Universidade Federal do Rio de Janeiro

Escola de Química

Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos

Tese de Doutoramento

Desenvolvimento de Sistema Fluidizado para Adsorção de Fenol de Soluções Aquosas com Resinas Poliméricas Comerciais

por

Ronaldo Antonio Corrêa

Rio de Janeiro - RJ

Outubro / 2006

Desenvolvimento de Sistema Fluidizado para Adsorção de Fenol de Soluções Aquosas com Resinas Poliméricas Comerciais

Ronaldo Antonio Corrêa

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Escola de Química

Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos Doutorado

Orientador: Ricardo Pires Peçanha - PhD

Rio de Janeiro Outubro – 2006

Desenvolvimento de Sistema Fluidizado para Adsorção de Fenol de Soluções Aquosas com Resinas Poliméricas Comerciais

Ronaldo Antonio Corrêa

Tese submetida ao Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências.

Aprovada por:	
	Orientador
Ricardo Pires Peçanha, Ph. D.	-
Affonso Carlos S. da Silva Telles, Ph. D.	-
Caetano Moraes, Ph.D.	-
Frederico Wanderley Tavares, D.Sc	-
Glória Regina da S. Wildhagen, D.Sc.	-
Ricardo R. da Cunha Pinto, D.Sc.	-

Rio de Janeiro

Outubro/2006

Corrêa, Ronaldo Antonio

Desenvolvimento de Sistema Fluidizado para Adsorção de Fenol de Soluções Aquosas com Resinas Poliméricas Comerciais.

xviii, 93 fl.: il.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – Escola de Química, 2006.

Orientador: Ricardo Pires Peçanha

1. Leito fluidizado. 2- Adsorção. 3- Remoção de fenol. 4. Engenharia Química – Teses. I. Peçanha, Ricardo Pires (Orient.). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química.

Com a sabedoria se edifica a casa, e com o entendimento ela se estabelece. E pelo conhecimento se encherão as câmaras com todos os bens preciosos e agradáveis.

Pv 24.4 Bíblia Sagrada ACRF

E, quanto fizerdes por palavras ou por obras, fazei tudo em nome do Senhor Jesus, dando por ele graças a Deus Pai.

CI 3.17 Bíblia Sagrada ACRF

À Ana Karla, minha esposa e a Samuel, nosso filho.

Ao meu Pai E à minha Mãe (em memória) Por terem me ensinado. Às minhas irmãs Rosana e Regina

е

À todos de minha família, Em Niterói e Lucerna, Muito Obrigado, por tudo. Vielen Dank, für alles.

Agradecimentos

- A Ricardo Pires Peçanha. Orientador, amigo e professor. Exemplo de dedicação e compromisso.
- A Glória Regina Wildhagen (IEN / CNEN), pelo total apoio e pelas discussões acerca do trabalho.
- A Rosilda Maria G. Lima (IEN / CNEN), pelo constante incentivo, pela pronta colaboração durante todo o trabalho.
- A José Waldemar S. D. Cunha (IEN / CNEN), pelo inestimável apoio.
- A Luis Américo Calçada (UFRRJ), pela grande colaboração na parte do leito fixo, mas muito mais pelo privilégio de tê-lo conhecido. Minha gratidão vai muito além dos resultados do trabalho.
- A Celina Barbosa (IEN / CNEN), pela aquisição do banho termostatizado.
- A Éder F. Silva (IEN / CNEN), pela constante ajuda com o leito fluidizado.
- A Isabel Teixeira, Mariana Nascimento e Eliane Pavese (IEN / CNEN), pelo auxílio nas dosagens do fenol.
- A Paulo Ramos (IEN / CNEN), pelas fotografias.
- A Heráclito M. Castro (IEN / CNEN) e demais amigos das oficinas, pelas peças confeccionadas e a Moacir (IRD / CNEN), pelo trabalho em vidraria.
- A Maria Bernarda T. Duarte e Almir Barbio (IEN / CNEN), pelo precioso apoio da biblioteca.
- A Marcel Waintraub (IEN / CNEN), porque sem computador é impossível.
- A Niomedes Schwamback (IEN / CNEN), pelas sugestões e discussões.
- A Regina Corrêa, pela ajuda na confecção das cápsulas.
- Aos amigos do Projeto Água da Vida e da 1ª Igreja Batista Nacional em Niterói.
- A todos, dentro e fora do IEN, que n\u00e3o pude citar, mas dos quais certamente sou devedor.

Muito Obrigado.

Que Deus abençoe a todos.

RESUMO

Este trabalho relaciona-se à remoção de fenol de águas residuais industriais, por adsorção em resinas poliméricas comerciais. Trata-se de uma alternativa não só economicamente viável, mas também conservacionista quando comparada ao uso de carvão ativado granulado de origem vegetal, tradicionalmente empregado nesses casos. Para esta finalidade foi desenvolvido e operado com sucesso um sistema de leito fluidizado em circuito fechado, em escala de bancada. Soluções aquosas de fenol com concentrações iniciais na faixa de 84 a 451 mg/L foram utilizadas para fluidizar cerca de 400 cápsulas permeáveis, confeccionadas artesanalmente em tela de aço inoxidável 42 mesh. Cada cápsula continha cerca de 100 mg da resina comercial AmberliteTMXADTM4, da qual foram previamente eliminadas as partículas menores que a abertura da tela. A resina ocupava cerca da metade do volume da cápsula, o que propiciava agitação interna das partículas durante a fluidização, diminuindo assim a resistência ao transporte difusivo do fenol da fase líquida para o adsorvente. O sistema foi operado a 35 °C, temperatura típica de descarte de rejeitos industriais. Os experimentos foram realizados usando velocidade superficial de fluidização 20% acima da velocidade superficial mínima de fluidização das cápsulas, o que propiciou intensa circulação das mesmas no leito. Tipicamente, 30 passagens do volume total de líquido circulante através do leito eram requeridas para alcançar na fase líquida uma concentração de fenol muito próxima daquela do equilíbrio. Um modelo de adsorção em batelada, simples, porém muito confiável e incorporando a clássica isoterma de Freundlich, previu satisfatoriamente as concentrações finais de fenol no líquido. Com base nos perfis temporais da concentração de fenol no líquido, desenvolveu-se também um modelo transiente de 2ª ordem para o processo. Sólidos em suspensão, frequentemente presentes em águas residuais industriais e causa comum de entupimentos em leito fixos, foram simulados com serragem de pinho com tamanhos de partícula na faixa -16+28 mesh. A intensa agitação do leito fluidizado impediu o bloqueio das telas das cápsulas.

ABSTRACT

This work is related to the removal of phenol from industrial wastewaters by adsorption onto commercial polymeric resins. It is a current alternative, not only economically viable but also conservationist when compared to granulated activated carbon of vegetal origin, traditionally used in these cases. For this purpose, a closed circuit bench scale liquid fluidized bed system was developed and operated successfully. Phenol aqueous solutions with initial concentrations in the range 84 to 451 mg/L were used to fluidize some 400 handcrafted small permeable capsules of stainless steel screen, 42 mesh. Each capsule contained about 100 mg of the commercial resin AmberliteTMXADTM4, which was previously sieved to eliminate particles smaller than the screen aperture. The resin occupied roughly half the volume of the capsule, enabling internal mixture of particles during fluidization, thus decreasing the diffusional resistance to phenol transport within the liquid phase towards adsorbent. The system was operated at 35 °C, a typical temperature of industrial wastewaters. Experiments were carried out using a fluidizing superficial velocity 20% above the minimum superficial fluidization velocity of the bed of capsules. Typically, 30 passages of the total circulating liquid volume through the bed were required to reach a concentration of phenol in the liquid phase, very near that of equilibrium. A batch adsorption model, simple but very reliable and incorporating the classic Freundlich isotherm, satisfactorily predicted final concentrations of phenol in the liquid. Based on the time profiles of the phenol concentration in the liquid, a 2nd order transient model was also developed for the process. Suspended solids, often present in industrial residual waters and a common cause of fixed beds clogging, were simulated with pine saw dust, with particle sizes in the range -16+28 mesh. The intense fluidized bed mixing avoided the blocking of the screen of the capsules.

Este trabalho deu origem às seguintes publicações:

- Anais do XXXI ENEMP 24-27 de Outubro de 2004. Uberlândia (MG)
 Título: "Modelagem da remoção de fenol em leito fixo de adsorvente
 polimérico". R.A. Corrêa, G.R.S. Wildhagen. J.W.S.D. Cunha. L. A. Calçada e
 R.P. Peçanha.
- Brazilian Journal of Chemical Engineering (em publicação).
 Título: "Development of a fluidized bed system for adsorption of phenol from aqueous solutions with commercial macroporous resins". R.A. Corrêa, R.P. Peçanha e L. A. Calçada.

Nomenclatura

Siglas

CONAMA Conselho Nacional do Meio Ambiente

EPA Environmental Protection Agency

FEEMA Fundação Estadual de Engenharia do Meio Ambiente

IUPAC International Union of Pure and Applied Chemistry

LFC Leito Fluidizado Circulante

LFCF Leito Fluidizado em Circuito Fechado

Letras Latinas	s	Dimensão
а	Área superficial	L^2
Α	Parâmetro da equação de Redlich – Peterson	L^3M^{-1}
b	Parâmetro da equação de Langmuir	L^3M^{-1}
В	Parâmetro da equação de Redlich – Peterson	L ^{3d} M ^{-d}
С	Concentração de adsorvato em fase líquida	ML ⁻³
C_a	Concentração de adsorvato em fase sólida	ML ⁻³
d	Parâmetro da equação de Redlich – Peterson	adimensional
D	Coeficiente de difusão axial efetivo do adsorvato	L^2T^{-1}
Н	Altura do leito de resina	L
k	Parâmetro da equação de Freundlich	$\mathbf{M}_{a}^{(1-n)}\mathbf{M}_{A}^{-1}\mathbf{L}^{n}$
K	Coeficiente global de transferência	L ⁻² T ⁻¹
L	Grandeza fundamental – comprimento	
M	Grandeza fundamental – massa	
М	Massa de resina	M
n	Parâmetro da equação de Freundlich	adimensional
P	Pressão piezométrica	ML ⁻¹ T ⁻²
q	Concentração de adsorvato em fase sólida	$M_a M_A^{-1}$
r^2	Coeficiente de determinação	adimensional
s	Constante da equação (4.3)	T ⁻¹
T	Grandeza fundamental - tempo	

t	Tempo	Т
и	Velocidade intersticial	LT ⁻¹
u_w	Velocidade da onda de concentração	LT ⁻¹
U	Velocidade superficial	LT ⁻¹
V	Volume	L^3
X	Concentração normalizada	adimensional
Z	Distância axial	L

Letras Grega	Dimensão	
ε	Porosidade	adimensional
θ	Afastamento instantâneo da concentração de	adimensional
	equilíbrio de fenol no líquido	
ρ	Densidade	ML ⁻³
au	Tempo ajustado	Т

Sobrescritos

TM Marca comercial

* Equilíbrio

Subscritos

0	Inicial
1/2	Metade do valor inicial
А	Adsorvente, fase sólida ou resina
а	Adsorvato ou fenol
b	Ponto de ruptura
D	Saída do leito
e	Ponto exaustão
F	Alimentação do leito

f Final

i Inicial

L Fase líquida

m Adsorção correspondente à monocamada na eq. de Langmuir

mf Fluidização incipiente ou mínima fluidização

s Ponto estequiométrico

sol Solução

t Tubo de seção reta circular.

w Onda de concentração de adsorvato

z Direção axial

Lista de figuras

Figura		Página
2.1	Sistema de remoção e recuperação de fenol (FOX, 1978)	14
2.2	Curva de ruptura típica (VERA-AVILA et al., 1999)	22
3.1	Estrutura da resina comercial Amberlite TM XAD TM 4	31
3.2	Diagrama esquemático da unidade experimental em leito fixo	36
3.3	Partes integrantes de uma cápsula	40
3.4	Cápsulas de tela de aço inoxidável contendo a resina	40
3.5	Resina XAD™4 sobre a tela de aço inoxidável usada na	41
	confecção das cápsulas	
3.6	Leito fluidizado em circuito fechado	42
3.7	Serragem sobre a tela de aço inoxidável usada na confecção	45
	das cápsulas	
3.8	Representação de um processo de adsorção em batelada	53
	com três estágios (COONEY, 1999).	
4.1	Equilíbrio de adsorção de fenol de soluções aquosas sobre	56
	resina XAD TM 4 e ajustes por Freundlich	
4.2	Equilíbrio de adsorção de fenol de soluções aquosas sobre	61
	resina XAD [™] 4 a 26 °C e ajustes	
4.3	Equilíbrio de adsorção de fenol de soluções aquosas sobre	61
	resina XAD™4 a 35 °C	
4.4	Curvas de ruptura para adsorção de fenol sobre XAD™4 -	62
	efeitos da vazão em função de V/VL	
4.5	Curvas de ruptura para adsorção de fenol sobre XAD™4.	63
	Previsões do modelo de CHERN e CHIEN (2002)	
4.6	Cálculo gráfico da velocidade mínima de fluidização do leito	67
	de cápsulas permeáveis parcialmente recheadas com resina XAD TM 4	
4.7	Leito fluidizado com cápsulas traçadoras em movimento	69
	ascendente junto à parede do tubo	
4.8	Concentração de fenol no líquido circulante versus tempo	71

		xvi
4.9	Perfil temporal de concentrações de fenol no líquido circulante	72
	para diversas concentrações iniciais.	
4.10	Ajustes dos perfis temporais de concentrações no leito	75
	fluidizado usando a equação (4.6 - 2)	
A1	Calibração de espectrofotômetro para determinação de	89
	concentração de fenol	
C1	Diagrama de fluidização das cápsulas contendo resina	91
	XAD™4	

Lista de Tabelas

Tabela	Pág	jina
1.1	Comparação de dispositivos de contato adsorventes / soluções	8
2.1	Comparação de alternativas para remoção de fenóis (FOX, 1978)	12
2.2	Efeito das operações de adsorção de fenol sobre a resina	13
	Amberlite™ XAD™4 (FOX, 1978)	
3.1	Propriedades da resina Amberlite TM XAD TM 4	31
3.2	Condições operacionais dos experimentos em leito fixo	36
4.1	Parâmetros da isoterma de Freundlich para adsorção de fenol sobre	57
	XAD™4	
4.2	Parâmetros da isoterma de Langmuir para adsorção de fenol sobre	59
	XAD™4	
4.3	Parâmetros da equação de Redlich-Peterson para adsorção de fenol	60
	sobre XAD™4	
4.4	Valores de $ au_{1/2}$ e K_L a em função das vazões estudadas	64
4.5	Dados e previsões do modelo para concentração de fenol nos	74
	experimentos em leito fluidizado operado com 1,2 U_{mf}	
4.6	Valores da constante s da equação (4.6 - 1)	76
B1	Concentrações iniciais e finais de soluções fenólicas. Ensaios em	90
	branco. Banho finito a 35°C	
D1	Concentração de fenol no fluido circulante. Ensaio em branco.	93
	Temperatura ≈ 35°C	

Lista de anexos

Anexo		Página
Α	Calibração do espectrofotômetro	89
В	Ensaios em branco nas práticas de banho finito	90
С	Determinação da velocidade mínima de fluidização	91
	utilizando o método clássico	
D	Ensaios em branco com a solução circulante no LCFC	93

Índice

1 –	Introdução	3
2 –	Revisão bibliográfica	ç
	2.1 – Adsorção de fenol e derivados sobre resinas	ę
	2.2 – Equilíbrio de adsorção	17
	2.3 – Curvas de ruptura	21
	2.4 – Adsorção em leitos fluidizados	25
3 –	Materiais, métodos e modelagem	30
	3.1 – Materiais	30
	3.2 – Equipamentos	32
	3.3 – Métodos	33
	3.4 – Equilíbrio de adsorção	34
	3.5 – Curvas de ruptura	35
	3.6 – Encapsulamento da resina	37
	3.7 – Adsorção em leito fluidizado	41
	3.7.1 – Velocidade mínima de fluidização	43
	3.7.2 – Circulação das cápsulas no leito fluidizado	44
	3.7.3 – Adsorção em leito fluidizado	44
	3.7.4 – Sólidos em suspensão	45
	3.7.5 – Regeneração da resina	46

		2
	3.8 – Modelagem da adsorção em leito fixo	46
	3.9 – Modelagem da adsorção em leito fluidizado	52
4 – F	Resultados e discussão	56
	4.1 - Equilíbrio de adsorção	56
	4.2 – Curvas de ruptura	62
	4.3 – Velocidade mínima de fluidização	65
	4.4 – Circulação das cápsulas no leito fluidizado	68
	4.5 – Efeitos de sólidos em suspensão no líquido	69
	4.6 – Adsorção em leito fluidizado	70
5 – 0	Conclusões e sugestões	78
	5.1 – Conclusões	78
	5.2 – Sugestões	80
Refe	rências bibliográficas	83
Ane	xo A	89
Ane	ко В	90

91

93

Anexo C

Anexo D

1 – Introdução

Fenol e compostos fenólicos são matérias primas de grande versatilidade, largamente empregados na indústria química, como por exemplo, na produção de corantes, explosivos, adesivos, resinas estruturais, emulsificantes, pesticidas, inseticidas, detergentes, plastificantes, herbicidas, flavorizantes e aditivos para borrachas. A produção mundial de fenol é estimada em 5 milhões de toneladas por ano (SALVADOR e MERCHÁN, 1996; JUANG e SHIAU, 1999; WAGNER e SCHULZ, 2001).

O uso industrial de fenol e derivados está geralmente associado à produção de águas residuais contendo teores variáveis dessas substâncias, sabidamente tóxicas. No caso específico do fenol, cuja solubilidade em água é considerável (8,2 g em 100 g a 15 °C, segundo LILEY et al., 1997) e devido à sua capacidade de se ligar a sólidos (SALVADOR e MERCHÁN, 1996; WAGNER e SCHULZ, 2001), o risco de contaminação ambiental é particularmente alto. Concentrações de fenol acima de 50 μg/L são deletérias para algumas formas de vida aquática sendo que a ingestão de 1 g de fenol pode ser fatal para humanos (THROOP, 1976). A severa toxidez destas substâncias e os níveis típicos de concentração das mesmas em águas residuais, frequentemente, impedem o uso de métodos biológicos de tratamento (e.g., lodo ativado) de tais rejeitos.

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) limita a concentração de fenol em despejos em, no máximo, 1 mg/L. Entretanto, órgãos de controle ambiental do Estado da Califórnia (EUA) só permitem a emissão de efluentes líquidos com concentração de fenóis totais inferior a 500 μg/L, podendo este limite ser ainda mais baixo para compostos individuais (CALIFORNIA REGIONAL WATER QUALITY CONTROL BOARD, 2002). No Brasil, estados como Santa Catarina limitam a concentração de fenóis em efluentes líquidos a 200 μg/L (GOVERNO DO ESTADO DE SANTA CATARINA, Lei 5793/80) quando lançados em corpos d'água. No Estado de S. Paulo, esse limite é de 500 μg/L para o lançamento em corpos d'água e de 5 mg/L para a rede pública de esgoto (GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO, Lei 8468/76). No Estado do Rio de

Janeiro, o padrão de emissão estabelecido pela FEEMA (1985) limita o teor máximo de fenóis a 200 μg/L para lançamento em corpos d'água. Além dos padrões de emissão, no Brasil, a legislação também proíbe que os efluentes alterem as características a que se destinam os corpos d'água segundo seu enquadramento na classificação do CONAMA (1986).

Assim, como os limites estabelecidos pelos órgãos reguladores oficiais são bem inferiores às concentrações típicas dessas substâncias em rejeitos industriais (100 a 1000 mg/L, IGARASHI et al., 2004), sua eliminação de águas residuais tem indiscutivelmente grande importância para conservação do meio ambiente.

Para que as exigências legais sejam satisfeitas podem ser usados métodos de degradação química, bioquímica ou métodos de recuperação. Os métodos de degradação por oxidação química são inadequados para o uso em larga escala, pois têm como desvantagem o custo dos agentes oxidantes e a formação de compostos orgânicos de baixo peso molecular resultantes da dificuldade de realizar degradação completa. No caso da degradação biológica, conforme mencionado antes, há ainda a dificuldade de tratar rejeitos com concentrações superiores a 100 mg/L (ZHA et al., 1994; LIN e WANG, 2002). Isto torna os processos de degradação mais indicados para efluentes de baixa concentração de fenol ou para a etapa final do tratamento (ZHA et al., 1994).

Os métodos de recuperação mais comuns para o tratamento de fenol são os de adsorção, extração por solvente e separação por membranas seletivas (ZHA et al., 1994). Os métodos de extração por solventes costumam se tornar muito caros para o tratamento de grandes volumes devido às perdas inerentes a tais processos, sofrendo também severa restrição quando a diferença entre os coeficientes de distribuição das espécies é reduzida (THROOP, 1976). A adsorção pode ser usada para uma grande faixa de concentrações e ser bem sucedida onde separações por solvente são impossíveis. Seu custo é especialmente atraente quando os agentes poluentes em potencial podem ser reciclados (WAGNER e SCHULZ, 2001). A adsorção é também vantajosa em tratamento de sistemas aquosos pela grande variedade de compostos que pode remover. A regeneração do adsorvente saturado pode ser feita por eluição, algumas vezes

levada a efeito a quente de modo a acelerar a dessorção do adsorvato. A solução solvente-adsorvato é então destilada recuperando-se tanto o solvente, que retorna ao processo, quanto o adsorvato. No caso do fenol em particular, devido às suas características marcantemente ácidas, pode-se regenerar o adsorvente por lixiviação alcalina, o que em geral encarece o processo devido ao consumo do agente alcalinizante (e.g., NaOH). Além disso, o fenol é transformado em fenolato que ainda tem toxidez apreciável (GARCIA et al., 2002).

A eficiência de processos de adsorção é influenciada principalmente pela afinidade entre adsorvato e adsorvente, pela quantidade de adsorvato que pode ser retida por unidade de massa de adsorvente e, de forma crítica, pela facilidade de regeneração do adsorvente.

Processos empregando carvão ativado granular como adsorvente são largamente utilizados tanto no tratamento de água para consumo humano (FERREIRA FILHO e MARCHETO, 2006), como no tratamento de águas residuais (GARG, 2005). Todavia, devido à natureza química da adsorção que aí prevalece, os custos de regeneração envolvidos são elevados, limitando o uso de tais processos. Além disso, devido à elevada friabilidade do carvão ativado granular, leitos fixos desse material estão permanentemente sujeitos a um tipo especial de entupimento, associado à migração de finos de carvão, gerados tanto em sua manipulação quanto no próprio processo de adsorção.

Um importante grupo de adsorventes é o das resinas poliméricas com ligações cruzadas, introduzidas comercialmente no início da década de 60. Nestes materiais a adsorção é de natureza predominantemente física, facilitando e barateando o processo de regeneração. Assim, mesmo tendo em vista o baixo custo do carvão ativado em relação às resinas (cerca de dez vezes inferior), estas são vantajosas por diversas razões: (a) durabilidade, relacionada à presença de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, conferindo elasticidade ao material que dificilmente se fragmenta; (b) área superficial específica elevada, comparáveis ou mesmo superiores ao carvão ativado granulado; (c) seletividade para fenóis e derivados, propiciada pela tecnologia cada vez mais aprimorada de polímeros funcionais.

Em unidades industriais, a configuração mais freqüente para o adsorvente é a de leito fixo, adequada a operações em grande escala. Em média e pequena escalas, predominam os sistemas em batelada, onde o adsorvente é mantido em suspensão por meio de agitação mecânica (KNAEBEL, 1995; COONEY, 2002). Uma terceira possibilidade, de fato pouco explorada até o presente, seria o emprego de leitos fluidizados para promover o contato entre o sólido e o líquido. Com essa técnica, diversos problemas operacionais recorrentes dos leitos fixos e dos tanques agitados podem ser contornados.

No caso dos leitos fixos, os problemas são a perda de carga elevada, a existência de caminhos preferenciais e regiões estagnantes e, principalmente, a colmatação do leito por partículas em suspensão, muito comuns em rejeitos industriais (KNAEBEL, 1995). Na prática, dos quatro problemas mencionados, o de colmatação é o mais grave. Ele se resolve interrompendo-se a operação de adsorção para se desalojar o material causador da obstrução, por lavagem com fluxo reverso ou por fluidização do leito. Dependendo da queda de pressão usada na etapa de adsorção, que tende a compactar o adsorvente e o material retido, as duas alternativas anteriores podem ser de difícil execução.

No caso dos tanques mecanicamente agitados os problemas são a segregação radial do adsorvente devido aos vórtices intrínsecos a tais sistemas, a existência de regiões estagnantes, a erosão e quebra das partículas do adsorvente devido a contínuos choques com superfícies sólidas presentes nesses equipamentos (hélices, chicanas, etc.) e, principalmente, a necessidade de separar o adsorvente do líquido (decantação, filtração, etc.) ao final do processo. Na prática, dos quatro problemas citados, a separação sólido-líquido é em geral lenta, afetando sobremaneira a produtividade do processo (HJORTH, 1997).

Os problemas acima relatados, característicos de sistemas de adsorção em leitos fixos e tanques agitados, inexistem ou são significativamente reduzidos com o uso de leitos fluidizados. Nestes, tem-se os benefícios da misturação intensa (aumento da taxa de transferência de massa entre as fases) sem os inconvenientes da agitação mecânica (segregação centrífuga, abrasão e quebra

das partículas do adsorvente). Os graves problemas de colmatação típicos de leitos fixos que operam com líquidos sujos, simplesmente não ocorrem em leitos fluidizados (VEERARAGHAVAN, 1989; DI FELLICE, 1995).

Além disso, um leito que opera fluidizado na etapa de adsorção pode, se necessário, ser operado como leito fixo na etapa de regeneração do adsorvente, bastando para isso inverter o fluxo do solvente de eluição. Este, não contendo partículas em suspensão, não irá colmatar o leito fixo.

A Tabela 1.1 compara em base qualitativa do tipo sim/não, as características dos dispositivos de contato sólido-líquido comentados anteriormente.

A principal, se não única, desvantagem dos leitos fluidizados são as altas taxas de dispersão, ou mistura, axial que caracterizam esses sistemas. Segundo VEERARAGHAVAN et al. (1989), a dispersão axial do líquido tem efeitos relativamente limitados sobre o desempenho da adsorção em leitos fluidizados. A dispersão axial do adsorvente, diretamente relacionada à intensidade da circulação de sólidos ao longo do leito, seria o fenômeno responsável pelas baixas taxas de adsorção desses sistemas em comparação com leitos fixos. Essas taxas estão diretamente relacionadas à velocidade de fluidização utilizada, a qual determina a expansão do leito fluidizado.

Tabela 1.1: Comparação de dispositivos de contato adsorventes / soluções

	Técnicas		
Características	Leito fixo de adsorvente	Suspensão de adsorvente – líquido agitado	Fluidização de adsorvente encapsulado
abrasão / geração de finos	não	sim	não
separação adsorvente/fluido	não	sim	não
zonas mortas	sim	não	não
formação de vórtice	não	sim	não
uniformidade de temperatura	não	sim	sim
colmatação	sim	não	não
uniformidade de concentrações	não	sim	sim

Os problemas operacionais de sistemas de adsorção em leitos fixos e tanques agitados comentados anteriormente, bem como os inconvenientes adicionais decorrentes do uso de carvão ativo granulado (i.e., friabilidade e adsorção de natureza química) no tratamento de águas residuais, constituem a principal motivação desta tese, cujo objetivo é desenvolver um sistema para adsorção de fenol de despejos aquosos industriais, em leito fluidizado de resinas poliméricas comerciais.

2 - Revisão bibliográfica

Tendo em vista o objetivo do trabalho delineado no capitulo anterior, viu-se por bem estruturar a revisão bibliográfica em quatro áreas diretamente relacionadas ao tema central da tese:

- adsorção de fenol e derivados em resinas poliméricas, com ênfase no desempenho do adsorvente;
- equilíbrio de adsorção de fenol e derivados sobre resinas poliméricas,
 com ênfase em modelos de isotermas;
- curvas de ruptura, com ênfase em modelos;
- adsorção em leitos fluidizados, com ênfase em modelos.

Considerando ainda que as resinas poliméricas específicas para a adsorção de fenol e derivados foram introduzidas comercialmente no início da década de sessenta, decidiu-se limitar o escopo da revisão bibliográfica a publicações a partir do ano de 1960.

De modo a dar uma perspectiva histórica à revisão bibliográfica, os trabalhos foram avaliados em ordem cronológica de publicação.

2.1 – Adsorção de fenol e derivados sobre resinas

Embora o termo resina tenha sido usado originalmente para designar exsudações de plantas sob a forma de gotas sólidas transparentes (e.g., pinheiro, cajueiro, etc.), ele foi assimilado pela ciência como sinônimo de polímero sintético (MANO e MENDES, 1999).

As chamadas resinas poliméricas constituem hoje uma vastíssima classe de materiais com aplicações industriais extremamente diversificadas. Dentre elas destacam-se as resinas macrorreticuladas de elevada porosidade, tipicamente da ordem de 50 %, as quais possuem excelentes propriedades de adsorção. Além disso, essas resinas são adequadas à produção de polímeros funcionais (terminologia oficial - IUPAC, 2001) onde certos grupamentos químicos, são

introduzidos na cadeia polimérica para desempenhar alguma função específica de interesse. De fato, esses polímeros funcionais foram inventados em 1935 com a síntese da primeira resina trocadora de íons. Na década de 40, a empresa Rohm and Haas, de origem alemã, já fabricava resinas com o nome comercial Amberlite[™] para diversas finalidades, tais como, tratamento de água para consumo humano e recuperação de penicilina na então emergente indústria de antibióticos (ROHM and HAAS Co., 2002). Posteriormente, diversas resinas foram desenvolvidas para outros processos industriais. É o caso, por exemplo, das resinas AmberliteTM XADTM à base de poliestireno e divinilbenzeno, introduzidas comercialmente no início da década de sessenta. A resina XADTM4 em particular, que não é funcionalizada, é um excelente adsorvente de fenol e derivados, constituindo-se em alternativa ao uso do carvão ativo no tratamento de despejos industriais contendo as referidas substâncias. Observa-se atualmente um contínuo esforço tanto de pesquisadores quanto de indústrias desse setor, voltado para o aprimoramento dessas resinas. Busca-se sobre tudo o aumento da capacidade adsorvedora, uma vez que já são satisfatórias a facilidade de regeneração e a utilização prolongada sem alteração significativa de propriedades e desempenho. Estas considerações são comprovadas nos trabalhos citados adiante.

GUSTAFSON et al. (1968) estudaram a capacidade das resinas Amberlite™ XAD™1, XAD™2 e EXP500 (resina experimental) para substâncias orgânicas de baixo peso molecular, solúveis em água, sob várias condições de temperatura e concentração. O desempenho foi avaliado por experimentos de equilíbrio de adsorção e em colunas de leito fixo. Os dados de equilíbrio de adsorção mostraram que a capacidade adsorvedora daquelas resinas é maior para compostos de menor solubilidade em água. A diminuição de temperatura também favorece a adsorção devido ao caráter exotérmico do processo. O aumento da área superficial (EXP500 > XAD™2 > XAD™1) resulta em maior capacidade adsorvedora, sem, entretanto, haver relação proporcional com a quantidade adsorvida. As curvas de ruptura obtidas mostraram que o desempenho destas resinas é fortemente influenciado pelo tamanho das moléculas do adsorvato. Resinas com tamanho de poros reduzido (EXP500) foram indicadas

para adsorção de moléculas pequenas, como fenol, por exemplo. As resinas XAD™2 e XAD™1, cujo tamanho de poros é maior, são mais apropriadas para moléculas de polipeptídeos ou surfactantes. O processo de regeneração destas resinas é reputado como eficiente devido ao rápido processo de difusão do soluto e do solvente pelos poros da resina. O uso de solventes é considerado, pelos autores, mais econômico para o processo de regeneração em comparação com o uso de ácidos ou bases, sendo especialmente aconselhável o uso de álcoois de baixo peso molecular como solventes quando se tem compostos de valor a recuperar.

PALEOS (1969) estudou a adsorção de ácidos graxos e fenóis sobre adsorventes poliméricos de elevada área superficial. Experimentos de equilíbrio de adsorção em batelada foram realizados para avaliar a capacidade de adsorção a partir de solventes polares e não polares. Os adsorventes alifáticos Amberlite™ XAD™6 e XAD™7 (tendo este menor polaridade) foram testados para adsorção de ácido acético e ácido butírico. Ambos os adsorventes tiveram melhor desempenho (considerando base mássica) para adsorção de ácido butírico de soluções aquosas. O efeito inverso foi observado quando tolueno foi usado como solvente. A resina XAD™ 4, também apresentou comportamento semelhante quanto a capacidade de adsorção, ou seja, os fenóis mais hidrofóbicos são mais bem adsorvidos a partir de meio aquoso, ocorrendo fato inverso para solvente não polares.

CROOK et al. (1975) estudaram a aplicação das resinas XADTM na remoção e recuperação de fenóis de efluentes industriais líquidos por adsorção em leito fixo. Foram testadas concentrações de alimentação de fenol de 3000 a 6700 ppm para observação dos efeitos de concentração, pH e temperatura sobre a curva de ruptura do leito adsorvente. Para a concentração de alimentação de 6700 ppm de fenol, a capacidade da resina foi de 87 g/L (massa de fenol adsorvido por volume de leito), sendo reduzida para 72 g/L quando a corrente de alimentação continha 3000 ppm de fenol, observando em ambos os casos a concentração máxima de 1 ppm no efluente tratado como critério de parada. A influência do pH de alimentação mostrou-se muito pequena, na faixa de 3 a 7, sendo que valores

menores que 6,45 permitem tratar volumes maiores conservando baixa a concentração do efluente tratado. A influência da temperatura foi avaliada para processos a 5 e 25 °C. O segundo caso permitiu que o processo de adsorção fosse prolongado, observado o critério de parada já citado. Os autores indicaram acetona e metanol como regenerantes eficientes para a remoção do fenol adsorvido pela resina XADTM4. Entenda-se que um pequeno volume de regenerante foi suficiente para que a resina retornasse ao processo mantendo o desempenho. A recuperação do fenol foi realizada por meio da formação de um sistema ternário monofásico água-acetona-fenol, seguido de destilação.

FOX (1978) comparou adsorventes poliméricos a outros processos de remoção de compostos fenólicos (Tabela 2.1).

Tabela 2.1: Comparação de alternativas para remoção de fenóis (FOX, 1978).

Processo	Limitações	adsorventes poliméricos	
Oxidação	- destrói compostos de valor	- permite recuperar fenóis	
biológica	- exige grande área	- área reduzida	
	 toxidez para bactérias 	- remove toxidez	
Incineração	- destrói compostos de valor	- permite recuperar fenóis	
	- alto consumo de energia	- consumo de energia menor	
Extração por	- nível econômico de remoção	- recupera fenóis em efluentes	
solvente	limitado	de baixa concentração	
	- perda de solvente	- resinas são sólidas	
Carvão	- regeneração difícil	- regeneração eficiente	
ativado	- matriz quebradiça	- matriz durável	
Esgotamento	- volatilidade do composto	- trata baixas concentrações.	
por vapor	fenólico é limitante	- requer menor energia	

Observa-se que, havendo necessidade de recuperar produtos de valor no efluente, a escolha se dirige aos adsorventes poliméricos. O baixo consumo de energia determina a economicidade do processo, mesmo no tratamento de efluentes com baixas concentrações de fenol.

O desempenho da resina XADTM4 em leito fixo, na recuperação de fenol de soluções aquosas em unidade industrial é mostrado na Tabela 2.2.

Estes resultados foram obtidos com concentração de fenol na alimentação entre 5000 e 5500 mg/L, vazão de 4 volumes de leito de resina por hora e com critério de parada de 1 mg/L de fenol no efluente. Observa-se que para 1300 ciclos sucessivos de adsorção/regeneração, as características relevantes do sistema sofrem alterações muito pequenas.

Tabela 2.2: Efeito das operações de adsorção de fenol sobre a resina Amberlite[™] XAD[™]4 (FOX, 1978)

	Tempo		
Propriedade	sem uso	1 ano ou	2 anos ou
		650 ciclos	1300 ciclos
capacidade de adsorção	70	68	69
(gramas de fenol/litro de resina)			
área superficial (m²/g)	709	670	685
diâmetro médio de poros (Å)	41	37	42
Porosidade (volume %)	43	40	45
exame ao microscópio	esferas	esferas, cor	esferas, cor
·	incolores	marrom	marrom

A Figura 1 mostra o diagrama de um sistema típico de remoção de fenol usando resina XADTM4. O processo conta com duas colunas adsorvedoras. Enquanto uma trata o rejeito, a outra é regenerada. O processo de regeneração ocorre em duas etapas. Na etapa 1 o solvente desloca o fenol adsorvido pela resina e o sistema ternário formado (água-fenol-acetona) é sucessivamente destilado nas colunas A e B sendo o produto de topo desta coluna reconduzido à coluna de adsorção. Na etapa 2 o solvente retido pela coluna é deslocado por

água, produzindo um sistema binário que é destilado na coluna C a fim de recuperar o solvente (FOX, 1978).

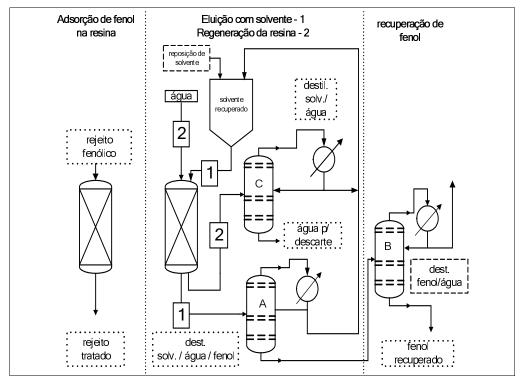


Figura 2.1: Sistema de remoção e recuperação de fenol (FOX, 1978).

FOX (1979) cita uma planta operando segundo o esquema da Figura 2.1. As colunas adsorvedoras contêm 12,7 m³ de resina, são alimentadas por rejeitos aquosos com concentração de fenol entre 750 e 1500 mg/L, com vazão de 18 m³/h, e produzem efluente com concentração média de fenol entre 1 e 3 mg/L.

WEBER e VAN VLIET (1981) realizaram comparação entre o desempenho de várias resinas poliméricas não iônicas, resinas funcionalizadas e carvão ativado, para adsorção de fenóis, tetracloreto de carbono e outros compostos aromáticos substituídos, a partir de soluções aquosas com finalidade de tratamento de água. A comparação foi feita por meio de isotermas obtidas de ensaios em batelada. Os autores observaram que a ordem relativa da capacidade de adsorção não foi a mesma para todos os compostos poliméricos (o carvão ativado exibiu desempenho sempre superior, entretanto), sugerindo que ocorrem interações específicas para cada par adsorvente – adsorvato.

VAN VLIET e WEBER (1981) estudaram o desempenho dos adsorventes poliméricos Amberlite™ XAD™2, XAD™4 e XAD™8 em comparação com carvão ativado, adsorventes poliméricos carbonáceos (Ambersorb ™ XE340, XE347 e XE348), resinas aniônicas (Duolite S37) e adsorventes vinílicos, para p-clorofenol e p-sulfonato de tolueno. Foram realizados testes de equilíbrio de adsorção, estudos da cinética de adsorção em reatores em batelada e testes de adsorção em colunas de leito fixo. Os resultados dos testes de equilíbrio de adsorção mostraram melhor desempenho do carvão ativado. Os demais adsorventes tiveram desempenho dependente da característica hidrofóbica ou hidrofílica de cada par adsorvente – adsorvato. A análise da dinâmica da adsorção oriunda dos testes do reator em batelada permitiu mostrar que a difusividade intrapartícula de p-clorofenol em XAD™4 foi a mais alta entre os compostos estudados.

CARLYLE (1982) apresenta diversos exemplos de processos produtivos onde a recuperação de fenol é necessária, e que utilizam como adsorvente a resina XADTM4. Na produção de bisfenol-A é feita a recuperação do fenol com acetona. No caso de resinas fenol-formaldeído, metanol é utilizado como solvente em plantas de grande porte. Naquelas de menor produção o alto custo da instalação utilizando metanol inviabiliza seu uso, sendo preferível o emprego de formaldeído como solvente. Águas residuais oriundas da produção de pesticidas baseados em fenóis substituídos contêm os próprios compostos objetos da produção, os quais são também recuperados por eluição da resina usando metanol como solvente. É destacado também, pelo autor, que os adsorventes poliméricos têm sua capacidade útil aumentada em função da concentração do adsorvato presente no efluente.

DAIGNAULT et al. (1988), em extenso trabalho de revisão, analisaram a aplicação das resinas XADTM para remoção de orgânicos em concentrações da ordem de μg/L. Os autores concluíram que o sucesso no tratamento de água potável depende da eliminação de certos interferentes nos testes químicos e microbiológicos como naftaleno, estirenos, hidrocarbonetos e ftalatos, presentes na própria resina ou remanescentes de seu processo produtivo ou de armazenamento.

DUMONT e FRITZ (1995) procuraram contornar o problema da baixa capacidade de adsorção dos adsorventes poliméricos em relação ao carvão ativado diminuindo a hidrofobicidade da resina original. Foram realizados estudos de adsorção de compostos polares utilizando resinas à base de poliestireno e divinilbenzeno modificadas, isto é, funcionalizadas, pela introdução de grupos sulfônicos ácidos na superfície. Os autores observaram que a sulfonação da resina aumenta a capacidade de retenção. Entretanto, o aumento do caráter hidrofílico da resina somente produz aumento da capacidade retenção até determinada extensão da sulfonação.

MASQUÉ et al. (1997) estudaram o processo de adsorção de compostos fenólicos usando resinas modificadas com grupos acetila com o objetivo de estabelecer um método para determinar compostos fenólicos em baixas concentrações em água. Os autores observaram que a introdução deste grupamento hidrofílico aumenta significativamente a retenção de fenol pela resina.

JUANG e SHIAU (1999) analisaram o desempenho das resinas AmberliteTM XADTM4 e XADTM7, com base em experimentos em batelada. Foram investigadas a capacidade das mesmas com relação ao fenol e ao 4-clorofenol em temperaturas na faixa entre 5 e 45 °C com concentrações de alimentação variando em ampla faixa. Como era de se esperar, a adsorção foi mais intensa nas temperaturas mais baixas. Para experimentos com concentração de equilíbrio final superiores a 1500 mg/m³ foi observado um acentuado aumento na capacidade de adsorção de fenol. Os autores atribuem este comportamento a um prematuro bloqueio dos poros pelo fenol, quando a concentração é baixa. Em tal situação o fluxo de massa inicial do fenol é baixo e a adsorção se restringe à superfície externa da resina, não havendo uniformidade de ocupação pelo fenol. Quando a concentração é alta, o alto gradiente de concentração induz um maior fluxo, permitindo que o soluto carregue a resina uniformemente. O caráter mais hidrofóbico do 4-clorofenol em comparação com o fenol, permitiu a ambas as resinas um aumento na capacidade de adsorção.

KU e LEE (2000) estudaram a influência do pH no processo de adsorção de fenol sobre XADTM4. Foi observada uma capacidade maior para valores de pH

mais baixos, tendo a resina exibido um bom desempenho na faixa ácida. O valor das constantes de adsorção das espécies em solução nas diferentes condições de acidez foi calculado, concluindo-se que a capacidade de adsorção para a forma molecular do fenol presente em soluções ácidas é maior do que para sua forma iônica, a qual prevalece nas soluções alcalinas.

LI et al. (2002a) estudaram os derivados acetilados da resina XADTM4 observando diferenças das propriedades termodinâmicas entre os dois tipos de resina em processos em batelada. A diminuição da energia livre bem como o aumento da variação de entropia do processo de adsorção para os derivados acetilados em relação aos compostos comerciais, resultou em uma maior capacidade adsorvedora dos primeiros.

LI et al. (2002b) compararam a capacidade de adsorção de compostos fenólicos pela resina XADTM4 com uma resina polimérica compatível com água em processos em leito fixo. Foi verificado um melhor desempenho desta última, o que foi atribuído à presença de vários grupos polares compatíveis na cadeia polimérica e à natureza microporosa de sua estrutura.

Concluindo o presente item, nota-se nos trabalhos mais recentes, uma clara tendência de se introduzir funcionalidades específicas nas resinas poliméricas à base de estireno-divinilbenzeno de modo a dotá-las de características mais hidrofílicas, com a finalidade precípua de aumentar sua capacidade de adsorção para compostos fenólicos.

2.2 - Equilíbrio de adsorção

Analogamente a tantas outras operações unitárias de separação (e.g., destilação, extração, absorção, etc.), o equilíbrio de adsorção tem grande importância no estudo desses sistemas. Trata-se de uma condição limite para a qual tais sistemas tendem espontaneamente, mas que em processos industriais dificilmente é alcançada, muitas vezes por limitação de tempo. O desvio da condição de equilíbrio, por sua vez, é a força motriz responsável pela transferência de massa do adsorvato da fase contínua para a fase descontínua, sendo a chave

para o cálculo de taxas de adsorção e, portanto, para o projeto de unidades industriais (TREYBAL, 1980).

PALEOS (1969) relatou o insucesso do ajuste dos dados de equilíbrio de adsorção de fenol sobre as resinas poliméricas pela equação de Langmuir. Assim, o autor usou um modelo a partir de considerações estatísticas, avaliando a interação entre sítios de adsorção vizinhos. As áreas superficiais cobertas pelas moléculas de adsorvato, calculadas pelo autor mostraram-se concordantes com os dados da literatura para moléculas similares.

FARRIER et al. (1979) estudaram a adsorção de fenol e ácido benzóico sobre a resina Amberlite™ XAD™8, em ampla faixa de concentrações, tendo obtido concentrações de equilíbrio na fase líquida variando desde 1 até 1000 mg/L. Os dados de concentração de equilíbrio do ácido benzóico foram plotados em escala logarítmica, tendo os valores da fase líquida sido lançados sobre o eixo horizontal. A isoterma obtida apresentou forma sigmoidal, sem tendência a um limite superior de adsorção na fase sólida. Os autores especulam que este comportamento pode ser explicado ou por adsorção em multicamadas ou pela acomodação das moléculas de modo a ocupar uma área superior à prevista. As isotermas de adsorção de fenol sobre a resina, nas temperaturas de 0, 25 e 70°C, exibiram bom ajuste pela equação de Radke e Prausnitz.

VAN VLIET et al. (1980) realizaram estudos de equilíbrio e de cinética de adsorção de fenol em solução aquosa sobre carvão ativado, adsorventes poliméricos (Amberlite™ XAD™2, XAD™4 e XAD™8 e ES863™), adsorventes carbonáceos (Ambersorb™ XE340™, XE347™ e XE348™) e a resina de troca iônica Duolite™ S37. Os dados de equilíbrio de adsorção mostraram que os adsorventes poliméricos podem ter desempenho comparável ao do carvão ativado para rejeitos de alta concentração. Foi utilizada uma isoterma incluindo quatro parâmetros empíricos, na qual a concentração da fase líquida era função apenas da capacidade de adsorção da fase sólida. Os estudos dos sistemas agitados em batelada mostraram que os adsorventes poliméricos possuem maior coeficiente de difusão superficial intrapartícula. O carvão ativado exibiu um valor intermediário e

os adsorventes carbonáceos tiveram valores mais baixos. O coeficiente externo de transferência de massa em filme mostrou amplo espalhamento para os vários adsorventes, o que levou a proposição de um fator de forma e rugosidade da partícula para descrever o efeito sobre a transferência de massa externa em filme.

WEBER e VAN VLIET (1981) realizaram ajustes dos dados de equilíbrio de adsorção por meio da equação de três parâmetros proposta por Dubinin para adsorção em fase gasosa sobre adsorventes microporosos. A equação produziu bons ajustes, entretanto depende de algumas simplificações arbitrárias para ser utilizada em modelo de adsorvedores.

NAVARRO e MIJANGOS (1995) estudaram a adsorção de fenóis sobre a resina XAD™4, investigando a qualidade do ajuste de várias isotermas de adsorção. Os dados de equilíbrio de adsorção a partir de soluções aquosas mostraram que os cresóis, mais hidrofóbicos, são mais bem adsorvidos que o fenol. Os autores observaram um bom ajuste pelo modelo BET e pela equação de Freundlich. A equação de Langmuir apresentou desvios em relação aos dados experimentais de concentração elevada. Esta dificuldade foi contornada propondose uso das equações de Langmuir considerando somatório dos diferentes níveis energéticos resultantes do processo de adsorção em várias camadas.

KNAEBEL (1995), em extenso trabalho de revisão sobre o tema, destaca a equação de Freundlich como provavelmente a mais usada na descrição do equilíbrio de adsorção, especialmente em sistemas relacionados à engenharia ambiental (sobretudo em meio líquido), embora recomende a equação de Langmuir como alternativa. A equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET) tem maior utilidade para processos em que a difusão nos poros se torna importante, entretanto, devido à sua complexidade, costuma ser mais usada na estimativa da área superficial de adsorventes do que na descrição do equilíbrio de adsorção.

JUANG e SHIAU (1999) investigaram o ajuste de dados de equilíbrio de adsorção de fenol sobre resinas macrorreticuladas (XADTM4 e XADTM7) em concentrações variando de 1 até 32 mol/m³, por meio das equações de Langmuir, Freundlich, BET e Redlich-Peterson. Os autores concluíram que a equação de BET (ou sua forma modificada) combinada à equação de Langmuir ou Freundlich

produz bons ajustes. Os autores destacam a influência da distribuição do tamanho de poros sobre a qualidade do ajuste.

COONEY (1999) desenvolveu uma base teórica para o modelo de isoterma de Freundlich calcada em duas hipóteses. A primeira delas é a de que o referido modelo não restringe a cobertura a uma única camada de moléculas, de modo que a massa de adsorvato na fase sólida poderia em princípio aumentar indefinidamente com o aumento da concentração da fase líquida (embora, fisicamente, isto seja impossível). Entretanto, no caso concreto de águas residuais típicas, nunca se tem concentrações iniciais de adsorvato suficientemente altas para que a equação de Freundlich se torne inadequada. A segunda hipótese admite a existência de sítios de adsorção com distribuição de energia do tipo exponencial (diferentemente do modelo de Langmuir que prevê distribuição uniforme). Evidências experimentais dão suporte a este modelo de distribuição em razoável extensão. Isto reforça a possibilidade de ocorrência de mais de uma camada. O autor, indica a isoterma de Freundlich como a mais adequada para sistemas sólido-líquido e a de Langmuir para sistemas sólido-gás.

LIN e WANG (2002) obtiveram dados de equilíbrio de adsorção de fenol sobre XADTM4 em ampla faixa de concentrações (1 até 4000 mg/L). Os autores observaram que o ajuste pela isoterma de Freundlich, é adequado em toda a faixa de concentrações estudada, enquanto que a isoterma de Langmuir só fornece bons ajustes para baixas concentrações de fenol.

WAGNER e SCHULZ (2001) estudaram a adsorção de fenol e vários fenóis substituídos em solução aquosa sobre adsorventes comerciais à base de poliestireno / divinilbenzeno e resinas à base de polimetacrilato de metila / divinilbenzeno. Os autores realizaram levantamento de várias isotermas na faixa de 294,15 a 318,15 K para os vários conjuntos de adsorvato e adsorventes. Os pontos obtidos tiveram bom ajuste por meio da equação de REDLICH e PETERSON (1959), a qual foi modificada para relacionar a área recoberta da fase sólida pelo adsorvato com a sua concentração de equilíbrio na fase líquida, que foi normalizada por sua solubilidade. Os autores assinalaram que os diagramas resultantes desta forma da equação podem expressar mais corretamente a

repercussão da variação das interações entre adsorvato e adsorvente sobre a adsorção resultante.

LI e WANG (2002) observaram que a equação de Freundlich é adequada para a adsorção de vários compostos fenólicos sobre XADTM4, podendo também ser aplicada aos derivados acetilados desta resina e a adsorventes hiperreticulados compatíveis com água.

2.3 - Curvas de ruptura

A curva de ruptura (do inglês, breakthrough curve) mostra a história da saturação progressiva de um leito fixo pelo adsorvato, representando um comportamento global e complexo desses sistemas. Para um dado sistema sólidolíquido (o que corresponde a fixar a natureza do adsorvato, sua concentração inicial no líquido, a natureza do líquido, a natureza do adsorvente e a quantidade de adsorvente sob teste) numa dada temperatura, a curva de ruptura depende ainda de inúmeros fatores como transporte de massa, hidrodinâmica, trocas de calor bem como de características intrínsecas do leito tais como distribuição de tamanhos, forma e porosidade das partículas e porosidade do leito. Estas curvas são comumente representadas por diagramas cartesianos onde se plota a razão entre as concentrações do adsorvato no efluente do leito e na corrente de alimentação (ordenada) versus tempo (abscissa). Em vez do tempo, é comum usar o volume total de líquido escoado através do leito até o instante considerado que, para uma vazão constante de alimentação, é proporcional ao tempo. Além disso, é praxe expressar esse volume total usando como unidade de volume o próprio volume do leito fixo testado (RUTHVEN, 1984).

A despeito de seu caráter experimental e, como visto, do fato de ser dependente de praticamente todas as variáveis envolvidas no processo, as curvas de ruptura constituem informação essencial para decidir se um dado adsorvente é ou não adequado a certa aplicação (KNAEBEL 1999).

A Figura 2.1 mostra qualitativamente uma curva de ruptura típica de um leito fixo de adsorvente, com seu clássico formato sigmóide. Representa-se por C_D e C_F , respectivamente, as concentrações de adsorvato na saída e na alimentação do leito e por V_L o volume total de líquido escoado através do leito até um dado instante (VERA-AVILA et al., 1999).

Os pontos mais importantes da referida curva são: o ponto de ruptura (b), o ponto estequiométrico (s) e o ponto de exaustão (e). O primeiro é definido quando o efluente passa a ter presença contínua e crescente de adsorvato; o segundo define o volume estequiométrico (V_s), parâmetro termodinâmico representando o volume de alimentação que, idealmente, saturaria a coluna se a cinética de adsorção fosse infinitamente rápida.

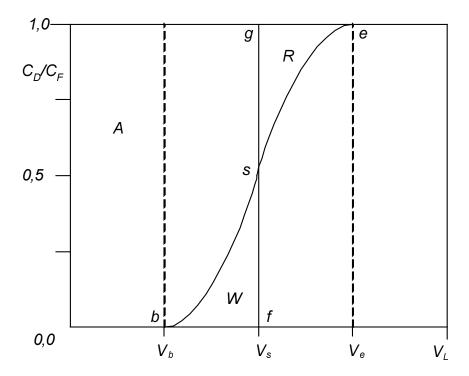


Figura 2.2: Curva de ruptura típica (VERA-AVILA et al., 1999)

O ponto de exaustão (V_e) corresponde à saturação real da capacidade do adsorvente. Para qualquer perfil semelhante ao da Figura 2.2, o segmento $\frac{-}{fg}$ é

posicionado de modo que as áreas R e W sejam iguais, não importando quais sejam suas formas. Quando a curva apresenta perfeita simetria em relação àquele segmento, o ponto estequiométrico se dará na concentração de efluente igual à metade da observada na corrente de alimentação.

VERA-AVILA et al. (1999) estudaram a adsorção de fenol de soluções aquosas pela resina XADTM4 em leito fixo, avaliando o efeito de parâmetros experimentais sobre a forma da curva de ruptura. Todas as curvas foram ajustadas por meio da equação de Boltzman. Foi observado que, provavelmente por imperfeições no leito, a parte final da curva tendia assintoticamente a $C_D/C_F = 1$, mas ainda assim permitindo a estimativa do volume estequiométrico como correspondente a $C_D/C_F = 0.5$. Foi observado que um aumento da concentração de alimentação da coluna causava um recuo do volume estequiométrico e do volume de ruptura, sendo que este último experimentava uma diminuição menor do que o primeiro, tornando a curva menos distendida. Isto foi atribuído a um aumento no coeficiente de difusão intrapartícula pelo aumento da concentração de adsorvato na fase líquida, resultando em uma cinética de adsorção mais rápida e na aproximação do volume estequiométrico do volume de ruptura. O estudo mostrou também que o volume estequiométrico é pouco influenciado pela variação da vazão, confirmando tanto sua natureza termodinâmica como a adequação da escolha de $C_D/C_F = 0.5$ para este ponto. Isto constitui uma vantagem do ponto de vista experimental, pois permite estimar o ponto de exaustão mesmo a partir de curvas incompletas. A situação inversa foi observada para a influência da variação da vazão sobre o ponto de ruptura, o qual sofre sensível recuo com o aumento de vazão. Este efeito foi atribuído exclusivamente à cinética do processo de adsorção sobre a resina Amberlite XADTM4. A difusão lenta do adsorvato através da rede de poros do polímero requer baixas velocidades de fluido para que se estabeleça um equilíbrio entre a fase móvel e a fase estacionária. Foi ainda estudado o efeito da variação do pH sobre os parâmetros já vistos, não tendo sido observada influência para os valores entre 2 e 7. Entretanto a curva exibiu grande recuo quando o pH da corrente de alimentação foi ajustado em 10, por causa da diminuição da capacidade em razão

do aumento da concentração da forma iônica do fenol neste pH. Também foi demonstrado que colunas com alturas de leito diferentes, quando alimentadas por soluções de mesma concentração e mesma vazão expressa em volumes de leito, apresentam curvas de ruptura semelhantes, permitindo a previsão do volume de ruptura. Além disso, os dados experimentais podem também ser usados no projeto de equipamentos em outras escalas.

LIN et al. (1999) desenvolveram um modelo matemático para descrever as curvas de ruptura de adsorção de fenol sobre resinas poliméricas, tendo usado a resina XAD[™]4 para a verificação do modelo. Este se baseava na proporcionalidade entre a taxa de adsorção e a fração adsorvida sobre a fase sólida, a fração que permanecia na fase líquida, a concentração na corrente de alimentação e a vazão de líquido. O modelo se ajustou bem aos dados experimentais obtidos pelos pesquisadores, de modo que foi considerado adequado para prever o ponto de ruptura bem como para o cálculo da capacidade de adsorção da coluna.

LIAO e SHIAO (2000) introduziram um modelo de curva de ruptura para adsorção em leito fixo, levando em conta a dispersão axial do adsorvato, fenômeno que tem relevância em sistemas operados com baixas velocidades superficiais. A dispersão axial foi avaliada sob diversas condições operacionais entre os casos limite nos quais o número de Peclet era igual a zero (permitindo desprezar os efeitos de dispersão axial) no limite inferior e infinito (maximizando os efeitos da dispersão) no limite superior. A comparação dos dados do modelo com os dados experimentais para adsorção de fenol em leito fixo de resina XAD[™]4 evidenciou a validade do modelo para este caso.

CHERN e CHIEN (2001) desenvolveram um modelo de curva de ruptura baseado na teoria não linear de propagação de ondas em meios materiais. No caso da adsorção, à medida que o líquido penetra no leito de adsorvente, a concentração de adsorvato nele cai, dando origem a uma frente de onda de concentrações baixas de adsorvato, que atravessa o leito com velocidade constante. Se o leito puder ser considerado isotrópico no que diz respeito à adsorção bem como a todos os fenômenos que a afetam, a teoria prevê que a

onda de concentração tem forma invariável ao longo do leito. O modelo combina conservação da massa do adsorvato, expressão empírica para a taxa de adsorção baseada em coeficiente global de transferência de massa, dados de equilíbrio e a referida teoria de propagação de ondas. O equilíbrio de adsorção foi descrito com as isotermas de Langmuir e Freundlich. Em ambos os casos as curvas de ruptura previstas pelo modelo para a adsorção de p-nitrofenol em carvão ativado granular foram consideradas muito satisfatórias.

WANG e LIN (2003) em estudo sobre a adsorção de compostos fenólicos em solução aquosa sobre resinas XAD™ e argilas modificadas com brometo de cetiltrimetilamônio, propuseram modelo para adsorção em leito fixo. O modelo estabelece que a taxa de redução de concentração do adsorvato em fase aquosa é proporcional à concentração remanescente nesta fase e a sua fração adsorvida. Os autores investigaram a influência de variáveis como vazão de líquido e altura de leito e observaram que a variação da altura do leito não tem influência sobre a constante de proporcionalidade da taxa de reação.

JUANG et al. (2004) utilizaram o modelo de CHERN e CHIEN (2002) na previsão de curvas de ruptura, para a adsorção de fenol de soluções aquosas sobre montemorilonita modificada com brometo de cetiltrimetilamônio. Os autores obtiveram resultados que consideraram satisfatórios.

2.4 – Adsorção em leitos fluidizados

Os dispositivos mais comumente usados industrialmente para promover o contato entre o adsorvente e, no caso, o líquido contendo o adsorvato em solução, são o leito fixo e o tanque de mistura. Para grandes volumes de líquido, leitos fixos têm a vantagem de demandar menos espaço já que o adsorvente pode ser acomodado em colunas relativamente altas. Tanques de mistura têm utilidade restrita a pequenos e médios volumes de líquido. No primeiro caso, conforme já comentado, pode haver problemas como presença de caminhos preferenciais, zonas de estagnação, queda de pressão elevada e entupimentos por finos gerados *in loco* ou por partículas originalmente suspensas no líquido a ser tratado. No segundo caso, os problemas se referem a presença de zonas de estagnação,

quebra e abrasão das partículas de adsorvente associadas a impactos com pás/impelidores do sistema de agitação e chicanas/defletores do tanque. Além disso, esses sistemas requerem um estágio subseqüente onde adsorvente e líquido devem ser separados, o que normalmente ocorre com perda de finos de adsorvente (McCABE et. al., 2001).

Uma terceira possibilidade para promover o contato entre o adsorvente e a solução contendo o adsorvato seria o emprego de leitos fluidizados. As vantagens ficariam por conta da misturação intensa própria desses sistemas, que além de facilitar a transferência de massa entre as fases, evitariam possíveis problemas de colmatação do leito por sólidos eventualmente suspensos no líquido original. A principal desvantagem estaria relacionada aos substanciais efeitos macroscópicos de mistura, ou dispersão, na direção axial, característicos desses sistemas, acarretando em tempos de ruptura muito curtos (VEERARAGHAVAN et al.,1989).

Um fato relevante a ser destacado é que a literatura é extremamente escassa em trabalhos sobre adsorção em leitos fluidizados em geral e mais ainda sobre adsorção de fenol. As poucas referências encontradas usam carvão ativado que, conforme já comentado, tem alto custo de regeneração com impacto negativo sobre a economicidade do processo. No que se refere à adsorção de fenol em leito fluidizado de resinas em particular, não foi encontrada nenhuma referência até o ano 2005, quando se iniciou a redação desta tese.

WEBER e MORRIS (1965) estudaram a adsorção de sulfonato de alquilbenzeno (peso molecular médio igual a 372 u.m.a.) grau técnico, sobre carvão ativado e alumina em pó, fluidizados com soluções aquosas da referida substância, em escala de bancada. Os testes com a alumina apresentaram diversos problemas operacionais e foram descontinuados. Dois tipos de carvão ativo foram testados. Foram analisados os efeitos da concentração do adsorvato na alimentação (C_F), do tamanho de partícula do adsorvente, da massa de adsorvente e da vazão de alimentação. Amostras do líquido foram coletadas ao longo do leito fluidizado e a concentração de adsorvato (C) nelas, determinadas em função do tempo (t). Assim, foram obtidas diversas curvas de ruptura para uma mesma corrida. Segundo os autores, devido aos baixos valores do número de

Reynolds envolvidos (0,1-1,0), a difusão do adsorvato no filme líquido externo às partículas controlava o processo. Declaradamente contrariando dados dos próprios experimentos, foi desenvolvido um "modelo limitado para interpretação qualitativa" para a taxa de adsorção, supondo "coluna completamente misturada" e isoterma de adsorção linear. Uma terceira hipótese, considerada menos crítica pelos autores, foi a de carregamento uniforme do adsorvente no leito. Acoplando ao modelo um balanço diferencial de massa do adsorvato no leito e integrando-se a expressão resultante entre limites adequados, obtém-se uma equação em que $\ln(C_F - C_D)$ é uma função linear de t, a qual foi satisfatoriamente reproduzida pelos dados experimentais. Rearranjando-se a referida equação, obtém-se a curva de ruptura do leito fluidizado $(C_D/C_F \ versus \ t)$ que, no caso, é uma função exponencial, fugindo, portanto ao clássico perfil sigmóide.

KEINATH e WEBER (1968) estudaram a adsorção do herbicida 2-sec-butil-4,6-dinitrofenol sobre carvão ativado comercial, fluidizado com soluções aquosas da referida substância, em escala de bancada. Os dados de equilíbrio de adsorção foram consistentemente descritos pela isoterma de Langmuir. Foram investigados os efeitos da vazão de alimentação, da granulometria do adsorvente e da concentração inicial do adsorvato sobre o desempenho do processo. Foi desenvolvido um modelo matemático para a taxa de transferência de massa no leito fluidizado, baseado em trabalho de HIESTER e VERMEULEN (1952) sobre saturação de leitos fixos em processos de troca iônica e de adsorção. Acoplando o modelo e um balanço diferencial de massa do adsorvato no leito, foi possível prever as curvas de ruptura a ele associadas, em termos da função erro (erf), caracterizada por perfis sigmóides (em forma de S). As curvas previstas concordaram satisfatoriamente com as obtidas experimentalmente. Os autores concluíram que a difusão de adsorvato no filme externo às partículas de adsorvente controlou a transferência de massa no processo.

McKAY (1988) estudou a adsorção de fenol, p-cloro fenol e dodecil sulfato de sódio de soluções aquosas sobre carvão ativado comercial (FiltrasorbTM400, Chemviron) em leitos fluidizados, em escala de bancada. Segundo o autor, uma vantagem potencial dos leitos fluidizados é que neles a resistência à transferência

de massa intrapartícula é muito menor que aquela de leitos fixos. O modelo de McKAY et al. (1983) para a transferência de massa no filme externo às partículas de adsorvente foi usado no cálculo do coeficiente global de transferência de massa em função da concentração de adsorvato no adsorvente. Essa última foi obtida a partir da concentração medida de adsorvato no líquido e das isotermas de adsorção levantadas pelo autor. Na maioria dos casos, a referida função resultou linear. As hipóteses do referido modelo são: (i) o equilíbrio de adsorção obedece à isoterma de Langmuir; (ii) a concentração de adsorvato no líquido não varia sobre uma dada seção transversal do leito; (iii) o leito de sólidos é considerado uma mistura perfeita; (iv) para intervalos de tempo curtos existe um regime quasiestacionário; (v) a concentração de adsorvato no liquido é função somente da posição axial no leito. Foram estudados os efeitos da concentração inicial de adsorvato e da vazão de alimentação. As curvas de ruptura mostraram elevação precoce da concentração de adsorvato na saída do leito, que foi explicada em termos de dispersão axial dos adsorvatos. Os efeitos da variação de vazão não foram significativos sobre aquelas curvas, cujas inclinações não foram acentuadas, levando à expectativa de longos períodos até a saturação completa do leito. Os dados cinéticos indicaram que os coeficientes de transferência de massa interno (poros) e externo (filme) compartilham o controle do processo.

VEERARAGHAVAN et al. (1989) adaptaram um modelo de dispersão axial para descrever processos de adsorção em leito fluidizado. O modelo leva em conta os efeitos de mistura axial nas fases sólida e líquida, a resistência à transferência de massa na camada limite laminar que envolve cada partícula de adsorvente, bem como a resistência difusional nos poros das partículas. O modelo foi validado com dados experimentais levantados pelos próprios autores na adsorção de fenol de soluções aquosas sobre carvão ativado granulado. Foram estudados os efeitos da granulometria e da carga de adsorvente bem como da vazão de operação. O leito exibiu sempre o clássico padrão de fluidização particulada. Os dados experimentais, na forma de curvas de ruptura, concordaram satisfatoriamente com as previsões do modelo até aproximadamente 70 % da carga máxima de equilíbrio. Daí por diante o modelo previu concentrações de

adsorvato no efluente do leito menores que as medidas. Foi sugerido que a difusividade intrapartícula efetiva, suposta constante, usada no modelo era muito alta, não representando bem os estágios finais da adsorção onde a difusão é mais lenta. Com base nas simulações, os autores concluíram que a dispersão do adsorvato via fase líquida tem impacto menor sobre o processo, adequando-se à modelagem como escoamento empistonado.

WANG et al. (1997) estudaram a adsorção de fenol, p-clorofenol e p-nitrofenol de soluções aquosas em leito fluidizado de carvão ativado granular em temperatura ambiente (não controlada) entre 25 e 32,5 °C. Nos ensaios estáticos foram quantificadas a cinética de adsorção (concentração de adsorvato na fase sólida *versus* tempo de contato) e o equilíbrio de adsorção, que foi descrito com as isotermas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson (1959), Radke-Prausnitz (1972), Jossens (1978) e Weber-Vliet (1980), para três granulometrias de carvão. Nos ensaios em leito fluidizado foram estudados os efeitos da vazão de alimentação, concentração inicial de adsorvato, massa de carvão ativado e duas granulometrias de carvão, sobre a curva de ruptura do leito. O modelo de VEERARAGHAVAN et al. (1989), baseado na dispersão axial de adsorvato no leito fluidizado, foi usado com sucesso na previsão da curva de ruptura, empregando a isoterma de Langmuir.

3 - Materiais, métodos e modelagem

Adsorção é uma operação unitária complexa cujo estudo envolve as áreas de Físico – Química, Química Analítica e Fenômenos de Transporte, sendo, portanto, fortemente dependente de dados experimentais. Certas variáveis (e.g., concentrações de adsorvato no fluido e no adsorvente) são comuns àquelas áreas de conhecimento. Outras são específicas de uma dada área (e.g., gradiente de pressão no fluido). Esta tese em particular, envolve experimentos nas três áreas acima referidas. Neste capítulo, procurou-se caracterizar de forma resumida os diversos materiais empregados, os métodos analíticos, equipamentos e outras técnicas experimentais usadas bem como propor modelos matemáticos, dos sistemas de adsorção estudados.

3.1 – Materiais

- 1. Água: todas as soluções e diluições necessárias nos experimentos foram preparadas utilizando água destilada.
- 2. Fenol: foi utilizado reagente P.A. (Vetec Química S.A.). Foi preparada uma solução de concentração de 0,44 gmol/l, mantida em temperaturas abaixo de 5°C para diluições posteriores, quando dos ensaios em leito fixo e para o levantamento de isotermas. Para os ensaios em leito fluidizado foram preparadas soluções, com as concentrações desejadas para cada corrida.
- 3. Adsorvente: foi empregada a resina comercial Amberlite[™]XAD[™]4 (Rohm and Haas Co.). A revisão da literatura mostrou que esta resina tem excelente desempenho na adsorção de fenol de soluções aquosas, com perda desprezível de capacidade de adsorção em operações industriais ao longo de pelo menos dois anos (CROOK, 1975 e FOX, 1978). A Figura 3.1 mostra a estrutura química desta resina, à base de poliestireno e divinilbenzeno.

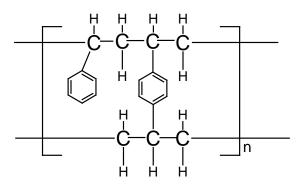


Figura 3.1: Estrutura da resina comercial AmberliteTMXADTM4

Nota-se na estrutura da referida resina apenas segmentos alifáticos e substituintes aromáticos, sem outros heteroátomos, o que explica seu caráter fortemente hidrofóbico. A tabela 3.1 apresenta as propriedades da resina fornecidas por seu fabricante (ROHM and HAAS Co., 2001).

Tabela 3.1: Propriedades da resina XADTM4 (ROHM and HAAS Co., 2001)

Aspecto visual	Esferas brancas, translúcidas.		
Densidade relativa	1,01 – 1,03		
Tamanho de partícula (média harmônica), mm	0,49 - 0,69		
Área superficial específica, m²/g	750		
Porosidade	0,50		
Diâmetro médio de poros, Å	100		

4. Etanol: foi usado álcool hidratado 92 °GL (Pring S.A.), empregado na regeneração da resina.

- Sólidos em suspensão: causa comum da colmatação de leitos fixos, foram simulados usando serragem com tamanhos de partículas na faixa -16+28 mesh Tyler.
- Cápsulas: confeccionadas com tela de aço inoxidável, 42 mesh, abertura 0,354 mm, diâmetro nominal de fio 0,247 mm (SASTRY et al., 1997).

3.2 - Equipamentos

- Banho termostático: Banho-Maria Dubnoff mod. 304 da Nova Ética, provido de agitação. Esse equipamento foi usado para a obtenção dos dados de equilíbrio de adsorção (isotermas).
- Leito fixo: coluna de vidro, com diâmetro interno e altura de, respectivamente, 1,3 e 50 cm. A coluna era dotada de placa porosa de vidro sinterizado em sua base, para sustentar o leito de adsorvente.
- 3. Leito fluidizado: coluna de vidro com diâmetro interno e altura de, respectivamente, 6,5 e 60 cm. A coluna era provida de uma placa de polipropileno perfurada em sua base, que funcionava como distribuidor do líquido. A câmara abaixo do distribuidor era recheada com esferas de vidro, diâmetro médio de 2 mm, para minimizar a turbulência na alimentação.
- Bomba: tipo dosadora, eletrônica, de diafragma, de deslocamento e freqüência variáveis, Milton-Roy, modelo LMI. Esta bomba foi usada nos experimentos em leito fixo.
- 5. Bomba: tipo centrífuga, Dancor S.A., mod. CP- 4C (1/2 CV). Esta bomba foi usada nos experimentos em leito fluidizado.
- Espectrofotômetro: aparelho GBC Scientific Equipment Pty, mod. 918
 UV. Esse instrumento foi usado na determinação das concentrações de fenol em todas as etapas do trabalho.
- 7. Estereoscópio: tipo canhão, Olympus. Esse instrumento foi usado para fazer fotografias com grande ampliação.

- 8. Máquina fotográfica: tipo digital, Nikkon, modelo Cool Pix 950, adaptável ao estereoscópio. Foi usada tanto para fotografias quanto para filmagens de experimentos.
- 9. Câmera filmadora: tipo digital, Samsung, modelo Digimax A 40. Foi usada para filmagens de experimentos.

3.3 - Métodos

- 1. Dosagem de fenol: a concentração de fenol em solução foi determinada por espectrofotometria na faixa de radiação ultravioleta, com comprimento de onda igual a 269,3 nm (SKOOG e WEST, 1969). As amostras primárias, oriundas dos experimentos de adsorção em batelada, leito fixo e leito fluidizado, eram diluídas para concentrações menores que 100 mg/L e então amostras secundárias eram transferidas para cubetas de quartzo. Procedia-se à leitura da absorbância e mediante uma curva de calibração (Anexo A), obtinha-se a concentração de fenol na amostra secundária. A partir da diluição calculava-se a concentração de fenol na amostra primária. A cada novo grupo de experimentos ou a cada dois meses se fazia uma nova calibração do espectrofotômetro a partir de soluções de fenol preparadas com o reagente P.A. (Anexo A).
- 2. Tamanho de partícula: a distribuição granulométrica da resina XADTM4 foi feita por meio de um conjunto de peneiras padronizadas (16, 28, 35, 48 e 80 mesh Tyler). A peneiração foi feita à seco e manualmente, utilizando toda a resina disponível.
- Densidade: obtida, com o auxílio de picnômetro de rolha perfurada, de 50 mL, após encharcamento da resina com água. A densidade das cápsulas contendo a resina foi obtida com balões volumétricos de 250 mL.

3.4 - Equilíbrio de adsorção

Dados de equilíbrio de adsorção foram obtidos empregando a técnica denominada "banho finito", descrita a seguir.

Foram adicionados a frascos cônicos de 250 mL, 0.5 g da resina XADTM4 (conforme recebida) e 50 mL de solução de fenol. Varias concentrações iniciais de fenol foram testadas. Depois de hermeticamente fechados, um grupo de frascos foi submetido à agitação em banho com controle de temperatura por 14 dias, e outro grupo por sete dias. Os ensaios foram realizados em duplicata. Ao completarem-se os dias, amostras da fase líquida eram tomadas para a determinação da concentração de fenol por espectrofotometria UV. A concentração de fenol na fase sólida em equilíbrio com o líquido em um frasco, era determinada a partir das concentrações inicial e de equilíbrio de fenol, por meio de um balanço material para o fenol no frasco. As concentrações de equilíbrio nas fases líquida e sólida, plotadas em diagrama cartesiano constituem a isoterma de adsorção. Foram realizados experimentos nas temperaturas de 26 e 35°C. Foi também realizada uma corrida em branco, sem a presença da resina, para verificar a estabilidade da solução de fenol ao longo do processo (anexo B).

O balanço material para o fenol num frasco, leva à seguinte expressão para a concentração de fenol na fase sólida em equilíbrio com o líquido (g*):

$$q^* = \left(C_i - C^*\right) \frac{V_{L, i}}{M} \tag{3.4-1}$$

onde

q*: Concentração de fenol em fase sólida, no equilíbrio

C*: Concentração de fenol em fase líquida, no equilíbrio

C_i: Concentração inicial de fenol na fase líquida

V_{L, i}: Volume inicial de líquido

M: Massa de resina

Note que a expressão anterior é aproximada, pois o volume de fenol adsorvido foi desprezado em comparação com o volume inicial de solução no frasco.

3.5 – Curvas de ruptura

A unidade de laboratório utilizada para levantamento das curvas de ruptura associadas à adsorção em leito fixo, é mostrada esquematicamente na figura 3.2. O leito de resina foi formado no interior de um tubo de vidro com diâmetro interno de 13 mm, e operava na posição vertical. O leito apoiava-se em uma placa porosa de vidro sinterizado fixada às paredes internas do tubo, em sua extremidade inferior. Todos os testes foram feitos com solução aquosa de fenol na concentração inicial de 492 mg/L (valor médio da faixa de concentração típica de águas residuais industriais - 100 a 1000 mg/L (IGARASHI et al., 2004)). O escoamento tinha o sentido descendente e era obtido com uma bomba dosadora de vazão variável. Amostras eram recolhidas a intervalos de tempo constante, para determinação da concentração de fenol. Para cada amostragem, o volume total de líquido escoado através do leito era também registrado. Os experimentos foram realizados em triplicata na temperatura de 26°C. Assim, os dados correlacionados na forma de curvas de ruptura, correspondem a médias aritméticas de três ensaios. Depois de saturadas com fenol, a resina era recolhida para posterior regeneração por eluição com etanol. Entretanto os experimentos em leito fixo, aqui descritos, foram conduzidos sempre com resina nova.

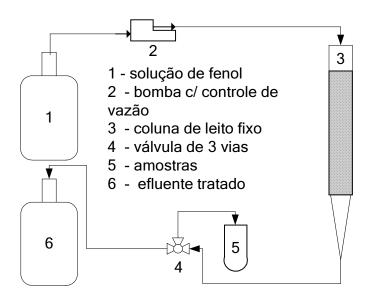


Figura 3.2: Diagrama esquemático da unidade experimental em leito fixo

As condições operacionais que variaram de ensaio para ensaio são mostradas na Tabela 3.2, onde H é a altura do leito de resina e *U* é a velocidade superficial do líquido na coluna. Os parâmetros comuns a todos os experimentos foram a concentração de fenol na alimentação, 492 mg/L, a porosidade do leito (resina encharcada), 0,56 e a temperatura, 299 K. Essas grandezas foram usadas para testar o poder preditivo de um modelo matemático de curva de ruptura, a ser desenvolvido posteriormente.

Tabela 3.2: Condições operacionais dos experimentos em leito fixo

Corrida	1	2	3	4
H(m)	0,059	0,098	0,073	0,087
u(m/s)	2,34×10 ⁻⁴	3,92×10 ⁻⁴	6,18×10 ⁻⁴	9,04×10 ⁻⁴
M (g)	4,0	7,5	5,0	6,0

3.6 - Encapsulamento da resina

Experimentos preliminares com a resina XAD™4 mostraram que a densidade de suas partículas encharcadas com água, condição a prevalecer em sistemas de adsorção, era pouco superior a da água, implicando em valores muito baixos para a velocidade mínima de fluidização. Este fato impunha uma séria limitação à fluidização da resina com água, restringindo a operação a velocidades superficiais apenas ligeiramente superiores à velocidade mínima de fluidização, de modo a evitar a elutriação de partículas do adsorvente.

Considerando que indústrias químicas típicas produzem grandes vazões de rejeitos aquosos, a área transversal requerida para processá-las em leitos fluidizados seria evidentemente muito grande e, provavelmente, inviável do ponto de vista econômico. Além disso, rejeitos aquosos industriais normalmente contêm muitas substâncias dissolvidas que são mais densas que a água (e.g., sais inorgânicos), reduzindo ainda mais a diferença entre as densidades da resina e do líquido de fluidização.

Para aumentar a velocidade mínima de fluidização havia, em princípio, três variáveis passíveis de manipulação: o tamanho, a forma e a densidade das partículas a serem fluidizadas (Mc CABE et al., 2001). As correlações para previsão de velocidades mínimas de fluidização mostram, que para partículas comuns, a variável mais importante é o tamanho; a seguir vem a densidade e, por último, a forma (comumente quantificada pela esfericidade). Assim, para aumentar a velocidade mínima de fluidização, as novas partículas deveriam ter tamanho e densidade maiores e esfericidade menor que as das partículas da resina XADTM4. Várias idéias foram testadas, todas baseadas no uso de suportes ou cápsulas permeáveis, de alta densidade:

- Agregação das partículas de resina a um núcleo esférico de polietileno de alta densidade, com cerca de 5 mm de diâmetro. A colagem foi efetuada com adesivo à base de poliacrilonitrila. O resultado se mostrou inadequado porque o método de colagem além de não ser eficaz, pois partículas da resina se desprendiam facilmente, levava ao recobrimento de parte significativa da superfície externa da resina, o que diminuiria muito sua capacidade de adsorção. Por essa razão, técnicas envolvendo colagem da resina foram abandonadas.

- Encapsulamento da resina em anéis de Raschig de vidro, de 10 por 10 mm com as extremidades seladas por tela de poliéster de abertura apropriada, coladas nas bordas dos anéis. Dois problemas inviabilizaram a técnica: (a) o adesivo líquido escorria pela tela, ocluindo suas aberturas; (b) irregularidades das bordas dos anéis impediam uma colagem uniforme por toda a borda, possibilitando a perda de material adsorvente. Procurou-se contornar estas dificuldades pela fixação da tela com anéis de borracha do tipo "o-ring". Esta configuração se mostrou insatisfatória pela possibilidade de desprendimento dos anéis de borracha devido à fluidização a que seriam submetidos, bem como pela pouca área disponível para permeação do fluido. Além disso, sendo de borracha, os anéis diminuíam a densidade da cápsula, o que remetia ao problema original da resina.
- Encapsulamento da resina em pequenas sacolas de tela de poliéster de abertura apropriada, contendo uma pequena esfera de aço para conferir densidade ao conjunto. A sacola era promissora, pois propiciava área permeável elevada. Entretanto o formato irregular e maleável da sacola também se mostrou insatisfatório aos propósitos de fluidização.
- Encapsulamento da resina em molas de aço inoxidável (diâmetro de 10 mm, comprimento = 15 mm) revestidas externamente por tela de tecido serigráfico de abertura apropriada. Inicialmente o tecido era costurado de modo a formar um tubo fechado em uma das extremidades, após o que a mola era inserida nele. A seguir a resina era colocada no tubo, cuja extremidade aberta era então selada por costura. Essa técnica era melhor que a anterior pois propiciava área permeável elevada com cápsula mais rígida. Foram montadas 200 cápsulas, cada uma com 0,5 g de resina. Entretanto a fluidização dessas partículas apresentou má circulação e estabilidade hidrodinâmica precária.
- Encapsulamento da resina com tela metálica de abertura apropriada.
 Usou-se tela de aço inoxidável, 42 mesh (abertura = 0,354 mm), empregada na

fabricação de peneiras de laboratório. Cápsulas cilíndricas (10 mm de comprimento por 8 mm de diâmetro) foram confeccionadas artesanalmente, usando exclusivamente a tela e fios dela provenientes. A cápsula possui três partes distintas: a superfície lateral cilíndrica e duas tampas em forma de calota esférica. Inicialmente a tela era cortada com tesoura apropriada produzindo-se um retângulo e dois círculos. O retângulo era enrolado em molde cilíndrico, com pequena superposição longitudinal, formando a superfície lateral, sem costura. Os círculos eram ligeiramente recurvados formando as calotas que serviriam de tampas. Após a inserção da resina na cápsula, as calotas eram unidas por meio de fio de aço inoxidável ao longo do eixo da cápsula. Foram montadas 406 cápsulas, cada uma com cerca de 0,1 g de resina, perfazendo um total de, aproximadamente, 41 g de resina para os experimentos de adsorção em leito fluidizado. A resina ocupava, aproximadamente, 50 % do volume interno da cápsula. A idéia era a de permitir circulação da resina no interior da cápsula durante a fluidização, o que, em princípio, deveria aumentar as taxas de transferência de massa do adsorvato em direção às partículas de resina. Foi necessário peneirar a resina original para eliminar as partículas menores que 42 mesh que, de outro modo, escapariam das cápsulas. Isto correspondeu a uma perda de aproximadamente 10% da resina disponível. Esta foi a técnica bem sucedida, tendo inclusive dado origem a um pedido de patente, já protocolado no INPI.

Na Figura 3.3, são mostrados os três componentes das cápsulas: duas calotas e a superfície lateral do cilindro, planificada. A calota da direita está com a concavidade voltada para baixo enquanto que a da esquerda está voltada para cima, e contém 0,1 g da resina XAD™4, que corresponde à carga de uma cápsula.

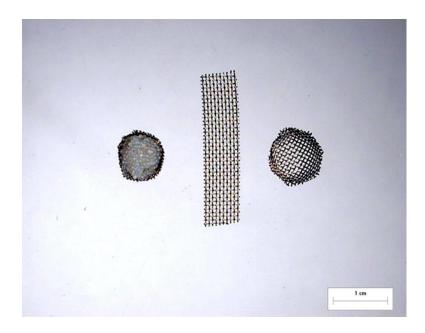


Figura 3.3: Partes integrantes de uma cápsula. A calota à esquerda contém 0,100 g de resina.

Na Figura 3.4 são mostradas duas cápsulas montadas, em vista lateral (à esquerda) e em vista superior (à direita). Observe-se o fio de arame inoxidável usado para unir as duas calotas usadas para selar as extremidades das cápsulas.

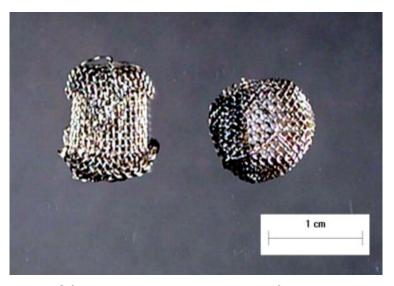


Figura 3.4: Cápsulas de tela de aço inoxidável contendo a resina

Na Figura 3.5 são mostradas partículas da resina XAD™4 sobre a tela de aço inoxidável usada na confecção das cápsulas. Observe-se o formato esférico das partículas da resina para toda a faixa de tamanhos. Observe-se também a abertura da tela (0,354 mm, 42 *mesh*), menor que o diâmetro da menor partícula de resina presente.

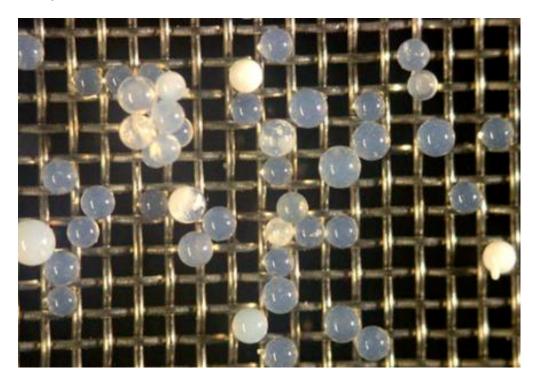


Figura 3.5: Resina XAD[™]4 sobre a tela de aço inoxidável (abertura de 0,354 mm, 42 *mesh*) usada na confecção das cápsulas.

3.7 – Adsorção em leito fluidizado

Inicialmente pretendia-se conduzir o processo de adsorção em um leito fluidizado comum, isto é, operando em circuito aberto. Todavia, a pequena quantidade de resina disponível nas 406 cápsulas confeccionadas (aproximadamente 41 g), correspondendo a leitos fluidizados relativamente rasos (alturas entre 17 e 20 cm), associada às altas porosidades envolvidas (tanto do leito de resina no interior das cápsulas quanto no próprio leito fluidizado de cápsulas), resultava em baixas taxas de adsorção. Havia então duas alternativas:

(a) aumentar o número de cápsulas e/ou a quantidade de resina por cápsula e/ou diminuir o diâmetro do tubo que continha o leito fluidizado, aumentando assim sua altura, e (b) operar o leito fluidizado em circuito fechado, o que equivaleria a usar a fluidização como uma técnica de misturação. Consideradas todas essas possibilidades e, tendo em vista principalmente o tempo então disponível para conclusão da tese, optou-se pela segunda alternativa.

Os experimentos com o leito fluidizado operando em circuito fechado foram realizados em um equipamento em escala de bancada esquematizado na Figura 3.6.

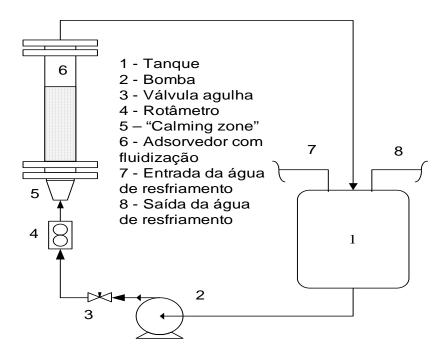


Figura 3.6: Leito fluidizado em circuito fechado

O leito de cápsulas de tela de aço inoxidável contendo a resina XAD™4 foi acomodado no interior de um tubo de vidro de diâmetro interno 6,5 cm e comprimento igual a 60 cm. Na extremidade inferior do tubo foi adaptado o distribuidor de líquido. Este consistia em um leito fixo de "pellets" de polipropileno (tamanho médio = 3 mm), contidos em um anel, também de polipropileno, de

1,3 cm de espessura. Os pellets foram firmemente empacotados entre duas telas de aço inoxidável (42 *mesh*), fixas ao anel. Esse dispositivo, que era dotado de anéis de vedação de borracha em ambas as faces, foi instalado na base do tubo por meio de sistema de flanges. A câmara abaixo do distribuidor, de forma troncocônica, foi recheada com esferas de vidro (diâmetro médio = 2 mm) para diminuir a turbulência na entrada do leito. Os itens que completavam o circuito eram um rotâmetro, uma válvula tipo agulha, uma bomba centrífuga e um tanque de armazenamento do líquido, resfriado por serpentina onde circulava água. Daqui por diante, o sistema ilustrado na figura 3.6 será referido por leito fluidizado em circuito fechado (LFCF), não devendo ser confundido com o bem conhecido leito fluidizado circulante (LFC), usado principalmente na combustão de carvões com altos teores de cinza.

3.7.1 – Velocidade mínima de fluidização

A condição denominada mínima fluidização, ou fluidização incipiente, é obtida experimentalmente desfluidizando-se o leito mediante diminuição paulatina da vazão do fluido fluidizante. Sob tal condição as partículas do leito vibram com pequena amplitude em torno de uma posição média fixa. A velocidade superficial do fluido (U) associada a essa condição é denominada velocidade mínima de fluidização, U_{mf} , do leito. Existem duas técnicas operacionais padrão para o cálculo da velocidade mínima de fluidização: para vazões decrescentes do fluido fluidizante monitora-se a diminuição da altura do leito fluidizado (H) ou, alternativamente, a diminuição da queda de pressão piezométrica (P) do leito (Mc CABE et al., 2001). A velocidade mínima de fluidização é calculada então com base em construção gráfica convencionada, sobre diagramas cartesianos de H versus U ou, alternativamente, ΔP versus U. No presente trabalho utilizou-se as duas técnicas.

A primeira técnica é de simples execução já que envolve apenas medições de alturas. As imprecisões desse método ficam por conta da, às vezes difícil, visualização do topo do leito fluidizado. A segunda técnica é bem mais elaborada. Para cada vazão de operação do fluido, mede-se a pressão estática no leito

(fluidizado ou fixo) junto à face superior do distribuidor, usande um manômetro de tubo em U contendo mercúrio como líquido manométrico. A seguir, o leito é removido do tubo e as mesmas vazões anteriormente usadas são novamente impostas ao sistema, registrando-se as correspondentes pressões estáticas junto à face superior do distribuidor. Então, por diferença, calculava-se a queda de pressão estática do leito, fixo ou fluidizado conforme o caso, para cada vazão testada. As quedas de pressão piezométricas podiam então ser computadas (anexo C).

3.7.2 – Circulação das cápsulas no leito fluidizado

Os testes descritos no item anterior foram filmados, em busca de possíveis padrões de circulação das cápsulas durante a fluidização. Para tal fim duas cápsulas foram pintadas, uma de branco e outra de vermelho, as quais funcionaram como cápsulas traçadoras. Utilizou-se tinta spray de modo a minimizar o bloqueio das aberturas da tela, interferindo assim o mínimo possível na hidrodinâmica envolvida com aquelas cápsulas. Posteriormente as imagens foram digitalizadas para análise detalhada do movimento das cápsulas.

3.7.3 – Adsorção em leito fluidizado

Os experimentos de adsorção em leito fluidizado foram realizados em um equipamento de bancada mencionado anteriormente (Figura 3.6). Sete concentrações iniciais de fenol em solução aquosa foram testadas: 451, 437 e 84 mg/L, de forma isolada e 356, 284, 224 e 172 mg/L em seqüencia, ou seja, o efluente de uma corrida era usado para alimentar a seguinte. Todos os experimentos foram realizados com temperatura controlada em 35°C. A vazão utilizada foi de 0,42 L/s, correspondendo aproximadamente a uma velocidade superficial 20% acima da velocidade mínima de fluidização. O volume de fenol em circulação foi de aproximadamente 10 L. A cada 5 minutos era recolhida uma amostra da solução fenólica do tanque para determinação da concentração de fenol, o que era feito por espectrofotometria UV, conforme já descrito. Testes preliminares mostraram que, independentemente da concentração inicial de fenol, após cerca de 50 minutos a concentração de fenol remanescente pouco se

alterava, sugerindo grande proximidade da condição de equilíbrio. Assim, por garantia, estipulou-se para cada corrida a duração de 1 hora, correspondendo a cerca de 150 passagens do volume total circulante através do leito fluidizado.

Foram também realizadas algumas corridas sem presença do leito de cápsulas para investigar a possibilidade de diminuição da concentração de fenol por foto degradação e/ou evaporação (anexo D).

3.7.4 - Sólidos em suspensão

Sólidos em suspensão, freqüentemente associados a águas residuais industriais, são conhecidos causadores de entupimentos/colmatação em leitos fixos. Eles foram simulados em experimentos em separado, com água, usando serragem de pinho, com tamanhos de peneiração na faixa –16 +28 mesh. A concentração de serragem na água foi de 13 g/L, de modo a não haver risco de depósito de material no circuito hidráulico. Observe-se que a menor partícula de serragem presente era cerca de 1,7 vezes maior que a abertura da tela usada na confecção das cápsulas. A Figura 3.8 mostra a fotografia ampliada de algumas destas partículas sobre a tela.

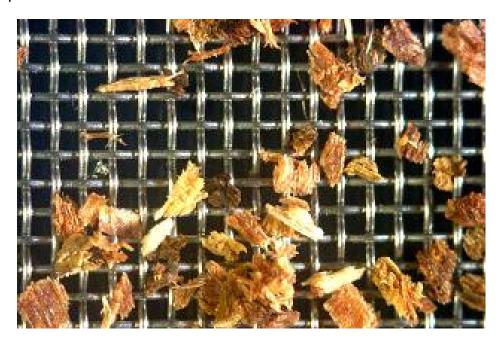


Figura 3.7: Serragem sobre a tela de aço inoxidável (abertura de 0,354 mm, 42 *mesh*) usada na confecção das cápsulas.

3.7.5 - Regeneração da resina

Os experimentos realizados em leito fluidizado exigiram regeneração da resina, uma vez que seria muito trabalhoso produzir novas cápsulas após cada corrida para o uso de resina virgem. A regeneração da resina depois do processo de adsorção de fenol foi realizada em duas etapas: extração do fenol com etanol e lavagem com água.

As cápsulas contendo a resina carregada eram transferidas para um bécher de 4 L. A seguir adicionava-se etanol suficiente para cobrir as 406 cápsulas (cerca de 0,33 L) e deixava-se em repouso por 15 minutos. A fase líquida (extrato) era então recolhida para posterior neutralização do fenol com soda cáustica e descarte. O procedimento era repetido. As cápsulas eram então lavadas com água destilada para eliminação da solução de fenol em álcool absorvida nos poros da resina, com procedimento semelhante ao anterior. O procedimento era repetido duas vezes. As quantidades de água e álcool envolvidas nestes processos representavam excesso. Este procedimento foi adotado em razão dos pequenos volumes envolvidos nas práticas de laboratório (máximo de 10 L) de forma a assegurar a regeneração da resina. A baixa concentração de fenol nas águas de lavagem dispensava a etapa de neutralização com soda cáustica.

3.8 – Modelagem da adsorção em leito fixo

A previsão das curvas de ruptura baseia-se no balanço de massa transiente para o adsorvato, em um volume infinitesimal de leito fixo de adsorvente continuamente percolado pelo fluido contendo o adsorvato. As seguintes hipóteses simplificadoras foram adotadas:

- Temperatura constante: o calor de adsorção, que aumenta a temperatura do sistema, é desprezado. Quanto mais baixas forem as concentrações de adsorvato na corrente de alimentação do leito, menos é afetada a temperatura do sistema;
- Vazão constante: quanto mais baixas forem as concentrações de adsorvato na corrente de alimentação do leito, menor será o efeito da adsorção sobre

a vazão. Transientes de vazão, característicos de plantas de larga escala, também são proibidos.

- Escoamento empistonado: o perfil de velocidades intersticiais é tão mais próximo de empistonado, isto é, uniforme, quanto mais uniforme for a porosidade do leito;
- Ausência de reações químicas: todo o adsorvato presente na corrente de alimentação do leito deve ser adsorvido ou deixar o sistema no efluente.
- Ausência de dispersão transversal: não são permitidos efeitos de mistura, difusivos ou convectivos, normais ao escoamento.

Sob essas hipóteses, a conservação de massa do adsorvato pode ser expressa pela seguinte equação (HINES e MADDOX, 1985):

$$D_{z} \frac{\partial^{2} C}{\partial z^{2}} - u \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial C_{a}}{\partial t}$$
(3.8 - 1)

onde

D_z: coeficiente de difusão axial efetivo do adsorvato;

z: distância axial;

C: concentração de adsorvato no líquido;

u: velocidade intersticial do fluido:

t: tempo;

 ε : porosidade do leito;

C_a: concentração de adsorvato no adsorvente (base volume).

A equação (3.8 - 1) pode ser reescrita como:

$$D_{z}\varepsilon\frac{\partial^{2}C}{\partial z^{2}} - u\varepsilon\frac{\partial C}{\partial z} = \varepsilon\frac{\partial C}{\partial t} + \rho_{A}(1 - \varepsilon)\frac{\partial q}{\partial t}$$
(3.8 - 2)

onde

 ρ_A : densidade do material adsorvente.

q: concentração do adsorvato no adsorvente (base massa).

De fato $\rho_A(1-\varepsilon)$ é a densidade do leito de adsorvente e será representada por ρ . Assim, a equação (3.8 - 2) se torna:

$$D_{z}\varepsilon\frac{\partial^{2}C}{\partial z^{2}} - u\varepsilon\frac{\partial C}{\partial z} = \varepsilon\frac{\partial C}{\partial t} + \rho\frac{\partial q}{\partial t}$$
(3.8 - 3)

Sendo a difusão um processo geralmente lento quando comparado ao escoamento da fase líquida em sistemas de adsorção em leito fixo, pode-se desprezar o primeiro termo na equação (3.8 - 3), o que conduz a:

$$\varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + u\varepsilon \frac{\partial C}{\partial z} + \rho \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \tag{3.8 - 4}$$

As condições iniciais e de contorno associadas à equação (3.8 - 4) são:

$$t = 0,$$
 $C = 0$ $(0 \le z \le H)$ (3.8 - 5)

$$t > 0,$$
 $C = C_F$ $(z = 0)$

onde

H: altura do leito de adsorvente:

C_F: concentração de adsorvato na fase líquida, na alimentação do leito.

Uma simplificação adicional diz respeito ao terceiro termo na equação (3.8 - 4), a taxa de adsorção do adsorvato, que pode ser expressa em termos de um coeficiente global de transferência de massa da fase líquida K_L , da área interfacial de transferência de massa por unidade de volume de leito, a, e do desvio da concentração de adsorvato no fluido em relação ao equilíbrio, como mostra a equação seguinte (SHERWOOD et al., 1975):

$$\rho \frac{\partial q}{\partial t} = \varepsilon K_{L} a(C - C^{*})$$
(3.8 - 7)

onde

C*: concentração de adsorvato na fase líquida na condição de equilíbrio

Como o coeficiente de transferência de massa global está relacionado à difusividade efetiva do adsorvato no líquido, o lado direito da equação (3.8 - 3) reintroduz a difusão no balanço de massa do adsorvato.

Seguindo a abordagem de CHERN e CHIEN (2002), a qual é baseada na teoria não-linear de propagação de ondas, o conceito de tempo ajustado, τ , é introduzido como se segue:

$$\tau = t - \frac{\mathsf{z}}{\mathsf{u}_{\scriptscriptstyle W}} \tag{3.8 - 8}$$

onde

 u_w : velocidade da onda de concentração do adsorvato

Segundo esta teoria, a forma da onda de concentrações é constante conforme ela se desloca através do leito.

Substituindo a equação (3.8 - 8) na equação (3.8 - 4), obtém-se:

$$\left(1 - \frac{u}{u_w}\right) \frac{dC}{d\tau} + \frac{\rho}{\varepsilon} \frac{dq}{d\tau} = 0$$
(3.8 - 9)

a qual é claramente independente de τ .

A condição de contorno associada à equação (3.8 - 9) é:

$$C = C_{F_{,}}$$
 $q = q_{F}^{*}$ (3.8 - 10)

onde

 $q_{\scriptscriptstyle F}^{\scriptscriptstyle *}$: concentração de adsorvato no sólido que estaria em equilíbrio com $C_{\scriptscriptstyle F}$

A equação (3.8 - 9) pode ser integrada para fornecer:

$$\frac{q}{q_F^*} = \frac{C}{C_F} \tag{3.8 - 11}$$

Em termos de tempo ajustado, a equação (3.8 - 7) se torna:

$$\rho \frac{\partial q}{\partial \tau} = \varepsilon K_L a \left(C - C^* \right) \tag{3.8-12}$$

Como a concentração C^* refere-se ao equilíbrio, ela pode ser representada por uma isoterma do tipo genérico:

$$C^* = f(q) \tag{3.8 -13}$$

A relação entre τ e t, conforme definida pela equação (3.8 – 8), implica que $(\partial q/\partial \tau) = (\partial q/\partial t)$. Além disso, usando-se as equações (3.8 – 11) e (3.8 - 13) e supondo K_L a constante, pode-se integrar a equação (3.8 - 12) entre limites apropriados para fornecer:

$$t = t_{1/2} + \frac{\rho \, q_F^*}{\varepsilon \, K_L \, a \, C_F} \int_{C_F/2}^{C} \frac{1}{C - f_1 \left(q_F^* C / C_F \right)} \, dC \tag{3.8 - 14}$$

onde

 $t_{1/2}$: tempo necessário para que C atinja $C_F/2$.

A integração indicada na equação (3.8 - 14) depende fundamentalmente da forma da função f_1 , vale dizer, do tipo de isoterma usado para descrever o equilíbrio de adsorção.

Seguindo as recomendações de KU e LEE (2000), NAVARRO e MIJANGOS (1995), MIJANGOS e NAVARRO (1995) e GUSLER et al. (1993), o equilíbrio de adsorção de fenol a partir de soluções aquosas sobre a resina XAD™4 será descrito neste trabalho pela isoterma de Freundlich:

$$q^* = k C^n$$
 (3.8 - 15)

onde k e n são parâmetros empíricos do modelo. Note que k tem dimensões que dependem de q*, C e n, sendo esse último um parâmetro adimensional.

Substituindo então q* conforme dado pela isoterma de Freundlich, equação (3.8 – 15), na equação (3.8 - 14), obtém-se:

$$t = t_{1/2} + \frac{\rho k C_F^{n-1}}{\varepsilon K_L a} \left[\int_{1/2}^{x} \frac{1}{x - x^{1/n}} dx \right]$$
 (3.8 - 16)

onde

x: Concentração normalizada, ou relativa, do adsorvato no líquido, C/C_F

n: Parâmetro empírico da isoterma de Freundlich

A equação (3.8 - 16) representa um modelo de curva de ruptura baseado na isoterma de Freundlich. O parâmetro $\tau_{1/2}$ é lido diretamente dos dados experimentais, enquanto que K_L a é determinado a partir da inclinação da tangente à curva de ruptura em x = 0,5, conforme segue.

Inicialmente, resolve-se a integral definida presente na equação (3.8 - 16) e então se deriva a expressão resultante para x em relação a t obtendo-se uma expressão analítica para a inclinação da tangente genérica à curva de ruptura:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\varepsilon K_L a}{\rho k C_E^{n-1}} \left(x - x^{1/n} \right) \tag{3.8-17}$$

Impondo-se x = 0.5 na equação (3.8 – 17), facilmente calcula-se o valor de $K_L a$ associado àqueles dados experimentais.

A principal utilidade de modelos de curvas de ruptura como a equação (3.8 - 16), nesse caso uma relação entre *x* e *t*, é que eles podem ser adequadamente implementados em códigos computacionais para cálculos de processo e simulação de unidades industriais de adsorção.

3.9 – Modelagem da adsorção em leito fluidizado

Conforme comentado no início do item 3.7, neste trabalho utilizou-se um leito fluidizado operando em circuito fechado como um dispositivo de contato para as fases líquida (solução aquosa de fenol) e sólida (resina XADTM4 encapsulada). Assim, a modelagem do sistema de adsorção obedecerá a uma estratégia semelhante àquela usada para reatores batelada de mistura perfeita.

Para uma dada batelada, ou corrida, o balanço de massa para o adsorvato se escreve:

$$q_{f} = \frac{V_{L, 0}(C_{0}-C_{f})}{M}$$
 (3.9 - 1)

onde

 q_f : concentração de adsorvato no adsorvente no final da corrida;

 $V_{l=0}$: volume de líquido circulante no início da corrida;

 C_0 : concentração de adsorvato no líquido no início da corrida;

 C_f : concentração de adsorvato no líquido no final da corrida;

M: massa de resina.

A equação (3.9 -1) é análoga à equação (3.4 -1), inclusive no que diz respeito a ser aproximada, uma vez que o volume de fenol adsorvido ao final de uma corrida foi desprezado em comparação com o volume inicial de líquido no sistema (cerca de 10 L).

Se, ao final de uma corrida o equilíbrio de adsorção é atingido, a equação (3.9 - 1) pode ser reescrita como:

$$q^* = \frac{V_{L, 0} \left(C_o - C^* \right)}{M} \tag{3.9-2}$$

Sobre um diagrama q^* versus C^* , muito usado para representação gráfica de isotermas de adsorção, a equação (3.9 – 2) representa uma reta de coeficiente angular – $(V_{L,0}/M)$, que intercepta o eixo das abcissas $(q^* = 0)$ em $C^* = C_0$:

$$q^* = -\frac{V_{L,0}C^*}{M} + \frac{V_{L,0}C_0}{M}$$
 (3.9 – 3)

Tal fato é a base de um método gráfico que permite a determinação do número de estágios de equilíbrio necessários em dado problema de adsorção.

A Figura 3.9, original de COONEY (1999), mostra como funciona o método em um caso onde são exigidos três estágios para se chegar à concentração desejada de adsorvato no efluente do terceiro estágio (C_3). Supondo que não há perda de líquido entre dois estágios consecutivos, resulta que as inclinações das retas devem ser as mesmas, ou seja, que o volume dos estágios e a massa de adsorvente neles contida sejam os mesmos.

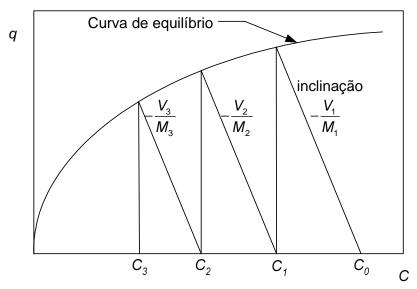


Figura 3.8: Representação de um processo de adsorção em batelada com três estágios (COONEY, 1999).

Note-se que quanto menor for a concentração final de adsorvato especificada, maior é o número de estágios requeridos, que então depende basicamente da inclinação da curva de equilíbrio. O processo é favorecido quando o perfil da isoterma apresenta forte inclinação na região de baixas concentrações de adsorvato na fase líquida, correspondendo a altas concentrações daquele no adsorvente.

No caso do presente trabalho, um estágio corresponderia a um certo número de passagens consecutivas do líquido circulante através do leito fluidizado, o suficiente para se atingir o equilíbrio de adsorção.

Se o equilíbrio de adsorção for descrito pela isoterma de Freundlich, equação (3.8 – 15), então a equação (3.9 – 2) toma a seguinte forma:

$$kC^{*n} = \frac{V_{L, 0} \left(C_o - C^* \right)}{M} \tag{3.9 - 4}$$

Note que a equação (3.9 - 4) é transcendente em C^* , o que requer um método numérico de solução. Ela pode ser convenientemente reescrita como um polinômio em C^* de grau n:

$$C^{*n} + \alpha C^* + \beta = 0 \tag{3.9 - 5}$$

onde:

$$\alpha = \frac{V_{L, 0}}{Mk} \tag{3.9 - 6}$$

е

$$\beta = -\frac{V_{L, 0}C_0}{Mk} \tag{3.9 - 7}$$

As equações (3.9 - 5), (3.9 - 6) e (3.9 - 7) constituem um modelo para o processo de adsorção em batelada, a ser validado com dados experimentais obtidos neste trabalho.

Nota:

Os experimentos deste trabalho foram integralmente realizados nos laboratórios do Instituto de Engenharia Nuclear (IEN), órgão da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN), sito à Cidade Universitária, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro – RJ, Brasil.

4 - Resultados e discussão

4.1 - Equilíbrio de adsorção

A figura 4.1 mostra os dados de equilíbrio relativos a adsorção de fenol de soluções aquosas em resina Amberlite™XAD™4, para as temperaturas de 26 e 35°C. Os dados foram obtidos com a técnica clássica denominada "banho finito", descrita na seção 3.4.

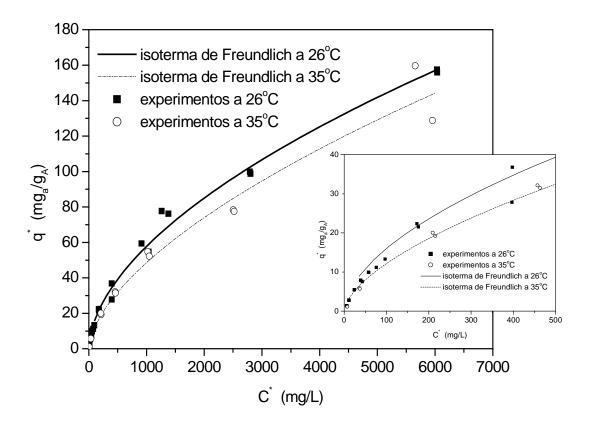


Figura 4.1: Equilíbrio de adsorção de fenol de soluções aquosas sobre resina XADTM4 e ajustes por Freundlich. Destaque para faixa até 500 mg/L

Nota-se que o efeito da temperatura sobre as concentrações de equilíbrio nas regiões de baixas concentrações de fenol, não foi significativo. Entretanto as discrepâncias se tornam importantes para concentrações acima de aproximadamente 500 mg/L no líquido ou $40 \text{ mg}_a/g_A$ no sólido.

De fato essa proximidade dos dados de equilíbrio a 26 e 35 °C juntamente com os diminutos efeitos térmicos presentes (calor de adsorção) associados à adsorção física característica do sistema estudado, foram importantes indicativos preliminares de que nos ensaios a serem realizados posteriormente (leitos fixos e fluidizados) não se necessitaria de controle de temperatura. A esse respeito é importante lembrar que nos referidos ensaios, a maior concentração inicial de fenol testada foi de 450 mg/L.

As linhas na figura 4.1 correspondem à isotermas de Freundlich (equação 3.8 – 15). Os parâmetros desse modelo, k e n, foram obtidos por regressão linear dos dados experimentais (log q* versus log C*) e são apresentados na tabela 4.1. Os elevados valores do coeficiente de determinação, r², comprovam a boa qualidade do ajuste obtido para ambas as temperaturas.

Tabela 4.1: Parâmetros da isoterma de Freundlich para adsorção de fenol sobre XAD™4

parâmetros	temperatura (°C)		
parametros	26	35	
$k \left(\frac{mg_a^{1-n}L_{sol}^n}{mg_A}\right)$	1,223	0,734	
n	1,79	1,64	
r ²	0,993	0,974	

É importante observar que se tivéssemos nos restringido apenas à região de baixas concentrações de fenol, que é a relevante para o presente trabalho, poderíamos obter coeficientes de determinação ainda melhores que os listados na tabela 4.1.

Conforme mencionado no capítulo anterior, com base em inúmeras recomendações da literatura (KU e LEE (2000), NAVARRO e MIJANGOS (1995), MIJANGOS e NAVARRO (1995) e GUSLER et al. (1993), optamos por descrever o equilíbrio de adsorção com a isoterma de Freundlich. Cumpre, no entanto, mencionar que o modelo de Langmuir também foi testado neste trabalho, com ajustes muito próximos do modelo de Freundlich. É o que se mostra a seguir.

Diferentemente da isoterma de Freundlich que é puramente empírica, o modelo de Langmuir é estruturado e pode ser deduzido a partir de hipóteses simples. Ele foi usado originalmente para descrever dados de equilíbrio de adsorção de gases, podendo ser colocado sob a seguinte forma:

$$q^* = \frac{q_m bC^*}{1 + bC^*} \tag{4.1 - 1}$$

onde

q_m: parâmetro, representando a concentração de adsorvato sobre a fase sólida correspondente a uma monocamada;

b: constante de proporcionalidade.

A tabela 4.2 mostra os valores de q_m e b, determinados por regressão nãolinear dos dados experimentais de q^* e C^* usando o software Origin 6.0.

Os valores do coeficiente de determinação, r², inferiores aos do modelo de Freundlich, confirmam as observações de KU e LEE (2000), NAVARRO e MIJANGOS (1995), MIJANGOS e NAVARRO (1995) e GUSLER et al. (1993), sobre o melhor ajuste proporcionado pela isoterma de Freundlich para descrever o equilíbrio de adsorção em fase líquida em faixas de concentrações muito amplas.

Tabela 4.2: Parâmetros da isoterma de Langmuir para adsorção de fenol sobre XAD™4

parâmetros	temperatura (°C)			
parametros	26	35		
$q_m \left(\frac{mg_a}{g_A} \right)$	215,3	232,7		
$b\left(\frac{L}{mg_a}\right)$	0,0004	0,0003		
r ²	0,983	0,959		

Uma outra isoterma muito utilizada na representação de dados de equilíbrio de adsorção é a de Redlich-Peterson (REDLICH e PETERSON, 1959), de natureza puramente empírica:

$$q^* = \frac{AC^*}{1 + B(C^*)^d} \tag{4.1 - 2}$$

onde A, B e d são parâmetros. Essa isoterma ajusta dados de adsorção com líquidos muito bem, mas, quando foi introduzida (1959), tinha o inconveniente de possuir três parâmetros, uma crítica que dificilmente se sustenta hoje em dia. Os parâmetros do modelo de Redlich-Peterson foram obtidos por regressão não-linear dos dados e são apresentados na Tabela 4.3. As dimensões dos parâmetros A e B foram determinadas impondo-se para B a dimensão necessária para que o termo do qual faz parte resultasse adimensional; assim, a dimensão de A foi determinada de modo que a dimensão do produto do termo do numerador resultasse igual a de q^* .

Tabela 4.3: Parâmetros da equação de Redlich-Peterson para adsorção de fenol sobre XAD™4

parâmetros	temperatura (°C)		
parametros	26	35	
A (L/g _A)	0,380	0,345	
$B \left(\frac{L^{d}}{m g_{a}^{d}} \right)$	0,140	0,145	
d	0,53	0,53	
r ²	0,995	0,968	

As Figuras 4.2 e 4.3, respectivamente para as temperaturas de 26 °C e 35 °C mostram exatamente os mesmos dados experimentais da figura 4.1 e os correspondentes ajustes estatísticos para as isotermas de Freundlich, Langmuir e Redlich-Peterson, estes representados pelas linhas contínuas coloridas.

As curvas referentes à isoterma de Langmuir mostradas nas figuras 4.2 e 4.3 exibem um maior afastamento em relação aos pontos experimentais na região de altas concentrações de fenol. Isto concorda com as conclusões de GUSLER et al. (1993), de que a isoterma de Freundlich é adequada a uma faixa mais ampla de concentrações. Observa-se também uma excelente consistência entre os modelos de Langmuir e Redlich-Peterson, para toda a faixa de concentrações envolvida. De fato, este último se reduz à equação de Langmuir quando d \rightarrow 1 (A \rightarrow q_m e B \rightarrow b). Isto evidencia que modelos sem a restrição de adsorção em monocamada de adsorvato são mais adequados a processos envolvendo a resina XADTM4 e soluções aquosas de fenol, para os testes realizados neste trabalho.

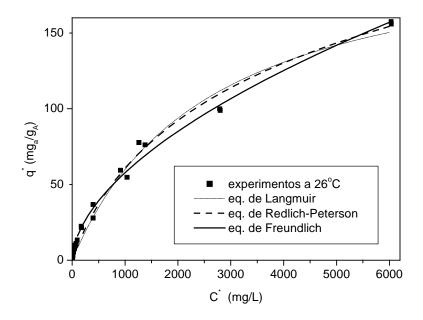


Figura 4.2: Equilíbrio de adsorção de fenol de soluções aquosas sobre resinaXADTM4 a 26 °C e ajustes

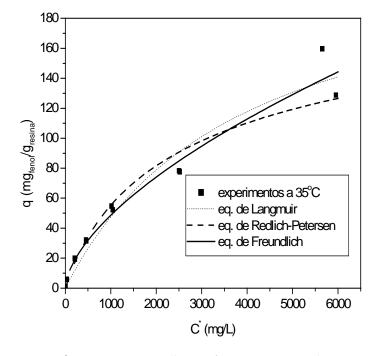


Figura 4.3: Equilíbrio de adsorção de fenol de soluções aquosas sobre XADTM4 a 35 °C

4.2 - Curvas de ruptura

As Figuras 4.4 e 4.5 mostram duas versões da curva de ruptura associada ao leito fixo de resina Amberlite™XAD™4. Na primeira versão, a concentração normalizada (ou relativa entre a descarga e a alimentação) de fenol no leito fixo, C_D/C_F, é plotada em função do volume cumulativo de líquido que atravessou o leito, usando-se como unidade de volume o próprio volume do leito fixo. Na segunda versão, a concentração normalizada de fenol é plotada em função do tempo, o que permite comparar dados experimentais e previsões do modelo de CHERN e CHIEN (2002), desenvolvido na seção 3.8 e representado pela equação (3.8 - 16). É oportuno lembrar que, na referida equação, o equilíbrio de adsorção é descrito pela isoterma de Freundlich.

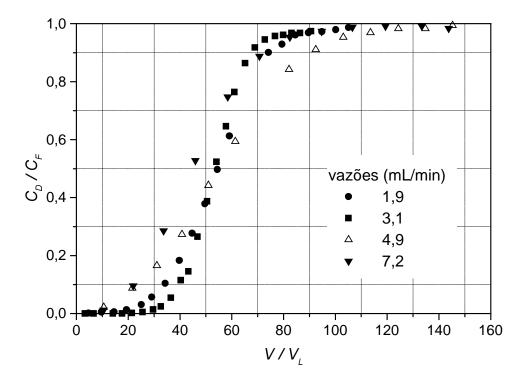


Figura 4.4: Curvas de ruptura para adsorção de fenol sobre XAD™4 – efeitos da vazão em função de V/V_L

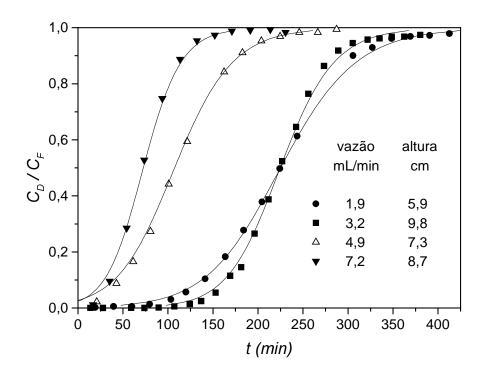


Figura 4.5: Curvas de ruptura para adsorção de fenol sobre XAD™4 . Previsões do modelo de CHERN e CHIEN (2002)

No que diz respeito aos dados experimentais mostrados na figura 4.4, com exceção da maior vazão testada, a mudança de concavidade das demais curvas ocorreu consistentemente na região em torno de $C_D/C_F = 0.5$, correspondendo a aproximadamente $V/V_L = 52$. Já para a maior vazão testada (7,2 mL/min), $C_D/C_F = 0.5$ implica em $V/V_L = 44$ e, conforme esperado, a uma antecipação do ponto de ruptura. Todavia, ao contrário da expectativa, o volume de exaustão (menor volume de líquido que sob dadas condições satura o adsorvente) também se mostrou antecipado. Tal fato tem sido atribuído na literatura, principalmente, aos efeitos macroscópicos de mistura, ou dispersão axial do adsorvato no leito. O efeito é tão mais marcante quanto maior for a vazão utilizada. Esse é um dado interessante com bom potencial para ser explorado via modelagem do fenômeno de dispersão axial em tais sistemas, observando a proporcionalidade inversa entre o desempenho do leito adsorvente e os níveis de dispersão axial da operação.

Uma vez que a forma da curva de ruptura da figura 4.4 não depende da altura do leito (pois ordenada e abscissa são grupos adimensionais), conclui-se que, para este conjunto de experimentos, a resina exibiu melhor desempenho quanto ao ponto de ruptura para a vazão de 3,2 mL/min. Isto era de esperar, pois vazões baixas correspondem a um maior tempo de contato entre o líquido e o adsorvente.

As linhas contínuas mostradas na Figura 4.5 representam as previsões da equação (3.8 – 16) que, recordamos, baseia-se em: (a) cinco hipóteses simplificadoras clássicas, (b) na teoria não-linear de propagação de uma onda de concentração de adsorvato de forma invariante através do leito de adsorvente (CHERN e CHIEN, 2002) e (c) na descrição do equilíbrio de adsorção pela isoterma de Freundlich. Os valores das variáveis de processo e de operação nos experimentos em leito fixo foram especificados na seção 3.5. Os valores dos parâmetros $\tau_{1/2}$ e K_L a calculados com base nos dados experimentais para cada vazão utilizada, são mostrados na Tabela 4.4, a seguir:

Tabela 4.4: Valores de $\tau_{1/2}$ e K_La em função das vazões estudadas

Vazão (mL/min)	τ _{1/2} (s)	K _L a (s ⁻¹)
1,9	13434	0,44
3,2	13434	0,61
4,9	6438	0,62
7,2	4348	0,82

Observa-se, na Figura 4.5, que as previsões do modelo são satisfatórias quando comparadas aos valores experimentais para as vazões mais baixas, onde a dispersão axial do adsorvato é pequena. É oportuno lembrar que uma das hipóteses simplificadoras do modelo é exatamente a da inexistência de qualquer tipo de dispersão do adsorvato no leito. Para as vazões mais altas, o modelo não representa bem os dados experimentais de baixas concentrações de fenol nas duas fases, já que as curvas não passam pela origem dos eixos conforme deveriam.

Observa-se, pela Tabela 4.4, que os valores de K_La (que não dependem da altura do leito) aumentam com a velocidade superficial. Isto produz curvas de maior inclinação na região de inflexão. HELFERRICH e CARR (1993) demonstraram que quando a taxa de adsorção é controlada pela fase móvel (i.e., quando a taxa de transferência de massa do adsorvato no líquido é lenta) a porção frontal da curva de ruptura, isto é, o trecho à esquerda do ponto de exaustão é abrupta ou em "curva fechada". Por outro lado, se a taxa de adsorção é controlada pela fase fixa (i.e., quando a taxa de adsorção pelo adsorvente é lenta), quem é abrupta ou em "curva fechada" é a porção traseira da curva de ruptura, correspondendo ao trecho à direita do ponto de ruptura. Claramente as curvas de ruptura obtidas neste trabalho (figura 4.5) não seguem nenhum desses padrões extremos, significando que, nos experimentos realizados o padrão se mostrou compatível com o de um processo de controle compartilhado entre as fases móvel (líquido) e fixa (adsorvente).

4.3 – Velocidade mínima de fluidização

A forma clássica de determinar a velocidade mínima de fluidização de um leito partículas baseia-se na curva de desfluidização do leito onde se monitora a diminuição da diferença de pressão piezométrica entre a base e o topo do leito com a diminuição da velocidade superficial do fluido que percola o leito. Os dados experimentais assim obtidos são plotados em diagramas log-log com a velocidade superficial no eixo horizontal. As escalas log-log não são essenciais, mas sim convenientes, pois garantem a linearidade dos dados referentes à parte de leito

fixo do ensaio, essencial para a determinação da velocidade mínima de fluidização. A partir da curva assim obtida (comumente referida por curva característica do leito fluidizado), calcula-se a velocidade mínima de fluidização a partir de uma construção gráfica convencionada para esse fim (KUNII e LEVENSPIEL, 1969).

Entretanto, a natureza peculiar do leito fluidizado estudado neste trabalho levou a um comportamento instável e de difícil reprodutibilidade para a queda de pressão do leito na região próxima da condição de mínima fluidização. As quedas de pressão para as altas vazões foram quantificadas com manômetro de tubo em "U" (usando mercúrio como líquido manométrico) enquanto que para baixas vazões era usado um piezômetro simples (já que se tratava de escoamento de líquido), o que aumentava a precisão das medidas. O fenômeno foi atribuído tanto à estrutura complexa da partícula "cápsula permeável parcialmente recheada de resina" bem como à presença de substancial "efeito de parede" sobre as cápsulas. Esse efeito aumenta a força de arraste sobre a partícula (cápsula). No caso do efeito simétrico de paredes cilíndricas sobre uma esfera lisa no regime de Stokes, o coeficiente de arraste aumenta por um fator igual a 1+2,1(D/Dt), onde D é o diâmetro da esfera e D_t é o diâmetro do tubo, desde que D/D_t seja menor que 0,05 (McCABE et al., 2001; KUNII e LEVENSPIEL, 1969). Apesar de não terem sido utilizados no cálculo da velocidade mínima de fluidização do leito de cápsulas, os dados experimentais obtidos por este método são apresentados no anexo C.

A velocidade mínima de fluidização foi efetivamente determinada monitorando-se visualmente a diminuição da altura do leito fluidizado em conseqüência da diminuição da velocidade superficial da fase líquida, obtida pelo fechamento progressivo de uma válvula de agulha na linha de alimentação do leito. Assim passa-se de leito fluidizado a leito fixo e, continuando a diminuição da vazão de líquido, atinge-se a vazão zero. Os resultados destes experimentos são lançados em gráfico cartesiano com a altura do leito no eixo das ordenadas e a velocidade superficial do líquido no eixo das abscissas, conforme mostra a Figura 4.6.

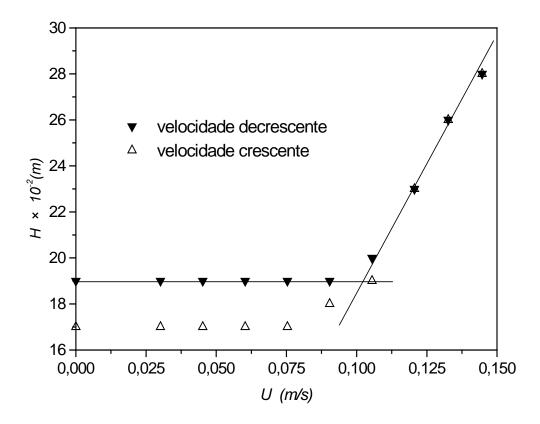


Figura 4.6: Cálculo gráfico da velocidade mínima de fluidização do leito de cápsulas permeáveis parcialmente recheadas com resina XADTM4

Note-se que apesar de quantificados, os dados de *H versus U* para vazões crescentes não foram usados. A diferença de altura entre o leito fixo inicial e o leito fixo recém desfluidizado é de cerca de 2 cm e está relacionada a um empacotamento mais aberto deste último, obtido por suave deposição do leito de cápsulas sobre o distribuidor do equipamento.

A velocidade mínima de fluidização é definida pelo ponto de interceptação entre a linha horizontal representativa da altura do leito fixo resultante de desfluidização recente e da linha inclinada representativa da queda de altura do leito fluidizado em razão da redução da velocidade superficial do líquido. A velocidade mínima de fluidização (U_{mf}) pode, assim, ser lida diretamente na abscissa do diagrama anterior. No presente caso obteve-se $U_{mf} \cong 0,1$ m/s. É importante lembrar que esse valor é puramente nominal, isto é, se o leito for

operado com exatamente essa velocidade, tanto pode resultar em fluidização como não.

4.4 – Circulação das cápsulas no leito fluidizado

O padrão de circulação das cápsulas no leito fluidizado foi estabelecido usando-se duas cápsulas previamente coloridas com tinta spray, uma branca e outra vermelha, as quais foram incorporadas ao leito para funcionarem como traçadores. Os testes foram filmados com câmera digital para posterior análise. Evidenciou-se uma intensa circulação das cápsulas por toda a extensão do leito, não tendo sido observadas zonas de estagnação. Devido aos efeitos do jateamento junto ao distribuidor, a circulação das cápsulas nessa região era mais intensa que no resto do leito. O uso de cápsulas traçadoras permitiu estabelecer que o movimento ascendente das cápsulas se dava preferencialmente junto às paredes do tubo, onde a porosidade do leito era visivelmente maior. O movimento descendente das cápsulas ocorria predominantemente na região central do leito e, por isso mesmo, era observado de modo intermitente, devido ao bloqueio visual das cápsulas mais externas. Em toda a extensão do leito, cápsulas em movimento descendente próximo às paredes do tubo eram repentinamente succionadas pela corrente líquida ascendente, passando então a ascenderem no leito. Esse fenômeno constitui um indesejável by pass sobre os desejáveis efeitos macroscópicos de misturação, ou dispersão, axial do leito fluidizado circulante.

A Figura 4.7, selecionada da filmagem dos experimentos, registra um momento em que as duas as cápsulas traçadoras (a vermelha no alto e a branca abaixo) se encontram em movimento ascendente, próximo à parede do tubo.

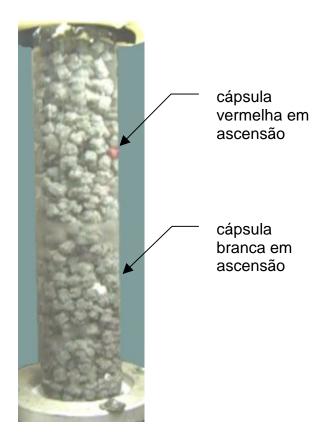


Figura 4.7: Leito fluidizado com cápsulas traçadoras em movimento ascendente junto à parede do tubo

4.5 – Efeitos de sólidos em suspensão no líquido

Conforme detalhado na seção 3.7.4, os efeitos de sólidos em suspensão no líquido, potenciais causadores de entupimentos da tela das cápsulas, foram simulados com serragem de pinho usando partículas na faixa –16+28 *mesh*. Houve necessidade de se utilizar um novo distribuidor com maior área livre, de modo a permitir a contínua passagem das partículas de serragem. Após 1 hora de operação em circuito fechado com velocidade de fluidização igual a 1,2*U_{mf}*, cerca de 20 cápsulas oriundas de diferentes regiões do leito foram examinadas com auxílio de lupa. Não se constatou qualquer tipo de obstrução das telas. Apesar de conclusivos, esses ensaios referem-se a partículas fibrosas e relativamente rígidas. Nesse sentido cumpre esclarecer que, originalmente, havíamos planejado

testar também partículas macias e deformáveis, que então simulariam as chamadas gomas, frequentemente presentes em águas residuais industriais. Isso seria feito usando sagu, arroz ou milho moídos e "cortados" com peneiras padronizadas. Infelizmente o tempo disponível para a conclusão da tese não permitiu a execução desses testes.

Um outro problema não abordado neste trabalho refere-se ao fenômeno de fouling da resina, associado à deposição de material coloidal (partículas menores que 0,1 µm) na superfície externa e nos poros dos grãos de resina, afetando direta e drasticamente seu desempenho adsortivo. Esse é um problema relevante que ocorre com qualquer adsorvente poroso, incluíndo o carvão ativado granulado. Apesar do assunto não ter sido estudado, é no mínimo intuitivo que as partículas da resina no interior de cápsulas fluidizadas estão em estado de permanente agitação e, além disso, individualmente sujeitas a um gradiente de pressão pequeno quando comparado ao que ocorre em leitos fixos do mesmo material e operados sob as mesmas condições. Esses dois efeitos, tendem a reduzir a ocorrência do fouling.

4.6 – Adsorção em leito fluidizado

Os resultados dos experimentos de adsorção de fenol em leito fluidizado de cápsulas contendo a resina Amberlite™XAD™4 operando em circuito fechado são apresentados na Figura 4.8, como perfis temporais de concentração de fenol no líquido fluidizante, para diversas concentrações iniciais.

O ponto de amostragem da fase líquida para a determinação espectrofotométrica de fenol, era o depósito que recebia o efluente do leito fluidizado, e a partir do qual o líquido retornava ao sistema por bombeamento. Estes ensaios foram realizados com temperatura controlada em trono de 35°C.

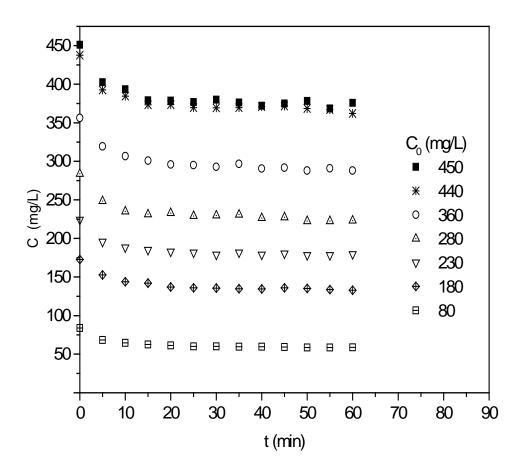


Figura 4.8: Concentração de fenol no líquido circulante versus tempo.

A figura 4.8 mostra que para as condições operacionais utilizadas, o sistema foi capaz de reduzir significativamente a concentração de fenol da fase líquida em todas as corridas. Em todos os casos observa-se que a concentração de fenol na fase líquida praticamente não se modifica após cerca de 20 minutos, sugerindo ter sido alcançada uma condição de quase-equilíbrio de adsorção entre as fases. Observa-se também, com relação às concentrações iniciais de fenol que, na faixa estudada, não houve efeito sobre o tempo requerido para o estabelecimento do quase-equilíbrio.

Como no início de qualquer corrida, tanto o gradiente inicial de concentração de fenol (adsorvente isento de fenol e líquido com a concentração máxima de fenol) quanto a taxa de adsorção de fenol (veja a inclinação das curvas da Figura $4.8\ em\ t=0$) são máximos, resulta que o processo é, pelo menos

parcialmente, controlado pela difusão de fenol no líquido estagnante que envolve cada partícula de resina no interior da cápsula, visto que a agitação do leito fluidizado garante a uniformidade da concentração de fenol longe da resina. A extensão da participação da cinética de adsorção no controle do processo não foi estudada. Para tal seria necessário analisar os efeitos da intensidade da agitação, vale dizer, da velocidade de fluidização, sobre o processo de adsorção, estando esta investigação, no entanto, além dos presentes objetivos deste trabalho.

Um modo alternativo de analisar os dados de adsorção no leito fluidizado de cápsulas permeáveis é mostrado na figura 4.9, a seguir.

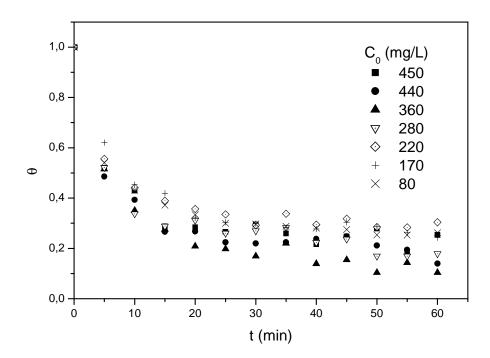


Figura 4.9: Perfil temporal de concentrações de fenol no líquido circulante para diversas concentrações iniciais.

A ordenada, θ , é a razão entre os afastamentos instantâneo e inicial da concentração de equilíbrio de fenol no líquido:

$$\theta = \frac{C - C^*}{C_0 - C^*} \tag{4.6-1}$$

Note que em t=0 temos $C=C_0$ e, portanto $\theta=1$, ou seja, todas as curvas "saem" do ponto (0; 1). Note também que no equilíbrio ($t\to\infty$, $C\to C^*$), $\theta\to 0$. Como C_0-C^* é uma constante para uma dada corrida, θ é uma medida relativa (varia entre 0 e 1) adimensional, do afastamento instantâneo da condição de equilíbrio do sistema.

Diferentemente das curvas da figura 4.8, cujas tendências assimptóticas sugeriam uma condição de quase-equilíbrio após cerca de 20 minutos de circulação do líquido no leito fluidizado qualquer que fosse C_0 , a figura 4.10 mostra que para t = 60 min, o distanciamento da condição de equilíbrio quantificado por θ situa-se aproximadamente entre 30% (pior caso) e 10% (melhor caso).

A esse respeito é importante ressaltar que uma maior aproximação da condição de equilíbrio poderia ter sido obtida em nossos experimentos apenas aumentando-se a quantidade de resina por cápsula (que poderia ser até "dobrada") e/ou diminuindo-se o volume de solução circulante de fenol (que era de 10 litros), mantidas constantes todas as demais variáveis envolvidas.

Observa-se também que os efeitos da concentração inicial de fenol sobre o perfil θ versus t não parecem obedecer a nenhum padrão uniforme do tipo θ aumenta/diminui quando C_0 aumenta/diminui. É marcante o entrelaçamento dos pontos experimentais.

A Tabela 4.5 compara previsões do modelo do processo (equações (3.9-5), (3.9-6) e (3.9-7)) com os dados experimentais da Figura 4.8. Da referida tabela constam a concentração inicial de fenol no líquido (C_i), a concentração de fenol no líquido após um número N de passagens do volume total de líquido circulante através do leito fluidizado (C_i) bem como as concentrações de equilíbrio (C^*) previstas pelo modelo do processo e os desvios percentuais de C_i em relação a C_i . Deve ser ressaltado que todos os ensaios de adsorção em leito fluidizado foram conduzidos com a mesma velocidade de fluidização, qual seja, 1,2 U_{mf} .

Os dados mostrados na Tabela 4.5 corroboram as conclusões já estabelecidas a partir da Figura 4.8. Observe-se que a chamada condição de quase-equilíbrio é atingida após um número de passagens entre 25 e 38, o que corresponde a um período entre 10 e 15 minutos

Os valores da concentração de equilíbrio previstos pelo modelo são, em todos os casos, inferiores aos valores experimentais, resultando sempre em desvios negativos. Para os valores altos de concentração inicial de fenol, onde as incertezas nas determinações espectrofotométricas são pequenas, as previsões do modelo apresentam desvios situados entre 3,4 e 5,4%. Para concentrações médias e baixas as previsões do modelo mostraram-se inferiores, com desvios entre 8,7 e 16,6%.

Tabela 4.5: Dados e previsões do modelo para concentração de fenol nos experimentos em leito fluidizado operado com 1,2 U_{mf}

	C, co	C, concentração de fenol (mg/L) após N					desvio
C ₀	passagei	passagens do líquido através do leito fluidizado				C [*] (mg/L)	(%)
(mg/L)							para
	N=13	N=25	N=38	N=50	N=101	(modelo)	N=101
450	400	390	380	380	370	350	-5,4
440	390	380	370	370	370	350	-5,4
360	320	310	300	300	290	280	-3,4
280	250	230	230	230	230	210	-8,7
220	200	190	180	180	180	160	-11,1
170	150	140	140	140	130	120	-7,7
80	70	60	60	60	60	50	-16,6

É importante lembrar que o modelo é muito simples e confiável, pois, baseia-se apenas no balanço material de fenol nos ensaios de fluidização em circuito fechado e na acurácia da isoterma de Freundilch para representar o equilíbrio de adsorção na faixa de concentrações estudada, cujo ajuste foi obtido a partir dos dados experimentais provenientes dos ensaios de banho finito com

tempo de duração muito mais longo do que os empregados nos experimentos com leito fluidizado.

O fato adicional de que as curvas da figura 4.8 são muito bem ajustadas por funções exponenciais negativas do tempo, juntamente com as exigências de que para t = 0, $C = C_0$ e para $t = \infty$, $C = C^*$, conduz, por simples inspeção, ao seguinte perfil temporal de concentrações de fenol no líquido circulante:

$$C = (C_0 - C^*)e^{-st} + C^*$$
 (4.6 - 2)

onde s é uma constante facilmente determinável a partir dos dados experimentais, para cada valor de C_0 .

Note que a equação (4.6 - 2) é perfeitamente consistente com as condições inicial e final – limite (equilíbrio) do processo de adsorção em leito fluidizado, mencionadas anteriormente. Assim, são apresentados na Figura 4.10 os ajustes dos perfis temporais de concentração utilizando a equação (4.6 - 2).

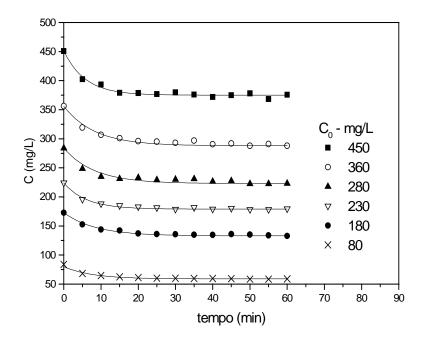


Figura 4.10: Ajustes dos perfis temporais de concentrações no leito fluidizado usando a equação (4.6 - 2)

A tabela 4.6 apresenta os valores da constante s da equação (4.6 - 2), para as concentrações iniciais testadas. Para a determinação de s por regressão nãolinear recorreu-se ao software Origin 6.0. Os valores do coeficiente de determinação r^2 foram sempre superiores a 0,98.

Tabela 4.6: Valores da constante s da equação (4.6 - 1)

<i>C</i> ₀ (mg/L)	450	360	280	230	180	80
s (min ⁻¹)	0,175	0,122	0,122	0,161	0,118	0,133

Observa-se que o valor de *s* correspondente à concentração inicial mais alta foi também o valor mais alto. Com exceção do valor relativo à concentração inicial de 230 mg/L, os demais valores se mostraram bastante próximos. Entretanto seriam necessários mais pontos em tempos inferiores a 5 min, bem como em concentrações superiores à maior utilizada para conclusões mais objetivas.

É fácil mostrar que a equação (4.6 - 2) é na verdade uma solução clássica da equação diferencial ordinária de 2ª ordem, linear, não-homogênea e a coeficientes constantes, que se segue:

$$\frac{d^2C}{dt^2} = s^2 \left(C - C^*\right) \tag{4.6 - 3}$$

A estrutura da equação (4.6 – 3), que é bastante simples, pode eventualmente servir de guia para a posterior elaboração de um modelo fenomenológico estruturado, para o processo de adsorção em batelada em leito fluidizado circulante.

Observe-se que os resultados deste trabalho, obtidos com o leito fluidizado operando em circuito fechado, podem ser usados no dimensionamento preliminar de leitos fluidizados operando em circuito aberto, de modo a obter-se resultados semelhantes aos da Tabela 4.5..

Conforme concluído anteriormente, para qualquer dos C_0 testados, C^* é atingido após cerca de 30 passagens do líquido circulante pelo leito. Então é claro que certo número de leitos idênticos ao estudado e operando em série, adsorveriam o fenol na mesma extensão. É certo que esse número de leitos será

menor que 30, já que nesse caso cada leito da série estaria isento de fenol, diferentemente do circuito fechado onde o líquido re-circulado encontra sempre o adsorvente cada vez mais saturado com fenol.

Considerando a possibilidade de "empilhar" os referidos leitos em uma única coluna fluidizada, a dispersão axial do adsorvente nesse novo sistema dificilmente seria a mesma que a dos nossos experimentos. Três situações são possíveis então: (a) se a dispersão axial do adsorvente no leito fluidizado "empilhado" for menor que a dos nossos experimentos, um número de leitos menor que 30 seria suficiente, pois é bem sabido que o efeito global dessa dispersão, é o de uniformizar a concentração de fenol no adsorvente ao longo do leito, diminuindo assim as taxas de transferência do fenol do líquido para o sólido; (b) se a dispersão axial do adsorvente no leito fluidizado "empilhado" for igual a dos nossos experimentos, então o número de leitos a serem "empilhados" seria de 30 exatamente; (c) se a dispersão axial do adsorvente no leito fluidizado "empilhado", for maior que a dos nossos experimentos, então um número de leitos maior que 30 seria necessário para se chegar aos mesmos resultados dos experimentos.

Apenas a título de ilustração, para o caso (b) descrito anteriormente e considerando que nos experimentos realizados a altura do leito era de 0,23 m aproximadamente, resulta que um leito fluidizado das mesmas cápsulas operando em circuito aberto precisaria ter 0,23 m \times 30 = 6,9 m de altura para ter um desempenho semelhante a uma das corridas mostradas na Tabela 4.5.

Claramente o cálculo do número exato de leitos a serem "empilhados" em dada aplicação prática concreta, depende de estudos específicos de dispersão axial de fenol nesses sistemas. Dentre outros, devem ser considerados os efeitos das razões (diâmetro do vaso)/(diâmetro das cápsulas) e (diâmetro do vaso)/(altura do leito) sobre o referido fenômeno. Esses estudos devem se basear em grupos adimensionais característicos de leitos fluidizados, que então permitiriam o *scale-up* dos resultados.

5 - Conclusões e sugestões

5.1 - Conclusões

As conclusões que se seguem baseiam-se apenas nos desenvolvimentos realizados e nos resultados experimentais obtidos neste trabalho. Elas foram listadas naquela que pensamos ser a ordem decrescente de importância, salvo melhor juízo.

- Cápsulas permeáveis contendo a resina comercial Amberlite™XAD™4
 foram desenvolvidas e testadas com sucesso para adsorção de fenol a
 partir de soluções aquosas em leito fluidizado operando em circuito fechado
 a 35°C.
- O leito fluidizado de cápsulas permeáveis operou com grande estabilidade hidrodinâmica e intenso grau de misturação axial, comprovado por imagens dos testes capturadas em vídeo. Para tal empregou-se uma velocidade superficial de líquido, apenas 20 % acima daquela correspondente à mínima fluidização. Esse fato permitiu a modelagem do sistema como sendo de mistura perfeita.
- Apesar de um tempo total de campanha relativamente pequeno quando comparado ao de unidades industriais típicas, ao final do trabalho algumas cápsulas foram abertas e as partículas da resina examinadas sob microscópio ótico. Não se constatou qualquer tipo de quebra ou abrasão de sua superfície.
- Uma condição de quase-equilíbrio foi alcançada após 25 a 38 passagens do líquido circulante através do leito fluidizado de cápsulas. As concentrações iniciais de fenol testadas tiveram efeito menor sobre o número de passagens necessárias para alcançar esta condição.
- Na faixa de concentrações testadas e na temperatura de 35 °C, o equilíbrio de adsorção de fenol de soluções aquosas sobre a resina comercial Amberlite™ XAD™4 foi descrito satisfatoriamente pela clássica isoterma de Freundlich.

- O modelo de equilíbrio desenvolvido para a previsão da concentração final de fenol na fase líquida do leito fluidizado funcionou a contento. No entanto, os valores previstos das concentrações foram sempre algo inferiores aos experimentais, sobretudo nos experimentos de menor concentração inicial de fenol, onde era baixa a precisão das determinações analíticas do fenol. Isso sugere que o emprego de velocidades de fluidização maiores e/ou um maior número de passagens pelo leito, aproximaria os dados experimentais das previsões do modelo.
- Com base nos perfis temporais da concentração de fenol no líquido, desenvolveu-se também um modelo transiente para o processo. Trata-se de uma equação diferencial ordinária do 2º grau, linear, não – homogênea e a coeficientes constantes, com potencial para auxiliar na estruturação de um modelo fenomenológico para tais sistemas.
- Sólidos em suspensão, uma causa comum de entupimentos em leitos fixos, foram simulados com serragem de pinho com tamanho de partícula e concentração típicos desses sistemas. Após 1 hora de fluidização, algumas cápsulas foram examinadas com auxílio de lupa, não tendo se constatado qualquer tipo de entupimento da tela. O sistema proposto estaria assim apto a operar com águas residuais contaminantes semelhantes aos estudados.
- Os testes preliminares de adsorção em leito fixo, cujo objetivo era a obtenção de curvas de ruptura para a resina Amberlite™ XAD™4, foram inequívocos: na faixa de concentrações testada e na temperatura de 35 °C, a referida resina tem excelente desempenho na adsorção de fenol a partir de soluções aguosas.
- O modelo de CHERN e CHIEN (2001), acoplado à isoterma de Freundlich, descreveu satisfatoriamente todas as curvas de ruptura experimentais dos sistemas estudados. Em cada caso, a análise da forma das extremidades da referida curva (sigmoidal) se mostrou compatível com um controle tanto pela fase líquida (difusão) quanto pela fase sólida (adsorção).

5.2 - Sugestões

As sugestões que se seguem visam subsidiar uma eventual continuidade deste trabalho e relacionam-se, em geral, a tópicos que por fugirem ao escopo original da tese e/ou por falta de infra-estrutura local adequada e/ou por falta de tempo hábil, não puderam ser devidamente estudados.

Algumas considerações fazem-se necessárias:

- (a) tendo em vista a possibilidade de ampliação de escala (scale-up) dos resultados, recomenda-se enfaticamente a correlação de dados experimentais através de grupos adimensionais característicos de sistemas fluidizados.
- (b) as sugestões aplicam-se tanto à resina comercial Amberlite™ XAD™4 quanto a outras resinas, eventualmente funcionalizadas para a melhoria do desempenho, adequadas à remoção de fenol de soluções aquosas. Embora a técnica possa também ser usada com carvão ativado granular, precisaríamos garantir não só a integridade das partículas no interior das cápsulas sob intensa circulação no leito, bem como a viabilidade econômica do processo de regeneração, sabidamente oneroso.
- (c) de fato a técnica de fluidização de materiais de baixa densidade confinados em cápsulas de materiais de alta densidade desenvolvida neste trabalho, extrapola em muito o escopo "remoção de fenol de águas residuais". São inúmeras as possibilidades de aplicações práticas que poderiam ser exploradas, inclusive envolvendo fluidização com gases, e mesmo sistemas trifásicos do tipo sólido líquido gás.

Diferentemente das conclusões, as sugestões que se seguem não estão em ordem decrescente de importância, até por que nenhum experimento foi realizado para estabelecer tal ordem.

- Avaliar os efeitos de variáveis de operação ou projeto com potencial para afetar o desempenho do processo de adsorção de fenol em resinas poliméricas comerciais, confinadas em cápsulas permeáveis de material denso, fluidizadas com soluções aquosas de fenol. São sugeridas as seguintes variáveis:
 - (a) velocidade superficial de fluidização, determinante da porosidade do leito

e dos níveis de dispersão axial;

- (b) quantidade de cápsulas no leito, determinante do tempo de residência do líquido no sistema;
- (c) quantidade de resina por cápsula, determinante da intensidade da circulação interna das partículas da resina;
- (d) razão (diâmetro do vaso)/(diâmetro das cápsulas), determinante dos efeitos de parede sobre a força de arraste atuante nas cápsulas, afetando a circulação (dispersão) das mesmas através do leito;
- (e) razão (diâmetro do vaso)/(altura do leito), determinante da circulação (dispersão) das cápsulas através do leito;
- (f) abertura da tela metálica usada na confecção das cápsulas, determinante da intensidade do fluxo líquido através da tela das cápsulas e portanto dos níveis de agitação interna das partículas da resina;
 - Outros efeitos relevantes a serem estudados seriam:
- (g) a presença de partículas sólidas deformáveis (gomas/ceras) suspensas no líquido, com potencial para bloquear a tela das cápsulas;
- (h) a presença de partículas coloidais no líquido, com potencial para aderir à superfície externa das partículas de resina, eventualmente bloqueando as entradas dos poros das mesmas, fenômeno conhecido como *fouling*.
 - Outros aspectos do processo a serem analisados seriam:
- (i) estabelecer a importância relativa das duas etapas controladoras do processo (difusão versus adsorção) em leito fluidizado. Isso pode ser feito aumentando-se progressivamente a velocidade de fluidização, o que intensifica a misturação das cápsulas, minimizando o controle difusivo do processo;
- (j) com base no modelo transiente de 2ª ordem obtido para o leito fluidizado operando em circuito fechado, desenvolver um modelo fenomenológico para o sistema, possibilitando a estruturação sub-modelos para as etapas controladoras do processo identificadas em (i).

Nota:

O presente trabalho deu origem a um pedido de privilégio* (primeiro estágio daquilo que pode vir a se tornar uma patente), relacionado ao confinamento de materiais particulados de baixa densidade em cápsulas permeáveis de alta densidade, para fins de promover o contato dos mesmos com um fluido que é usado para fluidizar as cápsulas.

* Protocolo do INPI nº 0000220601867715 DE

Referências bibliográficas

- California Regional Water Quality Control Board. Waste discharges requirements for City of Burlingame, San Mateo County, Order nº 0R2-2002-0027. Npdes Permit NO. CA0037788, February 27. San Francisco Bay Region, 2002.
- Carlyle, R.M. **Use of synthetic adsorbents in chemical process**. Effluent and Water Treatment Journal, 1982, February, 55-59.
- Chern, J. M. e Chien, Y.W. Adsorption of nitrophenol onto activated carbon: isotherms and breakthrough curves. Water Research, 2002, 36, 647-655.
- CONAMA Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução nº 20 de 18/06/1986.
- Cooney, D. O. Adsorption Design for Wastewater Treatment, Boca Raton, Florida, USA. Lewis Publishers (1999).
- Crook, E.H., McDonell, R.P. e McNulty, J.T., 1975, Removal and recovery of phenols from industrial waste effluents with Amberlite XAD polymeric adsorbents. Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 1975, 14, 2, 113-118.
- Daignault, S.A., Noot, D.K., Williams, D.T. e Huck, P.M. A review of the use of XAD 4 resins to concentrate organic compounds in water. Water Research, 1988, 22, 7, 803-813.
- Di Felicce, R. Hydrodynamics of liquid fluidization. Chemical Engineering Science, 1995, 50, 8, 1213-1245.
- Dumont, P.J e Fritz, J.S. Effect of resin sulfonation on the retention of polar organic compounds in solid-phase extraction. Journal of Chromatography A, 1995, 691, 123-131.

- Farrier, D.S., Hines, A.L. e Wang, S.W. Adsorption of Phenol and Benzoic
 Acid from Dilute Aqueous Solution onto a Macoreticular Resin. Journal of
 Colloid and Interface Science, 1979, April, 69, 2, 233-237.
- FEEMA, Critérios e padrões para lançamento de efluentes líquidos. NT-202, R-10, 07/10/1985.
- Ferreira Filho, S.S. e Marchetto, M. Otimização multi-objetivo de estações de tratamento de águas de abastecimento: remoção de turbidez, carbono orgânico total e gosto e odor. Eng. Sanit. Ambiental. 2006, jan-mar, 11, 1, 7-15.
- Fox, C.R. Plant uses prove phenol recovery with resins. Hydrocarbon Processing, 1978, November, 269-273.
- Fox, C.R. Removing toxic organics from waste water. Chermical Engineering Process, 1979, August, 70-77.
- Garcia, A., Silva, J., Ferreira, L., Leitão, A. e Rodrigues, A. Regeneration of fixed-bed adsorbers saturated with single and binary mixtures of phenol and m-cresol. Ind. Eng. Chem. Res., 2002, 41, 6165-6174.
- Garg, V.K.; Gupta, R e Juneja, T. Removal of a basic dye (rhodamine-b) from aqueous solution by adsorption using timber industry waste.
 Chemical and Biochemical Engineering Quarterly, 2005, 19, 1, 75-80.
- Governo do Estado de Santa Catarina, Lei 5793/80 e Decreto nº 14250 de 05/06/1981.
- Governo do Estado de São Paulo, Decreto nº 8468, de 8 de setembro de 1976.
- Gusler, G.M., Browne, T.E. e Cohen, Y. Sorption of Organics from Aqueous Solutions onto Polymeric Resins. Ind. Eng. Chem. Res., 1993, 32, 2727-2735.
- Gustafson, R.L.; Albright, R.L.; Heisler, J.; Lirio, J.A. e Reid Jr., O.T.
 Adsorption of organic species by high surface area styrene-divinylbenzene copolymers, I & E C Product Research and Development, 1968, June, Vol 7, No. 2, 107-115.

- Helfferrich, F. G. and Carr, P. W. Non-linear waves in chromatography I waves, shocks and shapes. Journal of Chromatography, 1993, 629, 97-122.
- Hiester, N.K. e Vermeulen, T. Saturation performance of ion-exchange and adsorption columns. Chemical Engineering Progress, 1952, 48, 505.
- Hines, A. L. and Maddox, R. N., Mass Transfer Fundamentals and Applications, Englewood Cliffs, N.J., USA. Prentice-Hall ,1985.
- Hjorth, R., **Trends in Biotechnology**, 1997, June, 15, 230-235.
- Igarashi, K.; Yamada, Y. e Kurumada, K. Removal of Phenol from na aqueous solution using hydrogel incorporated with extractant tributyl phosphate. Journal of Chemical Engineering of Japan, 2004, 37, 10, 1279-1283.
- Juang, R.S e Shiau, J.Y. Adsorption isotherms of phenols from water onto macroreticular resins. Journal of Hazardous Materials, 1999, B 70, 171-183.
- Juang, R.S.; Lin, S.H. e Tsao, K.H. Sorption of phenols from water in column systems using surfactant-modified montmorillonite. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 269, 46-52.
- Keinath, T.M. e Weber Jr., W.J. A predictive model for the adsorber design of fuid-bed adsorbers. Journal of WPCF, 1968, May, Vol 40, No. 5, Part 1, 741-765.
- Knaebel, K. The basics of adsorbers design. Chemical Engineering, 1999,
 April, 92-101
- Knaebel, K. For your next separation consider adsorption. Chemical Engineering, 1995, November, 92-102.
- Ku, Y. e Lee, K. C. Removal of phenols from aqueous soloution by XAD-4
 Resin. Journal of Hazardous Materials, 2000, B80, 59-68.
- Kunii, D. and Levenspiel, O., Fluidization Engineering, New York, N.Y., USA, John Wiley and Sons, Inc., 1969.
- Li, A., Zhang, Q., Chen, J., Fei, Z. e Long, C.; (a), Thermodynamic study of phenolic compounds onto Amberlite XAD 4 polymeric adsorbents and its acetylized derivative MX 4, Journal of Environmental Sciences, 2002 14, 4, 457-463.

- Li, A., Zhang, Q., Zhang, G., Chen, J., Fei, Z. e Liu, F., (b), Adsorption of phenolic compounds from aqueous solutions by a water-compatible hypercrosslinked polymeric adsorbent. Chemosphere, 2002, 47, 981-989.
- Liao, H.T e Shiau, C.Y. **Analytical solution to an axial dispersion model for the fixed-bed adsorber.** AIChE Journal, 2000, June, 46, 6, 168-1176.
- Liley, P. E., Thomson, G.H., Friend, D. G., Daubert, T.E. e Buck, E. Physical and chemical data em Perry's Chemical Engineer's Handbook. 7th ed.
 Editado por Robert H. Perry, Don W. Green e James O. Maloney. McGraw-Hill, New York, 1997.
- Lin, S.H e Wang, C.S. Treatment of high-strength phenolic wastewater by a new two-step method. Journal of Hazardous Materials B, 2002, 90, 205-216.
- Lin, S.H., Wang, C.H. e Lu, H.G. A theoretical model for predicting column phenol adsorption by macroreticular resin. Journal of Environmental Science Health, 1999, A34, 6, 1283-1297.
- Mano, E.B. e Mendes, L.C. Introdução a polímeros. 2ª Ed. São Paulo, SP,
 Brasil, Edgard Blücher LTDA. 1999
- Masqué, N., Galià, M., Marcé, R.M. e Borrull, F. Chemically modified
 polymeric resin used as a sorbent in a solid-phase extraction process to
 determine, phenolic compounds in water. Journal of Chromatography A,
 1997, 771, 55-61.
- McCabe, W. L., Smith, J. C. and Harriott, P.. Unit Operations of Chemical Engineering, 6th ed., New York, N.Y., USA, McGraw-Hill, Inc. 2001.
- McKay, G. Fluidized bed adsorption of pollutants onto activated Carbon.
 The Chemical Engineering Lournal, 1988, 39, 87-96.
- McKay, G.; Blair, H.S. e Gardner, J. The adsorption of dyes in chitin. III.
 Intraparticles diffusion processes. Journal of Applied Polymer Science, 1983, 28, 1767-1778.
- McKay, G.; Blair, H.S. e Gardner, J. The adsorption of dyes onto chitin in fixed bed columns and batch adsorbers. Journal of Applied Polymer Science, 1984, 29, 1499-1514.

- Mijangos, F. e Navarro, A. Parametric Analysis of Phenol Adsorption onto Polymeric Adsorbents. J. Chem. Eng. Data, 1995, 40, 875-879.
- Navarro, A e Mijangos, F. Análisis de la adsorción de fenoloes sobre una resina polimérica no polar. AFINIDAD LII, 1995, Noviembre - Diciembre, 387-392.
- Paleos, J. Adsorption from aqueous and non aqueous solutions on hydrophobic and hydrophilic high surface area copolymers. Journal of colloid and Interface Science, 1969, 31, 1, 7-18.
- Redlich, O.; Peterson, D.L. A useful adsorption isotherm. Journal of Chemical Engineering, 1959, 63, 1024.
- Rohm and Haas Company, Product Data Sheet 0556 A. 2001, June .
- Rohm and Haas Co. Ion Exchange Resins Pharmaceuticals. 2002.
 http://www.rohmhaas.com/ionexchangePharmaceuticals/index/htm. Acesso em: 19/05/2006.
- Ruthven, M.D. Principles of adsorption and adsorption process. New York,
 N.Y., USA. John Wiley. 1984. pp. 166-205.
- Salvador, F e Merchan, M.D. Study of the desorption of phenol and phenolic compounds from activated carbon by liquid-phase temperatureprogrammed desorption. Carbon, 1996. 34, 12, 1543-1551.
- Sastry, K.V.S., Cooper, H., Hogg, R., Jespen, T.L.P., Knoll, F., Parek, B., Rajamani, R.K., Sorenson, T. e Wechsler, I. Solid Solid Operations em Perry's Chemical Engineer's Handbook. 7th ed. Editado por Robert H. Perry, Don W. Green e James O. Maloney. McGraw-Hill, New York, 1997.
- Sherwood, T. K., Pigford, R. L. and Wilke, C. R., Mass Transfer, New York,
 N.Y., USA. McGraw-Hill, Inc.1975.
- Skoog, D.A. e West, D.M. Fundamentals of analytical chemistry. 2nd Ed.
 New York, N.Y., USA. Holt, Rinehart and Winston, Inc. 1969.
- Throop, W.M. Alternative methods of phenol wastewater control. Journal of Hazardous Materials, 1975, 1, 319-329.
- Treybal, R.E. Mass-transfer operations. 3rd Ed. New York. N.Y., USA.
 McGraw-Hill, 1980.

- Van Vliet, B.M., Weber Jr., W.J. e Hozumi, H. Modeling and prediction of specific compound adsorption by activated carbon and synthetic adsorbent. Water Research, 1979, 14, 1719-1728.
- Van Vliet, B.M.; Weber Jr., W.J.; Hozumi, H. Modeling and prediction of specific compound adsorption by activated carbon and synthetic adsorbents. Water Research, 1980, 14, 1719-1728.
- Veeraraghavan, S., Fan, L.T. e Mathews, A.P. **Model adsorption in liquid-solid fluidized beds.** Chemical Engineering Science, 1989, 44, 10, 2333-2344.
- Vera-Avila, L.E., Gallegos-Perez, J.L. e Camacho-Frias, E. Frontal analysis of aqueous phenol solutions in the Amberlite XAD 4 columns.
 Implications on the operation and design of solid phase extraction systems. Talanta, 1999, 50, 509-526.
- Wagner, K e Schulz, S. Adsorption of phenol, chlorophenols, and dihydroxybenzens onto unfunctionalized polymeric resins at temperatures from 294.15 K to 318.15 K. J. Chem. Eng. Data, 2001, 46, 322-330.
- Wang, R.C., Kuo, C.C. e Shyu, C.C. Adsorption of phenols onto granular activated carbon in a liquid-solid fluidized bed. J. Chem. Tech. Biotechnol., 1997, 68, 187-194.
- Wang, Y.H.; Lin, S.H. e Juang, R.S. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using various low-cost adsorbents. Journal of Hazardous Materials, 2003, Aug, 102, 2-3, 291-292.
- Weber Jr e W.J e Van Vliet, B.M. Synthetic adsorbents and activated carbons for water treatment: overview and experimental comparisons.
 Research and Technology, 1981, August, 420-426.
- Weber Jr., W.J. e Morris, J.C. Kinetics of adsorption in columns of fluidized media. Journal of WPCF, 1965, April, Vol 37, No. 4, 425-443.
- Zha, F.F., Fane, A.G. e Fell, C.J.D. **Phenol removal by supported liquid membrane.** Separation Science and Technology, 1994, 29, 17, 2317-2343.

Anexo A

Calibração do espectrofotômetro

As diversas calibrações efetuadas para o espectrofotômetro citado na seção 3.2 exibiram sempre excelente relação linear entre a absorbância e a concentração de fenol em solução aquosa. A faixa de concentração das amostras se situou entre sempre entre 5 e 95mg/L. A figura a seguir apresenta um exemplo típico das calibrações efetuadas.

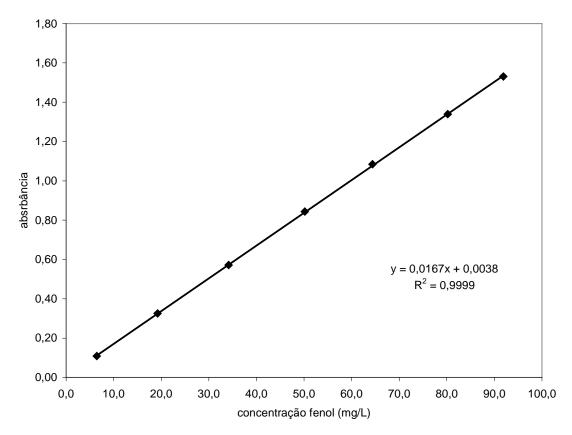


Figura A1: Calibração de espectrofotômetro para determinação de concentração de fenol

Anexo B

Ensaios em branco nas práticas de banho finito

Os resultados dos ensaios em branco correspondentes aos ensaios de adsorção citados na seção 3.4 são apresentados na tabela B1. Estes ensaios tiveram a finalidade de avaliar a possibilidade de diminuição da concentração das soluções fenólicas principalmente por evaporação. São apresentados apenas os resultados dos ensaios a 35°C pois estas são as condições mais severas.

Tabela B1: Concentrações iniciais e finais de soluções fenólicas. Ensaios em branco. Banho finito a 35°C

	Início			Fim		Variação
absorbância	diluição	concentração	absorbância	diluição	concentração	(%)
0,3039	1	17,97	0,3083	1	18,23	1,47
0,3024	0,2	89,40	0,2994	0,2	88,50	-1,00
0,3339	0,05	395,33	0,6567	0,1	390,96	-1,11
0,6373	0,05	758,68	0,6474	0,05	770,78	1,59
0,6458	0,025	1537,72	1,0119	0,04	1509,13	-1,86
0,5367	0,01	3191,02	1,0698	0,02	3191,62	0,02
0,5994	0,005	7132,93	0,5746	0,005	6835,93	-4,16
0,7863	0,005	9371,26	0,7589	0,005	9043,11	-3,50

Observa-se que as variações são, em sua maioria, inferiores a ±2%. Os casos nos quais as variações têm valores maiores são aqueles onde são avaliadas grandes concentrações, sendo necessárias grandes diluições para a análise. Desta forma os valores foram considerados satisfatórios, sobretudo porque concentrações superiores a 6000 mg/L não foram empregadas em ensaios de leito fixo ou fluidizado.

Anexo C

Determinação da velocidade mínima de fluidização.

Uso da diferença de pressão piezométrica versus vazão

A figura C1 mostra o clássico diagrama cartesiano de queda de pressão piezométrica do leito (ΔP) versus velocidade superficial do líquido (U) para velocidades crescentes (fluidização) e decrescentes (desfluidização). A velocidade mínima de fluidização (U_{mf}), às vezes adjetivada como "nominal", é determinada com base em traçado geométrico convencionado sobre a curva de desfluidização.

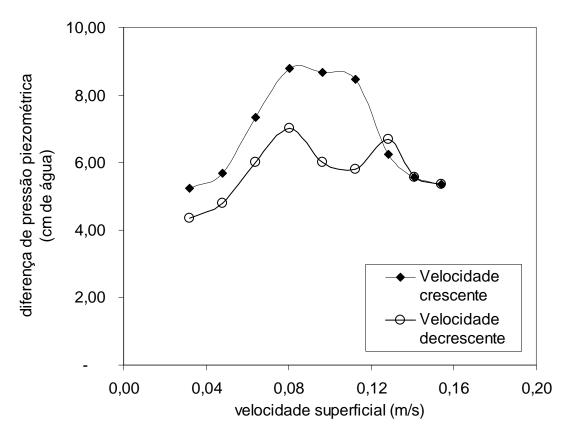


Figura C1: Diagrama de fluidização das cápsulas contendo resina XAD™4

Observe-se o comportamento anômalo da queda de pressão piezométrica do leito, que acima da velocidade mínima de fluidização deveria, no caso da fluidização com líquido, seguir uma reta (ou mais coloquialmente uma rampa) de inclinação suave. Tal comportamento está relacionado à elevada porosidade do leito de cápsulas na região logo acima do distribuidor, quando comparada a outras regiões do leito fluidizado. Esse fato está inequivocamente registrado no filme usado para estudar a circulação das cápsulas no leito fluidizado. Essa porosidade anormalmente alta decorre do fenômeno de jateamento de líquido através dos furos do distribuidor, resultando em elevados níveis de turbulência local e, consequentemente, pressões baixas. Alguns autores referem-se ao fenômeno como "efeito de entrada", característico de leitos fluidizados.

Por essa razão recorreu-se ao diagrama H versus U (figura 4.6) para a determinação da velocidade mínima de fluidização do leito de cápsulas permeáveis, conforme descrito no texto principal desta tese. O valor encontrado foi $U_{mf} \cong 0,1$ m/s.

Anexo D

Ensaios em branco com a solução circulante no LFCF

Foi realizado um ensaio em branco, correspondente ao citado na seção 3.7, contendo apenas o fluido circulante. A duração do ensaio foi limitada a 35 min, pois corresponde ao tempo verificado como necessário para alcançar a condição de quase equilíbrio nos ensaios com resina. A temperatura foi controlada em torno de 35°C. Os resultados são apresentados na tabela D1.

Tabela D1: Concentração de fenol no fluido circulante. Ensaio em branco. Temperatura ≈ 35°C

Tempo	Concentração
(min)	(mg/L)
0	166,4
5	167,4
10	166,8
15	166,7
20	166,7
25	165,8
30	167,5
35	167,1

Nestas condições, praticamente não se observa alteração na concentração da solução fenólica. As pequenas variações podem, certamente, ter sua origem nos procedimentos analíticos para determinação da concentração.