



UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL – *CAMPUS* ERECHIM
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL

ANA LEONORA BAZZI MENEGHINI

**SIMULAÇÃO NUMÉRICA E ENSAIOS EXPERIMENTAIS DA REMOÇÃO DE
FENOL EM COLUNA DE LEITO FIXO UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO COMO
ADSORVENTE**

ERECHIM, 2017.

ANA LEONORA BAZZI MENECHINI

**SIMULAÇÃO NUMÉRICA E ENSAIOS EXPERIMENTAIS DA REMOÇÃO DE
FENOL EM COLUNA DE LEITO FIXO UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO COMO
ADSORVENTE**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal da Fronteira Sul – UFFS *Campus* Erechim, como requisito da disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II, sob orientação da profa. Dra. Adriana Dervanoski e co-orientação da profa. Dra. Gean Delise L. P. Vargas.

ERECHIM, 2017.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ser meu alicerce em todos os momentos da vida. Aos meus pais, Maria Carmen e Aldecir e às minhas irmãs Marina e Mariana, por sempre estarem ao meu lado, aconselhando e apoiando todas as minhas decisões. Aos meus entes queridos que não estão mais presentes fisicamente, mas que de alguma forma sempre estão comigo.

A todos os meus amigos e colegas que me acompanharam durante toda a graduação e de alguma forma me ajudaram a concluir mais esta etapa, especialmente à Suélen Trindade, Marcela Lago, Walisson Vogt, Ariel Biavati, Carolina Frighetto, Diomar Recalcati e Aloma Bonamigo; e deixo meu agradecimento singular à Ariane Simonatto por toda a ajuda prestada, pela amizade e parceria durante o período de nossa pesquisa.

À minha orientadora, professora Adriana Dervanoski, e co-orientadora, professora Gean Delise L. P. Vargas, por todo o conhecimento repassado, todos os conselhos, ajuda e paciência que tiveram para que este trabalho tomasse forma e fosse concluído.

Aos técnicos e colegas do Laboratório de Efluentes e Resíduos, por toda a assistência e prestatividade, e a todos os professores que me transmitiram seus conhecimentos durante toda a graduação.

Por fim, agradeço a todos que de alguma forma estiveram ao meu lado e se fizeram presentes neste período.

RESUMO

O presente estudo foi desenvolvido utilizando um efluente sintético contendo fenol e a partir deste efluente foram obtidas as isotermas de adsorção em reator batelada, utilizando-se uma massa de 0,2 g de adsorvente, temperatura de 25°C e velocidade de agitação de 150 rpm. Os dados experimentais foram ajustados a diferentes modelos de equilíbrio da literatura, sendo que o modelo de Langmuir obteve um melhor coeficiente de correlação ($R^2 = 0,93$) e forneceu uma capacidade máxima de adsorção $q_{\text{máx}} = 41,69 \text{ mg.g}^{-1}$ e uma afinidade de monocamada $b = 0,094$. Também apresentou um $R_L = 0,216$ indicando a adsorção favorável sob o carvão ativado de casca de coco utilizado neste trabalho. De posse dos dados cinéticos em coluna de leito fixo obtidos neste trabalho (concentração vs tempo) também foi possível avaliar por modelos da literatura a densidade do empacotamento, porosidade do leito, tempo de estabelecimento da zona de transferência de massa e capacidade de remoção da coluna ($41,98 \text{ mg.g}^{-1}$), que foi similar ao obtido em reator batelada ($q_{\text{máx}} = 41,69 \text{ mg.g}^{-1}$). As equações que descrevem o processo de adsorção em coluna de leito fixo não têm solução analítica, e, portanto foram discretizadas pelo Método de Volumes Finitos e um algoritmo computacional foi implementado em linguagem FORTRAN. O modelo matemático foi validado com os ensaios cinéticos de adsorção em leito fixo deste trabalho para três diferentes concentrações. Após validação do modelo matemático foi possível, através de uma análise de sensibilidade paramétrica, simular outras condições operacionais do leito, como: diferentes vazões de alimentação da coluna, alturas de leito e porosidade do leito. Os resultados mostraram que quanto maior a vazão volumétrica e menor a altura do leito mais rápido o adsorvente atinge a saturação para uma determinada condição de processo. A porosidade do leito não influenciou a taxa de adsorção para o sistema carvão ativado/fenol. A simulação numérica das equações de transporte é importante visto que diminui a necessidade da realização de inúmeros experimentos para avaliação das melhores condições operacionais de um leito fixo industrial.

Palavras-chave: adsorção em leito fixo, carvão ativado, fenol, simulação numérica.

ABSTRACT

The present study was developed using a synthetic effluent containing phenol and from this effluent the adsorption isotherms were obtained in a batch reactor, using a mass of 0,2 g of adsorbent, a temperature of 25°C and a stirring speed of 150 rpm. The Langmuir model obtained a better correlation coefficient ($R^2 = 0,93$) and provided a maximum adsorption capacity, $q_{\max} = 41,69 \text{ mg.g}^{-1}$ and a monolayer affinity $b = 0,094$. Also presented a $R_L = 0.216$ indicating the favorable adsorption under the coconut shell activated carbon used in this work. Based on the kinetic data in the fixed bed column (concentration vs time), it was also possible to evaluate the packing density, bed porosity, establishment time of the mass transfer zone and ($41,98 \text{ mg.g}^{-1}$), which was similar to that obtained in a batch reactor ($q_{\max} = 41,69 \text{ mg.g}^{-1}$). The equations that describe the fixed bed column adsorption process have no analytical solution and were therefore discretized by the Finite Volume Method and a computational algorithm was implemented in FORTRAN programming language. The mathematical model was validated with the fixed bed adsorption kinetics assays of three different concentrations. After validation of the mathematical model it was possible through a parametric sensitivity analysis to simulate other operating conditions of the bed, such as: different spill feed rates, bed heights and bed porosity. The results showed that the higher volumetric flow rate and the lower bed height reach the faster adsorbent saturation for a given process condition. The porosity of the bed did not influence the adsorption rate for the activated carbon / phenol system. The numerical simulation of the transport equations is important since it reduces the need to realizing numerous experiments to evaluate the best operating conditions of an industrial fixed bed.

Keywords: adsorption in fixed bed, activated carbon, phenol, numerical simulation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática da zona de transferência de massa em leito fixo	13
Figura 2 - Representação esquemática do funcionamento de um sistema de adsorção em coluna de leito fixo.....	20
Figura 3 - Concentração e percentual de remoção de fenol para a faixa de pH estudada.....	21
Figura 4 - Concentração final de fenol após 24 horas de adsorção	22
Figura 5 - Isotermas de adsorção do fenol	22
Figura 6 - Curva de ruptura experimental para as concentrações estudadas.....	24
Figura 7- Curva de ruptura do fenol; Resultado experimental obtido neste trabalho.	26
Figura 8 - Curvas de ruptura do fenol para diferentes vazões de entrada do leito	29
Figura 9 - Curva de ruptura do fenol para diferentes alturas do leito	29
Figura 10- Curva de ruptura do fenol para diferentes porosidades de leito.	30

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Modelos de isothermas de adsorção.....	16
Tabela 2 - Parâmetros dos modelos de isothermas de Langmuir e Freundlich para temperatura de 25°C.....	23
Tabela 3 - Parâmetros t_x , t_f , t_d e capacidade de remoção da coluna para a menor e maior concentração de fenol estudadas.....	24
Tabela 4 - Parâmetros utilizados para obtenção das curvas de ruptura do fenol.....	25
Tabela 5 - Condições de operações utilizadas na simulação numérica.....	27
Tabela 6 - Valores do coeficiente de transferência de massa no filme líquido como uma função da vazão volumétrica e número de Biot.	28

SIMBOLOGIA

Bi	Número de Biot	[adim.]
b_L	Parâmetro de afinidade da monocamada Langmuir	[L ³ /M]
C	Concentração do adsorbato na fase líquida	[M.L ⁻³]
C_0	Concentração inicial da solução	[M.L ⁻³]
C_e	Concentração de soluto na fase líquida na interface sólido líquido	[M.L ⁻³]
D	Profundidade do leito	[L]
D_{AB}	Difusividade mássica do fenol na água	[L ² /T]
D_{ef}	Coefficiente de difusão efetivo	[L ² /T]
D_c	Diâmetro da coluna	[L]
d_p	Diâmetro da partícula	[L]
F	Capacidade fractional do adsorvente	[adim.]
F_m	Fluxo volumétrico	[L ³ .T ⁻¹]
k_f	Coefficiente de transferência de massa no filme externo à partícula	[M/T]
K_L	Constante de equilíbrio de Langmuir	[L ³ /M]
k_F	Constante pré-exponencial de Freundlich	[adim.]
L	Comprimento do leito	[L]
M_L	Massa total do leito de partículas dentro da coluna	[M]
m_s	Massa de adsorvente	[M]
n_F	Expoente da isoterma de Freundlich	[adim.]
Q	Capacidade de remoção da coluna	[M.M ⁻¹]
q	Concentração da espécie química adsorvida na fase sólida	[M.M ⁻¹]
q_e	Concentração da espécie química adsorvida no equilíbrio	[M.M ⁻¹]
q_{max}	Quantidade máxima da cobertura da monocamada	[M.M ⁻¹]
R^2	Coefficiente de correlação	[adim.]
r	Distância radial ao centro da partícula	[L]

r_p	Raio da particular adsorvente	[L]
R_L	Fator de separação	[adim.]
Re	Numero de Reynolds	[adim.]
Sh	Número de Sherwood	[adim.]
Sc	Número Schmidt	[adim.]
t	Tempo	[T]
t_x	Tempo para o estabelecimento da ZTM	[T]
t_f	Tempo para formação inicial da ZTM	[T]
t_δ	Tempo para mover a ZTM na coluna	[T]
v_s	Velocidade superficial do fluido	[L.T ⁻¹]
v_z	Velocidade intersticial do fluido	[L.T ⁻¹]
V	Volume da solução	[L ³]
V_{ap}	Volume total de partículas do leito (volume aparente)	[L ³]
V_b	Volume de ruptura	[L ³]
V_L	Volume total interno da coluna vazia (leito)	[L ³]
V_x	Volume de exaustão	[L ³]
Z	Comprimento da coluna	[L]
z	Distância axial no leito	[L]

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	3
LISTA DE FIGURAS	6
LISTA DE TABELAS	7
SIMBOLOGIA	8
SUMÁRIO.....	10
1. INTRODUÇÃO	11
2. OBJETIVOS	17
2.1 Objetivo geral.....	17
2.2 Objetivos específicos.....	17
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	18
3.1 Materiais	18
3.2 Métodos	18
3.2.1 Método fotométrico direto: determinação de fenol.....	18
3.2.2 Avaliação do pH de adsorção de fenol utilizando carvão ativado	19
3.2.3 Isotermas de adsorção de fenol	19
3.2.4 Cinéticas de adsorção em coluna de leito fixo	20
3.2.5 Simulação numérica	21
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	21
4.1 Análises Físicas e Químicas	21
4.2 Avaliação do pH de adsorção do fenol utilizando carvão ativado	21
4.3 Isotermas de adsorção.....	22
4.4 Cinéticas de adsorção em coluna de leito fixo	23
4.5 Validação da metodologia numérica	25
4.6 Simulação Numérica	27
5. CONCLUSÃO	30
6. REFÊRENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	32
ANEXO I.....	36

1. INTRODUÇÃO

A utilização dos recursos hídricos em processos industriais é um tema bastante relevante atualmente, considerando a baixa disponibilidade de água potável no planeta e suas finalidades. A contaminação por compostos fenólicos ocorre principalmente pela disposição de efluentes provenientes de indústrias químicas e farmacêuticas nos corpos hídricos, podendo causar danos à saúde humana e à fauna local (KULKARNI *et al.*, 2013).

Dentre as propriedades físicas do fenol à 25°C, pode-se destacar a alta solubilidade em água de 87 g.L⁻¹, pressão de vaporização de 0,3513, peso molecular de 94,12 g.gmol⁻¹ (EPA, 2002) e o coeficiente de difusão em água de 9,1 x 10⁻⁶ cm².s⁻¹ (COSTA, 1983).

Segundo a resolução CONAMA 430/2011, o nível máximo permitido de fenóis totais em águas residuárias é de 0,5 mg.L⁻¹. De acordo com a resolução CONAMA 357/2005, em águas que podem ser utilizadas para abastecimento humano após tratadas, os níveis são de 0,003 mg.L⁻¹ para águas doces classe 1 e 0,01mg.L⁻¹ para águas doces classe 3.

Dentre os tratamentos convencionais mais viáveis para a remoção de compostos fenólicos de águas residuárias pode-se citar a adsorção, que se caracteriza por ser uma forma eficiente de remoção de compostos tóxicos de efluentes e águas residuárias. A adsorção é uma operação unitária que consiste no contato entre um sólido e um fluido, causando uma transferência de massa da fase fluida para a superfície do sólido. Na adsorção em solução, normalmente o sólido é chamado de adsorvente (promove o processo), e o gás, vapor ou líquido é caracterizado como adsorbato (sofre o processo) (FERNANDES, 2005).

Atualmente, muitos processos de adsorção utilizam o método em coluna, em que as partículas adsorventes são empacotadas em uma coluna onde o adsorbato contido em solução passa através da camada de adsorvente, em um escoamento descendente ou ascendente (SOUZA, 2009). A camada superior de adsorvente, quando em contato com o líquido contaminado, inicia o processo de adsorção e pouco a pouco o contaminante presente no líquido é removido quase que totalmente pelas camadas de adsorvente da parte inferior ou superior do leito (SOUZA, 2009). Conforme o processo de adsorção ocorre, o leito vai sofrendo saturação pelo adsorbato.

Para determinar a eficiência adsorptiva de uma coluna, é necessário entender o funcionamento da Zona de Transferência de Massa (ZTM). A ZTM é a região dentro da coluna onde a concentração do adsorbato varia de 90% (ponto de exaustão) a 5% (ponto de ruptura) da sua concentração inicial, desenvolvendo-se entre a seção saturada e a não saturada da coluna (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Para compreender o comportamento da curva de ruptura e da ZTM é necessária a determinação de alguns parâmetros operacionais de uma

coluna de leito fixo utilizada para o tratamento de adsorbatos de concentração conhecida. Estes parâmetros estão descritos nas equações a seguir (NASCIMENTO *et al.*, 2014):

Densidade de empacotamento do leito (ρ_E)

$$\rho_E = \frac{M_L}{V_L} \quad \text{Equação (1)}$$

Porosidade do leito (ε)

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_E}{\rho_{ap}} = \frac{V_L - V_{ap}}{V_L} \quad \text{Equação (2)}$$

Tempo para o estabelecimento da ZTM (t_x)

$$t_x = \frac{V_x}{F_m} \quad \text{Equação (3)}$$

Tempo necessário para mover a ZTM na coluna (t_δ)

$$t_\delta = \frac{V_x - V_b}{F_m} \quad \text{Equação (4)}$$

Tempo necessário para formação inicial da ZTM (t_f)

$$t_f = (1 - F)t_\delta \quad \text{Equação (5)}$$

Capacidade fracional do adsorvente (F)

$$F = \frac{\int_{V_b}^V (C_0 - C) dV}{C_0(V_x - V_b)} \quad \text{Equação (6)}$$

Capacidade de remoção da coluna (Q)

$$Q = \frac{C_0 \times F_m}{m_s} \int_{t=0}^{t=x} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad \text{Equação (7)}$$

A figura 1 apresenta a formação da zona de transferência de massa na coluna.

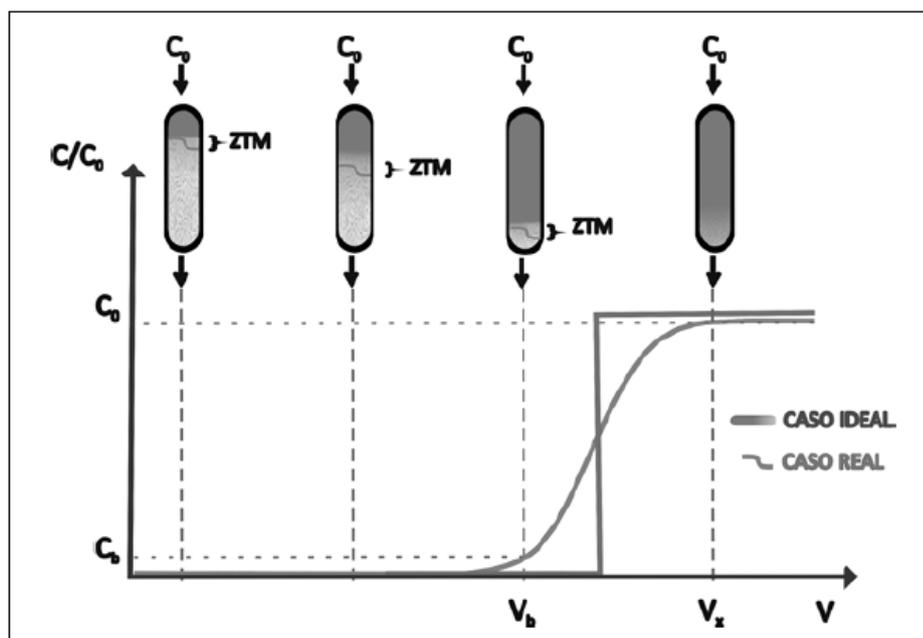


Figura 1 - Representação esquemática da zona de transferência de massa em leito fixo.
 Fonte: Nascimento *et al.* (2014)

Quando o processo de adsorção inicia, o adsorvente entra em contato com uma alta concentração de adsorbato, o que seria o caso ideal mostrado na Figura 1, em que o perfil da ZTM seria linear e ocasionaria uma elevação imediata na concentração do efluente até a concentração afluente à coluna. Porém, no caso real, leva um determinado tempo para que ocorra a formação da ZTM (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Conforme a solução continua passando pela coluna, a zona de saturação aumenta, e quando o leito começa a atingir a saturação a concentração da solução cresce até o ponto de ruptura (V_b). Na saturação total do leito, a concentração do adsorbato no volume coletado iguala-se à concentração inicial do mesmo, fazendo com que a razão C/C_0 seja igual a 1 (V_x) (MOURA, 2012).

Quanto aos adsorventes, um dos mais usados na remoção de compostos fenólicos de efluentes é o carvão ativado. O carvão ativado possui capacidade adsortiva na remoção de odores indesejáveis, cor, sabor e impurezas orgânicas e inorgânicas de águas residuais, domésticas e industriais. Suas propriedades dependem da sua estrutura porosa, resultado das condições de preparação e características da superfície do carvão (GUZEL e UZUN, 2002).

Para que o processo de adsorção seja eficiente, deve-se ter uma avaliação da quantidade máxima de soluto que o adsorvente será capaz de adsorver, além de dados de equilíbrio termodinâmico que determinarão se o adsorvente é economicamente viável (RUTHVEN, 1984) e dados cinéticos, onde pode ser avaliada a velocidade de remoção do

soluta, que está diretamente ligada às propriedades físico-químicas do adsorbato e do adsorvente, além da eficiência do sistema experimental (DA SILVA *et al.*, 2015).

Os dados cinéticos e de equilíbrio, assim como o modelo matemático, descrevem a fenomenologia e podem ser utilizados na simulação numérica de diferentes condições operacionais para uma coluna de adsorção.

Neste trabalho a modelagem matemática foi baseada no modelo descrito por Chatzopoulos e Varma (1995). O modelo matemático é um modelo agrupado de difusão nos poros que considera as resistências de transferência de massa interna e externa à partícula do adsorvente (LUZ, 2009). A modelagem matemática deste processo envolve as equações de conservação da espécie química para a fase líquida e sólida, e suas condições iniciais e de contorno, que descrevem a variação da concentração do soluto em função do tempo e da posição (HAUPENTAL *et al.*, 2014).

Neste caso, a concentração na fase líquida do soluto, C (mg.L^{-1}), muda com a posição axial, z , e tempo, t , enquanto a concentração na fase sólida, q (mg.L^{-1}), é adicionada a uma função de posição radial, r , dentro da partícula. Presumindo-se um processo isotérmico; partículas de adsorvente esféricas e rápida cinética de adsorção intrínseca, o balanço de massa do soluto na fase sólida é dado por (HAUPENTAL *et al.*, 2014):

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D_{ef}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right\} \quad \text{Equação (8)}$$

Com as seguintes condições iniciais e de contorno:

$$\text{CI: } t = 0, \quad 0 \leq r \leq R, \quad 0 \leq z \leq L, \quad q = 0 \quad (8a)$$

$$\text{Cc1: } t > 0, \quad 0 \leq z \leq L, \quad \left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (8b)$$

$$\text{Cc2: } t > 0, \quad 0 \leq z \leq L, \quad D_{ef} \rho_s \left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{r=R} = k_f (C - C_e) \quad (8c)$$

O coeficiente k_f , é definido como o inverso da resistência à transferência de massa experimentada pelo soluto para se mover do seio da fase fluida, através da camada limite da superfície (filme externo), para a superfície do adsorvente. Logo, um aumento no valor de k_f promove um decréscimo na resistência à transferência de massa (STEPHEN *et al.*, 2005).

O grupo adimensional apropriado para caracterizar a transferência de massa no filme líquido externo é o número de Sherwood, definido pela seguinte equação:

$$Sh = \frac{d_p k_f}{D_{AB}} \quad \text{Equação (9)}$$

Para elevados números de Reynolds o efeito convectivo torna-se significativo e a correlação toma a forma $Sh = f(Sc, Re)$ (RUTHVEN, 1984). Usualmente, o coeficiente de transferência de massa no filme externo é estimado através de correlações empíricas e neste trabalho foi utilizada a de Wilson e Geankopolis (1966).

$$Sh = \frac{1,09}{\varepsilon} Re^{0,33} Sc^{0,33} \quad 0,0016 < Re < 55 \quad (9a)$$

$$Sh = \frac{0,25}{\varepsilon} Re^{0,69} Sc^{0,33} \quad 55 < Re < 1500 \quad (9b)$$

O número de Reynolds (Re) e o número de Schmidt (Sc) são definidos pelas seguintes expressões:

$$Re = \frac{d_p v_z \rho_F}{\mu} \quad (9c)$$

$$Sc = \left(\frac{\mu}{\rho_F D_{AB}} \right) \quad (9d)$$

Na ausência da dispersão axial do soluto no leito, o balanço de massa na fase fluida juntamente com as condições iniciais e de contorno, é expressa pelas Equações (10), (10a) e (10b), respectivamente:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{v_s}{\varepsilon_L} \frac{\partial C}{\partial z} - \frac{3(1-\varepsilon_L)}{r_p \varepsilon_L} k_f (C - C_e) \quad \text{Equação (10)}$$

Com as seguintes condições iniciais e de contorno:

$$\text{CI:} \quad t = 0, \quad 0 \leq z \leq L, \quad C = 0; \quad (10a)$$

$$\text{CC1:} \quad t > 0 \quad z = 0, \quad C = C_{in}(t); \quad (10b)$$

A concentração de soluto na fase líquida e na fase sólida, na interface sólida e líquida, pode ser relacionada através de uma isoterma de equilíbrio. Os modelos de isotermas de equilíbrio mais utilizados para o ajuste dos dados experimentais estão expostos na Tabela 1.

Tabela 1 - Modelos de isotermas de adsorção.

Modelos de Isotermas	Monocomponente	Equação
Langmuir (COELHO e VAZZOLER, 2005; DAL PIVA et al. 2011; BARBOSA et al. 2014)	$q_e = \frac{q_{max} b_L C_e}{1 + b_L C_e}$	(11)
Freundlich (COELHO e VAZZOLER, 2005; DAL PIVA et al. 2011; BARBOSA et al. 2014)	$q_e = k_f C_e^{\frac{1}{n_F}}$	(12)

Em que k_F e n_F são os parâmetros empíricos de Freundlich, que dependem de diversos fatores experimentais e se relacionam com a capacidade e com a intensidade de adsorção do adsorvente (KARTHIKEYAN *et al.*, 2005; GUPTA *et al.*, 2010).

O modelo proposto por Langmuir considera que a adsorção acontece em superfícies homogêneas com um número finito de sítios de adsorção, idênticos entre si, e a adsorção máxima é representada pela formação de uma monocamada saturada de moléculas de adsorbato sobre a superfície do adsorvente (SALAM, *et al.*, 2011). O equilíbrio pode ser encontrado através do fator de separação, que é utilizado para definir se a adsorção é favorável e pode ser calculado através da Equação 13 (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \text{Equação (13)}$$

O valor de R_L pode significar uma isoterma não favorável, caso $R_L > 1$, linear se $R_L = 1$, favorável se $0 < R_L < 1$ ou irreversível se $R_L = 0$ (DA SILVA *et al.*, 2015).

O modelo de isoterma de Freundlich, representado pela Equação (12), é uma equação empírica e um dos modelos mais utilizados nas descrições matemáticas, pois pode ser utilizado em sistemas não ideais em superfícies heterogêneas e também na adsorção multicamada (NASCIMENTO *et al.*, 2014). O fator de heterogeneidade n_F indica se a

isoterma é favorável ou desfavorável, sendo que valores de n_F no intervalo de 1 a 10 representam condições favoráveis a adsorção (DERVANOSKI, 2009).

As equações que descrevem o processo de transferência de massa do fenol ao longo da coluna de adsorção (Equação 9) e da partícula adsorvente (Equação 8) junto das suas condições iniciais e de contorno foram discretizadas utilizando o Método de Volumes Finitos (MALISKA, 1995). O Método de Volumes Finitos é utilizado para discretizar as equações de conservação. Sua escolha deve-se ao fato de o mesmo garantir a conservação das grandezas envolvidas, tanto ao nível elementar como global. É utilizada a formulação explícita, e a malha estruturada unidimensional para armazenar os pontos discretos (MALISKA, 1995). Na malha computacional, foi utilizado o arranjo co-localizado das variáveis, onde todas as variáveis são armazenadas no centro dos volumes de controle. Para a avaliação das variáveis e de suas derivadas nas faces dos volumes de controle são utilizadas as funções de interpolações WUDS ao longo da Coluna e Diferença Central (CDS) na partícula. As equações discretizadas foram implementadas em linguagem de programação FORTRAN.

Assim, com a obtenção dos dados de equilíbrio termodinâmico do processo de adsorção do fenol em reator batelada e com o algoritmo computacional é possível realizar uma análise de sensibilidade paramétrica das condições operacionais (DA SILVA *et al.*, 2015), sendo possível estimar o efeito da vazão de entrada, altura de leito e porosidade do leito, para a remoção do fenol no tratamento de efluentes em uma indústria. Diante do cenário atual e da busca por tratamentos eficientes na remoção de compostos orgânicos de efluentes e águas residuárias, são necessários maiores estudos voltados à prática da adsorção, já que o processo adsorptivo tem se mostrado efetivo e viável tanto economicamente, quanto ambientalmente.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O presente estudo tem como objetivo avaliar a eficiência do carvão ativado como adsorvente atuante na remoção de fenol em coluna de leito fixo em fluxo ascendente.

2.2 Objetivos específicos

- Realizar testes preliminares para remoção de fenol e avaliar o melhor pH que apresente uma maior capacidade de adsorção;
- Realizar a isoterma de adsorção do fenol;

- Estudar as cinéticas de adsorção utilizando carvão ativado tratado termicamente e quimicamente em coluna de leito fixo;
- Obter as cinéticas de adsorção em coluna de leito fixo para diferentes concentrações de alimentação do fenol.
- Realizar uma análise de sensibilidade paramétrica através de simulação numérica, para obter a influência da vazão volumétrica, altura e porosidade do leito nos resultados da adsorção do fenol em coluna de leito fixo.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos utilizados para a remoção de fenol em efluente sintético foram descritos por etapas de determinação das isothermas e parâmetros de equilíbrio, além das curvas de ruptura para adsorção dos contaminantes em coluna de leito fixo.

Os experimentos foram realizados nas dependências do Laboratório de Efluentes e Resíduos da Universidade Federal da Fronteira Sul – UFFS *Campus* Erechim. Todos os experimentos foram feitos em duplicata utilizando um limite de confiança de 95%.

3.1 Materiais

O adsorvente utilizado foi o carvão vegetal produzido a partir da casca de coco, cedido pela Indústria Química Carbomafra S/A de Curitiba, PR. O adsorvente é de origem vegetal e é classificado como carvão granulado “Carbono 119”, obtido por ativação térmica. O carvão granular utilizado neste estudo foi o mesmo utilizado e caracterizado no trabalho de Dervanoski (2009), sendo esta caracterização apresentada no Anexo I. O efluente sintético foi produzido utilizando soluções de fenol preparadas com reagente da marca NEON, diluído em água destilada. Para ajuste do pH foi utilizado um pHmetro da marca Hanna, modelo HI 2222, e para a correção de pH foram utilizadas soluções de NaOH e HCl 0,1N. O ajuste dos dados experimentais dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio foram realizados com o auxílio do software Statistica 8.0.

3.2 Métodos

3.2.1 Método fotométrico direto: determinação de fenol

A determinação da concentração de fenol nas amostras foi realizada através da leitura da absorbância pelo método fotométrico direto. As amostras foram diluídas em água destilada

na proporção de 1:50 e posteriormente foram pipetados 5mL de cada amostra para o tratamento, que consistiu na adição de 50 µL de NH₄OH 0,5N e no ajuste imediato do pH para 7,9±1 com KH₂PO₄. Depois de ajustado o pH, foram adicionados 50 µL de 4-aminoantipirina, misturados, e adicionados 50µL de solução de K₃Fe(CN)₆ às amostras. Após 15 minutos reagindo, foram feitas as leituras de absorvância de cada amostra, com o comprimento de onda do espectrofotômetro fixado em 500nm (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1995). O mesmo procedimento foi adotado na construção da curva padrão sendo todas as análises realizadas em triplicata.

3.2.2 Avaliação do pH de adsorção de fenol utilizando carvão ativado

No estudo do processo de adsorção, é necessário determinar as condições experimentais de pH da solução e massa de adsorventes mais adequadas. Para a determinação de pH ideal, os experimentos foram conduzidos em reatores batelada à temperatura de 25°C. Em frascos do tipo erlenmeyers, foram adicionadas 1g de massa de adsorvente em 100mL de solução de fenol com concentração inicial de 188 mg.L⁻¹, sendo a faixa de pH avaliada neste estudo estabelecida em 2 a 12.

Os frascos foram acondicionados em agitador orbital a 150 rpm durante 24 horas e ao final deste período as amostras foram recolhidas e filtradas. A concentração de fenol foi determinada através do método fotométrico, estabelecendo a melhor faixa de pH para ser utilizada no decorrer dos experimentos.

3.2.3 Isotermas de adsorção de fenol

As isotermas de adsorção são capazes de fornecer os dados de equilíbrio e foram utilizadas para avaliar a capacidade adsorptiva do carvão. Neste experimento, foram preparadas em erlenmeyers amostras com massa 0,2g de carvão ativado e 50mL de solução de fenol, cujas concentrações iniciais foram de 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 e 200 mg.L⁻¹ de fenol no pH da própria solução, medido em 7,6. As amostras ficaram em agitação em temperatura de 25°C e à 150 rpm durante 200 minutos até o equilíbrio. Após este período as amostras foram filtradas e a quantidade de fenol foi obtida através do método fotométrico.

A quantidade de fenol removida por unidade de massa de adsorvente foi calculada através da Equação (14).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m_s} \quad \text{Equação (14)}$$

Após a obtenção dos dados experimentais, os mesmos foram ajustados pelos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich.

3.2.4 Cinéticas de adsorção em coluna de leito fixo

A realização do experimento cinético de adsorção em leito fixo consiste na utilização de uma coluna onde partículas de adsorvente são postas em contato direto com a solução a ser tratada (NASCIMENTO *et al*, 2014). As cinéticas de adsorção em coluna de leito fixo foram realizadas em uma coluna de vidro de 15 cm de comprimento (altura do leito de 10 cm) por 2,04 cm de diâmetro interno. A massa de adsorvente utilizada foi de 20g, disposta ao longo da coluna (Figura 2). O efluente sintético nas concentrações iniciais de 50, 100 e 150 mg.L⁻¹, em pH da solução (7,4), foi bombeado de um reservatório em fluxo ascendente e as amostras foram coletadas manualmente no topo da coluna. A coleta ocorreu a cada 15 min. durante a primeira hora, 30 min. durante a segunda hora e a cada 60 min. a partir da terceira hora, até a saturação. A Figura 2 mostra o funcionamento de um sistema de adsorção em coluna de leito fixo.

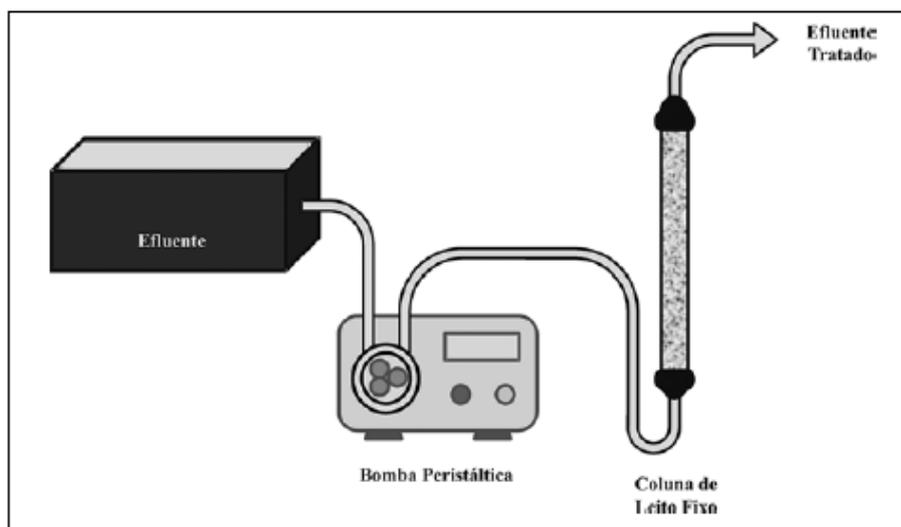


Figura 2 - Representação esquemática do funcionamento de um sistema de adsorção em coluna de leito fixo.

Fonte: Nascimento *et al.* (2014)

Através da análise de cada amostra foi construída a cinética de adsorção, que consiste na utilização da concentração como variável dependente e do tempo como variável independente. Sendo assim, foi determinado o tempo de equilíbrio, quando a concentração passa a ser constante com o passar do tempo. A concentração de fenol no topo da coluna a cada tempo foi determinada através do método fotométrico.

3.2.5 Simulação numérica

Através dos parâmetros de equilíbrio termodinâmicos obtidos em reator batelada e de algumas cinéticas de adsorção em leito fixo, determinados experimentalmente, as curvas de rupturas obtidas pelo modelo matemático foram validadas e utilizadas para simular diferentes condições operacionais em uma coluna de adsorção de leito fixo utilizando carvão ativado como adsorvente. Nas simulações foram estudadas diferentes vazões de entrada, altura de leito e diferentes porosidades do leito.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análises Físicas e Químicas

Os resultados da caracterização química e física do carvão ativado estão apresentados no Anexo I e foram realizadas por Dervanoski (2009).

4.2 Avaliação do pH de adsorção do fenol utilizando carvão ativado

A Figura 3 apresenta os resultados do percentual de remoção de fenol para cada pH ($m = 1$ g; 150 rpm e $T=25^{\circ}\text{C}$). O estudo realizado não apresentou grandes diferenças de remoção de fenol com a variação do pH. Observando-se os resultados, optou-se por trabalhar com o pH natural da solução, que variava entre 6,5 e 8,5 onde alcançaríamos uma média de percentual de remoção de aproximadamente 90%.

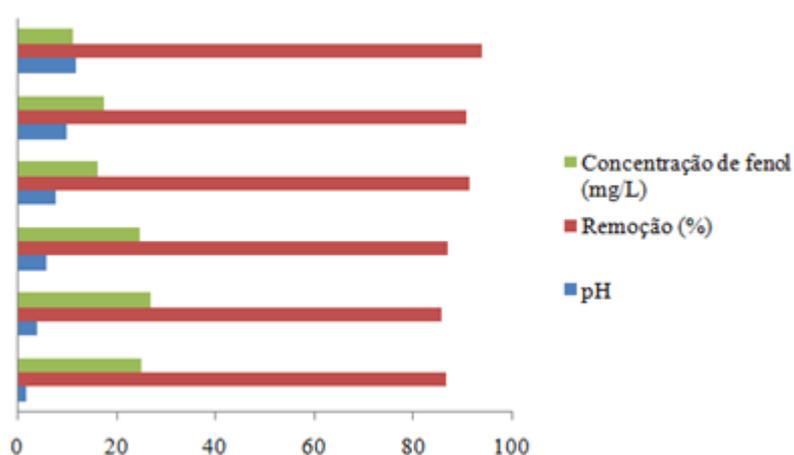


Figura 3 - Concentração e percentual de remoção de fenol para a faixa de pH estudada ($m = 1$ g; 150 rpm e $T = 25^{\circ}\text{C}$).

A Figura 4 apresenta as concentrações de fenol após 24h do processo de adsorção.

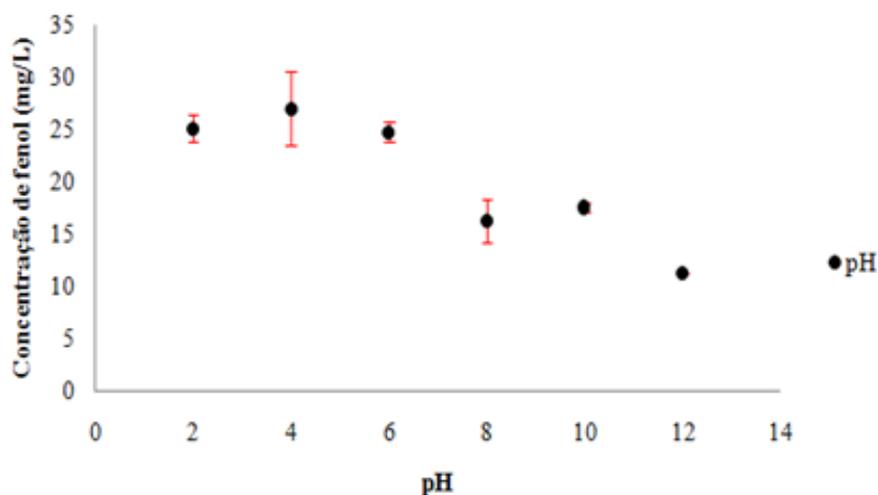


Figura 4 - Concentração final de fenol após 24 horas de adsorção ($m = 1$ g; 150 rpm e $T = 25^{\circ}\text{C}$).

Observa-se que para ter uma remoção maior que 91% na concentração inicial ($188 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e massa de adsorvente (1g) avaliadas, seria necessário um valor de pH maior que 12 com um aumento de remoção de apenas 4%, o que não seria relevante para o estudo em questão.

4.3 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção utilizando carvão ativado como adsorvente em pH igual ao da solução, 150 rpm e à temperatura de 25°C estão apresentadas na Figura 5. As isotermas são importantes parâmetros que ajudam a descrever como será a interação do adsorbato com o adsorvente (DA SILVA, *et al.*, 2015). Neste estudo, a fim de representar os dados experimentais, foram utilizados dois diferentes modelos: Langmuir e Freundlich.

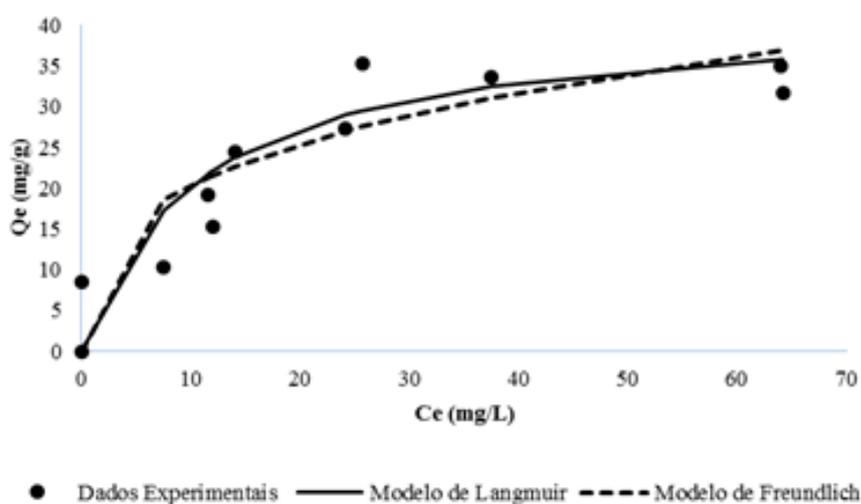


Figura 5 - Isotermas de adsorção do fenol ($m = 0,2$ g; 150 rpm e $T = 25^{\circ}\text{C}$)

A Figura 5 representa a relação entre a concentração de equilíbrio de fenol adsorvido na fase sólida e a concentração de equilíbrio na fase líquida. Os parâmetros estudados para cada modelo de isoterma estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros dos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich para temperatura de 25°C.

T (°C)	Constantes Langmuir				Constantes Freundlich			
	q_{max} ($mg.g^{-1}$)	R_L	b ($L.mg^{-1}$)	R^2	$1/n$	n_F	K_F	R^2
25	41,69	0,216	0,094	0,93	0,356	2,8	8,20	0,90

Através da Tabela 2 pode-se observar que a melhor média dos coeficientes de correlação foi obtida com a equação de Langmuir, alcançando um $R^2 = 0,93$, o que indica que o adsorvente utilizado apresenta sítios idênticos entre si, com uma energia de ativação igualitária que permanece durante todo o processo adsorptivo. Isto significa que apenas uma molécula de adsorbato é adsorvida por sítio e que as moléculas de fenol não têm interações relevantes entre si (RIOS, 2014). Resultados semelhantes ao deste estudo foram constatados por Rios (2014) que utilizou carvão ativado produzido a partir do endocarpo do fruto da macaúba para remoção de fenol de efluentes e alcançou um $R^2 = 0,99$ para o modelo de Langmuir; e por Schneider (2008) que testou a remoção de compostos fenólicos por adsorção utilizando carvão ativado proveniente do endocarpo de coco e alcançou um $R^2 = 0,99$ para o modelo de Langmuir.

Como forma de verificação do favorecimento da adsorção, observa-se que o fator de separação R_L de Langmuir encontrou-se na faixa entre 0 e 1, indicando adsorção favorável para o fenol, assim como o fator n_F de Freundlich que encontrou-se no intervalo de 1 a 10.

4.4 Cinéticas de adsorção em coluna de leito fixo

A eficiência de uma coluna de leito fixo pode ser descrita através da concentração efluente/afluente em função do tempo ou volume de líquido tratado. Este processo resulta em uma curva de ruptura, também chamada de “breakthrough” (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

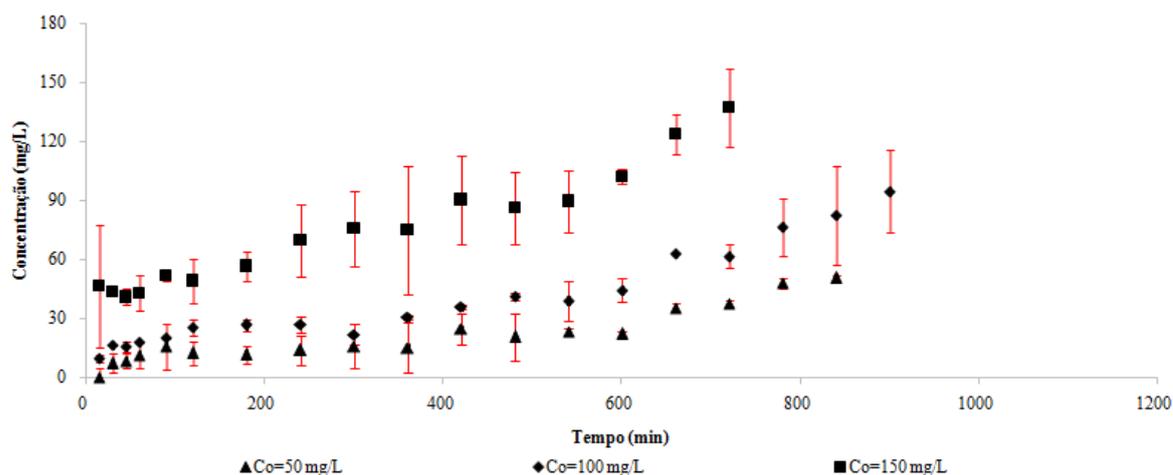


Figura 6 - Curva de ruptura experimental para as concentrações de 50, 100 e 150 mg.L⁻¹ de fenol.

A Figura 6 representa o comportamento experimental da adsorção de fenol em coluna de leito fixo utilizando carvão ativado como adsorvente. Através da curva de ruptura pode-se perceber de quanto menor a concentração, maior será o tempo necessário para ocorrer a saturação da coluna, uma vez que o processo de adsorção torna-se mais lento perto do ponto de exaustão. Normalmente o ponto de ruptura é determinado como sendo o ponto em que a concentração do adsorbato efluente à coluna é de 5% da concentração inicial e o ponto de exaustão é determinado como sendo 90% da concentração inicial (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Os parâmetros utilizados para análise da eficiência da coluna estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros t_x , t_f , t_δ , F e capacidade de remoção da coluna para a menor e maior concentração de fenol estudadas.

Caso	Dados				$C/C_o = 0,5$				Parâmetros			
	V_x (L)	V_b (L)	F_m (L.min ⁻¹)	D (cm)	C_o (mg.L ⁻¹)	C (mg.L ⁻¹)	t_x (min)	t_δ (min)	F	T_f (min)	Q (mg.g ⁻¹)	
1	15,26	0,398	0,02	10	50	22,51	763,1	743,3	0,014	732,7	41,98	
2	14,21	0,048	0,02	10	150	78,63	710,3	707,9	0,154	598,3	57,55	

Através da Tabela 3 nota-se que no primeiro caso foi necessária uma maior quantidade de efluente para ocorrer a ruptura e a exaustão quando comparado ao segundo caso. Além disso, o tempo para estabelecimento da zona de transferência de massa (t_x), a uma vazão de 20mL.min⁻¹, também é maior no primeiro caso, quando a concentração é de 50mg.L⁻¹ e o menor no segundo caso para a concentração de 150 mg.L⁻¹, assim como o tempo necessário para mover a ZTM na coluna (t_δ) e o tempo para formação inicial da ZTM (t_f). Isso pode ser

explicado pois quanto menor a concentração mais tempo levará para ocorrer a saturação do leito.

Já a capacidade fracional do adsorvente, que é a capacidade em continuar removendo soluto após o ponto de ruptura, apresentou-se maior para a maior concentração, indicando que apesar da saturação ocorrer mais rápido, a coluna ainda teria capacidade de continuar a remoção de soluto do efluente depois da saturação. Isto pode ser relacionado com a capacidade de remoção da coluna, que foi maior para a menor concentração, adsorvendo cerca de 41,98 mg de fenol por grama de adsorvente, portanto, pode-se concluir que a capacidade fracional do adsorvente foi menor para a concentração de 50mg.L⁻¹ pois o adsorvente teve maior capacidade de adsorção para esta concentração.

Este experimento também foi testado em reator batelada, obtendo uma capacidade de remoção de 41,14 mg de fenol por grama de adsorvente, mostrando-se muito similar ao experimento realizado neste estudo em coluna de leito fixo.

4.5 Validação da metodologia numérica

Com o objetivo de validar o modelo matemático proposto e a metodologia numérica desenvolvida, foram resolvidas as equações que descrevem o processo de adsorção do fenol, utilizando uma coluna de adsorção de leito fixo. Os resultados obtidos pela simulação numérica são comparados com os dados experimentais deste trabalho para três diferentes casos. A coluna utilizada para obter os dados experimentais possui comprimento de 10,0 cm de leito adsorvente e diâmetro interno de 2,04 cm. Os parâmetros de entrada do modelo são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros utilizados para obtenção das curvas de ruptura do fenol.

Parâmetros e unidades (SI)		Caso 1	Caso 2	Caso 3
C_{in}	(mg.L ⁻¹)	50	100	150
Q	(mL.min ⁻¹)	20	20	20
D_m	(cm ² .s ⁻¹)	9,1x10 ⁻⁶	9,1x10 ⁻⁶	9,1x10 ⁻⁶
$Deff$	(cm ² .s ⁻¹)	6,5973x10 ⁻⁸	6,67484 x10 ⁻⁸	8,10468 x10 ⁻⁸
k_f	(cm ² .s ⁻¹)	1,73x10 ⁻³	1,87x10 ⁻³	1,99x10 ⁻³
q_{sat}	(mg.g ⁻¹)	41,6906	41,6906	41,6906
b	(L.g ⁻¹)	0,09460	0,09460	0,09460
ρ_s	(g.L ⁻¹)	574,33	574,33	574,33
m	(g)	20	20	20

d_p	(cm)	0,23	0,23	0,23
D_c	(cm)	2,04	2,04	2,04
L_c	(cm)	10	10	10
ε_L	(adim.)	0,44	0,44	0,44
T	(°C)	25	25	25

A Tabela 4 apresenta os parâmetros de equilíbrio termodinâmico e cinéticos em reator batelada obtidos experimentalmente neste trabalho para simulação das curvas de ruptura do fenol em diferentes concentrações de alimentação do leito. O modelo de equilíbrio utilizado foi o modelo de Langmuir, que para a temperatura de $T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$ obteve melhor coeficiente de correlação de ajuste dos dados experimentais.

Neste trabalho, a solução numérica para a variação da concentração de fenol na fase líquida ao longo da coluna é obtida utilizando-se uma malha de 30 volumes de controle na direção axial e na obtenção da distribuição da concentração de fenol no interior da matriz adsorvente utilizou-se uma malha com 10 volumes de controle na direção radial. A solução obtida com tais malhas está em concordância com a solução obtida com malhas mais refinadas.

A Figura 7 apresenta a curva de ruptura do fenol para validação do modelo matemático, utilizando-se os parâmetros apresentados na Tabela 4, em que se comparam os resultados experimentais deste trabalho com os resultados obtidos através da simulação numérica.

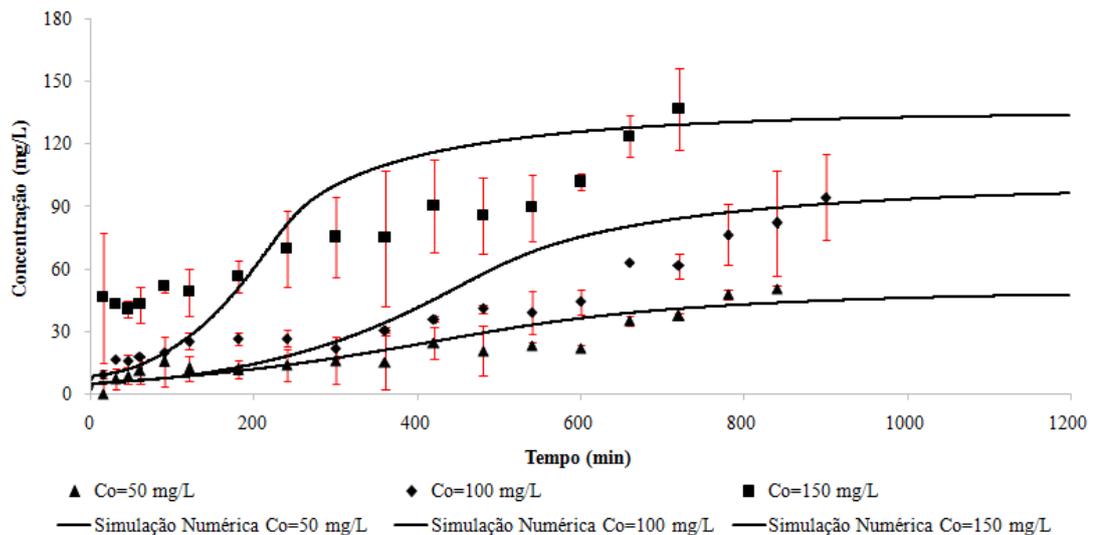


Figura 7- Curva de ruptura do fenol; Resultado experimental obtido neste trabalho.

Analisando os resultados apresentados na Figura 7, é possível observar que os resultados experimentais e os resultados numéricos tiveram uma boa aproximação, erro máximo de 13%, comprovando o modelo matemático e a metodologia numérica utilizados e confirmando que estes representam com certa precisão o processo adsorptivo. Diante disso, entende-se que outras situações podem ser simuladas através destes modelos.

4.6 Simulação Numérica

Com o objetivo de prever algumas das condições de operação no processo de adsorção do fenol utilizando-se carvão ativado como adsorvente, realizou-se uma análise de sensibilidade paramétrica. Os parâmetros estudados incluem: diferentes vazões de alimentação, diferentes alturas do leito e diferentes porosidades do leito, ambos para a concentração de 50mg.L^{-1} . O valor de 50mg.L^{-1} foi escolhido para representar a concentração do efluente pois está mais próximo dos valores encontrados em efluentes reais após o tratamento convencional. Esta concentração ainda é uma concentração relativamente alta quando comparada à concentração máxima permitida para o lançamento de efluentes, conforme consta na resolução CONAMA 430/2011.

A experimentação numérica foi realizada para três casos especificados apresentados na Tabela 5, sendo utilizados os parâmetros necessários apresentados na Tabela 4. Para o caso 1 variou-se a vazão volumétrica na alimentação, o caso 2 variou-se a altura do leito e para o caso 3 variou-se a porosidade do leito.

Tabela 5 - Condições de operações utilizadas na simulação numérica.

Casos	Condições Simulação	Cin (mg/L)	Q (mL/min)	L (cm)	(ϵ_b) (adimensional)
1	1	50	10	10	0,44
	2	50	20	10	0,44
	3	50	30	10	0,44
2	1	50	20	5	0,44
	2	50	20	10	0,44
	3	50	20	15	0,44
3	1	50	20	10	0,40
	2	50	20	10	0,44
	3	50	20	10	0,48

Enquanto a difusividade efetiva depende apenas da concentração (50mg.L⁻¹) o coeficiente de transferência de massa no filme líquido depende da vazão volumétrica. Quanto maior for a vazão do sistema maior será o coeficiente de transferência de massa no filme líquido e menor é a resistência experimentada pelo soluto para ser transferido para o adsorvente.

A forma da curva de ruptura do leito fixo está relacionada com a concentração inicial do soluto e o número de Biot. Conforme o número de Biot aumenta, a taxa de adsorção diminui, causando um formato mais plano das curvas de ruptura e um menor breakpoint (LUZ, 2012), podendo ser explicado devido ao menor tempo de contato até a saturação e à baixa resistência intrapartícula (SULAYMON e AHMED, 2008).

A Tabela 6 apresenta os valores dos coeficientes de transferência de massa no filme líquido, como uma função da vazão volumétrica e número de Biot, sendo que o número de Biot é um número adimensional e representa a relação entre as resistências à transferência de massa interna por difusão e a resistência a transferência de massa externa por convecção (LUZ, 2012), conforme Equação 15. Observa-se que a vazão para cada coeficiente e número de Biot variou pouco, sendo o maior o de vazão 20mL.min⁻¹, o que explica a curva de ruptura desta vazão ser um pouco mais plana do que as demais, conforme mostra a figura Figura 8.

$$Bi_M = \frac{k_f L_c}{Def} \quad \text{Equação (15)}$$

Tabela 6 - Valores do coeficiente de transferência de massa no filme líquido como uma função da vazão volumétrica e número de Biot.

Vazão (mL.min ⁻¹)	K _f (cm.s ⁻¹)	Bi
10	1.73x10 ⁻³	2,62 x 10 ⁵
20	1.87x10 ⁻³	2,80 x 10 ⁵
30	1.99x10 ⁻³	2,46 x 10 ⁵

A Figura 8 apresenta os resultados numéricos das curvas de ruptura da adsorção do fenol em diferentes vazões de entrada na coluna para C_{in}= 50 mg.L⁻¹, L = 10 cm e ε_L = 0.44.

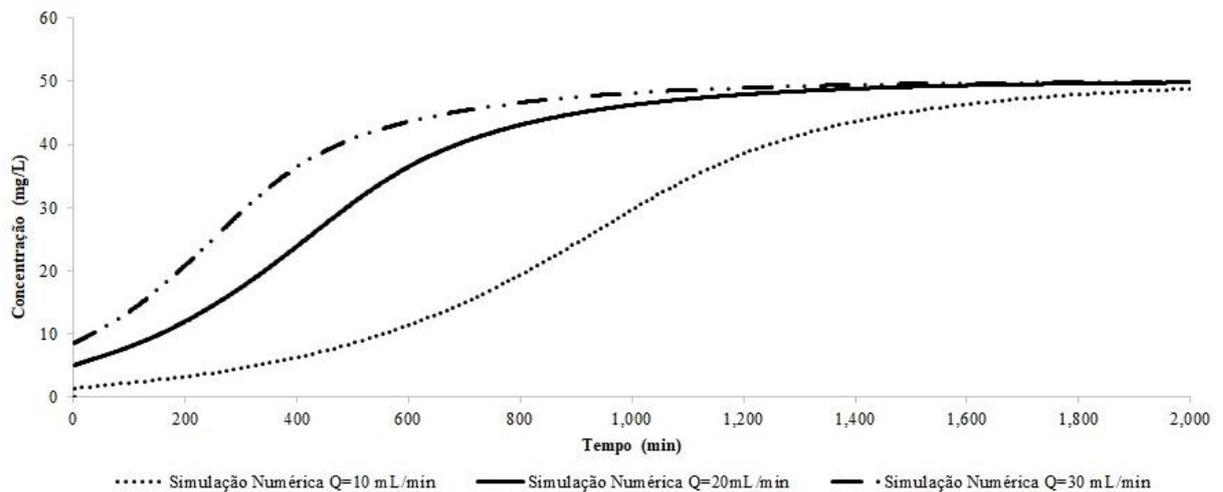


Figura 8 - Curvas de ruptura do fenol para diferentes vazões de entrada do leito ($C_{in} = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, $L = 10 \text{ cm}$ e $\epsilon_L = 0.44$).

Na Figura 8 observa-se que as curvas de ruptura obtidas pela variação das vazões de entrada apontam que o aumento da vazão de alimentação ocasiona um maior volume de solução por tempo, o que diminui o tempo de operação do sistema e resulta na saturação mais rápida do adsorvente (VASQUES *et al.*, 2009). Isso pode ser observado na Figura 8 quando o tempo de saturação para a menor vazão é de aproximadamente 1800min. e para a maior vazão é de 1000min.

As Figuras 9 e 10 apresentam os resultados numéricos das curvas de ruptura da adsorção do fenol em diferentes alturas do leito ($C_{in} = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, $Q = 20 \text{ mL/min}$ e $\epsilon_L = 0.44$) e diferentes porosidades do leito ($C_{in} = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, $Q = 20 \text{ mL/min}$ e $L = 10 \text{ cm}$).

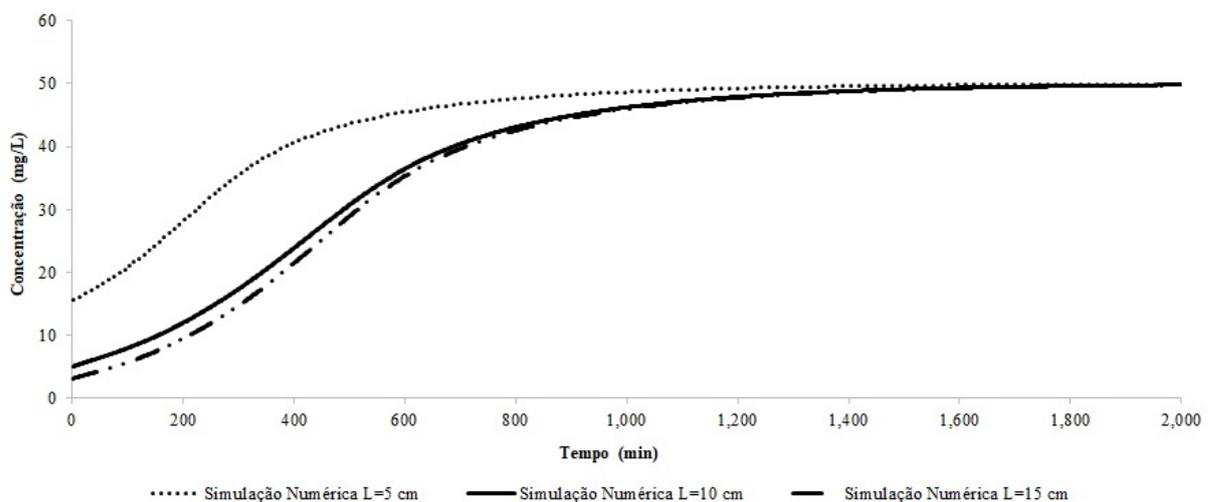


Figura 9 - Curva de ruptura do fenol para diferentes alturas do leito ($C_{in} = 10.8 \text{ mg.L}^{-1}$ e $Q = 20 \text{ mL.min}^{-1}$ e $\epsilon_L = 0.44$)

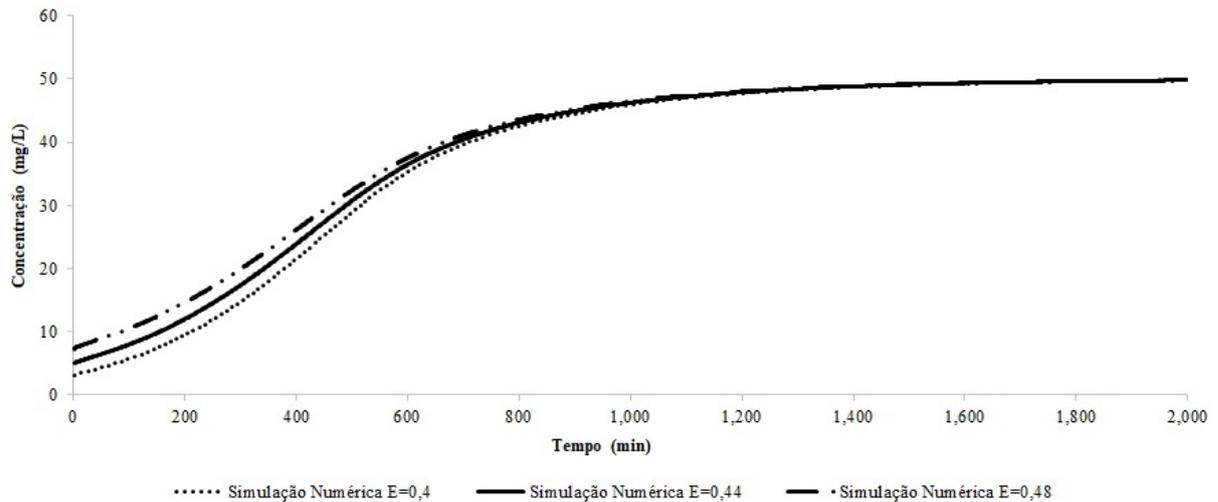


Figura 10- Curva de ruptura do fenol para diferentes porosidades de leito ($C_{in} = 10.8 \text{ mg.L}^{-1}$ e $Q = 20 \text{ mL.min}^{-1}$ e $L = 10 \text{ cm}$).

Através da Figura 9 é possível observar que quanto maior o comprimento do leito mais demorada será a saturação da coluna. Isso porque um leito maior demandará maior quantidade de adsorvente, aumentando o tempo de operação (VASQUES *et al.*, 2009).

Na Figura 10 observa-se que, dentro dos parâmetros definidos, a porosidade do leito pouco influenciou no tempo de adsorção para remoção do fenol, considerando que para os três valores de porosidade estudados, a saturação da coluna ocorreu praticamente no mesmo intervalo de tempo.

Baseando-se na análise das condições estudadas, percebe-se que apenas a alteração da porosidade não teve grande interferência no processo de adsorção, enquanto os fatores de vazão e comprimento do leito apresentaram eficiências diferentes quando alterados.

5. CONCLUSÃO

O carvão de casca de coco ativado termicamente se mostrou eficiente na remoção de diferentes concentrações de fenol de efluente sintético ($q_{m\acute{a}x} = 41,69 \text{ mg.g}^{-1}$, apresentou afinidade pela monocamada, além de indicar adsorção favorável, $R_L = 0,216$).

O processo de adsorção não dependeu do pH, possibilitando a utilização do pH natural da solução na remoção da quantidade de fenol presente no efluente sintético.

Os experimentos cinéticos indicaram que a capacidade de remoção da coluna aumentou com a menor concentração de adsorbato, servindo de base para os testes de simulação numérica. De posse dos dados cinéticos em coluna de leito fixo, obtidos neste

trabalho (concentração \times tempo), também foi possível avaliar por modelos da literatura, a densidade do empacotamento, porosidade do leito, tempo de estabelecimento da zona de transferência de massa e capacidade de remoção da coluna ($41,98\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) que foi similar ao obtido em reator batelada ($q_{\text{máx}}= 41,69\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$). O modelo matemático foi validado com os ensaios cinéticos de adsorção em leito fixo deste trabalho para três diferentes concentrações, com erro médio de 13%.

Após validação do modelo matemático foi possível através de uma análise de sensibilidade paramétrica simular outras condições operacionais do leito, como: como diferentes vazões de alimentação da coluna, alturas de leito e porosidade do leito. Os resultados mostraram que quanto maior a vazão volumétrica e menor a altura do leito mais rápido o adsorvente atinge a saturação para uma determinada condição de processo.

A porosidade do leito não influenciou a taxa de adsorção para o sistema carvão ativado/fenol. A simulação numérica das equações de transporte é importante visto que diminui há a necessidade da realização de inúmeros experimentos para avaliação das melhores condições operacionais de um leito fixo industrial. De forma geral, os resultados tanto experimentais quanto numéricos, apresentaram uma adsorção eficiente na remoção de fenol, podendo servir de base para projeto de leitos de adsorventes industriais.

6. REFÊRENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

APHA-AWWA-WPCF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 19th Edition. American Public Health Association, Washington, DC, 1995.

BARBOSA *et al.* Remoção de compostos fenólicos de soluções aquosas utilizando carvão ativado preparado a partir do aguapé (*Eichhornia crassipes*): estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico. **Química Nova**, v. 37, n. 3, p. 447-453, 2014.

BRASIL. **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. 2005.

BRASIL. **Resolução nº 430, de 13 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. 2011.

CHATZOPOULOS, D., VARMA, A. Aqueous-Phase Adsorption and Desorption of Toluene in Activated Carbon Fixed Beds: Experiments and Model. **Chemical Engineering Science**, v. 50, p.127-141, 1995.

CLAUDINO, A. **Preparação de Carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

COELHO, E. R. C.; VAZZOLER, H. **Capacidade de adsorção frente as isothermas de Langmuir e Freundlich para atrazina em materiais zeolíticos e carbonosos utilizados em tratamento de água na remoção de matéria orgânica natural e sintética**. 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Campo Grande, 2005

COSTA, C. A. V. da. **Dinâmica de processos cíclicos: adsorção e “parametric pumping”**. Tese de doutorado – Universidade do Porto, Porto, 1983.

CURBELO, F. D. da S. **Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de**

petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada.

Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2002.

DAL PIVA, J. A. L. *et al.* Determinação e análise de isothermas de adsorção do corante azul 5G em leito fixo de carvão ativado. **Acta Scientiarum. Technology.** v. 33, n. 4, p. 435 – 438, 2011.

DERVANOSKI, A. **Aplicação de processos adsorptivos na remoção de compostos BTX presentes em efluentes petroquímicos.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina. 2009.

DOTTO, G. L. *et al.* Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. **Química Nova.** v. 34, n. 7, p. 1193-1199, 2011.

FERNANDES, R. **Adsorventes alternativos para remoção de fenol em solução aquosa.**

Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2005.

GUPTA, V.K., RASTOGI, NAYAK, A. A. Adsorption studies on the removal of hexavalent chromium from aqueous solution using a low cost fertilizer industry waste material, **Journal of Colloid and Interface Science.** v. 342, p.135–141, 2010.

GÜZEL, F. UZUN, I. Determination of the Micropore Structures of Activated Carbons by Adsorption of Various Dyestuffs from Aqueous Solution. **Turk of Journal Chemical.** v. 26, p. 369-377, 2002.

HACKBART, L. M. **Equilíbrio líquido-líquido de sistemas contendo fenol-água-solvente:**

obtenção e modelagem termodinâmica. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2007.

HAUPENTAL, L. D. *et al.* Utilização de lodo ativado como adsorvente na remoção de Fe (III) de água de abastecimento das indústrias alimentícias – ensaios experimentais e simulação numérica. **Vetor.** v. 24, n. 2, p. 48-69. 2014.

KARTHIKEYAN, T. RAJGOPAL, S. MIRANDA, L.R. Chromium adsorption from aqueous solution by Hevea Brazilinesis sawdust activated carbon, **Journal of Hazardous Materials**. v. B124, p.192-199, 2005.

KULKARNI, S. J. *et al.* Adsorption of phenol from wastewater in fluidized bed using coconut shell activated carbon. **Procedia Engineering**. n. 51, p. 300 – 307, 2013.

LUZ, A. D. **Aplicação de coluna de adsorção em leito fixo para a remoção de compostos BTX multicomponentes presentes em efluentes petroquímicos**. Tese de doutorado. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2012.

LUZ, A. D. **Remoção multicomponente dos compostos BTX presentes no efluente petroquímico – Tratamento Numérico**. 5º Congresso brasileiro de pesquisa e desenvolvimento em petróleo e gás. Fortaleza, 2009.

MALISKA, C. R. **Transferência de calor e mecânica dos fluidos computacional - Fundamentos e coordenadas generalizadas**. Rio de Janeiro, Ed. LTC, 1995.

MOTA, S. **Introdução à Engenharia Ambiental**. 3 ed. Rio de Janeiro: ABES, 2005. 419 p.

MOURA, C. P. de. **Estudo de remoção do benzeno, tolueno, *p*-xileno e *o*-xileno dissolvidos em água por adsorção em organosílica periódica mesoporosa (PMO)**. Tese de doutorado. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2012.

NASCIMENTO, R. F do. *et al.* **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Imprensa Universitária. Fortaleza, 2014.

RIOS R. D. F. *et al.* **Adsorção de fenol no carvão ativado produzido a partir do endocarpo do fruto da macaúba**. Congresso Brasileiro de Engenharia Química – COBEQ. Florianópolis, 2014.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**, John Wiley & Sons, New York, p. 432, 1984.

SALAM, O. E. A. REIAD, N. A. ELSFAFEI, M. M. A study of removal characteristics of heavy metals from wastewater by low-cost adsorbents, **Journal of Advanced Research**. v.2, p.297-303, 2011.

SCHNEIDER, E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo, 2008.

SILVA, R. T. S. da. *et al.* Simulação numérica e ensaios experimentais da remoção de Fe (III) da água para utilização nas indústrias alimentícias. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. v. 20. n. 4. p. 653 – 663. 2015.

SOUZA, F. B. **Remoção de compostos fenólicos de efluentes petroquímicos com tratamentos sequenciais e simultâneos de ozonização e adsorção**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2009.

STEPHEN, J. A., GAN, Q., MATTHEWS, R., JOHNSON, A. Mass Transfer Processes in the Adsorption of Basic Dyes by Peanut Hulls. **Industrial & Engineering Chemical Research**, v. 44, p. 1942-1949, 2005.

SULAYMON, A.H. AHMED, K.W. Competitive adsorption of fulfural and phenolic compounds onto activated carbon in fixed bed column. **Environmental Science & Technology**. v.42, p.392-397, 2008.

U.S. EPA – U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Toxicological review of phenol**, 2002. Disponível em: <<https://goo.gl/3BtNrB>>. Acesso em: 20 out. 2017.

VASQUES, A. R., *et al.* Application of ecological adsorbent in the removal of reactive dyes from textile effluents. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**. 2009.

WILSON, E.J., GEANKOPLIS C. J. Liquid mass transfer at very low Reynolds numbers in packed beds. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, vol. 5, p. 9-14, 1966.

ANEXO I

Caracterização do Adsorvente: Análises Físicas - Químicas, Texturais e Morfológicas do carvão ativado adsorvente segundo Dervanoski (2009)

Tabela A- Caracterização química e física do carvão ativado vegetal de casca de coco utilizado na adsorção de fenol.

Parâmetros	
Umidade	0,03 (% B.S.)
Cinzas	1,40 (% B.S.)
Matéria Volátil	3,59 (% B.S.)
Carbono Fixo	94,99 (% B.S.)
Dureza	Min. 90% (fonte Carbomafra)
Massa específica	0,57 g/mL
Tamanho da partícula	2,36 mm

Fonte: DERVANOSKI, 2009.

A Tabela B apresenta a análise elementar obtida no MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura).

Tabela B- Análise elementar do carvão ativado utilizado na adsorção de fenol.

Análise Elementar	(% BS)
C	76,64
O	9,15
Mg	0,85
Al	2,16
Si	2,38
K	1,22
Fe	7,59

BS Base seca; C Carbono; O oxigênio; Mg Magnésio; Al Alumínio; Si Silício; K Potássio; Fe ferro.

Fonte: DERVANOSKI, 2009.

A Figura A mostra os espectros das amostras de carvões ativados obtidos por espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDAX) no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) apresentados no trabalho de Dervanoski 2009.

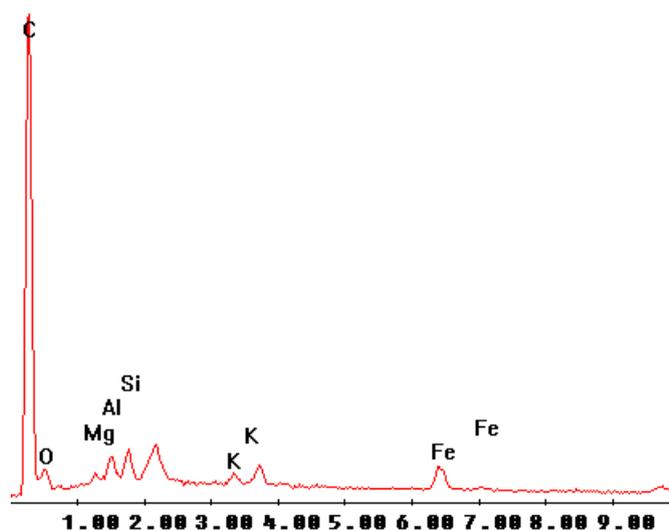


Figura A- Espectro da amostra de carvão ativado vegetal de casca de coco (DERVANOSKI, 2009).

A Tabela C apresenta os resultados obtidos da determinação dos grupos superficiais.

Tabela C- Determinação dos grupos superficiais do carvão ativado através do método de Boehm.

Grupos Funcionais	(mEq/100g)
GBT	$8,19 \times 10^{-4}$
GAT	$2,86593 \times 10^{-4}$
AC	n.d.
L	$4,35 \times 10^{-5}$
F	$2,43 \times 10^{-4}$

n.d não detectado; GBT grupos funcionais básicos totais; GAT grupos ácidos totais, AC ácidos carboxílicos; L lactonas; e F fenóis.

Fonte: DERVANOSKI, 2009.

A Figura B representa a isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77K da amostra do carvão ativado segundo Dervanoski, 2009.

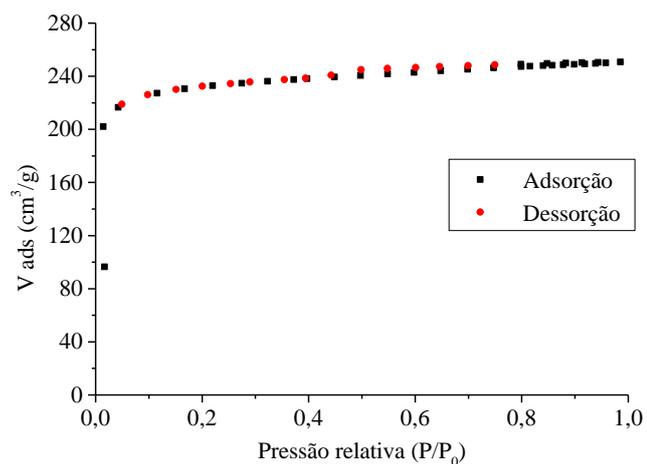


Figura B - Isoterma de adsorção e dessorção de N₂ a 77K para o carvão ativado (DERVANOSKI, 2009).

A Figura C mostra a distribuição do tamanho dos poros, segundo o método BJH (Barret, Joyner e Halenda), para o carvão ativado (DERVANOSKI, 2009).

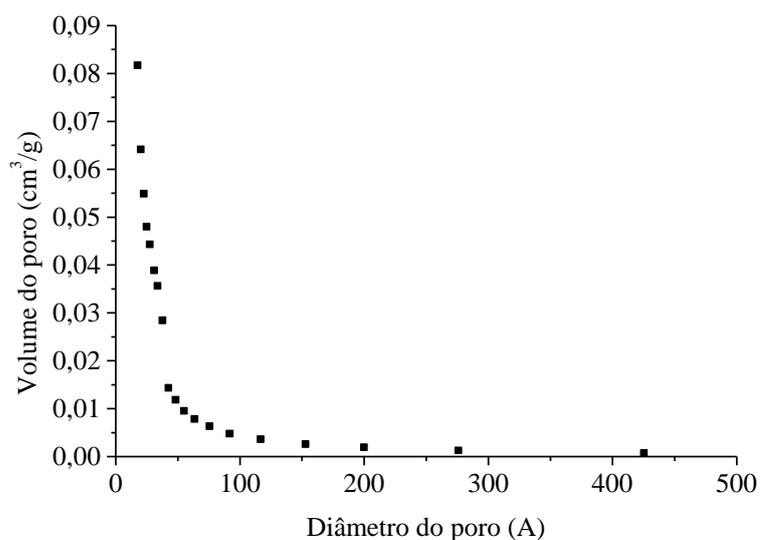


Figura C - Distribuição do tamanho dos poros do carvão ativado pelo método BJH (DERVANOSKI, 2009).

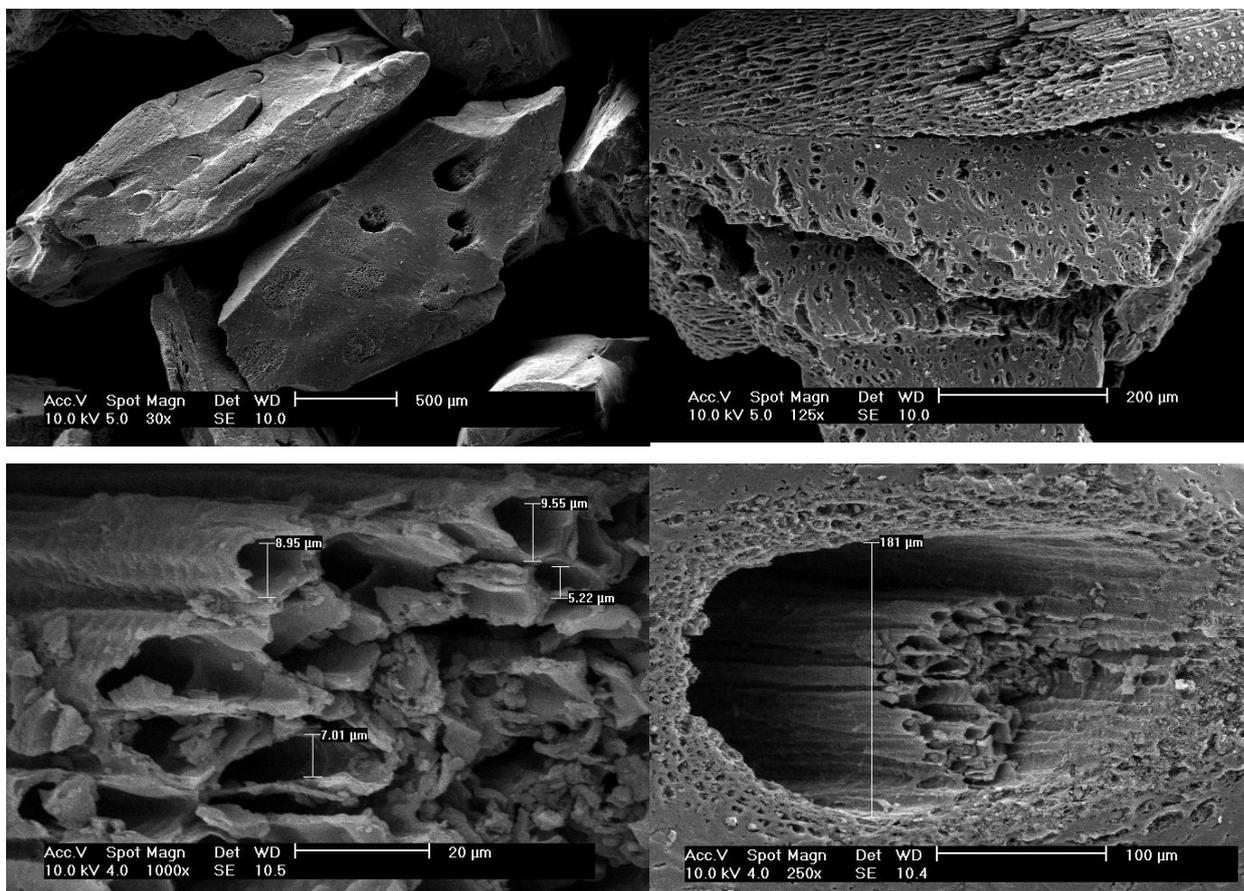
A Tabela D apresenta as características texturais do adsorvente em estudo segundo dados obtidos por Dervanoski 2009.

Tabela D - Características texturais do adsorvente em estudo.

Características texturais	
Área Superficial	724 m ² /g
Volume de Poro	0,39 cm ³ /g
Diâmetro médio dos poros	21,35 Å
Volume do microporo	0,31 cm ³ /g
Área do microporo	614 m ² /g
Distribuição dos Poros da Partícula	Valor Mínimo: 18 Å; Valor Máximo: 400 Å

Fonte: DERVANOSKI, 2009

As imagens da superfície do carvão ativado foram obtidas através da Microscopia Eletrônica de Varredura, na ampliação de 30, 125, 250, 500 e 1000 vezes e são apresentadas na Figura D.



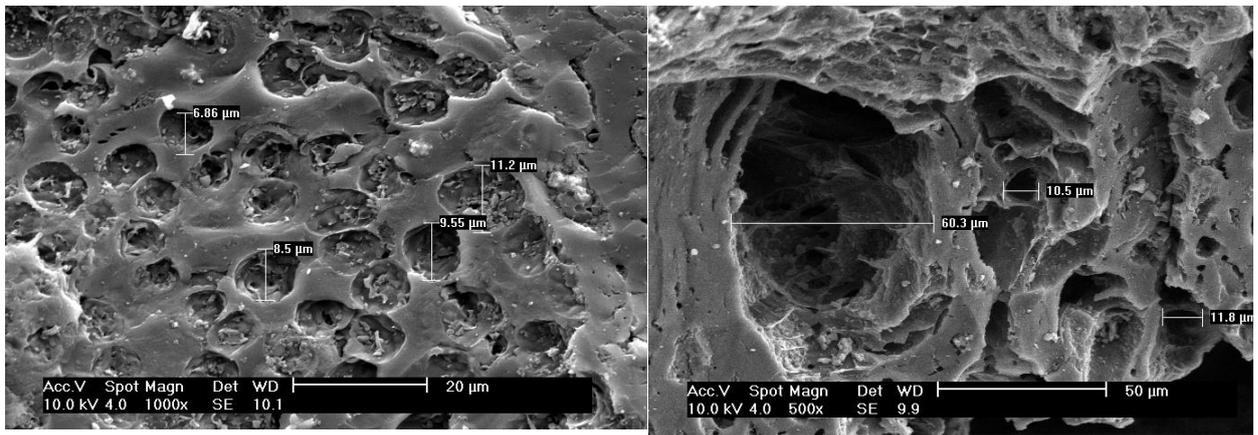


Figura D - Micrografias do carvão ativado vegetal de casca de coco (DERVANOSKI, 2009).

Através do MEV, pode-se observar que o carvão apresenta boa característica morfológica, apresentando estruturas lamelares obtidas pelo processo de ativação (DERVANOSKI, 2009).

Ana Leonora Bazzi Meneghini

Adriana Dervanoski (Orientadora)

Gean Delise L. P. Vargas (Co-orientadora)