o adsorvente atingiu sua capacidade de adsorção, q_e , para a concentração inicial adotada na fase fluida. Gráficos de q_e versus C_e , a uma determinada temperatura constante, são chamados isotermas e nos fornecem informações importantes a respeito do processo de adsorção em questão.

Diversas equações de isotermas foram propostas, com dois ou mais parâmetros, sendo as isotermas de Langmuir e de Freundlich as mais utilizadas, descritas respectivamente pelas equações (4) e (5).

Langmuir:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

Freundlich:

$$q_e = K_F C_e^n \quad (5)$$

Quando os dados seguem uma tendência linear, podem ser representados por uma equação similar à lei de Henry, descrita pela equação abaixo:

$$q_e = k_p C_e \quad (6)$$

Segundo Geankoplis (1993), essa isoterma não é comum, todavia, em regiões diluídas pode ser utilizada como uma aproximação para muitos sistemas.

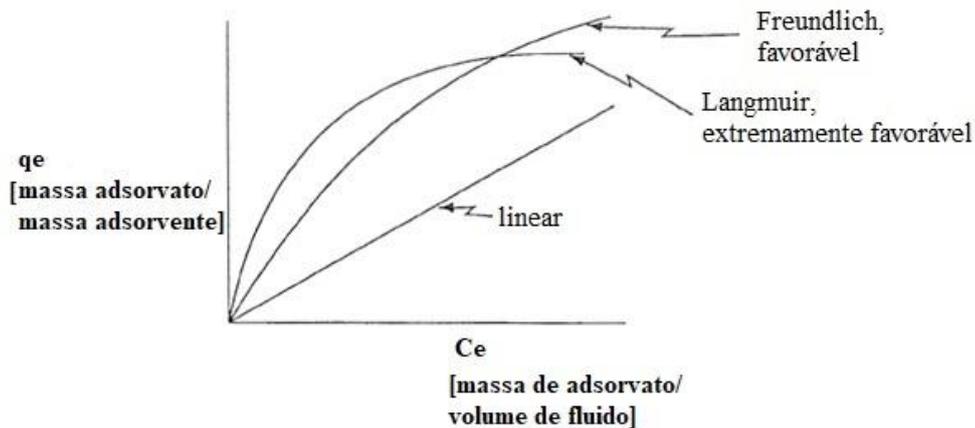


Figura 2 - Tipos comuns de isoterma de adsorção.

Fonte: adaptado de Geankoplis (1993).

Além da isoterma favorável, extremamente favorável e linear, existem também a desfavorável e a irreversível. A partir das isoterma é possível obter informações importantes sobre a relação adsorvato-adsorvente. Uma isoterma favorável significa que a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta mesmo para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida. A isoterma linear assegura a proporcionalidade entre a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente e a concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida. A isoterma irreversível nos revela que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida e a isoterma desfavorável nos diz que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa, mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluída (Moreira, 2008 apud Nascimento, 2014).

3.8 ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

Segundo Ruthven (1984), provavelmente o processo de adsorção mais familiar seja uma coluna empacotada com um adsorvente hidrofílico adequado, para remoção de traços de uma mistura em fluxos gasosos ou líquidos.

Segundo Geankoplis (1993), em processos comerciais o adsorvente geralmente se apresenta na forma de pequenas partículas as quais são

acomodadas em uma coluna, formando um leito fixo, no qual o fluido passa, ascendente ou descendente, e as partículas adsorvem os componentes do fluido. Quando as partículas param de adsorver devido à sua saturação, o fluxo na coluna é interrompido e o leito é regenerado termicamente ou por outros métodos, ocorrendo a dessorção. O material adsorvido (adsorvato) é recuperado e o sólido adsorvente encontra-se apto para um novo ciclo de adsorção.

O mecanismo geral de um processo de adsorção em leito fixo consiste em uma sequência de etapas. Quando o fluido passa pela partícula, ocorre primeiramente a difusão do soluto na fase fluida presente na superfície externa da partícula. Em seguida, o soluto se difunde para dentro do poro, até a superfície do poro e finalmente o soluto é adsorvido na superfície do poro (Geankoplis, 1993). A Figura 3 exibe uma imagem ilustrativa deste processo.

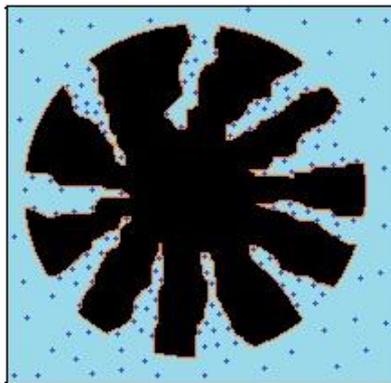


Figura 3 - Imagem ilustrativa exemplificando a difusão do soluto nos poros da partícula, elaborado pelo autor com base no mecanismo de adsorção descrito por Geankoplis (1993).

Dessa forma, a concentração do adsorvato na fase móvel varia temporal e espacialmente, ou seja, a eficiência de uma coluna de leito fixo e seu comportamento dinâmico podem ser avaliados através de um gráfico da concentração efluente/afluente de adsorvato *versus* o tempo ou o volume de fluido tratado. Esses gráficos são chamados curva de ruptura ou *breakthrough curve*.

No início do processo a concentração de adsorvato no adsorvente é nula. Como o fluido entra em contato primeiramente com o adsorvente próximo à entrada da coluna, a maior parte da transferência de massa, e conseqüentemente da adsorção, ocorrem nesta parte. À medida que o fluido atravessa a coluna, a

concentração do adsorvato na fase móvel (fluido) diminui rapidamente com a distância percorrida do leito, de forma que chega a zero antes de atingir o final da coluna. Após um curto espaço de tempo, o adsorvente próximo à entrada da coluna já se encontra saturado e então a maior parte da transferência de massa ocorre em um ponto um pouco mais afastado da entrada da coluna. Com o passar do tempo, essa região onde a maior mudança de concentração ocorre, chamada “zona de transferência de massa” (ZTM), se desloca gradativamente ao longo da coluna no sentido do fluxo do fluido. Quando essa ZTM chega ao final da coluna, o adsorvente já se encontra totalmente saturado e não há mais adsorção, ou seja, o líquido efluente na saída da coluna apresenta a mesma concentração que a solução de alimentação.

Na Figura 4, é exibido um esboço de como a ZTM se desloca ao longo do processo de adsorção e o seu respectivo efeito na curva de ruptura. Em uma situação ideal, as resistências à transferência de massa axial e radial são negligenciadas e a adsorção ocorre de forma homogênea, o que confere um formato em “degrau” à curva de ruptura. Em um caso real, essas resistências não podem ser eliminadas, e o gradiente de concentração fornece um formato em “S” à curva de ruptura. Na Figura 4, t_b corresponde ao tempo de ruptura, t_e ao tempo de exaustão e t_r ao tempo de residência médio em um caso ideal em que a curva de ruptura assumisse um formato em “degrau”. C_L é a concentração na fase móvel na saída do leito; C_b é a concentração na fase móvel na saída do leito correspondente ao ponto de ruptura e C_o é a concentração de alimentação.

A curva de ruptura nos fornece alguns limites importantes. Um deles é ponto de ruptura ou “*breakpoint*” que representa o máximo de soluto aceitável na saída da coluna, geralmente determinado como sendo de 1 % a 5 % da concentração de alimentação, C_o . Todavia, esse ponto de ruptura também pode ser adotado como o valor máximo legal permitido. O tempo correspondente ao momento em que essa concentração é atingida é definido como tempo de ruptura (t_b). Quando o ponto de ruptura é atingido, o fluxo é interrompido, a coluna é regenerada e a concentração de entrada é redirecionada para um leito adsorvente novo.

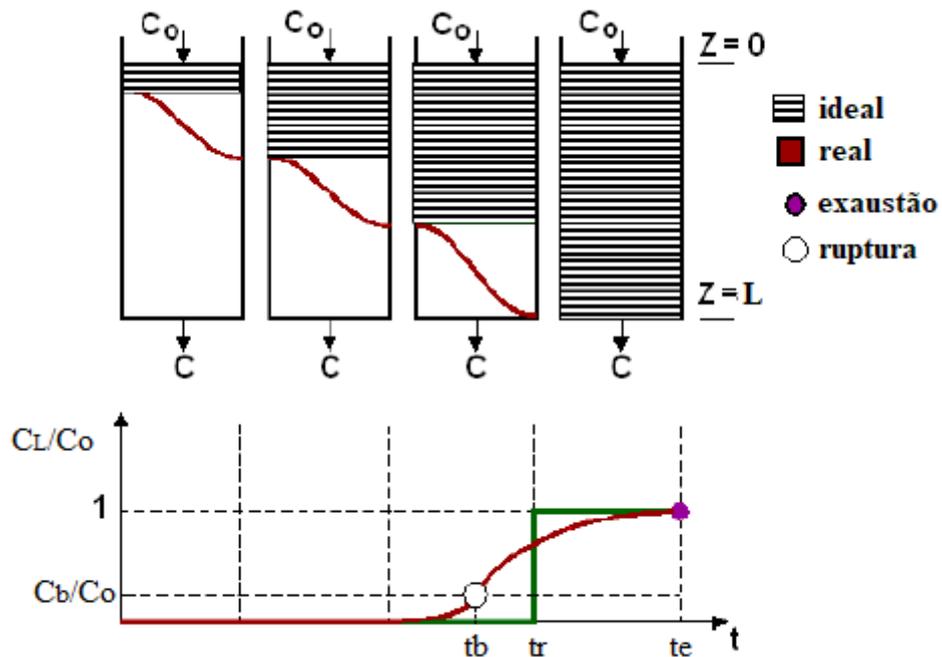


Figura 4 - Esboço da forma de deslocamento da ZTM ao longo do leito durante um processo de adsorção em leito fixo e o seu respectivo efeito na curva de ruptura.

Fonte: adaptado de Nakajima (2014).

Outro limite importante é o ponto de exaustão, que determina o instante em que a ZTM atinge o final da coluna e que todo o leito encontra-se saturado. Neste caso a concentração de saída da coluna é igual ou muito próxima à concentração de alimentação. O tempo correspondente ao momento em que essa concentração é atingida é definido como tempo de exaustão (t_e).

A capacidade total ou estequiométrica de uma coluna de leito fixo, quando todo o leito encontra-se em equilíbrio com a alimentação, pode se mostrar proporcional à área acima da curva de ruptura e abaixo da reta $C_L/C_0 = 1$. A área total representa a capacidade total ou estequiométrica do leito. Já a capacidade útil do leito é expressa pela área compreendida entre a curva de ruptura, a reta $C_L/C_0 = 1$ e a reta $t = t_b$, onde t_b é o tempo de ruptura.

A Figura 5 exhibe uma curva de ruptura com as áreas mencionadas anteriormente.

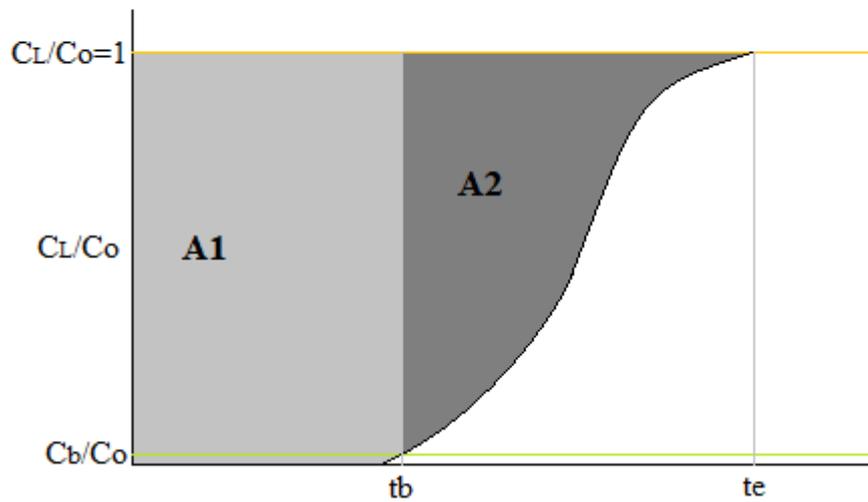


Figura 5 - Esboço de uma curva de ruptura exibindo o tempo de ruptura (t_b), o tempo de exaustão (t_e) e destacando a área acima da curva de ruptura.

Fonte: adaptado de Ruthven (1984).

A capacidade total ou estequiométrica do leito, correspondente a t_t , é dada pela soma das áreas $A1 + A2$ exibidas na Figura 5. Já a capacidade útil do leito, correspondente a t_u , é dada pela área $A1$. Estas relações são dadas por (Ruthven, 1984):

$$t_u = \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C_L}{C_0}\right) dt = \frac{L}{v} \left[\varepsilon_L + (1 - \varepsilon_L) \rho_s \frac{q_b}{C_0} \right] \quad (7)$$

$$t_t = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C_L}{C_0}\right) dt = \frac{L}{v} \left[\varepsilon_L + (1 - \varepsilon_L) \rho_s \frac{q_t}{C_0} \right] \quad (8)$$

Os valores de q_b e q_t são calculados através da isoterma adotada, sendo que q_b é a capacidade de adsorção do adsorvente correspondente a C_b e q_t é a capacidade de adsorção do adsorvente no ponto de exaustão.

Como pode ser analisado na Figura 4, caso a adsorção ocorresse de forma ideal, a curva de ruptura seria um degrau e então a área sobre a curva corresponderia ao tempo de residência médio (t_r). Em situações reais, a curva de ruptura assume um perfil em “S”, porém, a área acima da curva de ruptura continua sendo equivalente a t_r . A taxa operacional (R_{op}), fornece uma medida indireta da

distância entre a operação da coluna e a condição operacional ótima, dada por (Barros et al, 2003 apud Nakajima, 2014):

$$R_{op} = \left(\frac{t_r - t_u}{t_u} \right) \quad (9)$$

Valores de R_{op} próximos de zero, indicam que as condições operacionais estão próximas da condição operacional ótima, ou seja, se aproximam de um comportamento ideal. Logo, a taxa operacional (R_{op}), é uma variável importante a ser analisada durante o projeto de uma coluna, a fim de selecionar as melhores condições operacionais.

O tempo de residência médio (t_r) pode ser obtido experimentalmente pela injeção de um marcador na coluna em um tempo igual a zero. Este marcador deve ser não reativo, facilmente detectável, solúvel e não deve adsorver nas paredes ou em nenhuma outra superfície da coluna. Deve-se então medir a concentração do marcador na saída da coluna, e construir o gráfico em função do tempo (Fogler, 2004 apud Nakajima, 2014). O tempo de residência médio (t_r) não é comumente adotado como variável de controle, sendo utilizado apenas para obtenção da distância entre o processo real e o processo ideal.

A fração t_u/t_t , define a capacidade do leito utilizada até a ruptura. Assim, considerando o comprimento total do leito como L , o comprimento utilizado do leito (CUL) é dado por (Geankoplis, 1993):

$$CUL = \frac{t_u}{t_t} L \quad (10)$$

O comprimento não utilizado do leito (CNUL), por sua vez, é dado por:

$$CNUL = \left(1 - \frac{t_u}{t_t} \right) L \quad (11)$$

3.9 ADSORVENTES COMUMENTE UTILIZADOS E SEU CUSTO-BENEFÍCIO

Geankoplis (1993) menciona que os adsorventes geralmente se apresentam sob a forma de esferas, aglomerado de esferas ou grânulos na faixa de 0,1 mm a 12 mm de tamanho, sendo que as maiores são utilizadas em leito fixo. As partículas de adsorvente são porosas, possuindo pequenos poros correspondentes a um percentual em volume geralmente superior a 50 % do volume total da partícula.

Embora a adsorção possa ocorrer em multicamadas, geralmente ocorre em monocamadas na superfície dos poros.

Segundo Ruthven (1984), para um processo de separação prático e para uma adequada capacidade de adsorção, a escolha do adsorvente fica restrita a adsorventes microporosos, com poros de diâmetros da ordem de Angstroms. Isso inclui adsorventes microporosos tradicionais como sílica gel, alumina ativada, carbono ativado, aluminossilicatos cristalinos e zeólitas.

O tamanho dos microporos, bem como a presença ou ausência de distribuição de tamanho dos poros, conduzem a diferenças significativas nas propriedades de adsorção. Por isso é importante conhecer as características de cada adsorvente para a escolha adequada ao processo de adsorção desejado. Abaixo são apresentadas as principais características de alguns adsorventes tradicionais.

Sílica gel: A sílica gel é uma forma parcialmente desidratada de ácido silícico coloidal polimérico. A composição química pode ser expressa como $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. O teor de água é de cerca de 5 % em peso. Possui uma estrutura microporosa e fisicamente robusta. Por meio de um rígido controle do processo de fabricação, é possível controlar o tamanho do poro, que geralmente apresenta uma distribuição unimodal. Sua superfície possui certo grau de polaridade, de forma que moléculas polares são adsorvidas preferencialmente às moléculas apolares. Sua principal aplicação é como dissecante, apresentando alta capacidade de adsorção a baixas temperaturas e moderadas pressões de vapor, resultado da distribuição do tamanho dos microporos.

Alumina ativada: A alumina ativada é uma forma porosa de óxido de alumínio, com alta área específica, superfície mais polar que a sílica gel e com caráter tanto ácido quanto básico, consequência da natureza anfótera do Alumínio. À temperatura ambiente, sua afinidade pela água é comparável à da sílica gel, mas a capacidade de adsorção é menor. Já em temperaturas elevadas, sua capacidade de adsorção é maior, por isso era utilizada antigamente como um dissecante de correntes de ar ou gás quentes, hoje em dia em desuso graças ao uso de adsorventes mais eficientes.

Carvão ativado: A estrutura do carvão ativado consiste em microcristais elementares de grafite, os quais são agrupados em orientação aleatória, sendo os microporos formados pelos espaços entre os cristais. A distribuição do tamanho dos poros é tipicamente trimodal (possui três diferentes intervalos de tamanho de poro), porém a distribuição real e o volume total de poros associado a cada intervalo de tamanho de poro são sensíveis às condições do processo de fabricação. Sua superfície é essencialmente apolar, sendo considerado um adsorvente hidrofóbico e organofílico. São muito utilizados na remoção de compostos orgânicos. O carvão ativado usado na adsorção em fluidos líquidos possui diâmetro de poros maiores que os utilizados em fluidos gasosos, a fim de diminuir a resistência à transferência de massa.

Peneiras Moleculares de Carbono: são adsorventes de carvão ativado, fabricados através de procedimentos especiais, que conferem uma distribuição de tamanho de microporos muito estreita, fazendo com que a seletividade na adsorção de sólidos de diferentes tamanhos seja maior e funcionando de fato como “peneiras”, com microporos variando de 4 a 9 Å. Como o tamanho do microporo é menor que um carvão ativado típico, sua capacidade de adsorção é também menor. Embora possa ser usada como um processo de separação, raramente uma peneira molecular de carbono se aproxima de uma separação eficaz como a obtida sob condições favoráveis com uma peneira de zeólita, pois sua distribuição de tamanho de poros é estreita. É utilizada em processos de separação do ar, limpeza dos gases de escape das instalações nucleares e na produção de hidrogênio puro a partir de correntes de gás contendo pequenas quantidades de hidrocarbonetos.

Zeólitas: as zeólitas são aluminossilicatos cristalinos porosos, cuja estrutura é formada por unidades primárias de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 , unidos em vários poliedros regulares através do compartilhamento de átomos de oxigênio, formando as unidades secundárias do adsorvente. Como resultado, uma rede cristalina aberta contendo poros de dimensões moleculares é formada, nos quais as moléculas do adsorvato podem penetrar. Como os microporos são formados pela rede cristalina, não há distribuição do tamanho de poros, sendo precisamente uniforme. Existem diversas estruturas diferentes de zeólitas, tanto naturais como sintéticas, com diferentes características, as quais são determinadas principalmente pelos diâmetros

livres das janelas na estrutura do canal intracristalino. A razão sílica/alumínio nunca é inferior a 1, todavia não existe um limite superior. Quando a razão Si/Al é inferior a 8 a zeólita possui comportamento hidrofílico, sendo que entre 8 e 10 ocorre a transição para o comportamento hidrofóbico. Cada alumínio confere certa negatividade à rede cristalina, a qual pode ser neutralizada por cátions como sódio, potássio, magnésio e cálcio. Esses metais ficam fracamente ligados à rede e podem ser facilmente substituídos pelo adsorvato em solução. Neste caso a zeólita atua como uma resina de troca iônica. Alguns tipos comuns de zeólitas são:

- Zeólita A: possui diâmetro livre de aproximadamente 11,4 Å e a razão Si/Al é próxima de 1;
- Zeólitas X e Y: possui diâmetro livre de aproximadamente 7,4 Å e a razão Si/Al é de 1 a 1,5 para zeólita X e de 1,5 a 3,0 para zeólita Y;
- Modernita: possui diâmetro livre de 6,7 a 7,0 Å e a razão Si/Al é próxima de 5, podendo ser diminuída substancialmente por lixiviação ácida sem perda significativa de cristalinidade;
- Pentasil: possui diâmetro livre de aproximadamente 6 Å e a razão Si/Al é geralmente 30, mas é possível uma ampla variação, inclusive sendo possível zeólitas pentasil sem alumínio.

Adsorventes alternativos: Visando minimizar os custos com o processo de adsorção, diversas pesquisas recentes têm buscado comprovar a eficácia de adsorventes alternativos, tais como: bagaço de cana (Tahir et al, 2016), fibra da casca de coco (Henryk; Jarosław e Witold, 2015), algas marinhas (Cardoso, 2017), casca de banana (Zhou et al, 2017), entre outros.

4. METODOLOGIA

4.1 HIPÓTESES ADOTADAS NOS MODELOS MA-1 E MA-2

A modelagem matemática tem como principal objetivo prever o comportamento de sistemas reais através da representação matemática do fenômeno, sendo, portanto uma aproximação do processo real. Segundo Garcia (1997), um modelo não pode incorporar todas as características micro e macroscópicas do processo. Dessa forma, são definidas as hipóteses e limitações do modelo, com base no seu foco e aplicação. As hipóteses e limitações dos modelos propostos são:

- Vazão de entrada constante;
- Temperatura constante
- Seção transversal uniforme;
- Fase sólida formada por pequenas partículas esféricas;
- Não existem zonas mortas e nem caminhos preferenciais no leito;
- A solução de alimentação é uma solução monocomponente;
- A difusão ocorre dentro dos poros da partícula;
- A solução de entrada é diluída, sendo aplicável a aproximação linear de Henry, ou seja, sua faixa de aplicação é a região linear da isoterma;
- Não ocorrem reações químicas;
- Perfil de velocidade na fase fluida possui uma variação desprezível com a posição radial no leito;
- A resistência à transferência de massa externa da fase líquida para a fase sólida é desprezível quando comparada à resistência dentro da partícula, o que significa que o número de Biot tende a infinito.

Os modelos matemáticos propostos neste trabalho têm como principal diferencial em relação aos trabalhos anteriores:

- O raio das partículas esféricas que compõem a fase sólida pode variar ao longo do leito.

No caso do modelo matemático adimensional 2 (MA-2), o coeficiente de dispersão axial, que por sua vez pode sofrer a influencia da variação do raio das partículas, também pode variar ao longo do leito.

4.2 MODELO MATEMÁTICO

4.2.1 Modelo matemático de referência

Nesta seção apresenta-se o modelamento matemático dimensional, apresentado por Cremasco; Guirardello e Linda Wang (2003), para facilitar a compreensão das equações que serão posteriormente deduzidas a partir destas.

O balanço de massa para a concentração do soluto na fase móvel pode ser descrito por:

$$-E_b \varepsilon_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{Q_v}{A_t} \frac{\partial C}{\partial z} + \varepsilon_L \frac{\partial C}{\partial t} + R_a = 0 \quad (12)$$

com as seguintes condições iniciais e de contorno:

- condição inicial: considera-se que no tempo zero ainda não se iniciou a injeção de material e portanto, a concentração na fase móvel é zero:

$$C = 0, \text{ para } t = 0 \text{ e } 0 \leq z \leq L \quad (13)$$

- Condições de contorno de Danckwerts (1953): obtidas a partir de um balanço de massa na entrada do leito ($z = 0$) e na saída do leito ($z = L$):

$$Q_v \cdot C_o = Q_v \cdot C - A_t \cdot E_b \cdot \varepsilon_L \cdot \frac{\partial C}{\partial z}, \text{ para } z = 0 \text{ e } t > 0 \quad (14)$$

$$-A_t \cdot E_b \cdot \varepsilon_L \cdot \frac{\partial C}{\partial z} = 0, \text{ para } z = L \text{ e } t > 0 \quad (15)$$

onde R_a é a taxa de adsorção/dessorção do soluto pelas partículas adsorventes, dada por:

$$R_a = \frac{3}{R^3} (1 - \varepsilon_L) \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \int_0^R [\varepsilon_p \cdot c + (1 - \varepsilon_p) \cdot q] \cdot r^2 \cdot dr \right\} \quad (16)$$

O balanço de massa para a concentração do soluto nas partículas pode ser descrito por:

$$D_p \varepsilon_p \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right) = \varepsilon_p \frac{\partial c}{\partial t} + (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial q}{\partial t} \quad (17)$$

com as seguintes condições iniciais e de contorno:

- condição inicial: considera-se que no tempo zero ainda não se iniciou a injeção de material e portanto, não há material adsorvido no leito, dessa forma a concentração nas partículas é zero:

$$c = 0, \text{ para } t = 0 \text{ e } 0 \leq r \leq R \quad (18)$$

- Condição de simetria: como toda a superfície da partícula está exposta às mesmas condições, a distribuição de soluto é simétrica no ponto central. Dessa forma:

$$\frac{\partial c}{\partial r} = 0, \text{ para } r = 0, t > 0 \text{ e } 0 \leq z \leq L \quad (19)$$

- Neste modelo considera-se o número de Biot tendendo a infinito, o que implica que a resistência à transferência de massa externa da fase móvel para a partícula é desprezível quando comparada à resistência interna. Desta forma, em $r = R$ a concentração na fase móvel é igual à concentração na partícula:

$$c = C, \text{ para } r = R, t > 0 \text{ e } 0 \leq z \leq L \quad (20)$$

Neste modelo foi considerado que a solução de entrada é uma solução diluída, podendo-se portanto, aplicar a aproximação linear de Henry:

$$q = k_p c \quad (21)$$

A correlação entre as concentrações na fase móvel e na partícula é feita pelo teorema de Duhamel e é dada por:

$$c = \int_0^t \left[-\frac{\partial u}{\partial \tau}(r, t - \zeta) \right] \cdot C \cdot d\zeta \quad (22)$$

onde u é a solução analítica obtida para o sistema formado pela equação (17), após a aplicação da relação (21), juntamente com as equações (18), (19) e (20) com $C = 1$ em $r = R$. Esta condição de contorno da solução analítica é necessária à aplicação do teorema de Duhamel.

Para o uso da equação (22) no cálculo de R_a , dado pela equação (16), é mais prático trabalhar com o valor médio de u , porque assim se elimina uma variável independente: a posição radial dentro da partícula. Dessa forma, u médio só depende do tempo, sendo dado por:

$$\bar{u}(t) = \frac{3}{R^3} \cdot \int_0^R u(r, t) \cdot r^2 \cdot dr \quad (23)$$

A solução analítica para u é obtida pelo método de separação de variáveis e esta solução é substituída na equação (23), resultando em:

$$\bar{u} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cdot \exp(-n^2 \cdot \pi^2 \cdot \theta) \quad (24)$$

onde:

$$\theta = \frac{\varepsilon_p}{[\varepsilon_p + (1 - \varepsilon_p) \cdot K_p]} \cdot \frac{D_p \cdot t}{R^2} \quad (25)$$

Para valores pequenos de tempo ($0 \leq \theta \leq 0,05$), a equação (24) resulta em uma baixa convergência, e portanto usa-se a assíntota:

$$\bar{u} = 6 \cdot \sqrt{\frac{\theta}{\pi}} - 3 \cdot \theta \quad (26)$$

Utilizando-se o teorema de Duhamel e a concentração média \bar{u} , R_a pode ser descrito como uma função de C:

$$R_a = (1 - \varepsilon_L) \cdot [\varepsilon_p + (1 - \varepsilon_p) \cdot k_p] \cdot \frac{\partial}{\partial t} \left[\int_0^t \frac{d\bar{u}}{d\xi} \Big|_{\xi=t-\zeta} \cdot C(z, \zeta) \cdot d\zeta \right] \quad (27)$$

Podemos definir parte da equação (27) como B para facilitar os cálculos, sendo:

$$B(z, t) = \int_0^t \frac{d\bar{u}}{d\xi} \Big|_{\xi=t-\zeta} \cdot C(z, \zeta) \cdot d\zeta \quad (28)$$

A equação (27) pode então ser escrita da seguinte forma:

$$R_a = (1 - \varepsilon_L) \cdot [\varepsilon_p + (1 - \varepsilon_p) \cdot k_p] \cdot \frac{\partial B}{\partial t} \quad (29)$$

4.2.2 Modelo Matemático Adimensional 1 (MA-1)

A seguir é apresentado um método de discretização de segunda ordem, que resulta em um sistema tridiagonal com diâmetro de partícula variável com a posição.

A velocidade intersticial, v_i , é dada por:

$$v_i = \frac{Q_v}{A_t \cdot \varepsilon_L} \quad (30)$$

Para a implementação do modelo adimensionalizado, definiram-se variáveis e parâmetros adimensionais, descritos pelas correlações:

$$x = \frac{z}{L} \quad (31)$$

$$\tau = \frac{t}{t_s} \quad (32)$$

$$Pe = \frac{L \cdot v_i}{E_b} \quad (33)$$

onde o tempo de saturação, t_s é dado por:

$$t_s = \frac{V \cdot \{\varepsilon_L \cdot C_o + (1 - \varepsilon_L) \cdot [\varepsilon_p \cdot C_o + (1 - \varepsilon_p) \cdot k_p \cdot C_o]\}}{Q_v \cdot C_o} = \frac{L}{v_i} (1 + \gamma) \quad (34)$$

onde V é o volume total do leito, sendo definido por: $V = A_t \cdot L$

Embora o modelo proposto permita a variação da concentração de entrada ao longo do tempo, adotou-se $C_o = 1$ para obter-se a concentração adimensional do soluto na fase móvel.

Da equação (31), temos que:

$$z = x \cdot L \quad (35)$$

$$dz = L \cdot dx \quad (36)$$

$$d^2z = L^2 \cdot dx^2 \quad (37)$$

Substituindo-se a equação (34) na equação (32), temos:

$$t = \tau \cdot t_s = \frac{L \cdot (1 + \gamma) \cdot \tau}{v_i} \quad (38)$$

Substituindo-se as equações (32), (35), (36), (37) e (38) na equação (12), temos:

$$\frac{-E_b \cdot \varepsilon_L}{L^2} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{Q_v}{A_t \cdot L} \cdot \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{v_i \cdot \varepsilon_L}{L \cdot (1 + \gamma)} \cdot \frac{\partial C}{\partial \tau} + R_a = 0 \quad (39)$$

Substituindo-se a equação (38) na equação (29), temos:

$$R_a = \frac{(1 - \varepsilon_L) \cdot [\varepsilon_p + (1 - \varepsilon_p) \cdot k_p] \cdot v_i}{L \cdot (1 + \gamma)} \cdot \frac{\partial B}{\partial \tau} \quad (40)$$

Definindo-se parte da equação (40) como γ para facilitar os cálculos, temos:

$$\gamma = \frac{(1 - \varepsilon_L) \cdot [\varepsilon_p + (1 - \varepsilon_p) \cdot k_p]}{\varepsilon_L} \quad (41)$$

E substituindo-se a equação (41) na equação (40), temos:

$$R_a = \frac{\gamma \cdot \varepsilon_L \cdot v_i}{L \cdot (1 + \gamma)} \cdot \frac{\partial B}{\partial \tau} \quad (42)$$

Substituindo a equação (42) na equação (39) e dividindo-se toda a equação por ε_L , temos:

$$\frac{-E_b}{L^2} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{Q_v}{A_t \cdot L \cdot \varepsilon_L} \cdot \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{v_i}{L \cdot (1 + \gamma)} \cdot \frac{\partial C}{\partial \tau} + \frac{\gamma \cdot v_i}{L \cdot (1 + \gamma)} \cdot \frac{\partial B}{\partial \tau} = 0 \quad (43)$$

onde a velocidade intersticial, v_i , é dada pela equação (30).

Multiplicando-se a equação (43) por L e dividindo-se por v_i , temos:

$$\frac{-E_b}{L \cdot v_i} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{Q_v}{A_t \cdot v_i \cdot \epsilon_L} \cdot \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{1}{(1 + \gamma)} \cdot \frac{\partial C}{\partial \tau} + \frac{\gamma}{(1 + \gamma)} \cdot \frac{\partial B}{\partial \tau} = 0 \quad (44)$$

Substituindo-se as equações (30) e (33) na equação (44), temos:

$$\frac{-1}{Pe} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{1}{(1 + \gamma)} \cdot \frac{\partial C}{\partial \tau} + \frac{\gamma}{(1 + \gamma)} \cdot \frac{\partial B}{\partial \tau} = 0 \quad (45)$$

Para facilitar o uso do método das características, que é utilizado na resolução da equação (45), adotou-se a seguinte relação:

$$\frac{1}{1 + \gamma} = \frac{\alpha}{1 + \gamma} + \frac{(1 - \alpha)}{1 + \gamma} \quad (46)$$

Substituindo-se a equação (46) na equação (45), temos o balanço de massa adimensional para o cálculo da concentração do soluto na fase móvel do MA-1:

$$\frac{-1}{Pe} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \left[\frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\alpha}{(1 + \gamma)} \cdot \frac{\partial C}{\partial \tau} \right] + \frac{1 - \alpha}{(1 + \gamma)} \cdot \frac{\partial C}{\partial \tau} + \frac{\gamma}{(1 + \gamma)} \cdot \frac{\partial B}{\partial \tau} = 0 \quad (47)$$

Para a definição das condições iniciais e de contorno, deve-se levar em consideração que:

- Pela equação (31), tem-se: para $z = 0 \Rightarrow x = 0$ e para $z = L \Rightarrow x = 1$;
- Pela equação (32), tem-se: para $t = 0 \Rightarrow \tau = 0$;

Portanto, fazendo-se a analogia entre os termos das equações (12) e (45), temos:

Condições iniciais:

$$C = 0, \text{ para } \tau = 0 \text{ e } 0 \leq x \leq 1 \quad (48)$$

A condição inicial dada pela equação (18), é aplicável também ao MA-1, considerando-se $\tau = 0$ em vez de $t = 0$.

Condições de contorno:

$$1 = C - \frac{1}{Pe} \cdot \frac{\partial C}{\partial x}, \text{ para } x = 0 \text{ e } \tau > 0 \quad (49)$$

$$-\frac{1}{Pe} \cdot \frac{\partial C}{\partial x} = 0, \text{ para } x = 1 \text{ e } \tau > 0 \quad (50)$$

As condições de contorno dadas pelas equações (19) e (20) são aplicáveis também ao MA-1, considerando-se $\tau > 0$ em vez de $t > 0$ e $0 \leq x \leq 1$ em vez de $0 \leq z \leq L$.

Substituindo-se a equação (32) na equação (25), temos o valor de teta em termos das variáveis adimensionais:

$$\theta = \frac{\varepsilon_p}{[\varepsilon_p + (1 - \varepsilon_p) \cdot K_p]} \cdot \frac{D_p \cdot \tau \cdot t_s}{R^2} \quad (51)$$

4.2.3 Modelo Matemático Adimensional 2 (MA-2)

Como o coeficiente de dispersão axial pode ser afetado pela alteração do tamanho das partículas, um segundo modelo matemático foi desenvolvido de tal forma que permitisse a variação do coeficiente de dispersão axial ao longo do leito, juntamente com a variação do diâmetro das partículas.

Para que isso seja possível, o coeficiente do primeiro termo da equação (47), que depende do coeficiente de dispersão axial, conforme equação (33), deve ser derivado uma vez em x , obtendo-se assim o balanço de massa adimensional para a fase móvel do MA-2:

$$-\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{Pe} \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \left[\frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\alpha}{(1 + \gamma)} \frac{\partial C}{\partial \tau} \right] + \frac{1 - \alpha}{(1 + \gamma)} \frac{\partial C}{\partial \tau} + \frac{\gamma}{(1 + \gamma)} \frac{\partial B}{\partial \tau} = 0 \quad (52)$$

As condições iniciais e de contorno permanecem as mesmas do MA-1, conforme descrito nas equações (18), (19), (20), (48), (49) e (50). Sendo que nas equações (18), (19) e (20) deve-se considerar $\tau = 0$ em vez de $t = 0$, $\tau > 0$ em vez de $t > 0$ e $0 \leq x \leq 1$ em vez de $0 \leq z \leq L$.

4.3 RESOLUÇÃO NUMÉRICA

Para a resolução numérica dos modelos adimensionais propostos, os termos B e R_a foram calculados segundo Cremasco; Guirardello e Linda Wang (2003). Em seguida, foi utilizado o método das características, visando acoplar os intervalos de posição e de tempo.

A equação diferencial parcial (EDP) para o cálculo da concentração do soluto na fase móvel, tanto no MA-1 como no MA-2, foi resolvida numericamente por diferentes métodos numéricos, sendo: discretização pelo método das diferenças finitas, discretização pelo método do trapézio e discretização pelo método do trapézio juntamente com o método do retângulo, visando comparar a estabilidade numérica obtida através dos diferentes métodos de resolução. Por fim, buscando

diminuir o tempo computacional, foi utilizado o algoritmo de Thomas para a solução do sistema de equações formado.

4.3.1 Método numérico para o cálculo do termo B, aplicável ao MA-1 e ao MA-2

Nesta seção apresenta-se a resolução numérica proposta por Cremasco; Guirardello e Linda Wang (2003).

Como o termo com B se encontra presente tanto no balanço de massa descrito pela equação (47), como no balanço de massa descrito pela equação (52), esta resolução se aplica aos dois modelos propostos, MA-1 e MA-2.

Partindo-se da equação (28), a integral será primeiramente escrita em termos da soma de todos os intervalos de tempo, de tal forma que para $j=1, 2, 3, \dots$, tem-se:

$$\begin{aligned} B_{i+1,j+1} &= \int_0^{t_{j+1}} \left. \frac{d\bar{u}}{d\xi} \right|_{\xi=t_j-\zeta} \cdot C(z_{i+1}, \zeta) \cdot d\zeta \\ &= \sum_{k=0}^j \int_{t_k}^{t_{k+1}} \left. \frac{d\bar{u}}{d\xi} \right|_{\xi=t_{j+1}-\zeta} \cdot C(z_{i+1}, \zeta) \cdot d\zeta \end{aligned} \quad (53)$$

$$B_{i+1,j} = \int_0^{t_j} \left. \frac{d\bar{u}}{d\xi} \right|_{\xi=t_j-\zeta} \cdot C(z_{i+1}, \zeta) \cdot d\zeta = \sum_{k=0}^{j-1} \int_{t_k}^{t_{k+1}} \left. \frac{d\bar{u}}{d\xi} \right|_{\xi=t_j-\zeta} \cdot C(z_{i+1}, \zeta) \cdot d\zeta \quad (54)$$

Pela equação (13), temos que em $t = 0$, $C = 0$ e, portanto, a equação (54) pode ser descrita como:

$$B_{i+1,0} = 0 \quad (55)$$

Em seguida foi realizada uma aproximação de primeira ordem, onde cada intervalo é considerado como: $C(z_{i+1}, \zeta) \cong C(z_{i+1}, t_{k+1})$, de tal forma que os últimos termos das equações (53) e (54) podem ser descritos como:

$$\int_{t_k}^{t_{k+1}} \left. \frac{d\bar{u}}{d\xi} \right|_{\xi=t_{j+1}-\zeta} \cdot C(z_{i+1}, \zeta) \cdot d\zeta = C(z_{i+1}, t_{k+1}) \int_{t_k}^{t_{k+1}} \left. \frac{d\bar{u}}{d\xi} \right|_{\xi=t_{j+1}-\zeta} \cdot d\zeta \quad (56)$$

$$\int_{t_k}^{t_{k+1}} \left. \frac{d\bar{u}}{d\xi} \right|_{\xi=t_j-\zeta} \cdot C(z_{i+1}, \zeta) \cdot d\zeta = C(z_{i+1}, t_{k+1}) \int_{t_k}^{t_{k+1}} \left. \frac{d\bar{u}}{d\xi} \right|_{\xi=t_j-\zeta} \cdot d\zeta \quad (57)$$

Utilizando-se a seguinte mudança de variável:

$$\left. \frac{d\bar{u}(\xi)}{d\xi} \right|_{\xi=t-\zeta} = - \frac{d\bar{u}(t-\zeta)}{d\zeta} \quad (58)$$

Os últimos termos das equações (56) e (57), podem ser escritos como:

$$\int_{t_k}^{t_{k+1}} \left. \frac{d\bar{u}}{d\xi} \right|_{\xi=t_{j+1}-\zeta} . d\zeta = \bar{u}(t_{j+1} - t_k) - \bar{u}(t_{j+1} - t_{k+1}) \quad (59)$$

$$\int_{t_k}^{t_{k+1}} \left. \frac{d\bar{u}}{d\xi} \right|_{\xi=t_j-\zeta} . d\zeta = \bar{u}(t_j - t_k) - \bar{u}(t_j - t_{k+1}) \quad (60)$$

Definindo-se o último termo da equação (24) como g_l , tem-se:

$$g_l = 1 - \bar{u}(l. \Delta t) \quad (61)$$

A discretização de B em relação a t, é dada por:

$$\left. \frac{\partial B}{\partial t} \right|_{i+1,j+1} = \frac{B_{i+1,j+1} - B_{i+1,j}}{\Delta t} \quad (62)$$

Observando-se que $t_l = l. \Delta t$ e substituindo-se as equações (59), (60) e (61) nas equações (53) e (54), temos, para $j=1, 2, 3, \dots$:

$$B_{i+1,j+1} = \sum_{k=0}^j (g_{j-k} - g_{j-k+1}) \cdot C(z_{i+1}, t_{k+1}) \quad (63)$$

$$B_{i+1,j} = \sum_{k=0}^{j-1} (g_{j-k-1} - g_{j-k}) \cdot C(z_{i+1}, t_{k+1}) \quad (64)$$

Observando-se que $g_0 = 1$ e substituindo-se as equações (63) e (64) na equação (62), temos, para $j=1, 2, 3, \dots$:

$$\left. \frac{\partial B}{\partial t} \right|_{i+1,j+1} = \frac{1}{\Delta t} \cdot \left[(1 - g_1) \cdot C_{i+1,j+1} + \sum_{k=0}^{j-1} (-g_{j-k-1} + 2 \cdot g_{j-k} - g_{j-k+1}) \cdot C_{i+1,k+1} \right] \quad (65)$$

Uma vez que o somatório da equação (65) termina em $j-1$, para $j=0$ o somatório não entra na equação. Portanto a equação (65) se reduz a:

$$\left. \frac{\partial B}{\partial t} \right|_{i+1,1} = \frac{1}{\Delta t} \cdot (1 - g_1) \cdot C_{i+1,1} \quad (66)$$

Em termos das variáveis adimensionais a eq.(65) se converte em:

$$\frac{\partial B}{\partial \tau} \Big|_{i+1,j+1} = \frac{1}{\Delta \tau} \cdot \left[(1 - g_1) \cdot C_{i+1,j+1} + \sum_{k=0}^{j-1} (-g_{j-k-1} + 2 \cdot g_{j-k} - g_{j-k+1}) \cdot C_{i+1,k+1} \right] \quad (67)$$

4.3.2 Método das características, aplicável ao MA-1 e ao MA-2

Geralmente os intervalos de posição e de tempo são independentes. Todavia, a fim de se evitar a difusão numérica, utilizou-se o método das características estabelecendo-se uma relação entre esses dois intervalos. As equações paramétricas abaixo são definidas objetivando-se uma mudança de variáveis para atrelar x e τ . Neste caso, o método das características não pode ser feito de forma direta, pois os balanços de massa da fase móvel, tanto no MA-1 como no MA-2, possuem a derivada parcial de segunda ordem em x e o termo com B . Dessa forma, foi feita uma aproximação do método, aplicando-o apenas no termo entre colchetes das equações (47) e (52):

$$p = \frac{1 + \gamma}{\alpha} \cdot \tau - x \quad (68)$$

$$q = x \quad (69)$$

As derivadas parciais de C em relação à τ e a x , podem então ser descritas, pela regra da cadeia, como:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{\tau} = \left(\frac{\partial C}{\partial p} \right)_q \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial x} \right) + \left(\frac{\partial C}{\partial q} \right)_p \cdot \left(\frac{\partial q}{\partial x} \right) \quad (70)$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial \tau} \right)_x = \left(\frac{\partial C}{\partial p} \right)_q \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial \tau} \right) + \left(\frac{\partial C}{\partial q} \right)_p \cdot \left(\frac{\partial q}{\partial \tau} \right) \quad (71)$$

A partir da equação (68), temos que:

$$\frac{\partial p}{\partial \tau} = \frac{1 + \gamma}{\alpha} \quad (72)$$

$$\frac{\partial p}{\partial x} = -1 \quad (73)$$

A partir da equação (69), temos que:

$$\frac{\partial q}{\partial \tau} = 0 \quad (74)$$

$$\frac{\partial q}{\partial x} = 1 \quad (75)$$

Substituindo-se as equações (73) e (75), na equação (70), temos:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_\tau = -\left(\frac{\partial C}{\partial p}\right)_q + \left(\frac{\partial C}{\partial q}\right)_p \quad (76)$$

Substituindo-se as equações (72) e (74), na equação (71), temos:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial \tau}\right)_x = \left(\frac{\partial C}{\partial p}\right)_q \cdot \frac{1 + \gamma}{\alpha} \quad (77)$$

Substituindo-se a equação (77) na equação (76), temos:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_\tau = -\frac{\alpha}{(1 + \gamma)} \left(\frac{\partial C}{\partial \tau}\right)_x + \left(\frac{\partial C}{\partial q}\right)_p \rightarrow \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_\tau + \frac{\alpha}{(1 + \gamma)} \left(\frac{\partial C}{\partial \tau}\right)_x = \left(\frac{\partial C}{\partial q}\right)_p \quad (78)$$

Para que a variável independente p seja constante, os intervalos de tempo e posição no ponto $j+1$ e $i+1$ devem ser iguais aos intervalos no ponto j e i . Pode-se dessa forma, estabelecer a seguinte relação a partir da equação (68):

$$\frac{1 + \gamma}{\alpha} \cdot \tau_{j+1} - x_{i+1} = \frac{1 + \gamma}{\alpha} \cdot \tau_j - x_i \quad (79)$$

Separando-se as variáveis de posição e tempo, tem-se:

$$\frac{1 + \gamma}{\alpha} \cdot (\tau_{j+1} - \tau_j) = x_{i+1} - x_i \rightarrow \frac{1 + \gamma}{\alpha} \cdot \Delta\tau = \Delta x \quad (80)$$

A equação acima pode ainda ser escrita como:

$$\Delta\tau = \frac{\alpha}{(1 + \gamma)} \cdot \Delta x \quad (81)$$

A partir da equação (69), podemos definir que $\Delta q = \Delta x$ e portanto a equação (78) pode ser escrita como:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_\tau + \frac{\alpha}{(1 + \gamma)} \left(\frac{\partial C}{\partial \tau}\right)_x = \frac{(C_{i+1,j+1} - C_{i,j})}{\Delta x} \quad (82)$$

4.3.3 Cálculo dos intervalos, aplicável ao MA-1 e ao MA-2

O método numérico apresentado por Cremasco; Guirardello e Linda Wang (2003) inclui o termo $R_a(z_i, t_{j+1})$ no cálculo dos intervalos pelo método das características, de tal forma a se minimizar a difusão numérica. Entretanto, isso tem como consequência que o intervalo de tempo passa a ser dependente do diâmetro da partícula. Quando se trabalha com uma coluna com diâmetro de partícula uniforme essa consequência não interfere na aplicabilidade do método. Entretanto,

para uma coluna com diâmetro de partículas variável com a posição, esse efeito é inconveniente. Dessa forma, buscou-se um método em que o intervalo de tempo não dependa do diâmetro da partícula e tenha um efeito mínimo de difusão numérica.

Portanto, para o cálculo do $\Delta\tau$, foi feito um estudo dos possíveis valores de α pelo método das características, sendo avaliados os casos particulares possíveis para a difusão dentro da partícula. São eles:

- não há nenhuma difusão dentro da partícula;
- a difusão dentro da partícula é extrema;
- a difusão dentro da partícula é intermediária.

Multiplicando-se a equação (81) por ΔC e dividindo-se por $\Delta\tau \cdot \Delta x$, temos:

$$\Delta\tau \cdot (1 + \gamma) \cdot \frac{\Delta C}{\Delta\tau \cdot \Delta x} = \alpha \cdot \frac{\Delta C}{\Delta\tau \cdot \Delta x} \cdot \Delta x \quad (83)$$

O que leva a:

$$(1 + \gamma) \cdot \frac{\Delta C}{\Delta x} = \alpha \frac{\Delta C}{\Delta\tau} \rightarrow \frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{\alpha}{(1 + \gamma)} \cdot \frac{\Delta C}{\Delta\tau} \quad (84)$$

Dessa forma temos, pelo método das características, que o coeficiente da derivada parcial da concentração na fase móvel em relação a τ é $\alpha/(1+\gamma)$ e o coeficiente da derivada parcial da concentração na fase móvel em relação a x é 1.

4.3.3.1 Caso 1 - Não há nenhuma difusão dentro da partícula

Quando não há nenhuma difusão dentro da partícula, não há entrada de soluto nos poros da partícula e portanto $c = 0$, o que leva a $B = 0$ pela equação (28) (lembrando que u é a solução analítica para o perfil de concentração na partícula).

Anulando-se os termos com B dos balanços de massa para a fase móvel do MA-1 e do MA-2, descritas respectivamente pelas equações (47) e (52), e em seguida comparando-as com a equação (84), verifica-se que α deve obedecer à relação:

$$\alpha = 1 \quad (85)$$

4.3.3.2 Caso 2 - A difusão dentro da partícula é extrema

Quando a difusão dentro da partícula é extrema, a concentração na fase móvel é igual à concentração dentro dos poros da partícula e, portanto, $c = C$, o que leva a $B = C$.

Após a substituição de B por C nas equações (47) e (52), todas as derivadas em relação à τ se somam. E então comparando-as com a equação (84), verifica-se que α deve obedecer à relação:

$$\alpha = 1 + \gamma \quad (86)$$

4.3.3.3 Caso 3 - A difusão dentro da partícula é intermediária

Para a explicação dos casos intermediários, serão explicitados os cálculos para o MA-1, porém o valor obtido para α se aplica também ao MA-2, pois o termo com B é igual nos dois balanços de massa para o cálculo da concentração do soluto na fase móvel, descritos pelas equações (47) e (52).

Substituindo-se a equação (67) na equação (47), temos:

$$\begin{aligned} \frac{-1}{Pe} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \left[\frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\alpha}{(1 + \gamma)} \cdot \frac{\partial C}{\partial \tau} \right] + \frac{1 - \alpha}{(1 + \gamma)} \cdot \frac{\partial C}{\partial \tau} \\ + \frac{\gamma}{(1 + \gamma)} \cdot \frac{1}{\Delta \tau} \cdot \left[(1 - g_1) \cdot C_{i+1, j+1} \right. \\ \left. + \sum_{k=0}^{j-1} (-g_{j-k-1} + 2 \cdot g_{j-k} - g_{j-k+1}) \cdot C_{i+1, k+1} \right] = 0 \end{aligned} \quad (87)$$

Retirando o termo constante da derivada, temos:

$$\begin{aligned} \frac{-1}{Pe} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \left[\frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\alpha}{(1 + \gamma)} \cdot \frac{\partial C}{\partial \tau} \right] + \frac{1 - \alpha}{(1 + \gamma)} \cdot \frac{\partial C}{\partial \tau} \\ + \frac{\gamma \cdot (1 - g_1)}{(1 + \gamma)} \cdot \frac{1}{\Delta \tau} \cdot \left[C_{i+1, j+1} \right. \\ \left. + \sum_{k=0}^{j-1} (-g_{j-k-1} + 2 \cdot g_{j-k} - g_{j-k+1}) \cdot C_{i+1, k+1} \right] = 0 \end{aligned} \quad (88)$$

Comparando a equação (88) com a equação (84), verifica-se que α deve obedecer à relação:

$$\alpha = 1 + \gamma \cdot (1 - g_1) \quad (89)$$

Da equação (61), temos que:

$$g_1 = 1 - \bar{u}(\Delta t) \quad (90)$$

Substituindo-se as equações (23) e (90) na equação (89), temos:

$$\alpha = 1 + \gamma \cdot \left(\frac{3}{R^3} \cdot \int_0^R u(r, t) \cdot r^2 \cdot dr \right) \quad (91)$$

Ou seja, Δt passa a depender do raio da partícula, o que não é interessante neste trabalho, pois o método deve considerar a variação do diâmetro da partícula ao longo do leito. Por essa razão, em vez de se usar diretamente a equação (89), utilizou-se, para o cálculo do intervalo de tempo, os casos $\alpha = 1$ e $\alpha = 1 + \gamma$, pois esses casos não dependem do diâmetro da partícula. Observa-se, pelas equações (89) e (90), que quando $\Delta \tau$ é pequeno, α tende a 1, quando $\Delta \tau$ é grande, α tende a $1 + \gamma$, o que torna válida a consideração de usar esses dois limites.

É importante ressaltar que essas restrições se aplicam apenas na definição dos intervalos de tempo e não no cálculo do perfil de concentração na partícula e na coluna, que continuam considerando uma difusão dentro da partícula finita e não nula.

Os cálculos do intervalo de tempo, adotando-se $\alpha = 1$ e $\alpha = 1 + \gamma$, foram avaliados quanto à sua eficácia.

4.3.4 Resolução da EDP do balanço de massa para a concentração do soluto na fase móvel do MA-1

4.3.4.1 Discretização pelo método das diferenças finitas

A seguir será detalhada a resolução pelo método das diferenças finitas (RDF) de cada termo do balanço de massa para a concentração do soluto na fase móvel do MA-1, definido pela equação (47).

A equação (47), foi aproximada numericamente utilizando-se a fórmula de diferença central com três pontos para a derivada segunda e a fórmula de diferença finita progressiva com dois pontos para as derivadas primeiras.

➤ *Discretização do primeiro termo da equação (47)*

$$\frac{-1}{Pe} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{-1}{Pe} \cdot \frac{C_{i+2,j+1} - 2 \cdot C_{i+1,j+1} + C_{i,j+1}}{\Delta x^2} \quad (92)$$

➤ *Discretização do termo entre colchetes da equação (47)*

$$\left[\frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\alpha}{(1+\gamma)} \cdot \frac{\partial C}{\partial \tau} \right] = \frac{C_{i+1,j+1} - C_{i,j+1}}{\Delta x} + \frac{\alpha}{(1+\gamma)} \cdot \frac{C_{i+1,j+1} - C_{i+1,j}}{\Delta \tau} \quad (93)$$

Utilizando-se a relação dada pela equação (81) para deixar a equação apenas em termos de Δx , tem-se:

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\alpha}{(1+\gamma)} \cdot \frac{\partial C}{\partial \tau} \right] &= \\ \frac{C_{i+1,j+1} - C_{i,j+1}}{\Delta x} + \frac{\alpha}{(1+\gamma)} \cdot \frac{(1+\gamma) \cdot C_{i+1,j+1} - C_{i+1,j}}{\alpha \cdot \Delta x} & \quad (94) \\ &= \frac{2 \cdot C_{i+1,j+1} - C_{i,j+1} - C_{i+1,j}}{\Delta x} = \frac{C_{i+1,j+1} - C_{i,j}}{\Delta x} \end{aligned}$$

➤ *Discretização do terceiro termo da equação (47)*

$$\frac{1-\alpha}{(1+\gamma)} \cdot \frac{\partial C}{\partial \tau} = \frac{1-\alpha}{(1+\gamma)} \cdot \frac{C_{i+1,j+1} - C_{i+1,j}}{\Delta \tau} \quad (95)$$

Utilizando-se a relação dada pela equação (81) para deixar a equação apenas em termos de Δx , tem-se:

$$\frac{1-\alpha}{(1+\gamma)} \cdot \frac{\partial C}{\partial \tau} = \frac{(1-\alpha)}{\alpha \cdot \Delta x} \cdot (C_{i+1,j+1} - C_{i+1,j}) \quad (96)$$

➤ *Discretização do quarto termo da equação (47)*

Pela equação (67), tem-se:

$$\frac{\gamma}{(1+\gamma)} \cdot \frac{\partial B}{\partial \tau} = \frac{\gamma}{(1+\gamma)} \cdot \frac{1}{\Delta \tau} \cdot \left[(1-g_1) \cdot C_{i+1,j+1} - \sum_{l=1}^j \Delta g_l \cdot C_{i+1,j-l+1} \right] \quad (97)$$

onde:

$$\Delta g_{i+1,l} = g_{i+1,l-1} - 2 \cdot g_{i+1,l} + g_{i+1,l+1} \quad (98)$$

Utilizando-se a relação dada pela equação (81) para deixar a equação (97) apenas em termos de Δx , tem-se:

$$\frac{\gamma}{(1+\gamma)} \cdot \frac{\partial B}{\partial \tau} = \frac{\gamma}{\alpha} \cdot \frac{1}{\Delta x} \cdot \left[(1 - g_1) \cdot C_{i+1,j+1} - \sum_{l=1}^j \Delta g_l \cdot C_{i+1,j-l+1} \right] \quad (99)$$

➤ *Equação (47) completamente resolvida*

Unificando cada termo resolvido da equação (47) e multiplicando-a por Δx , tem-se:

$$\begin{aligned} \frac{-1}{Pe} \cdot \frac{C_{i+2,j+1} - 2 \cdot C_{i+1,j+1} + C_{i,j+1}}{\Delta x} + (C_{i+1,j+1} - C_{i,j}) \\ + \frac{(1-\alpha)}{\alpha} \cdot (C_{i+1,j+1} - C_{i+1,j}) \\ + \frac{\gamma}{\alpha} \cdot \left[(1 - g_1) \cdot C_{i+1,j+1} - \sum_{l=1}^j \Delta g_l \cdot C_{i+1,j-l+1} \right] = 0 \end{aligned} \quad (100)$$

Agrupando-se os termos iguais, temos:

$$\begin{aligned} \left[\frac{2}{Pe \cdot \Delta x} + 1 + \frac{(1-\alpha)}{\alpha} \right] \cdot C_{i+1,j+1} \\ = \frac{C_{i+2,j+1}}{Pe \cdot \Delta x} + \frac{C_{i,j+1}}{Pe \cdot \Delta x} + C_{i,j} + \frac{(1-\alpha)}{\alpha} \cdot C_{i+1,j} \\ - \frac{\gamma}{\alpha} \cdot \left[(1 - g_1) \cdot C_{i+1,j+1} - \sum_{l=1}^j \Delta g_l \cdot C_{i+1,j-l+1} \right] \end{aligned} \quad (101)$$

Definindo-se:

$$\sigma = \left[\frac{2}{Pe \cdot \Delta x} + 1 + \frac{(1-\alpha)}{\alpha} \right] \quad (102)$$

Substituindo-se a equação (102) na equação (101), e fazendo-se $x = i+1$ e $\tau = j+1$, obtém-se a relação geral:

$$C_{x,\tau} = \frac{C_{x+1,\tau}}{Pe \cdot \Delta x \cdot \sigma} + \frac{C_{x-1,\tau}}{Pe \cdot \Delta x \cdot \sigma} + \frac{C_{x-1,\tau-1}}{\sigma} + \frac{(1-\alpha)}{\alpha \cdot \sigma} \cdot C_{x,\tau-1} - \frac{\gamma}{\alpha \cdot \sigma} \cdot \left[(1-g_1) \cdot C_{x,\tau} - \sum_{l=1}^j \Delta g_l \cdot C_{x,\tau-l} \right] \quad (103)$$

➤ *Condições iniciais e de contorno*

Para o tempo $\tau_0 = 0$, tem-se, pela equação (48):

$$C_{i+1,0} = 0, \text{ para } i = 1, \dots, N + 1 \quad (104)$$

Considerando-se $x = i+1$, em $x = 0$, temos, pela equação (49):

$$1 = C - \frac{1}{Pe} \cdot \frac{(C_{i+2,j+1} - C_{i+1,j+1})}{\Delta x}, \text{ para } j = 0, \dots, \infty \quad (105)$$

Multiplicando-se a equação (105) por $Pe \cdot \Delta x$, temos:

$$Pe \cdot \Delta x = Pe \cdot \Delta x \cdot C - C_{i+2,j+1} + C_{i+1,j+1}, \text{ para } j = 0, \dots, \infty \quad (106)$$

Considerando-se C como a posição atual, ou seja, $C_{i+1,j+1}$, temos:

$$Pe \cdot \Delta x = Pe \cdot \Delta x \cdot C_{i+1,j+1} - C_{i+2,j+1} + C_{i+1,j+1}, \text{ para } j = 0, \dots, \infty \quad (107)$$

Como $x = i+1 = 0$, fazendo-se $\tau = j+1$, obtém-se a relação geral para $x = 0$ e $\tau > 0$:

$$C_{0,\tau} = \frac{Pe \cdot \Delta x + C_{1,\tau}}{(1 + Pe \cdot \Delta x)}, \text{ para } x = 0 \text{ e } \tau > 0 \quad (108)$$

A condição de contorno na saída, para a posição $x_{N+1} = 1$, é dada pela equação (50). Como $-1/Pe$ é diferente de zero, isso leva à derivada igual a zero em $z=L$, o que com uma aproximação de primeira ordem leva a:

$$C_{N+1,j+1} - C_{N,j+1} = 0, \text{ para } j = 0, \dots, \infty \quad (109)$$

4.3.4.2 Discretização pelo método do trapézio

A seguir será detalhada a resolução pelo método trapezoidal composto (RMT) de cada termo do balanço de massa para a concentração do soluto na fase móvel do MA-1, definido pela equação (47).

➤ *Integração do primeiro termo da equação (47)*

$$\int_{\tau_j}^{\tau_{j+1}} \int_{x_i}^{x_{i+1}} \left[-\frac{1}{Pe} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right] \cdot dx \cdot d\tau \quad (110)$$

$$= -\frac{1}{Pe} \cdot \left[\left(\frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{i+1,j} - \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{i,j} \right) + \left(\frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{i+1,j+1} - \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{i,j+1} \right) \right] \cdot \frac{\Delta\tau}{2}$$

Para o cálculo desses termos, com uma aproximação de segunda ordem, utilizou-se uma expansão da série de Taylor, como apresentado a seguir:

$$y_{i+1} = y_i + y'_i \cdot h + \frac{1}{2} y''_i \cdot h^2 + \frac{1}{6} y'''_i \cdot h^3 + \dots \quad (111)$$

$$y_{i+2} = y_{i+1} + y'_{i+1} \cdot h + \frac{1}{2} y''_{i+1} \cdot h^2 + \frac{1}{6} y'''_{i+1} \cdot h^3 + \dots \quad (112)$$

A altura do trapézio é dada por $y_{i+1} - y_i$, portanto, subtraindo-se a equação (111) da equação (112), tem-se:

$$(y'_{i+1} - y'_i) \cdot h = y_{i+2} - y_{i+1} - y_{i+1} + y_i - \frac{1}{2} y''_{i+1} \cdot h^2 + \frac{1}{2} y''_i \cdot h^2 - \frac{1}{6} y'''_{i+1} \cdot h^3 + \frac{1}{6} y'''_i \cdot h^3 \quad (113)$$

Reorganizando-se a equação (113), tem-se:

$$y'_{i+1} - y'_i = \frac{y_{i+2} - 2y_{i+1} + y_i}{h} - \frac{1}{2} \cdot h \cdot (y''_{i+1} - y''_i) - \frac{1}{6} \cdot h^2 \cdot (y'''_{i+1} - y'''_i) \quad (114)$$

Usando-se novamente a série de Taylor, tem-se que:

$$y''_{i+1} = y''_i + y'''_i \cdot h + \frac{1}{2} y''''_i \cdot h^2 + \dots \quad (115)$$

$$y'''_{i+1} = y'''_i + y''''_i \cdot h + \dots \quad (116)$$

Substituindo-se as equações (115) e (116) na equação (114), tem-se:

$$y'_{i+1} - y'_i = \frac{y_{i+2} - 2y_{i+1} + y_i}{h} - \frac{1}{2} \cdot h^2 \cdot y''''_i - \frac{5}{12} \cdot h^3 \cdot -y''''_i \quad (117)$$

O primeiro termo do lado direito da equação (117) fornece uma aproximação de segunda ordem para a diferença entre as primeiras derivadas do intervalo. Dessa forma, substituindo-se o primeiro termo da equação (117) na equação (110), tem-se:

$$\begin{aligned}
& \int_{\tau_j}^{\tau_{j+1}} \int_{x_i}^{x_{i+1}} \left[-\frac{1}{Pe} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right] \cdot dx \cdot d\tau \\
&= -\frac{1}{Pe} \cdot \left[\frac{(C_{i+2,j} - 2 \cdot C_{i+1,j} + C_{i,j})}{\Delta x} \right. \\
&\quad \left. + \frac{(C_{i+2,j+1} - 2 \cdot C_{i+1,j+1} + C_{i,j+1})}{\Delta x} \right] \cdot \frac{\Delta \tau}{2}
\end{aligned} \tag{118}$$

➤ *Integração do termo entre colchetes da equação (47)*

$$\begin{aligned}
& \int_{\tau_j}^{\tau_{j+1}} \int_{x_i}^{x_{i+1}} \left[\frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\alpha}{(1+\gamma)} \cdot \frac{\partial C}{\partial \tau} \right] \cdot dx \cdot d\tau \\
&= \int_{\tau_j}^{\tau_{j+1}} [C(x_{i+1}, \tau) - C(x_i, \tau)] \cdot d\tau \\
&\quad + \frac{\alpha}{(1+\gamma)} \int_{x_i}^{x_{i+1}} [C(x, \tau_{j+1}) - C(x, \tau_j)] \cdot dx
\end{aligned} \tag{119}$$

Pelo método do trapézio, tem-se:

$$\begin{aligned}
& \int_{\tau_j}^{\tau_{j+1}} \int_{x_i}^{x_{i+1}} \left[\frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\alpha}{(1+\gamma)} \cdot \frac{\partial C}{\partial \tau} \right] \cdot dx \cdot d\tau \\
&= [(C_{i+1,j} - C_{i,j}) + (C_{i+1,j+1} - C_{i,j+1})] \cdot \frac{\Delta \tau}{2} \\
&\quad + \frac{\alpha}{(1+\gamma)} \cdot [(C_{i,j+1} - C_{i,j}) + (C_{i+1,j+1} - C_{i+1,j})] \cdot \frac{\Delta x}{2}
\end{aligned} \tag{120}$$

Substituindo-se a equação (80) na equação (120), tem-se:

$$\begin{aligned}
& \int_{\tau_j}^{\tau_{j+1}} \int_{x_i}^{x_{i+1}} \left[\frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\alpha}{(1+\gamma)} \cdot \frac{\partial C}{\partial \tau} \right] \cdot dx \cdot d\tau \\
&= [(C_{i+1,j} - C_{i,j}) + (C_{i+1,j+1} - C_{i,j+1})] \cdot \frac{\Delta \tau}{2} \\
&\quad + [(C_{i,j+1} - C_{i,j}) + (C_{i+1,j+1} - C_{i+1,j})] \cdot \frac{\Delta \tau}{2}
\end{aligned} \tag{121}$$

A equação (121) se reduz a:

$$\int_{\tau_j}^{\tau_{j+1}} \int_{x_i}^{x_{i+1}} \left[\frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\alpha}{(1+\gamma)} \cdot \frac{\partial C}{\partial \tau} \right] \cdot dx \cdot d\tau = (C_{i+1,j+1} - C_{i,j}) \cdot \Delta \tau \tag{122}$$

➤ *Integração do terceiro termo da equação (47)*

$$\begin{aligned} \int_{\tau_j}^{\tau_{j+1}} \int_{x_i}^{x_{i+1}} \left[\frac{1-\alpha}{(1+\gamma)} \cdot \frac{\partial C}{\partial \tau} \right] \cdot dx \cdot d\tau \\ = \frac{1-\alpha}{(1+\gamma)} \cdot \int_{x_i}^{x_{i+1}} [C(x, \tau_{j+1}) - C(x, \tau_j)] \cdot dx \end{aligned} \quad (123)$$

Pelo método do trapézio, tem-se:

$$\begin{aligned} \int_{\tau_j}^{\tau_{j+1}} \int_{x_i}^{x_{i+1}} \left[\frac{1-\alpha}{(1+\gamma)} \cdot \frac{\partial C}{\partial \tau} \right] \cdot dx \cdot d\tau \\ = \frac{1-\alpha}{(1+\gamma)} \cdot [(C_{i,j+1} - C_{i,j}) + (C_{i+1,j+1} - C_{i+1,j})] \cdot \frac{\Delta x}{2} \end{aligned} \quad (124)$$

➤ *Integração do quarto termo da equação (47)*

$$\begin{aligned} \int_{\tau_j}^{\tau_{j+1}} \int_{x_i}^{x_{i+1}} \left[\frac{\gamma}{(1+\gamma)} \cdot \frac{\partial B}{\partial \tau} \right] \cdot dx \cdot d\tau \\ = \frac{\gamma}{(1+\gamma)} \cdot \int_{x_i}^{x_{i+1}} [B(x, \tau_{j+1}) - B(x, \tau_j)] \cdot dx \end{aligned} \quad (125)$$

Pelo método do trapézio, tem-se:

$$\begin{aligned} \int_{\tau_j}^{\tau_{j+1}} \int_{x_i}^{x_{i+1}} \left[\frac{\gamma}{(1+\gamma)} \cdot \frac{\partial B}{\partial \tau} \right] \cdot dx \cdot d\tau \\ = \frac{\gamma}{(1+\gamma)} \cdot [(B_{i,j+1} - B_{i,j}) + (B_{i+1,j+1} - B_{i+1,j})] \cdot \frac{\Delta x}{2} \end{aligned} \quad (126)$$

onde, pelas equações (61) e (63), tem-se:

$$g_{i,l} = 1 - \bar{u}_i(l \cdot \Delta\tau) \quad (127)$$

$$B_{i+1,j+1} = \sum_{k=0}^j (g_{i,j-k} - g_{i,j-k+1}) \cdot C_{i+1,k+1} \quad (128)$$

➤ *Equação (47) completamente resolvida*

Substituindo-se a equação (80) nas equações (124) e (126), tem-se:

$$\int_{\tau_j}^{\tau_{j+1}} \int_{x_i}^{x_{i+1}} \left[\frac{1-\alpha}{(1+\gamma)} \cdot \frac{\partial C}{\partial \tau} \right] \cdot dx \cdot d\tau \quad (129)$$

$$= \frac{1-\alpha}{\alpha} \cdot [(C_{i,j+1} - C_{i,j}) + (C_{i+1,j+1} - C_{i+1,j})] \cdot \frac{\Delta\tau}{2}$$

$$\int_{\tau_j}^{\tau_{j+1}} \int_{x_i}^{x_{i+1}} \left[\frac{\gamma}{(1+\gamma)} \cdot \frac{\partial B}{\partial \tau} \right] \cdot dx \cdot d\tau \quad (130)$$

$$= \frac{\gamma}{\alpha} \cdot [(B_{i,j+1} - B_{i,j}) + (B_{i+1,j+1} - B_{i+1,j})] \cdot \frac{\Delta\tau}{2}$$

Pelas equações (63) e (64), tem-se:

$$B_{i+1,j} = \sum_{k=0}^{j-1} (g_{i,j-k-1} - g_{i,j-k}) \cdot C_{i+1,k+1} \quad (131)$$

$$B_{i,j+1} = \sum_{k=0}^j (g_{i-1,j-k} - g_{i-1,j-k+1}) \cdot C_{i,k+1} \quad (132)$$

$$B_{i,j} = \sum_{k=0}^{j-1} (g_{i-1,j-k-1} - g_{i-1,j-k}) \cdot C_{i,k+1} \quad (133)$$

Substituindo-se as equações (128), (131), (132) e (133) na equação (130) e posteriormente substituindo-se as equações (118), (122), (129) e (130) na equação (47), e dividindo-se a equação final por $\Delta\tau$, obtém-se a equação completa resolvida:

$$0 = -\frac{1}{Pe} \cdot \frac{1}{2} \left[\frac{(C_{i+2,j} - 2 \cdot C_{i+1,j} + C_{i,j})}{\Delta x} + \frac{(C_{i+2,j+1} - 2 \cdot C_{i+1,j+1} + C_{i,j+1})}{\Delta x} \right]$$

$$+ (C_{i+1,j+1} - C_{i,j})$$

$$+ \frac{1}{2} \cdot \frac{1-\alpha}{\alpha} \cdot [(C_{i,j+1} - C_{i,j}) + (C_{i+1,j+1} - C_{i+1,j})]$$

$$+ \frac{1}{2} \cdot \frac{\gamma}{\alpha} \cdot \left[(1 - g_{i,1}) \cdot C_{i,j+1} \right. \quad (134)$$

$$- \sum_{l=1}^j \Delta g_{i,l} \cdot C_{i,j-l+1} + (1 - g_{i+1,1}) \cdot C_{i+1,j+1}$$

$$\left. - \sum_{l=1}^j \Delta g_{i+1,l} \cdot C_{i+1,j-l+1} \right]$$

onde:

$$\Delta g_{i,l} = g_{i,l-1} - 2 \cdot g_{i,l} + g_{i,l+1} \quad (135)$$

➤ *Condições iniciais e de contorno*

A discretização do problema em N intervalos de posição ($0 \leq x \leq 1$) leva a N+1 pontos (x_1, x_2, \dots, x_{N+1}), o que requer N+1 equações para cada tempo τ_{j+1} . A integração pelo método do trapézio leva a N equações, mas a equação (134) contém variáveis na posição x_{N+2} . Assim, somente N-1 dessas equações serão usadas sem modificações. Para ter-se um sistema determinado, faltam duas equações para cada tempo, que serão dadas através da utilização da condição inicial e das condições de contorno.

Condição inicial:

Para o tempo $\tau_0 = 0$, tem-se, pela equação (48):

$$C_{i,0} = 0, \text{ para } i = 1, \dots, N + 1 \quad (136)$$

Condições de contorno:

A condição de contorno na entrada, para a posição $x_0 = 0$, é dada pela equação (49), obtendo-se assim, a primeira equação faltante:

$$1 = C_{1,j+1} - \frac{1}{Pe} \cdot \frac{(C_{2,j+1} - C_{1,j+1})}{\Delta x}, \text{ para } j = 0, \dots, \infty \quad (137)$$

A condição de contorno na saída, para a posição $x_{N+1} = 1$, é dada pela equação (50):

$$-\frac{1}{Pe} \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{N+1,j+1} = 0, \text{ para } j = 0, \dots, \infty \quad (138)$$

Pela equação (136), em $\tau_0 = 0$, $C_{i,0} = 0$, e portanto a equação (138) também é aplicável, de tal forma que:

$$-\frac{1}{Pe} \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{N+1,0} = 0 \quad (139)$$

Para a posição $x_{N+1} = 1$, será utilizada a equação (110), substituindo-se i por N:

$$\begin{aligned}
& \int_{\tau_j}^{\tau_{j+1}} \int_{x_N}^{x_{N+1}} \left[-\frac{1}{Pe} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right] \cdot dx \cdot d\tau \\
&= -\frac{1}{Pe} \cdot \left[\left(\frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{N+1,j} - \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{N,j} \right) \right. \\
&\quad \left. + \left(\frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{N+1,j+1} - \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{N,j+1} \right) \right] \cdot \frac{\Delta\tau}{2}
\end{aligned} \tag{140}$$

Dessa forma, tem-se pela substituição da equação (138) na equação (140), para todos os intervalos de tempo:

$$\int_{\tau_j}^{\tau_{j+1}} \int_{x_N}^{x_{N+1}} \left[-\frac{1}{Pe} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right] \cdot dx \cdot d\tau = \frac{1}{Pe} \cdot \left[\frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{N,j} + \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{N,j+1} \right] \cdot \frac{\Delta\tau}{2} \tag{141}$$

O que resulta, para a equação completa, na junção da equação (141) com os demais termos da equação (134), obtendo-se assim, a segunda equação faltante:

$$\begin{aligned}
0 &= \frac{1}{Pe} \cdot \frac{1}{2} \left[\frac{(C_{N+1,j} - C_{N,j})}{\Delta x} + \frac{(C_{N+1,j+1} - C_{N,j+1})}{\Delta x} \right] + (C_{N+1,j+1} - C_{N,j}) \\
&\quad + \frac{1}{2} \cdot \frac{1-\alpha}{\alpha} \cdot [(C_{N,j+1} - C_{N,j}) + (C_{N+1,j+1} - C_{N+1,j})] \\
&\quad + \frac{1}{2} \cdot \frac{\gamma}{\alpha} \cdot \left[(1 - g_{N,1}) \cdot C_{N,j+1} \right. \\
&\quad - \sum_{l=1}^j \Delta g_{N,l} \cdot C_{N,j-l+1} + (1 - g_{N+1,1}) \cdot C_{N+1,j+1} \\
&\quad \left. - \sum_{l=1}^j \Delta g_{N+1,l} \cdot C_{N+1,j-l+1} \right]
\end{aligned} \tag{142}$$

4.3.4.3 Discretização pela combinação dos métodos do trapézio e do retângulo

Nesta seção é detalhada a resolução da EDP para o cálculo da concentração do soluto na fase móvel pela integração pelo método do trapézio em algumas partes e pelo método do retângulo em outras, objetivando evitar instabilidade numérica. Na resolução pela combinação dos métodos do trapézio e do retângulo (RTR), o primeiro e segundo termo da equação (47), foram resolvidos pelo método de integração do trapézio, conforme detalhado anteriormente e o terceiro e quarto termo da equação (47), foram resolvidos pelo método de integração do retângulo no ponto inicial.

A seguir, será detalhada a integração de cada termo da equação (47) (balanço de massa para o cálculo da concentração do soluto na fase móvel).

O primeiro e segundo termos da equação (47), são dados, respectivamente, pelas equações (118) e (122), conforme detalhado na RMT do MA-1.

➤ *Integração do terceiro termo da equação (47)*

$$\begin{aligned} \int_{\tau_j}^{\tau_{j+1}} \int_{x_i}^{x_{i+1}} \left[\frac{1-\alpha}{(1+\gamma)} \cdot \frac{\partial C}{\partial \tau} \right] \cdot dx \cdot d\tau \\ = \frac{1-\alpha}{(1+\gamma)} \cdot \int_{x_i}^{x_{i+1}} [C(x, \tau_{j+1}) - C(x, \tau_j)] \cdot dx \end{aligned} \quad (143)$$

Pelo método do retângulo no ponto inicial, tem-se:

$$\int_{\tau_j}^{\tau_{j+1}} \int_{x_i}^{x_{i+1}} \left[\frac{1-\alpha}{(1+\gamma)} \cdot \frac{\partial C}{\partial \tau} \right] \cdot dx \cdot d\tau = \frac{1-\alpha}{(1+\gamma)} \cdot [(C_{i,j+1} - C_{i,j}) \cdot \Delta x] \quad (144)$$

➤ *Integração do quarto termo da equação (47)*

$$\begin{aligned} \int_{\tau_j}^{\tau_{j+1}} \int_{x_i}^{x_{i+1}} \left[\frac{\gamma}{(1+\gamma)} \cdot \frac{\partial B}{\partial \tau} \right] \cdot dx \cdot d\tau \\ = \frac{\gamma}{(1+\gamma)} \cdot \int_{x_i}^{x_{i+1}} [B(x, \tau_{j+1}) - B(x, \tau_j)] \cdot dx \end{aligned} \quad (145)$$

Pelo método do retângulo no ponto inicial, tem-se:

$$\int_{\tau_j}^{\tau_{j+1}} \int_{x_i}^{x_{i+1}} \left[\frac{\gamma}{(1+\gamma)} \cdot \frac{\partial B}{\partial \tau} \right] \cdot dx \cdot d\tau = \frac{\gamma}{(1+\gamma)} \cdot [(B_{i,j+1} - B_{i,j}) \cdot \Delta x] \quad (146)$$

onde $B_{i,j+1}$, $B_{i,j}$ e $g_{i,l}$ são dados, respectivamente, pelas equações (132), (133) e (127).

➤ *Equação (47) completamente resolvida*

De forma análoga à apresentada nas seções anteriores, ao agrupar todos os termos, dividir a equação por $\Delta\tau$, e usar a relação entre os intervalos de posição e tempo, obtém-se a equação completa resolvida:

$$\begin{aligned}
0 = & -\frac{1}{Pe} \cdot \frac{1}{2} \left[\frac{(C_{i+2,j} - 2 \cdot C_{i+1,j} + C_{i,j})}{\Delta x} + \frac{(C_{i+2,j+1} - 2 \cdot C_{i+1,j+1} + C_{i,j+1})}{\Delta x} \right] \\
& + (C_{i+1,j+1} - C_{i,j}) + \frac{1-\alpha}{\alpha} \cdot (C_{i,j+1} - C_{i,j}) \\
& + \frac{\gamma}{\alpha} \cdot \left[(1 - g_{i,1}) \cdot C_{i,j+1} - \sum_{l=1}^j \Delta g_{i,l} \cdot C_{i,j-l+1} \right]
\end{aligned} \tag{147}$$

onde $\Delta g_{i,l}$ é dado pela equação (135).

4.3.5 Resolução da EDP do balanço de massa para a concentração do soluto na fase móvel do MA-2

As resoluções numéricas do balanço de massa para a concentração do soluto na fase móvel do MA-2 foram realizadas de maneira análoga ao cálculo detalhado anteriormente para o MA-1.

4.3.5.1 Discretização pelo método das diferenças finitas

O balanço de massa para a concentração do soluto na fase móvel do MA-2, descrito pela equação (52), foi resolvido numericamente pelo método das diferenças finitas. A EDP completamente resolvida, usando-se a relação entre os intervalos de posição e tempo, é dada por:

$$\begin{aligned}
& - \left(\frac{1}{2Pe_{i+1}\Delta x} + \frac{1}{2Pe_i\Delta x} \right) C_{i+2,j+1} \\
& + \left[\frac{2}{Pe_i\Delta x} + 1 + \frac{(1-\alpha)}{\alpha} + \frac{\gamma}{\alpha} (1 - g_{i+1,1}) \right] C_{i+1,j+1} \\
& + \left(\frac{1}{2Pe_{i+1}\Delta x} - \frac{3}{2Pe_i\Delta x} \right) C_{i,j+1} - C_{i,j} - \frac{(1-\alpha)}{\alpha} (C_{i+1,j}) \\
& - \frac{\gamma}{\alpha} \left(\sum_{l=1}^j \Delta g_{i+1,l} C_{i+1,j-l+1} \right) = 0
\end{aligned} \tag{148}$$

onde $\Delta g_{i,l}$ é dado pela equação (135).

4.3.5.2 Discretização pelo método do trapézio

O balanço de massa para a concentração do soluto na fase móvel do MA-2, descrito pela equação (52), foi resolvido numericamente pelo método do trapézio. A EDP completamente resolvida, usando-se a relação entre os intervalos de posição e tempo, é dada por:

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{2} \left[\frac{1}{Pe_{i+1}} \left(\frac{(C_{i+2,j+1} - C_{i,j+1})}{2\Delta x} + \frac{(C_{i+2,j} - C_{i,j})}{2\Delta x} \right) \right. \\
& \quad + \frac{1}{Pe_i} \left(\frac{(C_{i+2,j+1} - 4C_{i+1,j+1} + 3C_{i,j+1})}{2\Delta x} \right. \\
& \quad \left. \left. + \frac{(C_{i+2,j} - 4C_{i+1,j} + 3C_{i,j})}{2\Delta x} \right) \right] + (C_{i+1,j+1} - C_{i,j}) \\
& \quad + \frac{(1-\alpha)}{2\alpha} [(C_{i,j+1} - C_{i,j}) + (C_{i+1,j+1} - C_{i+1,j})] \\
& \quad + \frac{\gamma}{2\alpha} \left[(1 - g_{i,1})C_{i,j+1} \right. \\
& \quad \left. - \sum_{l=1}^j \Delta g_{i,l} C_{i,j-l+1} + (1 - g_{i+1,1})C_{i+1,j+1} - \sum_{l=1}^j \Delta g_{i+1,l} C_{i+1,j-l+1} \right] \\
& = 0
\end{aligned} \tag{149}$$

onde $\Delta g_{i,l}$ é dado pela equação (135).

4.3.5.3 Discretização pela combinação dos métodos do trapézio e do retângulo

O balanço de massa para a concentração do soluto na fase móvel do MA-2 foi resolvido pelo método de integração do trapézio no primeiro e segundo termo da equação (52) e pelo método de integração do retângulo no ponto inicial, no terceiro e quarto termo da equação (52). A EDP completamente resolvida, usando-se a relação entre os intervalos de posição e tempo, é dada por:

$$\begin{aligned}
0 = & -\frac{1}{2} \left[\frac{1}{Pe_{i+1}} \left(\frac{(C_{i+2,j+1} - C_{i,j+1})}{2\Delta x} + \frac{(C_{i+2,j} - C_{i,j})}{2\Delta x} \right) \right. \\
& + \frac{1}{Pe_i} \left(\frac{(C_{i+2,j+1} - 4C_{i+1,j+1} + 3C_{i,j+1})}{2\Delta x} \right. \\
& \left. \left. + \frac{(C_{i+2,j} - 4C_{i+1,j} + 3C_{i,j})}{2\Delta x} \right) \right] + (C_{i+1,j+1} - C_{i,j}) \\
& + \frac{1-\alpha}{\alpha} (C_{i,j+1} - C_{i,j}) + \frac{\gamma}{\alpha} \left[(1 - g_{i,1})C_{i,j+1} - \sum_{l=1}^j \Delta g_{i,l} C_{i,j-l+1} \right]
\end{aligned} \tag{150}$$

onde $\Delta g_{i,l}$ é dado pela equação (135).

4.3.6 Algoritmo de Thomas para o MA-1

Uma vez que as condições iniciais, em $\tau_0 = 0$ ($j=0$), são dadas para todos os pontos de posição (x_1, \dots, x_{N+1}) , pode-se calcular recursivamente todos os valores de $(C_{1,j+1}, \dots, C_{N+1,j+1})$ a partir dos valores de $(C_{1,j}, \dots, C_{N+1,j})$, fazendo-se a sequencia ($j = 0, \dots, \infty$). O sistema nesse caso é linear e tridiagonal, para cada tempo τ_{j+1} , podendo por sua vez ser resolvido pelo algoritmo de Thomas.

A seguir serão apresentados os elementos da matriz tridiagonal:

4.3.6.1 Matriz tridiagonal para o MA-1 pela RMT

➤ *Primeira linha*

A partir da equação (137), ao definirem-se os coeficientes de $C_{0,j+1}$ como a_1 , os coeficientes de $C_{1,j+1}$ como b_1 , os coeficientes de $C_{2,j+1}$ como c_1 e o lado esquerdo da equação de d_1 , têm-se:

$$a_1 = 0 \tag{151}$$

$$b_1 = 1 + \frac{1}{Pe \cdot \Delta x} \tag{152}$$

$$c_1 = -\frac{1}{Pe \cdot \Delta x} \tag{153}$$

$$d_1 = 1 \tag{154}$$

➤ *Linhas intermediárias, para $i = 1, \dots, N-1$*

Multiplicando-se a equação (134) por 2, tem-se:

$$\begin{aligned}
 0 = & -\frac{1}{Pe} \left[\frac{(C_{i+2,j} - 2C_{i+1,j} + C_{i,j})}{\Delta x} + \frac{(C_{i+2,j+1} - 2C_{i+1,j+1} + C_{i,j+1})}{\Delta x} \right] \\
 & + 2(C_{i+1,j+1} - C_{i,j}) \\
 & + \frac{(1-\alpha)}{\alpha} [(C_{i,j+1} - C_{i,j}) + 2(C_{i+1,j+1} - C_{i+1,j})] \\
 & + \frac{\gamma}{\alpha} \left[\begin{aligned} & (1 - g_{i,1}) \cdot C_{i,j+1} - \sum_{l=1}^{j+1} \Delta g_{i,l} \cdot C_{i,j-l+1} \\ & + (1 - g_{i+1,1}) \cdot C_{i+1,j+1} - \sum_{l=1}^{j+1} \Delta g_{i+1,l} \cdot C_{i+1,j-l+1} \end{aligned} \right]
 \end{aligned} \tag{155}$$

Colocando os termos em $j+1$ à esquerda e j à direita, tem-se:

$$\begin{aligned}
 & -\frac{1}{Pe} \frac{(C_{i+2,j+1} - 2C_{i+1,j+1} + C_{i,j+1})}{\Delta x} + 2C_{i+1,j+1} \\
 & + \frac{(1-\alpha)}{\alpha} (C_{i,j+1} + C_{i+1,j+1}) \\
 & + \frac{\gamma}{\alpha} [(1 - g_{i,1}) \cdot C_{i,j+1} + (1 - g_{i+1,1}) \cdot C_{i+1,j+1}] \\
 = & \frac{1}{Pe} \frac{(C_{i+2,j} - 2C_{i+1,j} + C_{i,j})}{\Delta x} + 2C_{i,j} \\
 & - \frac{(1-\alpha)}{\alpha} (-C_{i,j} - C_{i+1,j}) \\
 & - \frac{\gamma}{\alpha} \left[-\sum_{l=1}^{j+1} \Delta g_{i,l} \cdot C_{i,j-l+1} - \sum_{l=1}^{j+1} \Delta g_{i+1,l} \cdot C_{i+1,j-l+1} \right]
 \end{aligned} \tag{156}$$

Chamando os coeficientes de $C_{i,j+1}$ de a_{i+1} , tem-se:

$$a_{i+1} = -\frac{1}{Pe \cdot \Delta x} + \frac{(1-\alpha)}{\alpha} + \frac{\gamma}{\alpha} [(1 - g_{i,1})] \tag{157}$$

Chamando os coeficientes de $C_{i+1,j+1}$ de b_{i+1} , tem-se:

$$b_{i+1} = \frac{2}{Pe \cdot \Delta x} + 2 + \frac{(1-\alpha)}{\alpha} + \frac{\gamma}{\alpha} [(1 - g_{i+1,1})] \tag{158}$$

Chamando os coeficientes de $C_{i+2,j+1}$ de c_{i+1} , tem-se:

$$c_{i+1} = -\frac{1}{Pe \cdot \Delta x} \tag{159}$$

Chamando o lado direito da equação de d_{i+1} , tem-se:

$$d_{i+1} = \frac{1}{Pe} \frac{(C_{i+2,j} - 2C_{i+1,j} + C_{i,j})}{\Delta x} + 2C_{i,j} - \frac{(1-\alpha)}{\alpha} (-C_{i,j} - C_{i+1,j}) - \frac{\gamma}{\alpha} \left[- \sum_{l=1}^{j+1} \Delta g_{i,l} \cdot C_{i,j-l+1} - \sum_{l=1}^{j+1} \Delta g_{i+1,l} \cdot C_{i+1,j-l+1} \right] \quad (160)$$

➤ *Última linha*

A partir da equação (142), ao colocarem-se os termos em $j+1$ à esquerda e j à direita, tem-se:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2Pe} \frac{(C_{N+1,j+1} - C_{N,j+1})}{\Delta x} + C_{N+1,j+1} + \frac{(1-\alpha)}{2\alpha} (C_{N,j+1} + C_{N+1,j+1}) \\ & + \frac{\gamma}{2\alpha} [(1 - g_{N,1}) \cdot C_{N,j+1} + (1 - g_{N+1,1}) \cdot C_{N+1,j+1}] \\ & = \frac{-1}{2Pe} \frac{(C_{N+1,j} - C_{N,j})}{\Delta x} + C_{N,j} - \frac{(1-\alpha)}{2\alpha} (-C_{N,j} - C_{N+1,j}) \\ & - \frac{\gamma}{2\alpha} \left[- \sum_{l=1}^{j+1} \Delta g_{N,l} \cdot C_{N,j-l+1} - \sum_{l=1}^{j+1} \Delta g_{N+1,l} \cdot C_{N+1,j-l+1} \right] \end{aligned} \quad (161)$$

Chamando os coeficientes de $C_{N,j+1}$ de a_{N+1} , temos:

$$a_{N+1} = \frac{-1}{2Pe\Delta x} + \frac{(1-\alpha)}{2\alpha} + \frac{\gamma}{2\alpha} [(1 - g_{N,1})] \quad (162)$$

Chamando os coeficientes de $C_{N+1,j+1}$ de b_{N+1} , temos:

$$b_{N+1} = \frac{1}{2Pe\Delta x} + 1 + \frac{(1-\alpha)}{2\alpha} + \frac{\gamma}{2\alpha} [(1 - g_{N+1,1})] \quad (163)$$

Chamando os coeficientes de $C_{N+2,j+1}$ de c_{N+1} , tem-se:

$$c_{N+1} = 0 \quad (164)$$

Chamando o lado direito da equação de d_{N+1} , temos:

$$d_{N+1} = \frac{-1}{2Pe} \frac{(C_{N+1,j} - C_{N,j})}{\Delta x} + C_{N,j} - \frac{(1-\alpha)}{2\alpha} (-C_{N,j} - C_{N+1,j}) - \frac{\gamma}{2\alpha} \left[- \sum_{l=1}^{j+1} \Delta g_{N,l} \cdot C_{N,j-l+1} - \sum_{l=1}^{j+1} \Delta g_{N+1,l} \cdot C_{N+1,j-l+1} \right] \quad (165)$$

É possível observar que os somatórios em l passaram a ir até $j+1$ e assim incluir os pontos iniciais $C_{i,0}$, o que não modifica o significado das equações, devido às condições iniciais ($C_{i,0} = 0$). Outrossim, essa modificação é importante pois evita

que se tenha um somatório de $l = 1$ até $l = 0$ no caso do primeiro intervalo de tempo ($j = 0$).

➤ *Resolução do sistema*

Para a resolução do sistema tridiagonal, foram definidos os parâmetros auxiliares, p e q , conforme definido pelo algoritmo de Thomas:

$$p_1 = \frac{c_1}{b_1} \quad (166)$$

$$q_1 = \frac{d_1}{b_1} \quad (167)$$

$$p_{i+1} = \frac{c_{i+1}}{b_{i+1} - a_{i+1} \cdot p_i}, \text{ para } i = 1, \dots, N \quad (168)$$

$$q_{i+1} = \frac{d_{i+1} - a_{i+1} \cdot q_i}{b_{i+1} - a_{i+1} \cdot p_i}, \text{ para } i = 1, \dots, N \quad (169)$$

A solução do sistema é dada pela substituição reversa, conforme definido pelo algoritmo de Thomas:

$$C_{N+1,j+1} = q_{N+1} \quad (170)$$

$$C_{i,j+1} = q_i - p_i \cdot C_{i+1,j+1}, \text{ para } i = N, \dots, 1 \quad (171)$$

➤ *Modificação do algoritmo de Thomas para implementação em linguagem de programação*

Em algumas linguagens de programação o contador de números inteiros começa em 1 e não em 0. Assim, para a implementação do procedimento de cálculo, o índice de tempo foi alterado para iniciar em $\tau_1 = 0$ ($j = 1$).

Assim, o tempo em τ_j passa a ser dado por:

$$\tau_j = (j - 1) \cdot \Delta\tau \quad (172)$$

As demais equações, nesse caso, são dadas por:

A condição inicial definida pela equação (136), se converte em:

$$C_{i,1} = 0, \text{ para } i = 1, \dots, N + 1 \quad (173)$$

As equações para a_{i+1} e b_{i+1} , definidas respectivamente pelas equações (157) e (158), se convertem em:

$$a_{i+1} = -\frac{1}{Pe\Delta x} + \frac{(1-\alpha)}{\alpha} + \frac{\gamma}{\alpha} [(1 - g_{i,2})] \quad (174)$$

$$b_{i+1} = -\frac{1}{Pe\Delta x} + 2 + \frac{(1-\alpha)}{\alpha} + \frac{\gamma}{\alpha} [(1 - g_{i+1,2})] \quad (175)$$

As equações para g e Δg , definidas respectivamente pelas equações (127) e (135), se convertem em:

$$g_{i,l} = 1 - \bar{u}_i [(l - 1) \cdot \Delta\tau] \quad (176)$$

$$\Delta g_{i,l} = g_{i,l} - 2 \cdot g_{i,l+1} + g_{i,l+2} \quad (177)$$

Substituindo-se a equação (176) na equação (177), tem-se:

$$\begin{aligned} \Delta g_{i,l} = 1 - \bar{u}_i [(l - 1) \cdot \Delta\tau] - 2 \cdot \{1 - \bar{u}_i [(l + 1 - 1) \cdot \Delta\tau]\} + 1 \\ - \bar{u}_i [(l + 2 - 1) \cdot \Delta\tau] \end{aligned} \quad (178)$$

A qual se reduz a:

$$\Delta g_{i,l} = -\bar{u}_i [(l - 1) \cdot \Delta\tau] + 2 \cdot \bar{u}_i \cdot l \cdot \Delta\tau - \bar{u}_i [(l + 1) \cdot \Delta\tau] \quad (179)$$

As demais equações permanecem inalteradas.

4.3.6.2 Matriz tridiagonal para o MA-1 pela RTR

De maneira análoga à apresentada na seção anterior, a partir das equações (137) e (147), foram obtidos os elementos da matriz tridiagonal, já modificados para a implementação em linguagem de programação:

➤ *Primeira linha*

$$a_1 = 0 \quad (180)$$

$$b_1 = 1 + \frac{1}{Pe \cdot \Delta x} \quad (181)$$

$$c_1 = -\frac{1}{Pe \cdot \Delta x} \quad (182)$$

$$d_1 = 1 \quad (183)$$

➤ *Linhas intermediárias, para $i = 1, \dots, N-1$*

$$a_{i+1} = -\frac{1}{2Pe\Delta x} + \frac{(1-\alpha)}{\alpha} + \frac{\gamma}{\alpha} [(1 - g_{i,2})] \quad (184)$$

$$b_{i+1} = \frac{1}{Pe\Delta x} + 1 \quad (185)$$

$$c_{i+1} = -\frac{1}{2Pe\Delta x} \quad (186)$$

$$d_{i+1} = \frac{1}{2Pe} \frac{(C_{i+2,j} - 2C_{i+1,j} + C_{i,j})}{\Delta x} + C_{i,j} + \frac{(1-\alpha)}{\alpha} \cdot C_{i,j} + \frac{\gamma}{\alpha} \left[\sum_{l=1}^j \Delta g_{i,l} \cdot C_{i,j-l+1} \right] \quad (187)$$

onde $g_{i,l}$ e $\Delta g_{i,l}$ são dados, respectivamente pelas equações (176) e (179).

➤ *Última linha*

$$a_{N+1} = \frac{-1}{2Pe\Delta x} + \frac{(1-\alpha)}{\alpha} + \frac{\gamma}{\alpha} [(1 - g_{N,2})] \quad (188)$$

$$b_{N+1} = \frac{1}{2Pe\Delta x} + 1 \quad (189)$$

$$c_{N+1} = 0 \quad (190)$$

$$d_{N+1} = \frac{-1}{2Pe} \frac{(C_{N+1,j} - C_{N,j})}{\Delta x} + C_{N,j} + \frac{(1-\alpha)}{\alpha} \cdot C_{N,j} + \frac{\gamma}{\alpha} \left[\sum_{l=1}^j \Delta g_{N,l} \cdot C_{N,j-l+1} \right] \quad (191)$$

A resolução do sistema permanece inalterada, conforme apresentado na seção anterior.

4.3.6.3 Matriz tridiagonal para o MA-1 pela RDF

De maneira análoga à apresentada anteriormente, a partir das equações (101), (108) e (109), foram obtidos os elementos da matriz tridiagonal, já modificados para a implementação em linguagem de programação:

➤ *Primeira linha*

$$a_1 = 0 \quad (192)$$

$$b_1 = 1 + Pe \cdot \Delta x \quad (193)$$

$$c_1 = -1 \quad (194)$$

$$d_1 = Pe \cdot \Delta x \quad (195)$$

➤ *Linhas intermediárias, para $i = 1, \dots, N-1$*

$$a_{i+1} = -\frac{1}{Pe \Delta x} \quad (196)$$

$$b_{i+1} = \frac{2}{Pe \Delta x} + 1 + \frac{(1-\alpha)}{\alpha} + \frac{\gamma}{\alpha} (1 - g_{i+1,l}) \quad (197)$$

$$c_{i+1} = -\frac{1}{Pe \Delta x} \quad (198)$$

$$d_{i+1} = C_{i,j} + \frac{(1-\alpha)}{\alpha} \cdot C_{i+1,j} + \frac{\gamma}{\alpha} \left[\sum_{l=1}^j \Delta g_{i+1,l} \cdot C_{i+1,j-l+1} \right] \quad (199)$$

onde $g_{i,l}$ e $\Delta g_{i,l}$ são dados, respectivamente pelas equações (176) e (179).

➤ *Última linha*

$$a_{N+1} = -1 \quad (200)$$

$$b_{N+1} = 1 \quad (201)$$

$$c_{N+1} = 0 \quad (202)$$

$$d_{N+1} = 0 \quad (203)$$

A resolução do sistema permanece inalterada, conforme apresentado na seção 4.3.6.1.

4.3.7 Algoritmo de Thomas para o MA-2

Os elementos da matriz tridiagonal para o MA-2 foram obtidos de maneira análoga ao detalhado na seção 4.3.6.1 e são apresentados a seguir, já modificados para a implementação em linguagem de programação.

4.3.7.1 Matriz tridiagonal para o MA-2 pela RMT

➤ *Primeira linha*

$$a_1 = 0 \quad (204)$$

$$b_1 = 1 + \frac{1}{Pe_1 \Delta x} \quad (205)$$

$$c_1 = -\frac{1}{Pe_1 \cdot \Delta x} \quad (206)$$

$$d_1 = 1 \quad (207)$$

➤ *Linhas intermediárias, para $i = 1, \dots, N-1$*

$$a_{i+1} = -\frac{1}{4\Delta x} \left[\frac{3}{Pe_i} - \frac{1}{Pe_{i+1}} \right] + \frac{(1-\alpha)}{2\alpha} + \frac{\gamma}{2\alpha} (1 - g_{i,2}) \quad (208)$$

$$b_{i+1} = \frac{1}{Pe_i \cdot \Delta x} + 1 + \frac{(1-\alpha)}{2\alpha} + \frac{\gamma}{2\alpha} (1 - g_{i+1,2}) \quad (209)$$

$$c_{i+1} = -\frac{1}{4\Delta x} \left[\frac{1}{Pe_i} + \frac{1}{Pe_{i+1}} \right] \quad (210)$$

$$d_{i+1} = \frac{1}{4\Delta x} \left[\frac{(C_{i+2,j} - C_{i,j})}{Pe_{i+1}} + \frac{(C_{i+2,j} - 4C_{i+1,j} + 3C_{i,j})}{Pe_i} \right] + C_{i,j} \\ + \frac{(1-\alpha)}{2\alpha} \cdot (C_{i,j} + C_{i+1,j}) \\ + \frac{\gamma}{2\alpha} \cdot \left(\sum_{l=1}^j \Delta g_{i,l} \cdot C_{i,j-l+1} + \sum_{l=1}^j \Delta g_{i+1,l} \cdot C_{i+1,j-l+1} \right) \quad (211)$$

onde $g_{i,l}$ e $\Delta g_{i,l}$ são dados, respectivamente pelas equações (176) e (179).

➤ *Última linha*

$$a_{N+1} = -\frac{1}{2Pe_N \Delta x} + \frac{(1-\alpha)}{2\alpha} + \frac{\gamma}{2\alpha} (1 - g_{N,2}) \quad (212)$$

$$b_{N+1} = \frac{1}{2Pe_N \Delta x} + 1 + \frac{(1-\alpha)}{2\alpha} + \frac{\gamma}{2\alpha} (1 - g_{N+1,2}) \quad (213)$$

$$c_{N+1} = 0 \quad (214)$$

$$d_{N+1} = -\frac{1}{2Pe_N} \left[\frac{(C_{N+1,j} - C_{N,j})}{\Delta x} \right] + C_{N,j} + \frac{(1-\alpha)}{2\alpha} \cdot (C_{N,j} + C_{N+1,j}) \\ + \frac{\gamma}{2\alpha} \cdot \left(\sum_{l=1}^j \Delta g_{N,l} \cdot C_{N,j-l+1} + \sum_{l=1}^j \Delta g_{N+1,l} \cdot C_{N+1,j-l+1} \right) \quad (215)$$

A resolução do sistema permanece inalterada, conforme detalhado na seção 4.3.6.1.

4.3.7.2 Matriz tridiagonal para o MA-2 pela RTR

➤ *Primeira linha*

$$a_1 = 0 \quad (216)$$

$$b_1 = 1 + \frac{1}{Pe_1 \Delta x} \quad (217)$$

$$c_1 = -\frac{1}{Pe_1 \cdot \Delta x} \quad (218)$$

$$d_1 = 1 \quad (219)$$

➤ *Linhas intermediárias, para $i = 1, \dots, N-1$*

$$a_{i+1} = -\frac{1}{4\Delta x} \left[\frac{3}{Pe_i} - \frac{1}{Pe_{i+1}} \right] + \frac{(1-\alpha)}{\alpha} + \frac{\gamma}{\alpha} (1 - g_{i,2}) \quad (220)$$

$$b_{i+1} = \frac{1}{Pe_i \cdot \Delta x} + 1 \quad (221)$$

$$c_{i+1} = -\frac{1}{4\Delta x} \left[\frac{1}{Pe_i} + \frac{1}{Pe_{i+1}} \right] \quad (222)$$

$$d_{i+1} = \frac{1}{4\Delta x} \left[\frac{(C_{i+2,j} - C_{i,j})}{Pe_{i+1}} + \frac{(C_{i+2,j} - 4C_{i+1,j} + 3C_{i,j})}{Pe_i} \right] + C_{i,j} + \frac{(1-\alpha)}{\alpha} \cdot C_{i,j} + \frac{\gamma}{\alpha} \cdot \left(\sum_{l=1}^j \Delta g_{i,l} \cdot C_{i,j-l+1} \right) \quad (223)$$

onde $g_{i,l}$ e $\Delta g_{i,l}$ são dados, respectivamente pelas equações (176) e (179).

➤ *Última linha*

$$a_{N+1} = -\frac{1}{2Pe_N \Delta x} + \frac{(1-\alpha)}{\alpha} + \frac{\gamma}{\alpha} (1 - g_{N,2}) \quad (224)$$

$$b_{N+1} = \frac{1}{2Pe_N \Delta x} + 1 \quad (225)$$

$$c_{N+1} = 0 \quad (226)$$

$$d_{N+1} = -\frac{1}{2Pe_N} \left[\frac{(C_{N+1,j} - C_{N,j})}{\Delta x} \right] + C_{N,j} + \frac{(1-\alpha)}{\alpha} \cdot C_{N,j} + \frac{\gamma}{\alpha} \cdot \left(\sum_{l=1}^j \Delta g_{N,l} \cdot C_{N,j-l+1} \right) \quad (227)$$

A resolução do sistema permanece inalterada, conforme apresentado na seção 4.3.6.1.

4.3.7.3 Matriz tridiagonal para o MA-2 pela RDF

➤ *Primeira linha*

$$a_1 = 0 \quad (228)$$

$$b_1 = 1 + \frac{1}{Pe_1 \Delta x} \quad (229)$$

$$c_1 = -\frac{1}{Pe_1 \cdot \Delta x} \quad (230)$$

$$d_1 = 1 \quad (231)$$

➤ *Linhas intermediárias, para $i = 1, \dots, N-1$*

$$a_{i+1} = \frac{1}{2Pe_{i+1} \cdot \Delta x} - \frac{3}{2Pe_i \cdot \Delta x} \quad (232)$$

$$b_{i+1} = \frac{2}{Pe_i \cdot \Delta x} + 1 + \frac{(1-\alpha)}{\alpha} + \frac{\gamma}{\alpha} (1 - g_{i+1,2}) \quad (233)$$

$$c_{i+1} = -\left(\frac{1}{2Pe_{i+1} \cdot \Delta x} + \frac{1}{2Pe_i \cdot \Delta x} \right) \quad (234)$$

$$d_{i+1} = C_{i,j} + \frac{(1-\alpha)}{\alpha} \cdot (C_{i+1,j}) + \frac{\gamma}{\alpha} \cdot \left(\sum_{l=1}^j \Delta g_{i+1,l} \cdot C_{i+1,j-l+1} \right) \quad (235)$$

onde $g_{i+1,l}$ e $\Delta g_{i+1,l}$ são dados, respectivamente pelas equações (176) e (179), fazendo-se as devidas alterações de i para $i+1$.

➤ *Última linha*

$$a_{N+1} = -\frac{1}{Pe_{N+1}\Delta x} \quad (236)$$

$$b_{N+1} = \frac{1}{Pe_{N+1}\Delta x} \quad (237)$$

$$c_{N+1} = 0 \quad (238)$$

$$d_{N+1} = 0 \quad (239)$$

A resolução do sistema permanece inalterada, conforme apresentado na seção 4.3.6.1.

4.4 CORRELAÇÕES UTILIZADAS PARA A ESTIMATIVA DE PARÂMETROS NÃO FORNECIDOS EM EXPERIMENTOS

Para as simulações dos modelos propostos, são necessários diversos parâmetros que fazem parte dos balanços de massa para a concentração do soluto na fase móvel e nas partículas. Alguns experimentos descritos na literatura, utilizados neste trabalho para fins de estudo e comparação, não fornecem todos esses parâmetros e então é necessário estimá-los. Para isso, foram utilizadas as correlações descritas a seguir.

4.4.1 Cálculo da porosidade do leito, ε_L

Para o cálculo da porosidade do leito, foi utilizada a correlação para leitos empacotados com partículas esféricas de Benyahia e O'Neill's (2005):

$$\varepsilon_L = 0,390 + \frac{1,740}{\left(\frac{D}{dp} + 1,140\right)^2} \text{ para } 1,5 \leq \frac{D}{dp} \leq 50 \quad (240)$$

4.4.2 Estimativa da constante de equilíbrio de adsorção linear, k_p

A constante de equilíbrio de adsorção linear, k_p , foi calculada usando-se os dados da isoterma de Langmuir, de acordo com a equação:

$$k_p = \rho_p q_m K_L \quad (241)$$

4.4.3 Cálculo do coeficiente de difusão efetiva, D_p

O coeficiente de difusão efetiva no poro foi calculado segundo Ghorbani; Karimzadeh e Mofarahi (2018):

$$D_p = \frac{\varepsilon_p D_{AB}^0}{\varepsilon_p + 1,5(1 - \varepsilon_p)} \quad (242)$$

onde, para a difusão de eletrólitos em soluções líquidas diluídas, tem-se por Cremasco (2002):

$$D_{AB}^0 = 8,931 \times 10^{-10} T \left(\frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_1 + \lambda_2} \right) \left(\frac{|z_1| + |z_2|}{|z_1| |z_2|} \right) \quad (243)$$

4.4.4 Cálculo do coeficiente de dispersão axial ao longo do leito, E_b

O coeficiente de dispersão axial foi calculado segundo Ruthven (1984):

$$E_b = \frac{20D_{AB}}{\varepsilon_L} + \frac{v_i \cdot dp}{2} \quad (244)$$

4.4.5 Cálculo do coeficiente de transferência de massa no filme externo à partícula, k_f

O coeficiente de transferência de massa no filme externo à partícula foi calculado segundo Ruthven (1984):

$$k_f = \frac{D_{AB} \cdot Sh}{dp} \quad (245)$$

Ruthven (1984) descreve ainda o número de Sherwood como uma modificação das equações apresentadas por Wilson e Geankoplis (1966), sendo:

$$Sh = \frac{1,09}{\varepsilon_L} Re^{0,33} Sc^{0,33} \text{ para } 0,0015 < Re < 55 \quad (246)$$

$$Sh = \frac{0,25}{\varepsilon_L} Re^{0,69} Sc^{0,33} \text{ para } 55 < Re < 1500 \quad (247)$$

onde, segundo Wilson e Geankoplis (1966), temos:

$$Sc = \frac{\mu_B}{\rho_B D_{AB}} \quad (248)$$

$$Re = \frac{dp \cdot v_s \cdot \rho_B}{\mu_B} \quad (249)$$

$$v_s = \frac{Q_v}{A_t} \quad (250)$$

4.4.6 Cálculo do número de Biot, Bi, para verificação da validade do modelo

O número de Biot foi calculado segundo a equação abaixo:

$$Bi = \frac{k_f R}{D_p \varepsilon_p} \quad (251)$$

4.5 SOFTWARES E HARDWARE UTILIZADOS

Para a construção das figuras elaboradas pela própria autora, foi utilizado o software *MS Paint*[®].

Os cálculos para as correlações dos parâmetros estimados foram realizados com o uso do *MS Excel 2007*[®].

As equações aproximadas, para o MA-1 e o MA-2, pelo método das diferenças finitas, pelo método do trapézio e pela combinação dos métodos do trapézio e do retângulo, foram simuladas com o auxílio do software *Fortran 77*[®] utilizando-se uma estação de trabalho com sistema operacional *Unix*[®] (Solaris), com processador *UltraSPARC II*[®] (2 x 400 MHz) e com memória de acesso aleatório (RAM) de 2 GB DIMM.

As curvas de ruptura foram plotadas com o auxílio do software *OriginPro 2015*[®], utilizando-se os valores de tempo e concentração da fase móvel na saída do leito provenientes das simulações dos modelos propostos em *Fortran 77*[®].

A unificação entre as curvas de ruptura experimental e provenientes das simulações dos modelos propostos foi realizada com o auxílio do software *MS Paint*[®], mantendo-se a mesma escala e proporção.

4.6 ESTUDOS DE OTIMIZAÇÃO DA COLUNA

Problemas de otimização formalmente utilizam uma função objetivo. Conforme apresentado anteriormente na seção 2, o presente trabalho possui como objetivos específicos maximizar o tempo de ruptura (t_b) ou minimizar a zona de transferência de massa (ZTM).

Como critérios de avaliação dos estudos com perfil variável de diâmetros de partícula no leito foram adotadas as funções objetivos 1 e 2, formuladas respectivamente nas figuras 6 e 7. Para a realização desses estudos, utilizou-se uma abordagem de otimização conhecida na literatura por *grid search*, não sendo utilizado nenhum algoritmo formal para isso.

<u>Função Objetivo 1</u>
Maximizar $f(dp_1, F_{b,1}; \dots ; dp_{nT}, F_{b,nT})$
Sujeito a:
$h(dp_1, F_{b,1}; \dots ; dp_{nT}, F_{b,nT}) \leq h(dp_0, 1)$
$\sum (F_{b,1}; \dots ; F_{b,nT}) = 1$
onde:
$f(dp_1, F_{b,1}; \dots ; dp_{nT}, F_{b,nT}) = t_b$ do estudo de otimização
$h(dp_1, F_{b,1}; \dots ; dp_{nT}, F_{b,nT}) = \Delta P_T$ do estudo de otimização
$h(dp_0, 1) = \Delta P_T$ do estudo com diâmetro de partícula único ao longo do leito adotado como referência

Figura 6 - Formulação do problema de maximização do tempo de ruptura (t_b).

<p><u>Função Objetivo 2</u></p> <p>Minimizar $f(dp_1, F_{b,1}; \dots ; dp_{nT}, F_{b,nT})$</p> <p>Sujeito a:</p> $h(dp_1, F_{b,1}; \dots ; dp_{nT}, F_{b,nT}) \leq h(dp_0, 1)$ $\sum (F_{b,1}; \dots ; F_{b,nT}) = 1$ <p>onde:</p> <p>$f(dp_1, F_{b,1}; \dots ; dp_{nT}, F_{b,nT}) = \text{ZTM do estudo de otimização}$</p> <p>$h(dp_1, F_{b,1}; \dots ; dp_{nT}, F_{b,nT}) = \Delta P_T \text{ do estudo de otimização}$</p> <p>$h(dp_0, 1) = \Delta P_T \text{ do estudo com diâmetro de partícula único ao longo do leito adotado como referência}$</p>

Figura 7 - Formulação do problema de minimização da zona de transferência de massa (ZTM).

5. ESTUDOS DE AVALIAÇÃO DOS MODELOS MATEMÁTICOS PROPOSTOS E DOS MÉTODOS DE RESOLUÇÃO NUMÉRICA

Em um ponto fixo qualquer do leito, a concentração do soluto na fase móvel deve ser crescente ao longo do tempo. Quando os resultados obtidos pela simulação apresentam oscilações que não correspondem ao comportamento físico-químico do processo real, diz-se que estes apresentam instabilidade numérica. No presente trabalho, instabilidade numérica se refere às situações em que a concentração na fase móvel em uma posição fixa do leito em um determinado tempo é menor do que sua concentração no tempo imediatamente anterior.

O método numérico utilizado para a resolução da EDP para o cálculo da concentração do soluto na fase móvel pode influenciar na precisão, na estabilidade e/ou na difusão numérica dos resultados. Nesta seção serão avaliados estes aspectos para cada um dos métodos de resolução utilizados (RDF, RMT e RTR), para ambos os modelos propostos, MA-1 e MA-2.

Os possíveis valores de α , para o cálculo do $\Delta \tau$, também foram estudados a fim de se avaliar sua eficácia e estabilidade numérica. Foram comparados, para diâmetro de partícula uniforme ao longo do leito, os dois casos particulares para a difusão entre a fase móvel e a partícula, sendo:

- $\alpha = 1$: não há difusão numérica caso a difusão dentro da partícula seja nula;
- $\alpha = 1+\gamma$: não há difusão numérica caso a difusão dentro da partícula seja infinita;

Também foi realizado um estudo da descontinuidade em $C(0,0)$. A condição inicial em $\tau = 0$ (tempo zero) é que a concentração em todo o leito é zero, pois se considerou que neste instante ainda não se iniciou a injeção de material, ou seja, $C(x,0) = 0$, onde $C(x,0)$ é a concentração do soluto na fase móvel na posição x no tempo zero. Porém, como há uma descontinuidade em $x = 0$ devido à entrada de material, foi realizado um estudo considerando-se $C(0,0) = 0$ e $C(0,0) = 1$, para fins de comparação da estabilidade numérica. A partir deste momento, esta posição será chamada de $C(1,1)$, pois a linguagem de programação utilizada se inicia no indexador 1, portanto $C(0,0)$ é equivalente a $C(1,1)$ no algoritmo construído em *Fortran 77*[®].

Para diâmetro de partícula uniforme ao longo do leito, os efeitos do método de resolução numérica adotado e dos valores de α e de $C(1,1)$ utilizados foram avaliados em processos de adsorção com constante de equilíbrio de adsorção linear, k_p , com valores próximos de um e acima de mil, a fim de garantir a aplicabilidade dos métodos em ambas as situações. Valores elevados de k_p acarretam em um tempo de ruptura elevado, ao passo que valores baixos de k_p acarretam em um tempo de ruptura baixo. Por isso a importância de se estudar diferentes valores para k_p .

5.1 ESTUDOS EM PROCESSO DE ADSORÇÃO COM k_p BAIXO

A RDF, a RMT e a RTR do MA-1 e do MA-2 foram simuladas em *Fortran 77*[®], adotando-se os mesmos parâmetros utilizados por Cremasco; Guirardello e Linda Wang (2003) para a fenilalanina em meio aquoso, a fim de avaliar qual resolução numérica apresentaria maior estabilidade. O número de passos de posição, N , foi definido como 500 e o número de passos de tempo, M , foi definido como 1000. Pois esses valores são altos o suficiente para garantir uma maior estabilidade. Os parâmetros utilizados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros e variáveis utilizados nas simulações

Parâmetro/variável	unidade	valor
Raio da coluna, R_c	cm	0,75
Constante de equilíbrio de adsorção linear, k_p	adm	1,947
Diâmetro da partícula, d_p	cm	0,036
Porosidade da partícula, ε_p	adm	0,546
Porosidade do leito, ε_L	adm	0,370
Vazão, Q_v	cm ³ /min	1,0
Comprimento do leito, L	cm	12,5
Coeficiente de difusão efetiva, D_p	cm ² /min	$1,02 \cdot 10^{-4}$
Coeficiente de dispersão axial ao longo do leito, E_b	cm ² /min	0,10
Coef. transf. de massa no filme externo à partícula, k_f	cm/min	0,126

adm: adimensional; coef: coeficiente; transf: transferência.

Fonte: Cremasco; Guirardello e Linda Wang (2003).

As condições $C(1,1) = 0$ e $C(1,1) = 1$, também foram avaliadas, assim como os intervalos utilizando-se $\alpha = 1$ e $\alpha = 1 + \gamma$.

5.1.1 Avaliação dos métodos de resolução numérica do MA-1

Para cada resolução numérica do MA-1, com cada valor de α e com cada valor de $C(1,1)$, foi avaliado o comportamento da concentração na fase móvel, C , em posições fixas ao longo do tempo, sendo essas as posições a cada 10 % do comprimento total do leito, L . Foram adotadas seis casas decimais para a concentração na fase móvel, de tal forma a permitir uma boa diferenciação entre a estabilidade de cada método de resolução numérica e de cada valor de α e $C(1,1)$ adotados.

Dessa forma, foram realizados os seguintes estudos para o MA-1:

- RDF, com $\alpha = 1$ e $C(1,1) = 0$;
- RDF, com $\alpha = 1$ e $C(1,1) = 1$;
- RDF, com $\alpha = 1+\gamma$ e $C(1,1) = 0$;
- RDF, com $\alpha = 1+\gamma$ e $C(1,1) = 1$;
- RMT, com $\alpha = 1$ e $C(1,1) = 0$;
- RMT, com $\alpha = 1$ e $C(1,1) = 1$;
- RMT, com $\alpha = 1+\gamma$ e $C(1,1) = 0$;
- RMT, com $\alpha = 1+\gamma$ e $C(1,1) = 1$;
- RTR, com $\alpha = 1$ e $C(1,1) = 0$;
- RTR, com $\alpha = 1$ e $C(1,1) = 1$;
- RTR, com $\alpha = 1+\gamma$ e $C(1,1) = 0$;
- RTR, com $\alpha = 1+\gamma$ e $C(1,1) = 1$;

Os resultados obtidos são apresentados no Quadro 1.

Quadro 1 - Resumo dos resultados obtidos através dos estudos realizados para o MA-1, por diferentes resoluções numéricas e em diferentes condições para verificação da instabilidade numérica

Método do Trapézio		Método do Trapézio + Método do Retângulo		Método das Diferenças Finitas	
$\alpha = 1+\gamma$		$\alpha = 1+\gamma$		$\alpha = 1+\gamma$	
C(1,1) = 0	C(1,1) = 1	C(1,1) = 0	C(1,1) = 1	C(1,1) = 0	C(1,1) = 1
Instabilidade e numérica máxima de 0,000708. Chega ao valor máximo de 1,000354. Não apresenta valores menores que zero	Instabilidade e numérica máxima de 1,167033. Chega ao valor máximo de 1,735469. Não apresenta valores menores que zero	Resultados coerentes, crescentes e entre zero e um.	Instabilidade e numérica máxima de 0,991301. Chega ao valor máximo de 1,571386. Não apresenta valores menores que zero	Resultados coerentes, crescentes e entre zero e um.	Instabilidade e numérica máxima de 0,019100. Não apresenta valores maiores que um ou menores que zero
$\alpha = 1$		$\alpha = 1$		$\alpha = 1$	
C(1,1) = 0	C(1,1) = 1	C(1,1) = 0	C(1,1) = 1	C(1,1) = 0	C(1,1) = 1
Instabilidade e numérica máxima de 0,000365. Não apresenta valores maiores que um ou menores que zero	Instabilidade e numérica máxima de 0,490615. Chega ao valor máximo de 1,078323. Não apresenta valores menores que zero	Valores maiores que dois e menores que zero	Valores maiores que dois e menores que zero	Resultados coerentes, crescentes e entre zero e um.	Resultados coerentes, crescentes e entre zero e um.

Adotando-se a discretização pelo método do trapézio juntamente com o método do retângulo na solução do balanço de massa para a concentração do soluto na fase móvel do MA-1, as simulações com $\alpha = 1$ apresentaram resultados negativos e muito superiores a um para a concentração na fase móvel, com ambos os valores para $C(1,1)$, o que não é um resultado fisicamente correto. Desta forma, a resolução do balanço de massa para a concentração do soluto na fase móvel do MA-1 através da discretização pelo método do trapézio juntamente com o método retângulo, foi considerada insatisfatória, mesmo tendo apresentado bons resultados com $\alpha = 1+\gamma$ e $C(1,1) = 0$, pois a resolução não se mostrou estável em todas as condições.

A discretização pelo método do trapézio, adotando-se $C(1,1) = 0$, com ambos os valores de α , apresentou instabilidade numérica, todavia esse valor foi baixo, sendo perceptível apenas na quarta casa decimal. Para $\alpha = 1+\gamma$, a concentração superou o valor de um, o que não é possível em um modelo adimensional, todavia o erro foi de 0,0354 % em relação ao limite superior de um, sendo, portanto, considerado insignificante.

Utilizando-se a discretização pelo método das diferenças finitas e adotando-se $C(1,1) = 0$, as simulações com ambos os valores de α apresentaram resultados coerentes, ou seja, crescentes e entre zero e um.

De acordo com o Quadro 1, pode-se verificar que para a mesma resolução numérica e para o mesmo valor de alfa, os estudos adotando-se $C(1,1) = 1$ apresentaram instabilidade numérica maior e valor máximo maior do que os estudos adotando-se $C(1,1) = 0$. Dessa forma, a condição $C(1,1) = 1$ para o MA-1 foi considerada insatisfatória.

Sendo assim, através dos estudos adotando-se os mesmos parâmetros utilizados por Cremasco; Guirardello e Linda Wang (2003) para a fenilalanina, pode-se verificar que as resoluções mais estáveis foram a RMT e a RDF, ambas considerando-se $C(1,1) = 0$. Quanto aos valores de alfa utilizados no cálculo do intervalo de tempo, não foi possível perceber uma diferença significativa entre os dois valores estudados, $\alpha = 1$ e $\alpha = 1+\gamma$.

A seguir são apresentados alguns exemplos das instabilidades numéricas observadas nos estudos desta seção.

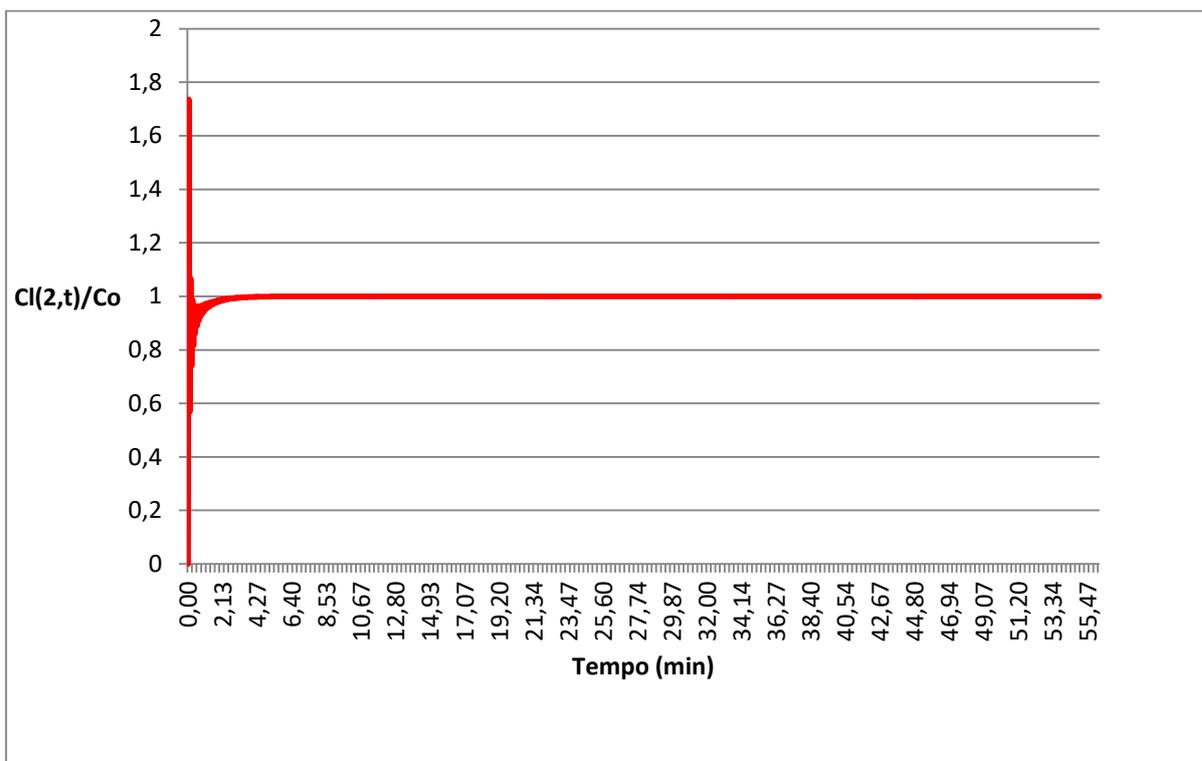


Figura 8 - Gráfico exibindo a concentração do soluto na fase móvel na posição $x = 2$ ao longo do tempo adotando-se a RMT do MA-1, com $\alpha = 1 + \gamma$ e $C(1,1) = 1$.

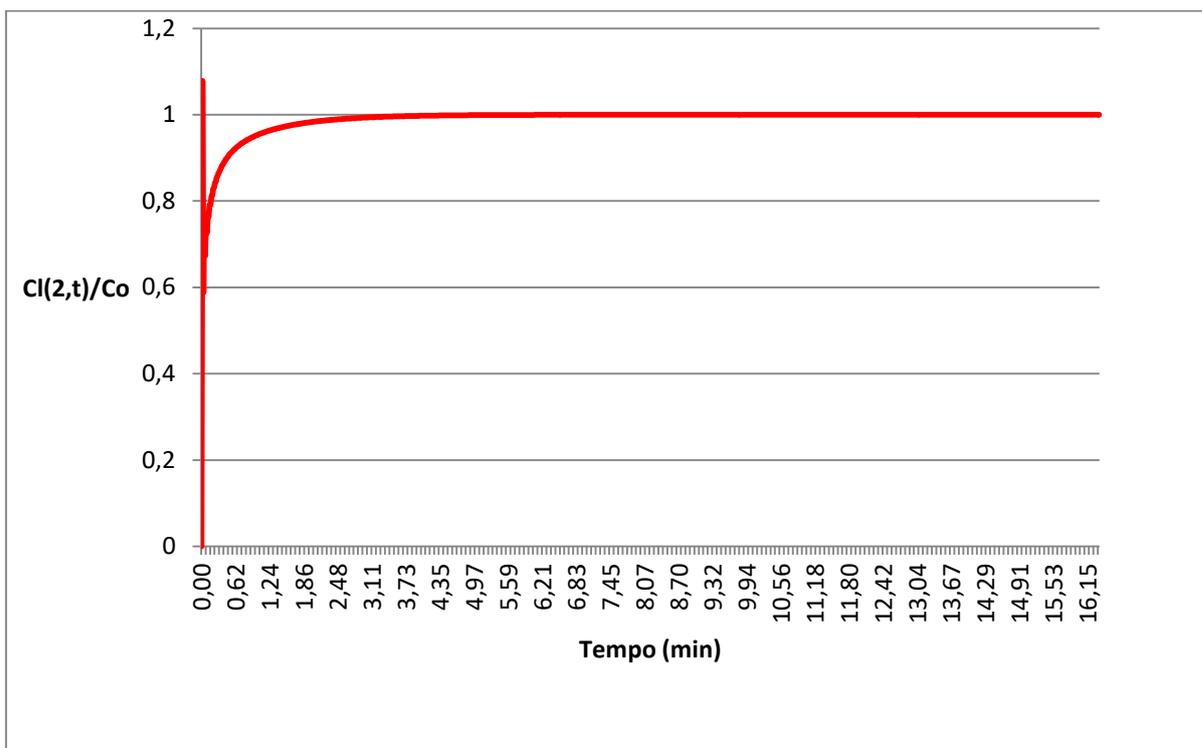


Figura 9 - Gráfico exibindo a concentração do soluto na fase móvel na posição $x = 2$ ao longo do tempo adotando-se a RMT do MA-1, com $\alpha = 1$ e $C(1,1) = 1$.

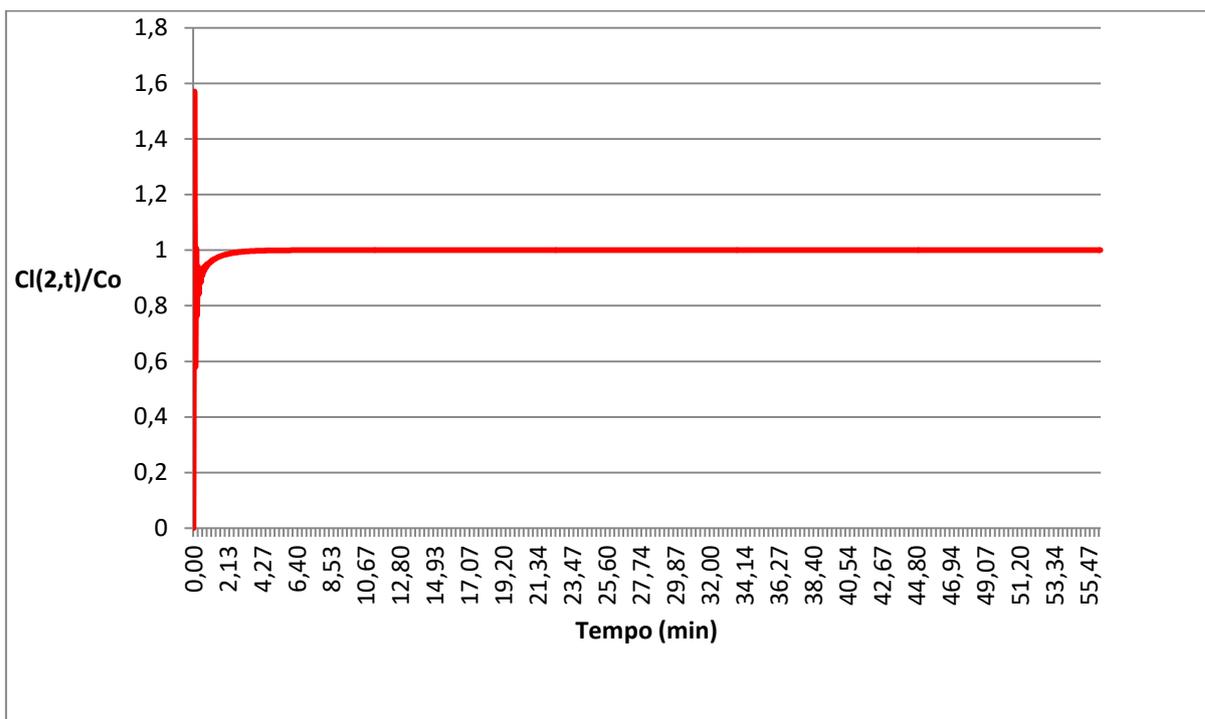


Figura 10 - Gráfico exibindo a concentração do soluto na fase móvel na posição $x = 2$ ao longo do tempo adotando-se a RTR do MA-1, com $\alpha = 1 + \gamma$ e $C(1,1) = 1$.

Tabela 3 - Resultados parciais para a concentração na fase móvel, adotando-se a RTR do MA-1, com $\alpha = 1$ e $C(1,1) = 1$, as células destacadas em cinza se referem aos resultados maiores que um ou menores que zero

Tempo (min)	C(2,t)	C(0,1L,t)	C(0,2L,t)	C(0,3L,t)	C(0,4L,t)
2,026916	0,984010	0,281561	0,010901	0,000005	0,000000
2,043262	0,984268	0,531733	0,011562	0,000006	0,000000
2,059609	0,984521	0,155002	0,012249	0,000007	0,000000
2,075955	0,984771	0,710666	0,012963	0,000008	0,000000
2,092301	0,985016	-0,030516	0,013702	0,000009	0,000000
2,108647	0,985257	0,923402	0,014469	0,000010	0,000000
2,124993	0,985494	-0,198118	0,015262	0,000012	0,000000
2,141339	0,985727	1,026325	0,016083	0,000014	0,000000
2,157685	0,985956	-0,107818	0,016931	0,000016	0,000000
2,174031	0,986182	0,644592	0,017806	0,000018	0,000000
2,190377	0,986404	0,799178	0,018710	0,000021	0,000000
2,206723	0,986622	-1,026249	0,019642	0,000024	0,000000
2,223070	0,986836	3,649475	0,020602	0,000028	0,000000
2,239416	0,987047	-5,528620	0,021590	0,000031	0,000000
2,255762	0,987255	10,514675	0,022607	0,000036	0,000000
2,272108	0,987459	-15,599104	0,023652	0,000040	0,000000
2,288454	0,987659	24,957420	0,024726	0,000045	0,000000
2,304800	0,987857	-35,815726	0,025829	0,000051	0,000000
2,321146	0,988051	52,791711	0,026960	0,000057	0,000000
2,337492	0,988242	-73,483412	0,028121	0,000064	0,000000
2,353838	0,988430	103,105764	0,029310	0,000072	0,000000
2,370184	0,988615	-139,806463	0,030528	0,000081	0,000000
2,386530	0,988797	189,596081	0,031775	0,000090	0,000000
2,402877	0,988976	-251,395756	0,033051	0,000100	0,000000
2,419223	0,989152	332,258654	0,034356	0,000111	0,000000
2,435569	0,989325	-432,153922	0,035689	0,000123	0,000000
2,451915	0,989495	559,476931	0,037051	0,000136	0,000000
2,468261	0,989663	-715,573526	0,038442	0,000150	0,000000
2,484607	0,989828	910,536001	0,039861	0,000166	0,000000
2,500953	0,989990	-1147,471149	0,041309	0,000183	0,000000

Tabela 4 - Resultados parciais para a concentração na fase móvel, adotando-se a RTR do MA-1, com $\alpha = 1$ e $C(1,1) = 0$, as células destacadas em cinza se referem aos resultados maiores que um ou menores que zero

Tempo (min)	C(2,t)	C(0,1L,t)	C(0,2L,t)	C(0,3L,t)	C(0,4L,t)
2,174031	0,985548	0,339810	0,015625	0,000013	0,000000
2,190377	0,985780	0,459507	0,016456	0,000015	0,000000
2,206723	0,986009	0,402875	0,017315	0,000018	0,000000
2,223070	0,986234	0,355055	0,018201	0,000020	0,000000
2,239416	0,986454	0,617358	0,019115	0,000023	0,000000
2,255762	0,986672	0,025209	0,020057	0,000026	0,000000
2,272108	0,986885	1,156291	0,021027	0,000030	0,000000
2,288454	0,987096	-0,760600	0,022025	0,000034	0,000000
2,304800	0,987302	2,322079	0,023052	0,000038	0,000000
2,321146	0,987506	-2,393492	0,024108	0,000043	0,000000
2,337492	0,987706	4,614295	0,025192	0,000049	0,000000
2,353838	0,987902	-5,504373	0,026305	0,000055	0,000000
2,370184	0,988096	8,821477	0,027447	0,000062	0,000000
2,386530	0,988286	-11,069438	0,028617	0,000069	0,000000
2,402877	0,988474	16,141501	0,029817	0,000077	0,000000
2,419223	0,988658	-20,546524	0,031045	0,000086	0,000000
2,435569	0,988839	28,334931	0,032302	0,000096	0,000000
2,451915	0,989017	-36,046411	0,033587	0,000106	0,000000
2,468261	0,989192	47,915160	0,034902	0,000118	0,000000
2,484607	0,989365	-60,542548	0,036245	0,000130	0,000000
2,500953	0,989535	78,378289	0,037617	0,000144	0,000000
2,517299	0,989702	-98,121500	0,039018	0,000159	0,000000
2,533645	0,989866	124,474377	0,040447	0,000175	0,000000
2,549991	0,990027	-154,275011	0,041904	0,000193	0,000000
2,566338	0,990186	192,520087	0,043390	0,000211	0,000000
2,582684	0,990343	-236,232757	0,044904	0,000232	0,000000
2,599030	0,990496	290,750809	0,046446	0,000254	0,000000
2,615376	0,990648	-353,332809	0,048016	0,000277	0,000000
2,631722	0,990797	429,708134	0,049613	0,000303	0,000000
2,648068	0,990943	-517,424511	0,051239	0,000330	0,000000

As figuras a seguir exibem gráficos comparativos entre a curva de ruptura obtida pela simulação do modelo descrito por Cremasco; Guirardello e Linda Wang (2003) para a fenilalanina e pelas simulações do MA-1, utilizando-se os mesmos parâmetros e variáveis, adotando-se as resoluções numéricas mais estáveis, ou seja, pelo método do trapézio e pelo método das diferenças finitas, adotando-se $C(1,1) = 0$ e ambos os valores para alfa. O número de passos de posição e de tempo adotados nas simulações do MA-1 para as resoluções com

$\alpha = 1 + \gamma$ foi de 250 e 500 respectivamente, para as resoluções com $\alpha = 1$ foi de 250 e 1500 respectivamente, e para a simulação do modelo descrito por Cremasco; Guirardello e Linda Wang (2003) foi de 250 e 1000 respectivamente. Estes valores foram ajustados de tal forma a permitirem um passo de tempo com bom detalhamento da curva e que possibilitasse a total saturação do leito.

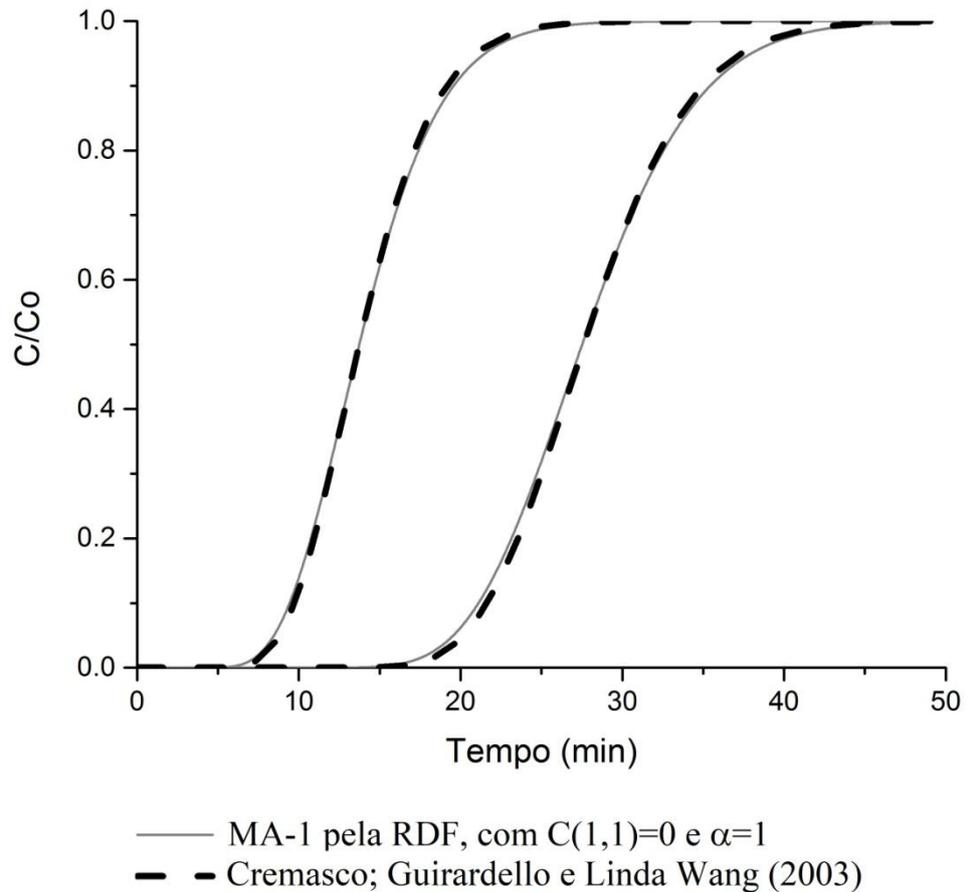


Figura 11 - Gráfico comparativo entre as curvas de ruptura no meio (curvas à esquerda) e no final da coluna (curvas à direita), obtidas pela simulação do MA-1, com o balanço de massa para a concentração do soluto na fase móvel resolvido numericamente pelo método das diferenças finitas, com $C(1,1) = 0$ e $\alpha = 1$, simulado em *Fortran 77*[®] e as curvas de ruptura obtidas através da simulação do modelo descrito por Cremasco; Guirardello e Linda Wang (2003) para a fenilalanina também simulado em *Fortran 77*[®].

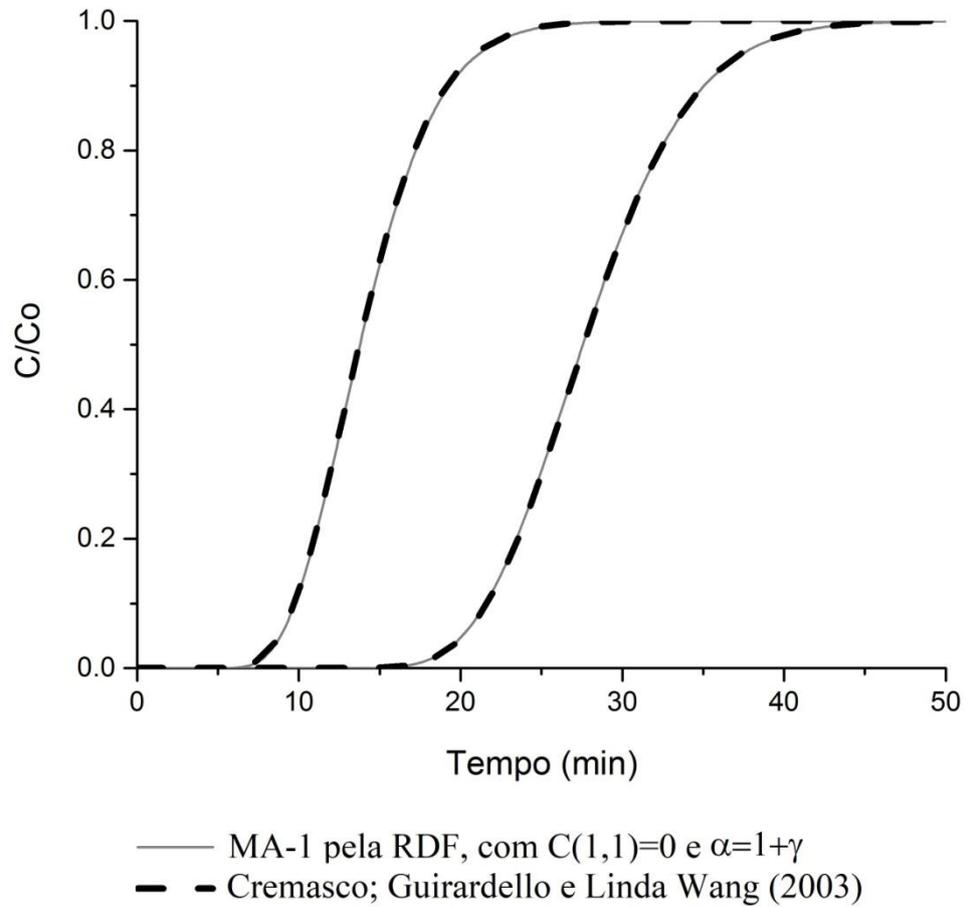


Figura 12 - Gráfico comparativo entre as curvas de ruptura no meio (curvas à esquerda) e no final da coluna (curvas à direita), obtidas pela simulação do MA-1, com o balanço de massa para a concentração do soluto na fase móvel resolvido numericamente pelo método das diferenças finitas, com $C(1,1) = 0$ e $\alpha = 1+\gamma$, simulado em *Fortran 77*[®] e as curvas de ruptura obtidas através da simulação do modelo descrito por Cremasco; Guirardello e Linda Wang (2003) para a fenilalanina também simulado em *Fortran 77*[®].

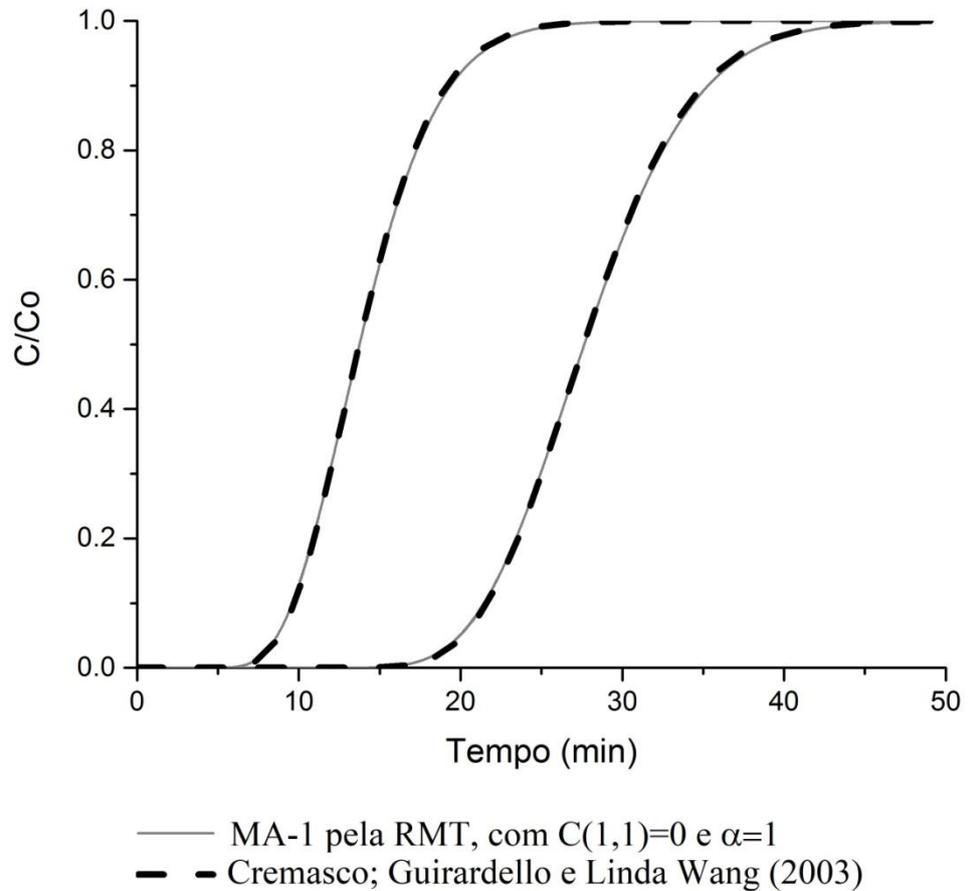


Figura 13 - Gráfico comparativo entre as curvas de ruptura no meio (curvas à esquerda) e no final da coluna (curvas à direita), obtidas pela simulação do MA-1, com o balanço de massa para a concentração do soluto na fase móvel resolvido numericamente pelo método do trapézio, com $C(1,1) = 0$ e $\alpha = 1$, simulado em *Fortran 77*[®] e as curvas de ruptura obtidas através da simulação do modelo descrito por Cremasco; Guirardello e Linda Wang (2003) para a fenilalanina também simulado em *Fortran 77*[®].

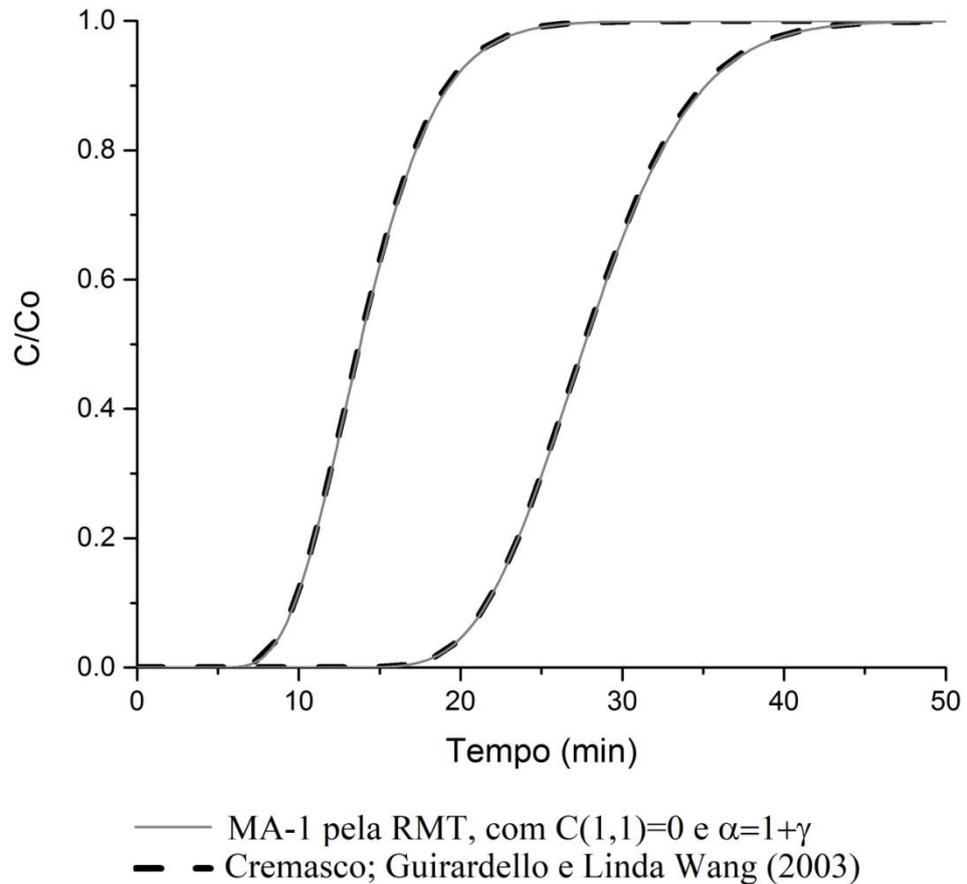


Figura 14 - Gráfico comparativo entre as curvas de ruptura no meio (curvas à esquerda) e no final da coluna (curvas à direita), obtidas pela simulação do MA-1, com o balanço de massa para a concentração do soluto na fase móvel resolvido numericamente pelo método do trapézio, com $C(1,1) = 0$ e $\alpha = 1+\gamma$, simulado em *Fortran 77*[®] e as curvas de ruptura obtidas através da simulação do modelo descrito por Cremasco; Guirardello e Linda Wang (2003) para a fenilalanina também simulado em *Fortran 77*[®].

Como pode ser observado nos gráficos comparativos, para o MA-1 adotando-se $C(1,1)=0$, tanto a resolução pelo método do trapézio quanto a resolução pelo método das diferenças finitas, com $\alpha = 1+\gamma$ e $\alpha = 1$, coincidiram perfeitamente com a simulação do modelo descrito por Cremasco; Guirardello e Linda Wang (2003) para a fenilalanina, que por sua vez foi validado experimentalmente por seus autores. A resolução pelo método das diferenças finitas, com $\alpha = 1$ apresentou uma difusão

numérica ligeiramente superior aos demais estudos apresentados, todavia ainda com boa representatividade.

5.1.2 Avaliação dos métodos de resolução numérica do MA-2

Adotando-se as mesmas condições e os mesmos critérios de avaliação adotados para o MA-1, foram realizados os mesmos estudos para o MA-2. Os resultados obtidos são apresentados no Quadro 2.

Ao comparar o Quadro 1 com o Quadro 2, percebe-se que para a RMT e a RTR, adotando-se ambos os valores de α e de $C(1,1)$, os resultados obtidos foram idênticos, ou seja, a resposta do MA-2 foi igual ao MA-1. Para a RDF, o MA-2 adotando-se $\alpha = 1+\gamma$, apresentou um valor máximo para a concentração na fase móvel superior ao MA-1, para ambos os valores de $C(1,1)$. Todavia o erro foi de 0,0027 % em relação ao limite superior de um, sendo portanto, considerado insignificante.

Da Figura 15 à Figura 18 são apresentados gráficos comparativos entre a curva de ruptura obtida pela simulação do modelo descrito por Cremasco; Guirardello e Linda Wang (2003) para a fenilalanina e pelas simulações do MA-2, utilizando-se os mesmos parâmetros e variáveis, adotando-se as resoluções numéricas mais estáveis, ou seja, pelo método do trapézio e pelo método das diferenças finitas, utilizando-se $C(1,1) = 0$ e ambos os valores para α . O número de passos de posição e de tempo adotados nas simulações foram os mesmos descritos para o MA-1.

Quadro 2 - Resumo dos resultados obtidos através dos estudos realizados para o MA-2, por diferentes resoluções numéricas e em diferentes condições para verificação da instabilidade numérica

Método do Trapézio		Método do Trapézio + Método do Retângulo		Método das Diferenças Finitas	
$\alpha = 1+\gamma$		$\alpha = 1+\gamma$		$\alpha = 1+\gamma$	
C(1,1) = 0	C(1,1) = 1	C(1,1) = 0	C(1,1) = 1	C(1,1) = 0	C(1,1) = 1
Instabilidade e numérica máxima de 0,000708. Chega ao valor máximo de 1,000354. Não apresenta valores menores que zero	Instabilidade e numérica máxima de 1,167033. Chega ao valor máximo de 1,735469. Não apresenta valores menores que zero	Resultados coerentes, crescentes e entre zero e um.	Instabilidade e numérica máxima de 0,991301. Chega ao valor máximo de 1,571386. Não apresenta valores menores que zero	Chega ao valor máximo de 1,000027. Não apresenta instabilidade e numérica (valores sempre crescentes), nem valores menores que zero	Instabilidade e numérica máxima de 0,019100. Chega ao valor máximo de 1,000027. Não apresenta valores menores que zero
$\alpha = 1$		$\alpha = 1$		$\alpha = 1$	
C(1,1) = 0	C(1,1) = 1	C(1,1) = 0	C(1,1) = 1	C(1,1) = 0	C(1,1) = 1
Instabilidade e numérica máxima de 0,000365. Não apresenta valores maiores que um ou menores que zero	Instabilidade e numérica máxima de 0,490615. Chega ao valor máximo de 1,078323. Não apresenta valores menores que zero	Valores maiores que dois e menores que zero	Valores maiores que dois e menores que zero	Resultados coerentes, crescentes e entre zero e um.	Resultados coerentes, crescentes e entre zero e um.

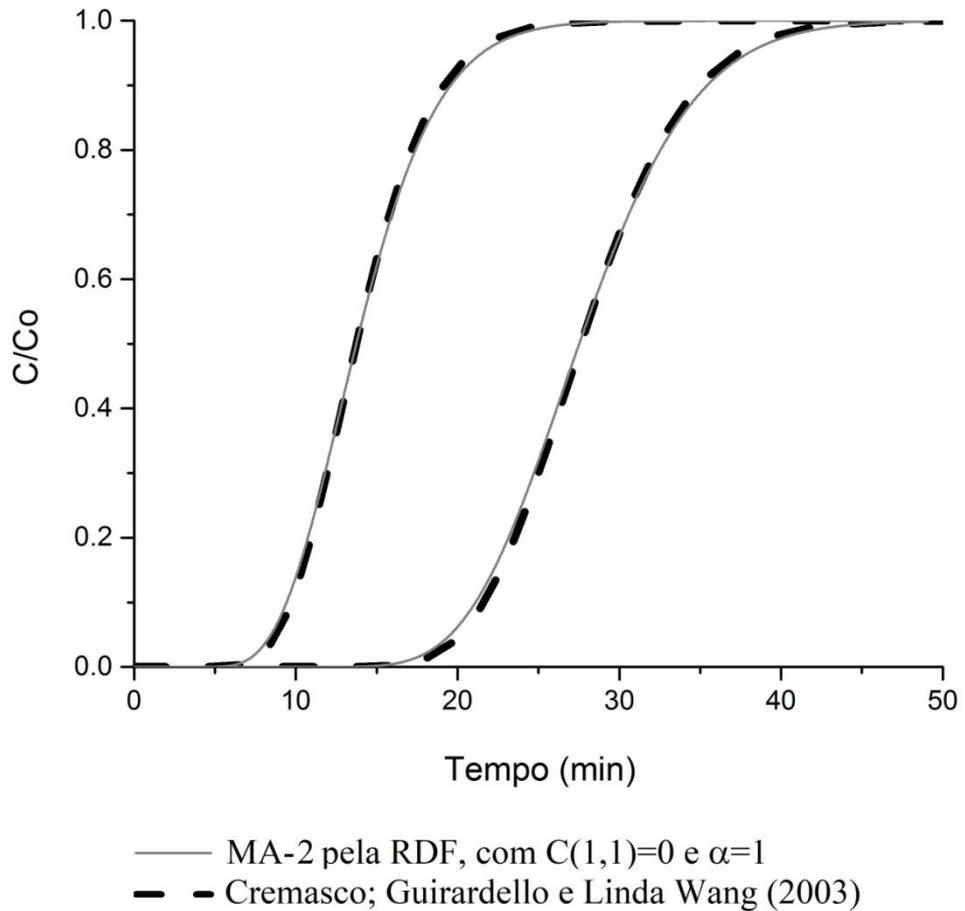


Figura 15 - Gráfico comparativo entre as curvas de ruptura no meio (curvas à esquerda) e no final da coluna (curvas à direita), obtidas pela simulação do MA-2, com o balanço de massa para a concentração do soluto na fase móvel resolvido numericamente pelo método das diferenças finitas, com $C(1,1) = 0$ e $\alpha = 1$, simulado em *Fortran 77*[®] e as curvas de ruptura obtidas através da simulação do modelo descrito por Cremasco; Guirardello e Linda Wang (2003) para a fenilalanina também simulado em *Fortran 77*[®].

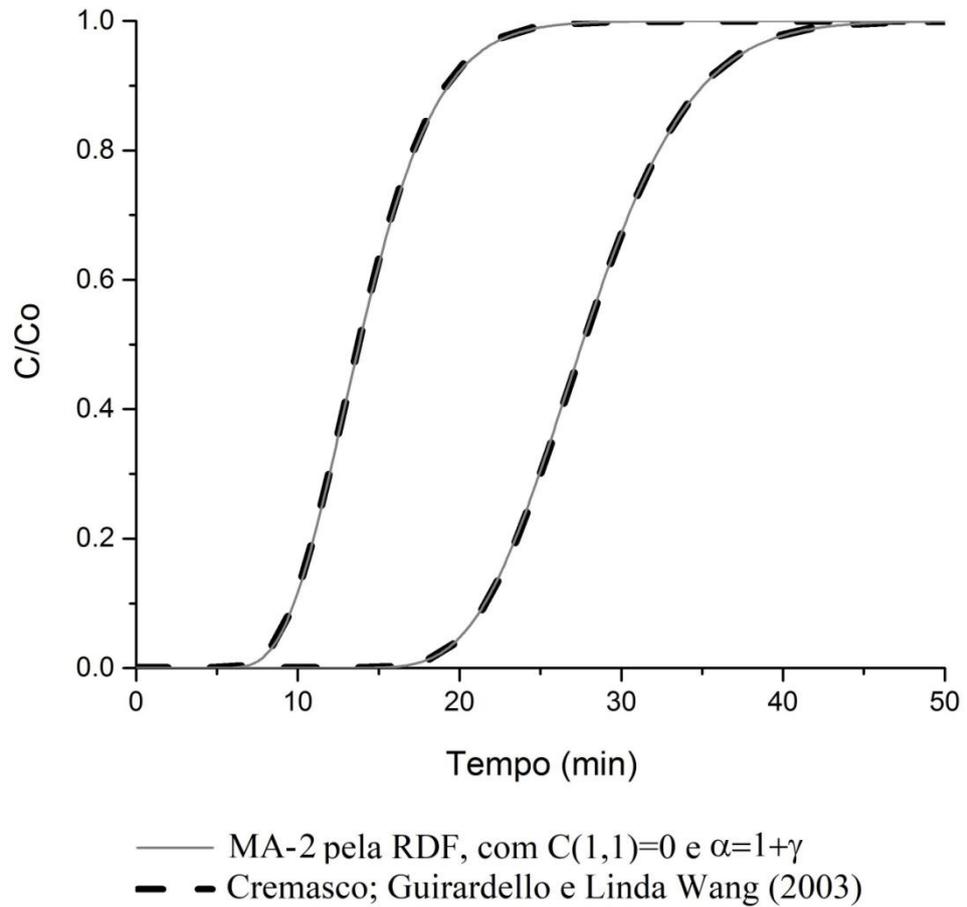


Figura 16 - Gráfico comparativo entre as curvas de ruptura no meio (curvas à esquerda) e no final da coluna (curvas à direita), obtidas pela simulação do MA-2, com o balanço de massa para a concentração do soluto na fase móvel resolvido numericamente pelo método das diferenças finitas, com $C(1,1) = 0$ e $\alpha = 1+\gamma$, simulado em *Fortran 77*[®] e as curvas de ruptura obtidas através da simulação do modelo descrito por Cremasco; Guirardello e Linda Wang (2003) para a fenilalanina também simulado em *Fortran 77*[®].

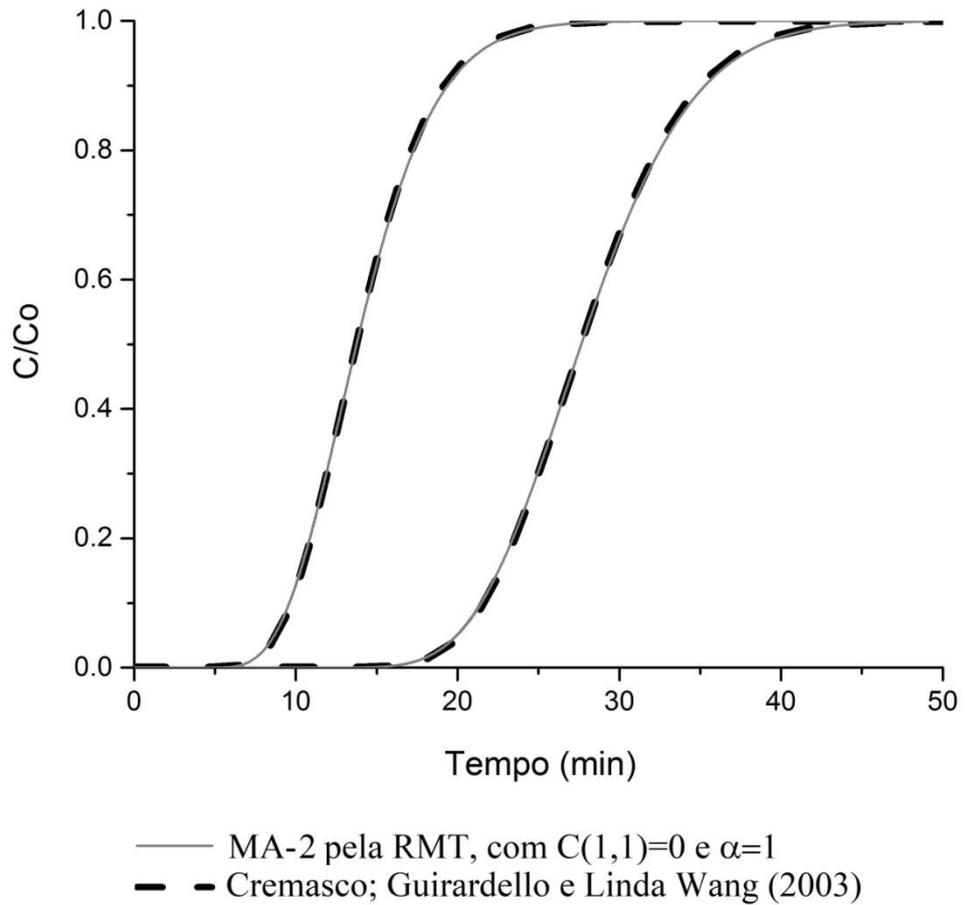


Figura 17 - Gráfico comparativo entre as curvas de ruptura no meio (curvas à esquerda) e no final da coluna (curvas à direita), obtidas pela simulação do MA-2, com o balanço de massa para a concentração do soluto na fase móvel resolvido numericamente pelo método do trapézio, com $C(1,1) = 0$ e $\alpha = 1$, simulado em *Fortran 77*[®] e as curvas de ruptura obtidas através da simulação do modelo descrito por Cremasco; Guirardello e Linda Wang (2003) para a fenilalanina também simulado em *Fortran 77*[®].

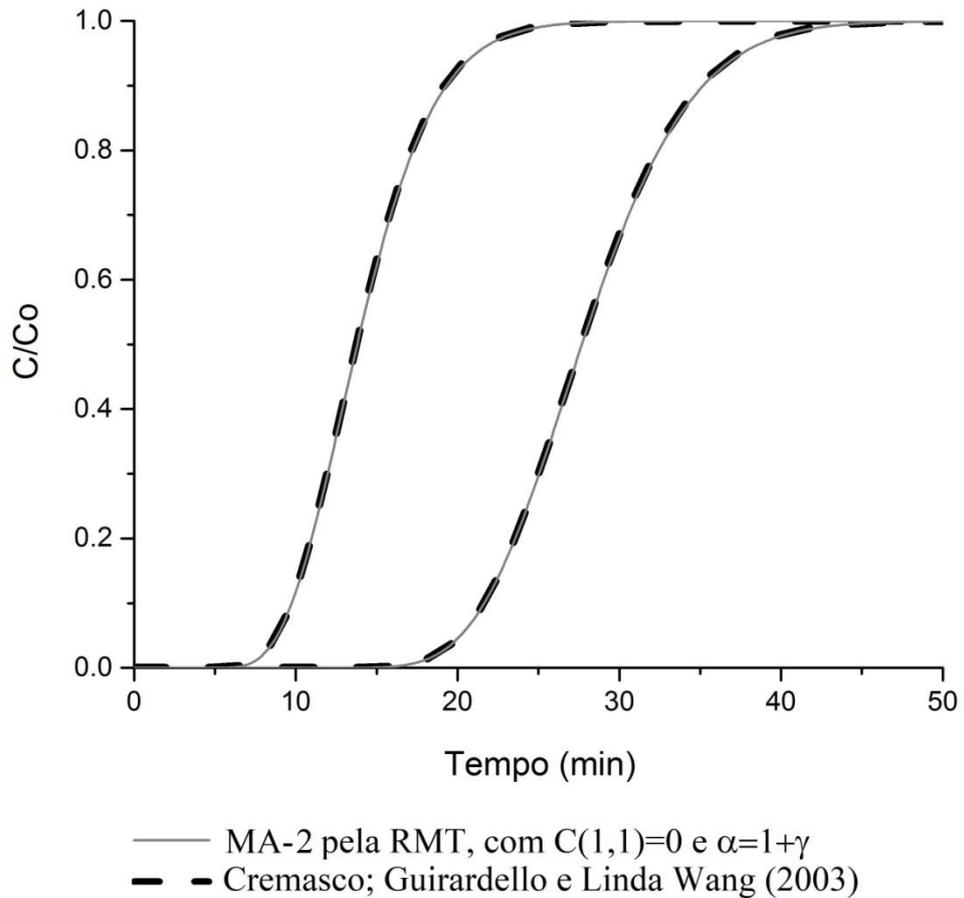


Figura 18 - Gráfico comparativo entre as curvas de ruptura no meio (curvas à esquerda) e no final da coluna (curvas à direita), obtidas pela simulação do MA-2, com o balanço de massa para a concentração do soluto na fase móvel resolvido numericamente pelo método do trapézio, com $C(1,1) = 0$ e $\alpha = 1+\gamma$, simulado em *Fortran 77*[®] e as curvas de ruptura obtidas através da simulação do modelo descrito por Cremasco; Guirardello e Linda Wang (2003) para a fenilalanina também simulado em *Fortran 77*[®].

Como pode ser observado nos gráficos comparativos, adotando-se um d_p uniforme ao longo do leito, os resultados obtidos pelo MA-2 foram análogos aos obtidos pelo MA-1. Dessa forma, através dos estudos adotando-se os mesmos parâmetros utilizados por Cremasco; Guirardello e Linda Wang (2003) para a fenilalanina, pode-se verificar que, tanto para o MA-1 como para o MA-2, as resoluções mais estáveis foram a RMT e a RDF, ambas considerando-se $C(1,1) = 0$ e adotando-se $\alpha = 1$ e $\alpha = 1+\gamma$.

5.2 ESTUDOS EM PROCESSO DE ADSORÇÃO COM k_p ELEVADO

Conforme verificado nos estudos adotando-se os mesmos parâmetros utilizados por Cremasco; Guirardello e Linda Wang (2003), as simulações do MA-1 e do MA-2 adotando-se $C(1,1) = 1$ apresentaram resultados piores que as simulações adotando-se $C(1,1) = 0$. Dessa forma, como as condições estudadas devem apresentar boa estabilidade numérica para intervalos de tempo grandes e pequenos, nesta seção será estudada apenas a condição $C(1,1) = 0$, que já apresentou bons resultados em intervalos de tempo pequenos.

O MA-1 e o MA-2, pela RDF e pela RMT, adotando-se $C(1,1) = 0$, com $\alpha = 1$ e com $\alpha = 1+\gamma$, foram simulados em *Fortran 77*[®], adotando-se os mesmos parâmetros utilizados para o processo de adsorção de cobre com a argila calcinada Verde-lodo, em leito fixo, estudado por Almeida Neto (2011) na vazão de 3 mL/min, que foi a vazão que apresentou os melhores resultados segundo o autor. Esse estudo foi efetuado para fins de avaliação de desempenho dos métodos de resolução numérica, bem como dos cálculos de intervalo de tempo, em um caso onde a ruptura ocorre em um tempo consideravelmente superior ao estudado por Cremasco; Guirardello e Linda Wang (2003). O número de passos de posição foi definido como 350 e o número de passos de tempo foi definido como 700.

Foi avaliado o comportamento da concentração na fase móvel, C , em posições fixas ao longo do tempo, sendo essas as posições a cada 10 % do comprimento total do leito, L . Foram adotadas seis casas decimais para a concentração na fase móvel, de tal forma a permitir uma boa diferenciação entre a estabilidade de cada situação estudada.

Embora o experimento realizado por Almeida Neto (2011) não esteja na região linear da isoterma, seu estudo foi considerado apenas para a verificação do comportamento dos métodos de resolução numérica e dos valores de α em situações com k_p elevado. Como os modelos propostos se restringem à região linear da isoterma, a constante de equilíbrio de adsorção linear, k_p , foi calculada segundo a equação (241). O valor obtido para o k_p foi aproximadamente 14 mil vezes superior ao k_p obtido por Cremasco; Guirardello e Linda Wang (2003), e embora as configurações experimentais adotadas sejam próximas, o k_p elevado causa um aumento no tempo de ruptura da coluna, e portanto, um aumento do intervalo de tempo caso se utilize o mesmo número de passos.

As condições adotadas no experimento utilizado como referência para esta avaliação são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Condições adotadas no experimento utilizado como referência para a avaliação de desempenho das resoluções dos modelos propostos e dos valores de α em processos de adsorção com tempo de ruptura superior à uma hora

Parâmetro/variável	unidade	valor
Raio da coluna, R_c	cm	0,7
Temperatura, T	K	297
Diâmetro da partícula, d_p	cm	0,0855
Porosidade da partícula, ϵ_p	adm	0,1117
Porosidade do leito, ϵ_L	adm	0,4876
Vazão, Q_v	cm ³ /min	3,0
Comprimento do leito, L	cm	14,0
Constante de Langmuir, K_L	L/g	3,0089
Capacidade máxima de adsorção, q_m	mmol/g	0,22
Densidade real da partícula pré-adsorção, ρ_p	g/cm ³	2716,8

adm: adimensional.

Fonte: Almeida Neto (2011).

Para a conversão de unidade da constante de Langmuir, K_L , foi utilizada a massa molar do cobre: 63,546 g/mol ou 0,063546 g/mmol. Chegando-se ao fator de conversão de 15,7366, o que corresponde a $K_L = 47,35$ L/mmol.

Os parâmetros não mencionados no trabalho de Almeida Neto (2011) foram estimados por correlações de acordo com a literatura pertinente, conforme apresentado anteriormente. Alguns valores utilizados nas correlações foram obtidos da literatura, considerando-se, como soluto e solvente, nitrato de cobre e água respectivamente, que foi a solução de alimentação utilizada no experimento. Esses valores, bem como a fonte de consulta, são apresentados na Tabela 6.

Os valores obtidos através das correlações anteriormente descritas são apresentados na Tabela 7.

Tabela 6 - Parâmetros obtidos da literatura, considerando-se como soluto e solvente nitrato de cobre e água respectivamente

Parâmetro/variável	unidade	valor	Fonte
Densidade da água, ρ_B	g/cm ³	0,99708	Geankoplis (1993)
Viscosidade da água, μ_B	g/cm.min	0,54852	Geankoplis (1993)
Nox do Cátion Cu ²⁺ , z_1	adm	+2	NA
Nox do ânion NO ₃ ⁻ , z_2	adm	-1	NA
Cond. eq. iônica do Cu, λ_1	ohm/eq	53,60	Ohlweiler (1976)
Cond. eq. iônica do NO ₃ , λ_2	ohm/eq	71,46	Ohlweiler (1976)

adm: adimensional; cond: condutividade; eq: equivalente; NA: não aplicável;

Nox: número de oxidação.

Tabela 7 - Parâmetros estimados através das correlações pertinentes para uso na simulação dos modelos propostos

Parâmetro estimado	unidade	valor
Área da seção transversal, A_t	cm ²	1,539
Velocidade superficial, v_s	cm/min	1,949
Velocidade intersticial, v_i	cm/min	3,997
Constante de equilíbrio de adsorção linear, k_p	adm	28300,91
Coeficiente de difusão livre, D_{AB}	cm ² /min	7,31x10 ⁻⁴
Coeficiente de difusão efetiva, D_p	cm ² /min	5,66x10 ⁻⁵
Coeficiente de dispersão axial ao longo do leito, E_b	cm ² /min	0,201
Número de Reynolds, Re	adm	0,303
Número de Schmidt, Sc	adm	752,41
Número de Sherwood, Sh	adm	13,410
Coef. transf. de massa no filme externo à partícula, k_f	cm/min	0,115
Número de Biot, Bi	adm	776,052

adm: adimensional; coef: coeficiente; transf: transferência.

O valor obtido para o número de Biot (776,052) garante a validade dos modelos propostos, pois este valor é alto o suficiente para valer a consideração de Biot tendendo a infinito. Na prática, valores de Biot acima de 10 já permitem a consideração de Biot tendendo a infinito.

5.2.1 Avaliação dos métodos de resolução numérica do MA-1

Adotando-se a discretização pelo método das diferenças finitas na solução do balanço de massa para a concentração do soluto na fase móvel do MA-1 e utilizando-se $\alpha = 1+\gamma$, a simulação apresentou resultados negativos e muito superiores a um para a concentração na fase móvel, o que não é um resultado fisicamente correto. Desta forma, a resolução do balanço de massa para a concentração do soluto na fase móvel do MA-1 através da discretização pelo método das diferenças finitas, foi considerada insatisfatória.

Adotando-se a discretização pelo método do trapézio na solução do balanço de massa para a concentração do soluto na fase móvel do MA-1, com $\alpha = 1+\gamma$, a simulação apresentou instabilidade numérica máxima de 0,129674, chegando ao valor máximo de 1,034816 para a concentração na fase móvel. A simulação não apresentou valores menores que zero. Embora a concentração na fase móvel tenha superado o valor de um, o que não é possível em um modelo adimensional, o erro foi de 3,4816 %, sendo um erro baixo e que ocorreu apenas na posição inicial do leite, $C(2, \tau)$. A instabilidade numérica também ocorreu nas porções iniciais do leite, sendo perceptível somente nas posições correspondentes aos 30 % iniciais do leite. Os valores para a concentração na fase móvel, na saída do leite, que são os valores relevantes para a curva de ruptura, foram coerentes, ou seja, crescentes ao longo do tempo e com valores entre zero e um. A curva de ruptura obtida pelo MA-1, na RMT com $\alpha = 1+\gamma$, pode ser observada na Figura 19. Embora não seja possível a comparação dos resultados, uma vez que Almeida Neto (2011) não trabalha na região linear da isoterma, a simulação apresentou um tempo de ruptura muito superior ao obtido pelo autor, o que é condizente, uma vez que a faixa de concentração adotada no modelo é menor, pois o modelo se aplica apenas a soluções que respeitam a faixa linear de Henry.

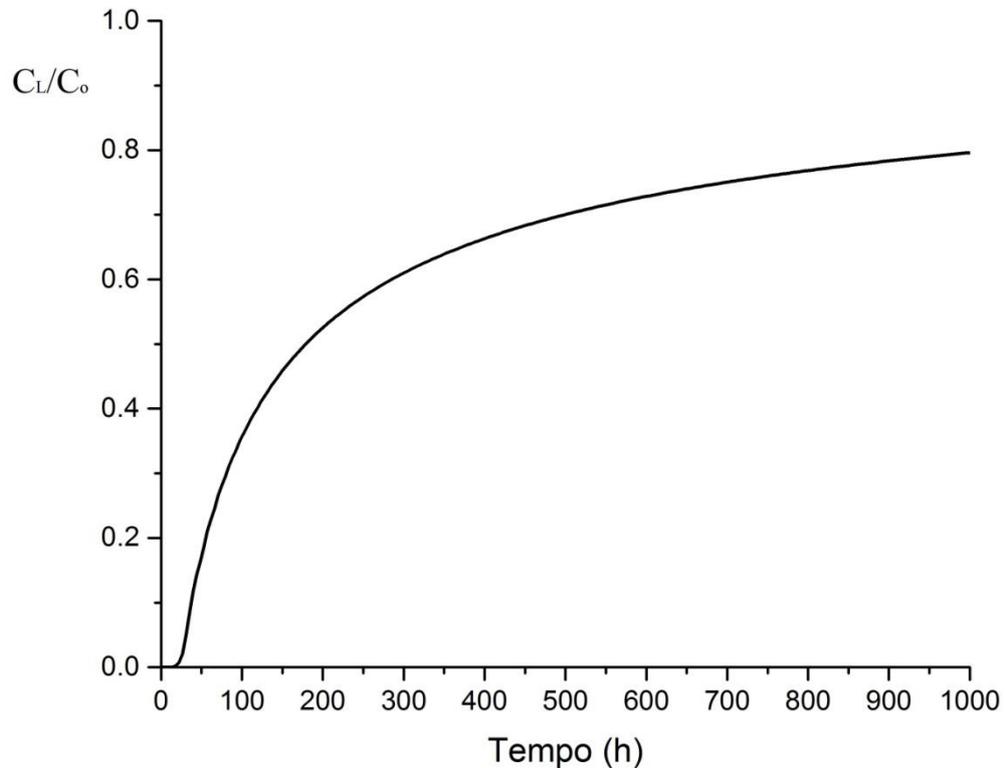


Figura 19 - Curva de ruptura obtida através da simulação do MA-1 em *Fortran 77*[®], adotando-se a discretização pelo método do trapézio na solução do balanço de massa para a concentração do soluto na fase móvel, com $\alpha = 1 + \gamma$.

As simulações do MA-1, com ambos os métodos de resolução numérica, RDF e RMT, adotando-se $\alpha = 1$, não atingiram a saturação total do leito, apresentando todos os resultados nulos para a concentração da fase móvel na saída da coluna. Mesmo aumentando o número de passos de tempo para 2450, ou seja, sete vezes superior ao número de passos de posição, as simulações terminaram em aproximadamente 24 min. Neste instante a coluna ainda está bem longe da saturação. Esta quantidade de passos de tempo é excessivamente alta, acarretando em um grande tempo de processamento computacional, tornando o uso do $\alpha = 1$ inviável. O MA-1, na RMT com $\alpha = 1$ apresentou resultados negativos já o MA-1 na RDF com $\alpha = 1$ não. De qualquer forma, ambos os métodos de resolução numérica, RDF e RMT, adotando-se $\alpha = 1$ foram considerados insatisfatórios devido ao maior tempo computacional necessário.

O fato de ambos os métodos de resolução numérica, RDF e RMT, adotando-se $\alpha = 1$, não terem atingido a saturação total do leito pode ser explicado da seguinte

forma: adotando-se $\alpha = 1$ não se obteve um resultado satisfatório para intervalos de tempo maiores, pois nesses casos, pelas equações (89) e (90), pode-se observar que o caso de difusão intermediária leva a um valor de α tendendo a $1+\gamma$, pois g_1 cai rapidamente à zero para um intervalo de tempo maior.

Para intervalos de tempo bem pequenos, pode-se observar pelas equações (89) e (90), que o caso de difusão intermediária leva a um α próximo de 1, uma vez que g_1 tende a 1. Todavia, em intervalos de tempo pequenos, o efeito de difusão numérica já tende naturalmente à zero, então se optou por trabalhar com $\alpha = 1 + \gamma$ que se aplica a qualquer situação.

Assim, a solução do balanço de massa para a concentração do soluto na fase móvel do MA-1 através da discretização pelo método do trapézio, com $\alpha = 1+\gamma$, foi considerada a solução mais adequada.

5.2.2 Avaliação dos métodos de resolução numérica do MA-2

Os resultados obtidos pelas simulações do MA-2, foram os mesmos obtidos pelo MA-1, apresentados na seção anterior. Inclusive os valores de instabilidade numérica máxima e valor máximo de concentração na fase móvel, adotando-se a RMT do MA-2 com $\alpha = 1+\gamma$, foram os mesmos do MA-1. Dessa forma, a solução do balanço de massa para a concentração do soluto na fase móvel do MA-2 através da discretização pelo método do trapézio, com $\alpha = 1+\gamma$, foi considerada a solução mais adequada.

A curva de ruptura obtida pelo MA-2, na RMT com $\alpha = 1+\gamma$, pode ser observada na Figura 20.

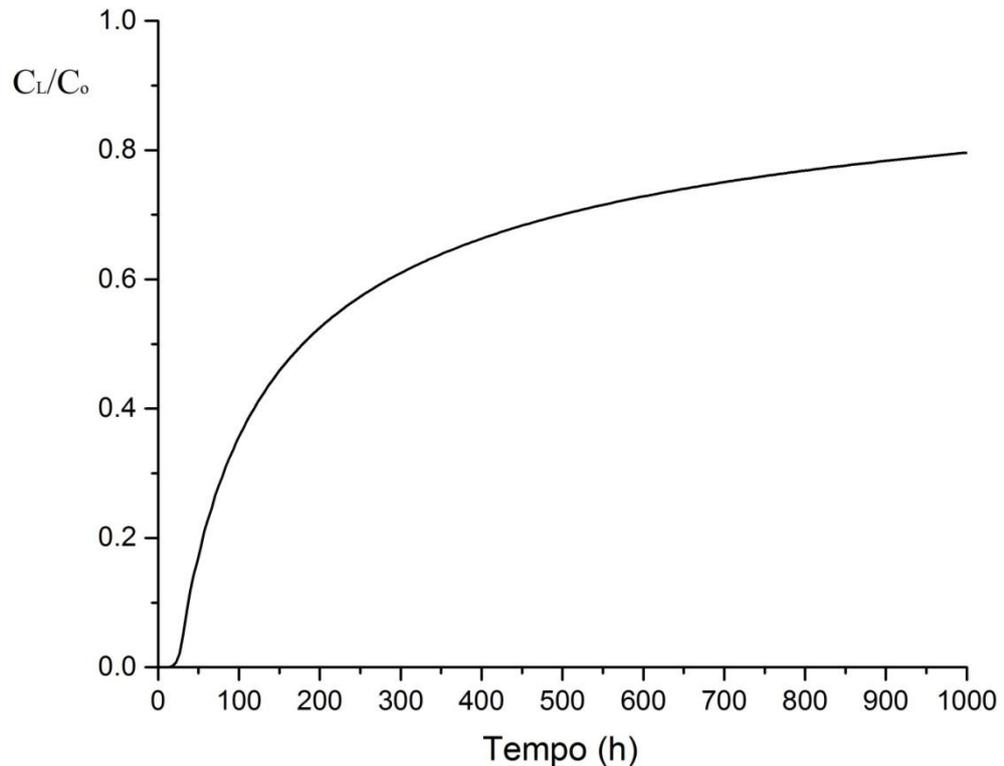


Figura 20 - Curva de ruptura obtida através da simulação do MA-2 em *Fortran 77*[®], adotando-se a discretização pelo método do trapézio na solução do balanço de massa para a concentração do soluto na fase móvel, com $\alpha = 1+\gamma$.

5.2.3 Comparativo entre as curvas de ruptura obtidas através das simulações do MA-1 e do MA-2

A Figura 21 apresenta um gráfico comparativo entre as curvas de ruptura obtidas pelas simulações em *Fortran 77*[®] do MA-1 e do MA-2, exibidas respectivamente nas figuras 19 e 20.

Como pode ser visualizado na Figura 21, em casos onde o diâmetro da partícula ao longo do leito é constante, a curva de ruptura obtida através do MA-1 é equivalente à curva de ruptura obtida através do MA-2, ambos adotando-se a discretização pelo método do trapézio na solução do balanço de massa para a concentração do soluto na fase móvel, com $C(1,1) = 0$ e $\alpha = 1+\gamma$, que foram as resoluções e condições que apresentaram maior representatividade e estabilidade.

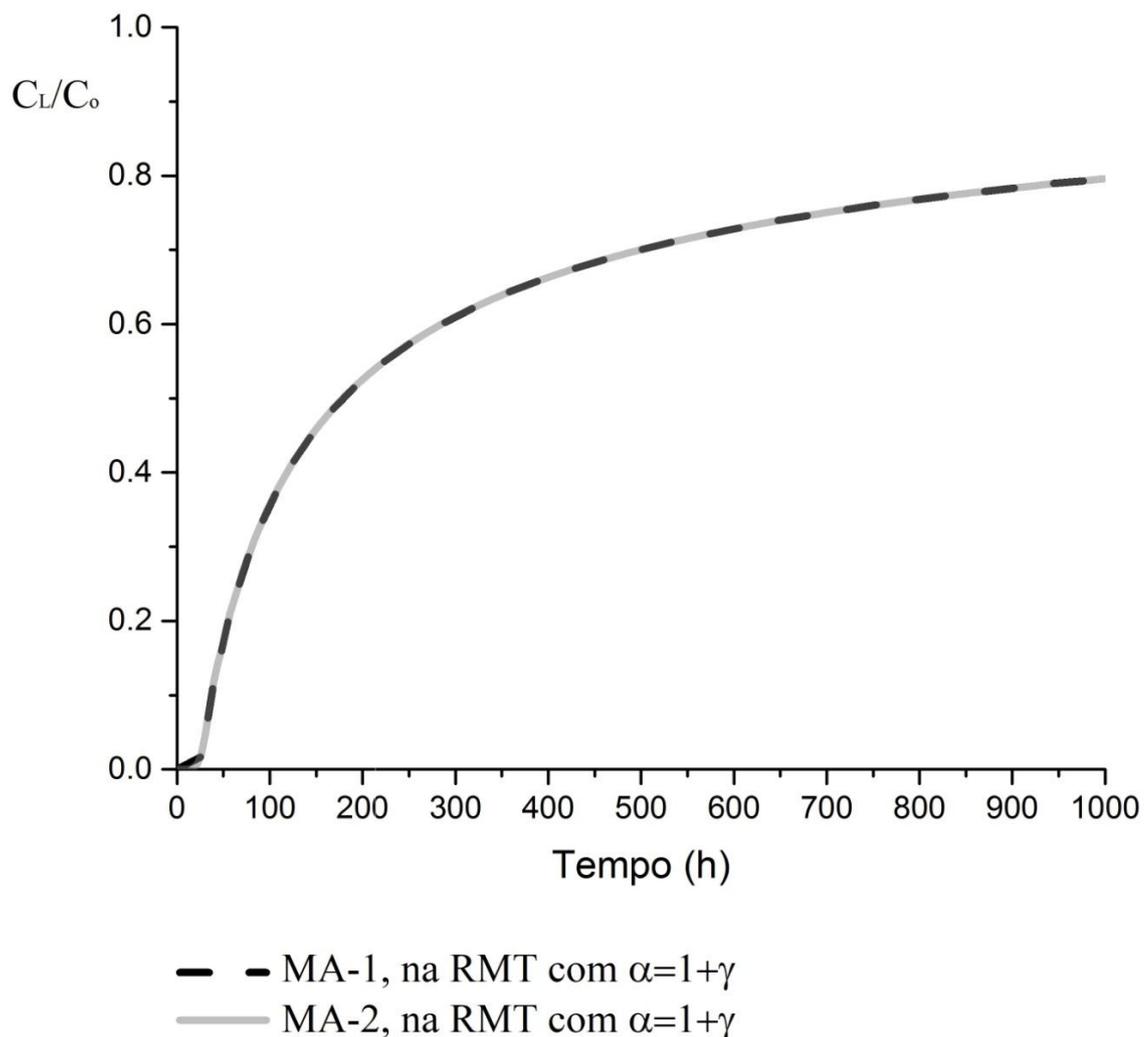


Figura 21 - Gráfico comparativo entre as curvas de ruptura obtidas através das simulações em *Fortran 77*[®] do MA-1 e do MA-2, ambas adotando-se a discretização pelo método do trapézio na solução do balanço de massa para a concentração do soluto na fase móvel, com $\alpha = 1+\gamma$.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES: SIMULAÇÕES E OTIMIZAÇÕES

6.1 VALIDAÇÃO DOS MODELOS PROPOSTOS, MA-1 E MA-2

Conforme apresentado nas seções 5.1 e 5.2, tanto para o MA-1 como para o MA-2, a resolução numérica do balanço de massa para a concentração do soluto na fase móvel através da discretização pelo método do trapézio, adotando-se a condição $C(1,1) = 0$ e o intervalo de tempo com $\alpha = 1+\gamma$ foi a resolução, com o método e a condição de melhor representatividade e estabilidade. Desta forma, para a validação do MA-1 e do MA-2 foram adotadas apenas a RMT com $C(1,1) = 0$ e com $\alpha = 1+\gamma$.

Os modelos propostos foram simulados em *Fortran 77*[®], utilizando-se as condições experimentais estudadas por Cardoso (2017) para o estudo de bioadsorção de zinco em leito fixo, adotando-se a vazão de $0,5 \text{ cm}^3/\text{min}$ e a concentração de entrada de 1 mmol/L , pois foi a melhor condição estudada pelo autor. Como esta concentração encontra-se na região linear da isoterma de Langmuir construída pelo autor, os modelos propostos são válidos.

O número de passos de tempo e de posição foram definidos, respectivamente, como 250 e 500, pois foram os valores que permitiram um passo de tempo de aproximadamente 1 min e que possibilitou atingir a total saturação do leito. Embora nos modelos propostos o tempo seja adimensional, para a construção de uma curva de ruptura é necessária a conversão para o tempo dimensional, através da equação (32).

As condições adotadas no experimento são apresentadas na Tabela 8.

Os parâmetros não mencionados no trabalho de Cardoso (2017) foram estimados por correlações de acordo com a literatura pertinente, conforme apresentado na seção 4.4. Alguns valores utilizados nas correlações foram obtidos da literatura, considerando-se como soluto e solvente, nitrato de zinco e água respectivamente, que foi a solução de alimentação utilizada por Cardoso (2017). Os valores adotados para a densidade da água, para o número de oxidação do ânion NO_3^- e para a condutividade equivalente iônica do NO_3^- são os mesmos apresentados na Tabela 6. Os demais parâmetros, bem como a fonte de consulta, são apresentados na Tabela 9.

Tabela 8 - Condições adotadas no experimento realizado por Cardoso (2017), utilizado como referência para as validações do MA-1 e do MA-2

Parâmetro/variável	unidade	valor
Raio da coluna, R_c	cm	0,300
Temperatura, T	K	298,0
Diâmetro da partícula, d_p	cm	0,0737
Porosidade da partícula, ε_p	adm	0,298
Vazão, Q_v	cm ³ /min	0,5
Comprimento do leito, L	cm	7,0
Constante de Langmuir, K_L	L/mmol	0,258
Capacidade máxima de adsorção, q_m	mmol/g	0,530
Densidade real da partícula pré-adsorção, ρ_p	g/cm ³	1547

adm: adimensional.

Fonte: Cardoso (2017).

Tabela 9 - Parâmetros obtidos da literatura, considerando-se como soluto e solvente, nitrato de zinco e água respectivamente

Parâmetro/variável	unidade	valor	Fonte
Viscosidade da água, μ_B	g/cm.min	0,53622	Geankoplis (1993)
Nox do Cátion Zn^{2+} , z_1	adm	+2	NA
Cond. eq. iônica do Zn^{2+} , λ_1	ohm/eq	52,80	Ohlweiler (1976)

adm: adimensional; cond: condutividade; eq: equivalente; NA: não aplicável;

Nox: número de oxidação.

Os valores obtidos através das correlações anteriormente descritas são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Parâmetros estimados através das correlações pertinentes para uso nas simulações dos modelos propostos, MA-1 e MA-2

Parâmetro estimado	unidade	valor
Porosidade do leito, ε_L	cm ²	0,410
Área da seção transversal, A_t	cm ²	0,283
Velocidade superficial, v_s	cm/min	1,768
Velocidade intersticial, v_i	cm/min	4,311
Constante de equilíbrio de adsorção linear, k_p	adm	211,537
Coeficiente de difusão livre, D_{AB}	cm ² /min	$7,27 \times 10^{-4}$
Coeficiente de difusão efetiva, D_p	cm ² /min	$1,60 \times 10^{-4}$
Coeficiente de dispersão axial ao longo do leito, E_b	cm ² /min	0,194
Número de Reynolds, Re	adm	0,242
Número de Schmidt, Sc	adm	739,416
Número de Sherwood, Sh	adm	14,724
Coef. transf. de massa no filme externo à partícula, k_f	cm/min	0,145
Número de Biot, Bi	adm	112,000

adm: adimensional; coef: coeficiente; transf: transferência.

Segundo Cardoso (2017), após o processo de adsorção a porosidade da partícula, determinada pelo autor através da técnica de porosimetria, aumentou para 0,32 e a densidade do adsorvente, determinada pelo autor através da técnica de picnometria, diminuiu para 1508 g/cm³. Dessa forma, os parâmetros estimados foram recalculados adotando-se os valores de densidade e porosidade do adsorvente pós-adsorção. Os resultados obtidos para os parâmetros estimados adotando-se estes valores são apresentados na Tabela 11. Apenas os parâmetros que sofreram alteração são apresentados. Os demais parâmetros permanecem com os valores mantidos, conforme descritos na Tabela 10.

O valor do número de Biot obtido adotando-se os valores pré e pós-processo de adsorção, como pode ser observado nas tabelas 10 e 11, foram altos o suficiente para valer a consideração do número de Biot tendendo a infinito, o que garante a aplicabilidade dos modelos propostos, MA-1 e MA-2.

Tabela 11 - Parâmetros estimados através das correlações pertinentes para uso nas simulações dos modelos propostos, adotando-se os valores de densidade e porosidade da partícula adsorvente após o processo de adsorção.

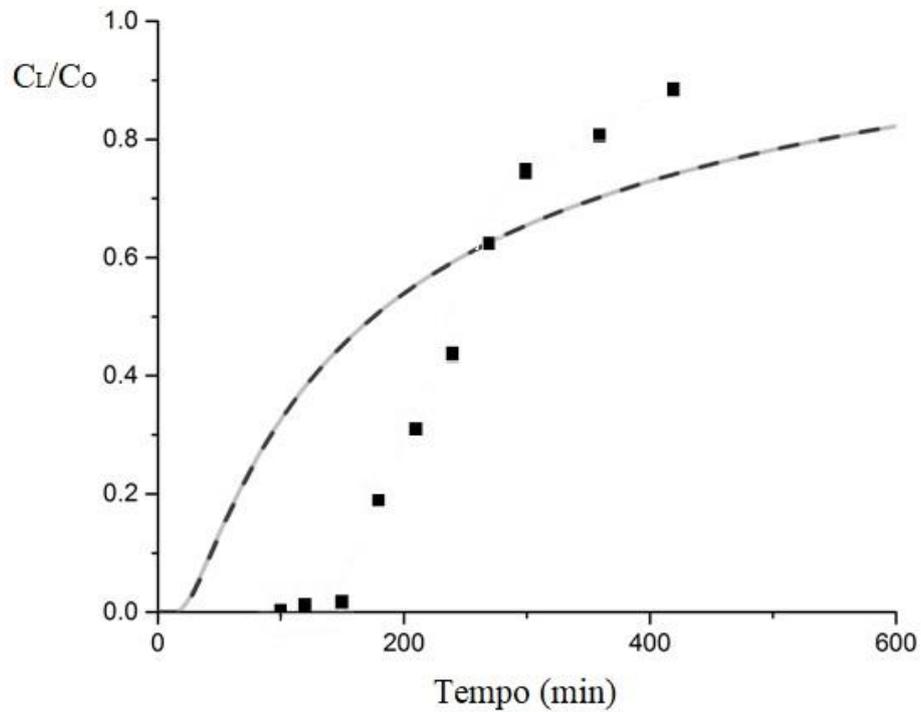
Parâmetro estimado	unidade	valor
Constante de equilíbrio de adsorção linear, k_p	adm	206,204
Coefficiente de difusão efetiva, D_p	cm ² /min	1,74x10 ⁻⁴
Número de Biot, Bi	adm	96,339

adm: adimensional.

Adotando-se os parâmetros estimados, utilizando-se os valores de porosidade e densidade do adsorvente pré-adsorção, as curvas de ruptura obtidas pelas simulações dos modelos propostos, MA-1 e MA-2, apresentaram um perfil bem distante do perfil ideal, não tendo uma boa concordância com a curva obtida experimentalmente por Cardoso (2017), como pode ser observado na Figura 22.

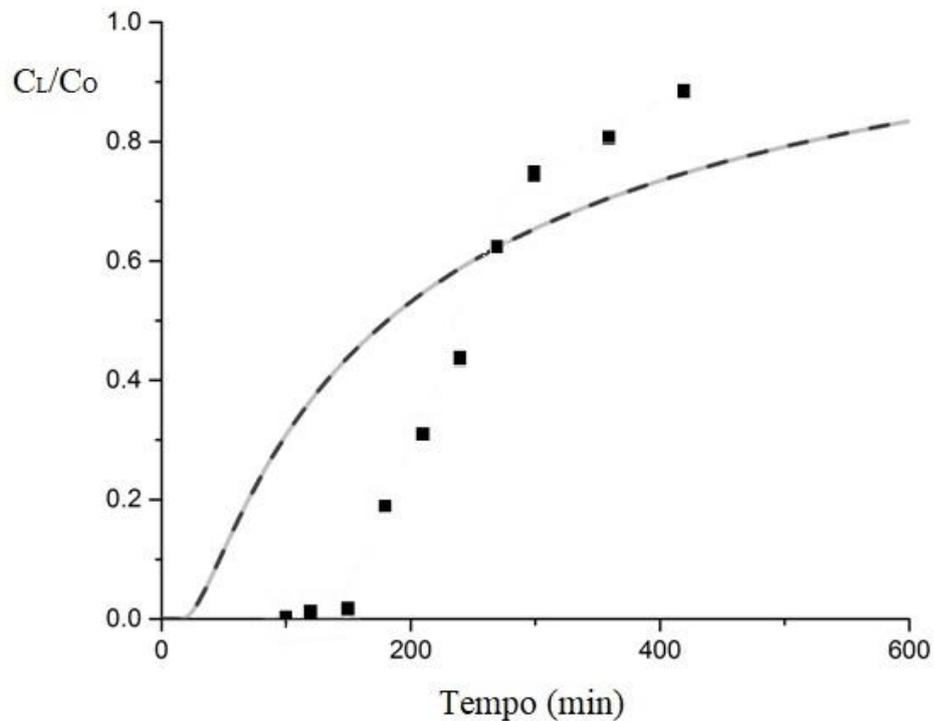
Adotando-se os parâmetros estimados, utilizando-se os valores de porosidade e densidade do adsorvente pós-adsorção, as curvas de ruptura obtidas pelas simulações dos modelos propostos, MA-1 e MA-2, também não apresentaram uma boa concordância com a curva obtida experimentalmente por Cardoso (2017), como pode ser observado na Figura 23.

As divergências observadas entre as simulações dos modelos propostos (MA-1 e MA-2) e o resultado experimental, provavelmente são consequência dos parâmetros que foram estimados com base em correlações da literatura, o que acaba acarretando certa incerteza à simulação. Outro fator que pode ter causado essa divergência é que Cardoso (2017) obteve as isotermas a 20 °C e a 30 °C, porém o experimento foi realizado a 25 °C. Nas correlações adotadas neste trabalho, foram utilizados os valores de q_m e K_L referentes à isoterma de Langmuir a 20 °C, pois é a que apresenta menor capacidade de adsorção. Essa divergência entre a temperatura da isoterma adotada e a temperatura adotada no experimento acarreta uma maior incerteza aos parâmetros estimados.



- Resultados experimentais obtidos por Cardoso (2017)
- MA-1, adotando-se os valores de ρ_p e ε_p antes do processo de adsorção
- - MA-2, adotando-se os valores de ρ_p e ε_p antes do processo de adsorção

Figura 22 - Gráfico comparativo entre as curvas de ruptura obtidas pelos modelos propostos, MA-1 e MA-2, através das simulações em *Fortran 77*[®], utilizando-se os valores de porosidade e densidade do adsorvente pré-adsorção, e a curva de ruptura obtida experimentalmente por Cardoso (2017). $\varepsilon_p=0,298$; $\rho_p = 1547 \text{ g/cm}^3$ e $D_p = 1,60 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{min}$.



- Resultados experimentais obtidos por Cardoso (2017)
- MA-1, adotando-se os valores de ρ_p e ε_p após o processo de adsorção
- - MA-2, adotando-se os valores de ρ_p e ε_p após o processo de adsorção

Figura 23 - Gráfico comparativo entre a curva de ruptura obtida pelos modelos propostos, MA-1 e MA-2, através das simulações em *Fortran 77*[®], utilizando-se os valores de porosidade e densidade do adsorvente pós-adsorção, e a curva de ruptura obtida experimentalmente por Cardoso (2017). $\varepsilon_p = 0,320$; $\rho_p = 1508 \text{ g/cm}^3$ e $D_p = 1,74 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{min}$.

Para que houvesse uma melhor adequação das curvas de ruptura obtidas pelas simulações do MA-1 e MA-2 à curva de ruptura obtida experimentalmente por Cardoso (2017), foram necessários alguns ajustes nos parâmetros, sendo: considerou-se a porosidade da partícula sendo $\varepsilon_p = 0,49$ e ajustou-se o valor do coeficiente de difusão efetiva, segundo a equação (251), de tal forma a se obter um número de Biot equivalente a 6 (o que equivale a $D_p = 1,82 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{min}$). Os demais parâmetros adotados nos modelos foram estimados de acordo com as correlações anteriormente descritas, adotando-se o valor da densidade do adsorvente após o processo de adsorção. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Parâmetros estimados através das correlações pertinentes para uso nas simulações dos modelos propostos, adotando-se o valor da densidade do adsorvente após o processo de adsorção, $\rho_p = 1508 \text{ g/cm}^3$; $\varepsilon_p = 0,49$ e $Bi = 6$ ($D_p = 1,82 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{min}$)

Parâmetro estimado	unidade	valor
Área da seção transversal, A_t	cm^2	0,283
Velocidade superficial, v_s	cm/min	1,768
Velocidade intersticial, v_i	cm/min	4,311
Constante de equilíbrio de adsorção linear, k_p	adm	206,204
Coeficiente de difusão livre, D_{AB}	cm^2/min	$7,27 \times 10^{-4}$
Coeficiente de dispersão axial ao longo do leito, E_b	cm^2/min	0,194
Número de Reynolds, Re	adm	0,242
Número de Schmidt, Sc	adm	739,416
Número de Sherwood, Sh	adm	14,724
Coef. transf. de massa no filme externo à partícula, k_f	cm/min	0,145

adm: adimensional; coef: coeficiente; transf: transferência.

O número de Biot adotado no ajuste realizado, $Bi = 6$, é ainda consideravelmente superior a 0,1 (caso em que apenas a resistência externa à transferência de massa é significativa). Isso permite considerar a resistência à transferência de massa externa da fase líquida para a fase sólida como muito pequena, respeitando a limitação dos modelos.

As curvas de ruptura, obtidas pelas simulações em *Fortran77*[®] do MA-1 e do MA-2, com os parâmetros descritos nas tabelas 8 e 12 são apresentadas na Figura 24.

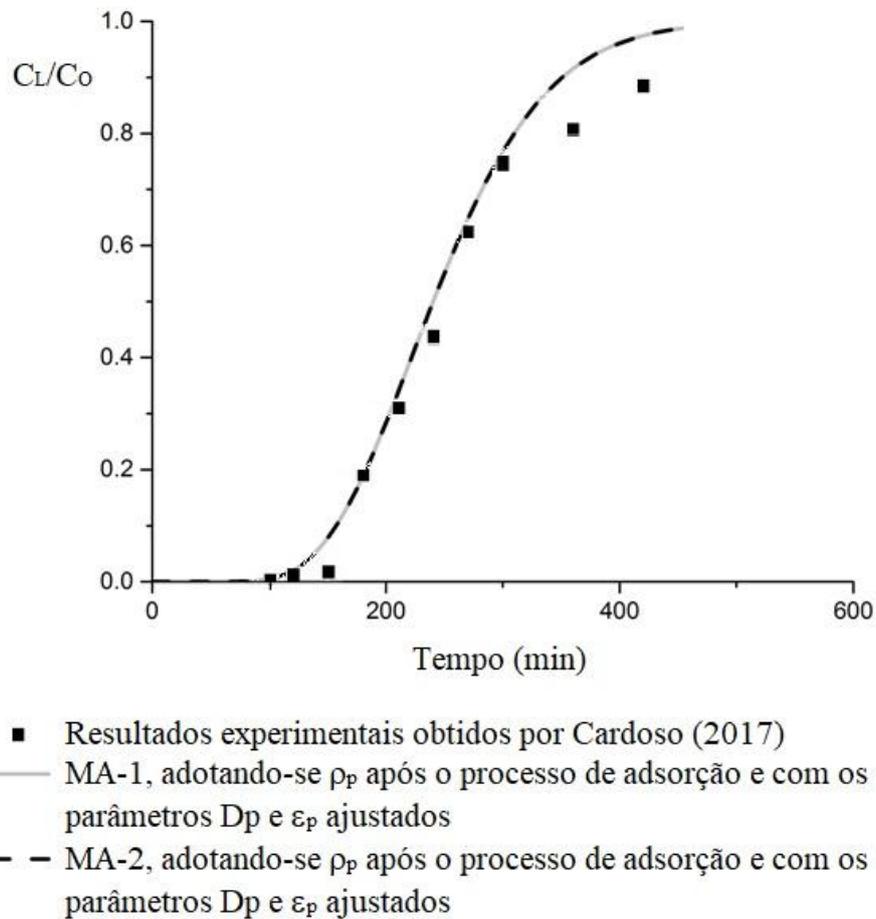


Figura 24 - Gráfico comparativo entre a curva de ruptura obtida experimentalmente por Cardoso (2017) e as curvas de ruptura obtidas pelos modelos propostos, MA-1 e MA-2, através das simulações em *Fortran 77*[®], utilizando-se o valor da densidade do adsorvente pós-adsorção, e os valores de porosidade da partícula e coeficiente de difusão efetiva ajustados. $\varepsilon_p = 0,490$; $\rho_p = 1508 \text{ g/cm}^3$ e $D_p = 1,82 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{min}$.

Como pode ser observado na Figura 24, após a adequação dos parâmetros necessários, os modelos propostos foram capazes de descrever, com um bom ajuste, a curva de ruptura obtida experimentalmente por Cardoso (2017) para a bioadsorção de Zn^{2+} em alginato da alga *sargassum filipendula*. A necessidade desses ajustes pode estar relacionada à correlação utilizada para estimar o coeficiente de difusão efetiva, D_p , que pode não ter sido adequada a esta condição experimental, bem como à porosidade da partícula medida pelo autor, que pode ter aumentado mais do que o valor medido ou ainda sofrido alguma interferência do

método de medição adotado pelo autor, interferindo significativamente no formato da curva de ruptura obtida.

Pela Figura 24, também é possível verificar que não houve diferença significativa entre as simulações em *Fortran 77*[®] do MA-1 e do MA-2 para os estudos adotando-se um único d_p ao longo do leito.

6.2 INFLUÊNCIA DO DIÂMETRO DA PARTÍCULA SOBRE A CURVA DE RUPTURA

Os modelos propostos, MA-1 e o MA-2, pela RMT, adotando-se $C(1,1) = 0$ e $\alpha = 1 + \gamma$, que foram os métodos/condições que apresentaram os resultados mais adequados, foram simulados em *Fortran 77*[®], adotando-se os mesmos parâmetros utilizados para o processo de adsorção de cobre com a argila calcinada Verde-Iodo, em leito fixo, estudado por Almeida Neto (2011) na vazão de 3 mL/min, que foi a vazão que apresentou os melhores resultados segundo o autor.

A fim de avaliar a influência do diâmetro da partícula sobre a curva de ruptura, em um leito com d_p uniforme, o diâmetro de partícula utilizado pelo autor, $d_p = 855 \mu\text{m}$, foi variado para mais e para menos, respeitando-se as proporções recomendadas de $D/d_p > 10$ (Winterberg e Tsotsas, 2000) e $L/d_p > 100$ (Miller e King, 1966 apud Chen et al, 1968). Os diâmetros de partícula adotados neste estudo são apresentados na Tabela 13, juntamente com a perda de carga da coluna, calculada a partir da equação (3).

A alteração do diâmetro de partícula influencia nos cálculos do coeficiente de dispersão axial ao longo do leito, E_b , do coeficiente de transferência de massa no filme externo à partícula, k_f , e portanto, do número de Biot, Bi , como pode ser observado pelas equações (244), (245), (249) e (251). Os parâmetros E_b , k_f e Bi foram recalculados a partir das correlações descritas anteriormente, para cada diâmetro de partícula adotado neste estudo e também são apresentados na Tabela 13.

Todos os demais parâmetros e variáveis tiveram seus valores mantidos, conforme descritos anteriormente nas tabelas 5 e 7.

Como pode ser observado na Tabela 13, os valores obtidos para o número de Biot são altos o suficiente para valer a consideração de Biot tendendo a infinito,

sendo assim, esses diâmetros de partícula respeitam a aplicabilidade dos modelos propostos e, portanto, podem ser adotados.

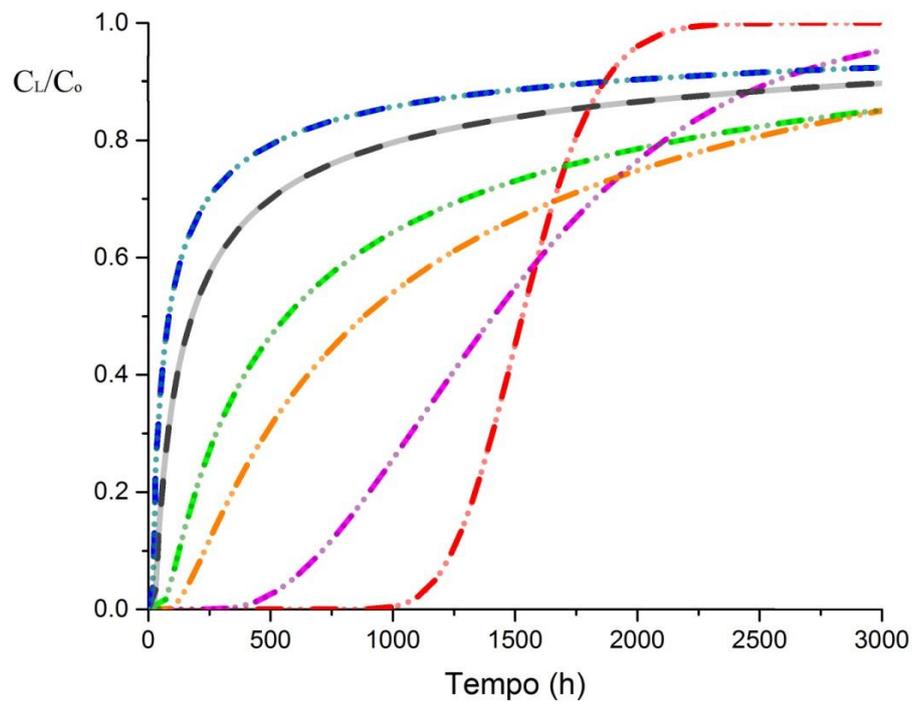
Tabela 13 – Perda de carga total da coluna e parâmetros estimados através das correlações pertinentes para cada diâmetro de partícula estudado

dp_n [μm]	$E_{b,n}$ [cm^2/min]	$k_{f,n}$ [cm/min]	Bi_n [adm]	ΔP (N/m^2)
42,75	0,039	0,853	288,769	7730,17
128,25	0,056	0,409	414,955	859,50
299,25	0,090	0,232	548,824	158,08
427,50	0,115	0,182	617,377	77,54
1282,50	0,286	0,087	887,158	8,67

Os resultados obtidos através das simulações do MA-1 e do MA-2 em *Fortran 77*[®], adotando-se um diâmetro de partícula uniforme em todo o leito, conforme dp 's apresentados na Tabela 13 são apresentados na Figura 25 e são comparados ao dp original utilizado pelo autor, $dp = 855 \mu\text{m}$.

Através da Figura 25, é possível visualizar que quanto maior o diâmetro de partícula adotado, mais rapidamente ocorre a saturação do leito e por consequência, menor é o tempo de ruptura obtido. Outra observação importante é que à medida que o diâmetro da partícula diminui, a inflexão da curva de ruptura vai se modificando, sendo que com $dp = 128,25 \mu\text{m}$, a curva começa a inverter sua forma e somente no dp limite, $dp = 42,75 \mu\text{m}$, a curva adquire um formato em “S”, porém com esse dp a perda de carga da coluna é excessivamente alta, sendo aproximadamente 400 vezes superior à perda de carga adotando-se o dp de referência, $dp = 855 \mu\text{m}$ ($\Delta P = 19,425 \text{ N}/\text{m}^2$). A variação do formato da curva de ruptura decorrente do tamanho de partícula utilizado pode ser explicada da seguinte forma: em partículas maiores a área superficial total do leito é menor, porém o tamanho do poro a ser percorrido no processo de difusão é maior. Como consequência, a capacidade total de adsorção é menor e o soluto terá que se difundir por um caminho maior, resultando em uma ruptura mais rápida e uma saturação total do leito mais lenta.

Também é possível verificar, através da Figura 25, que não houve diferença significativa entre as simulações em *Fortran 77*[®] do MA-1 e do MA-2 para os estudos adotando-se um único dp ao longo do leito.



- MA-1 com dp único ao longo do leito: $dp=42,75 \mu\text{m}$ (5% do dp referência)
- MA-1 com dp único ao longo do leito: $dp=128,25 \mu\text{m}$ (15% do dp referência)
- MA-1 com dp único ao longo do leito: $dp=299,25 \mu\text{m}$ (35% do dp referência)
- MA-1 com dp único ao longo do leito: $dp=427,50 \mu\text{m}$ (50% do dp referência)
- MA-1 com dp único ao longo do leito: $dp=855,00 \mu\text{m}$ (dp referência)
- MA-1 com dp único ao longo do leito: $dp=1282,50 \mu\text{m}$ (150% do dp referência)
- MA-2 com dp único ao longo do leito: $dp=42,75 \mu\text{m}$ (5% do dp referência)
- MA-2 com dp único ao longo do leito: $dp=128,25 \mu\text{m}$ (15% do dp referência)
- MA-2 com dp único ao longo do leito: $dp=299,25 \mu\text{m}$ (35% do dp referência)
- MA-2 com dp único ao longo do leito: $dp=427,50 \mu\text{m}$ (50% do dp referência)
- MA-1 com dp único ao longo do leito: $dp=855,00 \mu\text{m}$ (dp referência)
- MA-2 com dp único ao longo do leito: $dp=1282,50 \mu\text{m}$ (150% do dp referência)

Figura 25 - Curvas de ruptura, para diferentes dp 's constantes ao longo do leito, obtidas através das simulações em *Fortran 77*[®], do MA-1 e do MA-2, adotando-se a discretização pelo método do trapézio na solução dos balanços de massa para a concentração do soluto na fase móvel, com $\alpha = 1+\gamma$ e $C(1,1) = 0$.

6.3 ESTUDOS COM PERFIL DE DIÂMETRO DE PARTÍCULAS VARIÁVEL AO LONGO DO LEITO

Adotando-se os mesmos parâmetros/variáveis utilizados para o processo de adsorção de cobre com a argila calcinada Verde-lodo, em leito fixo, estudado por Almeida Neto (2011) na vazão de 3 mL/min, foi realizado um estudo considerando-se um perfil de diâmetro de partículas variável ao longo do leito, variando-se o diâmetro de partícula estudado pelo autor para mais e para menos, respeitando-se as proporções recomendadas de $D/d_p > 10$ (Winterberg e Tsotsas, 2000) e $L/d_p > 100$ (Miller e King, 1966 *apud* Chen et al, 1968). Os dois modelos propostos, MA-1 e MA-2, foram comparados a fim de se avaliar a importância de se considerar, no desenvolvimento do modelo matemático, a variação do coeficiente de dispersão axial juntamente com a variação do diâmetro das partículas ao longo do leito.

A perda de carga parcial, $\Delta P_{n,p}$, para cada n-ésima porção do leito, foi calculada através de uma adaptação da equação de Ergun, descrita pela equação (3), sendo que o comprimento do leito, L, passa a ser multiplicado pela fração do leito, $F_{b,n}$, correspondente à porção em questão, da seguinte forma:

$$\Delta P_{n,p} = L \cdot F_{b,n} \left[\frac{150 \cdot v_s \cdot \mu_B \cdot (1 - \varepsilon_b)^2}{dp_n^2 \cdot \varepsilon_b^3} + \left(1,75 \cdot \rho_B \cdot v_s^2 \cdot \frac{(1 - \varepsilon_b)}{dp_n \cdot \varepsilon_b^3} \right) \right] \quad (252)$$

onde dp_n é o diâmetro de partícula correspondente à n-ésima porção do leito.

A perda de carga total da coluna ΔP_T foi calculada segundo a equação abaixo:

$$\Delta P_T = \sum_{n=1}^{n_T} \Delta P_{n,p} \quad (253)$$

onde n_T é o número total de porções utilizadas no leito. O valor de ΔP_T obtido é dado em N/m^2 , adotando-se L em m, v_s em $m \cdot s^{-1}$, μ_B em Pa.s e ρ_B em $kg \cdot m^{-3}$.

Como o MA-1 considera o coeficiente de dispersão axial constante ao longo do leito, foi utilizada a média ponderada dos valores de E_b referente a cada dp adotado e suas respectivas frações, conforme a relação:

$$E_{b,mp} = \sum_{n=1}^{n_T} E_{b,n} \cdot F_{b,n} \quad (254)$$

onde $E_{b,mp}$ corresponde a média ponderada dos coeficientes de dispersão axial referente à cada porção do leito.

6.3.1 Estudos com três porções no leito

Adotaram-se três porções no leito, sendo uma com o diâmetro de partícula original utilizado por Almeida Neto (2011), 855 μm , outra com um diâmetro de partícula 20 % maior, 1026 μm e outra com um diâmetro de partícula 20 % menor, 684 μm .

O número de passos de posição foi definido como 2000 e o número de passos de tempo foi definido como 1400, permitindo que a concentração na fase móvel, na saída da coluna, atingisse a saturação total do leito e fosse disponibilizada em um intervalo de tempo inferior à uma hora, a fim de se permitir as comparações necessárias entre os estudos realizados. Embora nos modelos propostos o tempo seja adimensional, para fins de comparação do tempo de ruptura, é necessária a conversão para o tempo dimensional, através da equação (32), visando verificar qual estudo apresenta maior tempo de ruptura.

6.3.1.1 Estudo comparativo entre o d_p variável e uniforme ao longo do leito

A definição das frações adotadas no leito foi elaborada de tal forma que a porção do leito com $d_p = 855 \mu\text{m}$ possuisse a maior fração do leito e que as porções com $d_p = 684 \mu\text{m}$ e $d_p = 1026 \mu\text{m}$ possuissem frações iguais do leito. Essa distribuição foi feita a fim de avaliar a funcionalidade dos modelos propostos, pois como o tamanho das partículas foi variado em igual percentual, para mais e para menos, e ambas ocupam frações iguais do leito, é esperado que a curva de ruptura deste estudo seja igual ou muito próxima da curva de ruptura adotando-se apenas $d_p = 855 \mu\text{m}$, apresentada na Figura 21. Na definição das frações do leito adotadas, também foi levada em consideração a perda de carga total da coluna, ΔP_T , visando mantê-la próxima à perda de carga obtida ao se adotar o d_p único de 855 μm .

As frações do leito correspondentes a cada diâmetro de partícula, bem como a perda de carga de cada fração, calculada pela equação (252), e a perda de carga total da coluna, calculada pela equação (253), são apresentadas na Tabela 14, onde o subscrito n refere-se ao valor para a n -ésima porção do leito.

Adotando-se todo o leito com $d_p = 855 \mu\text{m}$, obtém-se uma perda de carga $\Delta P_T = 19,425 \text{ N/m}^2$. A diferença entre essa perda de carga e a perda de carga adotando-se o perfil de diâmetro de partícula variável ao longo do leito, conforme

definido na Tabela 14, foi pequena, correspondendo a 3,84 %. Este valor é aceitável caso haja um aumento do tempo de ruptura.

Tabela 14 - Frações do leito correspondentes a cada diâmetro de partícula e sua respectiva perda de carga

dp_n [μm]	Fração do leito, $F_{b,n}$	$\Delta P_{n,p}$ [N/m^2]
684,0	0,15	4,553
855,0	0,70	13,616
1026,0	0,15	2,029
Perda de carga total da coluna, ΔP_T [N/m^2]		20,198

Os parâmetros influenciados pela alteração do diâmetro de partícula (E_b , k_f e Bi), foram recalculados a partir das correlações descritas pelas equações (244), (245) e (251) respectivamente. Os valores obtidos, para cada diâmetro de partícula adotado neste estudo, são apresentados na Tabela 15, onde o subscrito n refere-se ao valor para a n -ésima porção do leito.

Todos os demais parâmetros e variáveis tiveram seus valores mantidos, conforme descritos anteriormente nas tabelas 5 e 7.

Tabela 15 - Parâmetros estimados através das correlações pertinentes para cada diâmetro de partícula adotado no estudo.

dp_n [μm]	$E_{b,n}$ [cm^2/min]	$k_{f,n}$ [cm/min]	Bi_n [adm]
684,0	0,167	0,133	720,959
855,0	0,201	0,115	776,052
1026,0	0,235	0,101	824,177

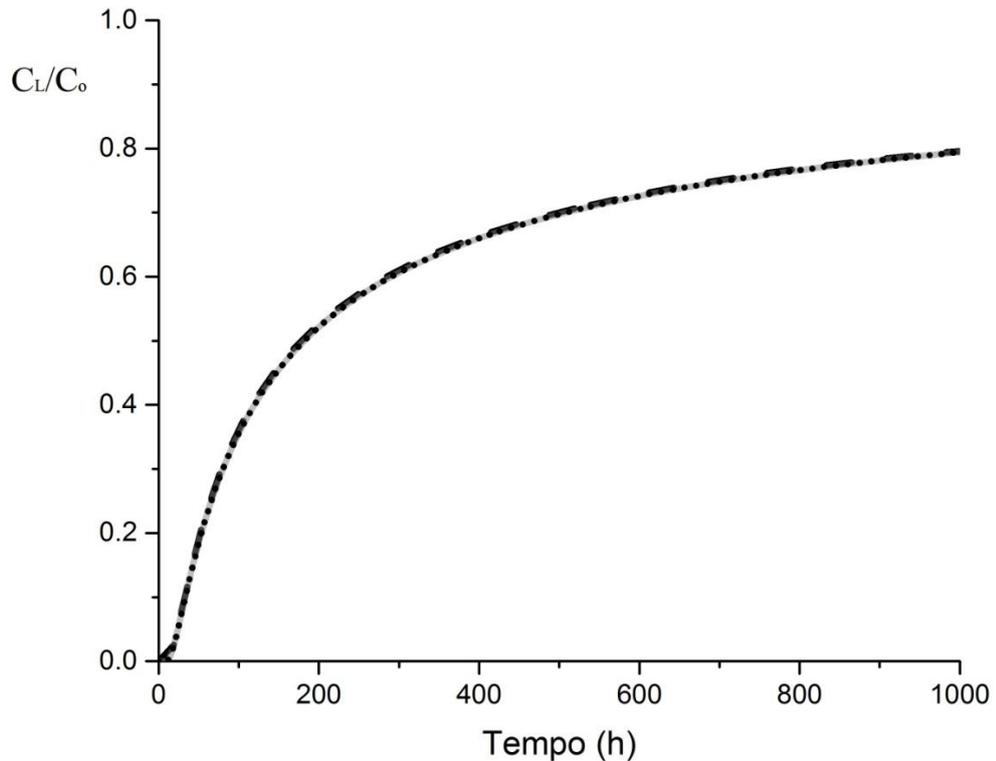
Como os valores obtidos para o número de Biot, apresentados na Tabela 15, são altos o suficiente para valer a consideração de Biot tendendo a infinito, esses diâmetros de partícula respeitam a aplicabilidade dos modelos propostos e, portanto, podem ser adotados.

➤ *Resultados obtidos com o MA-1*

Como o MA-1 considera o coeficiente de dispersão axial constante ao longo do leito, foi adotada a média ponderada dos valores de E_b , calculada através da equação (254), adotando-se os valores de $E_{b,n}$ apresentados na Tabela 15 e os valores de $F_{b,n}$ adotados na Tabela 14, obtendo-se $E_{b,mp} = 0,201 \text{ cm}^2/\text{min}$.

O perfil de diâmetro de partículas variável ao longo do leito, adotando-se os dp 's nas frações descritas na Tabela 14, utilizando-se os parâmetros apresentados nas tabelas 5 e 7 e adotando-se o coeficiente de dispersão axial constante ao longo do leito e equivalente a $0,201 \text{ cm}^2/\text{min}$, foi simulado em *Fortran 77*[®] através do MA-1, com o balanço de massa para a concentração do soluto na fase móvel resolvido através da discretização pelo método do trapézio e adotando-se $C(1,1) = 0$ e $\alpha = 1 + \gamma$.

Neste estudo também foi avaliada a influencia de se adotar um perfil de diâmetro de partícula crescente e decrescente ao longo do leito. O gráfico comparativo entre a curva de ruptura adotando-se um único diâmetro de partícula, $855 \mu\text{m}$, e as curvas de ruptura com perfil crescente e decrescente de diâmetro de partícula ao longo do leito, conforme dp_n e $F_{b,n}$ definidos na Tabela 14, é exibido na Figura 26.



- — MA-1 com diâmetro de partícula único ao longo do leito: $dp=855\mu\text{m}$
- MA-1 com perfil decrescente de diâmetro de partícula ao longo do leito: $dp_1=1026\mu\text{m}$ ($F_{b,1}=0,15$); $dp_2=855\mu\text{m}$ ($F_{b,2}=0,70$); $dp_3=684\mu\text{m}$ ($F_{b,3}=0,15$)
- MA-1 com perfil crescente de diâmetro de partícula ao longo do leito: $dp_1=684\mu\text{m}$ ($F_{b,1}=0,15$); $dp_2=855\mu\text{m}$ ($F_{b,2}=0,70$); $dp_3=1026\mu\text{m}$ ($F_{b,3}=0,15$)

Figura 26 - Gráfico comparativo entre as curvas de ruptura obtidas pelas simulações em *Fortran 77*[®] do MA-1 adotando-se: um único diâmetro de partícula ao longo do leito; um perfil crescente de diâmetro de partícula ao longo do leito e um perfil decrescente de diâmetro de partícula ao longo do leito.

Como se pode observar na Figura 26, as curvas de ruptura com perfil de dp variável ao longo do leito foram muito próximas da curva com dp único, como era esperado, indicando uma boa funcionalidade do MA-1.

Ainda analisando a Figura 26, também se pode observar que as curvas de ruptura com perfil crescente e decrescente de dp ao longo do leito foram equivalentes. Dessa forma, para avaliar qual perfil de dp é mais adequado (crescente ou decrescente ao longo do leito) é necessário verificar o tempo de ruptura de cada perfil. Considerando-se o tempo de ruptura, t_b , como o tempo correspondente ao momento em que a concentração na saída do leito atinge 5 % da

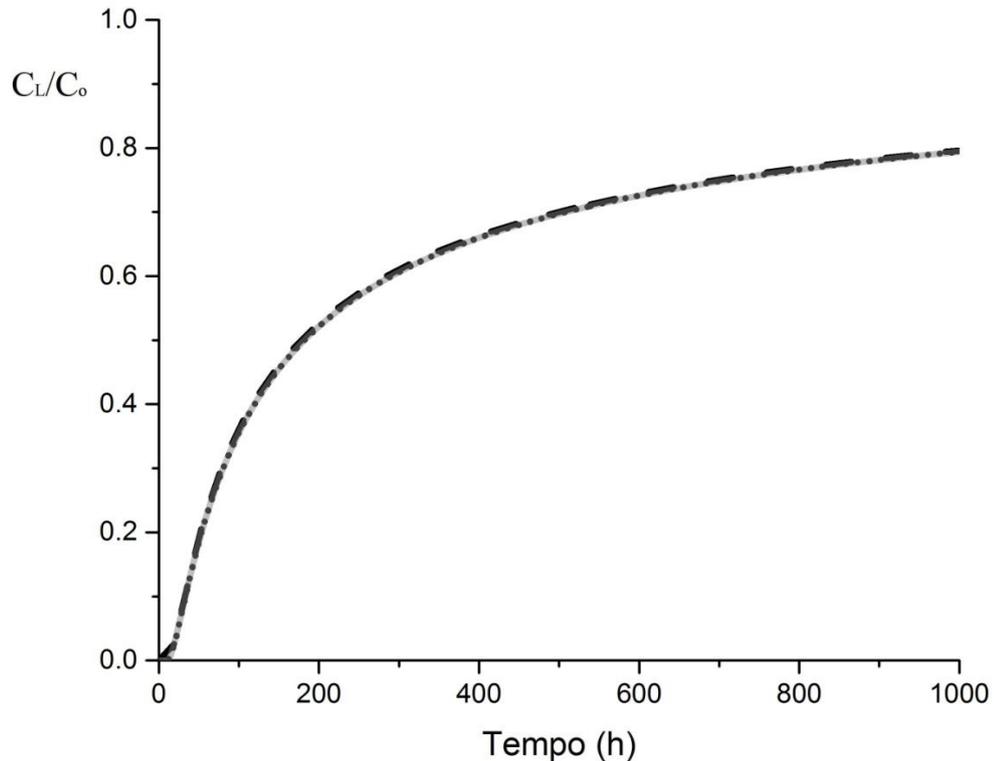
concentração de alimentação, ambos os perfis, crescente e decrescente ao longo do leito, apresentaram $t_b = 23,907$ h, porém a concentração na saída do leito neste instante foi de 4,9271 % de C_o para o perfil crescente e de 4,9223 % de C_o para o perfil decrescente, ou seja, embora essa diferença seja insignificante, no perfil decrescente a coluna se encontra menos saturada, sendo portanto a configuração mais adequada. Ambos os perfis, crescente e decrescente ao longo do leito, apresentaram tempo de ruptura superior à coluna com dp único, que por sua vez apresenta $t_b = 23,136$ h, conferindo um aumento de 3,33 % no tempo de ruptura da coluna.

➤ *Resultados obtidos com o MA-2*

Como o MA-2 permite a variação do coeficiente de dispersão axial ao longo do leito, para cada posição no leito foi utilizado o valor de E_b correspondente, conforme apresentado na Tabela 15.

O perfil de diâmetro de partículas variável ao longo do leito, adotando-se os dp 's nas frações descritas na Tabela 14, utilizando-se os parâmetros apresentados nas tabelas 5 e 7 e adotando-se o coeficiente de dispersão axial específico para cada posição do leito, conforme apresentado na Tabela 15, foi simulado em *Fortran 77*[®] através do MA-2, com o balanço de massa para a concentração do soluto na fase móvel resolvido através da discretização pelo método do trapézio e adotando-se $C(1,1) = 0$ e $\alpha = 1 + \gamma$.

Também foi avaliada a influencia de se adotar um perfil de diâmetro de partícula crescente e decrescente ao longo do leito. O gráfico comparativo entre a curva de ruptura adotando-se um único diâmetro de partícula, 855 μm , e as curvas de ruptura com perfil crescente e decrescente de diâmetro de partícula ao longo do leito, conforme dp_n e $F_{b,n}$ definidos na Tabela 14, é exibido na Figura 27.



- — MA-2 com diâmetro de partícula único ao longo do leito: $dp=855\mu\text{m}$
- MA-2 com perfil decrescente de diâmetro de partícula ao longo do leito: $dp_1=1026\mu\text{m}$ ($F_{b,1}=0,15$); $dp_2=855\mu\text{m}$ ($F_{b,2}=0,70$); $dp_3=684\mu\text{m}$ ($F_{b,3}=0,15$)
- MA-2 com perfil crescente de diâmetro de partícula ao longo do leito: $dp_1=684\mu\text{m}$ ($F_{b,1}=0,15$); $dp_2=855\mu\text{m}$ ($F_{b,2}=0,70$); $dp_3=1026\mu\text{m}$ ($F_{b,3}=0,15$)

Figura 27 - Gráfico comparativo entre as curvas de ruptura obtidas pelas simulações em *Fortran 77*[®] do MA-2 adotando-se: um único diâmetro de partícula ao longo do leito; um perfil crescente de diâmetro de partícula ao longo do leito e um perfil decrescente de diâmetro de partícula ao longo do leito.

Como se pode observar na Figura 27, as curvas de ruptura com perfil de dp variável ao longo do leito foram muito próximas da curva com dp único, como era esperado, indicando uma boa funcionalidade do MA-2.

Assim como no MA-1, as curvas de ruptura obtidas pela simulação do MA-2 com perfil crescente e decrescente ao longo do leito foram equivalentes. Ambos os perfis, crescente e decrescente ao longo do leito, apresentaram $t_b = 23,907$ h, porém a concentração na saída do leito neste instante foi de 4,9179 % de C_0 para o perfil crescente e de 4,9134 % de C_0 para o perfil decrescente, ou seja, embora essa

diferença seja insignificante, no perfil decrescente a coluna se encontra menos saturada, sendo portanto a configuração mais adequada. Ambos os perfis de diâmetro de partícula, crescente e decrescente, forneceram um aumento de 3,33 % no tempo de ruptura em relação à coluna adotando-se um d_p único em todo o leito.

➤ *Comparativo entre os resultados obtidos com o MA-1 e o MA-2*

O gráfico comparativo entre as curvas de ruptura obtidas pelas simulações do MA-1 e MA-2, para o perfil de d_p crescente e decrescente, são apresentadas nas figuras 28 e 29, respectivamente.

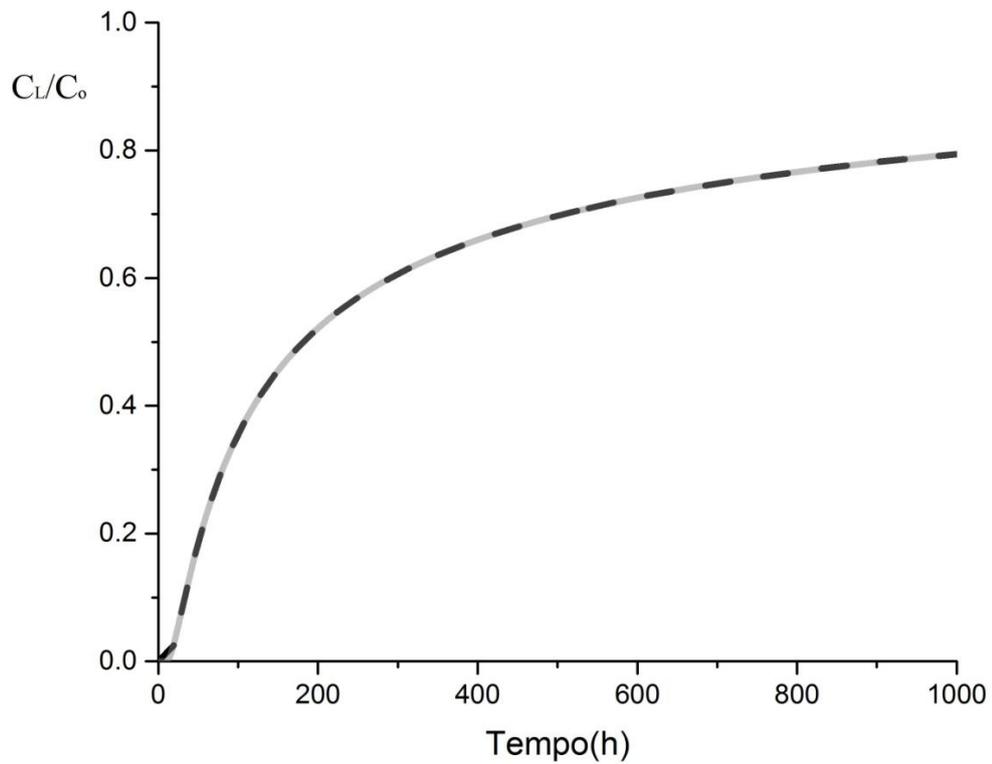
Pela análise das figuras 28 e 29, pode-se perceber que as simulações do MA-1 e do MA-2 em *Fortran 77*[®], forneceram curvas de ruptura equivalentes tanto para o perfil de diâmetro de partículas crescente como decrescente.

Conforme apresentado anteriormente, o MA-1 e o MA-2 apresentaram o mesmo tempo de ruptura, $t_b = 23,907$ h, divergindo apenas no valor da concentração na saída do leito neste instante. A Tabela 16 apresenta as concentrações na saída do leito, obtidas através das simulações do MA-1 e do MA-2, para fins de comparação.

Tabela 16 - Concentrações na saída do leito, no tempo de ruptura $t_b = 23,907$ h, obtidas através das simulações em *Fortran 77*[®] do MA-1 e do MA-2, adotando-se o perfil de diâmetro de partículas

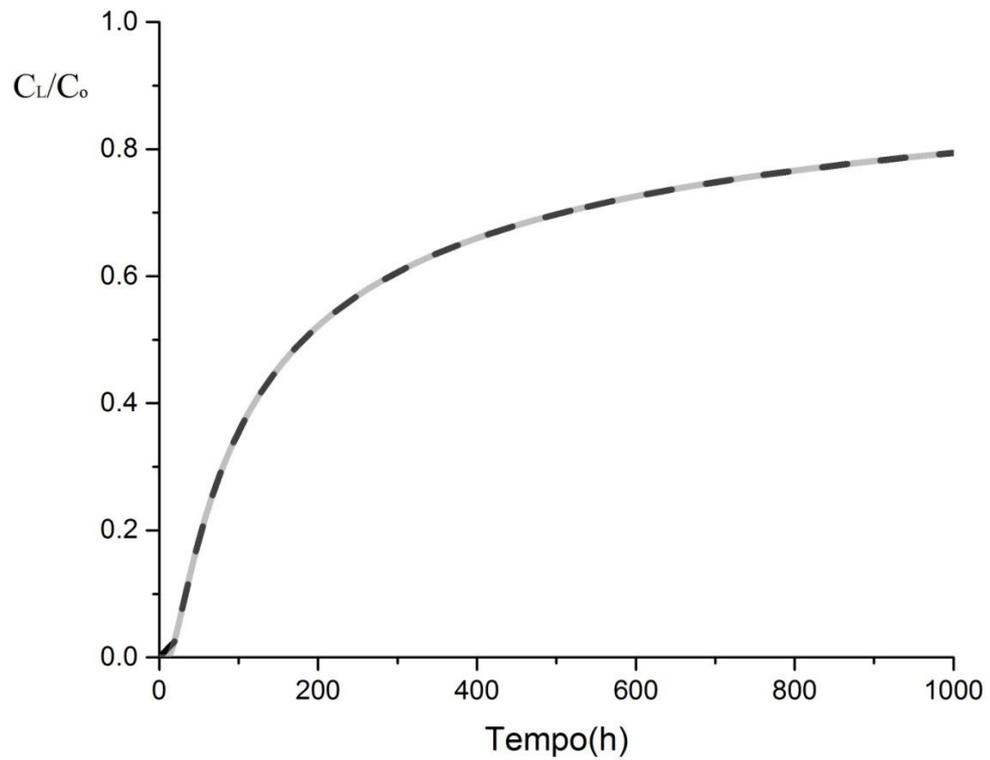
Perfil d_p	C_L/C_o no tempo de ruptura	
	MA-1	MA-2
Crescente	0,049271	0,049179
Decrescente	0,049223	0,049134

Como pode ser observado na Tabela 16, a diferença entre o valor da concentração na saída do leito no tempo de ruptura para cada um dos modelos propostos é muito pequena, sendo perceptível apenas na quarta casa decimal, sendo uma diferença considerada irrelevante.



- — MA-1 com perfil crescente de diâmetro de partícula ao longo do leito:
 $dp_1=684\mu\text{m}$ ($F_{b,1}=0,15$); $dp_2=855\mu\text{m}$ ($F_{b,2}=0,70$); $dp_3=1026\mu\text{m}$ ($F_{b,3}=0,15$)
- MA-2 com perfil crescente de diâmetro de partícula ao longo do leito:
 $dp_1=684\mu\text{m}$ ($F_{b,1}=0,15$); $dp_2=855\mu\text{m}$ ($F_{b,2}=0,70$); $dp_3=1026\mu\text{m}$ ($F_{b,3}=0,15$)

Figura 28 - Gráfico comparativo entre as curvas de ruptura obtidas pelas simulações em *Fortran 77*[®] do MA-1 e do MA-2 adotando-se um perfil crescente de diâmetro de partícula ao longo do leito.



- — MA-1 com perfil decrescente de diâmetro de partícula ao longo do leito:
 $dp_1=1026\mu\text{m}$ ($F_{b,1}=0,15$); $dp_2=855\mu\text{m}$ ($F_{b,2}=0,70$); $dp_3=684\mu\text{m}$ ($F_{b,3}=0,15$)
- MA-2 com perfil decrescente de diâmetro de partícula ao longo do leito:
 $dp_1=1026\mu\text{m}$ ($F_{b,1}=0,15$); $dp_2=855\mu\text{m}$ ($F_{b,2}=0,70$); $dp_3=684\mu\text{m}$ ($F_{b,3}=0,15$)

Figura 29 - Gráfico comparativo entre as curvas de ruptura obtidas pelas simulações em *Fortran 77*[®] do MA-1 e do MA-2 adotando-se um perfil decrescente de diâmetro de partícula ao longo do leito.

As simulações em *Fortran 77*[®], tanto do MA-1 como do MA-2, com ambos os perfis de diâmetro de partícula, crescente e decrescente, forneceram um aumento de 3,33 % no tempo de ruptura em relação à coluna adotando-se um dp único em todo o leito e mostraram que o perfil de diâmetro de partícula decrescente foi o mais adequado. Dessa forma, pelo estudo adotando-se os diâmetros de partícula de acordo com as frações descritas na Tabela 14, não houve diferença significativa entre o MA-1 e o MA-2.

6.3.1.2 Estudo da influência da variação da fração do leito correspondente a cada dp

Primeiramente foi feito um planejamento experimental para as simulações com perfil de diâmetro de partículas, adotando-se três porções no leito. Para o planejamento experimental foram feitas as seguintes considerações:

- A fração de cada porção do leito deve possuir apenas uma casa decimal;
- Nenhuma porção do leito pode possuir fração nula;
- O valor máximo para cada fração do leito deve ser 0,8, pois o leito é composto por três porções e cada uma possui valor mínimo de 0,1.

Utilizando-se os diâmetros de partícula apresentados na Tabela 15 e respeitando-se as considerações apresentadas acima, foram obtidas as combinações possíveis para a composição das frações do leito, apresentadas nas tabelas 17 e 18.

Nos estudos desta seção não foi levada em consideração a perda de carga total da coluna, pois o objetivo principal destes estudos foi verificar a influência da variação da fração do leito correspondente a cada dp , verificando seu impacto na curva de ruptura.

Tabela 17 - Estudos realizados adotando-se três porções no leito, com perfil de diâmetro de partículas crescente

Estudo	$F_{b,1}$ ($dp_1 = 684 \mu\text{m}$)	$F_{b,2}$ ($dp_2 = 855 \mu\text{m}$)	$F_{b,3}$ ($dp_3 = 1026 \mu\text{m}$)
1	0,1	0,1	0,8
2	0,1	0,2	0,7
3	0,1	0,3	0,6
4	0,1	0,4	0,5
5	0,1	0,5	0,4
6	0,1	0,6	0,3
7	0,1	0,7	0,2
8	0,1	0,8	0,1
9	0,2	0,1	0,7
10	0,2	0,2	0,6
11	0,2	0,3	0,5
12	0,2	0,4	0,4
13	0,2	0,5	0,3
14	0,2	0,6	0,2
15	0,2	0,7	0,1
16	0,3	0,1	0,6
17	0,3	0,2	0,5
18	0,3	0,3	0,4
19	0,3	0,4	0,3
20	0,3	0,5	0,2
21	0,3	0,6	0,1
22	0,4	0,1	0,5
23	0,4	0,2	0,4
24	0,4	0,3	0,3
25	0,4	0,4	0,2
26	0,4	0,5	0,1
27	0,5	0,1	0,4
28	0,5	0,2	0,3
29	0,5	0,3	0,2
30	0,5	0,4	0,1
31	0,6	0,1	0,3
32	0,6	0,2	0,2
33	0,6	0,3	0,1
34	0,7	0,1	0,2
35	0,7	0,2	0,1
36	0,8	0,1	0,1

Tabela 18 - Estudos realizados adotando-se três porções no leito, com perfil de diâmetro de partículas decrescente

Estudo	$F_{b,1}$ ($dp_1 = 1026 \mu\text{m}$)	$F_{b,2}$ ($dp_2 = 855 \mu\text{m}$)	$F_{b,3}$ ($dp_3 = 684 \mu\text{m}$)
37	0,1	0,1	0,8
38	0,1	0,2	0,7
39	0,1	0,3	0,6
40	0,1	0,4	0,5
41	0,1	0,5	0,4
42	0,1	0,6	0,3
43	0,1	0,7	0,2
44	0,1	0,8	0,1
45	0,2	0,1	0,7
46	0,2	0,2	0,6
47	0,2	0,3	0,5
48	0,2	0,4	0,4
49	0,2	0,5	0,3
50	0,2	0,6	0,2
51	0,2	0,7	0,1
52	0,3	0,1	0,6
53	0,3	0,2	0,5
54	0,3	0,3	0,4
55	0,3	0,4	0,3
56	0,3	0,5	0,2
57	0,3	0,6	0,1
58	0,4	0,1	0,5
59	0,4	0,2	0,4
60	0,4	0,3	0,3
61	0,4	0,4	0,2
62	0,4	0,5	0,1
63	0,5	0,1	0,4
64	0,5	0,2	0,3
65	0,5	0,3	0,2
66	0,5	0,4	0,1
67	0,6	0,1	0,3
68	0,6	0,2	0,2
69	0,6	0,3	0,1
70	0,7	0,1	0,2
71	0,7	0,2	0,1
72	0,8	0,1	0,1

Cada estudo foi simulado em *Fortran 77*[®], utilizando-se ambos os modelos propostos, MA-1 e MA-2.

Para a análise dos resultados, as seguintes saídas foram avaliadas: tempo de ruptura (t_b), concentração na saída do leito no ponto de ruptura (C_L em t_b) e tamanho da ZTM.

Para medir o tamanho da ZTM, foi considerado o tempo entre a concentração na saída do leito ir de 5 % a 75 % de C_o (Δt_{5-75}). Usualmente é utilizado o tempo entre a concentração na saída do leito ir de 5 % a 95 % de C_o , porém como os estudos da seção 6.3.1.1 apresentaram uma saturação muito lenta, como pode ser observado nas figuras 26 e 27, foi escolhida uma concentração menor para o limite superior, evitando-se um excessivo tempo computacional.

➤ *Resultados obtidos com o MA-1*

O perfil de diâmetro de partículas variável ao longo do leito, adotando-se os dp 's nas frações conforme apresentado nas tabelas 17 e 18, utilizando-se os parâmetros apresentados nas tabelas 5 e 7 e adotando-se a média ponderada do coeficiente de dispersão axial, foi simulado em *Fortran 77*[®] através do MA-1, com o balanço de massa para a concentração do soluto na fase móvel resolvido através da discretização pelo método do trapézio e adotando-se $C(1,1) = 0$ e $\alpha = 1 + \gamma$. Para o cálculo da média ponderada do coeficiente de dispersão axial, $E_{b,mp}$, foi utilizada a equação (254).

Os resultados obtidos são apresentados nas tabelas 19 e 20.

Tabela 19 - Resultados obtidos através das simulações do MA-1 em *Fortran 77*[®] para os estudos realizados adotando-se três porções no leite, com perfil de diâmetro de partículas crescente, sendo $dp_1 = 684 \mu\text{m}$, $dp_2 = 855 \mu\text{m}$ e $dp_3 = 1026 \mu\text{m}$

Estudo	$E_{b,mp}$			[cm ² /min]	t_b [h]	C_L em t_b	Δt_{5-75} [h]
	$F_{b,1}$	$F_{b,2}$	$F_{b,3}$				
1	0,1	0,1	0,8	0,225	18,508	0,046759	557,567
2	0,1	0,2	0,7	0,221	19,280	0,047612	574,533
3	0,1	0,3	0,6	0,218	20,051	0,048324	592,271
4	0,1	0,4	0,5	0,215	20,822	0,048909	610,008
5	0,1	0,5	0,4	0,211	21,593	0,049382	626,974
6	0,1	0,6	0,3	0,208	22,364	0,049752	644,711
7	0,1	0,7	0,2	0,204	22,364	0,045784	663,991
8	0,1	0,8	0,1	0,201	23,136	0,046114	681,728
9	0,2	0,1	0,7	0,218	20,051	0,046318	599,983
10	0,2	0,2	0,6	0,215	20,822	0,046925	617,720
11	0,2	0,3	0,5	0,211	21,593	0,047422	634,686
12	0,2	0,4	0,4	0,208	22,364	0,047817	653,194
13	0,2	0,5	0,3	0,204	23,136	0,048120	670,932
14	0,2	0,6	0,2	0,201	23,907	0,048338	688,669
15	0,2	0,7	0,1	0,198	24,678	0,048480	707,177
16	0,3	0,1	0,6	0,211	22,364	0,049921	642,398
17	0,3	0,2	0,5	0,208	22,364	0,045944	660,906
18	0,3	0,3	0,4	0,204	23,136	0,046272	678,644
19	0,3	0,4	0,3	0,201	23,907	0,046516	697,152
20	0,3	0,5	0,2	0,198	24,678	0,046685	714,889
21	0,3	0,6	0,1	0,194	25,449	0,046785	733,398
22	0,4	0,1	0,5	0,204	23,907	0,048498	685,584
23	0,4	0,2	0,4	0,201	24,678	0,048637	704,093
24	0,4	0,3	0,3	0,198	25,449	0,048706	722,601
25	0,4	0,4	0,2	0,194	26,220	0,048714	740,338
26	0,4	0,5	0,1	0,191	26,992	0,048664	758,847
27	0,5	0,1	0,4	0,198	25,449	0,046935	730,313
28	0,5	0,2	0,3	0,194	26,220	0,046970	748,821
29	0,5	0,3	0,2	0,191	26,992	0,046948	767,330
30	0,5	0,4	0,1	0,187	27,763	0,046875	785,838
31	0,6	0,1	0,3	0,191	27,763	0,048709	774,271
32	0,6	0,2	0,2	0,187	28,534	0,048558	792,779
33	0,6	0,3	0,1	0,184	29,305	0,048365	812,059
34	0,7	0,1	0,2	0,184	30,076	0,049926	818,999
35	0,7	0,2	0,1	0,181	30,847	0,049628	838,279
36	0,8	0,1	0,1	0,177	31,619	0,047705	865,270

Tabela 20 - Resultados obtidos através das simulações do MA-1 em *Fortran 77*[®] para os estudos realizados adotando-se três porções no leite, com perfil de diâmetro de partículas decrescente, sendo $dp_1 = 1026 \mu\text{m}$, $dp_2 = 855 \mu\text{m}$ e $dp_3 = 684 \mu\text{m}$

Estudo	$E_{b,mp}$			$[\text{cm}^2/\text{min}]$	t_b [h]	C_L em t_b	Δt_{5-75} [h]
	$F_{b,1}$	$F_{b,2}$	$F_{b,3}$				
37	0,1	0,1	0,8	0,177	31,619	0,047665	865,270
38	0,1	0,2	0,7	0,181	30,847	0,049586	838,279
39	0,1	0,3	0,6	0,184	29,305	0,048323	812,059
40	0,1	0,4	0,5	0,187	27,763	0,046833	785,838
41	0,1	0,5	0,4	0,191	26,992	0,048620	759,618
42	0,1	0,6	0,3	0,194	25,449	0,046740	733,398
43	0,1	0,7	0,2	0,198	24,678	0,048434	707,177
44	0,1	0,8	0,1	0,201	23,136	0,046068	681,728
45	0,2	0,1	0,7	0,184	30,076	0,049883	819,771
46	0,2	0,2	0,6	0,187	28,534	0,048515	793,550
47	0,2	0,3	0,5	0,191	26,992	0,046905	767,330
48	0,2	0,4	0,4	0,194	26,220	0,048669	741,110
49	0,2	0,5	0,3	0,198	24,678	0,046639	714,889
50	0,2	0,6	0,2	0,201	23,907	0,048291	689,440
51	0,2	0,7	0,1	0,204	23,136	0,049979	663,220
52	0,3	0,1	0,6	0,191	27,763	0,048665	775,042
53	0,3	0,2	0,5	0,194	26,220	0,046926	748,821
54	0,3	0,3	0,4	0,198	25,449	0,048661	722,601
55	0,3	0,4	0,3	0,201	23,907	0,046470	697,152
56	0,3	0,5	0,2	0,204	23,136	0,048072	670,932
57	0,3	0,6	0,1	0,208	22,364	0,049702	645,483
58	0,4	0,1	0,5	0,198	25,449	0,046891	730,313
59	0,4	0,2	0,4	0,201	24,678	0,048590	704,093
60	0,4	0,3	0,3	0,204	23,136	0,046226	678,644
61	0,4	0,4	0,2	0,208	22,364	0,047769	653,194
62	0,4	0,5	0,1	0,211	21,593	0,049331	627,745
63	0,5	0,1	0,4	0,204	23,907	0,048450	686,355
64	0,5	0,2	0,3	0,208	22,364	0,045897	660,906
65	0,5	0,3	0,2	0,211	21,593	0,047373	635,457
66	0,5	0,4	0,1	0,215	20,822	0,048857	610,008
67	0,6	0,1	0,3	0,211	22,364	0,049871	642,398
68	0,6	0,2	0,2	0,215	20,822	0,046875	617,720
69	0,6	0,3	0,1	0,218	20,051	0,048271	592,271
70	0,7	0,1	0,2	0,218	20,051	0,046267	599,983
71	0,7	0,2	0,1	0,221	19,280	0,047559	575,305
72	0,8	0,1	0,1	0,225	18,508	0,046705	558,339

Adotando-se um único d_p em todo o leito, $d_p = 855 \mu\text{m}$, obtém-se: $t_b = 23,136 \text{ h}$; C_L em $t_b = 0,047938$ e $\Delta t_{5-75} = 674,016 \text{ h}$.

Adotando-se um perfil crescente de diâmetro de partículas ao longo do leito, pode-se perceber, conforme observado na Tabela 19, que através do Estudo 1, obteve-se $\Delta t_{5-75} = 557,567 \text{ h}$, reduzindo a ZTM em 17,277 % em relação ao leito adotando-se um único $d_p = 855 \mu\text{m}$, porém o tempo de ruptura diminui para 18,508 h, equivalente a uma redução de 20,000 % em t_b . Através do Estudo 36, obteve-se $t_b = 31,619 \text{ h}$, um aumento de 36,667 % no tempo de ruptura em relação ao leito adotando-se um único $d_p = 855 \mu\text{m}$, porém obtém-se $\Delta t_{5-75} = 865,270 \text{ h}$, o que equivale a um aumento da ZTM de 28,375 %.

Adotando-se um perfil decrescente de diâmetro de partículas ao longo do leito, pode-se perceber, conforme observado na Tabela 20, que através do Estudo 37, obteve-se $t_b = 31,619 \text{ h}$, um aumento de 36,667 % no tempo de ruptura em relação ao leito adotando-se um único $d_p = 855 \mu\text{m}$, porém obtém-se $\Delta t_{5-75} = 865,270 \text{ h}$, o que equivale a um aumento da ZTM de 28,375 %. Através do Estudo 72, obteve-se o valor de $\Delta t_{5-75} = 558,339 \text{ h}$, reduzindo a ZTM em 17,162 % em relação ao leito adotando-se um único $d_p = 855 \mu\text{m}$, porém o tempo de ruptura diminui para 18,508 h, equivalente a uma redução de 20,000 % em t_b .

Os resultados obtidos adotando-se o perfil crescente e decrescente foram muito semelhantes. Como pode ser verificado nas tabelas 19 e 20, os estudos 36 e 37, apresentaram o mesmo tempo de ruptura, porém o valor de C_L em t_b para o perfil decrescente é menor, o que significa que a coluna está menos saturada e, portanto, o perfil decrescente é a configuração mais adequada para aumento do t_b nas mesmas condições. O Estudo 01 apresentou Δt_{5-75} menor do que o Estudo 72, ou seja, o perfil crescente é mais adequado para a redução da ZTM nas mesmas condições.

Dessa forma, através dos resultados obtidos através das simulações do MA-1 em *Fortran 77*[®] para os estudos realizados, pode-se concluir que quanto maior é a fração do leito utilizando-se maiores diâmetros de partícula, menor é a ZTM, ou seja, menor é o tempo entre a ruptura e a saturação do leito, porém o tempo de ruptura em si é menor. De maneira análoga, quanto maior é a fração do leito utilizando-se menores diâmetros de partícula, maior é o tempo de ruptura, porém a ZTM é maior.

➤ *Resultados obtidos com o MA-2*

Para as simulações com o MA-2, para cada posição no leito foi utilizado o valor de E_b correspondente ao d_p utilizado, conforme apresentado na Tabela 15.

O perfil de diâmetro de partículas variável ao longo do leito, adotando-se os d_p 's nas frações conforme apresentado nas tabelas 17 e 18, utilizando-se os parâmetros apresentados nas tabelas 5 e 7 e adotando-se o coeficiente de dispersão axial específico para cada posição do leito, conforme apresentado na Tabela 15, foi simulado em *Fortran 77*[®] através do MA-2, com o balanço de massa para a concentração do soluto na fase móvel resolvido através da discretização pelo método do trapézio e adotando-se $C(1,1) = 0$ e $\alpha = 1 + \gamma$.

Os resultados obtidos são apresentados nas tabelas 21 e 22.

Comparando-se as tabelas 21 e 22 com as tabelas 19 e 20, pode-se observar que os resultados obtidos através das simulações em *Fortran 77*[®] do MA-2 foram muito semelhantes às simulações em *Fortran 77*[®] do MA-1 para o mesmo estudo, apresentando as mesmas tendências e comportamentos, levando às mesmas conclusões que o MA-1.

Tabela 21 - Resultados obtidos através das simulações do MA-2 em *Fortran 77*[®] para os estudos realizados adotando-se três porções no leite, com perfil de diâmetro de partículas crescente, sendo $dp_1 = 684 \mu\text{m}$, $dp_2 = 855 \mu\text{m}$ e $dp_3 = 1026 \mu\text{m}$

Estudo	$F_{b,1}$	$F_{b,2}$	$F_{b,3}$	t_b [h]	C_L em t_b	Δt_{5-75} [h]
1	0,1	0,1	0,8	18,508	0,046622	557,567
2	0,1	0,2	0,7	19,280	0,047474	575,305
3	0,1	0,3	0,6	20,051	0,048189	592,271
4	0,1	0,4	0,5	20,822	0,048781	610,008
5	0,1	0,5	0,4	21,593	0,049264	627,745
6	0,1	0,6	0,3	22,364	0,049648	645,483
7	0,1	0,7	0,2	23,136	0,049940	663,220
8	0,1	0,8	0,1	23,136	0,046046	681,728
9	0,2	0,1	0,7	20,051	0,046125	599,983
10	0,2	0,2	0,6	20,822	0,046743	617,720
11	0,2	0,3	0,5	21,593	0,047252	635,457
12	0,2	0,4	0,4	22,364	0,047664	653,194
13	0,2	0,5	0,3	23,136	0,047985	670,932
14	0,2	0,6	0,2	23,907	0,048224	688,669
15	0,2	0,7	0,1	24,678	0,048389	707,177
16	0,3	0,1	0,6	22,364	0,049699	642,398
17	0,3	0,2	0,5	23,136	0,049990	660,135
18	0,3	0,3	0,4	23,136	0,046093	678,644
19	0,3	0,4	0,3	23,907	0,046360	697,152
20	0,3	0,5	0,2	24,678	0,046553	714,889
21	0,3	0,6	0,1	25,449	0,046680	733,398
22	0,4	0,1	0,5	23,907	0,048273	685,584
23	0,4	0,2	0,4	24,678	0,048437	704,093
24	0,4	0,3	0,3	25,449	0,048534	722,601
25	0,4	0,4	0,2	26,220	0,048570	741,110
26	0,4	0,5	0,1	26,992	0,048551	759,618
27	0,5	0,1	0,4	25,449	0,046726	730,313
28	0,5	0,2	0,3	26,220	0,046792	748,821
29	0,5	0,3	0,2	26,992	0,046801	767,330
30	0,5	0,4	0,1	27,763	0,046761	785,838
31	0,6	0,1	0,3	27,763	0,048527	774,271
32	0,6	0,2	0,2	28,534	0,048411	793,550
33	0,6	0,3	0,1	29,305	0,048253	812,059
34	0,7	0,1	0,2	30,076	0,049783	819,771
35	0,7	0,2	0,1	30,847	0,049522	838,279
36	0,8	0,1	0,1	31,619	0,047611	865,270

Tabela 22 - Resultados obtidos através das simulações do MA-2 em *Fortran 77*[®] para os estudos realizados adotando-se três porções no leite, com perfil de diâmetro de partículas decrescente, sendo $dp_1 = 1026 \mu\text{m}$, $dp_2 = 855 \mu\text{m}$ e $dp_3 = 684 \mu\text{m}$

Estudo	$F_{b,1}$	$F_{b,2}$	$F_{b,3}$	t_b [h]	C_L em t_b	Δt_{5-75} [h]
37	0,1	0,1	0,8	31,619	0,047574	866,042
38	0,1	0,2	0,7	30,847	0,049483	838,279
39	0,1	0,3	0,6	29,305	0,048213	812,059
40	0,1	0,4	0,5	27,763	0,046721	786,610
41	0,1	0,5	0,4	26,992	0,048509	759,618
42	0,1	0,6	0,3	25,449	0,046638	733,398
43	0,1	0,7	0,2	24,678	0,048345	707,177
44	0,1	0,8	0,1	23,136	0,046003	681,728
45	0,2	0,1	0,7	30,076	0,049743	819,771
46	0,2	0,2	0,6	28,534	0,048371	793,550
47	0,2	0,3	0,5	26,992	0,046761	767,330
48	0,2	0,4	0,4	26,220	0,048528	741,110
49	0,2	0,5	0,3	24,678	0,046511	715,660
50	0,2	0,6	0,2	23,907	0,048180	689,440
51	0,2	0,7	0,1	23,136	0,049893	663,220
52	0,3	0,1	0,6	27,763	0,048486	775,042
53	0,3	0,2	0,5	26,220	0,046751	748,821
54	0,3	0,3	0,4	25,449	0,048491	722,601
55	0,3	0,4	0,3	23,907	0,046317	697,152
56	0,3	0,5	0,2	23,136	0,047941	670,932
57	0,3	0,6	0,1	22,364	0,049601	645,483
58	0,4	0,1	0,5	25,449	0,046685	730,313
59	0,4	0,2	0,4	24,678	0,048394	704,093
60	0,4	0,3	0,3	23,136	0,046050	679,415
61	0,4	0,4	0,2	22,364	0,047619	653,194
62	0,4	0,5	0,1	21,593	0,049217	627,745
63	0,5	0,1	0,4	23,907	0,048229	686,355
64	0,5	0,2	0,3	23,136	0,049944	660,135
65	0,5	0,3	0,2	21,593	0,047206	635,457
66	0,5	0,4	0,1	20,822	0,048733	610,008
67	0,6	0,1	0,3	22,364	0,049651	642,398
68	0,6	0,2	0,2	20,822	0,046696	617,720
69	0,6	0,3	0,1	20,051	0,048140	592,271
70	0,7	0,1	0,2	20,051	0,046078	599,983
71	0,7	0,2	0,1	19,280	0,047425	575,305
72	0,8	0,1	0,1	18,508	0,046572	558,339

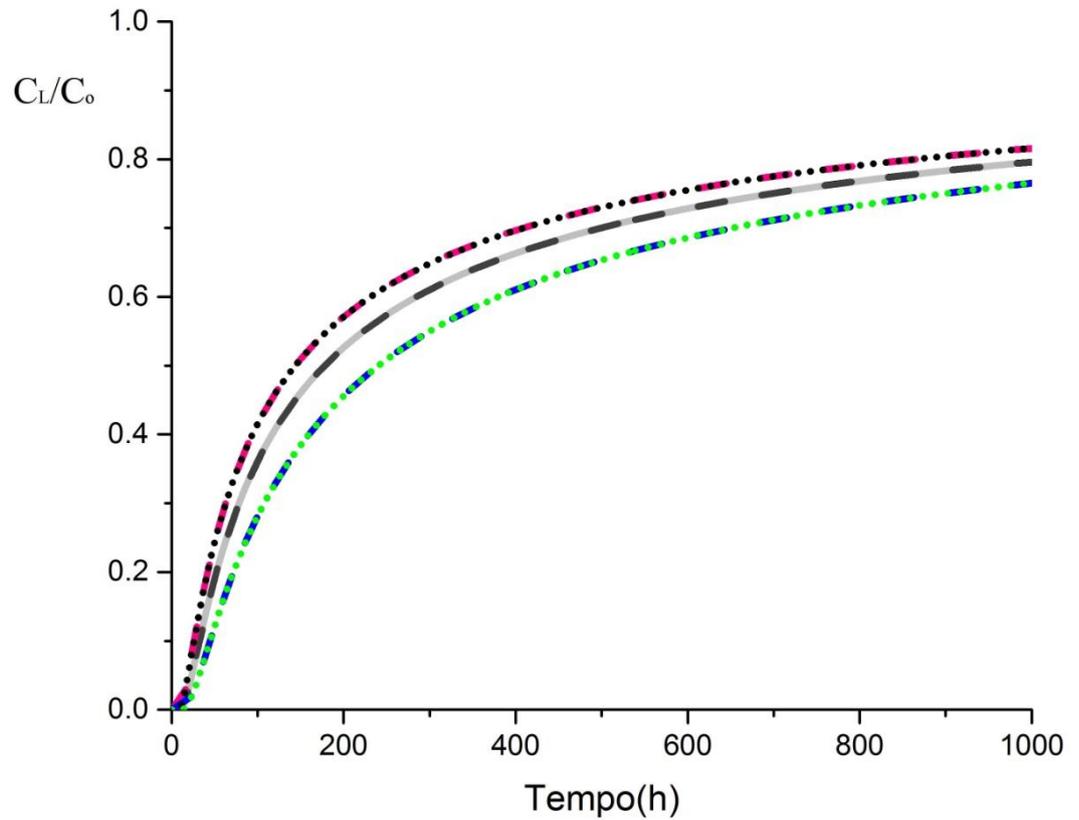
Dentre os estudos mais relevantes (1, 36, 37 e 72), através das simulações em *Fortran 77*[®] do MA-2, os estudos 1, 36 e 72 apresentaram os mesmos valores de aumento/diminuição do tempo de ruptura e da ZTM que o MA-1. Já o Estudo 37, resultou em um valor de t_b igual obtido através do MA-1, porém obteve-se o valor de $\Delta t_{5-75} = 866,042$ h, o que equivale a um aumento da ZTM de 28,490 % em relação ao leito adotando-se um d_p único, $d_p = 855 \mu\text{m}$ ($\Delta t_{5-75} = 674,016$).

➤ *Comparativo entre os resultados obtidos com o MA-1 e o MA-2*

Adotando-se o perfil crescente, o tempo de ruptura divergiu entre os modelos propostos apenas nos estudos 7 e 17, todavia a diferença entre o tempo de ruptura de cada modelo não chegou a uma hora. O valor obtido para Δt_{5-75} divergiu entre os modelos propostos nos estudos 2, 5, 6, 7, 11, 17, 25, 26, 32 e 34, todavia a diferença também não chegou a uma hora.

Adotando-se o perfil decrescente, o tempo de ruptura divergiu entre os modelos propostos apenas no estudo 64, todavia a diferença entre o tempo de ruptura dos dois modelos não chegou a uma hora. O valor obtido para Δt_{5-75} divergiu entre os modelos propostos nos estudos 37, 40, 49, 60 e 64, todavia a diferença também não chegou a uma hora.

As curvas de ruptura dos estudos mais relevantes (1, 36, 37 e 72) foram comparadas à curva de ruptura adotando-se um único d_p ao longo do leito, $d_p = 855 \mu\text{m}$, e são apresentadas nas figuras 30 e 31. Os resultados foram obtidos por ambos os modelos propostos, MA-1 e MA-2, simulados em *Fortran 77*[®].



- — MA-1 com d_p único ao longo do leito: $d_p=855\mu\text{m}$
- MA-2 com d_p único ao longo do leito: $d_p=855\mu\text{m}$
- — MA-1 Estudo 01
- — MA-1 Estudo 36
- MA-2 Estudo 01
- MA-2 Estudo 36

Figura 30 - Gráfico comparativo entre as curvas de ruptura obtidas pelas simulações em *Fortran 77*[®] do MA-1 e do MA-2 para: os estudos mais relevantes com perfil crescente de diâmetro de partícula ao longo do leito e para o leito com diâmetro de partícula único, $d_p = 855\mu\text{m}$.

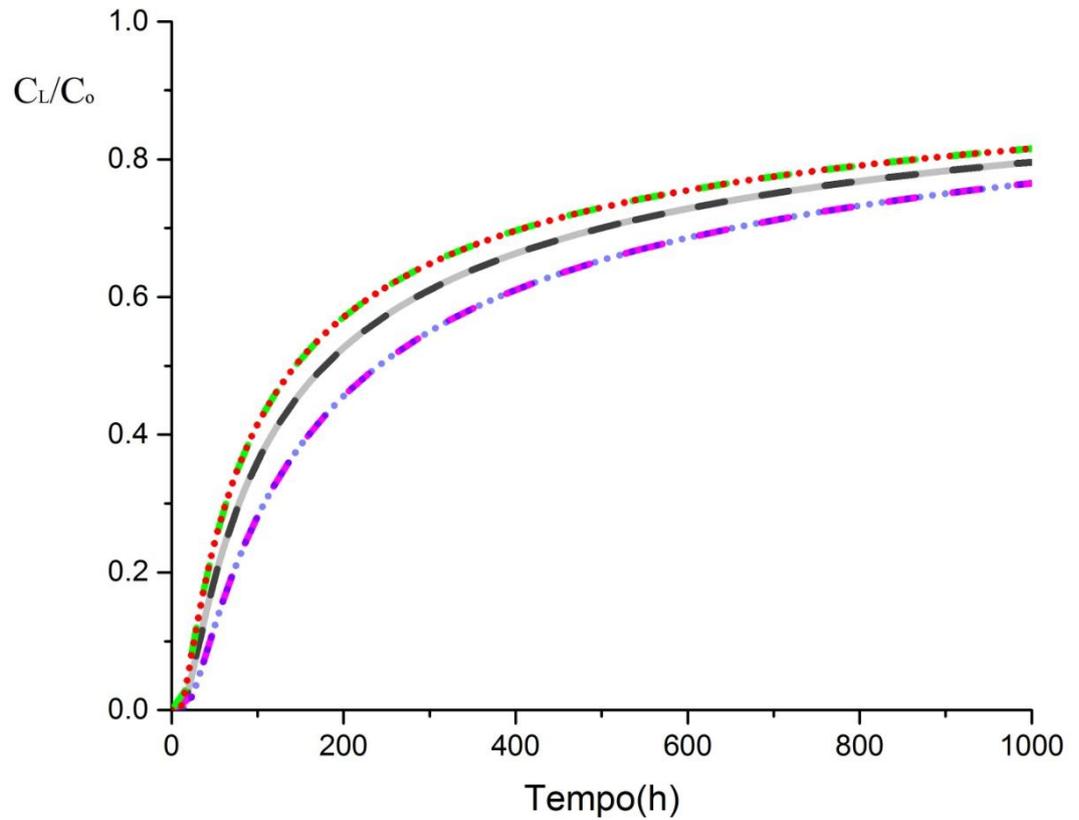


Figura 31 - Gráfico comparativo entre as curvas de ruptura obtidas pelas simulações em *Fortran 77*[®] do MA-1 e do MA-2 para: os estudos mais relevantes com perfil decrescente de diâmetro de partícula ao longo do leito e para o leito com diâmetro de partícula único, $d_p = 855 \mu\text{m}$.

Dessa forma, como pode ser observado nas figuras 30 e 31, para os estudos adotando-se três diâmetros de partícula ao longo do leito, com d_p entre 684 μm e 1026 μm , não houve diferença significativa entre os dois modelos propostos, MA-1 e MA-2.

6.3.2 Estudos com quatro porções no leito

Foram adotadas quatro porções no leito, sendo uma com diâmetro de partícula 20 % maior que o original utilizado por Almeida Neto (2011), 1026 μm , outra com diâmetro de partícula 40 % maior, 1197 μm , outra com diâmetro de partícula 20 % menor, 684 μm , e outra com diâmetro de partícula 40 % menor, 513 μm . Para as frações do leito adotadas, foram utilizadas duas casas decimais a fim de permitir um ajuste mais eficaz de cada porção do leito.

Tendo em vista os resultados obtidos com três porções no leito, o planejamento experimental para os estudos com quatro porções no leito foi realizado buscando contemplar apenas os estudos de maior interesse, da seguinte forma:

Objetivando-se aumentar o tempo de ruptura, as frações de cada porção do leito foram ajustadas mantendo-se a perda de carga próxima ao estudo adotando-se o d_p único de referência, $d_p = 855 \mu\text{m}$ ($\Delta P_T = 19,425 \text{ N/m}^2$), de tal forma que as porções com os menores diâmetros de partícula possuíssem a fração máxima possível do leito e que ainda mantivesse a perda de carga total da coluna próxima à $\Delta P_T = 19,425 \text{ N/m}^2$. Foi adotado o perfil decrescente de d_p ao longo do leito, pois foi a configuração que apresentou melhores resultados para o aumento do tempo de ruptura com três porções no leito. O estudo de partida, Estudo 73, foi realizado de tal forma que a porção do leito com o menor d_p , $d_{p4} = 513 \mu\text{m}$, possuísse a fração máxima possível do leito, o que correspondeu a $F_{b,4} = 0,20$; posteriormente ajustou-se a fração das porções $F_{b,3}$ e $F_{b,2}$, respectivamente, para que possuíssem o valor máximo possível, sendo que a primeira porção do leito segue a relação $F_{b,1} = 1 - F_{b,4} - F_{b,3} - F_{b,2}$. Os estudos subsequentes foram realizados de tal forma que a fração do leito corresponde ao $d_{p4} = 513 \mu\text{m}$ fosse reduzida em 0,05 a cada estudo, a fim de que o $d_{p3} = 684 \mu\text{m}$ pudesse ter sua fração do leito aumentada.

Objetivando-se reduzir a zona de transferência de massa, as frações do leito foram ajustadas de tal forma que os maiores diâmetros de partícula possuíssem as maiores frações do leito, sendo que o maior d_p , 1197 μm , possuísse fração superior

a 0,5. Foi adotado o perfil crescente de dp ao longo do leito, pois foi a configuração que apresentou melhores resultados para a diminuição da ZTM nos estudos com três porções no leito. O estudo de partida, Estudo 77, foi realizado de tal forma que o menor dp , $dp_1 = 513 \mu\text{m}$, possuísse a fração de $F_{b,1} = 0,02$ e que $F_{b,2} = 2 * F_{b,1}$, $F_{b,3} = 3 * F_{b,1}$ e $F_{b,4} = 1 - F_{b,3} - F_{b,2} - F_{b,1}$. Os estudos subsequentes foram realizados aumentando $F_{b,1}$ em 0,02 e seguindo-se as mesmas proporções.

O número de passos de posição foi definido como 2000 e o número de passos de tempo foi definido como 1400, a fim de se permitir as comparações necessárias entre os estudos realizados. Embora nos modelos propostos o tempo seja adimensional, para fins de comparação do tempo de ruptura, foi feita a conversão para o tempo dimensional, através da equação (32), visando verificar qual estudo apresenta maior tempo de ruptura.

Os estudos realizados com as frações do leito correspondentes a cada diâmetro de partícula, bem como sua respectiva perda de carga, calculada segundo a equação (252), e a perda de carga total da coluna, calculada segundo a equação (253), são apresentados da Tabela 23 à Tabela 30.

Tabela 23 - Frações do leito correspondentes a cada diâmetro de partícula e sua respectiva perda de carga para o Estudo 73

dp_n [μm]	Fração do leito, $F_{b,n}$	$\Delta P_{n,p}$ [N/m^2]
1197,0	0,74	7,364
1026,0	0,03	0,406
684,0	0,03	0,911
513,0	0,20	10,777
Perda de carga total da coluna, ΔP_T [N/m^2]		19,458

Tabela 24 - Frações do leito correspondentes a cada diâmetro de partícula e sua respectiva perda de carga para o Estudo 74

dp_n [μm]	Fração do leito, $F_{b,n}$	$\Delta P_{n,p}$ [N/m^2]
1197,0	0,65	6,469
1026,0	0,07	0,947
684,0	0,13	3,946
513,0	0,15	8,083
Perda de carga total da coluna, ΔP_T [N/m^2]		19,444

Tabela 25 - Frações do leito correspondentes a cada diâmetro de partícula e sua respectiva perda de carga para o Estudo 75

dp_n [μm]	Fração do leito, $F_{b,n}$	$\Delta P_{n,p}$ [N/m^2]
1197,0	0,60	5,971
1026,0	0,06	0,812
684,0	0,24	7,285
513,0	0,10	5,389
Perda de carga total da coluna, ΔP_T [N/m^2]		19,456

Tabela 26 - Frações do leito correspondentes a cada diâmetro de partícula e sua respectiva perda de carga para o Estudo 76

dp_n [μm]	Fração do leito, $F_{b,n}$	$\Delta P_{n,p}$ [N/m^2]
1197,0	0,55	5,473
1026,0	0,05	0,676
684,0	0,35	10,623
513,0	0,05	2,694
Perda de carga total da coluna, ΔP_T [N/m^2]		19,467

Tabela 27 - Frações do leito correspondentes a cada diâmetro de partícula e sua respectiva perda de carga para o Estudo 77

dp_n [μm]	Fração do leito, $F_{b,n}$	$\Delta P_{n,p}$ [N/m^2]
513,0	0,02	1,078
684,0	0,04	1,214
1026,0	0,06	0,812
1197,0	0,88	8,757
Perda de carga total da coluna, ΔP_T [N/m^2]		11,861

Tabela 28 - Frações do leito correspondentes a cada diâmetro de partícula e sua respectiva perda de carga para o Estudo 78

dp_n [μm]	Fração do leito, $F_{b,n}$	$\Delta P_{n,p}$ [N/m^2]
513,0	0,04	2,155
684,0	0,08	2,428
1026,0	0,12	1,623
1197,0	0,76	7,563
Perda de carga total da coluna, ΔP_T [N/m^2]		13,770

Tabela 29 - Frações do leito correspondentes a cada diâmetro de partícula e sua respectiva perda de carga para o Estudo 79

dp_n [μm]	Fração do leito, $F_{b,n}$	$\Delta P_{n,p}$ [N/m^2]
513,0	0,06	3,233
684,0	0,12	3,642
1026,0	0,18	2,435
1197,0	0,64	6,369
Perda de carga total da coluna, ΔP_T [N/m^2]		15,679

Tabela 30 - Frações do leito correspondentes a cada diâmetro de partícula e sua respectiva perda de carga para o Estudo 80

dp_n [μm]	Fração do leito, $F_{b,n}$	$\Delta P_{n,p}$ [N/m^2]
513,0	0,08	4,311
684,0	0,16	4,856
1026,0	0,24	3,246
1197,0	0,52	5,175
Perda de carga total da coluna, ΔP_T [N/m^2]		17,588

Os parâmetros E_b , k_f e Bi foram recalculados a partir das equações (244), (245) e (251) respectivamente, para cada diâmetro de partícula adotado neste estudo e são apresentados na Tabela 31, onde o subscrito n refere-se ao valor para a n -ésima porção do leito. Os valores de E_b , k_f e Bi para $dp = 684,0 \mu\text{m}$ e $dp = 1026,0 \mu\text{m}$ foram apresentados na Tabela 15.

Tabela 31 - Parâmetros estimados através das correlações pertinentes para cada diâmetro de partícula adotado no estudo.

dp_n [μm]	$E_{b,n}$ [cm^2/min]	$k_{f,n}$ [cm/min]	Bi_n [adm]
513,0	0,133	0,161	655,633
1197,0	0,269	0,092	867,187

Como os valores obtidos para o número de Biot, apresentados na Tabela 31, são altos o suficiente para valer a consideração de Biot tendendo a infinito, esses diâmetros de partícula respeitam a aplicabilidade dos modelos propostos e, portanto, podem ser adotados.

6.3.2.1 Resultados obtidos com o MA-1

O perfil de diâmetro de partículas variável ao longo do leito, adotando-se os dp 's nas frações conforme apresentado da Tabela 23 à Tabela 30, utilizando-se os parâmetros apresentados nas tabelas 5 e 7 e adotando-se a média ponderada do coeficiente de dispersão axial, foi simulado em *Fortran 77*[®] através do MA-1, com o balanço de massa para a concentração do soluto na fase móvel resolvido através da

discretização pelo método do trapézio e adotando-se $C(1,1) = 0$ e $\alpha = 1+\gamma$. Para o cálculo da média ponderada do E_b foi utilizada a equação (254).

Os resultados obtidos são apresentados nas tabelas 32 e 33.

Tabela 32 - Resultados obtidos através das simulações do MA-1 em *Fortran 77*[®] para os estudos realizados adotando-se quatro porções no leito, com perfil de diâmetro de partículas decrescente, sendo $dp_1 = 1197 \mu\text{m}$, $dp_2 = 1026 \mu\text{m}$, $dp_3 = 684 \mu\text{m}$ e $dp_4 = 513 \mu\text{m}$

Estudo	$F_{b,1}$	$F_{b,2}$	$F_{b,3}$	$F_{b,4}$	$E_{b,mp}$			
					[cm^2/min]	t_b [h]	C_L em t_b	Δt_{5-75} [h]
73	0,74	0,03	0,03	0,20	0,238	20,051	0,049501	575,305
74	0,65	0,07	0,13	0,15	0,233	20,051	0,046617	589,957
75	0,60	0,06	0,24	0,10	0,229	20,822	0,048697	602,296
76	0,55	0,05	0,35	0,05	0,225	20,822	0,046074	615,406

Tabela 33 - Resultados obtidos através das simulações do MA-1 em *Fortran 77*[®] para os estudos realizados adotando-se quatro porções no leito, com perfil de diâmetro de partículas crescente, sendo $dp_1 = 513 \mu\text{m}$, $dp_2 = 684 \mu\text{m}$, $dp_3 = 1026 \mu\text{m}$ e $dp_4 = 1197 \mu\text{m}$

Estudo	$F_{b,1}$	$F_{b,2}$	$F_{b,3}$	$F_{b,4}$	$E_{b,mp}$			
					[cm^2/min]	t_b [h]	C_L em t_b	Δt_{5-75} [h]
77	0,02	0,04	0,06	0,88	0,142	13,881	0,044672	425,695
78	0,04	0,08	0,12	0,76	0,151	15,424	0,044702	470,423
79	0,06	0,12	0,18	0,64	0,160	17,737	0,049747	515,152
80	0,08	0,16	0,24	0,52	0,168	19,280	0,048019	562,194

Pode-se observar pela Tabela 32, que para os estudos objetivando-se aumentar o tempo de ruptura da coluna, não foi possível, através do perfil de diâmetro de partículas, aumentar t_b mantendo-se a perda de carga próxima do valor obtido adotando-se um único dp ao longo do leito, $dp = 855 \mu\text{m}$ ($t_b = 23,136 \text{ h}$; $\Delta t_{5-75} = 674,016 \text{ h}$).

Ainda através da análise dos resultados apresentados na Tabela 32, pode-se perceber que adotando-se quatro porções no leito, quanto maior é o somatório das

frações do leito utilizando-se diâmetros de partícula menores que o d_p de referência, no caso $d_p < 855 \mu\text{m}$, maior é o tempo de ruptura e também a ZTM. Pode-se perceber também que todos os estudos em perfil decrescente apresentaram t_b de aproximadamente 20 h, porém o Estudo 73 (maior d_p com maior fração do leito) apresentou uma ZTM 6,516 % menor que o Estudo 76, evidenciando que através do perfil de diâmetros de partículas pode-se reduzir a ZTM através do aumento da fração do leito referente ao maior d_p .

Para os estudos objetivando-se a redução da ZTM, pode-se observar pela Tabela 33, que através do Estudo 77, obteve-se $\Delta t_{5-75} = 425,695 \text{ h}$, reduzindo a ZTM em 36,842 % em relação ao leito adotando-se um d_p único, $d_p = 855 \mu\text{m}$ ($\Delta t_{5-75} = 674,016 \text{ h}$), porém o tempo de ruptura diminuiu para 13,881 h, equivalente a uma redução de 40,000 % em t_b em relação ao leito adotando-se um d_p único, $d_p = 855 \mu\text{m}$ ($t_b = 23,136 \text{ h}$).

Ainda através da análise dos resultados apresentados na Tabela 33, pode-se perceber que adotando-se quatro porções no leito, quanto maior é a fração do leito utilizando-se diâmetros de partícula maiores que o d_p de referência, no caso $d_p > 855 \mu\text{m}$, menor é a ZTM e também o tempo de ruptura. Neste caso é possível, através do perfil de diâmetro de partículas, reduzir a ZTM e também a perda de carga em relação ao leito adotando-se o d_p fixo de referência.

6.3.2.2 Resultados obtidos com o MA-2

Para as simulações com o MA-2, para cada posição no leito foi utilizado o valor de E_b correspondente ao d_p utilizado, conforme apresentado nas tabelas 15 e 31.

O perfil de diâmetro de partículas variável ao longo do leito, adotando-se os d_p 's nas frações conforme apresentado da Tabela 23 à Tabela 30, utilizando-se os parâmetros apresentados nas tabelas 5 e 7 e adotando-se o coeficiente de dispersão axial específico para cada posição do leito, conforme apresentado nas tabelas 15 e 31, foi simulado em *Fortran 77*[®] através do MA-2, com o balanço de massa para a concentração do soluto na fase móvel resolvido através da discretização pelo método do trapézio e adotando-se $C(1,1) = 0$ e $\alpha = 1 + \gamma$.

Os resultados obtidos são apresentados nas tabelas 34 e 35.

Tabela 34 - Resultados obtidos através das simulações do MA-2 em *Fortran 77*[®] para os estudos realizados adotando-se quatro porções no leito, com perfil de diâmetro de partículas decrescente, sendo $dp_1 = 1197 \mu\text{m}$, $dp_2 = 1026 \mu\text{m}$, $dp_3 = 684 \mu\text{m}$ e $dp_4 = 513 \mu\text{m}$

Estudo	$F_{b,1}$	$F_{b,2}$	$F_{b,3}$	$F_{b,4}$	t_b [h]	C_L em t_b	Δt_{5-75} [h]
73	0,74	0,03	0,03	0,20	20,051	0,048522	576,076
74	0,65	0,07	0,13	0,15	20,051	0,045786	589,957
75	0,60	0,06	0,24	0,10	20,822	0,047975	602,296
76	0,55	0,05	0,35	0,05	20,822	0,045470	615,406

Tabela 35 - Resultados obtidos através das simulações do MA-2 em *Fortran 77*[®] para os estudos realizados adotando-se quatro porções no leito, com perfil de diâmetro de partículas crescente, sendo $dp_1 = 513 \mu\text{m}$, $dp_2 = 684 \mu\text{m}$, $dp_3 = 1026 \mu\text{m}$ e $dp_4 = 1197 \mu\text{m}$

Estudo	$F_{b,1}$	$F_{b,2}$	$F_{b,3}$	$F_{b,4}$	t_b [h]	C_L em t_b	Δt_{5-75} [h]
77	0,02	0,04	0,06	0,88	13,881	0,046418	425,695
78	0,04	0,08	0,12	0,76	15,424	0,045956	470,423
79	0,06	0,12	0,18	0,64	16,966	0,044874	516,695
80	0,08	0,16	0,24	0,52	19,280	0,048540	562,966

Comparando-se as tabelas 34 e 35 com as tabelas 32 e 33, pode-se observar que os resultados obtidos através das simulações em *Fortran 77*[®] do MA-2 foram muito semelhantes às simulações em *Fortran 77*[®] do MA-1 para o mesmo estudo, apresentando as mesmas tendências e comportamentos, levando às mesmas conclusões que o MA-1.

6.3.2.3 Comparativo entre os resultados obtidos com o MA-1 e o MA-2

O tempo de ruptura divergiu entre os modelos propostos apenas no Estudo 79, todavia a diferença entre o tempo de ruptura de cada modelo não chegou a uma hora. O valor obtido para Δt_{5-75} divergiu entre os modelos propostos nos estudos 73, 79 e 80, sendo a diferença máxima obtida de 1,542 h para o Estudo 79, todavia o erro do MA-1 em relação ao MA-2 é de 0,299 % e pode ser considerado desprezível.

As curvas de ruptura do Estudo 79, obtidas através das simulações em *Fortran 77*[®] do MA-1 e do MA-2, foram comparadas entre si, pois este foi o estudo que apresentou maior divergência entre os resultados obtidos pelos modelos propostos. O gráfico comparativo entre as curvas de ruptura do Estudo 79, por ambos os modelos propostos, é apresentado na Figura 32.

O Estudo 77 foi o estudo mais relevante por reduzir a ZTM. Dessa forma, as curvas de ruptura do Estudo 77, obtidas através das simulações em *Fortran 77*[®] do MA-1 e do MA-2, foram comparadas à curva de ruptura adotando-se um único d_p ao longo do leito, $d_p = 855 \mu\text{m}$, e são apresentadas na Figura 33.

Através da Figura 33 é possível visualizar o perfil mais próximo da idealidade para a curva de ruptura do Estudo 77 em relação ao leito com diâmetro de partícula único, $d_p = 855 \mu\text{m}$.

Como pode ser observado nas figuras 32 e 33, as curvas de ruptura obtidas por ambos os modelos propostos foram coincidentes e, portanto, não há diferença significativa entre os resultados obtidos pelas simulações em *Fortran 77*[®] do MA-1 e do MA-2 para os estudos adotando-se quatro porções no leito com d_p entre $513 \mu\text{m}$ e $1197 \mu\text{m}$.

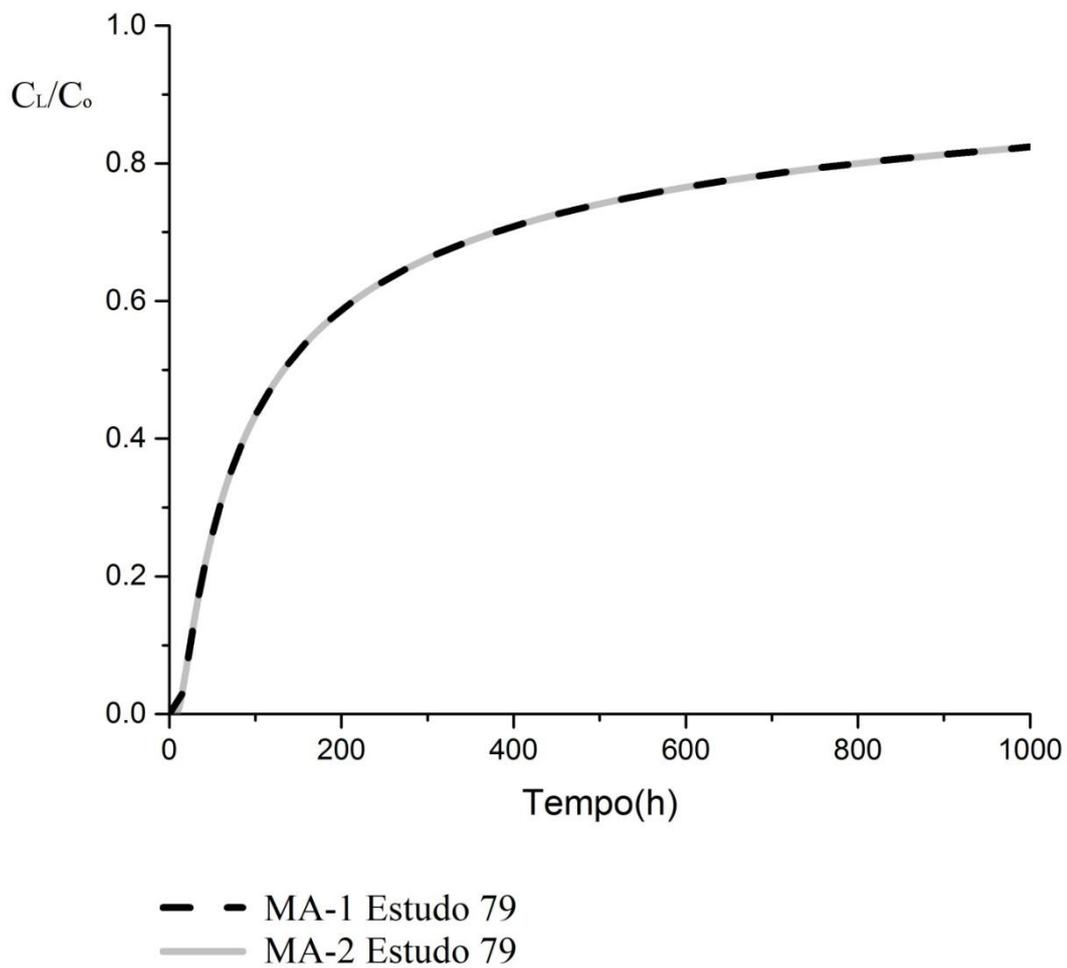
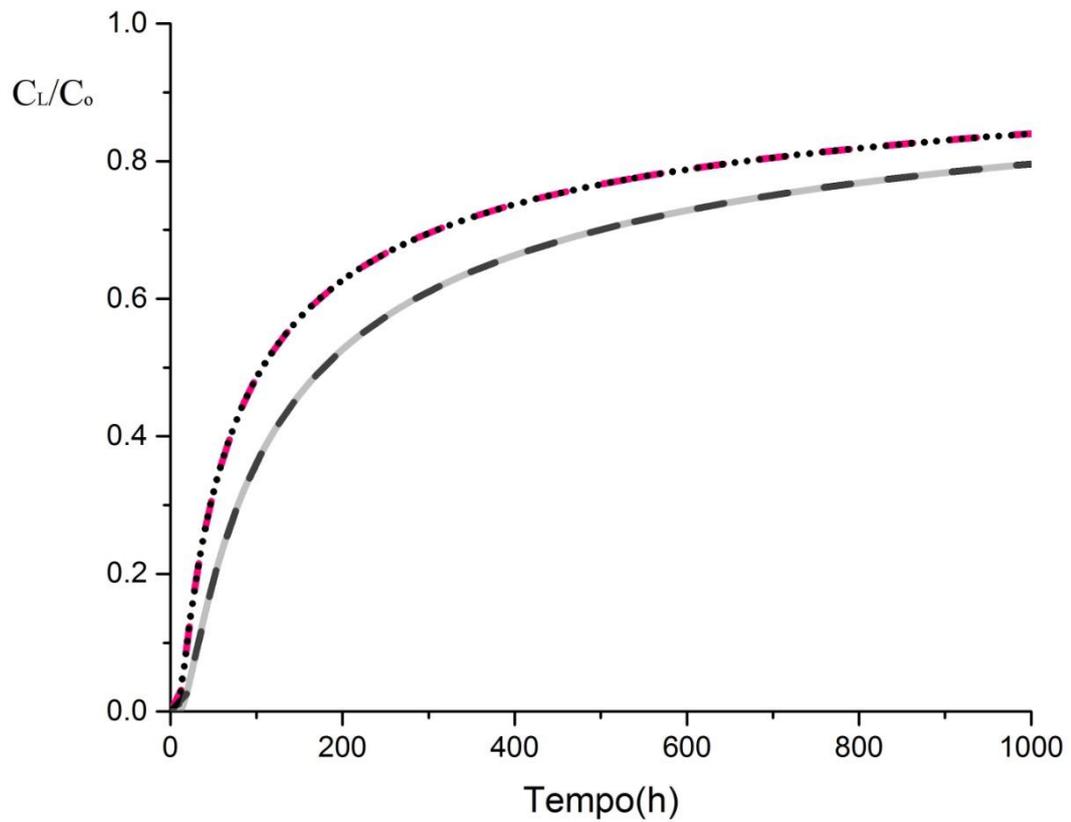


Figura 32 - Gráfico comparativo entre as curvas de ruptura obtidas pelas simulações em *Fortran 77*[®] do MA-1 e do MA-2 para o Estudo 79.



- · — MA-1 com dp único ao longo do leito: $dp=855\mu m$
- MA-2 com dp único ao longo do leito: $dp=855\mu m$
- - - MA-1 Estudo 77
- MA-2 Estudo 77

Figura 33 - Gráfico comparativo entre as curvas de ruptura obtidas pelas simulações em *Fortran 77*[®] do MA-1 e do MA-2 para o Estudo 77 e para o leito com diâmetro de partícula único, $dp = 855 \mu m$.

6.3.3 Estudo com duas porções no leito, sendo uma delas com dp extremamente pequeno

Tendo em vista que nos estudos adotando-se um único diâmetro de partícula em todo o leito, apresentados na Figura 25, apenas o dp extremo de 42,75 μm apresentou um perfil mais próximo da idealidade, ou seja mais próximo do perfil “degrau”, foram feitos quatro estudos adotando-se duas porções no leito, sendo uma das porções obrigatoriamente com $dp = 42,75 \mu\text{m}$. Como os estudos desta seção utilizam um dp extremamente pequeno, situação não estudada com três e quatro porções no leito, foi avaliada a influencia do perfil de diâmetro de partícula crescente e decrescente ao longo do leito, a fim de avaliar se o comportamento apresentado é o mesmo observado nos estudos das seções anteriores. Os estudos apresentados nesta seção possuem o objetivo de conseguir aumentar o tempo de ruptura e ao mesmo tempo diminuir a ZTM, aproximando a curva de ruptura do formato em “degrau”, pois nos estudos anteriores as configurações que apresentaram maior tempo de ruptura apresentaram também maior ZTM.

O número de passos de posição foi definido como 2000 e o número de passos de tempo foi definido como 1400, visando permitir as comparações necessárias entre os estudos realizados.

A perda de carga parcial, $\Delta P_{n,p}$, para cada n-ésima porção do leito, foi calculada através da equação (252) e a perda de carga total, ΔP_T , foi calculada através da equação (253). A conversão do tempo adimensional para o tempo dimensional foi feita através da equação (32), a fim de se possibilitar as comparações necessárias entre os tempos de ruptura de cada estudo.

Os estudos realizados, com as frações do leito correspondentes a cada diâmetro de partícula e sua respectiva perda de carga são apresentados nas tabelas 36 e 37. O valor adotado para a fração do leito correspondente ao $dp = 42,75 \mu\text{m}$ foi fixado em 0,1 (fração mínima adotada nos estudos com três porções no leito), pois esta é uma fração razoável para se permitir alguma melhoria no processo. Nos estudos desta seção foi desconsiderada a perda de carga total da coluna, sendo o objetivo principal a verificação do comportamento do perfil de diâmetro de partículas ao adotar-se um dp extremamente pequeno.

Tabela 36 - Frações do leito correspondentes a cada diâmetro de partícula e sua respectiva perda de carga para o Estudo 81

dp_n [μm]	Fração do leito, $F_{b,n}$	$\Delta P_{n,p}$ [N/m^2]
1282,50	0,90	7,807
42,75	0,10	773,017
Perda de carga total da coluna, ΔP_T [N/m^2]		780,825

Tabela 37 - Frações do leito correspondentes a cada diâmetro de partícula e sua respectiva perda de carga para o Estudo 82

dp_n [μm]	Fração do leito, $F_{b,n}$	$\Delta P_{n,p}$ [N/m^2]
855,00	0,90	17,507
42,75	0,10	773,017
Perda de carga total da coluna, ΔP_T [N/m^2]		790,524

O Estudo 83 possui os mesmos diâmetros de partícula e as mesmas frações do leito que o Estudo 81, porém em perfil crescente e o Estudo 84 possui os mesmos diâmetros de partícula e as mesmas frações do leito que o Estudo 82, porém em perfil crescente. Dessa forma o Estudo 83 possui a mesma perda de carga total, ΔP_T , que o Estudo 81 e o Estudo 84 possui a mesma perda de carga total, ΔP_T , que o Estudo 82.

6.3.3.1 Resultados obtidos com o MA-1

O perfil de diâmetro de partículas variável ao longo do leito, adotando-se os dp 's nas frações conforme apresentado nas tabelas 36 e 37, utilizando-se os parâmetros apresentados nas tabelas 5 e 7, e adotando-se a média ponderada dos coeficientes de dispersão axial apresentados nas tabelas 7 e 13, foi simulado em *Fortran 77*[®] através do MA-1, com o balanço de massa para a concentração do soluto na fase móvel resolvido através da discretização pelo método do trapézio e adotando-se $C(1,1) = 0$ e $\alpha = 1 + \gamma$. Para o cálculo da média ponderada do E_b foi utilizada a equação (254), sendo obtido o valor de $E_b = 0,261 \text{ cm}^2/\text{min}$ para os estudos 81 e 83 e $E_b = 0,185 \text{ cm}^2/\text{min}$ para os estudos 82 e 84.

Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 38.

Tabela 38 - Resultados obtidos através das simulações do MA-1 em Fortran 77[®] para os estudos 81 a 84

Estudo	dp ₁	dp ₂	F _{b,1}	F _{b,2}	t _b [h]	C _L em t _b	Δt ₅₋₇₅ [h]
81	1282,50	42,75	0,90	0,10	79,432	0,049670	394,847
82	855,00	42,75	0,90	0,10	104,881	0,049258	639,313
83	42,75	1282,50	0,10	0,90	80,203	0,048627	396,390
84	42,75	855,00	0,10	0,90	105,652	0,048978	638,542

Pela Tabela 38, pode-se perceber que o Estudo 81 apresenta um tempo de ruptura 24,265 % inferior ao obtido pelo Estudo 82 e uma ZTM 38,239 % menor, sendo que ambos possuem perda de carga próximas. O Estudo 83 apresenta um tempo de ruptura 24,088 % inferior ao obtido pelo Estudo 84 e uma ZTM 37,923 % menor, sendo que ambos possuem perda de carga próximas. Ou seja, independente da configuração do perfil de diâmetro de partícula (crescente ou decrescente ao longo do leito), adotando-se um dp maior (1282,50 μm) obtém-se um tempo de ruptura menor, porém a redução da ZTM é mais significativa.

Através do Estudo 81, obteve-se um aumento de 243,333 % no tempo de ruptura em relação ao leito adotando-se um dp único, dp = 855 μm (t_b = 23,136 h; Δt₅₋₇₅ = 674,016 h) e uma redução de 41,419 % na ZTM. Através do Estudo 83, obteve-se um aumento de 246,667 % no tempo de ruptura em relação ao leito adotando-se um dp único, dp = 855 μm e uma redução de 41,190 % na ZTM. Tanto no Estudo 81 como no Estudo 83, a perda de carga é 40,2 vezes superior à obtida com o leito adotando-se um dp único, dp = 855 μm. Em síntese, o perfil crescente apresentou um tempo de ruptura e uma ZTM maior que o perfil decrescente, ou seja, melhor tempo de ruptura e pior ZTM.

Através do Estudo 82, obteve-se um aumento de 353,333 % no tempo de ruptura em relação ao leito adotando-se um dp único, dp = 855 μm (t_b = 23,136 h; Δt₅₋₇₅ = 674,016 h) e uma redução de 5,149 % na ZTM. Através do Estudo 84, obteve-se um aumento de 356,667 % no tempo de ruptura em relação ao leito adotando-se um dp único, dp = 855 μm e uma redução de 5,263 % na ZTM. Tanto no Estudo 82 como no Estudo 84, a perda de carga é 40,7 vezes superior à obtida com o leito adotando-se um dp único, dp = 855 μm. Em síntese, o perfil crescente

apresentou um tempo de ruptura maior e uma ZTM menor que o perfil decrescente, ou seja, melhor tempo de ruptura e melhor ZTM.

Comparando-se os estudos realizados, percebe-se que os estudos adotando-se um dp maior (1282,50 μm) apresentam um melhor desempenho global da coluna que os estudos adotando-se um dp menor (855,0 μm), pois reduzem a ZTM em percentual mais significativo, com baixa redução no tempo de ruptura. Esta observação é análoga à observada com três e quatro diâmetros de partículas, em que maiores dp 's acarretam em maior redução da ZTM.

6.3.3.2 Resultados obtidos com o MA-2

Para as simulações com o MA-2, para cada posição no leito foi utilizado o valor de E_b correspondente ao dp utilizado, conforme apresentado nas tabelas 7 e 13.

O perfil de diâmetro de partículas variável ao longo do leito, adotando-se os dp 's nas frações conforme apresentado nas tabelas 36 e 37, utilizando-se os parâmetros apresentados nas tabelas 5 e 7, e adotando-se o coeficiente de dispersão axial específico para cada posição do leito, conforme apresentado nas tabelas 7 e 13, foi simulado em *Fortran 77*[®] através do MA-2, com o balanço de massa para a concentração do soluto na fase móvel resolvido através da discretização pelo método do trapézio e adotando-se $C(1,1) = 0$ e $\alpha = 1 + \gamma$.

Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 39.

Tabela 39 - Resultados obtidos através das simulações do MA-2 em *Fortran 77*[®] para os estudos 81 a 84

Estudo	dp_1	dp_2	$F_{b,1}$	$F_{b,2}$	t_b [h]	C_L em t_b	Δt_{5-75} [h]
81	1282,50	42,75	0,90	0,10	89,458	0,049249	377,110
82	855,00	42,75	0,90	0,10	111,822	0,049577	630,059
83	42,75	1282,50	0,10	0,90	91,000	0,049659	377,881
84	42,75	855,00	0,10	0,90	112,593	0,049348	630,830

Pela Tabela 39, pode-se perceber que o Estudo 81 apresenta um tempo de ruptura 20,000 % inferior ao obtido pelo Estudo 82 e uma ZTM 40,147 % menor, sendo que ambos possuem perda de carga próximas. O Estudo 83 apresenta um

tempo de ruptura 19,187 % inferior ao obtido pelo Estudo 84 e uma ZTM 40,098 % menor, sendo que ambos possuem perda de carga próximas. Ou seja, independente da configuração do perfil de diâmetro de partícula (crescente ou decrescente ao longo do leito), adotando-se um d_p maior (1282,50 μm) obtém-se um tempo de ruptura menor, porém a redução da ZTM é mais significativa.

Através do Estudo 81, obteve-se um aumento de 286,667 % no tempo de ruptura em relação ao leito adotando-se um d_p único, $d_p = 855 \mu\text{m}$ ($t_b = 23,136 \text{ h}$; $\Delta t_{5-75} = 674,016 \text{ h}$) e uma redução de 44,050 % na ZTM. Através do Estudo 83, obteve-se um aumento de 293,333 % no tempo de ruptura em relação ao leito adotando-se um d_p único, $d_p = 855 \mu\text{m}$ e uma redução de 43,936 % na ZTM. Tanto no Estudo 81 como no Estudo 83, a perda de carga é 40,2 vezes superior à obtida com o leito adotando-se um d_p único, $d_p = 855 \mu\text{m}$. Em síntese, o perfil crescente apresentou um tempo de ruptura e uma ZTM maior que o perfil decrescente, ou seja, melhor tempo de ruptura e pior ZTM.

Através do Estudo 82, obteve-se um aumento de 383,333 % no tempo de ruptura em relação ao leito adotando-se um d_p único, $d_p = 855 \mu\text{m}$ ($t_b = 23,136 \text{ h}$; $\Delta t_{5-75} = 674,016 \text{ h}$) e uma redução de 6,522 % na ZTM. Através do Estudo 84, obteve-se um aumento de 386,667 % no tempo de ruptura em relação ao leito adotando-se um d_p único, $d_p = 855 \mu\text{m}$ e uma redução de 6,407 % na ZTM. Tanto no Estudo 82 como no Estudo 84, a perda de carga é 40,7 vezes superior à obtida com o leito adotando-se um d_p único, $d_p = 855 \mu\text{m}$. Em síntese, o perfil crescente apresentou um tempo de ruptura e uma ZTM maior que o perfil decrescente, ou seja, melhor tempo de ruptura e pior ZTM.

Assim como nos resultados observados através do MA-1, percebe-se que os estudos 81 e 83 apresentam um melhor desempenho global da coluna que os estudos 82 e 84.

6.3.3.3 Comparativo entre os resultados obtidos com o MA-1 e o MA-2

Comparando-se as tabelas 38 e 39, percebe-se que houve uma diferença maior do que as observadas anteriormente entre os resultados obtidos através do MA-1 e do MA-2.

A fim de avaliar a diferença gráfica entre a curva de ruptura obtida por cada um dos modelos propostos, as curvas de ruptura dos estudos 81 e 82, obtidas

através das simulações em *Fortran 77*[®] do MA-1 e do MA-2, foram comparadas entre si e comparadas à curva de ruptura obtida adotando-se um dp único no leito, $dp = 855 \mu\text{m}$, e as curvas de ruptura dos estudos 83 e 84, obtidas através das simulações em *Fortran 77*[®] do MA-1 e do MA-2, foram comparadas entre si e comparadas à curva de ruptura obtida adotando-se um único dp no leito, $dp = 855 \mu\text{m}$. Os gráficos comparativos entre as curvas de ruptura obtidas através de cada um dos modelos propostos são apresentados na Figura 34 para os estudos 81 e 82 e na Figura 35 para os estudos 83 e 84.

Nas figuras 34 e 35, percebe-se que os estudos 81 e 83 realmente apresentaram uma curva de ruptura mais próxima da idealidade (curva mais próxima de um degrau) que os estudos 82 e 84 e um tempo de ruptura muito superior ao obtido adotando-se um dp único no leito, $dp = 855 \mu\text{m}$. Neste caso, deve-se levar em consideração se a perda de carga não é um ponto crítico do processo antes de se optar por esta configuração.

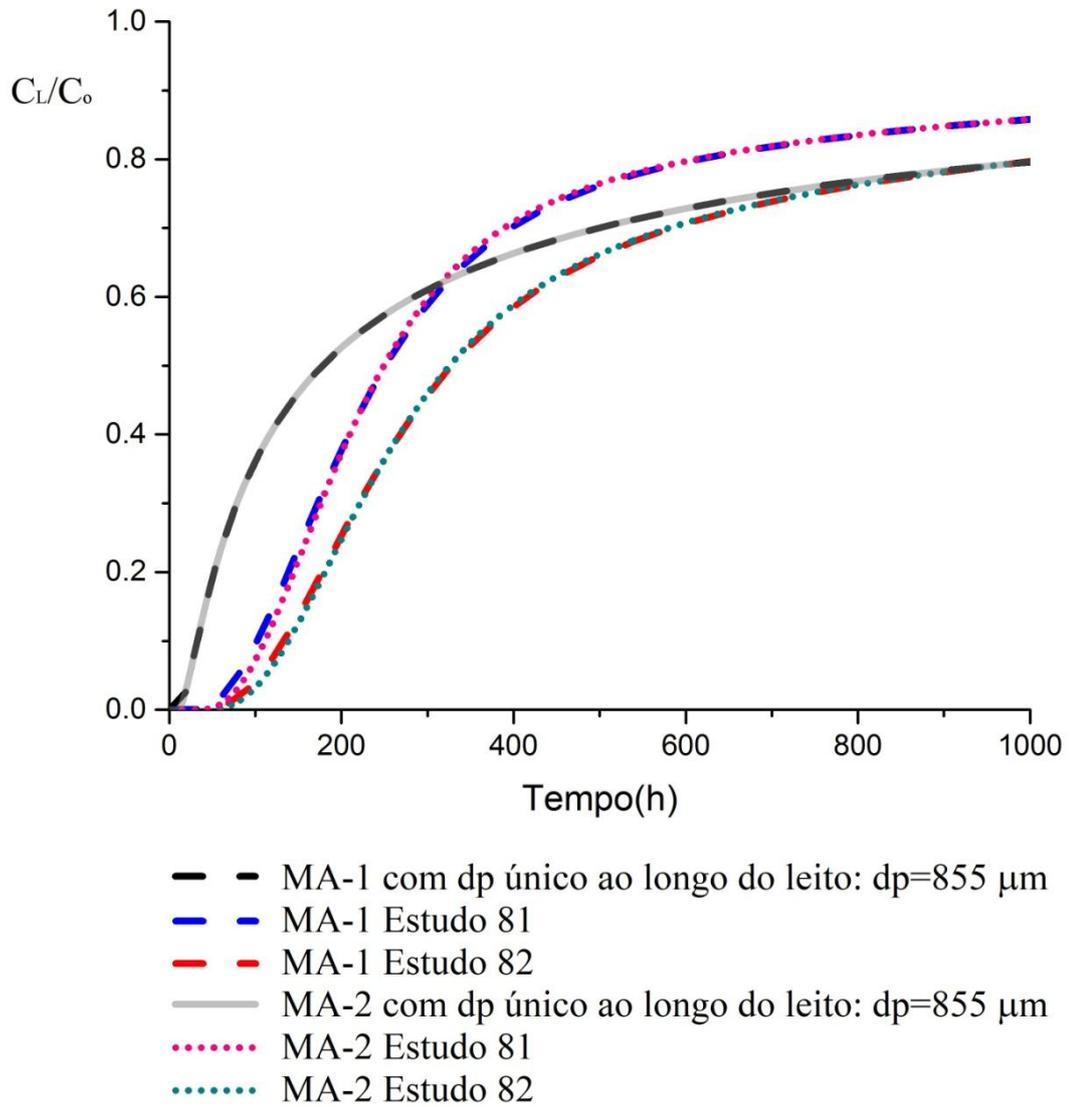


Figura 34 - Gráfico comparativo entre as curvas de ruptura obtidas pelas simulações em *Fortran 77*[®], do MA-1 e do MA-2, para os estudos 81 e 82 e também para o leito com diâmetro de partícula único, $d_p = 855 \mu m$.

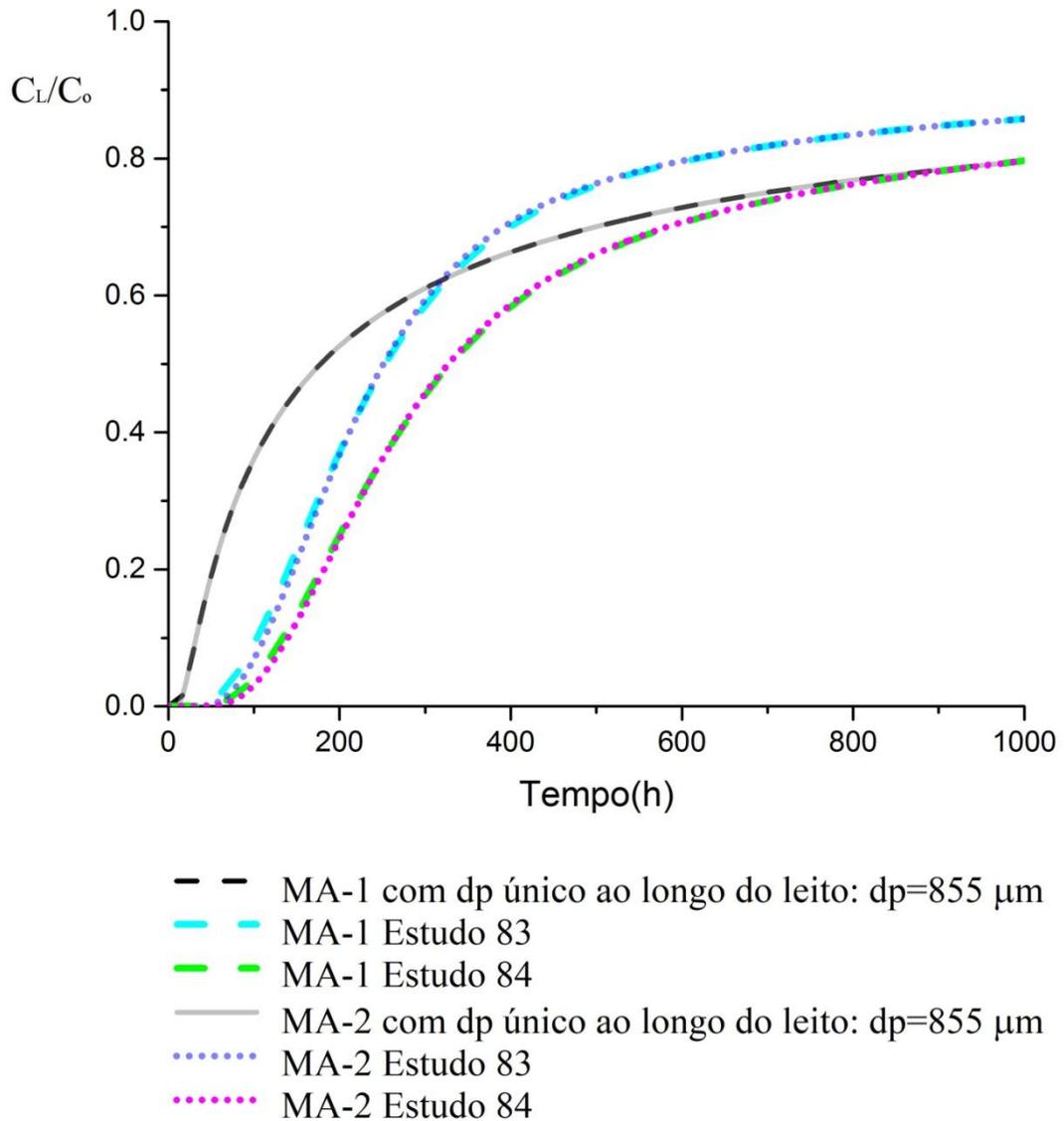


Figura 35 - Gráfico comparativo entre as curvas de ruptura obtidas pelas simulações em *Fortran 77*[®], do MA-1 e do MA-2, para os estudos 83 e 84 e também para o leito com diâmetro de partícula único, $d_p = 855 \mu m$.

Embora a diferença gráfica entre as curvas de ruptura obtidas para cada um dos estudos, através das simulações em *Fortran 77*[®] do MA-1 e do MA-2, não tenha sido tão relevante, nos estudos adotados nesta seção o MA-1 não apresentou um resultado satisfatório, uma vez que comparando-se o Estudo 82 com o Estudo 84, o perfil crescente apresentou menor ZTM que o perfil decrescente pelas simulações do MA-1 ao passo que pelas simulações do MA-2, o perfil crescente apresentou maior ZTM que o perfil decrescente. Analisando-se as tabelas 38 e 39, pode-se perceber também que a diferença mínima entre o tempo de ruptura obtido pelo MA-1 e pelo MA-2 foi 6,941 h (equivalente a 6,207 %), observadas nos estudos 82 e 84, já a diferença máxima foi de 10,797 h (equivalente a 11,864 %), observada no Estudo 83. A diferença mínima entre o Δt_{5-75} obtido pelo MA-1 e pelo MA-2 foi 7,712 h (equivalente a 1,222 %), observada no Estudo 84, já a diferença máxima foi de 18,508 h (equivalente a 4,898 %), observada no Estudo 83. Dessa forma, pode-se perceber que ao adotarem-se diâmetros de partícula muito pequenos, da ordem de 40 μm , o MA-1 não apresentou resultados satisfatórios.

Como as simulações em *Fortran 77*[®] do MA-2 apresentaram os melhores resultados nesta seção, será utilizada a Tabela 39 para análise do perfil decrescente *versus* o perfil crescente de diâmetro de partículas ao longo do leito. Comparando-se o Estudo 83 com o Estudo 81 e o Estudo 84 com o Estudo 82, é possível observar que o perfil crescente apresentou maior tempo de ruptura e maior ZTM que o perfil decrescente. Este resultado é o oposto do resultado observado adotando-se três porções no leito, onde o perfil crescente apresenta menor ZTM e menor tempo de ruptura que o perfil decrescente.

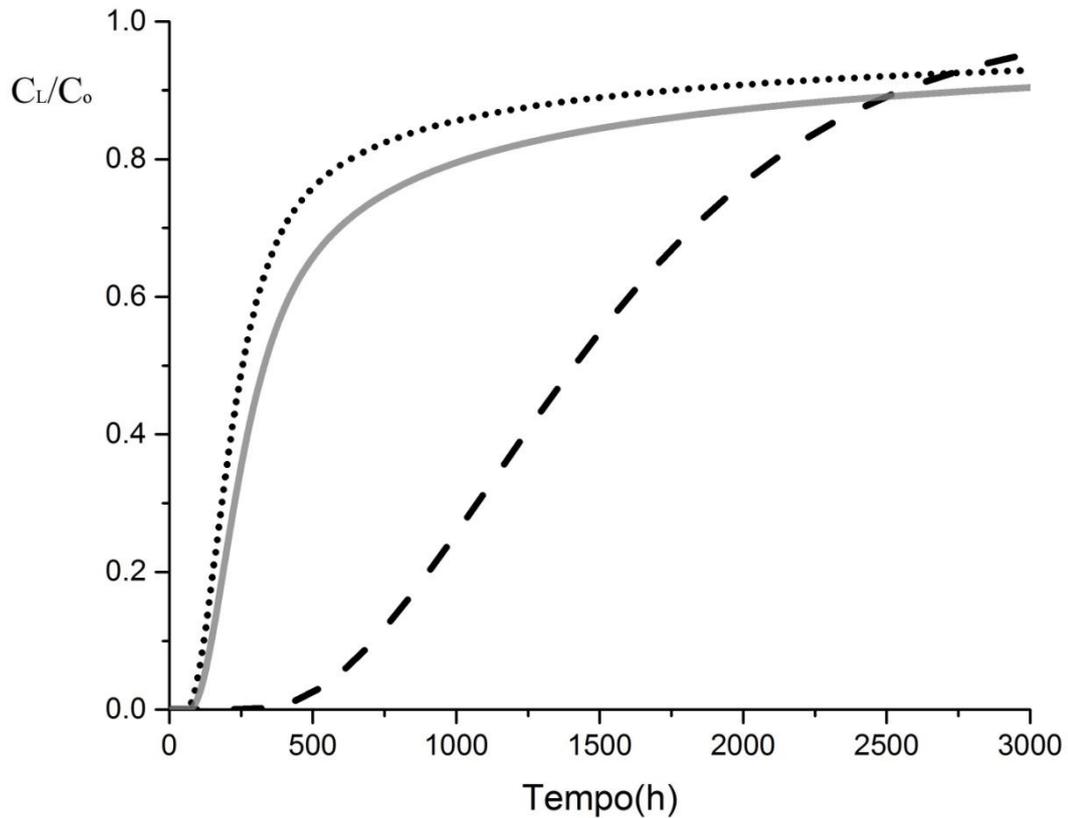
6.3.3.4 Comparativo entre os resultados obtidos adotando-se um único dp em todo o leito e adotando-se duas porções no leito com diferentes dp's

Como as simulações em *Fortran 77*[®] do MA-2 apresentaram os melhores resultados na seção 6.3.3.3, serão adotados nesta seção apenas os resultados obtidos com o MA-2.

Conforme observado na Tabela 39, o perfil crescente de dp ao longo do leito apresentou um tempo de ruptura maior que o perfil decrescente, dessa forma, serão considerados nesta seção apenas os estudos 83 e 84, pois apresentaram ZTM similar e maior tempo de ruptura que os estudos 81 e 82 respectivamente.

Comparando-se as tabelas 13, 36 e 37, pode-se observar que a perda de carga total da coluna dos estudos 83 e 84 são similares à perda de carga adotando-se um d_p único ao longo do leito, $d_p = 128,25 \mu\text{m}$. Sendo assim, as curvas de ruptura dos estudos 83 e 84 foram comparadas à curva de ruptura obtida adotando-se um d_p único ao longo do leito, $d_p = 128,25 \mu\text{m}$ e são apresentadas na Figura 36. Para esta comparação, as simulações foram realizadas considerando-se o número de passos de posição como 300 e o número de passos de tempo como 600. Esses valores foram escolhidos visando atingir a total saturação do leito, utilizando-se pouco tempo computacional. Como a comparação será feita graficamente, não é necessário um número elevado de passos de posição e tempo.

Como pode ser observado na Figura 36, o tempo de ruptura adotando-se duas porções no leito, sendo uma equivalente a $42,75 \mu\text{m}$ e outra equivalente a $855 \mu\text{m}$ (ou $1282 \mu\text{m}$) é muito inferior ao obtido adotando-se um d_p intermediário constante em todo o leito, $d_p = 128,25 \mu\text{m}$, sendo que todos os casos possuem uma perda de carga total da coluna de aproximadamente 800 N/m^2 . Dessa forma, nesta situação específica em que se adota um d_p extremamente pequeno em uma das porções do leito, o perfil de diâmetro de partículas não foi eficiente para aumentar o tempo de ruptura em relação a um d_p intermediário constante em todo o leito. Isso nos leva a uma observação interessante, de que adotando-se o perfil variável de diâmetro de partículas ao longo do leito, o comportamento do processo de adsorção em leito fixo, para pequenos diâmetros de partícula, da ordem de $40 \mu\text{m}$, não segue a mesma tendência que a apresentada para diâmetros de partícula entre $500 \mu\text{m}$ e $1300 \mu\text{m}$, onde o tempo de ruptura no perfil de diâmetros de partículas é similar ao obtido adotando-se um d_p intermediário constante ao longo do leito e com perda de carga próxima.



- — MA-2 com d_p único ao longo do leito: $d_p=128,25 \mu\text{m}$
- MA-2 Estudo 83
- MA-2 Estudo 84

Figura 36 - Gráfico comparativo entre as curvas de ruptura obtidas pelas simulações em *Fortran 77*[®], do MA-2, para os estudos 83 e 84 e também para o leito com diâmetro de partícula único, $d_p = 128,25 \mu\text{m}$ (15 % do d_p de referência).

7. CONCLUSÕES

Os modelos propostos neste trabalho, denominados como MA-1 e MA-2, reproduziram fielmente os resultados obtidos pelo modelo descrito anteriormente por Cremasco; Guirardello e Linda Wang (2003), o qual já havia sido validado experimentalmente por seus autores. Dessa forma, ambos os modelos propostos se mostraram eficazes na predição dos resultados de uma coluna de adsorção em leito fixo, para soluções em baixas concentrações, com diâmetro de partícula constante ao longo do leito.

A solução do balanço de massa para a concentração do soluto na fase móvel através da discretização pelo método do trapézio, utilizando-se $\alpha = 1 + \gamma$ no cálculo de $\Delta \tau$ e considerando-se $C(1,1) = 0$, foi considerada a mais adequada para ambos os modelos propostos, pois apresentou resultados estáveis em processos de adsorção com k_p elevado e com k_p baixo.

A validação dos modelos propostos com o experimento realizado por Cardoso (2017) foi satisfatória, sendo necessária a adequação de apenas dois parâmetros, a porosidade da partícula e o coeficiente de difusão efetiva. Dessa forma, os modelos propostos apresentaram um bom ajuste aos dados experimentais para uma coluna de adsorção em leito fixo alimentada com uma solução diluída e com diâmetro de partícula constante ao longo do leito.

Através dos estudos adotando-se um perfil de diâmetros de partículas variável ao longo do leito, com três porções no leito (684 μm , 855 μm e 1026 μm), pode-se perceber que quanto maior é a fração do leito utilizando-se maiores diâmetros de partícula, menor é a ZTM, ou seja, menor é o tempo entre a ruptura e a saturação do leito, porém o tempo de ruptura em si é menor. De maneira análoga, quanto maior é a fração do leito utilizando-se menores diâmetros de partícula, maior é o tempo de ruptura, porém a ZTM é maior e, portanto, a curva de ruptura se encontra mais distante do perfil ideal de um degrau. Observou-se também que os perfis crescente e decrescente ao longo do leito apresentaram curvas de ruptura equivalentes, porém o perfil decrescente apresenta melhores resultados para o aumento do tempo de ruptura e o perfil crescente apresenta melhores resultados para a redução da ZTM.

Através dos estudos adotando-se um perfil de diâmetro de partícula variável ao longo do leito, com quatro porções no leito (513 μm , 684 μm , 1026 μm e

1197 μm), não foi possível, através do perfil de diâmetro de partículas, aumentar o tempo de ruptura mantendo-se a perda de carga próxima do valor obtido com um único d_p ao longo do leito, $d_p = 855 \mu\text{m}$ (d_p de referência). Pode-se perceber que, adotando-se quatro porções no leito, quanto maior é o somatório das frações do leito utilizando-se diâmetros de partícula menores que o d_p de referência, maior é o tempo de ruptura e também a ZTM. Analogamente, quanto maior é o somatório das frações do leito utilizando-se maiores diâmetros de partícula, menor é a ZTM e menor é o tempo de ruptura. Através dos estudos realizados adotando-se quatro porções no leito, foi possível reduzir a ZTM em 36,842 % em relação ao leito adotando-se um d_p único, $d_p = 855 \mu\text{m}$ (d_p de referência), porém o tempo de ruptura reduz 40,000 %. Outro ponto observado nos estudos com quatro porções no leito e com tempo de ruptura próximos (aproximadamente 20 h) foi que o estudo cujo maior d_p possui maior fração do leito, apresentou uma ZTM 6,516 % menor do que o estudo cujo maior d_p possui menor fração do leito, evidenciando que através do perfil de diâmetros de partículas pode-se reduzir a ZTM através do aumento da fração do leito referente ao maior d_p .

Através dos estudos adotando-se um perfil de diâmetro de partícula variável ao longo do leito, com duas porções no leito, sendo uma delas com $d_p = 42,75 \mu\text{m}$ (5 % do d_p de referência), pode-se observar que é possível aumentar o tempo de ruptura e ao mesmo tempo aproximar a curva de ruptura da idealidade (curva mais próxima de um degrau), porém isso só é possível utilizando-se um d_p extremamente pequeno, o que acarreta em uma perda de carga excessivamente alta. Utilizando-se cenários em que 10 % do leito é mantido com o $d_p = 42,75 \mu\text{m}$ e os demais 90 % são variados, o estudo adotando-se 90 % do leito com o $d_p = 1282 \mu\text{m}$, apresentou uma ZTM menor do que o estudo adotando-se 90 % do leito com o $d_p = 855 \mu\text{m}$, ou seja, apresentou a mesma tendência encontrada nos estudos com diâmetros de partícula entre 513 μm e 1197 μm , onde maiores d_p 's reduzem a ZTM. Já o resultado obtido entre os perfis crescente e decrescente ao longo do leito foi o oposto ao obtido nos estudos com diâmetros de partícula entre 513 μm e 1197 μm : o perfil crescente apresenta maior ZTM e maior tempo de ruptura que o perfil decrescente. Dessa forma, podemos concluir que o tamanho das partículas adotadas no leito com d_p variável influencia nos resultados obtidos para cada configuração (crescente ou decrescente ao longo do leito). Porém, em todos os estudos realizados,

independente dos diâmetros de partícula adotados, a diferença entre os perfis crescente e decrescente foi insignificante.

Os dois modelos propostos apresentaram resultados similares nos estudos realizados com diâmetro de partícula variável ao longo do leito, adotando-se diâmetros de partícula entre 513 μm e 1197 μm . Porém ao utilizar um diâmetro de partícula extremamente pequeno, da ordem de 40 micrômetros, o MA-1 não apresentou resultados satisfatórios, resultando em um erro máximo no tempo de ruptura de 11,864 % em relação ao MA-2, que é um percentual considerável. Além disso, o MA-1 levou a conclusões contrárias ao MA-2 quando se trabalhou com um d_p da ordem de 40 μm no perfil de diâmetros de partículas, uma vez que comparando-se o Estudo 82 com o Estudo 84, o perfil crescente apresentou menor ZTM que o perfil decrescente pelas simulações do MA-1 ao passo que pelas simulações do MA-2, o perfil crescente apresentou maior ZTM que o perfil decrescente. Desta forma, podemos concluir que a influência da variação do coeficiente de dispersão axial é mais significativa em d_p 's menores e que através dos estudos realizados no presente trabalho, o MA-1 se mostrou equivalente ao MA-2 somente em perfis de diâmetro de partículas entre 513 μm e 1197 μm e utilizando-se a média ponderada dos E_b 's referentes a cada porção do leito no MA-1.

O perfil de diâmetro de partícula variável adotando-se três porções no leito, sendo $d_{p1} = 684 \mu\text{m}$ ($F_{b,1} = 0,15$), $d_{p2} = 855 \mu\text{m}$ ($F_{b,2} = 0,70$) e $d_{p3} = 1026 \mu\text{m}$ ($F_{b,3} = 0,15$) apresentou um aumento no tempo de ruptura de 3,333 % em relação ao leito com um d_p único equivalente a 855 μm , sendo que ambos os casos possuem perda de carga próxima. Já o perfil de diâmetros de partículas adotando-se duas porções no leito, sendo $d_{p1} = 42,75 \mu\text{m}$ ($F_{b,1} = 0,10$), $d_{p2} = 855 \mu\text{m}$ ($F_{b,2} = 0,90$), apresentou um tempo de ruptura cerca de cinco vezes inferior ao obtido adotando-se um d_p único ao longo do leito, equivalente a 128,25 μm , sendo que ambos os casos possuem perda de carga próxima. Dessa forma, podemos concluir que o tamanho das partículas adotadas no leito com d_p variável influencia, de diversas formas, um processo de adsorção em leito fixo, sendo que para cada caso específico pode-se ter um resultado distinto, onde em alguns casos o perfil de diâmetros de partículas apresenta melhorias operacionais e em outros não, não sendo possível fazer uma generalização aplicável a todas as situações.

Através dos estudos adotando-se um perfil de diâmetros de partículas variável ao longo do leito, com duas, três e quatro porções no leito a otimização das funções

objetivos 1 e 2, apresentadas respectivamente nas figuras 6 e 7, se mostrou conflitante, ou seja, o ponto de ótimo de uma não corresponde ao ponto de ótimo da outra.

O modelo matemático adimensional que permite a variação do coeficiente de dispersão axial ao longo do leito juntamente com a variação no diâmetro das partículas (MA-2), por ser aplicável a leitos com perfil variável de diâmetro de partículas independente do tamanho das partículas adotadas, é uma ferramenta de grande interesse em casos de otimização de processos, sendo capaz de prever como será o comportamento de um processo real na utilização de um leito com porções de diâmetro de partícula diferentes, e então, a partir da simulação verificar se determinada configuração é favorável ou não para o fim que se deseja.

A conclusão de que, em leitos com dp variável, maiores dp 's reduzem a ZTM é uma descoberta interessante, pois permite boas otimizações na diminuição da zona de transferência de massa. Uma aplicação prática deste estudo se dá em casos em que a zona de transferência de massa é grande, e para obter-se a curva de ruptura completa, precisa-se aguardar um longo tempo entre a ruptura e a saturação do leito. O presente trabalho mostra que ao adotar-se um perfil de diâmetro de partícula variável ao longo do leito, utilizando-se a maior parte do leito com dp 's maiores que o dp de referência, é possível diminuir esse tempo de estudo reduzindo a ZTM.

Como sugestão de trabalhos futuros, temos:

- Validar experimentalmente os resultados obtidos através do MA-2 para um estudo de perfil de diâmetro de partículas variável ao longo do leito;
- Utilizar outras isotermas no modelamento matemático, como por exemplo, a isoterma de Langmuir, que se aplica a qualquer concentração de alimentação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS (ANA), Quantidade de água. Disponível em: <<http://www3.ana.gov.br/portal/ANA/aguas-no-brasil/panorama-das-aguas/quantidade-da-agua>>. Acesso em: 25/02/19

AGUILERA, P. G., & GUTIÉRREZ ORTIZ, F. J. (2016). Prediction of fixed-bed breakthrough curves for H₂S adsorption from biogas: Importance of axial dispersion for design. *Chemical Engineering Journal*, 289, 93–98. doi:10.1016/j.cej.2015.12.075

ALMEIDA NETO, Ambrósio Florêncio de. Caracterização e avaliação de argilas como adsorventes na remoção e eluição de íons cobre e mercúrio em diferentes sistemas. 2011. 145 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.

BENYAHIA, F., & O'NEILL, K. E. (2005). Enhanced Voidage Correlations for Packed Beds of Various Particle Shapes and Sizes. *Particulate Science and Technology*, 23(2), 169–177. doi:10.1080/02726350590922242

BIRD, R. Byron; STEWART, Warren E., & LIGHTFOOT, Edwin N. *Transport phenomena*. 2nd. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1924.

BRAGA, B. et al. Introdução à Engenharia Ambiental. Prentice Hall, São Paulo, 2002. 305p.

CARDOSO, Saulo Luiz. Avaliação do resíduo de extração sólido-líquida de Alginato da alga sargassum filipendula para bioadsorção de íons Metálicos (zn²⁺) em soluções aquosas diluídas. 2017. 127 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP.

CAVALCANTI, José Eduardo W. de A. Manual de tratamento de efluentes industriais. São Paulo, SP: Engenho Editora Técnica LTDA, 2009.

CHEN, J. W. et al. (1968). Scale-up of Column Adsorption Process by Computer Simulation. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 7(1), 26–31. doi:10.1021/i260025a006

CHEN, Zhangxin; HUAN, Guanren & MA, Yuanle. *Computational Methods for Multiphase Flows in Porous Media*. Dallas, Texas: Siam, 2006.

CHERNICHARO, C. A. L. Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias, Volume 5 – Reatores Anaeróbios. 2.ed. Belo Horizonte: Departamento

de Engenharia Sanitária e Ambiental - Universidade Federal de Minas Gerais, 2007. 380p.

CHU, C. F., & NG, K. M. (1989). Flow in packed tubes with a small tube to particle diameter ratio. *AIChE Journal*, 35(1), 148–158. doi:10.1002/aic.690350116

COCENZA, Gabriel Angelo Sgarbi. Estudo Comparativo entre a aplicação do carvão ativado pulverizado e a filtração em carvão ativado granular para uma estação de tratamento de água de 100L/s. 2014. 82 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental) – Escola de Engenharia de São Carlos, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, São Carlos – SP.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). Qualidade das águas interiores no estado de São Paulo 2017 – Anexo D [recurso eletrônico]. São Paulo : CETESB, 2018. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/wp-content/uploads/sites/12/2017/11/Ap%C3%AAndice-D-%C3%8Dndices-de-Qualidade-das-%C3%81guas.pdf>>. Acesso em: 04/02/19

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução nº 357 de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 04/02/19

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução nº 430 de 16 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 04/02/19

CREMASCO, M.A; GUIRARDELLO, R., & WANG, N.-H.Linda. Adsorption of aromatic amino acids in a fixed bed column, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, vol.20 no.3 São Paulo July/Sept. 2003.

CREMASCO, Marco Aurelio. *Fundamentos de transferência de massa*. 2. ed. São Paulo: Blucher, 2002.

CRITTENDEN, J. C., et al. (1980). Mathematical Model of Sequential Loading in Fixed-Bed Adsorbers. *Water Pollution Control Federation Journal*, 52(11), 2780-2795.

DANCKWERTS, P. V. (1953). Continuous flow systems. *Chemical Engineering Science*, 2(1), 1–13. doi:10.1016/0009-2509(53)80001-1

FARLOW, S. J. *Partial Differential Equations for Scientists and Engineers*. New York: Dover Publications, 1993.

FERREIRA FILHO, Sidney Seckler. Tratamento de água : concepção, projeto e operação de estações de tratamento. 1. ed. Rio de Janeiro : Elsevier, 2017.

GABELMAN, A. Adsorption Basics: Part 1. *Chemical Engineering Progress - CEP Magazine*, p. 48-53, july. 2017. Disponível em: < https://www.aiche.org/sites/default/files/docs/pages/adsorption_basics_part_1.pdf >. Acesso em: 02/04/19.

GARCIA, Claudio. *Modelagem e simulação de processos industriais e de sistemas eletromecânicos*. São Paulo, SP: Editora da Universidade de São Paulo, 1997.

GAVRILESCU, M. et al. (2015). Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. *New Biotechnology*, 32(1), 147–156. doi:10.1016/j.nbt.2014.01.001

GEANKOPLIS, Christie J. *Transport processes and unit operations*. 3rd. ed. New Jersey: Prentice-Hall International, Inc, 1993. p.921

GEISSEN, V. et al. (2015) Emerging pollutants in the environment: a challenge for water resource management. *Int. Soil Water Conserv. Res.* 3,57–65. doi:10.1016/j.iswcr.2015.03.0023.

GHORBANI, A., KARIMZADEH, R., & MOFARAHI, M. (2018). Mathematical Modeling of Fixed Bed Adsorption: Influence of Main Parameters on Breakthrough Curve. *Journal of Chemical and Petroleum Engineering*, 52(2), 135–143. doi: 10.22059/JCHPE.2018.255078.1226

Gil, A. et al. (2018). Comparative removal of emerging contaminants from aqueous solution by adsorption on an activated carbon. *Environmental Technology*, 1–14. doi:10.1080/09593330.2018.1464066

GILAT, Amos & SUBRAMANIAM, Vish. *Métodos numéricos para engenheiros e cientistas: uma introdução com aplicações usando o MATLAB*; tradução Alberto Resende de Conti. Porto Alegre : Bookman, 2008.

HAND, D. W., CRITTENDEN, J. C., & THACKER, W. E. (1984). Simplified Models for Design of Fixed-Bed Adsorption Systems. *Journal of Environmental Engineering*, 110(2), 440–456. doi:10.1061/(asce)0733-9372(1984)110:2(440)

HENRYK, K., JAROSŁAW, C., & WITOLD, Ż. (2015). Peat and coconut fiber as biofilters for chromium adsorption from contaminated wastewaters. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(1), 527–534. doi:10.1007/s11356-015-5285-x

HOWE, K. et al. *Principles of Water Treatment*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2012.

INGLEZAKIS, Vassilis. (2010). Ion exchange and adsorption fixed bed operations for wastewater treatment -Part II: Scale-up and approximate design methods. *Journal of Engineering Studies and Research*. 16 (3), 42-50.

JEIRANI, Z., NIU, C. H., & SOLTAN, J. (2017). Adsorption of emerging pollutants on activated carbon. *Reviews in Chemical Engineering*, 33(5). doi:10.1515/revce-2016-0027

JERN, N. W. *Industrial Wastewater Treatment*. Singapore: Imperial College Press, 2006. p.153

LIN, X. et al. (2017). Estimation of fixed-bed column parameters and mathematical modeling of breakthrough behaviors for adsorption of levulinic acid from aqueous solution using SY-01 resin. *Separation and Purification Technology*, 174, 222–231. doi:10.1016/j.seppur.2016.10.016

LUZ, Adriana Dervanoski da. *Aplicação de coluna de adsorção em leito fixo para a remoção de compostos btx multicomponentes presentes em efluentes petroquímicos*. 2012. 193 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, Florianópolis – SC.

MARIA, M. E., & MANSUR, M. B. (2017). Mathematical modeling of manganese adsorption onto bone char in a continuous fixed bed column incorporating backmixing and striking core approaches. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 34(3), 901–909. doi:10.1590/0104-6632.20170343s20150625

MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria de consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. Disponível em: <<http://portalarquivos2.saude.gov.br/images/pdf/2018/marco/29/PRC-5-Portaria-de-Consolida----o-n---5--de-28-de-setembro-de-2017.pdf>>. Acesso em: 30/08/19

NAKAJIMA, H. *Mass Transfer – Advances In Sustainable Energy And Environment Oriented Numerical Modeling*. Rijeka, Croatia: INTECH, 2014. p.522

NASCIMENTO, R. F. et al. *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014

NEGRINI, A. et al. Fluid dynamics of air in a packed bed, velocity profiles and the continuum model assumption. *Braz. J. Chem. Eng.* 1999, 16, 421-432. doi: 10.1590/S0104-66321999000400010

NETWORK OF REFERENCE LABORATORIES, RESEARCH CENTRES AND RELATED ORGANISATIONS FOR MONITORING OF EMERGING ENVIRONMENTAL SUBSTANCES (NORMAN), Glossary of Terms. Disponível em: <<https://www.norman-network.net/?q=node/9>>. Acesso em: 28/03/19

OHLWEILER, Otto Alcides. *Química analítica quantitativa*. 2. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1976

PESCARA, Igor Cardoso. *Ocorrência e remoção de contaminantes emergentes por tratamentos convencionais de água e esgoto*. 2014. 138 f. Tese (Doutorado em Ciências) – INSTITUTO DE QUÍMICA, UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, Campinas – SP.

ROSEN, J. B. (1952). Kinetics of a Fixed Bed System for Solid Diffusion into Spherical Particles. *The Journal of Chemical Physics*, 20(3), 387–394. doi:10.1063/1.1700431

RUTHVEN, Douglas M. *Principles of adsorption and adsorption processes*. 1st. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, reprinted 1984.

SÃO PAULO (Estado). Decreto nº 8.468, de 08 de setembro DE 1976. Aprova o Regulamento da Lei nº 997, de 31 de maio de 1976, que dispõe sobre a prevenção

e o controle da poluição do meio ambiente. Disponível em: <http://licenciamento.cetesb.sp.gov.br/legislacao/estadual/decretos/1976_Dec_Est_8468.pdf>. Acesso em: 07/02/19

SILVA FILHO, Adão. Tratamento terciário de efluente de uma indústria de refrigerantes visando ao reuso. 2009. 100 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Centro de Tecnologia – Escola de Química, UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO, Rio de Janeiro – RJ.

SOPHIA A., C., & LIMA, E. C. (2018). Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 150, 1–17. doi:10.1016/j.ecoenv.2017.12.026

SPELTING, M. V. Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias, Volume 4 - Lodos Ativados. 1.ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - Universidade Federal de Minas Gerais, 1997. 416p.

Tahir, H. et al. (2016). Application of natural and modified sugar cane bagasse for the removal of dye from aqueous solution. *Journal of Saudi Chemical Society*, 20, S115–S121. doi:10.1016/j.jscs.2012.09.007

TCHOBANOGLOUS G., BURTON F. L., & STENSEL H. D. Wastewater Engineering: treatment and reuse. 4th. ed. Boston: McGraw-Hill, 2002. p.1848

THOMÉO, J. C., ROUILLER, C. O., & FREIRE, J. T. (2004). Experimental Analysis of Heat Transfer in Packed Beds with Air Flow. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(15), 4140–4148. doi:10.1021/ie030759u

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA), Drinking Water Infrastructure Needs Survey and Assessment 2015- Sixth Report to Congress, Office of Ground Water and Drinking Water, 2018. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2018-10/documents/corrected_sixth_drinking_water_infrastructure_needs_survey_and_assessment.pdf>. Acesso em: 28/03/19

UNITED NATIONS EDUCATIONAL, SCIENTIFIC AND CULTURAL ORGANIZATION (UNESCO), Emerging Pollutants in Water and Wastewater. Disponível em: <<https://en.unesco.org/emergingpollutants>>. Acesso em: 28/03/19

UNITED NATIONS EDUCATIONAL, SCIENTIFIC AND CULTURAL ORGANIZATION (UNESCO), Water for People, Water for Life - The United Nations World Water Development Report (Executive Summary), 2003. Disponível em: <<https://unesdoc.unesco.org/ark:/48223/pf0000129556>>. Acesso em: 25/02/19

WEBER, T. W., & CHAKRAVORTI, R. K. (1974). Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. *AIChE Journal*, 20(2), 228–238. doi:10.1002/aic.690200204

WEINER, R. F., & MATTHEWS, R. *Environmental Engineering*, Fourth Edition. Burlington: Butterworth Heinemann - Elsevier Science, 2003. 484p.

WILSON, E. J., & GEANKOPLIS, C. J. (1966). Liquid Mass Transfer at Very Low Reynolds Numbers in Packed Beds. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 5(1), 9–14. doi:10.1021/i160017a002

WINTERBERG, M., & TSOTSAS, E. (2000). Impact of tube-to-particle-diameter ratio on pressure drop in packed beds. *AIChE Journal*, 46(5), 1084–1088. doi:10.1002/aic.690460519

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO), Drinking water. Disponível em: <<https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/drinking-water>>. Acesso em: 25/02/19

XU, Z., CAI, J., & PAN, B. (2013). Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*, 14(3), 155–176. doi:10.1631/jzus.a1300029

ZHENG, J. et al. (2018). Experimental and Mathematical Simulation of Noncompetitive and Competitive Adsorption Dynamic of Formic Acid–Levulinic Acid–5-Hydroxymethylfurfural from Single, Binary, and Ternary Systems in a Fixed-Bed Column of SY-01 Resin. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(25), 8518–8528. doi:10.1021/acs.iecr.8b01283

ZHOU, N. et al. (2017). Biochars with excellent Pb(II) adsorption property produced from fresh and dehydrated banana peels via hydrothermal carbonization. *Bioresource Technology*, 232, 204–210. doi:10.1016/j.biortech.2017.01.074