

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ELISA FRANÇA CARNEIRO

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE COLUNA DE ADSORÇÃO DE LEITO FIXO
PARA DESSULFURIZAÇÃO DO ÓLEO DIESEL

CURITIBA

2014

ELISA FRANÇA CARNEIRO

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE COLUNA DE ADSORÇÃO DE LEITO FIXO
PARA DESSULFURIZAÇÃO DO ÓLEO DIESEL

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia de Química, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof^a. Dra. Elaine Vosniak Takeshita
Coorientador: Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto

CURITIBA

2014

C289m

Carneiro, Elisa França

Modelagem e simulação de coluna de adsorção de leito fixo para
dessulfurização do óleo diesel / Elisa França Carneiro. – Curitiba, 2014.
121f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia,
Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, 2014.

Orientador: Elaine Vosniak Takeshita -- Coorientador: Carlos Itsuo
Yamamoto.

Bibliografia: p. 109-115.

1. Enxofre - Adsorção. 2. Nitrogênio 3. Combustíveis diesel. 4. Modelagem
de processos. 5. Estatística matemática - Métodos de simulação. I.
Universidade Federal do Paraná. II. Takeshita, Elaine Vosniak. III. Yamamoto,
Carlos Itsuo. IV. Título.

CDD: 665.5384

AGRADECIMENTO

À Deus, acima de tudo, por estar sempre me iluminando e guiando os meus passos.

Agradeço aos meus pais, César e Selma, e às minhas irmãs Raquel e Clara que sempre acreditaram em mim e me dão todo o suporte necessário para o meu desenvolvimento pessoal e profissional.

Ao Richard que sempre esteve ao meu lado, com muita paciência, me incentivando.

À professora Elaine Takeshita e ao professor Carlos Yamamoto pela orientação, apoio e confiança na realização deste trabalho.

Aos professores do PPGEQ, principalmente ao professor Luiz Fernando Luz Jr. pelas sugestões enriquecedoras para esse trabalho.

À todos os amigos de pós-graduação e do LACAUTets que muito contribuíram para a realização deste trabalho, Renato Rubia Mariath, Jéssica Jakubiak, Larissa Pacholak, Marcus Brandalize e, em especial ao Alex Machado pelo companheirismo e por estar sempre disposto a ajudar.

À Rubia B. Plochanski pela amizade e apoio no ambiente de trabalho e também fora dele.

Ao professor Dirceu Noriler e à equipe do Laboratório de Fluidodinâmica Computacional da FURB, pelo auxílio no desenvolvimento das simulações.

A todos os meus amigos, mesmo os que estão longe, por todo o apoio e por compreenderem a minha ausência nesse período de finalização do trabalho.

Ao CAPES pelo auxílio financeiro.

Enfim, a todos aqueles que de alguma forma, direta ou indiretamente contribuíram para a elaboração deste trabalho.

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIGURA 1 - | CONSUMO DE ENERGIA POR FONTE NO ANO DE 2013..... | 9 |
| FIGURA 2 - | DEMANDA GLOBAL DOS PRODUTOS DO REFINO DO PETRÓLEO..... | 10 |
| FIGURA 3 - | PANORÂMIA DA REDUÇÃO MUNDIAL DO TEOR DE ENXOFRE DO ÓLEO DIESEL..... | 13 |
| FIGURA 4 - | ALGUMAS REAÇÕES QUE OCORREM NO REATOR DE HIDRODESSULFURIZAÇÃO..... | 14 |
| FIGURA 5 - | FLUXOGRAMA DE UMA UNIDADE DE HIDRODESSULFURIZAÇÃO..... | 15 |
| FIGURA 6- | ILUSTRAÇÃO DA DIFUSÃO E ADSORÇÃO NA PARTÍCULA POROSA..... | 17 |
| FIGURA 7 - | CURVA DE RUPTURA DE UMA COLUNA DE ADSORÇÃO DE LEITO FIXO..... | 22 |
| FIGURA 8 - | TRÊS PRINCIPAIS RESISTÊNCIAS À TRANSFERÊNCIA DE MASSA..... | 26 |
| FIGURA 9 - | TIPOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO..... | 28 |
| FIGURA 10 - | A TAREFA DO MÉTODO NUMÉRICO..... | 37 |
| FIGURA 11 - | DIFERENÇA ENTRE MALHA UNIFORME E NÃO UNIFORME..... | 37 |
| FIGURA 12 - | VOLUME ELEMENTAR USADO PARA A INTEGRAÇÃO..... | 39 |
| FIGURA 13 - | TIPOS DE FUNÇÕES DE INTERPOLAÇÃO NO TEMPO..... | 41 |
| FIGURA 14 - | COMPORTAMENTO IDEALIZADO DA PROPRIEDADE Φ PERANTE OS FENOMENOS DE CONVECÇÃO E DIFUSÃO..... | 42 |
| FIGURA 15 - | OSCILAÇÃO NUMÉRICA..... | 43 |
| FIGURA 16 - | DIFUSÃO NUMÉRICA..... | 44 |
| FIGURA 17 - | DISCRETIZAÇÃO UNIDIMENSIONAL COM: A) MEIO VOLUME; B) VOLUME INTEIRO NO CONTORNO; C) VOLUME FICTÍCIO..... | 47 |
| FIGURA 18 - | ALGORITMO PARA APLICAÇÃO DO MÉTODO TDMA..... | 50 |
| FIGURA 19 - | RELAÇÃO ENTRE CONSISTÊNCIA, ESTABILIDADE E CONVERGÊNCIA..... | 52 |
| FIGURA 20 - | REPRESENTAÇÃO SIMPLIFICADA DOS MODELOS DE EQUILIBRO, FORÇA MOTRIZ LINEAR E DIFUSÃO NO PORO..... | 54 |

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| FIGURA 21 - VOLUME DE CONTROLE E SEUS VIZINHOS..... | 63 |
| FIGURA 22 - VOLUME DE CONTROLE DA ENTRADA DA COLUNA..... | 65 |
| FIGURA 23 - VOLUME DE CONTROLE DA SAÍDA DO LEITO..... | 66 |
| FIGURA 24 - FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DO ALGORITMO IMPLEMENTADO..... | 72 |
| FIGURA 25 - SISTEMA DA COLUNA DE LEITO FIXO DE BANCADA IDENTIFICANDO OS COMPONENTES DO SISTEMA..... | 77 |
| FIGURA 26- AJUSTES LINEAR (A) E NÃO LINEAR (B) DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE LANGMUIR E FREUNDLICH DO BENZOTIOFENO COM DIESEL SINTÉTICO A 40 °C..... | 80 |
| FIGURA 27 - TESTE DO NÚMERO DE VOLUMES PARA A MALHA DO ESPAÇO: PARA OS MODELOS: A) PORO-DIFUSÃO, B) FORÇA MOTRIZ LINEAR E C) EQUILÍBRIO..... | 82 |
| FIGURA 28 - TESTE DO NÚMERO DE VOLUMES PARA A MALHA DO TEMPO: PARA OS MODELOS: A) PORO-DIFUSÃO, B) FORÇA MOTRIZ LINEAR E C) EQUILÍBRIO..... | 83 |
| FIGURA 29- CURVA DE RUPTURA DO TIOFENO PARA VALIDAÇÃO DO CÓDIGO COMPUTACIONAL, COMPARADA COM OS DADOS EXPERIMENTAIS DE CERUTTI (2007)..... | 85 |
| FIGURA 30- CURVAS DE RUPTURA PARA <i>M</i> -XILENO E <i>P</i> -XILENO COMPARADAS COM OS DADOS EXPERIMENTAIS DE SANTACESARIA <i>ET AL.</i> (1982)..... | 87 |
| FIGURA 31 - CURVAS DE RUPTURA DO BENZOTIOFENO OBTIDAS PELOS MODELOS DE ADSORÇÃO MONOCOMPONENTE E DADOS EXPERIMENTAIS DE SCHMITT (2013)..... | 88 |
| FIGURA 32 – COMPARAÇÃO ENTRE O EFEITO DAS ISOTERMAS DE FREUNDLICH E LANGMUIR SOBRE AS CURVAS DE RUPTURA PARA OS MODELOS TESTADOS PARA O BENZOTIOFENO. (A) DIFUSÃO NO PORO (B) FORÇA MOTRIZ LINEAR (C): MODELO DE EQUILÍBRIO..... | 89 |
| FIGURA 33 - RESULTADO DO AJUSTE DA CURVA DE RUPTURA PARA O BENZOTIOFENO E QUINOLINA USANDO O MÉTODO DE LEVENBERG MARQUARDT..... | 92 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| FIGURA 34 - EFEITO DO COMPRIMENTO DO LEITO NAS CURVAS DE RUPTURA DO BENZOTIOFENO E DA QUINOILINA..... | 95 |
| FIGURA 35 - EFEITO DA VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO NAS CURVAS DE RUPTURA DO BENZOTIOFENO E DA QUINOLINA..... | 96 |
| FIGURA 36 - EFEITO DAS CONCENTRAÇÕES DE ENTRADA DE BENZOTIOFENO E QUINOLINA NO PROCESSO DE ADSORÇÃO..... | 97 |
| FIGURA 37 - RESULTADO DO TESTE DE DESSORÇÃO MONOCOMPONENTE DO BENZOTIOFENO. | 100 |
| FIGURA 38 - TESTE DA INFLUÊNCIA DO COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA E DE DISPERSÃO AXIAL NO COMPORTAMENTO DA CURVA DE DESSORÇÃO DO BENZOTIOFENO. | 101 |
| FIGURA 39 - RECUPERAÇÃO DO COMPOSTO SULFURADO EM FUNÇÃO DO VOLUME DE SOLVENTE GASTO..... | 102 |
| FIGURA 40 - RESULTADO DO TESTE DE DESSORÇÃO BICOMPONENTE. | 103 |
| FIGURA 41 - INFLUÊNCIA DA PRESENÇA DO COMPOSTO NITROGENADO NA DESSORÇÃO DO COMPOSTO SULFURADO..... | 104 |
| FIGURA 42 - RECUPERAÇÃO DOS COMPOSTOS SULFURADOS E NITROGENADOS EM FUNÇÃO DO VOLUME DE SOLVENTE GASTO..... | 104 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| TABELA 1- | CARACTERÍSTICAS DA ADSORÇÃO FÍSICA E DA ADSORÇÃO QUÍMICA | 18 |
| TABELA 2 - | VALORES DOS PARÂMETROS GENÉRICOS ϕ E Γ DE ACORDO COM A EQUAÇÃO DE CONSERVAÇÃO..... | 39 |
| TABELA 3 - | CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO CARVÃO ATIVADO .. | 73 |
| TABELA 4 - | PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS COMPOSTOS CONSTITUINTES DO DIESEL SINTÉTICO..... | 75 |
| TABELA 5 - | PARÂMETROS EXPERIMENTAIS DA COLUNA DE ADSORÇÃO DE LEITO FIXO..... | 78 |
| TABELA 6 - | PARÂMETROS DAS ISOTERMAS MONOCOMPONENTES DE LANGMUIR E FREUNDLICH OBTIDOS COM O AJUSTE LINEAR E NÃO LINEAR PARA O BENZOTIOFENO A 40°C..... | 80 |
| TABELA 7 - | PARÂMETROS UTILIZADOS PARA A VALIDAÇÃO DO CÓDIGO COMPUTACIONAL NA OBTENÇÃO DA CURVA DE RUPTURA DO TIOFENO. | 84 |
| TABELA 8- | PARÂMETROS UTILIZADOS PARA OBTENÇÃO DAS CURVAS DE RUPTURA DO <i>M</i> -XILENO E <i>P</i> -XILENO..... | 86 |
| TABELA 9 - | PARÂMETROS CALCULADOS POR CORRELAÇÕES DA LITERATURA PARA A SIMULAÇÃO MONOCOMPONENTE | 88 |
| TABELA 10 - | TEMPO DE RUPTURA PARA OS DADOS EXPERIMENTAIS E PARA OS MODELOS MONOCOMPONENTES TESTADOS PARA ADSORÇÃO DO ENXOFRE | 89 |
| TABELA 11 - | PARÂMETROS DE TRANSPORTE PARA O COMPOSTO NITROGENADO E PARA O COMPOSTO SULFURADO. | 91 |
| TABELA 12 – | PARÂMETROS DA ISOTERMA COMPETITIVA DE LANGMUIR BICOMPONENTE OBTIDOS PELO AJUSTE DA CURVA DE RUPTURA USANDO O MÉTODO DE LEVENBERG MARQUARDT..... | 93 |
| TABELA 13 - | COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS EXPERIMENTAIS E OBTIDOS PELO MODELO DE DIFUSÃO NO PORO NOS TEMPOS DE RUPTURA DA CURVA DE ADSORÇÃO | 94 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| TABELA 14 - TEMPOS DE RUPTURA E C/C_0 MÁXIMO DO COMPOSTO SULFURADO PARA DIFERENTES COMPRIMENTOS DE LEITO... | 95 |
| TABELA 15 - TEMPOS DE RUPTURA E C/C_0 MÁXIMO DO COMPOSTO SULFURADO PARA DIFERENTES VAZÕES DE ALIMENTAÇÃO .. | 96 |
| TABELA 16 - CONDIÇÕES TESTADAS PARA AVALIAÇÃO DO EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE ENTRADA DE ENXOFRE E NITROGENIO. | 97 |
| TABELA 17 - TEMPOS DE RUPTURA E C/C_0 MÁXIMO DO COMPOSTO SULFURADO PARA DIFERNTES CONCENTRAÇÕES DE ALIMENTAÇÃO | 98 |

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

| | | |
|-----------------------------|--------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| A | Área superficial da partícula esférica | [L ²] |
| A _i | Coefficientes da equação discretizada, onde i = p, e, w, s, n | * |
| a _v | Área específica superficial do adsorvente | [L ² .L ⁻³] |
| B _p | Termo fonte da equação discretizada | * |
| C _i ⁰ | Concentração de alimentação da espécie "j" | [M.L ⁻³] |
| C _i | Concentração da espécie "j" na fase líquida | [M.L ⁻³] |
| C _i [*] | Concentração de equilíbrio da espécie "j" na fase líquida | [M.L ⁻³] |
| C _{ej} | Concentração da espécie "j" na fase líquida externa a partícula | [M.L ⁻³] |
| C _{ij} | Concentração da espécie "j" na fase líquida interna a partícula | [M.L ⁻³] |
| D _c | Diâmetro da coluna | [L] |
| D _{ef} | Coefficiente de difusão efetivo | [L ² .T ⁻¹] |
| D _L | Coefficiente de dispersão axial no leito | [L ² .T ⁻¹] |
| D _m | Difusividade molecular | [L ² .T ⁻¹] |
| d _p | Diâmetro da partícula | [L] |
| K | Constante de equilíbrio de Langmuir | [L ³ .M ⁻¹] |
| k _e | Coefficiente de transferência de massa no filme líquido | [M.T ⁻¹] |
| K _F | Constante de equilíbrio de Freundlich | [M.M ⁻¹][L ³ .M ⁻¹] ^{1/n_F} |
| K _L | Coefficiente global de transferência de massa | [M.T ⁻¹] |
| k _i | Coefficiente de transferência de massa na fase sólida | [M.T ⁻¹] |
| L | Comprimento do leito | [L] |
| n | Contador | [1] |
| N | Número de volumes | [1] |
| n _F | Constante de Freundlich | [1] |
| Pe | Número de Peclet | [1] |
| Q | Vazão volumétrica | [L ³ .T ⁻¹] |
| q _i | Concentração da espécie "j" na fase sólida adsorvida | [M.M ⁻¹] |
| q _i [*] | Concentração de equilíbrio da espécie "j" na fase sólida adsorvida | [M.M ⁻¹] |
| q _{max} | Capacidade máxima de adsorção em monocamada | [M.M ⁻¹] |
| Re | Número de Reynolds | [1] |
| r | distância radial ao centro da partícula | [L] |
| r _p | Raio da partícula | [L] |
| S | Termo fonte da equação de transporte | * |
| Sc | Número de Schmidt | [1] |
| Sh | Número de Sherwood | [1] |

| | | |
|----------------|---------------------------------------------|----------------------------------------|
| t | Tempo | [T] |
| u | Componente da velocidade na direção x | [L.T ⁻¹] |
| v | Componente da velocidade na direção y | [L.T ⁻¹] |
| V | Volume da partícula esférica | [L ³] |
| V _b | Volume molar | [L ³ .(mol) ⁻¹] |
| v _s | Velocidade superficial do fluido | [L.T ⁻¹] |
| v _z | Velocidade física do fluido dentro do leito | [L.T ⁻¹] |
| w | Componente da velocidade na direção z | [L.T ⁻¹] |

Letras gregas

| | | |
|----------------|----------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| α | Coeficiente dos termos advectivos das funções de interpolação | [1] |
| β | Coeficiente dos termos difusivos das funções de interpolação | [1] |
| ε _b | Porosidade do leito | [1] |
| ε _p | Porosidade da partícula | [1] |
| σ | Fração da superfície do adsorvente coberta pelo adsorvato | [1] |
| ρ _l | Densidade da fase líquida | [M.L ⁻³] |
| ρ _s | Densidade do sólido | [M.L ⁻³] |
| μ _m | Viscosidade | [M.(T.L) ⁻¹] |
| τ | Fator de tortuosidade da partícula | [1] |
| φ | Propriedade em estudo usada na discretização do Método dos Volumes Finitos | * |
| Γ | Coeficiente que depende da variável em estudo | * |
| θ | Posição da avaliação temporal do método dos volumes finitos | [1] |
| Δt | Intervalo de tempo de integração | [T] |
| Δx | Comprimento de um volume elementar na direção x | [L] |
| Δz | Comprimento de um volume elementar na direção z | [L] |

Índices inferiores

| | |
|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| w, e, s, n | Localização das propriedades nas faces do volume de controle centrado em P |
| W, E, S, N | Ponto de localização das propriedades no centro dos volumes de controle vizinhos ao volume de controle centrado em P |

* a unidade depende da variável em estudo.

Siglas

| | |
|-----------|-----------------------------------------------------------------|
| ANP | Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis |
| CDS | Central Differencing Scheme |
| CEN | European Committee for Standardization |
| CONAMA | Conselho Nacional do Meio Ambiente |
| DA | Desvio absoluto do erro |
| EPA | US Environmental Protection Agency |
| EPE | Empresa de Pesquisa Energética |
| HDS | Hidrodessulfurização |
| IARC | International Agency for Research on Cancer |
| LACAUTets | Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos |
| MDF | Método das Diferenças Finitas |
| MEF | Método dos Elementos Finitos |
| MME | Ministério de Minas e Energia |
| MVF | Método dos Volumes Finitos |
| OMS | Organização Mundial de Saúde |
| PROCONVE | Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores |
| PSA | Pressure Swing Adsorption |
| UDS | Upwind Differencing Scheme |
| UE | União Européia |
| WUDS | Weighted Upstream Differencing Scheme |

RESUMO

A legislação brasileira exige uma redução gradual do teor de enxofre presente no óleo diesel. A dessulfurização por adsorção apresenta potencial como processo auxiliar ao convencional hidrotratamento, pois apresenta menor consumo de energia, alta eficiência para a remoção de compostos refratários e não requer condições severas de operação. A otimização das condições de operação pode ser feita através da modelagem e simulação do processo, reduzindo tempo e custos do projeto. Assim, este trabalho teve como principal objetivo representar a dinâmica de remoção compostos sulfurados em colunas de adsorção de leito fixo por meio da modelagem matemática. As equações diferenciais parciais resultantes da modelagem matemática foram discretizadas usando a técnica de volumes finitos, com malhas uniformes para o tempo e espaço, com uma abordagem explícita para o termo transiente e com funções de interpolação WUDS e UDS. Foram adotados volumes fictícios para as condições de contorno. A solução do sistema de equações algébricas foi obtida empregando-se o método TDMA. As equações algébricas obtidas foram implementadas em linguagem FORTRAN. O ajuste dos dados de equilíbrio do composto sulfurado foi realizado utilizando as isotermas de Freundlich e Langmuir nas formas não linear e linearizada, obtendo um resultado satisfatório para a forma não linear com R^2 ajustado superior a 0,9. Três modelos para a coluna de leito fixo foram testados para a adsorção do composto sulfurado: modelo de equilíbrio, de força motriz linear e de difusão no poro. A presença dos compostos nitrogenados reduz a capacidade adsorptiva do carvão para os compostos sulfurados. Por esse motivo, os modelos testados para a adsorção monocomponente não reproduziram o comportamento dos dados experimentais da curva de ruptura da coluna. Desta forma, foi necessária a realização da modelagem e simulação da adsorção considerando o efeito competitivo. Este fenômeno foi modelado através da utilização da isoterma de adsorção competitiva de Langmuir cujos parâmetros foram obtidos através de um ajuste das curvas de ruptura utilizando o método de otimização de Levenberg-Marquardt. O modelo de difusão no poro foi utilizado para representar a adsorção bicomponente do composto sulfurado e nitrogenado, descrevendo satisfatoriamente o comportamento das curvas de ruptura para os dois compostos, com um desvio absoluto do erro em relação aos dados experimentais inferior a 2%. Com esse modelo multicomponente foi possível avaliar a influência de variáveis de processo na adsorção: comprimento do leito, vazão e concentração de alimentação. Por fim, foi realizado um estudo qualitativo da dessorção dos compostos sulfurados e nitrogenados após completa saturação do leito fixo de carvão. Através desse estudo da dessorção, pode-se avaliar que a quantidade de solvente necessária para a recuperação do leito depende da quantidade do composto nitrogenado retido no carvão. Os resultados obtidos neste trabalho permitem a compreensão dos fenômenos da adsorção e dessorção dos compostos sulfurados e nitrogenados presentes no óleo diesel, servindo como um estudo base para a construção de uma coluna em escala industrial.

Palavras – Chave: Adsorção; Modelagem; Simulação; Enxofre; Nitrogênio; Diesel.

ABSTRACT

Brazilian law requires a gradual reduction of the amount of sulfur present in diesel. The desulfurization by adsorption has potential as an adjunct process to conventional hydrotreatment due to lower power consumption, high efficiency for the removal of refractory compounds and do not requires severe operating conditions. The operating conditions optimization can be made through the modeling and simulation process, reducing time and project costs. This work aimed to represent the dynamics of sulfur compounds removal in columns of fixed bed adsorption using mathematical modeling. The resulting partial differential equations of mathematical modeling were discretized using the finite volume method with uniform meshes for time and space, with an explicit approach to the term transient and WUDS and UDS interpolation functions. Fictitious volumes were adopted for the boundary conditions. The algebraic equations system solution was achieved employing the TDMA method. The algebraic equations were implemented in FORTRAN. The sulfur compound equilibrium data were adjusted using the Langmuir and Freundlich isotherms in nonlinear and linear forms, obtaining a satisfactory result for the nonlinear form with adjusted R^2 greater than 0,9. Three models for fixed bed column were tested for sulfur compound adsorption: equilibrium, linear driving force and pore diffusion model. The nitrogenous compounds presence reduces the adsorption capacity of coal for sulfur compounds. Therefore, the models tested for a single component adsorption didn't reproduce the experimental data behavior of column breakthrough curve. Thus, it was necessary to perform the competitive effect between sulfur and nitrogen compounds on the adsorption. This phenomenon was modeled by using the Langmuir competitive adsorption isotherm. Due to absence of equilibrium data to compute the competitive Langmuir isotherm parameters, an adjustment of the breakthrough curves was performed using the Levenberg-Marquardt optimization method. The values obtained for the sulfur compound coefficients are shown in the same order of magnitude of the values obtained by adjusting the Langmuir isotherm to single component equilibrium data. The pore diffusion model was used to represent the multicomponent adsorption of sulfur and nitrogen compound satisfactorily describing the behavior of breakthrough curves for the two compounds, with an absolute error deviation less than 2%. With this multicomponent model was possible to evaluate the influence of process variables on adsorption: the bed length, flow rate and feed concentration. Finally, a qualitative study of sulfur and nitrogen compounds desorption was performed after complete fixed bed saturation. The desorption study allowed to evaluate that the volume solvent necessary for recovering the bed depends of nitrogen quantity retained in coal. The results of this work not only allow the understanding of the adsorption and desorption phenomena of the compounds mentioned above, but also are useful as a base study for an adsorption column construction on industrial scale.

Key – words: Adsorption; Modelling; Simulation; Sulphur; Nitrogen; Diesel.

SUMÁRIO

| | |
|----------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 2 OBJETIVOS | 5 |
| 2.1 OBJETIVO GERAL..... | 5 |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | 5 |
| 3 CONTEXTUALIZAÇÃO DO TEMA DA PESQUISA | 6 |
| 4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 8 |
| 4.1 ÓLEO DIESEL | 8 |
| 4.2 IMPACTOS DAS EMISSÕES DA COMBUSTÃO DO ÓLEO DIESEL..... | 10 |
| 4.3 LEGISLAÇÃO NO BRASIL E NO MUNDO..... | 11 |
| 4.4 TÉCNICAS DE REMOÇÃO DOS COMPOSTOS SULFURADOS..... | 14 |
| 4.5 ADSORÇÃO | 17 |
| 4.5.1 Carvão ativado | 19 |
| 4.5.2 Adsorção em Leito Fixo..... | 21 |
| 4.6 MODELAGEM MATEMÁTICA DA ADSORÇÃO EM LEITO FIXO..... | 23 |
| 4.6.1 Modelagem do Fluxo da Fase Líquida | 23 |
| 4.6.2 Modelagem da Transferência de Massa (Cinética)..... | 25 |
| 4.6.3 Modelagem do Equilíbrio de Adsorção - Isotermas..... | 27 |
| 4.6.3.1 Isotermas para Sistemas de Adsorção Monocomponente | 29 |
| 4.6.3.2 Isotermas Para Adsorção Multicomponente..... | 31 |
| 4.6.4 Revisão dos Modelos de Adsorção em Colunas de Leito Fixo | 33 |
| 4.7 MÉTODO NUMÉRICO | 36 |
| 4.7.1 Método dos Volumes Finitos | 38 |
| 4.7.2 Solução para o Sistema de Equações Lineares..... | 48 |
| 4.7.3 Consistência, Estabilidade e Convergência | 50 |
| 5 MODELAGEM MATEMÁTICA | 53 |
| 5.1 MODELO 1: MODELO DE EQUILÍBRIO | 54 |

| | | |
|----------|--------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 5.2 | MODELO 2: MODELO DE FORÇA MOTRIZ LINEAR | 55 |
| 5.3 | MODELO 3: MODELO DE DIFUSÃO NO PORO | 56 |
| 5.4 | CONDIÇÕES INICIAIS E DE CONTORNO | 57 |
| 5.4.1 | Adsorção | 57 |
| 5.4.2 | Dessorção | 58 |
| 5.5 | ESTIMATIVA DE PARÂMETROS..... | 59 |
| 5.5.1 | Coeficiente de Transferência de Massa no Filme Líquido Externo..... | 59 |
| 5.5.2 | Coeficiente de Transferência de Massa da Fase Sólida | 60 |
| 5.5.3 | Coeficiente de Dispersão Axial..... | 60 |
| 5.5.4 | Difusividade Molecular | 61 |
| 6 | SOLUÇÃO NUMÉRICA | 62 |
| 6.1 | MODELO 1: MODELO DE EQUILÍBRIO..... | 62 |
| 6.2 | MODELO 2: MODELO DE FORÇA MOTRIZ LINEAR | 67 |
| 6.3 | MODELO 3: MODELO DE DIFUSÃO NO PORO | 70 |
| 6.4 | ALGORITMO PARA A SOLUÇÃO NUMÉRICA DOS MODELOS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO..... | 71 |
| 7 | MATERIAIS E MÉTODOS | 73 |
| 7.1 | ADSORVENTE | 73 |
| 7.2 | DIESEL SINTÉTICO | 74 |
| 7.3 | ISOTERMAS DE ADSORÇÃO..... | 75 |
| 7.4 | CURVA DE RUPTURA | 76 |
| 8 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 79 |
| 8.1 | AJUSTE DOS DADOS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO | 79 |
| 8.2 | REFINO DE MALHAS E VALIDAÇÃO DOS CÓDIGOS COMPUTACIONAIS... | 81 |
| 8.2.1 | Análise do Refinamento das Malhas | 81 |
| 8.2.2 | Validação Dos Códigos Para Adsorção..... | 84 |
| 8.3 | RESULTADOS DA SIMULAÇÃO DA ADSORÇÃO MONOCOMPONENTE..... | 87 |

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 8.4 AJUSTE DOS PARÂMETROS E RESULTADOS PARA A ADSORÇÃO BICOMPONENTE..... | 91 |
| 8.5 ANÁLISE DE PARÂMETROS DA COLUNA..... | 94 |
| 8.6 DESSORÇÃO..... | 99 |
| 8.6.1 Dessorção Monocomponente | 100 |
| 8.6.2 Dessorção Bicomponente | 103 |
| 9 CONCLUSÕES | 106 |
| 10 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 108 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 109 |
| ANEXOS | 116 |
| ANEXO I: DADOS EXPERIMENTAIS DE CERÁVOLO (2012) PARA A ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO BENZOTIOFENO..... | 116 |
| ANEXO II: DADOS EXPERIMENTAIS DE SCHMITT (2013) PARA AS CURVAS DE RUPTURA DE BENZOTIOFENO E QUINOLINA | 117 |
| ANEXO III: DADOS EXPERIMENTAIS DE CERUTTI (2007) USADOS PARA VALIDAÇÃO MONOCOMPONENTE..... | 118 |
| ANEXO IV: DADOS EXPERIMENTAIS DE SANTACESARIA <i>ET AL.</i> USADOS PARA VALIDAÇÃO BICOMPONENTE..... | 119 |
| ANEXO V: CÁLCULO DO COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO E DO COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO AJUSTADO..... | 120 |

1. INTRODUÇÃO

Reduzir a emissão de poluentes para a atmosférica é hoje internacionalmente uma das principais diretivas ambientais. Dentre os diversos poluentes atmosféricos, o dióxido de enxofre (SO_2) gerado na queima de combustíveis fósseis tem recebido atenção da comunidade científica e das autoridades governamentais devido aos seus efeitos nocivos à saúde da população e ao meio ambiente (DA SILVA, 2002; BABICH e MOULIJN, 2003).

Acompanhando uma tendência mundial, os órgãos governamentais do Brasil vêm criando limites cada vez mais rigorosos para os teores de contaminantes presentes nos combustíveis. Criado em 1986, o PROCONVE (Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores) estipulou que haveria uma redução gradativa e significativa do teor de enxofre presente no óleo diesel comercializado no País. Quando o Programa foi criado, o óleo diesel continha cerca de 13.000 ppm de enxofre e a partir de 2013 adotou-se o limite máximo de 10 ppm.

Ao longo dos anos, os processos de refino de petróleo sofreram várias adaptações visando atingir as metas de redução do teor de enxofre do PROCONVE. Entretanto, à medida que o teor de enxofre sofreu reduções cada vez mais acentuadas, começaram a surgir limitações dos processos industriais empregados para atingir o valor regulamentado.

O principal processo utilizado nas refinarias para reduzir o teor de compostos de enxofre do diesel é a hidrodessulfurização (HDS), um processo catalítico que emprega altas temperaturas (300 – 400 °C) e pressões elevadas (20 - 100 atm) em presença de hidrogênio. Entretanto, alguns compostos de enxofre são refratários a este tratamento, limitando a obtenção pelo processo tradicional do óleo diesel com teores muito baixos (BAEZA *et al.*, 2008; BU *et al.*, 2011). Este é um problema que tomou dimensões significativas quando da adoção do teor máximo de 10 ppm em 2013, sendo imperativa a utilização de técnicas auxiliares aos processos convencionais de dessulfurização para atingir esta meta.

A dessulfurização por adsorção surge como uma técnica promissora complementar ao processo de Hidrodessulfurização, pois é um processo que não necessita de condições severas de operação e da presença de hidrogênio, apresentando baixo consumo energético, além de apresentar alta eficiência na remoção dos compostos sulfurados refratários (STANISLAUS *et al.*, 2010). Assim,

alguns estudos têm sido feitos nessa área, principalmente no desenvolvimento de materiais adsorventes capazes de reduzir a carga de compostos sulfurados refratários.

Este trabalho faz parte de um projeto de pesquisa cujo tema principal é a Dessulfurização Adsorviva do Óleo Diesel em Carvão Ativado desenvolvido no Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos – LACAUTets. O objetivo principal desse projeto é o desenvolvimento de um processo de remoção de compostos sulfurados e nitrogenados do óleo diesel comercial, que seja complementar à Hidrodessulfurização, a partir da utilização do carvão ativado como adsorvente.

Dando continuidade ao projeto, a etapa desenvolvida nessa dissertação tem como objetivo realizar a modelagem matemática e a simulação do processo de adsorção dos compostos sulfurados e nitrogenados do óleo diesel com carvão ativado, utilizando os dados experimentais levantados nas etapas anteriores. A simulação do processo é importante, pois permite o estudo de várias condições de operação sem a necessidade de testes experimentais levando a economia no custo e no tempo de execução do projeto do equipamento para o uso em escala industrial (WEBER and SMITH, 1987).

O objetivo inicial do projeto de pesquisa era estudar apenas o potencial adsorvivo do carvão ativado em relação aos compostos de enxofre. Entretanto, durante as etapas experimentais, anteriores a esta dissertação, observou-se haver um efeito competitivo de compostos de nitrogênio presentes no diesel pelos sítios ativos de adsorção, reduzindo a capacidade adsorviva do carvão pelos compostos de enxofre.

Apesar de não haver uma regulamentação quanto ao limite de nitrogênio permissível no combustível, a sua presença interfere de modo negativo na obtenção de diesel com baixos teores de enxofre.

Desta forma, viu-se a necessidade de realizar a modelagem e simulação da adsorção considerando o efeito competitivo de adsorção. Este fenômeno foi modelado através da utilização da isoterma de adsorção competitiva de Langmuir.

Neste trabalho foi realizado o estudo da adsorção e dessorção de compostos sulfurados e nitrogenados do óleo diesel realizando a modelagem e a simulação do processo.

As equações diferenciais parciais resultantes da modelagem matemática foram discretizadas usando a técnica de volumes finitos, com malhas uniformes para o tempo e espaço, com uma abordagem explícita para o termo transiente e com funções de interpolação WUDS e UDS. Foram adotados volumes fictícios para as condições de contorno. A solução do sistema de equações algébricas foi obtida empregando-se o método TDMA.

As equações algébricas obtidas foram implementadas no programa FORTRAN versão 6.1 e foram realizados testes de estabilidade da malha. O código computacional gerado foi validado usando dados da literatura para adsorção monocomponente e bicomponente.

Para o ajuste dos dados de equilíbrio foram utilizadas as isotermas nas formas não linear e linearizada para as isotermas de Langmuir e Freundlich.

Foram estudados três conjuntos de equações para a modelagem matemática da adsorção: modelo de equilíbrio, força motriz linear e difusão no poro.

Na ausência de dados de equilíbrio para obter os parâmetros da isoterma de Langmuir competitiva, foi realizado um ajuste das curvas de ruptura utilizando o método de otimização de Levenberg-Marquardt.

Com esse modelo multicomponente foi possível realizar testes para avaliar a influência de variáveis de processo na adsorção: comprimento do leito, vazão e concentração de alimentação. Por fim, foi realizado um estudo qualitativo da dessorção dos compostos sulfurados e nitrogenados após completa saturação do leito fixo de carvão.

O desenvolvimento do presente trabalho foi dividido em dez capítulos, incluindo a Introdução, sendo estruturados da seguinte forma:

Capítulo 2 – Objetivos: São definidos neste capítulo os objetivos geral e específicos deste trabalho;

Capítulo 3. Contextualização do Tema da Pesquisa: onde são resumidas as dissertações realizadas dentro do projeto de pesquisa do qual esta dissertação faz parte. Os dados experimentais utilizados nesta dissertação foram obtidos destes trabalhos;

Capítulo 4 – Revisão Bibliográfica: neste capítulo é mostrada a fundamentação teórica relacionada à área de estudo: Modelagem e simulação do processo de dessulfurização por adsorção. Os conceitos relevantes que fundamentam a execução do trabalho são abordados, com destaque para a

modelagem do processo de adsorção em leito fixo e o método dos volumes finitos usado para a solução dos modelos. Alguns trabalhos relevantes nessa área também são citados;

Capítulo 5 – Modelagem Matemática: são apresentados os modelos usados para adsorção da coluna de leito fixo e as correlações da literatura utilizadas para o cálculo dos parâmetros dos modelos. Além disso, são apresentadas as condições iniciais e de contorno para o estudo da adsorção e da dessorção;

Capítulo 6 – Solução Numérica: é apresentada a metodologia usada para a solução dos sistemas de equações diferenciais que representam os modelos mostrados no Capítulo 5;

Capítulo 7 – Materiais e Métodos: são mostrados os dados experimentais obtidos nas etapas anteriores do projeto que foram usados neste trabalho e a metodologia empregada para o levantamento desses dados;

Capítulo 8 – Resultados e Discussão: os resultados obtidos para o ajuste da isoterma de equilíbrio, da modelagem da adsorção e da dessorção mono e bicomponente são apresentados nessa seção;

Capítulo 9 – Conclusão: este capítulo apresenta conclusões com base nos resultados obtidos;

Capítulo 10 – Sugestões para trabalhos futuros.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Modelagem matemática e simulação numérica do processo de adsorção e dessorção de compostos sulfurados e nitrogenados do óleo diesel sintético.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Ajuste dos dados de equilíbrio utilizando as isotermas nas formas não linear e linearizada para as isotermas de Langmuir e Freundlich.
- Estudo de três conjuntos de equações para a modelagem matemática da adsorção do composto sulfurado: modelo de equilíbrio, força motriz linear e difusão no poro.
- Uso do método dos volumes finitos para a discretização das equações resultantes da modelagem matemática.
- Modelagem da adsorção competitiva entre os compostos sulfurados e nitrogenados utilizando a isoterma de Langmuir competitiva.
- Análise da influência de variáveis de processo na adsorção: comprimento do leito, vazão e concentração de alimentação.
- Estudo qualitativo da dessorção dos compostos sulfurados e nitrogenados após completa saturação do leito fixo de carvão utilizando *n*-decano como solvente.

3 CONTEXTUALIZAÇÃO DO TEMA DA PESQUISA

Este trabalho uma das etapas de desenvolvimento de um projeto de pesquisa cujo tema principal é a Dessulfurização Adsorviva do Óleo Diesel em Carvão Ativado desenvolvido no Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos – LACAUTets. O objetivo principal desse projeto é o desenvolvimento de um processo de remoção de compostos sulfurados e nitrogenados do óleo diesel comercial, que seja complementar à Hidrodessulfurização, a partir da utilização do carvão ativado como adsorvente.

Na primeira etapa deste projeto, desenvolvida por Pereira (2011), foi realizada a caracterização química, física e estrutural de oito amostras de carvão ativado comercial originados de casca de coco de babaçu e pinho. Foi avaliada a capacidade adsorviva dessas amostras em um sistema em batelada utilizando uma carga sintética composta por benzotiofeno, representando os sulfurados e *n*-decano como matriz parafínica. Também foram avaliadas modificações superficiais das amostras de carvão ativado realizando impregnações com sais de cobre. Com a avaliação de três diferentes metodologias que utilizavam CuCl, observou-se que esse sal apresenta baixa solubilidade em solução aquosa, necessitando de solução ácida para completa solubilização e posterior lavagem para remoção do HCl presente no carvão. Assim, foi proposta uma nova metodologia empregando CuCl₂, não sendo necessário o uso de HCl. Os carvões impregnados com CuCl₂ apresentaram maior eficiência na remoção do composto sulfurado quando comparado às amostras impregnadas com CuCl.

Na segunda etapa realizada por Cerávolo (2012), foi avaliada a capacidade adsorviva pelos compostos de enxofre e nitrogênio das oito amostras de carvão, utilizando diesel comercial. O carvão CAC3 foi o que apresentou a maior capacidade adsorviva e para essa amostra foram testes de seletividade utilizando misturas sintéticas onde foi possível observar efeito inibitório e competitivo dos nitrogenados e aromáticos na adsorção dos sulfurados. Também foram realizados estudos do equilíbrio de adsorção utilizando diesel comercial e diesel sintético. Duas amostras de diesel sintético foram testadas nesse estudo, uma delas composta por benzotiofeno e *n*-decano e para a segunda, que utilizou a mesma matriz parafínica, foi utilizado dibenzotiofeno como composto sulfurado. Devido ao efeito competitivo

dos compostos nitrogenados, um levantamento dos dados de equilíbrio desses compostos ainda deverá ser realizado.

A terceira etapa desse projeto foi desenvolvida por Schmitt (2013). Nesta etapa além de estudos cinéticos em batelada foram feitos estudos do sistema de adsorção em leito fixo para o carvão na sua forma original e impregnado com CuCl_2 , utilizando diesel comercial e sintético. O diesel comercial é composto por muitos compostos nitrogenados e sulfurados, assim, o estudo utilizando o diesel sintético tem como objetivo avaliar a adsorção dos compostos de maneira isolada para ser possível a posterior avaliação da adsorção competitiva entre componentes. Schmitt (2013) realizou a adsorção em leito fixo utilizando um diesel sintético composto por n-decano, benzotiofeno como composto sulfurado e quinolina para representar os compostos nitrogenados. Assim, o levantamento das curvas de ruptura da coluna deve ser realizado utilizando diesel sintético apenas com o contaminante sulfurado para a comparação do efeito inibitório da presença dos compostos nitrogenados.

Na quarta etapa, desenvolvida por Mariath (2014) foram avaliadas as diferenças adsorptivas de dois lotes de carvão ativado puro e impregnado com CuCl_2 . Foi realizada uma análise estatística para a otimização da quantidade de cloreto de cobre utilizada para a impregnação do carvão.

A quinta etapa foi desenvolvida por Lopes (2014) onde foi avaliada a capacidade de adsorção do carvão ativado modificado pela impregnação com PdCl_2 e modificado por oxidação. Os resultados obtidos mostraram que ativado carvão impregnado é capaz de recuperar mais compostos sulfurados do diesel comercial quando comparado com carvões não modificados ou modificados por oxidação.

Na sexta etapa, tema desta dissertação, foi realizada a modelagem matemática e simulação da coluna de adsorção de leito fixo de carvão.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

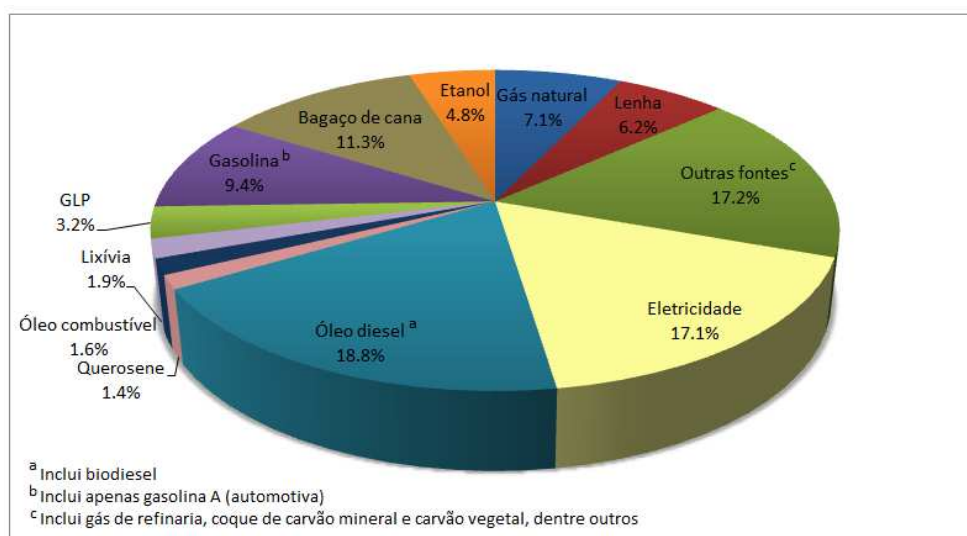
4.1 ÓLEO DIESEL

Produto oleoso mais abundante obtido a partir do refino petróleo, o óleo diesel é composto, predominantemente por hidrocarbonetos alifáticos, contendo de 9 a 28 átomos de carbono na cadeia e, em menores concentrações, enxofre, nitrogênio e oxigênio (BRAUN *et al.*, 2003; CONFEDERAÇÃO NACIONAL DO TRANSPORTE, 2012).

Esse combustível é obtido por um processo de destilação na faixa de temperatura de 160 a 365 °C. É utilizado em motores de combustão interna e ignição por compressores (motores do ciclo diesel) tais como automóveis, caminhões, ônibus, pequenas embarcações, locomotivas, navios e geradores elétricos. Esses motores apresentam uma durabilidade muito alta, cerca de dez vezes maior que os motores movidos à gasolina (BRAUN *et al.*, 2003; CONFEDERAÇÃO NACIONAL DO TRANSPORTE, 2012; PETROBRÁS, 2013).

Além da vantagem da durabilidade dos motores e do menor preço em comparação com outros combustíveis, a grande utilização do diesel é devida à sua eficiência em relação à gasolina que pode levar a uma economia de consumo de 25 a 45% (BRAUN *et al.*, 2003).

O diesel é uma fonte de energia muito importante para o País. Este fato pode ser observado na FIGURA 1, que mostra o consumo de energia por fonte, apresentado no relatório do balanço energético nacional realizado pela Empresa de Pesquisa Energética (EPE) com base no ano de 2013. Nota-se que o óleo diesel apresenta um consumo equivalente ao da eletricidade.



**FIGURA 1 - CONSUMO DE ENERGIA POR FONTE NO ANO DE 2013.
 ADAPTADO DE: BRASIL, MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2014.**

Um estudo realizado pela Organização dos Países Exportadores de Petróleo sobre a perspectiva de crescimento da demanda de combustíveis derivados de petróleo até o ano de 2035 (FIGURA 2) mostra que o óleo diesel continuará sendo o derivado mais consumido no mundo, com um consumo na faixa de 35 milhões de barris por dia (mb/d).

No Brasil, segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) o consumo de diesel tem crescido ao longo dos anos e estudos apresentados pelo Ministério de Minas e Energia (MME) no Plano Nacional de Energia 2030 apontam a tendência de manutenção da liderança do óleo diesel com a taxa de crescimento de 3,7% a.a. no período 2005-2030 (BRASIL, Ministério de Minas e Energia, 2007).

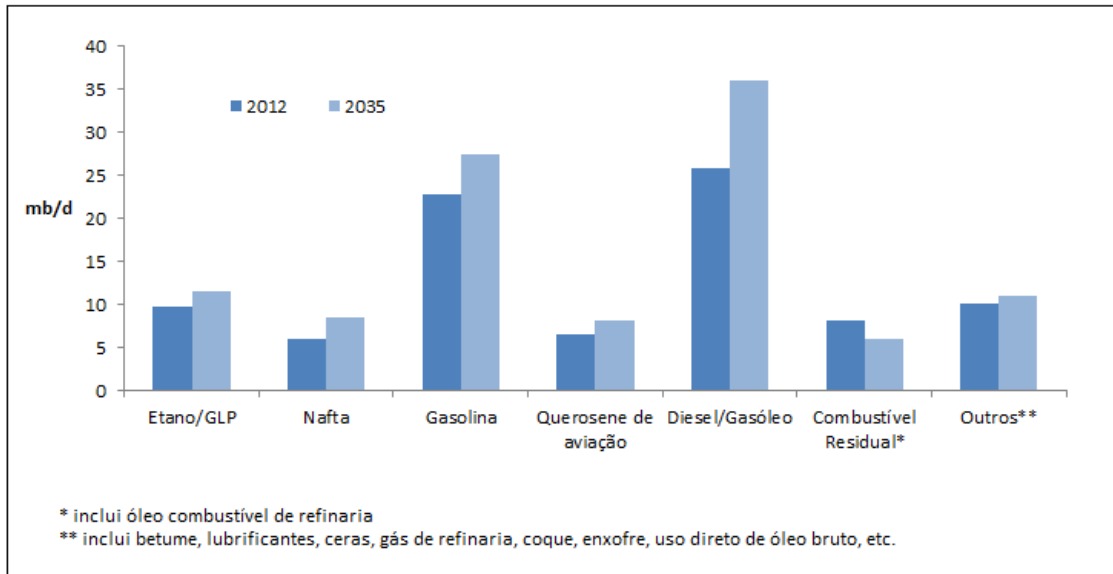


FIGURA 2 – DEMANDA GLOBAL DOS PRODUTOS DO REFINO DO PETRÓLEO.
 ADAPTADO DE: ORGANIZATION OF THE PETROLEUM EXPORTING COUNTRIES, 2013.

Esse crescente consumo do óleo diesel pode ser explicado pelo aumento da urbanização e pelo crescimento econômico que têm levado a uma ampliação da frota de veículos. O aumento das emissões atmosféricas é uma consequência direta desse crescimento da frota veicular. Para que os padrões de qualidade do ar compatíveis com a proteção da saúde das populações expostas sejam mantidos, normas rígidas de controle da qualidade dos combustíveis devem ser estabelecidas (BRASIL, Ministério do Meio Ambiente, 2014).

4.2 IMPACTOS DAS EMISSÕES DA COMBUSTÃO DO ÓLEO DIESEL

São muitos os compostos emitidos pelos motores a diesel: O_2 , CO_2 , H_2O , N_2 , CO , hidrocarbonetos (HC), óxidos de nitrogênio (NO_x), os óxidos de enxofre (SO_x), material particulado (MP), aldeídos, amônia, benzeno, cianetos, tolueno e hidrocarbonetos aromáticos polinucleares (HPA). Dentre esses compostos, os hidrocarbonetos, CO e os óxidos enxofre têm a sua emissão regulamentada devido ao perigo que apresentam ao meio ambiente e à saúde da população. Quanto aos aldeídos, amônia, benzeno, cianetos, tolueno e hidrocarbonetos aromáticos polinucleares, apesar de também serem prejudiciais à saúde, ainda não existe uma

legislação específica que regulamente a emissão destes compostos (BRAUN *et al.*, 2003).

Entre os prejuízos à saúde dos seres humanos causados pela emissão desses compostos orgânicos e inorgânicos pode-se citar o aumento do risco de doenças respiratórias e cardíacas. Além disso, um estudo realizado pela IARC (*International Agency for Research on Cancer*), que é uma agência da Organização Mundial de Saúde (OMS) especializada em câncer, classificou a poluição do ar como carcinogênica para humanos. Segundo esse estudo, a poluição do ar está associada a mortes por câncer de pulmão e ao aumento do risco de câncer de bexiga (INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER, 2013).

Os prejuízos ao meio ambiente são decorrência principalmente dos óxidos de enxofre, já que o enxofre é o principal contaminante do óleo diesel com concentração que varia entre 0,1 e 0,5% em massa (CASTRO DANTAS *et al.*, 2014)

A emissão dos óxidos de enxofre apresenta efeitos negativos diretos e indiretos ao meio ambiente. Como efeito direto, tem-se a formação de chuva ácida que aumenta a acidez do solo e da água prejudicando o desenvolvimento de plantas e animais. O efeito indireto pode ser notado nos catalisadores dos veículos que são usados para reduzir as emissões de CO e NO_x. Os óxidos de enxofre atacam os catalisadores diminuindo a sua eficiência, aumentando assim a emissão desses compostos e o efeito negativo no meio ambiente (CONFEDERAÇÃO NACIONAL DO TRANSPORTE, 2012; MUZIC *et al.*, 2010).

A presença de enxofre no combustível também é indesejável para o motor diesel. Durante a combustão, o trióxido de enxofre, ao se juntar à água, forma o ácido sulfúrico, que corrói partes metálicas do motor, como mancais, e guias de válvulas (CONFEDERAÇÃO NACIONAL DO TRANSPORTE, 2012).

4.3 LEGISLAÇÃO NO BRASIL E NO MUNDO

Como visto anteriormente, as crescentes taxas de urbanização e o crescimento econômico têm levado a um aumento da frota de veículos e, conseqüentemente, a um aumento das emissões atmosféricas veiculares. Por isso,

os governos de vários países vêm implementando normas rígidas para o controle da qualidade dos combustíveis.

Nos países membros da União Europeia (UE), as especificações para os combustíveis adotadas em 1993 foram criadas pela European Committee for Standardization (CEN). A norma específica para o diesel é a EN 590 (FUEL REGULATIONS EUROPEAN UNION, 2014).

As etapas mais importantes para a especificação do diesel em relação ao teor de enxofre na UE foram as seguintes:

- Outubro de 1994: limite máximo de enxofre de 0,2% (massa) = 2.000 ppm.
- Outubro de 1996: limite máximo de enxofre de 0,05% (massa) = 500 ppm.
- Janeiro de 2000: o limite máximo de enxofre no diesel passa a ser 350 ppm.
- Janeiro de 2005: limite máximo de enxofre de 50 ppm e o diesel com 10 ppm de enxofre deveria estar disponível para os consumidores.
- Janeiro de 2009: a partir desse mês, o limite máximo de enxofre seria de 10 ppm (FUEL REGULATIONS EUROPEAN UNION, 2014).

Em 2006, nos Estados Unidos, a US Environmental Protection Agency (EPA) estabeleceu o teor máximo para o diesel de 15 ppm de enxofre (MUZIC *et al.*, 2010).

No Brasil, nos anos 1980, quando não havia regulamentação, os veículos a diesel utilizavam óleo diesel com 13.000 ppm de enxofre (CONFEDERAÇÃO NACIONAL DO TRANSPORTE, 2012)

Em 1986, o CONAMA criou o Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE). Entre os objetivos deste programa estão: a melhoria da qualidade do ar, especialmente dos grandes centros urbanos, a criação de programas de inspeção e manutenção para veículos automotores, a conscientização da população com relação à questão da poluição do ar por veículos automotores e a promoção da melhoria das características técnicas dos combustíveis líquidos para a redução de emissões poluidoras à atmosfera (BRASIL, Ministério do Meio Ambiente, 2014).

A estratégia para implantação do PROCONVE foi a divisão do programa em fases. Em cada fase, novos limites máximos de emissão de poluentes foram estabelecidos para veículos leves e pesados. O órgão responsável pela

regulamentação da composição dos combustíveis é a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) (BRASIL, Ministério do Meio Ambiente, 2013).

Em 2009, nas cidades do interior do país era comercializado diesel com teor de enxofre de 1.800 ppm (S1800) e nas regiões metropolitanas, diesel com 500 ppm (S500). Em algumas cidades já era possível encontrar diesel com teor de enxofre de 50 ppm (S50), mas somente em 2012, com a etapa P-7 do PROCONVE, houve um aumento da oferta de S50 nos centros urbanos e suas periferias (CONFEDERAÇÃO NACIONAL DO TRANSPORTE, 2012).

A partir de 2013, a resolução da ANP nº50 de 24 de dezembro de 2013 estabelece que o diesel comercializado em território brasileiro é o tipo S500 e S10 que é obrigatório para uso nas frotas cativas de ônibus urbanos dos municípios e regiões metropolitanas. (BRASIL, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2013).

A FIGURA 3 apresenta um panorama mundial e nacional da redução progressiva do teor de enxofre do óleo diesel.

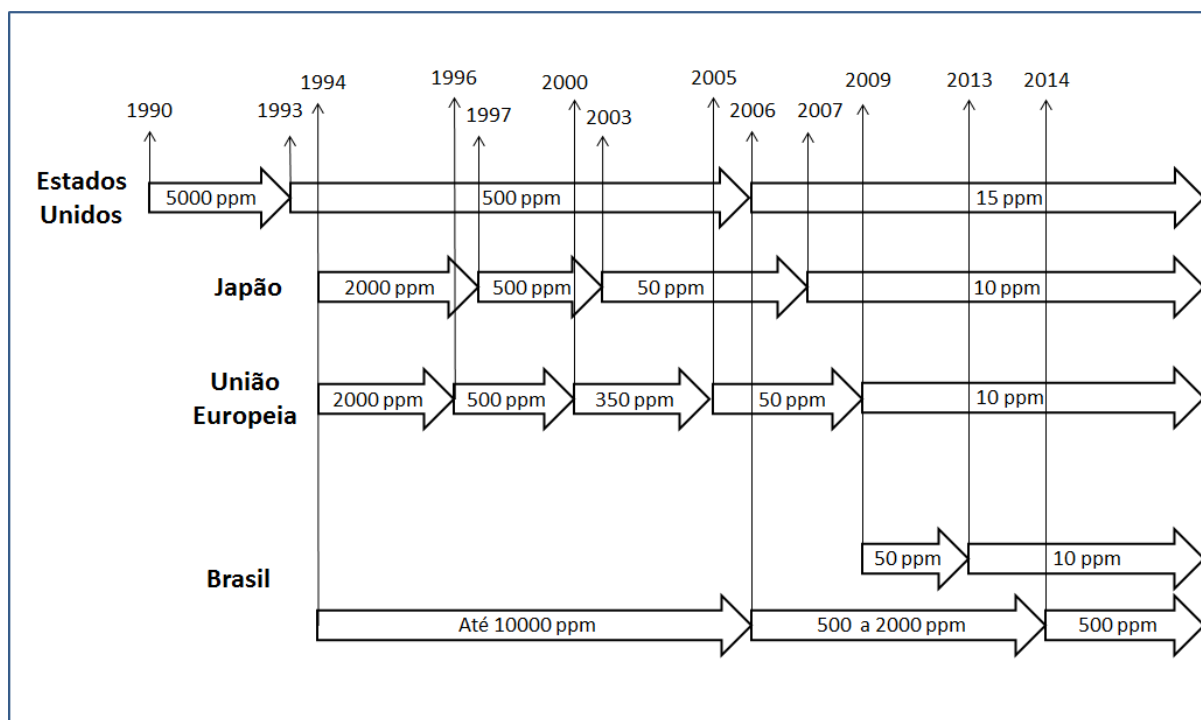


FIGURA 3 – PANORÂMA DA REDUÇÃO MUNDIAL DO TEOR DE ENXOFRE DO ÓLEO DIESEL.
FONTE: O AUTOR (2014)

4.4 TÉCNICAS DE REMOÇÃO DOS COMPOSTOS SULFURADOS

O processo convencional empregado nas refinarias para reduzir o teor de enxofre no diesel é chamado de hidrodessulfurização (HDS). Esse processo é usado para reduzir o teor de enxofre que se encontra no diesel sob a forma de mercaptanas, sulfetos, dissulfetos, polissulfetos e tiofenos. Dentre estes compostos, os mais difíceis de remover são os derivados dos tiofenos que apresentam impedimento estérico (MAPASSI e CALANDULA, 2010).

No reator do processo de hidrodessulfurização podem ser utilizados Co–Mo/Al₂O₃ ou Ni–Mo/Al₂O₃ como catalisadores (BAEZA *et al.*, 2008). As reações ocorrem com a quebra da ligação (C-S) e o enxofre liberado se liga ao hidrogênio para formar H₂S (CUNHA, 2005 *apud* GOMES, 2010). Exemplos das reações que podem ocorrer neste reator são apresentados na FIGURA 4.

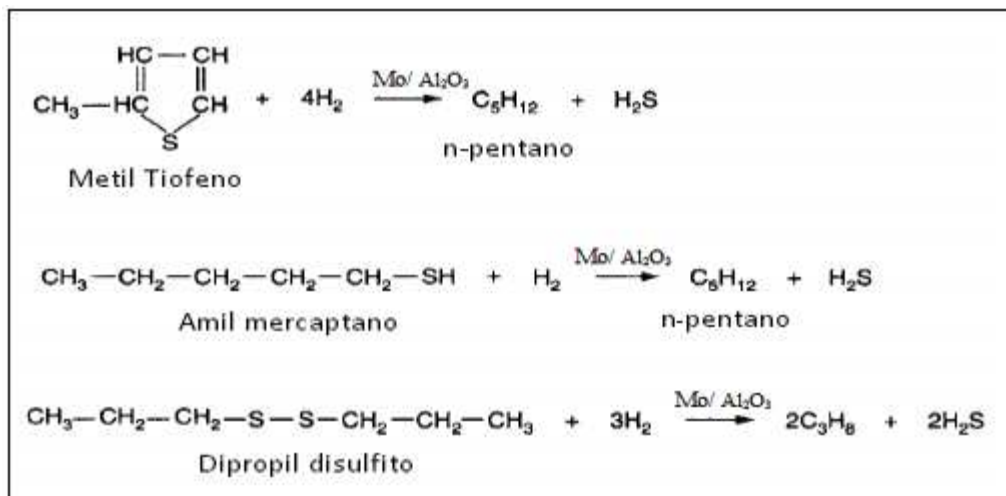


FIGURA 4 - ALGUMAS REAÇÕES QUE OCORREM NO REATOR DE HIDRODESSULFURIZAÇÃO. FONTE: MAPASSI E CALANDULA, 2014.

Na FIGURA 5 se observa um esquema simplificado do funcionamento de uma unidade de hidrodessulfurização. A corrente de diesel a ser tratada é bombeada para a unidade de hidrodessulfurização aumentando sua pressão para as condições de reação e então é misturada com uma corrente de hidrogênio. Após passar por um pré-aquecimento em um trocador de calor, a corrente passa por um forno e então é alimentada no reator. O reator é composto de leitos de catalisador. A corrente que sai do reator recebe uma injeção de água para evitar a formação de sais nos

trocadores de calor do processo e entra no vaso de alta pressão onde é separado o hidrogênio não reagido que vai ser reinjetado na carga e a fase rica em hidrocarbonetos que segue para o vaso de baixa pressão. O vaso de separação de baixa pressão separa a fase de hidrocarbonetos de uma fase gasosa que contém H_2S , amônia e outros gases formados no processo.

A corrente de hidrocarbonetos passa para a secção de retificação onde uma injeção de vapor retira o H_2S restante. A corrente gasosa que sai do condensador de topo da torre de retificação se junta à fase gasosa que sai do vaso de baixa pressão e são mandadas para uma unidade de recuperação de enxofre. A etapa final do processo é o polimento onde ocorre uma secagem a vácuo para enquadramento do produto em relação à quantidade de água.

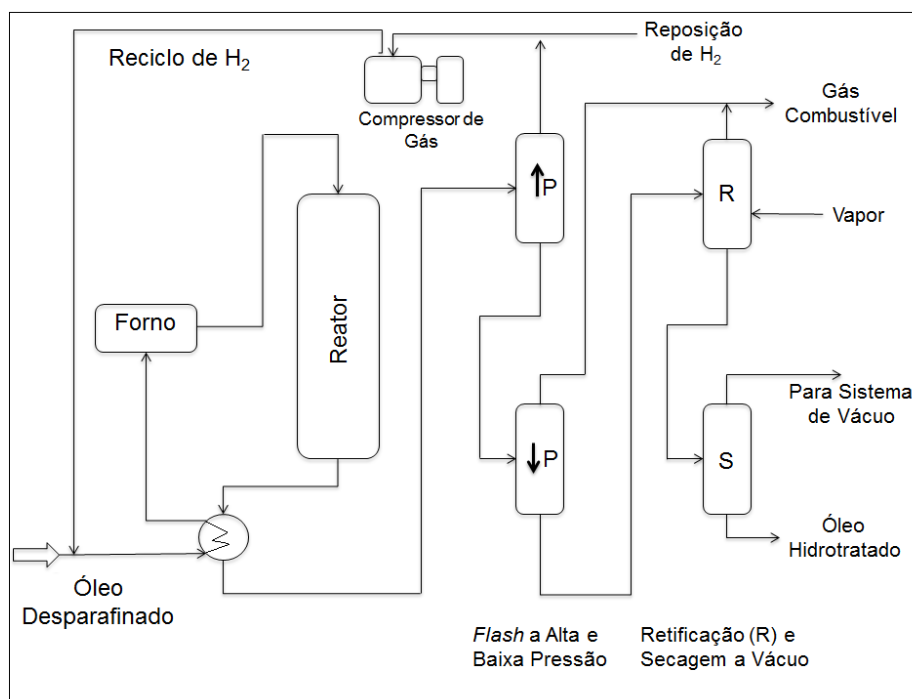


FIGURA 5 - FLUXOGRAMA DE UMA UNIDADE DE HIDRODESSULFURIZAÇÃO. ADAPTADO DE: NETO E GURGEL, 2014.

Por várias décadas o processo HDS convencional tem sido usado para a redução do teor de enxofre para aproximadamente 500 ppm. As condições de operação desse processo catalítico são temperaturas elevadas (300 °C - 400 °C) e pressões também elevadas (20 atm - 100 atm). Para se obter o diesel com menores teores de enxofre, é necessário que os compostos como o benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT) e derivados também sejam eliminados. Assim, as condições

de operação do reator devem ser ainda mais severas e o volume do equipamento deve ser maior, o que eleva consideravelmente o capital de investimento e o custo de operação da unidade (BAEZA *et al.*, 2008; BU *et al.*, 2011).

Por esses motivos, o desenvolvimento de novos processos para a dessulfurização do diesel é tão importante. Song e Ma (2003) apresentam quatro novos conceitos de processos para a dessulfurização:

- Oxidação e extração: o enxofre é oxidado por reações em fase líquida, com ou sem radiação ultrassom, e em seguida os compostos sulfurados (sulfonas) devem ser separados.
- Biodessulfurização: os átomos de enxofre são atacados por bactérias, promovendo assim uma dessulfurização via microbial. Não atinge concentrações de enxofre inferiores a 50 ppm, devido ao fato de que com a diminuição da concentração, a atividade das bactérias diminui (ITO e VAN VEEN, 2006).
- Adsorção reativa: processo bastante semelhante à HDS e ocorre na presença de hidrogênio, sob condições severas de pressão e temperatura.
- Adsorção não destrutiva de compostos sulfurados (adsorção física): a remoção do enxofre acontece pela interação seletiva de compostos de enxofre na presença de hidrocarbonetos aromáticos na superfície de um substrato.

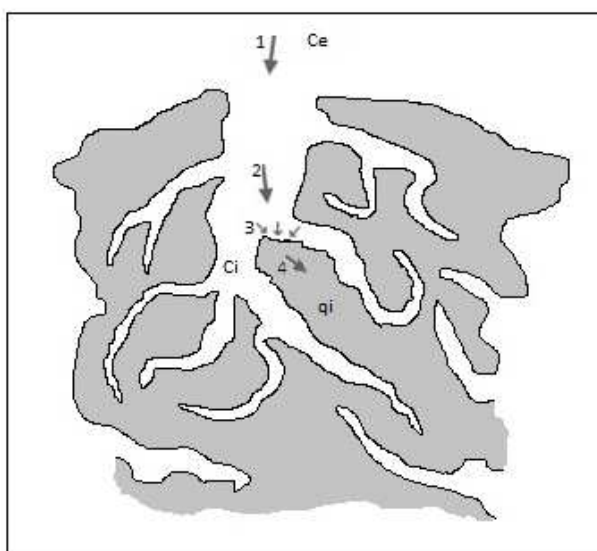
Dentre essas novas alternativas para a dessulfurização, a adsorção física tem sido destacada por muitos pesquisadores pela vantagem de ocorrer em condições ambientes e sem a presença de hidrogênio, o que representa uma economia para o processo (STANISLAUS *et al.*, 2010).

Na indústria, adsorção física pode ser utilizada como pré-tratamento associado ao processo HDS convencional. Neste caso, as taxas de reação de hidrodessulfurização são mais rápidas devido à remoção dos compostos sulfurados refratários que competem pelos sítios ativos para a hidrogenação (SONG e MA, 2003).

4.5 ADSORÇÃO

Adsorção pode ser definida como uma separação preferencial de substâncias de uma fase líquida ou gasosa para uma superfície de um substrato (YUSUFF *et al.*, 2013). No processo de adsorção, o soluto adsorvido é chamado de adsorvato, enquanto o sólido é o adsorvente. A migração destes componentes de uma fase para outra tem como força motriz a diferença de concentrações entre o seio da fase fluida e a superfície do adsorvente.

A FIGURA 6 ilustra o processo de adsorção. Em (1), o adsorvente se desloca do seio do fluido para a superfície da partícula de adsorvente. Em (2), o adsorvente se difunde pelos poros e em (3) se liga a superfície sólida do adsorvente. Na etapa (4) ocorre a difusão no sólido.



**FIGURA 6- ILUSTRAÇÃO DA DIFUSÃO E ADSORÇÃO NA PARTÍCULA POROSA.
FONTE: O AUTOR, 2014.**

A ligação entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente pode ser de natureza química ocorrendo pela troca ou compartilhamento de elétrons que é chamada de adsorção química ou quimissorção. Essa ligação pode também envolver apenas forças de Van der Waals, sendo que neste caso o processo é chamado de adsorção física ou fisissorção (BORBA *et al.*, 2006). As principais características que distinguem a adsorção física e a adsorção química são mostradas na TABELA 1.

TABELA 1- CARACTERÍSTICAS DA ADSORÇÃO FÍSICA E DA ADSORÇÃO QUÍMICA

| Adsorção física | Adsorção química |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Baixo calor de adsorção (< 2 ou 3 vezes que o calor latente de vaporização). | Alto calor de adsorção (> 2 ou 3 vezes que o calor latente de vaporização). |
| Formação de monocamada ou multicamada. Não há dissociação das espécies adsorvidas. Somente é significativa a baixas temperaturas de operação. | Somente formação de monocamada. Pode envolver dissociação das espécies adsorvidas. Possível em uma larga escala de temperaturas de operação. |
| Rápida, não ativada, reversível. Não há transferência de elétron embora possa haver polarização do adsorvato. | Ativada, pode ser lenta e irreversível. Ocorre a transferência de elétrons, formando uma ligação entre o adsorvato e o adsorvente. |

ADAPTADO DE: RUTHVEN (1984).

São vários os fatores internos e externos ao adsorvente que interferem no processo de adsorção. Por ser um fenômeno de superfície, é desejável que o adsorvente possua uma elevada área superficial, o que aumenta a eficiência da adsorção. Por esse motivo, são utilizadas no processo geralmente partículas porosas (BORBA *et al.*, 2006). Por outro lado, a criação de uma elevada área interna superficial em um volume limitado leva ao aparecimento de muitos poros de diâmetro pequeno que reduz a capacidade das moléculas do adsorvato para acessá-lo. Assim, a distribuição do tamanho dos poros também influencia o processo de adsorção (SUZUKI, 1990).

Suzuki (1990) destaca outra característica do adsorvente que influencia na adsorção: a polaridade superficial, que corresponde à afinidade com substâncias polares como a água. Adsorventes polares são chamados hidrofílicos como, por exemplo, as zeólitas e a sílica gel. Os adsorventes apolares são chamados hidrofóbicos, como é o caso do carvão ativado que tem mais afinidade com o óleo do que com a água.

Com relação à solução a ser tratada, fatores como a temperatura, o pH e a presença de múltiplos adsorvatos também influenciam no processo de adsorção. A temperatura é a variável que afeta a extensão da adsorção, que, em geral, é um processo exotérmico, onde altas temperaturas diminuem a quantidade de soluto adsorvido (THOMAS e CRITTENDEN, 1998).

O pH da solução onde está o adsorvato influencia o grau de adsorção uma vez que este processo ocorre devido às forças intermoleculares e a presença de íons na solução o afeta diretamente. Já a presença de múltiplos adsorvatos pode afetar a adsorção de cada um dos componentes da mistura devido à competição pelos sítios ativos do adsorvente (RUTHVEN, 1984).

A adsorção é utilizada na indústria de para separar ou purificar correntes de processo. Tem se tornado um processo interessante do ponto de vista econômico se comparado à destilação por apresentar um menor gasto energético (RUTHVEN, 1984).

A forma mais comum de se realizar a adsorção é em uma coluna com um leito fixo do sólido adsorvente por onde a corrente fluida passa para ser purificada. Após um determinado tempo de operação, a coluna atinge a saturação e não continua retendo os componentes de interesse, sendo necessário um processo de regeneração para a recuperação do adsorvente (YUSUFF *et al.*, 2013).

A regeneração tem como objetivo principal restaurar a capacidade adsortiva do adsorvente e como objetivo secundário, recuperar os componentes que ficaram retidos na fase sólida. Algumas das alternativas para a regeneração do adsorvente são: dessorção por corrente de gás inerte ou de baixa pressão, dessorção à alta temperatura, dessorção por extração dos adsorvatos por solventes e a remoção dos adsorvatos pela decomposição térmica ou bioquímica. Como as operações da adsorção são procedimentos cíclicos compostos de etapas de adsorção e regeneração, a eficiência e o custo da recuperação do adsorvente é de fundamental para a viabilidade do processo (SUZUKI, 1990).

4.5.1 Carvão ativado

O carvão ativado é o adsorvente mais amplamente utilizado. É proveniente da decomposição térmica de materiais carbonosos como a madeira, carvão vegetal, coque de petróleo, ossos, casca de coco e caroço de frutas.

Após a decomposição térmica, o material passa por um processo de ativação. A ativação do carvão pode ser feita com vapor ou gás carbônico, sob altas temperaturas e tem por objetivo remover alguns produtos oriundos da carbonização.

Também existe a ativação química que é realizada em temperaturas elevadas na presença de ativadores tais como: o ácido fosfórico, cloreto de zinco, sulfeto de potássio, entre outros (YANG, 2003; RUTHVEN, 1984).

Dentre todos os tipos de adsorventes, o carvão ativado é bastante empregado em processos de separação por apresentar alta área superficial, volume de poros bem distribuído e alguns grupos funcionais espalhados na superfície que facilitam o processo de adsorção (YANG, 2003; DO, 2008).

A superfície do carvão ativado é apolar ou apenas ligeiramente polar como resultado dos grupos de óxido e impurezas inorgânicas (YANG, 2003). Segundo Yang (2003), esta propriedade única dá ao carvão ativado as seguintes vantagens:

- É o único adsorvente comercial utilizado em processos de separação e purificação sem a necessidade de remoção de umidade rigorosa antes, podendo ser utilizado no tratamento de soluções aquosas.
- Devido a sua grande e acessível superfície interna (e grande volume de poros), o carvão adsorve mais moléculas orgânicas apolares e fracamente polares que outros adsorventes.
- O calor de adsorção é geralmente menor em carvão ativado do que em outros adsorventes. Isto é porque forças de Van der Waals estão disponíveis como as principais forças de adsorção. Consequentemente a remoção das moléculas adsorvidas é relativamente fácil, resultando em níveis de energia mais baixos para a regeneração do adsorvente.

Além disso, o carvão ativado é um adsorvente é relativamente barato, de fácil obtenção e pode ter a superfície modificada (impregnação com metais ou com materiais poliméricos) e adaptada sendo bastante versátil quanto à sua aplicação (BANDOSZ, 2006 ; YANG, 2003).

4.5.2 Adsorção em Leito Fixo

Como visto, a coluna de leito fixo é a configuração mais comum utilizada em processos adsorptivos, sendo possível realizar um processo cíclico e contínuo utilizando colunas em paralelo. Os ciclos de adsorção e dessorção das colunas são realizados de maneira que a produção seja mantida constante. Como vantagem das colunas de leito fixo se tem ainda o custo de manutenção reduzido (SIAHPOOSH, 2009).

O estudo dessas colunas de adsorção de leito fixo é baseado na análise da curva de concentração do adsorvato x tempo, conhecida como curva de ruptura ou “*breakthrough curve*”. Com essa curva é possível determinar o volume processado e o tempo de operação da coluna até a saturação do leito (WEBER e SMITH, 1987; SCHEER, 2002)

Os fatores que afetam a forma da curva de ruptura podem ser divididos em três grupos: fatores fluidodinâmicos, fatores cinéticos e termodinâmicos (TONDEUR *et al.*, 1988 *apud* CERUTTI, 2007).

Os fatores fluidodinâmicos são aqueles que tendem a aumentar o tempo de residência das moléculas do soluto na coluna, são eles: efeitos laminares, efeitos turbulentos, efeitos geométricos (canais devido à heterogeneidade do empacotamento) e instabilidades fluidodinâmicas (devido às diferenças de densidade e/ou viscosidade). Esses efeitos tendem a alongar a frente de adsorção. Os fatores termodinâmicos abrangem a concentração total do fluido, a porosidade do leito e da partícula e a capacidade do adsorvente como função da concentração do fluido, pressão e temperatura. Esses fatores determinam a distribuição de equilíbrio dos solutos entre a fase fluida e sólida. Os fatores cinéticos são aqueles que determinam a velocidade de transferência dos solutos entre a fase fluida e sólida. Essa transferência é afetada pela fluidodinâmica ao redor das partículas (TONDEUR *et al.*, 1988 *apud* CERUTTI, 2007).

A FIGURA 7 apresenta um exemplo de uma curva de ruptura. É possível acompanhar como a concentração do soluto evolui em função do tempo na saída da coluna. No início, a maior parte da transferência de massa ocorre próxima à entrada do leito, onde o fluido entra em contato com o adsorvente. Depois de algum tempo, o sólido que está próximo à entrada está praticamente saturado e a maior parte da

transferência de massa vai ocorrer em um ponto mais para o interior do leito. E assim vai ocorrendo um aumento gradativo da concentração do adsorvato na saída da coluna, até que C/C_0 seja igual a 0,05 ou 0,10, chamado de ponto de ruptura (C_c na FIGURA 7). A partir deste ponto, a concentração do adsorvato na saída aumenta mais rapidamente até que a coluna esteja saturada. Segundo McCabe *et al.* (1993), a partir do ponto C/C_0 igual ou superior 0,95, o leito já perdeu a sua eficiência e deve passar pelo processo de regeneração (McCABE *et al.*, 1993; GEANKOPLIS, 1998).

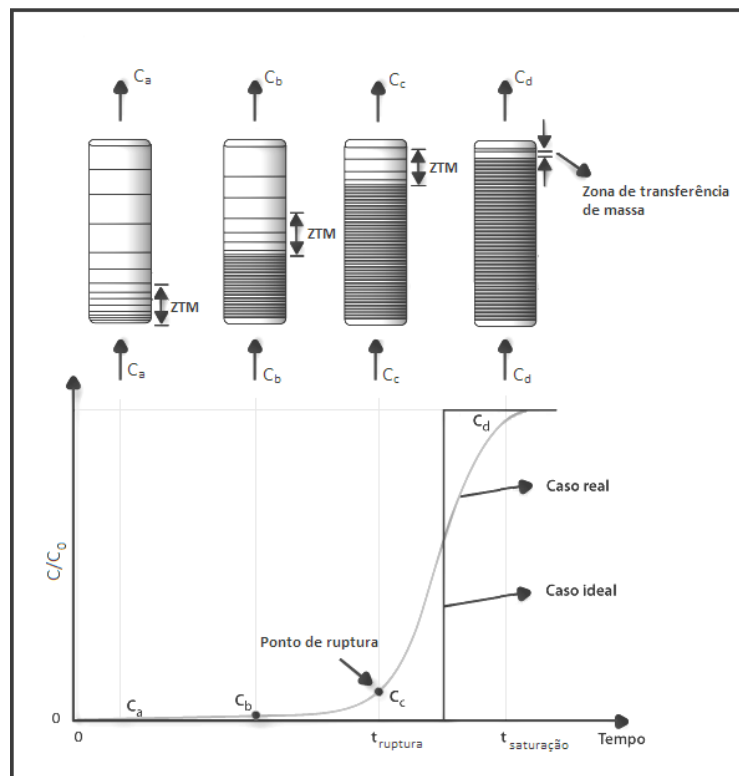


FIGURA 7 - CURVA DE RUPTURA DE UMA COLUNA DE ADSORÇÃO DE LEITO FIXO. ADAPTADO DE: LABVIRTUAL, 2014.

O caso ideal apresentado na FIGURA 7, mostra um fluxo empistonado sem resistência à transferência de massa. Neste caso, a concentração na corrente de saída será igual à concentração de entrada, apresentado apenas um atraso de tempo que corresponde ao tempo de residência da coluna. No caso real, quando existe a resistência à transferência de massa na coluna o fluxo não é perfeitamente empistonado, sendo assim, a concentração de saída apresenta-se dispersa. A concentração de saída vai aumentando com o passar do tempo até atingir a concentração de entrada, quando acontece a saturação do leito (RUTHVEN, 1984).

4.6 MODELAGEM MATEMÁTICA DA ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

O projeto de unidades de adsorção é tradicionalmente baseado em testes de unidades piloto. Essa estratégia torna o projeto específico para determinada aplicação sendo difícil prever respostas a variáveis não testadas na planta piloto e compreender quais princípios de projeto podem ser extrapolados para outras aplicações.

Os modelos matemáticos tem a importante função de realizar a ligação da teoria com a prática, facilitando o entendimento dos fenômenos observados e a compreensão do mecanismo envolvido. A modelagem matemática reduz o número de testes necessários em escala piloto, sendo possível avaliar o desempenho do sistema de adsorção em várias condições de operação sem que estas sejam medidas experimentalmente. O modelo pode ainda ajudar a prever a resposta do sistema em condições que seriam difíceis de reproduzir (WEBER e SMITH, 1987).

Assim, a modelagem matemática se torna uma ferramenta importante para o desenvolvimento de unidades de adsorção, reduzindo o tempo e o custo do projeto, visto que testes piloto são demorados e caros (WEBER e SMITH, 1987; WEBER e WANG, 1987).

Para um modelo matemático global do processo de adsorção são necessários três submodelos: o modelo para o fluxo da fase fluida no leito, o modelo para a transferência de massa (cinética) e o modelo para o equilíbrio da adsorção (SERBEZOV e SOTICHOS, 1999 *apud* SCHEER, 2002).

4.6.1 Modelagem do Fluxo da Fase Líquida

Segundo Ruthven (1984), modelos mais detalhados, que incluem a dispersão radial geralmente não são necessários para descrever o comportamento da fase líquida em um leito fixo. Assim, para a modelagem do fluxo da fase líquida têm-se apenas duas variáveis independentes, o tempo (t) e o comprimento da coluna (z):

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C_j}{\partial z^2} - \frac{\partial v_z C_j}{\partial z} - \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \frac{\partial(q_j)}{\partial t} \quad (4.1)$$

onde: C_j é a concentração da espécie química j na fase líquida, D_L é o coeficiente de dispersão axial, ε_b é a porosidade do leito, q_j é a concentração da espécie j na fase sólida e v_z é a velocidade física dentro do leito. A velocidade física é a velocidade real dentro do leito. Essa velocidade é difícil de ser medida, e pode ser calculada em função da velocidade superficial v_s que é a velocidade fora do leito de partículas, através da Equação (4.2).

$$v_z = \frac{v_s}{\varepsilon_b} \quad (4.2)$$

O primeiro termo da Equação (4.1) representa o acúmulo do componente na fase fluida, o segundo termo, a transferência de massa devido aos efeitos de dispersão axial, o terceiro representa a transferência de massa na coluna devido aos efeitos advectivos e o quarto termo representa o acúmulo do componente na fase sólida.

Neste modelo, o coeficiente de dispersão axial D_L engloba os efeitos dos mecanismos que contribuem para a dispersão axial: a difusão molecular e a mistura turbulenta que surge devido à separação e recombinação dos fluxos ao redor das partículas adsorventes (RUTHVEN, 1984).

Algumas hipóteses podem ser adotadas e simplificações podem ser feitas no modelo descrito pela Equação (4.1). No caso de sistemas onde a quantidade a ser adsorvida é elevada, a velocidade do fluido sofre variação ao atravessar a zona de transferência de massa. No entanto, se a concentração do componente a ser adsorvido é baixa, a velocidade do fluido através da coluna pode ser considerada constante.

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C_j}{\partial z^2} - v_z \frac{\partial C_j}{\partial z} - \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \frac{\partial(q_j)}{\partial t} \quad (4.3)$$

Outra hipótese que pode ser considerada é a de fluxo pistonado ideal. Neste caso, a dispersão axial pode ser negligenciada e o modelo se resume a Equação (4.4).

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = -v_z \frac{\partial C_j}{\partial z} - \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \frac{\partial (q_j)}{\partial t} \quad (4.4)$$

Deve se conhecer bem as características do sistema de adsorção em estudo para que as hipóteses simplificadoras adotadas mantenham a representatividade do modelo.

4.6.2 Modelagem da Transferência de Massa (Cinética)

Depois de realizado o balanço de massa na fase líquida, é necessário que seja feita uma modelagem da transferência de massa na partícula para que a taxa de adsorção $\left(\frac{\partial(q_i)}{\partial t}\right)$ seja conhecida.

Segundo Siahpoosh *et al.* (2009), os modelos de adsorção podem ser divididos em duas principais categorias: os modelos consideram a existência da resistência à transferência de massa entre a fase líquida e a partícula de adsorvente e os que desprezam essa resistência.

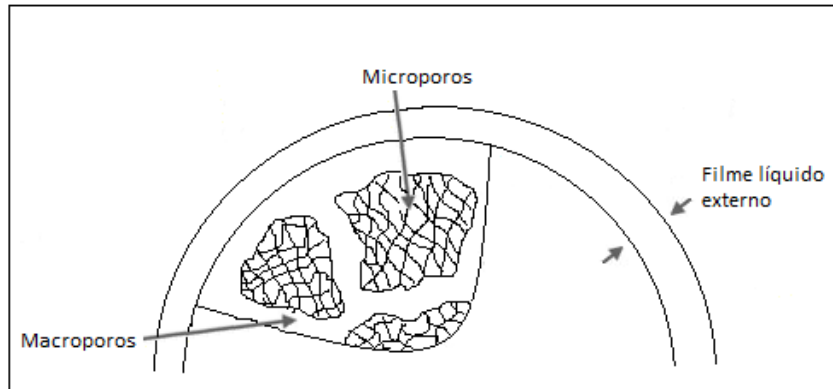
- Modelos de adsorção local

Os modelos de adsorção local desprezam a resistência à transferência de massa. Considerar a resistência à transferência de massa desprezível significa assumir que o equilíbrio instantâneo é atingido em toda a coluna. Esse tipo de modelo pode ser usado em sistemas onde a taxa de transferência de massa é alta (SIAHPOOSH *et al.*, 2009).

- Modelos com resistência à transferência de massa

Para essa modelagem é necessário ter conhecimento das resistências à transferência de massa na partícula do adsorvente. Essas resistências podem ser de

três tipos: resistência à difusão nos macroporos, resistência à difusão nos microporos e a resistência no filme externo à partícula (vide FIGURA 8). Dependendo do sistema, uma dessas resistências pode governar a transferência de massa ou pode haver uma combinação de duas ou das três resistências (RUTHVEN, 1984).



**FIGURA 8 - TRÊS PRINCIPAIS RESISTÊNCIAS À TRANSFERÊNCIA DE MASSA.
ADAPTADO DE: RUTHVEN (1984)**

Ruthven (1984) dividiu os modelos para representar a taxa de adsorção com resistência à transferência de massa em três classes (I, II e III), de acordo com a quantidade considerada de resistências no sistema.

- I. Uma resistência à transferência de massa
 - a) Modelo de Força Motriz Linear

Esse tipo de modelo apresenta a expressão da taxa na forma linear, conhecida como Força Motriz Linear. Pode representar a resistência de um filme líquido ao redor da partícula ou uma resistência na fase sólida homogênea.

$$\frac{\partial(\bar{q}_j)}{\partial t} = k_s a_v (q_j^* - \bar{q}_j) \quad \text{ou} \quad k_e a_v (C_j - C_j^*) \quad (4.5)$$

onde: a_v é a área da superfície da partícula do adsorvente dividida pelo volume da mesma, k_e é o coeficiente de transferência de massa no filme líquido externo à partícula, k_s , o coeficiente de transferência de massa na fase sólida, e q_j^* e C_j^* são as concentrações no equilíbrio da fase sólida e líquida respectivamente.

Para uma partícula esférica, a_v pode ser obtido por:

$$a_v = \frac{A}{V} = \frac{4\pi r_p^2}{\frac{4}{3}\pi r_p^3} = \frac{3}{r_p} \quad (4.6)$$

b) Modelo de Difusão Intrapartícula

A difusão intrapartícula é considerada a principal resistência à transferência de massa.

$$\frac{\partial q_j}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot D_{ef} \cdot \frac{\partial^2 q_j}{\partial r^2} \right) \quad (4.7)$$

onde: D_{ef} é o coeficiente de difusão efetivo no sólido e a condição de equilíbrio é dada na condição de contorno do problema.

II. Duas resistências à transferência de massa

a) Resistência externa do fluido com a difusão intrapartícula.

b) Duas resistências difusionais internas (macroporos e microporos)

III. Três resistências à transferência de massa

Considera a resistência externa do filme líquido com duas resistências difusionais internas dos macroporos e dos microporos.

4.6.3 Modelagem do Equilíbrio de Adsorção - Isotermas

A escolha do modelo de equilíbrio de adsorção é uma etapa muito importante na modelagem da adsorção. Os parâmetros dos modelos de equilíbrio exercem muita influência no perfil das curvas de rupturas por isso, o modelo de equilíbrio escolhido deve descrever com precisão os dados experimentais da adsorção (WEBER e SMITH, 1987).

O comportamento do equilíbrio é usualmente determinado a uma temperatura constante. A função $q_j^* = f(C_j^*)$, que descreve a quantidade q_j^* adsorvida em

equilíbrio com a concentração C_j^* (ou pressão parcial, para o caso de gases) a temperatura constante é chamada de isoterma de adsorção (RUTHVEN, 1984).

A FIGURA 9 mostra as formas possíveis para as isotermas de adsorção.

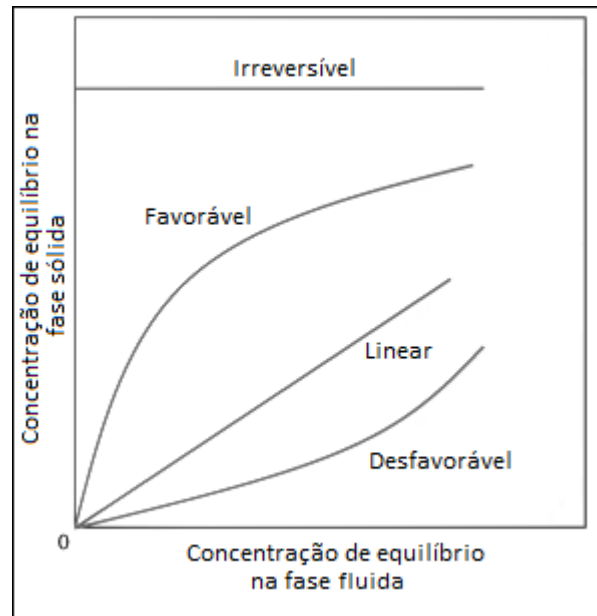


FIGURA 9 - TIPOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.
ADAPTADO DE: LABVIRTUAL, 2014.

McCABE *et al.* (1993) definem essas formas mais comuns das isotermas como:

- Isotherma linear: a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida;
- Isotherma favorável: a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida;
- Isotherma irreversível: a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida;
- Isotherma desfavorável: a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida. Isotermas com essa forma são raras, mas têm sido estudadas para o processo de regeneração do leito.

Para a modelagem do equilíbrio da adsorção muitas equações têm sido propostas para ajustar os dados experimentais e representar as isotermas. Algumas dessas equações têm fundamentação teórica e outras apresentam uma natureza

mais empírica, podendo ser usadas para representar equilíbrios simples ou estendidos para sistemas multicomponentes.

4.6.3.1 Isotermas para Sistemas de Adsorção Monocomponente

- Isoterma de Freundlich

Há evidências que mostram que o calor de adsorção diminui com o aumento da extensão da adsorção. Se o declínio do calor de adsorção é logarítmico, isso implica que os sítios de adsorção são distribuídos exponencialmente de acordo com a energia de adsorção. Assim, a isoterma atribuída a Freundlich (1926) que frequentemente é considerada empírica, pode ser interpretada teoricamente em termos da adsorção em uma superfície energeticamente heterogênea. Essa forma da isoterma não prevê o limite da capacidade de adsorção e considera a adsorção multicamadas (THOMAS e CRITTENDEN, 1998).

$$q_j^* = K_F (C_j^*)^{1/n_F} \quad (4.8)$$

onde; K_F e n_F são constantes do modelo dependentes da temperatura. O coeficiente n_F fornece a indicação se a isoterma é favorável ou não. Valores de n_F no intervalo de 1 a 10 representam condições favoráveis (FREUNDLICH, 1926).

Em sua representação linear, a isoterma de Freundlich assume a forma da Equação (4.9).

$$\ln(q_j^*) = \ln(K_F) + \frac{1}{n_F} \ln(C_j^*) \quad (4.9)$$

O gráfico de $\ln(q_j^*)$ em função de $\ln(C_j^*)$ é uma reta com interseção igual a K_F e inclinação igual a $1/n_F$.

- Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é usada para representar isotermas favoráveis. As seguintes hipóteses são base da teoria da isoterma de Langmuir (LANGMUIR, 1918):

- Todos os sítios ativos de adsorção são energeticamente iguais.
- Cada sítio ativo adsorve apenas uma molécula de soluto.
- A adsorção é em monocamada.
- Não há interações laterais entre as moléculas adsorvidas.

Esse modelo está baseado no equilíbrio dinâmico entre a fase sólida do adsorvente e a fase fluida. Langmuir propõe que a taxa de adsorção é proporcional ao produto da concentração do adsorvato C_j e a fração da superfície do adsorvente disponível para a adsorção, $(1 - \sigma)$. Já a taxa de dessorção é proporcional à fração da superfície do adsorvente coberta por moléculas do adsorvato, σ (LANGMUIR, 1918).

No equilíbrio, a taxa de adsorção é igual a taxa de dessorção:

$$k_a C_j^* (1 - \sigma) = k_d \sigma \quad (4.10)$$

$$\sigma = \frac{K C_j^*}{1 + K C_j^*} \quad (4.11)$$

onde K é a constante de equilíbrio de adsorção ($= k_a/k_d$).

A fração da superfície coberta por moléculas de adsorvato, σ , é dada em função da capacidade máxima de adsorção do adsorvente ($q_{m\acute{a}x}$) em uma monocamada.

$$\sigma = q_j^* / q_{m\acute{a}x_j} \quad (4.12)$$

Assim, a isoterma de Langmuir é expressa pela Equação (4.13).

$$q_j^* = \frac{q_{m\acute{a}x_j} K C_j^*}{1 + K C_j^*} \quad (4.13)$$

Os parâmetros dessa isoterma podem ser obtidos através do ajuste da equação na forma não linear (Equação (4.13)) ou através da equação linearizada. A forma mais usada de linearização da isoterma de Langmuir é representada pela Equação (4.14).

$$\frac{C_j^*}{q_j^*} = \frac{1}{q_{máx_j}} C_j^* + \frac{1}{K q_{máx_j}} \quad (4.14)$$

4.6.3.2 Isothermas Para Adsorção Multicomponente

Muitos sistemas de adsorção contêm mais de um adsorvato. Para esses sistemas multissolutos, os dados de equilíbrio monocomponentes podem ser utilizados para prever o comportamento do equilíbrio da adsorção multicomponente através das correlações apresentadas a seguir.

- Isotherma de Langmuir Competitiva

A isoterma de Langmuir competitiva é baseada nas mesmas hipóteses do modelo de Langmuir para a adsorção de um único componente. É uma extensão da isoterma de Langmuir que inclui no denominador o efeito da competição entre os adsorvatos (MARKHAM e BENTON, 1931).

$$q_j^* = \frac{q_{max_j} K_j C_j^*}{1 + \sum_{n=1}^{NC} K_n C_n^*} \quad (4.15)$$

onde K_j e q_{max_j} são obtidas dos dados de monocomponentes e NC é o número de componentes adsorvidos.

A grande vantagem desse modelo é a sua simplicidade, visto que há um pequeno número de parâmetros requeridos (CAVAZZINI *et al.*, 2002).

- Isoterma de Langmuir Competitiva Modificada

Os dados experimentais podem ter um melhor ajuste quando um termo linear é introduzido na isoterma (SCHMIDT-TRAUB, 2005). Assim, a equação de Langmuir competitiva modificada apresenta a seguinte forma:

$$q_j^* = h_j C_j^* + \frac{q_{max_j} K_j C_j^*}{1 + \sum_{n=1}^{NC} K_n C_n^*} \quad (4.16)$$

onde h_j é a constante de equilíbrio linear para o componente j .

- Isoterma Bi-Langmuir Competitiva

A isoterma bi-Langmuir competitiva contém um termo adicional que representa a adsorção das moléculas de soluto em um segundo grupo independente de sítios do adsorvente (SCHMIDT-TRAUB, 2005). Essa isoterma conta com dois parâmetros K (K_1 e K_2) e dois parâmetros representativos da concentração de saturação na fase sólida ($q_{máx1}$ e $q_{máx2}$) para cada componente.

$$q_j^* = \frac{q_{max1_j} K_{1,j} C_j^*}{1 + \sum_{n=1}^{NC} K_{1,n} C_n^*} + \frac{q_{max2_j} K_{2,j} C_j^*}{1 + \sum_{n=1}^{NC} K_{2,n} C_n^*} \quad (4.17)$$

- Modelo baseado na Isoterma de Freundlich

A isoterma de Langmuir competitiva foi proposta por Fritz and Schliinder (1974) (SUZUKI, 1990). A equação tem a seguinte forma:

$$q_j^* = \frac{a_j (C_j^*)^{b_j + b_{jj}}}{(C_j^*)^{b_{jj}} + a_{jn} (C_n^*)^{b_{jn}}} \quad (4.18)$$

onde a_j , b_j são parâmetros relativos aos componentes puros e b_{jj} , b_{jn} , a_{jn} são parâmetros de interação binárias entre os adsorvatos.

Essa equação frequentemente envolve problemas de inconsistência com os dados dos componentes puros e falta de consistência termodinâmica. No entanto, devido ao grande número de parâmetros, o ajuste dos dados experimentais se torna satisfatório (SUZUKI, 1990).

4.6.4 Revisão dos Modelos de Adsorção em Colunas de Leito Fixo

Os modelos para a adsorção encontrados na literatura apresentam diferentes níveis de complexidade tanto para o equacionamento da fase líquida como para a taxa de transferência de massa para a fase sólida. Alguns autores consideram um perfil de concentração do soluto dentro do adsorvente (Equação (4.7)).

Susu (2000) modelou a adsorção de compostos sulfurados e aromáticos presentes no querosene em um leito de argila. O autor considerou a resistência no filme líquido, o efeito da dispersão axial e a resistência interna considerando um perfil de concentração interno em função do raio da partícula. O equilíbrio de cada adsorvato foi representado pela isoterma de Freundlich sem considerar o efeito competitivo entre os compostos na adsorção. O coeficiente de transferência de massa foi calculado através de uma correlação da literatura e o modelo conseguiu descrever o comportamento dos dados experimentais.

Sulaymon e Ahmed (2008) estudaram a adsorção multicomponente de furfural e compostos fenólicos em carvão ativado. Os autores consideraram a resistência no filme líquido ao redor da partícula e a resistência interna à difusão com o perfil de concentração dentro da partícula. Os autores utilizaram a isoterma de Langmuir competitiva e puderam avaliar o efeito inibitório dos compostos fenólicos na adsorção do furfural. Os coeficientes de transferência de massa e de dispersão axial foram calculados a partir de correlações da literatura. O modelo se mostrou satisfatório para representar os dados experimentais.

Luz (2009) também considerou um perfil de concentração dentro do adsorvente em seu estudo da adsorção em leito fixo de compostos BTX (benzeno, tolueno e o-xileno) de efluentes petroquímicos utilizando carvão ativado. A modelagem foi feita considerando fluxo unidirecional na direção z. Para o equilíbrio foi utilizada o modelo baseado na isoterma Freundlich para adsorção multicomponente. Além disso, o efeito da dispersão axial foi desprezado e para representar a taxa de adsorção duas resistências à transferência de massa foram consideradas: resistência externa do fluido e com difusão intrapartícula. A autora ainda considerou o coeficiente de difusão variável, admitindo que este aumentasse exponencialmente com o aumento da cobertura da superfície da partícula. Os parâmetros cinéticos e de equilíbrio termodinâmico foram obtidos experimentalmente

em reatores batelada para os compostos BTX mono e multicomponente, onde a competitividade por sítio ativo de adsorção também foi investigada.

Esse tipo de modelo que considera o perfil de concentração dentro do sólido pode representar mais detalhadamente o processo de adsorção. No entanto, este detalhamento dificulta a solução matemática e por isso, algumas simplificações têm sido usadas considerando que a variação da concentração em função do raio da partícula é muito pequena podendo ser desprezada. Uma simplificação muito usada que evita a complexidade de resolver equações diferenciais para difusão intrapartícula considera a aproximação de força motriz linear à transferência de massa. Outra simplificação muito usada é a consideração de equilíbrio local que elimina a necessidade de considerar a cinética de adsorção (CHU, 2004). Nestes casos simplificados, as concentrações nas fases sólida e fluida variam apenas com a altura do leito e com o tempo.

Santacesaria *et al.* (1982) propuseram o modelo de difusão no poro considerando o efeito da dispersão axial, a resistência a transferência de massa no filme líquido externo, mas negligenciaram a variação radial da concentração na partícula. Os autores fizeram essa consideração para diminuir o esforço computacional. O coeficiente de transferência de massa (K_L) foi calculado a partir dos coeficientes interno e externo de transferência de massa que são obtidos através de correlações da literatura. Esse modelo foi aplicado para a adsorção de *m*-xileno e *p*-xileno, onde o equilíbrio foi representado pela isoterma de Langmuir competitiva. O resultado obtido com essa modelagem conseguiu descrever o comportamento competitivo dos componentes, onde o *p*-xileno ocupa os sítios ativos ocupados pelo *m*-xileno, deslocando-o para fora da coluna.

Lucena (1999) testou dois tipos de modelos para estudar a adsorção de α -lactalbumina e β -lactoglobulina em resinas trocadoras de ânions e desenvolver uma rotina computacional para um sistema de leito móvel simulado para a separação dessas proteínas. O primeiro modelo testado foi o de equilíbrio local sem a resistência à transferência de massa. Depois foi testado o modelo de força motriz linear com a resistência a transferência de massa no filme líquido. As isotermas testadas foram a linear e de Langmuir competitiva. Os modelos, apesar de simplificados conseguiram descrever o comportamento dos dados experimentais que não apresentaram efeitos de dessorção da α -lactalbumina devido à adsorção da β -lactoglobulina.

Peruzzo (2003), em seu estudo sobre a adsorção do corante verde malaquita de efluentes da indústria têxtil usando carvão ativado, aplicou o modelo de força motriz linear para representar a transferência de massa da fase líquida para a fase sólida. Para a determinação do coeficiente de transferência de massa, a autora usou a metodologia proposta por Chern e Chien (2002) que usa a derivada da curva de ruptura experimental em $C/C_0 = 0,5$. O coeficiente de dispersão axial foi calculado através da correlação de Rittmann. A autora obteve resultados com erro máximo de 18% em comparação aos dados experimentais e propôs o teste de um modelo que considere a difusão interna na partícula.

Cerutti (2007) modelou a dessulfurização por adsorção de gasolina sintética utilizando zeólita como adsorvente. Usou tiofeno para representar os compostos sulfurados em uma matriz de hexano. Os coeficientes de transferência de massa e de dispersão axial foram calculados por meio de correlações encontradas na literatura. O modelo de difusão no poro apresentado por Santacesaria *et al.* (1982) foi utilizado e representou bem o comportamento dos dados experimentais.

Muzic *et al.* (2010) estudaram a adsorção de compostos sulfurados de diesel comercial usando carvão ativado. Para a modelagem da coluna de leito fixo, os autores consideraram escoamento unidirecional e aplicaram o modelo com apenas a resistência no filme líquido externo considerando a equação de força motriz linear para representar a adsorção de compostos sulfurados. O valor inicial para o coeficiente de transferência de massa (k_e) foi calculado com base no número de Sherwood a partir de uma correlação encontrada na literatura e posteriormente foi ajustado aos dados experimentais usando o método de Nelder-Mead. Para o equilíbrio foi utilizada a isoterma de Langmuir, cujos parâmetros foram obtidos através de experimentos realizados em batelada.

Perina e Borba (2013) modelaram a adsorção em leito fixo de compostos sulfurados utilizando alumina com níquel como adsorvente. O modelo adotado considera o efeito da dispersão axial na fase líquida, representa a taxa de transferência de massa para a fase sólida pela força motriz linear e o equilíbrio é dado pela isoterma de Langmuir. O coeficiente de transferência de massa e os parâmetros da isoterma foram obtidos por meio de um ajuste dos dados experimentais utilizando o método de otimização SimplexD downhill. Como o modelo proposto, os autores testaram a influência da porcentagem de níquel no adsorvente

no processo de adsorção. Concluíram que quanto maior a concentração de níquel, maior a quantidade removida de compostos sulfurados.

Para esses modelos mais simplificados que não levam em conta o perfil de concentração no adsorvente, não é necessário resolver as equações diferenciais parciais para obter a concentração em cada partícula. Este procedimento reduz drasticamente o número de equações e a complexidade do problema.

Devido à vasta aplicabilidade, juntamente com sua mais fácil resolução, em comparação aos modelos que consideram o perfil de concentração dentro do adsorvente, foram empregados neste trabalho modelos simplificados que consideram o equilíbrio instantâneo ou a força motriz linear para a transferência de massa. Esses modelos são apresentados no Capítulo 5.

4.7 MÉTODO NUMÉRICO

Nos casos em que os modelos matemáticos usados para representar os fenômenos estudados são baseados em equações diferenciais, como é o caso da adsorção, métodos numéricos são usados com a função de resolver essas equações substituindo as derivadas existentes por expressões algébricas que envolvem a função incógnita (MALISKA, 1995).

Quando é feita a manipulação numérica da substituição das derivadas por equações algébricas, a solução obtida é sempre aproximada e coincide com a solução real apenas dentro de certa tolerância (PINTO e LAGE, 2001).

O primeiro passo para a transformação das equações diferenciais em equações algébricas é chamada discretização do domínio da variável independente. A discretização consiste em dividir o domínio de cálculo em certo número de subdomínios. Essa discretização é exemplificada na FIGURA 10 para um caso unidimensional.

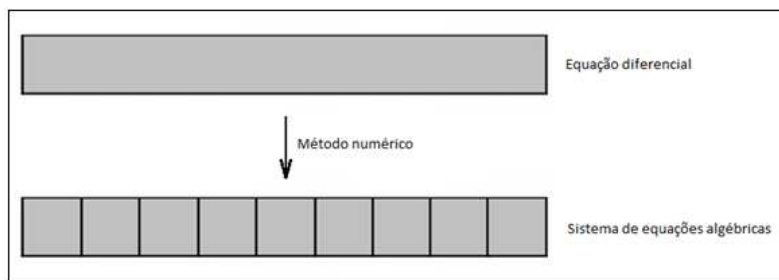


FIGURA 10 - A TAREFA DO MÉTODO NUMÉRICO
FONTE: O AUTOR (2014).

Quando os subdomínios possuem o mesmo tamanho tem-se uma malha uniforme (FIGURA 11). Alguns casos apresentam vantagens numéricas com o uso de malhas não uniformes, onde os subdomínios apresentam tamanhos diferentes (PINTO e LAGE, 2001).

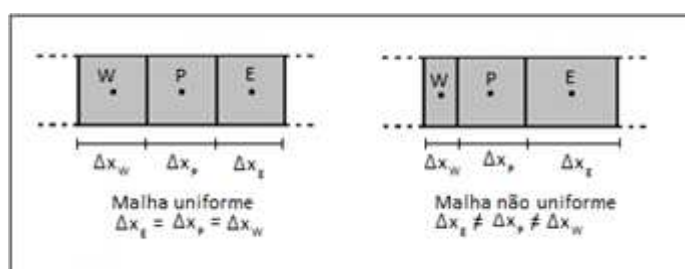


FIGURA 11 - DIFERENÇA ENTRE MALHA UNIFORME E NÃO UNIFORME.
FONTE: O AUTOR (2014).

O segundo passo é a geração das aproximações das derivadas das variáveis dependentes que aparecem nas equações diferenciais. A forma como o método numérico faz essa aproximação é o que caracteriza o tipo do método numérico.

Entre os diversos métodos disponíveis, os mais utilizados em problemas de engenharia são: Diferenças Finitas (MDF), Elementos finitos (MEF) e Volumes Finitos (MVF).

O MVF é diferente dos outros, pois a integração das equações nos volumes de controle expressa exatamente a conservação das propriedades para cada célula. Essa é uma característica que torna o conceito do método muito mais fácil de ser entendido comparado aos outros métodos (VEERSTEEG e MALALASEKERA, 2007)

Peruzzo (2003), Cerutti (2003), Cerutti (2007), Luz (2009) e Perina e Borba (2013) utilizaram o método dos volumes finitos para a discretização das equações dos modelos de adsorção. Devido aos resultados satisfatórios mostrados pelos

autores, o método dos volumes finitos foi escolhido para a discretização dos modelos testados nesse trabalho.

4.7.1 Método dos Volumes Finitos

A obtenção das equações aproximadas no MVF pode ser feita realizando-se balanços da propriedade conservada para cada um dos subdomínios ou integrando a equação da conservação, na forma conservativa, no volume de um subdomínio. Ambas as formas são equivalentes, pois a equação da conservação se originou através do balanço da propriedade em um volume finito (PINTO e LAGE, 2001; MALISKA, 1995).

A integração da equação da conservação na forma conservativa é, em muitos casos, mais fácil, já que muitas grandezas têm balanços bem complexos (PINTO e LAGE, 2001).

A Equação (4.19) representa a equação da conservação na forma generalizada, em coordenadas cartesianas, podendo representar a transferência global de massa, quantidade de movimento, energia ou espécie química. No lado direito da Equação (4.19) os primeiros termos correspondem aos processos de difusão nas três direções coordenadas e, o último termo, é o termo de geração ou termo fonte. No lado esquerdo da igualdade, o primeiro termo é o termo transiente e os outros são os termos convectivos nas três direções coordenadas (MALISKA, 1995).

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\phi) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho u\phi) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho v\phi) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho w\phi) = \frac{\partial}{\partial x}\left(\Gamma \frac{\partial\phi}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(\Gamma \frac{\partial\phi}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\Gamma \frac{\partial\phi}{\partial z}\right) + S\phi \quad (4.19)$$

onde:

ρ é a densidade;

u, v, w são as componentes da velocidade nas direções coordenadas x, y e z respectivamente;

ϕ é a propriedade em estudo;

Γ é o coeficiente que depende da variável em estudo.

S^ϕ é o termo de geração de ϕ .

De acordo com tipo de fenômeno em estudo os termos da Equação (4.19) podem assumir as formas apresentadas na TABELA 2.

TABELA 2 - VALORES DOS PARÂMETROS GENÉRICOS ϕ E Γ DE ACORDO COM A EQUAÇÃO DE CONSERVAÇÃO.

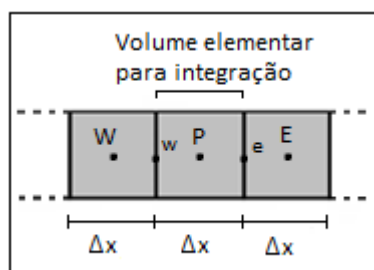
| Equação de conservação | | | | | | |
|------------------------|--------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|---------|-----------------|
| Coefic. | Massa Global | Quantidade de movimento em x | Quantidade de movimento em y | Quantidade de movimento em z | Energia | Espécie Química |
| ϕ | 1 | u | v | w | T | C |
| Γ | 0 | μ | μ | μ | k/C_p | ρD |

ADAPTADO DE: MALISKA (1995)

Para simplificar, como um exemplo considera-se a variação da propriedade ϕ somente com o tempo e na direção x sem o termo de geração:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\phi) + \frac{\partial}{\partial x}(\rho u\phi) = \frac{\partial}{\partial x}\left(\Gamma \frac{\partial\phi}{\partial x}\right) \quad (4.20)$$

A aproximação numérica da Equação (4.20) em uma malha uniforme é dada pela integração desta equação no volume elementar P mostrado na FIGURA 12.



**FIGURA 12 - VOLUME ELEMENTAR USADO PARA A INTEGRAÇÃO.
FONTE: O AUTOR (2014)**

Realizando a integração:

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \frac{\partial}{\partial t} (\rho\phi) dx dt + \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \frac{\partial}{\partial x} (\rho u\phi) dx dt = \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \frac{\partial}{\partial x} \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) dx dt \quad (4.21)$$

$$\int_w^e (\rho\phi - \rho\phi^0) dx + \int_t^{t+\Delta t} (\rho u\phi_e - \rho u\phi_w) dt = \int_t^{t+\Delta t} \left[\left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_e - \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_w \right] dt \quad (4.22)$$

Como convenção a representação da propriedade em $t+\Delta t$ não apresenta sobrescrito e o sobrescrito “0” representa a propriedade avaliada no instante de tempo anterior. O integrando é considerado como a média representativa dentro do volume, assim tem-se:

$$(\rho\phi_P - \rho\phi_P^0)\Delta x + \int_t^{t+\Delta t} (\rho u\phi_e - \rho u\phi_w) dt = \int_t^{t+\Delta t} \left[\left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_e - \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_w \right] dt \quad (4.23)$$

Neste momento são necessárias as definições das funções de interpolação no tempo e no espaço.

- Função de interpolação no tempo

É necessário decidir como avaliar a variável ϕ e sua derivada nas faces do volume no intervalo de tempo Δt . Essa avaliação pode ser no início, no fim ou em uma posição intermediária do intervalo de tempo. O símbolo θ é usado para representar a essa posição da avaliação no intervalo temporal.

$$(\rho\phi_P - \rho\phi_P^0)\Delta x + (\rho u\phi_e^\theta - \rho u\phi_w^\theta)\Delta t = \left[\left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_e^\theta - \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_w^\theta \right] \Delta t \quad (4.24)$$

A função de interpolação no tempo é descrita pela Equação (4.25).

$$\phi^\theta = \theta\phi + (1 - \theta)\phi^0 \quad (4.25)$$

De acordo com o valor de θ três formulações de interpolação no tempo são possíveis: *explícita*, *implícita* e *totalmente implícita*. Quando esta variável θ assume o

valor zero, um novo valor da variável da equação é calculado a partir das outras variáveis no instante de tempo imediatamente anterior, caracterizando a formulação explícita. Quando θ assume o valor um, todas as variáveis na equação estão sendo avaliadas no mesmo instante de tempo, o que caracteriza a formulação totalmente implícita. Para qualquer outro valor, a formulação é dita implícita. A formulação implícita com valor $\theta=0,5$ é chamada de esquema Crank-Nicolson. A FIGURA 13 representa uma simplificação do princípio das três formulações.

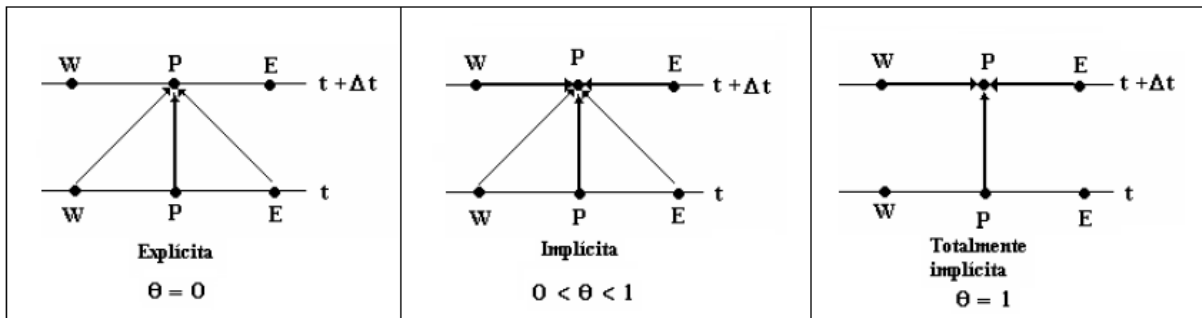


FIGURA 13 - TIPOS DE FUNÇÕES DE INTERPOLAÇÃO NO TEMPO.
ADAPTADO DE: MALISKA (1995)

- Função de interpolação no espaço

Para a avaliação da propriedade em estudo e da sua derivada nas faces dos volumes, as funções usadas podem ser lineares ou não.

A definição da função de interpolação adequada depende do fenômeno que está sendo estudado. Para casos onde predomina o fenômeno de convecção, a velocidade tende ao infinito, a influência da difusão não é percebida, e a propriedade é “arrastada” pelo domínio quase sem sofrer alterações. No outro extremo, quando predomina a difusão, a propriedade varia linearmente pelo domínio.

Para casos intermediários entre esses dois extremos, existem infinitas soluções para o balanço entre os termos convectivos e difusivos. A FIGURA 14 mostra esses casos.

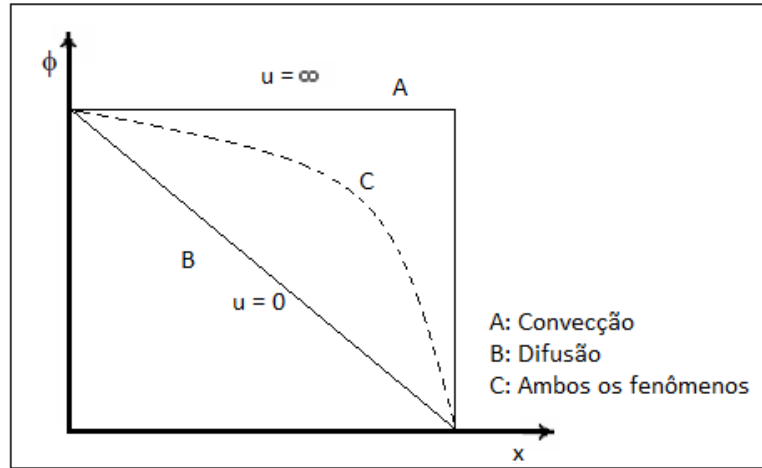


FIGURA 14 - COMPORTAMENTO IDEALIZADO DA PROPRIEDADE ϕ PERANTE OS FENOMENOS DE CONVECÇÃO E DIFUSÃO. ADAPTADO DE: MALISKA (1995)

As funções de interpolação unidimensionais para os termos advectivos e difusivos podem ser expressas genericamente por:

$$\phi_e = (1/2 + \alpha_e)\phi_P + (1/2 - \alpha_e)\phi_E \quad (4.26)$$

$$\phi_w = (1/2 + \alpha_w)\phi_W + (1/2 - \alpha_w)\phi_P \quad (4.27)$$

$$\left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x}\right)_e = \beta_e \left(\frac{\phi_E - \phi_P}{\Delta x}\right) \quad (4.28)$$

$$\left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x}\right)_w = \beta_w \left(\frac{\phi_P - \phi_W}{\Delta x}\right) \quad (4.29)$$

onde:

α_e e α_w coeficientes dos termos advectivos das funções de interpolação assumindo valores entre $-1/2$ e $1/2$.

β_e e β_w coeficientes dos termos difusivos das funções de interpolação, assumindo valores entre 0 e 1.

- Esquema CDS (*Central Differencing Scheme*)

O esquema CDS consiste em utilizar funções de interpolações lineares entre nós consecutivos para avaliar as propriedades das faces a partir das propriedades dos pontos centrais.

$$\phi_e = \frac{\phi_P + \phi_E}{2} \quad (4.30)$$

$$\phi_w = \frac{\phi_W + \phi_P}{2} \quad (4.31)$$

$$\left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_e = \left(\frac{\phi_E - \phi_P}{\Delta x} \right) \quad (4.32)$$

$$\left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_w = \left(\frac{\phi_P - \phi_W}{\Delta x} \right) \quad (4.33)$$

Logo, para esse esquema:

$$\alpha_e = \alpha_w = 0 \quad (4.34)$$

$$\beta_e = \beta_w = 1 \quad (4.35)$$

O uso desse esquema em problemas de convecção dominante gera instabilidades, levando a soluções que apresentam oscilações numéricas em regiões de grandes gradientes (MALISKA, 1995). Um exemplo de uma solução numérica com oscilações está mostrado na FIGURA 15.

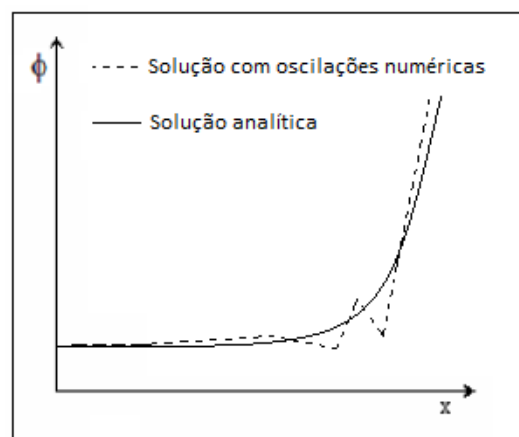


FIGURA 15 - OSCILAÇÃO NUMÉRICA.
ADAPTADO DE: PINTO E LAGE (2001)

- Esquema UDS (*Upwind Differencing Scheme*)

A avaliação das derivadas neste esquema é feita de modo análogo à feita no esquema CDS. A mudança nesse esquema é a forma de avaliar as propriedades ϕ_e e ϕ_w :

$$\phi_w = \phi_W; \quad \phi_e = \phi_P \quad ; \quad u > 0 \quad (4.36)$$

$$\phi_w = \phi_P \quad ; \quad \phi_e = \phi_E \quad ; \quad u < 0 \quad (4.37)$$

Assim, os coeficientes para esse esquema são:

$$\alpha_e = \alpha_w = 1/2 \quad (4.38)$$

$$\beta_e = \beta_w = 1 \quad (4.39)$$

O uso do esquema UDS para problemas com grandes gradientes de propriedades tende a suavizar esses gradientes, gerando uma solução com difusão numérica, como mostrado na FIGURA 16 (MALISKA, 1995).

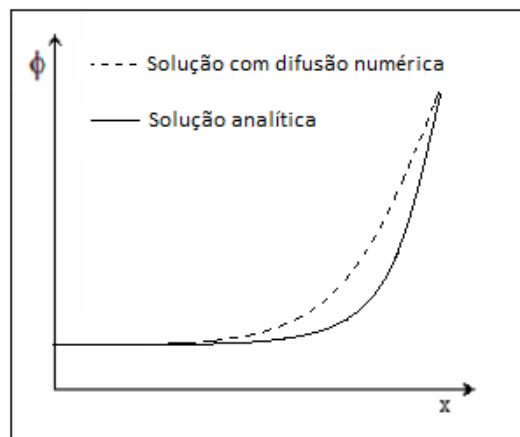


FIGURA 16 - DIFUSÃO NUMÉRICA.
ADAPTADO DE: PINTO E LAGE (2001)

- WUDS – *Weighted Upstream Differencing Scheme*

No esquema WUDS, os coeficientes α e β são calculados em função do número de Peclet da malha (Pe_m) e servem como pesos entre a convecção e a difusão (MALISKA, 1995).

$$\alpha_e = \frac{Pe_m^2}{10 + 2Pe_m^2} \quad (4.40)$$

$$\beta_e = \frac{1 + 0,005Pe_m^2}{1 + 0,05Pe_m^2} \quad (4.41)$$

$$Pe_m = \frac{u\Delta x}{\Gamma} \quad (4.42)$$

- Cálculo da difusividade nas faces

A difusividade Γ pode ser um valor constante para todo o domínio de cálculo ou ser função da coordenada espacial, sendo necessária a sua avaliação nas faces dos volumes.

Patankar (1980) sugere o cálculo da difusividade nas faces como uma média harmônica para malhas uniformes.

$$\Gamma_w = \frac{2\Gamma_w\Gamma_p}{(\Gamma_w + \Gamma_p)} \quad (4.43)$$

$$\Gamma_e = \frac{2\Gamma_p\Gamma_e}{(\Gamma_p + \Gamma_e)} \quad (4.44)$$

Sendo necessária uma avaliação do caso em estudo para a definição da maneira mais adequada para avaliar as difusividades nas faces dos volumes.

Para o exemplo da variação de ϕ no tempo e unidimensional no espaço, adotando a formulação implícita, usando o esquema CDS e considerando Γ constante em todo o domínio, a Equação (3.24) apresenta a seguinte forma.

$$(\rho\phi_P - \rho\phi_P^0)\Delta x + (\rho u\phi_e^\theta - \rho u\phi_w^\theta)\Delta t = \left[\left(\Gamma \frac{\partial\phi}{\partial x} \right)_e^\theta - \left(\Gamma \frac{\partial\phi}{\partial x} \right)_w^\theta \right] \Delta t \quad (4.45)$$

$$\begin{aligned} (\rho\phi_P - \rho\phi_P^0)\Delta x + \rho u\Delta t \left(\frac{\phi_P + \phi_E}{2} \right) - \rho u\Delta t \left(\frac{\phi_W + \phi_P}{2} \right) \\ = \Gamma\Delta t \left(\frac{\phi_E - \phi_P}{\Delta x} \right) - \Gamma\Delta t \left(\frac{\phi_P - \phi_W}{\Delta x} \right) \end{aligned} \quad (4.46)$$

$$(\rho\phi_P - \rho\phi_P^0)\Delta x + \frac{\rho u\Delta t}{2} \phi_E - \frac{\rho u\Delta t}{2} \phi_W = \frac{\Gamma\Delta t}{\Delta x} \phi_E - \frac{2\Gamma\Delta t}{\Delta x} \phi_P + \frac{\Gamma\Delta t}{\Delta x} \phi_W \quad (4.47)$$

A Equação (4.47) pode ser reescrita na forma:

$$A_p\phi_P = A_e\phi_E + A_w\phi_W + B_p \quad (4.48)$$

onde:

$$A_p = \rho\Delta x + \frac{2\Gamma\Delta t}{\Delta x} \quad (4.49)$$

$$A_e = \frac{\Gamma\Delta t}{\Delta x} - \frac{\rho u\Delta t}{2} \quad (4.50)$$

$$A_w = \frac{\Gamma\Delta t}{\Delta x} + \frac{\rho u\Delta t}{2} \quad (4.51)$$

$$B_p = \rho\phi_P^0 \Delta x \quad (4.52)$$

Esses coeficientes são válidos para todos os volumes de controle internos.

Quando empregada a formulação explícita, todos os termos da equação dependentes da propriedade ϕ no instante de tempo anterior serão agrupados no termo fonte B_p .

Para a aplicação das condições de contorno do problema, deve ser escolhida uma forma de discretizar essas condições. A escolha da melhor forma de discretização depende do tipo da condição de contorno do problema como, por

exemplo, se a variável tem um valor constante ou o fluxo constante no contorno. A seguir são mostradas algumas formas de realizar a discretização das condições de contorno.

- Condições de contorno

Existem várias formas de aplicar as condições de contorno para o método dos volumes finitos. Uma delas é o uso de meio volume, onde a malha é criada de maneira que o ponto central do volume de controle fique sobre a fronteira. O uso do meio volume apresenta como problema a não conservação das propriedades envolvidas nos contornos (MALISKA, 1995).

Outra maneira é a incorporação da condição de contorno nos volumes vizinhos aos contornos. Neste caso, são usados volumes inteiros em todo o domínio e é necessário realizar balanços para todos os volumes, independente do tipo da condição de contorno (PINTO e LAGE, 2001).

As condições de contorno também podem ser aplicadas através do uso de volumes fictícios. A vantagem do uso de volumes fictícios está na facilidade na aplicação das condições de contorno, respeitando os princípios de conservação para todo o domínio. Os coeficientes e termos fontes são válidos para todos os volumes reais, não sendo necessário incorporar as condições de contorno nos volumes adjacentes aos contornos. A desvantagem desse método é a criação de novas incógnitas que aumenta o tamanho do sistema linear, demandando maior gasto de memória e tempo de processamento (MALISKA, 1995).

A FIGURA 17 mostra a discretização unidimensional usando cada um desses métodos para a aplicação das condições de contorno.

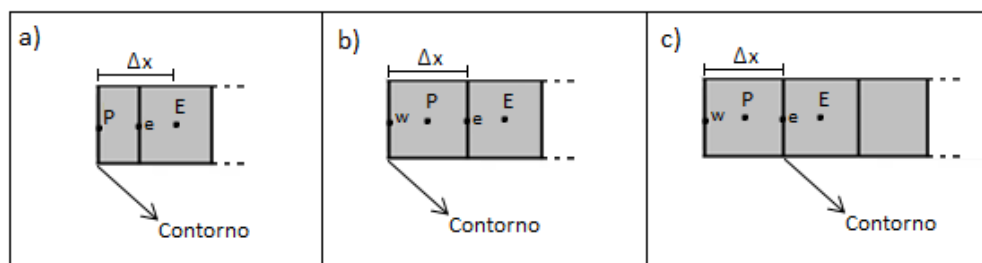


FIGURA 17 - DISCRETIZAÇÃO UNIDIMENSIONAL COM: A) MEIO VOLUME; B) VOLUME INTEIRO NO CONTORNO; C) VOLUME FICTÍCIO. ADAPTADO DE: PINTO E LAGE (2001)

4.7.2 Solução para o Sistema de Equações Lineares

Depois de usar o método dos volumes finitos para a aproximação das equações diferenciais parciais, é necessário um método de solução para o sistema de equações que foram geradas.

Existem vários métodos para solução de sistemas lineares, os mais usados são os métodos iterativos, entre eles: método de Gauss-Siedel, Método de Jacobi, *Modified Strongly Implicit* (MSI) e TDMA (*TriDiagonal Matrix Algorithm*).

O método TDMA é conhecido como método linha por linha, resolvendo diretamente uma linha, ou seja, um problema unidimensional. A resolução de problemas bi e tridimensionais são iterativas, com a varredura se processando linha por linha e coluna por coluna. Por ser de fácil implementação para sistemas unidimensionais, este método é o mais usados nestes casos.

Para sistemas unidimensionais, o método TDMA resolve de forma direta sistemas de equações algébricas cuja matriz de coeficientes é do tipo tridiagonal, como a Equação (4.48).

O objetivo é obter uma solução direta do tipo:

$$\phi_P = P_P \phi_E + Q_P \quad (4.53)$$

onde: P_P e Q_P são coeficientes do método TDMA.

Reescrevendo a Equação (4.53) para o nó W:

$$\phi_W = P_W \phi_P + Q_W \quad (4.54)$$

Substituindo a Equação (4.54) na Equação (4.48):

$$A_p \phi_P = A_e \phi_E + A_w (P_W \phi_P + Q_W) + B_p \quad (4.55)$$

Isolando ϕ_P na Equação (4.55), chega-se a:

$$\phi_P = \left[\frac{A_e}{A_p - A_w P_W} \right] \phi_E + \left[\frac{B_p + A_w Q_W}{A_p - A_w P_W} \right] \quad (4.56)$$

Comparando-se as Equações (4.53) e (4.56), os coeficientes do método TDMA são obtidos.

$$P_P = \left[\frac{A_e}{A_p - A_w P_W} \right] \quad (4.57)$$

$$Q_P = \left[\frac{B_p + A_w Q_W}{A_p - A_w P_W} \right] \quad (4.58)$$

Os coeficientes obtidos pelas Equações (4.57) e (4.58) são válidos para os volumes internos ($P=2$ a $N-1$). Para o primeiro volume da malha ($P=1$), não existe o volume oeste (W), portanto o coeficiente $A_w = 0$, e os coeficientes para esse volume são dados pelas equações (4.59) e (4.60).

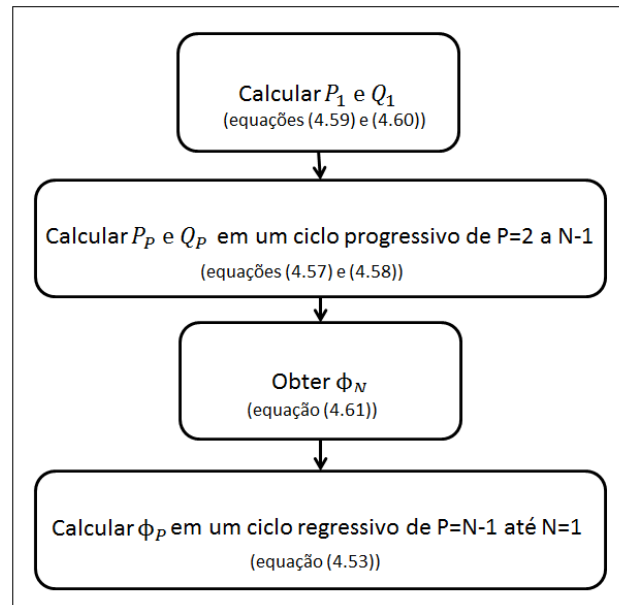
$$P_1 = \left[\frac{A_e}{A_p} \right] \quad (4.59)$$

$$Q_1 = \left[\frac{B}{A_p} \right] \quad (4.60)$$

O último volume ($P=N$) não existe vizinho ao leste (E), portanto $A_e = 0$, com isso $P_N = 0$ e a Equação (4.53) se reduz a:

$$\phi_N = Q_N \quad (4.61)$$

Com os coeficientes do método calculados para toda a malha, o algoritmo para aplicar o TDMA é mostrado na FIGURA 18.



**FIGURA 18 - ALGORITMO PARA APLICAÇÃO DO MÉTODO TDMA.
FONTE: O AUTOR (2014)**

4.7.3 Consistência, Estabilidade e Convergência

Quando uma equação diferencial é resolvida numericamente, a solução obtida deve se aproximar ao máximo da solução real. A qualidade da solução obtida depende da consistência das equações geradas na aproximação numérica da equação diferencial e da estabilidade e convergência do método numérico empregado (FORTUNA, 2000).

- Consistência

Quando os tamanhos da malha espacial e temporal tendem a zero, a aproximação numérica deve reproduzir a equação diferencial. Assim, para que a discretização usada no método numérico seja consistente, os erros de truncamento devem tender a zero quando o número de pontos da malha tende ao infinito (MALISKA, 1995; FORTUNA, 2000).

A vantagem dos modelos numéricos desenvolvidos a partir das equações na forma conservativa usando volumes finitos é que são sempre consistentes (MALISKA, 1995).

- Estabilidade

Um método é estável quando os erros ou perturbações na solução não são amplificados sem limites. Esses erros podem ter duas origens: condições de contorno ou iniciais aproximadas de maneira incorreta ou o acúmulo de erros de arredondamento cometidos pelo computador (FORTUNA, 2000).

O crescimento dos erros a cada etapa de cálculo deve ser evitado, pois é relativo apenas ao método numérico e não tem relação física com o problema. A forma de evitar essa amplificação dos erros é seguir critérios de estabilidade que são condições onde o método numérico é estável (FORTUNA, 2000).

Uma técnica muito utilizada para determinar critérios de estabilidade é a análise de Von Neumann. Entretanto, devido à complexidade de algumas equações diferenciais nem sempre é possível a determinação dos critérios de estabilidade através dessa análise, sendo necessário recorrer a experimentos numéricos (FORTUNA, 2000).

Fortuna (2000) divide os métodos numéricos com relação à estabilidade em três grupos:

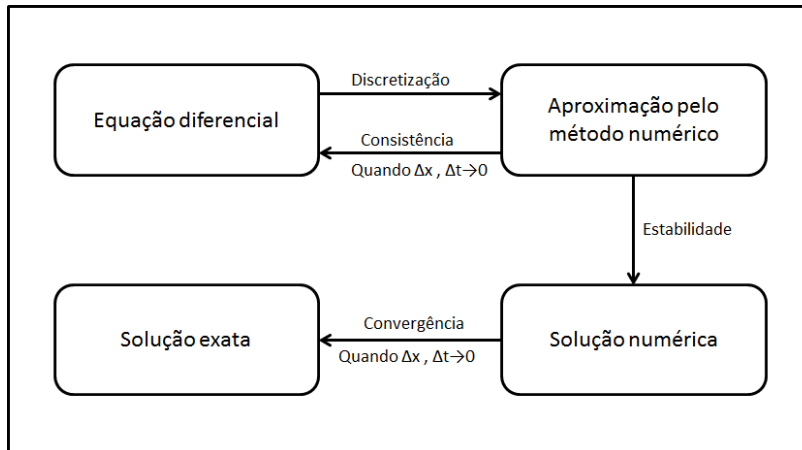
- Condicionalmente estáveis: para que soluções estáveis sejam obtidas com esses métodos, as condições de estabilidade devem ser satisfeitas. A grande maioria dos métodos explícitos é desse tipo.
- Incondicionalmente estáveis: sempre apresentam soluções numéricas estáveis, não dependendo dos critérios de estabilidade. Pertencem a esse grupo os métodos implícitos e alguns casos específicos de métodos explícitos.
- Incondicionalmente instáveis: nenhum valor de Δt permite que esses métodos forneçam soluções estáveis.

- Convergência

Um método numérico apresenta convergência se a solução das equações discretizadas tende à solução exata das equações diferenciais, quando o tamanho da malha tende a zero (PINTO e LAGE, 2001).

Segundo Maliska (1995), consistência e estabilidade são condições necessárias e suficientes para a convergência.

A relação entre consistência, estabilidade e convergência está representada na FIGURA 19.



**FIGURA 19 - RELAÇÃO ENTRE CONSISTÊNCIA, ESTABILIDADE E CONVERGÊNCIA.
ADAPTADO DE: FORTUNA (2000)**

5 MODELAGEM MATEMÁTICA

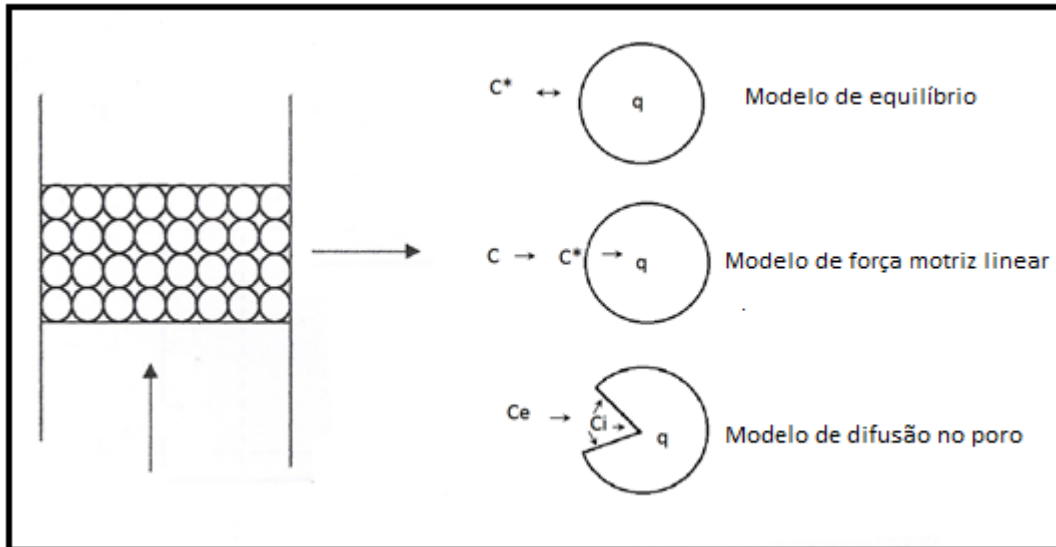
Este capítulo tem por objetivo descrever a metodologia utilizada para a modelagem da adsorção e dessorção da coluna de leito fixo de carvão ativado empregada na dessulfurização do óleo diesel sintético.

As hipóteses adotadas na modelagem matemática considerando uma melhor representação dos dados experimentais coletados previamente foram:

1. Sistema isotérmico;
2. Escoamento laminar;
3. Propriedades físicas constantes (densidade, viscosidade).
4. Fluido Newtoniano;
5. Coordenadas cartesianas;
6. Escoamento unidirecional: na direção do comprimento do leito
7. Perda de carga desprezível;
8. A porosidade do leito é uniforme e constante;
9. Regime transiente;
10. Ausência de gradientes de concentração em função da posição na fase sólida da partícula;

Foram estudados três conjuntos de modelos para representar a transferência de massa nas fases líquida e sólida. Em todos os modelos, desprezou-se o perfil de concentração em função da posição, na fase sólida da partícula; considerou-se apenas uma variação temporal. Para a simulação dos três modelos, se faz necessária ainda a expressão da isoterma de adsorção.

A FIGURA 20 mostra um esquema simplificado dos três modelos utilizados neste trabalho.



**FIGURA 20 - REPRESENTAÇÃO SIMPLIFICADA DOS MODELOS DE EQUILÍBRIO, FORÇA MOTRIZ LINEAR E DIFUSÃO NO PORO.
FONTE: O AUTOR (2014)**

Com base em modelagens de ciclos contínuos de adsorção e dessorção empregados para representar sistemas do tipo PSA (pressure swing adsorption), verificou-se que nestes sistemas a etapa de dessorção poderia ser modelada da mesma forma como a adotada para a adsorção, apenas alterando as condições iniciais da coluna e de contorno. Esta abordagem foi adotada para uma análise qualitativa do fenômeno de dessorção.

5.1 MODELO 1: MODELO DE EQUILÍBRIO

Esse é o modelo mais simples, que considera que a fase fluida e a fase adsorvida dentro da partícula estão sempre em equilíbrio, desconsiderando as resistências à transferência de massa. Segundo Scheer (2002), essa situação é raramente encontrada em sistemas reais, mas as soluções obtidas propiciam que se obtenha uma visão melhor da dinâmica do processo.

Para a modelagem da fase líquida foi considerado que a quantidade de enxofre é pequena, assim a adsorção desse componente não altera a velocidade do fluido através da coluna. Ainda, como um modelo bem simplificado foi considerado um fluxo pistonado ideal. Assim, as equações que descrevem esse modelo são as seguintes:

Para a fase fluida,

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = -v_z \frac{\partial C_j}{\partial z} - \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \rho_s \frac{\partial (q_j)}{\partial t} \quad (5.1)$$

Para a fase sólida,

$$\frac{\partial q_j}{\partial t} = \frac{\partial f_{eq}(C_j)}{\partial C_j} \frac{\partial C_j}{\partial t} \quad (5.2)$$

onde: $f_{eq}(C_j)$ representa a isoterma de adsorção.

5.2 MODELO 2: MODELO DE FORÇA MOTRIZ LINEAR

Este modelo foi utilizado por Muzic *et al.* (2010) para modelar a adsorção de composto sulfurados do diesel comercial. Neste modelo é considerado o efeito da dispersão axial na modelagem da fase líquida.

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C_j}{\partial z^2} - v_z \frac{\partial C_j}{\partial z} - \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \rho_s \frac{\partial (q_j)}{\partial t} \quad (5.3)$$

Para a fase sólida é utilizado o modelo de Força Motriz Linear para representar a resistência à transferência de massa entre a fase sólida e a fase fluida.

$$\frac{\partial (q_j)}{\partial t} = \frac{k_e a_v}{\rho_s} (C_j - C_j^*) \quad (5.4)$$

onde C_j^* é a concentração de equilíbrio na fase líquida obtida através da isoterma de adsorção.

5.3 MODELO 3: MODELO DE DIFUSÃO NO PORO

Santacesaria *et al.* (1982) apresentaram o modelo de poro-difusão como um modelo agrupado de difusão nos poros para prever com boa precisão o comportamento da adsorção em colunas de leito fixo. Nesse modelo as seguintes considerações são adotadas: resistência difusional à transferência de massa externa e intraparticular, difusão axial no fluido, coeficientes de difusão independentes da composição da mistura, partículas esféricas com tamanho e porosidade iguais, velocidade de fluxo e temperatura constantes (CERUTTI, 2007; SCHEER, 2002).

As equações que representam esse modelo são:

- Equação da fase fluida no leito:

$$\frac{\partial C_{ej}}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C_{ej}}{\partial z^2} - v_z \frac{\partial C_{ej}}{\partial z} - \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} K_L \cdot a_v (C_{ej} - C_{ij}) \quad (5.5)$$

onde C_{ej} é a concentração do componente j na fase líquida externa a partícula e C_{ij} é a concentração do componente j na fase fluida interna à partícula.

-Equação da fase fluida interna do sólido:

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_{ij}}{\partial t} = K_L \cdot a_v (C_{ej} - C_{ij}) - \rho_s (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial q_j}{\partial t} \quad (5.6)$$

- Equação para sólido:

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{\partial f_{eq}(C_{ij})}{\partial C_{ij}} \frac{\partial C_{ij}}{\partial t} \quad (5.7)$$

O coeficiente global de transferência de massa K_L é dado por:

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_e} + \frac{1}{k_i} \quad (5.8)$$

onde: k_e é o coeficiente de transferência de massa no filme líquido externo a partícula e k_i é o coeficiente de transferência de massa na fase sólida.

5.4 CONDIÇÕES INICIAIS E DE CONTORNO

5.4.1 Adsorção

- condição inicial: para os três modelos testados, as condições iniciais do leito são de concentração zero tanto para fase sólida como para a fase líquida. Assim:

Em $t=0$ e $0 < z < L$

$$C_j = 0 \quad (5.9)$$

$$q_j = 0 \quad (5.10)$$

- condições de contorno: para os contornos são utilizadas as condições de Danckwerts, onde as concentrações no início e final do leito são obtidas através de balanço de massa, considerando dentro do leito, convecção e difusão; e fora, apenas convecção.

Para $z=0$ ($t>0$): o fluxo mássico total da espécie j (N_{jz}) imediatamente antes da entrada é igual ao fluxo mássico total da espécie j após a sua entrada no leito.

$$N_{jz}|_{z=0-} = N_{jz}|_{z=0+} \quad (5.11)$$

$$C_j^0 v_z = -D_L \left. \frac{\partial C_j}{\partial z} \right|_{z=0} + v_z C_j|_{z=0} \quad (5.12)$$

onde C_j^0 é a concentração da alimentação da coluna.

Para $z=L$ ($t>0$) é feita a mesma consideração da condição de entrada, o fluxo total da espécie j imediatamente antes da saída do leito é igual ao fluxo mássico total da espécie j após a saída.

$$N_{jz}|_{z=L-} = N_{jz}|_{z=L+} \quad (5.13)$$

$$C_j^{saída} v_z = -D_L \frac{\partial C_j}{\partial z} \Big|_{z=L} + v_z C_j|_{z=L} \quad (5.14)$$

Como não há gradiente de concentração da espécie j na saída do leito, ou seja, $C_j^{saída} = C_j|_{z=L}$. Assim, a condição de contorno de saída se resume a:

$$\frac{\partial C_j}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0 \quad (5.15)$$

5.4.2 Dessorção

- condição inicial: para o estudo de dessorção, a condição inicial corresponde à condição de saturação da coluna após o processo de adsorção.

Desta forma, para o tempo inicial do processo de adsorção, e $0 < z < L$:

$$C_j = C_j^{sat} \quad (5.16)$$

$$q_j = q_j^{sat} \quad (5.17)$$

- condições de contorno:

As condições de contorno para a dessorção são as mesmas utilizadas para o processo de adsorção, descritas pelas equações (5.12) e (5.15). A única alteração deve ser feita em $z=0$ ($t>0$) para a concentração de alimentação da coluna, C_j^0 , que neste caso será nula, ou seja, a alimentação consiste apenas de diesel sintético, sem a presença de qualquer contaminante (nitrogenado ou sulfurado):

$$C_j^0 = 0 \quad (5.18)$$

5.5 ESTIMATIVA DE PARÂMETROS

Observando os modelos apresentados na modelagem, alguns parâmetros são necessários para simulação dos processos de adsorção. Há uma variedade de modelos na literatura que permitem o cálculo destes parâmetros. Considerando as características do problema estudado (tipo e composição do fluido, polaridade, escoamento, leito fixo) foram utilizadas as equações descritas a seguir.

5.5.1 Coeficiente de Transferência de Massa no Filme Líquido Externo

O coeficiente de transferência no filme externo (k_e) pode ser calculado com base no número de Sherwood (Sh) (SANTACESARIA *et al.*, 1982; RUTHVEN, 1984).

$$Sh = \frac{(k_e d_p)}{D_m} \quad (5.19)$$

onde: d_p é o diâmetro da partícula e D_m é a difusividade molecular do soluto.

O número de Sherwood pode ser calculado através da correlação de Wakao e Funazukuri (1978) aplicável tanto para gases como para líquidos em leitos empacotados, válida para $3 < Re < 10^4$ (CREMASCO, 1998):

$$Sh = 2,0 + 1,1Re^{0,6}Sc^{1/3} \quad (5.20)$$

onde: Sc é o número de Schmidt calculado em função da viscosidade da mistura (μ_m), da densidade do fluido (ρ_l) e da difusividade molecular (D_m).

$$Sc = \frac{\mu_m}{\rho_l D_m} \quad (5.21)$$

O número de Reynolds (Re) é calculado através da Equação (5.22).

$$Re = \frac{\rho_l v_s d_p}{\mu_m} \quad (5.22)$$

onde v_s é a velocidade superficial do fluido.

5.5.2 Coeficiente de Transferência de Massa da Fase Sólida

O cálculo do coeficiente de transferência de massa na fase sólida (k_i) pode ser feito através da correlação de Gleuckauf (1955):

$$k_i = \frac{10 D_{ef}}{d_p} \quad (5.23)$$

Sendo (D_{ef}) a difusividade efetiva do soluto que é função da tortuosidade da partícula do adsorvente (τ) e da difusividade molecular do soluto (D_m) (CREMASCO, 1998).

$$D_{ef} = D_m \frac{\varepsilon_p}{\tau} \quad (5.24)$$

A tortuosidade pode ser calculada pela correlação apresentada por Siahpoosh *et al.* (2009) como uma função da porosidade da partícula ε_p .

$$\tau = \varepsilon_p + 1,5(1 - \varepsilon_p) \quad (5.25)$$

5.5.3 Coeficiente de Dispersão Axial

O coeficiente de dispersão axial D_L pode ser estimado utilizando a correlação de Butt (1980) que é válida para líquidos em leitos empacotados. Esse coeficiente é dado em função do número de Peclet (Pe) e do número de Reynolds (Re).

$$\varepsilon_b Pe_p = 0,2 + 0,011 Re_p^{0,48} \quad (5.26)$$

$$Pe_p = \frac{v_z d_p}{D_L} \quad (5.27)$$

$$Re_p = \frac{\rho_l v_z d_p}{\mu_m} \quad (5.28)$$

5.5.4 Difusividade Molecular

O cálculo da difusividade molecular, D_m , para líquidos pode ser feito com a equação proposta por Lysis e Ratcliff (1968) que é indicada para solventes orgânicos (CREMASCO,1998).

$$\frac{D_m \mu_m}{T} = \frac{8,52 \cdot 10^{-8}}{V_{bB}^{1/3}} \left[1,40 \left(\frac{V_{bB}}{V_{bA}} \right)^{1/3} + \left(\frac{V_{bB}}{V_{bA}} \right) \right] \quad (5.29)$$

onde: V_{bB} e V_{bA} são os volumes molares do solvente e do soluto, respectivamente, estimados a partir do cálculo do volume de *Le Bas* (LE BAS, 1915 apud REID *et al.*, 1987). Para o composto sulfurado (benzotiofeno), o valor do volume de *Le Bas* calculado foi de 139,7 cm³/mol, para o composto nitrogenado (quinolina) foi de 141,1 cm³/mol e para o *n*-decano foi de 229,4 cm³/mol.

6 SOLUÇÃO NUMÉRICA

Neste Capítulo será apresentada a metodologia usada para a solução dos sistemas de equações diferenciais que representam os modelos mostrados no Capítulo 5.

Os três modelos foram discretizados utilizando o método dos volumes finitos com malhas uniformes para o tempo e espaço.

Com relação à integração no tempo, foi utilizada a abordagem explícita pelo fato da implementação do código computacional ser mais simples quando comparada à abordagem implícita. Para a obtenção das equações aproximadas para os volumes que estão na fronteira do domínio de cálculo foram utilizados volumes fictícios pela facilidade de aplicação das condições de contorno.

6.1 MODELO 1: MODELO DE EQUILÍBRIO

Substituindo a Equação (5.2) da fase sólida na Equação (5.1):

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = -v_z \frac{\partial C_j}{\partial z} - \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \rho_s \frac{\partial f_{eq}(C_j)}{\partial C_j} \frac{\partial C_j}{\partial t} \quad (6.1)$$

Rearranjando a Equação (6.1):

$$\left(1 + \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \rho_s \frac{\partial f_{eq}(C_j)}{\partial C_j} \right) \frac{\partial C_j}{\partial t} = -v_z \frac{\partial C_j}{\partial z} \quad (6.2)$$

(I) (II)

A integração da Equação (6.2) no espaço e no tempo deve ser realizada para o volume de controle em destaque na FIGURA 21.

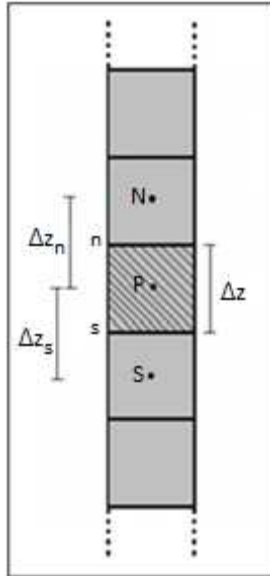


FIGURA 21 - VOLUME DE CONTROLE E SEUS VIZINHOS.
FONTE: O AUTOR (2014).

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_s^n \left(1 + \frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \rho_s \frac{\partial f_{eq}(C_j)}{\partial C_j} \right) \frac{\partial C_j}{\partial t} dz dt = \int_t^{t+\Delta t} \int_s^n \left(-v_z \frac{\partial C_j}{\partial z} \right) dz dt \quad (6.3)$$

(I) (II)

A derivada da isoterma $\left(\frac{\partial f_{eq}(C_j)}{\partial C_j}\right)$ é uma função analítica, por isso não precisa ser discretizada.

Realizando-se essa integração termo a termo:

-Termo I (termo transiente)

A integração no tempo do termo transiente é dada de forma direta:

$$\begin{aligned} & \int_t^{t+\Delta t} \int_s^n \left(1 + \frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \rho_s \frac{\partial f_{eq}(C_j)}{\partial C_j} \right) \left(\frac{\partial C_j}{\partial t} \right) dz dt \\ &= \left(1 + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \rho_s \frac{\partial f_{eq}(C_j)}{\partial C_j} \right) \int_s^n [C_j|_P - C_j|_P^0] dz \end{aligned} \quad (6.4)$$

Fazendo-se uma aproximação da integral no volume, onde $C_j|_P$ e $C_j|_P^0$ correspondem aos valores da concentração no ponto P não dependendo de z, resulta em:

$$\left(1 + \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \rho_s \frac{\partial f_{eq}(C_j)}{\partial C_j}\right) \int_s^n [C_j|_P - C_j|_P^0] dz = \left(1 + \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \rho_s \frac{\partial f_{eq}(C_j)}{\partial C_j}\right) [C_j|_P - C_j|_P^0] \Delta z \quad (6.5)$$

- Termo II (termo difusivo)

Integrando o termo difusivo no volume de controle:

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_s^n \left(-v_z \frac{\partial C_j}{\partial z} \right) dz dt = - \int_t^{t+\Delta t} (v_z C_j|_n - v_z C_j|_s) dt \quad (6.6)$$

Para a integração no tempo é usada a formulação explícita, assim $\theta = 0$.

$$- \int_t^{t+\Delta t} (v_z C_j|_n - v_z C_j|_s) dt = -(v_z C_j|_n^0 - v_z C_j|_s^0) \Delta t \quad (6.7)$$

Na Equação (6.7) aparecem termos avaliados nas faces dos volumes de controle. Para esse modelo foi utilizado o esquema UDS (Upstream Differencing Scheme) como função de interpolação no espaço. Assim, os valores das concentrações nas faces do volume de controle são aproximados pelos valores das concentrações nos nós adjacentes:

$$C_j|_s = C_j|_S \quad (6.8)$$

$$C_j|_n = C_j|_P \quad (6.9)$$

Assim, a equação do modelo de equilíbrio discretizada pelo método de volumes finitos considerando a formulação explícita para o tempo e o esquema UDS para o espaço tem a forma:

$$\left(1 + \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \rho_s \frac{\partial f_{eq}(C_j)}{\partial C_j}\right) [C_j|_P - C_j|_P^0] \Delta z = -(v_z C_j|_P^0 - v_z C_j|_S^0) \Delta t \quad (6.10)$$

Escrevendo a Equação (6.10) na forma da Equação (4.48). Os coeficientes para os volumes centrais da coluna são:

$$A_p = \left(1 + \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \rho_s \frac{\partial f_{eq}(C_j)}{\partial C_j} \right) \Delta z \quad (6.11)$$

$$B_p = - \left(1 + \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \rho_s \frac{\partial f_{eq}(C_j)}{\partial C_j} \right) C_j|_P^0 \Delta z - (v_z C_j|_P^0 - v_z C_j|_S^0) \Delta t \quad (6.12)$$

- Condições de contorno

Primeiro será aplicada a condição de contorno para a entrada da coluna (FIGURA 22), que corresponde à Equação (5.12).

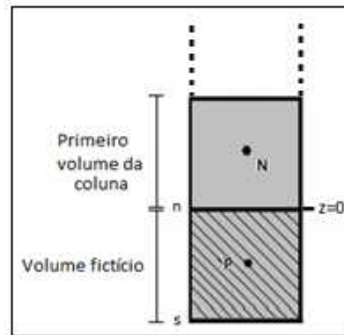


FIGURA 22 - VOLUME DE CONTROLE DA ENTRADA DA COLUNA.
FONTE: O AUTOR (2014).

Neste modelo, o termo de dispersão axial é desprezado, logo a condição de contorno representada pela Equação (5.12) se resume a:

$$C_j|_{z=0} = C_j^0 \quad (6.13)$$

Como o valor da concentração no contorno $z=0$ é um valor conhecido, a aplicação da condição de contorno, usando um volume fictício, é feita da seguinte forma:

$$\frac{C_j|_N + C_j|_P}{2} = C_j^0 \quad (6.14)$$

$$C_j|_P = 2C_j^0 - C_j|_N \quad (6.15)$$

Neste caso, os coeficientes da Equação (4.48) são os seguintes:

$$A_p = 1 \quad (6.16)$$

$$A_N = -1 \quad (6.17)$$

$$B_p = 2C_j^0 \quad (6.18)$$

A condição de contorno em $z=L$ (Equação (5.15)) determina que não há gradiente de concentração da espécie na saída do leito.

Aplicando essa condição para o contorno da saída do leito, representado na FIGURA 23, obtém-se:

$$C_j|_P = C_j|_S \quad (6.19)$$

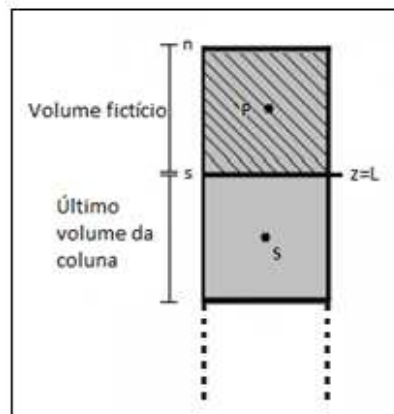


FIGURA 23 - VOLUME DE CONTROLE DA SAÍDA DO LEITO.
FONTE: O AUTOR (2014).

Os coeficientes para a condição de saída são os seguintes:

$$A_p = 1 \quad (6.20)$$

$$A_s = 1 \quad (6.21)$$

Com todos os coeficientes para os volumes da coluna determinados, o sistema algébrico pode ser resolvido para obter a curva de ruptura para esse modelo.

6.2 MODELO 2: MODELO DE FORÇA MOTRIZ LINEAR

A integração da equação do balanço de massa na fase líquida (5.3) deve ser integrada sobre o volume P representado na FIGURA 21.

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_s^n \frac{\partial C_j}{\partial t} dz dt = \int_t^{t+\Delta t} \int_s^n D_L \frac{\partial^2 C_j}{\partial z^2} - v_z \frac{\partial C_j}{\partial z} - \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \frac{\partial(q_j)}{\partial t} dz dt \quad (6.22)$$

Realizando essa integração no espaço e no tempo considerando a formulação explícita e dividindo ambos os lados da equação por Δz e Δt :

$$\frac{[C_j|_P - C_j|_P^0]}{\Delta t} = \frac{D_L}{\Delta z} \left(\frac{\partial C_j}{\partial z} \Big|_n^0 - \frac{\partial C_j}{\partial z} \Big|_s^0 \right) - \frac{(v_z C_j|_n^0 - v_z C_j|_s^0)}{\Delta z} - \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \rho_s \frac{(q_j|_P - q_j|_P^0)}{\Delta t} \quad (6.23)$$

Escrevendo as concentrações nas faces em com o esquema genérico representado pelas equações (4.26) a (4.29):

$$C_j|_s^0 = (1/2 + \alpha)C_j|_s^0 + (1/2 - \alpha)C_j|_P^0 \quad (6.24)$$

$$C_j|_n^0 = (1/2 + \alpha)C_j|_P^0 + (1/2 - \alpha)C_j|_N^0 \quad (6.25)$$

$$\frac{\partial C_j}{\partial z} \Big|_n^0 = \beta \left(\frac{C_j|_N^0 - C_j|_P^0}{\Delta z} \right) \quad (6.26)$$

$$\frac{\partial C_j}{\partial z} \Big|_s^0 = \beta \left(\frac{C_j|_P^0 - C_j|_S^0}{\Delta z} \right) \quad (6.27)$$

Nesse modelo aparecem tanto os efeitos difusivos como os advectivos, por isso foi usado o esquema *WUDS* (descrito no Capítulo 4) para o cálculo de α e β .

A equação discretizada para a fase líquida tem a seguinte forma:

$$\begin{aligned} \frac{[C_j|_P - C_j|_P^0]}{\Delta t} = & \frac{D_L}{\Delta z^2} (\beta C_j|_N^0 + \beta C_j|_S^0 - 2\beta C_j|_P^0) \\ & - \frac{[2\alpha(v_z C_j|_S^0) + (1/2 - \alpha)(v_z C_j|_N^0) - (1/2 + \alpha)(v_z C_j|_P^0)]}{\Delta z} \\ & - \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \rho_s \frac{(q_j|_P - q_j|_P^0)}{\Delta t} \end{aligned} \quad (6.28)$$

Comparando com a Equação (4.48), os coeficientes para os volumes internos da coluna são dados por:

$$A_p = \frac{1}{\Delta t} \quad (6.29)$$

$$\begin{aligned} B_p = & \frac{C_j|_P^0}{\Delta t} + \frac{D_L}{\Delta z^2} (\beta C_j|_N^0 + \beta C_j|_S^0 - 2\beta C_j|_P^0) \\ & - \frac{[2\alpha(v_z C_j|_S^0) + (1/2 - \alpha)(v_z C_j|_N^0) - (1/2 + \alpha)(v_z C_j|_P^0)]}{\Delta z} \\ & - \frac{(1 - \varepsilon_b)\rho_s (q_j|_P - q_j|_P^0)}{\varepsilon_b \Delta t} \end{aligned} \quad (6.30)$$

Para a fase sólida, Equação (5.4) deve ser integrada no tempo e no espaço.

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_s^n \frac{\partial(q_j)}{\partial t} dz dt = \int_t^{t+\Delta t} \int_s^n \frac{k_e a_v}{\rho_s} (C_j - C_j^*) dz dt \quad (6.31)$$

Resultando em:

$$\frac{(q_j|_P - q_j|_P^0)}{\Delta t} = \frac{k_e a_v}{\rho_s} (C_j|_P^0 - C_j^*|_P^0) \quad (6.32)$$

Assim, $q_j|_P$ pode ser calculado utilizando a Equação (6.33) para que seu valor seja usado no termo fonte da fase líquida (Equação (6.30)).

$$q_j|_P = q_j|_P^0 + \frac{k_e a_v \Delta t}{\rho_s} (C_j|_P^0 - C_j^*|_P^0) \quad (6.33)$$

Para a aplicação da condição de Danckwerts seja aplicada para esse modelo, a Equação (5.12) precisa ser integrada para o volume de controle da FIGURA 22, considerando o termo de dispersão axial.

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_s^n C_j^0 v_z dz dt = \int_t^{t+\Delta t} \int_s^n -D_L \frac{\partial C_j}{\partial z} \Big|_{z=0} + v_z C_j|_{z=0} dz dt \quad (6.34)$$

Onde cada termo é aproximado pelas seguintes equações:

$$-D_L \frac{\partial C_j}{\partial z} \Big|_{z=0} = -D_L \beta \frac{(C_j|_N - C_j|_P)}{\Delta Z} \quad (6.35)$$

$$v_z C_j|_{z=0} = v_z \left(\left(\frac{1}{2} + \alpha \right) C_j|_P + \left(\frac{1}{2} - \alpha \right) C_j|_N \right) \quad (6.36)$$

Resultando em:

$$C_j|_P = \frac{C_j^0 + \left[\frac{D_L \beta}{v_z \Delta Z} - \left(\frac{1}{2} - \alpha \right) \right] C_j|_N}{\frac{D_L \beta}{v_z \Delta Z} + \left(\frac{1}{2} + \alpha \right)} \quad (6.37)$$

Neste caso, os coeficientes para a condição de contorno de entrada são:

$$A_P = \frac{D_L \beta}{v_z \Delta Z} + \left(\frac{1}{2} + \alpha \right) \quad (6.38)$$

$$A_N = \frac{D_L \beta}{v_z \Delta Z} - \left(\frac{1}{2} - \alpha \right) \quad (6.39)$$

$$B_p = C_j^0 \quad (6.40)$$

A aplicação da condição de contorno da saída já foi apresentada anteriormente no desenvolvimento da discretização do Modelo 1.

6.3 MODELO 3: MODELO DE DIFUSÃO NO PORO

Neste modelo também foi usada a abordagem explícita para a integração no tempo e o esquema WUDS para as aproximações no espaço.

Como o desenvolvimento da discretização é muito semelhante aos adotados nos modelos anteriores, as equações desse modelo já serão apresentadas na sua forma discretizada.

Para a fase líquida externa à partícula:

$$\begin{aligned} \frac{[C_{ej}|_P - C_{ej}|_P^0]}{\Delta t} - \frac{D_L \beta}{\Delta Z^2} (C_{ej}|_N^0 + C_{ej}|_S^0 - 2C_{ej}|_P^0) \\ + \frac{v_z}{\Delta Z} [2\alpha(C_{ej}|_S^0) + (1/2 - \alpha)(C_{ej}|_N^0) - (1/2 + \alpha)(C_{ej}|_P^0)] \\ = \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} K_L a_v (C_{ej}|_P^0 - C_{ij}|_P^0) \end{aligned} \quad (6.41)$$

Os coeficientes para a equação (4.48) são:

$$A_p = \frac{1}{\Delta t} \quad (6.42)$$

$$\begin{aligned}
B_p = & \frac{C_{ej}|_P^0}{\Delta t} + \frac{D_L \beta}{\Delta z^2} (C_{ej}|_N^0 + C_{ej}|_S^0 - 2C_{ej}|_P^0) \\
& - \frac{v_z}{\Delta z} [2\alpha(C_{ej}|_S^0) + (1/2 - \alpha)(C_{ej}|_N^0) - (1/2 + \alpha)(C_{ej}|_P^0)] \\
& - \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} K_L a_v (C_{ej}|_P^0 - C_{ij}|_P^0)
\end{aligned} \tag{6.43}$$

A discretização da fase sólida resulta em:

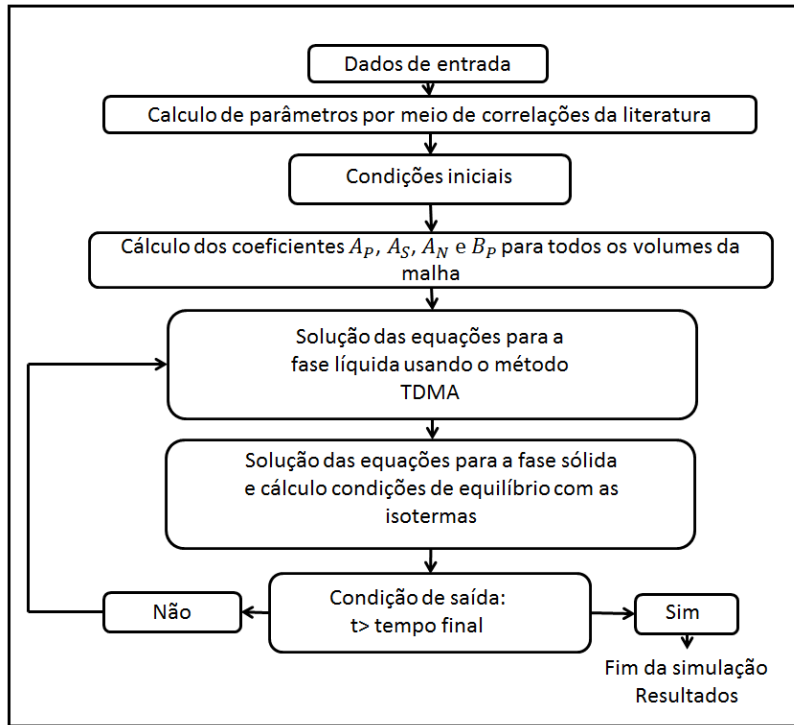
$$\frac{[C_{ij}|_P - C_{ij}|_P^0]}{\Delta t} = \frac{\frac{K_L a_v}{\varepsilon_p} (C_{ej}|_P^0 - C_{ij}|_P^0)}{1 + \frac{(1 - \varepsilon_p)}{\varepsilon_p} \rho_s \frac{\partial f_{eq}(C_{ij})}{\partial C_{ij}}} \Delta t \tag{6.44}$$

As condições de contorno já foram discretizadas anteriormente.

Para a aplicação deste modelo à adsorção multicomponente, as equações apresentadas para cada fase devem ser escritas para cada um dos componentes. A isoterma usada deve ser uma isoterma multicomponente. No caso da adsorção de compostos sulfurados e nitrogenados, a isoterma usada foi a de Langmuir competitiva (Equação 4.15).

6.4 ALGORITMO PARA A SOLUÇÃO NUMÉRICA DOS MODELOS DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO

As equações obtidas com a discretização dos modelos foram resolvidas usando um algoritmo computacional desenvolvido em FORTRAN versão 6.1, mostrado de forma simplificada na FIGURA 24.



**FIGURA 24 - FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DO ALGORITMO IMPLEMENTADO.
FONTE: O AUTOR (2014)**

7 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os dados experimentais obtidos nas etapas anteriores do projeto que foram usados para a simulação do processo. A explicação simplificada da metodologia usada para a obtenção desses dados também é apresentada.

7.1 ADSORVENTE

Os dados experimentais da isoterma de adsorção e da curva de ruptura usados nesta modelagem foram obtidos por CERÁVOLO (2012) e SCHMITT (2013). Assim, para a simulação foram utilizados os dados do carvão CAC3. A sigla CAC significa carvão ativado de coco e a numeração 3 se refere ao tipo do carvão, já que foram testados oito tipos diferentes por PEREIRA (2011).

As características físico-químicas do CAC3, disponibilizadas pela Fábrica Brasileira de Catalisadores (FBC) e obtidas no LACAUTets por Schmitt (2013) e Mariath (2014), estão descritas na TABELA 3.

TABELA 3 - CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DO CARVÃO ATIVADO

| | |
|-------------------------------------------------------------------------|-------------|
| Umidade (%) ^a | 4,5 |
| Índice de Iodo (Mgl ₂ /g) ^a | 1026,0 |
| Índice de Melaço (%) ^a | 84,0 |
| Densidade Aparente (g/mL) ^a | 0,42 |
| pH ^a | 9,0 |
| Granulometria ^a | 12x40 |
| Área BET (m ² g ⁻¹) ^b | 1215 |
| Área superficial externa (m ² g ⁻¹) ^b | 197,7 |
| Área de microporo (m ² g ⁻¹) ^b | 1017 |
| Volume de poros (cm ³ g ⁻¹) ^b | 0,7073 |
| Diâmetro médio dos poros (Å) ^b | 23,28 |
| Diâmetro médio da partícula (mm) ^c | 1,31 |
| Massa específica real (g mL ⁻¹) ^c | 1,23 ± 0,09 |

FONTE: ^a FBC, 2012, ^b MARIATH, 2014, ^c SCHMITT, 2013.

7.2 DIESEL SINTÉTICO

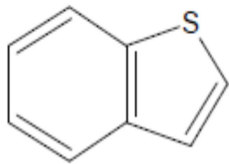

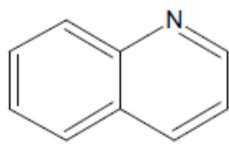
Cerávolo (2012) e Schmitt (2013) usaram cargas sintéticas em seus experimentos para analisar a adsorção dos compostos sulfurados sem a influência de outros compostos orgânicos com grupos parafínicos, aromáticos, além de heteroátomos de enxofre e nitrogênio presentes no óleo diesel.

Na carga sintética utilizada por Cerávolo (2012) para o levantamento das isotermas de equilíbrio foi utilizado o *n*-decano como matriz parafínica. Para representar os compostos sulfurados foi escolhido o benzotiofeno (BT), uma vez que esse é um componente de difícil remoção pelo processo convencional de hidrodessulfurização.

Schmitt (2013) também usou *n*-decano como matriz para o diesel sintético, mas além do benzotiofeno usado para representar os compostos sulfurados, usou a quinolina para representar os compostos nitrogenados, pois faz parte do grupo dos nitrogenados básicos, fortes inibidores da remoção de enxofre no processo de hidrodessulfurização (SCHMITT, 2013).

As propriedades físico-químicas dos compostos que compõem o diesel sintético estão descritas na TABELA 4.

TABELA 4 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS COMPOSTOS CONSTITUINTES DO DIESEL SINTÉTICO

| Estrutura Química | Propriedades físico-químicas |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  <p data-bbox="384 591 655 624">Benzotiofeno (C₈H₆S)</p> | <p data-bbox="826 338 1166 371">Massa molar: 134,20 g mol⁻¹</p> <p data-bbox="826 383 1206 416">Ponto de ebulição: 221 a 222°C</p> <p data-bbox="826 427 1142 461">Ponto de fusão: 30 a 33°C</p> <p data-bbox="826 472 1246 506">Densidade relativa (água=1): 1,149</p> <p data-bbox="826 517 1350 551">Solubilidade em água (25°C): 0,13 g L⁻¹ °C⁻¹</p> <p data-bbox="826 562 1246 595">Pressão de vapor a 20°C: 1,33 kPa</p> <p data-bbox="826 607 1078 640">Ponto de fulgor: 91°C</p> <p data-bbox="826 651 1198 685">Temperatura de ignição: 510°C</p> |
|  <p data-bbox="411 965 632 999">n-decano (C₁₀H₂₂)</p> | <p data-bbox="826 658 1166 692">Massa molar: 142,28 g mol⁻¹</p> <p data-bbox="826 703 1126 736">Ponto de ebulição: 174°C</p> <p data-bbox="826 748 1086 781">Ponto de fusão: -30°C</p> <p data-bbox="826 792 1230 826">Densidade relativa (água=1): 0,73</p> <p data-bbox="826 837 1390 871">Solubilidade em água (25°C): 0,00005 g L⁻¹ °C⁻¹</p> <p data-bbox="826 882 1254 916">Pressão de vapor a 16,5°C: 1,3 kPa</p> <p data-bbox="826 927 1078 960">Ponto de fulgor: 54°C</p> <p data-bbox="826 994 1198 1028">Temperatura de ignição: 210°C</p> |
|  <p data-bbox="405 1319 633 1352">Quinolina (C₉H₇N)</p> | <p data-bbox="826 1055 1166 1088">Massa molar: 129,16 g mol⁻¹</p> <p data-bbox="826 1099 1126 1133">Ponto de ebulição: 237°C</p> <p data-bbox="826 1144 1158 1178">Ponto de fusão: -17 a -13°C</p> <p data-bbox="826 1189 1246 1223">Densidade relativa (água=1): 1,093</p> <p data-bbox="826 1234 1310 1267">Solubilidade em água (25°C): 6 g L⁻¹ °C⁻¹</p> <p data-bbox="826 1279 1238 1312">Pressão de vapor a 20°C: 0,09kPa</p> <p data-bbox="826 1323 1094 1357">Ponto de fulgor: 107°C</p> <p data-bbox="826 1368 1198 1402">Temperatura de ignição: 480°C</p> |

ADAPTADO: de MERCK CHEMICALS, 2013; SIGMA ALDRICH, 2013; CHEMICAL COMPOUNDS DATABASE, 2013.

7.3 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

O levantamento dos dados de equilíbrio para a adsorção do benzotiofeno em carvão ativado a 40 °C foi feito por Cerávolo (2012). O procedimento utilizado foi o método do banho finito que consiste em colocar uma massa conhecida de adsorvente em contato com uma solução, de massa e composição conhecidas, contendo os componentes a serem adsorvidos (adsorvatos), em um recipiente

fechado com agitação e temperatura constantes. A concentração de adsorvato diminui com o tempo até atingir o equilíbrio. Para esse estudo foram preparadas oito soluções de óleo diesel sintético contendo diferentes concentrações iniciais de enxofre (10, 30, 50, 100, 200, 300, 400 e 500 ppm (m/m)). A agitação (150 rpm), o volume de solução (20 mL) e a massa de adsorvente (2,0 g) foram mantidos constantes. As amostragens foram realizadas após um tempo de contato de 48 horas. As amostras foram analisadas para a determinação final da concentração do adsorvato na fase líquida e a concentração de adsorvato na fase sólida foi determinada por balanço de massa. Os resultados obtidos estão no Anexo I.

Esses dados experimentais foram ajustados neste trabalho de acordo com as isotermas de Langmuir e de Freundlich. Foram testados os ajustes das isotermas nas formas não lineares (Equações (4.8) e (4.13)) e nas formas linearizadas (Equações (4.9) e (4.14)) com a finalidade de determinar qual o melhor método para o ajuste.

Para encontrar os parâmetros das isotermas foi minimizada a função F (Equação (7.1)), que representa a soma dos quadrados dos erros entre os valores experimentais e os valores calculados. O valor adotado como erro tolerado foi de 1×10^{-5} .

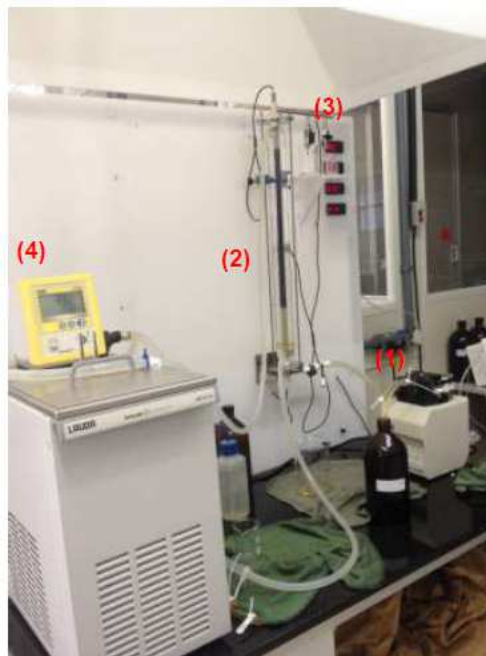
$$F = \sum_{i=1}^n (\text{Valor}_{\text{experimental}} - \text{Valor}_{\text{calculado}})^2 \quad (7.1)$$

Para o ajuste das isotermas nas formas linearizadas foi utilizado o método dos mínimos quadrados. O ajuste não linear foi feito utilizando a ferramenta *Solver* do Microsoft Excel 2010.

7.4 CURVA DE RUPTURA

Os dados das curvas de ruptura para o benzotiofeno e a quinolina foram levantados por SCHMITT (2013). Para o levantamento desses dados foi utilizada uma unidade de adsorção de bancada, apresentada na FIGURA 25, composta por uma bomba peristáltica (1), coluna de adsorção (2), com indicadores de temperatura

(3) localizados na entrada, base, centro e topo da coluna, banho termostático com controle de temperatura (4), válvulas e sistema de amostragem.



**FIGURA 25 - SISTEMA DA COLUNA DE LEITO FIXO DE BANCADA IDENTIFICANDO OS COMPONENTES DO SISTEMA.
FONTE: MARIATH, 2014.**

A coluna possui 65 cm de comprimento e diâmetro interno de 1,1 cm. Para a realização do experimento foi utilizado um leito útil de carvão ativado de 10 cm, pois o tempo necessário para saturar um leito de comprimento maior seria elevado (superiores a 24 horas), o que demandaria um grande volume de carga sintética. A vazão de diesel sintético usada foi de 1 mL/min (SCHMITT, 2013). A alimentação ocorreu até que a concentração do óleo diesel na saída da coluna alcançasse um valor próximo à concentração de alimentação (saturação do leito). As amostras de saída da coluna coletadas ao longo do tempo do experimento foram analisadas em um sistema de combustão TRACE SN marca Elementar que oxida as amostras a 1075 °C. A concentração de enxofre é determinada pelo detector de fluorescência de Ultravioleta e a concentração de nitrogênio no detector de quimiluminescência.

Os resultados obtidos para as curvas de ruptura dos compostos sulfurado e nitrogenado são representados como a razão da concentração na saída e a concentração de entrada em função do tempo. Para a determinação da incerteza da dos pontos, $u_c (C/C_0)$, foi utilizada a lei de propagação da incerteza (NORONHA, 2001), que para esse caso é expressa pela Equação (7.2).

$$u_c^2(C/C_0) = \left[\frac{\partial(C/C_0)}{\partial C} \right]^2 u_c^2(C) + \left[\frac{\partial(C/C_0)}{\partial C_0} \right]^2 u_c^2(C_0) \quad (7.2)$$

Onde $u_c(C/C_0)$ é a incerteza dos pontos da curva de ruptura de C/C_0 e $u_c(C)$ e $u_c(C_0)$ são as incertezas expandidas para as concentrações medidas de saída e entrada respectivamente.

A incerteza de expandida para o benztiofeno na entrada foi de 57 ppm e da saída foi de 2,5 ppm, a diferença se deve aos equipamentos utilizados (normas ASTM D 4294 e ASTM D 5453). Esses valores das incertezas para compostos sulfurados foram determinados e cedidos pela equipe técnica do LACAUTets para o ano de 2013.

Para o caso da quinolina, não foi efetuado o cálculo da incerteza expandida, e por isso foi adotado o valor de 2,5 ppm que se refere ao mesmo equipamento utilizado para a determinação da concentração de saída de enxofre.

Todos os parâmetros experimentais utilizados por Schmitt (2013) que serão utilizados como parâmetros de entrada para a simulação estão mostrados na TABELA 5. Os dados experimentais da curva de ruptura podem ser encontrados no ANEXO II.

TABELA 5 - PARÂMETROS EXPERIMENTAIS DA COLUNA DE ADSORÇÃO DE LEITO FIXO.

| | | |
|-------------------------------------------------|------------|-------|
| Temperatura (°C) | | 40 |
| Comprimento do leito (cm) | | 10 |
| Diâmetro da coluna, d_c (cm) | | 1,1 |
| Concentração de entrada (ppm) | enxofre | 251 |
| | nitrogênio | 165 |
| Vazão de entrada, Q (mL min ⁻¹) | | 1,0 |
| Porosidade do leito | | 0,31 |
| Diâmetro da partícula (cm) | | 0,131 |
| Porosidade da partícula | | 0,46 |
| Massa específica do fluido (g L ⁻¹) | | 722 |
| Massa específica do sólido (g L ⁻¹) | | 1230 |

ADAPTADO DE: SCHMITT (2013).

8 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos para o ajuste das isotermas e para as curvas de ruptura da coluna de adsorção utilizando os modelos mostrados no Capítulo 5. São apresentados: análise de estabilidade das malhas, as validações dos códigos computacionais implementados e a análise de parâmetros de operação da coluna. Os resultados do estudo de dessorção utilizando *n*-decano e também são apresentados nesse capítulo.

Para a realização deste trabalho de modelagem e simulação, foi necessário compilar os dados experimentais coletados anteriormente por este projeto de pesquisa, em dissertações já finalizadas. Nesta etapa, constatou-se a ausência de dados cinéticos e da curva de ruptura para o composto quinolina sozinho, como também de dados cinéticos para a mistura bicomponente quinolina e benzotiofeno. Apenas a isoterma monocomponente para o benzotiofeno e a curva de ruptura para a mistura bicomponente estavam disponíveis. Diante deste fato, foi necessário adotar algumas considerações e aproximações para viabilizar a execução desta dissertação no tempo requerido pelo Programa de Pós Graduação.

O principal motivo para a falta destes dados se deve ao fato de que o foco principal dos trabalhos anteriores era a busca e desenvolvimento experimental de um material adsorvente, com alta capacidade adsorptiva para a remoção de compostos sulfurados. As pesquisas progrediram no sentido de obter um carvão dopado com metal, por fornecer resultados melhores sobre a remoção.

Tendo em vista este contexto, os resultados apresentados a seguir mostram a sequência das atividades realizadas nesta dissertação com o objetivo principal de simular a adsorção bicomponente com carvão ativado.

8.1 AJUSTE DOS DADOS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

As isotermas monocomponentes de Langmuir e Freundlich para o benzotiofeno foram ajustadas segundo os métodos linear e não linear, utilizando dados experimentais coletados previamente por Cerávolo (2012) e apresentadas na

FIGURA 26. Os parâmetros encontrados para cada ajuste são apresentados na TABELA 6.

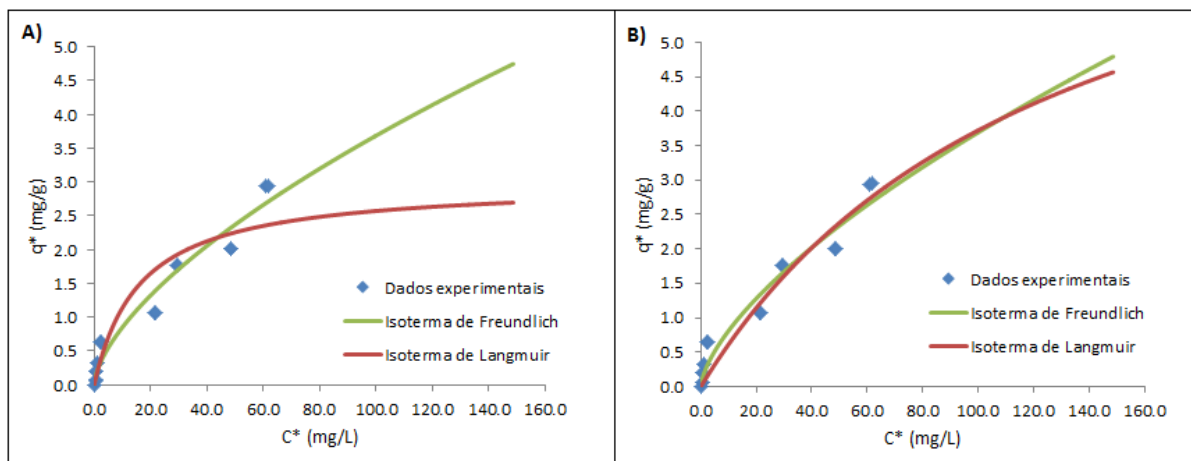


FIGURA 26- AJUSTES LINEAR (A) E NÃO LINEAR (B) DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE LANGMUIR E FREUNDLICH DO BENZOTIOFENO COM DIESEL SINTÉTICO A 40 °C. FONTE: O AUTOR (2014).

Para comparar a qualidade dos ajustes dos modelos aos dados experimentais foram calculados os coeficientes de determinação R^2 e R^2 ajustado (ver Anexo V para maiores detalhes).

TABELA 6 - PARÂMETROS DAS ISOTERMAS MONOCOMPONENTES DE LANGMUIR E FREUNDLICH OBTIDOS COM O AJUSTE LINEAR E NÃO LINEAR PARA O BENZOTIOFENO A 40°C.

| Isoterma | Ajuste | Linear | Não linear |
|------------|---------------------------------------------------------------------|--------|------------|
| Langmuir | $q_{\text{máx}}$ (mg g ⁻¹) | 2,99 | 8,55 |
| | K (L mg ⁻¹) | 0,0609 | 0,0077 |
| | R^2 | 0,885 | 0,935 |
| | R^2 ajustado | 0,878 | 0,931 |
| Freundlich | K_F ((mg g ⁻¹) (L mg ⁻¹) ^{1/n}) | 0,1953 | 0,1779 |
| | n | 1,568 | 1,518 |
| | R^2 | 0,952 | 0,953 |
| | R^2 ajustado | 0,949 | 0,950 |

FONTE: O AUTOR (2014)

Comparando os valores do R^2 ajustado da TABELA 6 e observando a FIGURA 26 é possível concluir que o ajuste não linear representou melhor os dados experimentais para ambas as isotermas. Ho (2006), Kumar e Sivanesan (2006) e Boulinguez, Le Cloirec e Wolbert (2008) mostram que os ajustes das isotermas linearizadas geram problemas. As transformações dos dados para o ajuste

distorcem a distribuição de erros original, levando a violação das teorias por trás das isotermas. Além disso, a forma como a equação é linearizada altera o resultado do ajuste. Esta distorção foi mais grave para os ajustes da isoterma de Langmuir.

Com relação ao modelo de isoterma para representar o equilíbrio da adsorção do benzotiofeno em carvão ativado é possível verificar, segundo o método não linear, que tanto o modelo de Langmuir quanto o modelo de Freundlich resultaram em um ajuste adequado dos dados experimentais, para o intervalo de concentrações testado.

Como o estado de saturação do adsorvente não foi atingido pelos dados experimentais coletados (valor estimado em 8,5 mg/g pelo ajuste da isoterma de Langmuir), não é possível afirmar categoricamente que uma isoterma é mais adequada que outra. Mesmo assim, a isoterma de Freundlich apresentou um ajuste ligeiramente superior ao de Langmuir, dados os valores R^2 ajustado.

Como sugestão para trabalhos futuros, deve-se realizar uma coleta de dados experimentais que elucidie esta questão.

8.2 REFINO DE MALHAS E VALIDAÇÃO DOS CÓDIGOS COMPUTACIONAIS

Para a obtenção dos resultados das curvas de ruptura da coluna de adsorção de compostos sulfurados e nitrogenados, com os três conjuntos de modelos apresentados no Capítulo 5, foram necessários testes preliminares para a validação dos códigos implementados e a determinação da malha computacional mais adequada. A seguir são apresentadas essas análises desenvolvidas.

8.2.1 Análise do Refinamento das Malhas

Usando métodos numéricos é possível obter uma solução de maneira aproximada para um número discreto de pontos (malha), e quanto maior for esse número de pontos, mais próxima da solução exata será essa solução (MALISKA,

1995). No entanto, quanto mais refinada a malha, maior será o sistema de equações algébricas a ser resolvido, demandando maior esforço computacional.

Sendo assim, uma análise das malhas deve ser realizada a fim de encontrar um número de elementos para a malha do tempo e do espaço onde a solução seja mais próxima da solução exata, não apresente um processamento muito lento e, além disso, ainda garanta a estabilidade do método numérico.

Neste trabalho, a formulação explícita utilizada para a solução das equações no tempo apresenta uma limitação para o valor do passo de tempo (Δt) para que a estabilidade numérica seja mantida.

Para cada modelo, os testes foram realizados para malhas com 10, 50, 100, 150 e 200 volumes para $\Delta t = 0,1$ segundos.

Analisando a FIGURA 27, adotou-se a malha com $N=100$, por apresentar o mesmo resultado das malhas mais refinadas, exigindo um menor esforço computacional e, conseqüentemente, menor tempo para obtenção dos resultados.

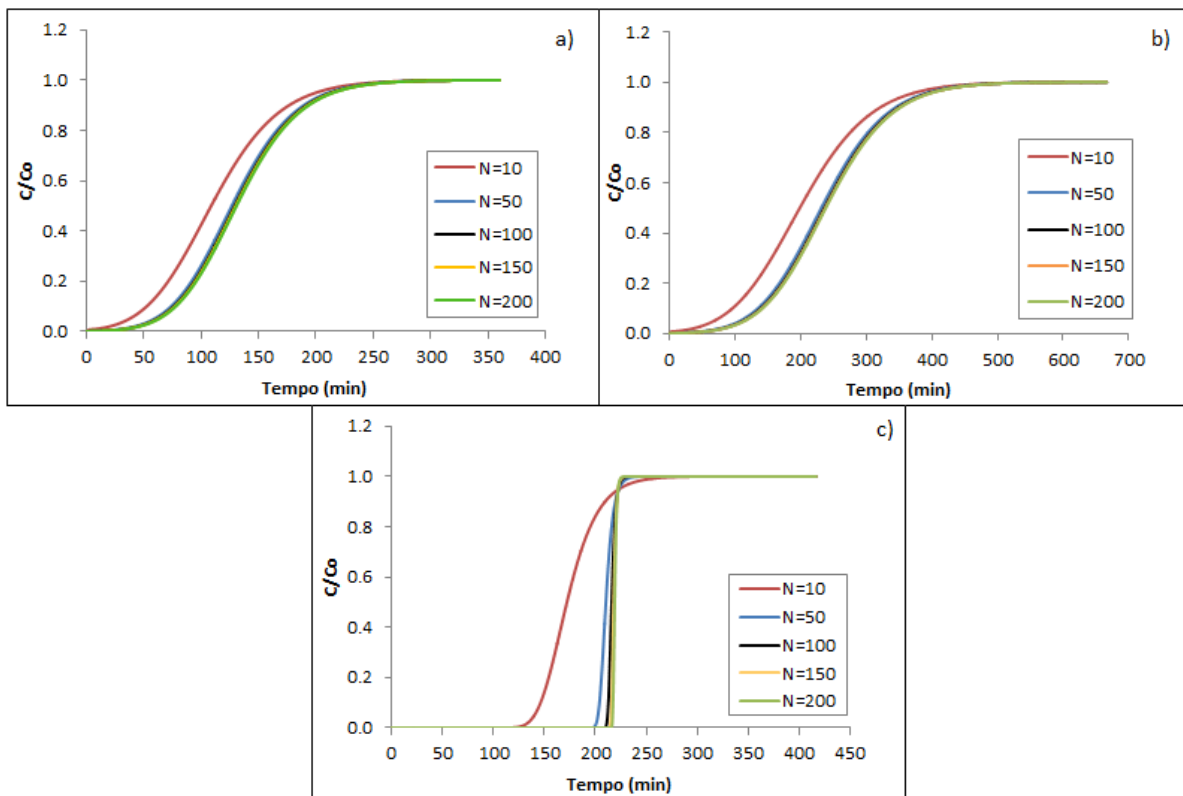


FIGURA 27 - TESTE DO NÚMERO DE VOLUMES PARA A MALHA DO ESPAÇO: PARA OS MODELOS: A) PORO-DIFUSÃO, B) FORÇA MOTRIZ LINEAR E C) EQUILÍBRIO. FONTE: O AUTOR (2014)

Foram realizados testes com o passo de tempo e o resultado obtido é apresentado na FIGURA 28.

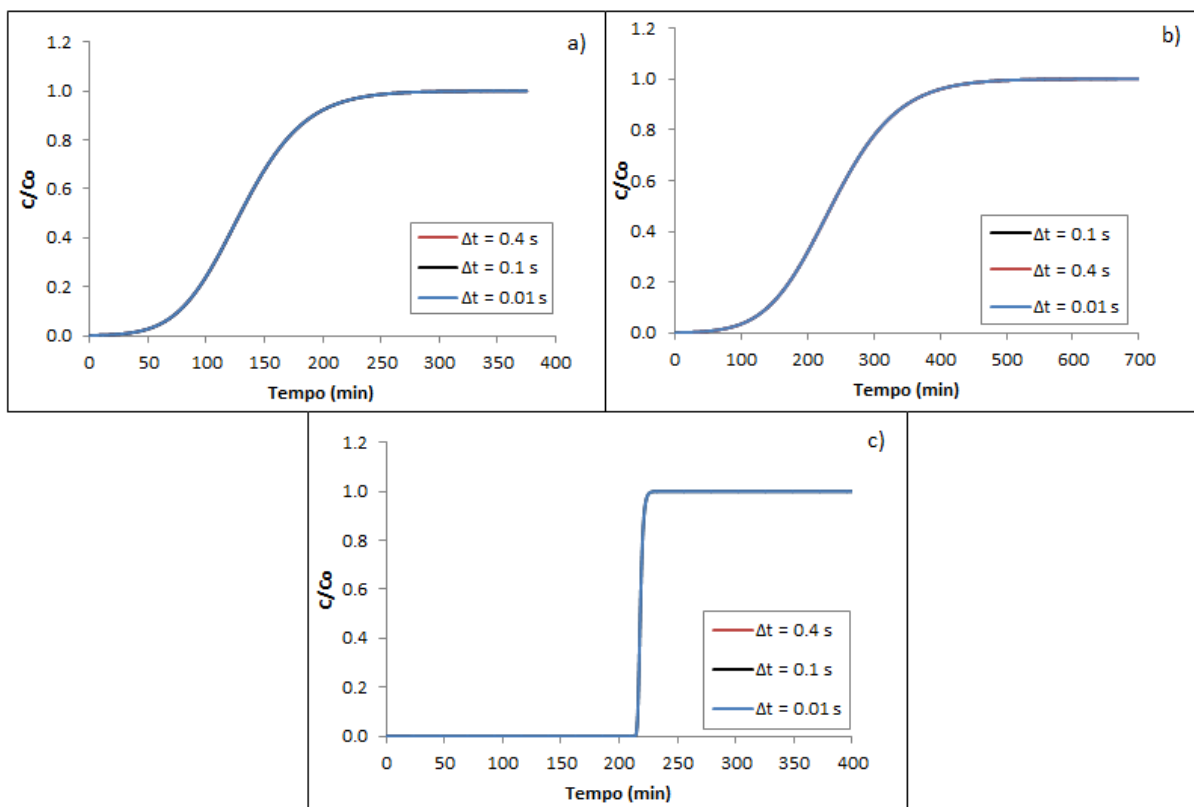


FIGURA 28 - TESTE DO NÚMERO DE VOLUMES PARA A MALHA DO TEMPO: PARA OS MODELOS: A) PORO-DIFUSÃO, B) FORÇA MOTRIZ LINAER E C) EQUILÍBRIO. FONTE: AUTOR (2014)

Verifica-se que os valores de Δt testados não altera o comportamento das curvas de ruptura, mas o que limita seu valor é a estabilidade da solução numérica.

Para uma malha com 100 elementos não podem ser utilizados valores de Δt superiores a 0,5 segundos, pois os valores dos coeficientes das equações começam a apresentar valores negativos, impossibilitando a obtenção da solução do sistema linear. Portanto, o valor de Δt escolhido foi de 0,1 s, visto que $\Delta t = 0,4$ s está muito próximo ao limite de estabilidade da malha e $\Delta t = 0,01$ s demanda um tempo de processamento elevado.

8.2.2 Validação Dos Códigos Para Adsorção

Para a validação da metodologia numérica empregada com o método dos volumes finitos e do código computacional implementado usando a linguagem do programa FORTRAN versão 6.1, foram realizadas simulações utilizando dados da literatura de curvas de ruptura monocomponente e bicomponente.

- Monocomponente

A validação do código implementado para a simulação monocomponente com tiofeno foi feito utilizando os dados experimentais de Cerutti (2007), fornecidos no ANEXO III. Os parâmetros utilizados para a simulação estão na TABELA 7.

TABELA 7 - PARÂMETROS UTILIZADOS PARA A VALIDAÇÃO DO CÓDIGO COMPUTACIONAL NA OBTENÇÃO DA CURVA DE RUPTURA DO TIOFENO.

| | |
|--------------------------------------------------------------------|---------|
| Temperatura (°C) | 25 |
| Q (mL min ⁻¹) | 3,9 |
| Concentração na entrada (ppm S) | 1008,84 |
| Massa específica do fluido (g L ⁻¹) | 759,9 |
| Massa específica do sólido (g L ⁻¹) | 2317 |
| Porosidade do leito | 0,632 |
| Comprimento do leito (cm) | 39 |
| Diâmetro da coluna (cm) | 1,1 |
| Adsorvente | zeólita |
| Porosidade da partícula | 0,452 |
| Diâmetro da partícula (cm) | 0,15 |
| Tortuosidade da partícula | 1,1 |
| q _{máx} x 10 ³ (mg g ⁻¹) | 4,34 |
| K _L x 10 ⁶ (m s ⁻¹) | 7,200 |
| D _L x 10 ⁶ (m ² s ⁻¹) | 4,403 |

ADAPTADO DE: CERRUTTI (2007).

Com a análise da FIGURA 29, que apresenta o resultado da curva de ruptura obtida na simulação e os dados experimentais de Cerutti (2007), é possível afirmar que a metodologia numérica empregada (método dos volumes finitos para a

discretização e TDMA para solução do sistema linear) é adequada para a simulação de curvas de ruptura monocomponente.

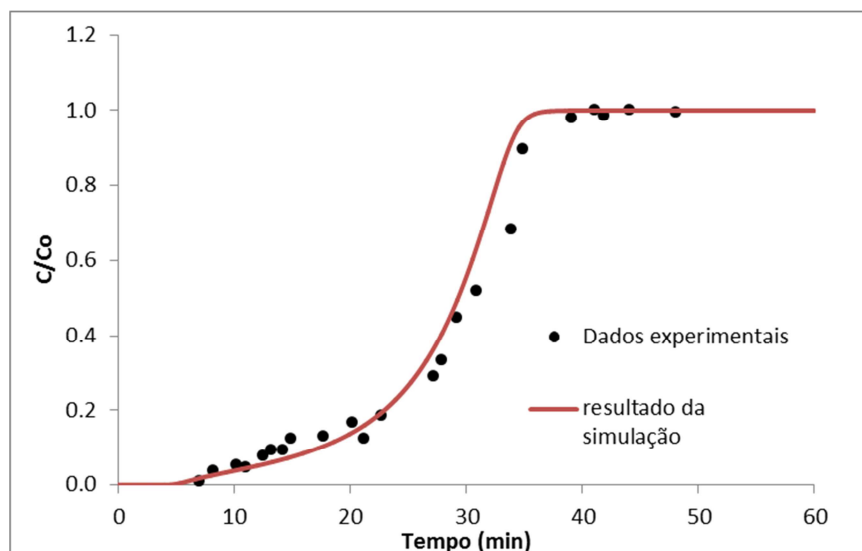


FIGURA 29- CURVA DE RUPTURA DO TIOFENO PARA VALIDAÇÃO DO CÓDIGO COMPUTACIONAL, COMPARADA COM OS DADOS EXPERIMENTAIS DE CERUTTI (2007). FONTE: O AUTOR (2014).

- Bicomponente

Numa sequência crescente de complexidade de implementação do código computacional, após a validação monocomponente, testou-se o código com a adsorção bicomponente usando dados da literatura. Foram usados os dados experimentais de Santacesaria *et al.* (1982) da adsorção de *m*-xileno e *p*-xileno em zeólitas, fornecidos no ANEXO IV. Os parâmetros de entrada do modelo utilizados para determinar os perfis de concentração do *m*-xileno e *p*-xileno estão na TABELA 8.

TABELA 8- PARÂMETROS UTILIZADOS PARA OBTENÇÃO DAS CURVAS DE RUPTURA DO *M*-XILENO E *P*-XILENO.

| | | |
|-----------------------------------------------------|------------------|--------------|
| Temperatura (°C) | | 57 |
| Q (mL min ⁻¹) | | 3,9 |
| Composição da alimentação | <i>m</i> -xileno | 5% em volume |
| | <i>p</i> -xileno | 5% em volume |
| Massa específica do fluido (g L ⁻¹) | | 691,4 |
| Massa específica do sólido (g L ⁻¹) | | 1400 |
| Porosidade do leito | | 0,42 |
| Comprimento do leito (cm) | | 39 |
| Diâmetro da coluna (cm) | | 2,04 |
| Adsorvente | | zeólita |
| Porosidade da partícula | | 0,2 |
| Diâmetro equivalente da partícula (cm) | | 0,13 |
| $q_{\text{máx}} \times 10^3$ (mol g ⁻¹) | <i>m</i> -xileno | 1,75 |
| | <i>p</i> -xileno | 1,75 |
| K (L mol ⁻¹) | <i>m</i> -xileno | 4,2 |
| | <i>p</i> -xileno | 24 |
| $K_L \times 10^6$ (m s ⁻¹) | | 1,090 |
| $D_L \times 10^6$ (m ² s ⁻¹) | | 1,290 |

ADAPTADO DE: SANTACESARIA *ET AL.* (1982)

Os resultados obtidos com a simulação das curvas de ruptura do *m*-xileno e *p*-xileno sobre os dados experimentais de Santacesaria *et al.* (1982) são mostrados na FIGURA 30.

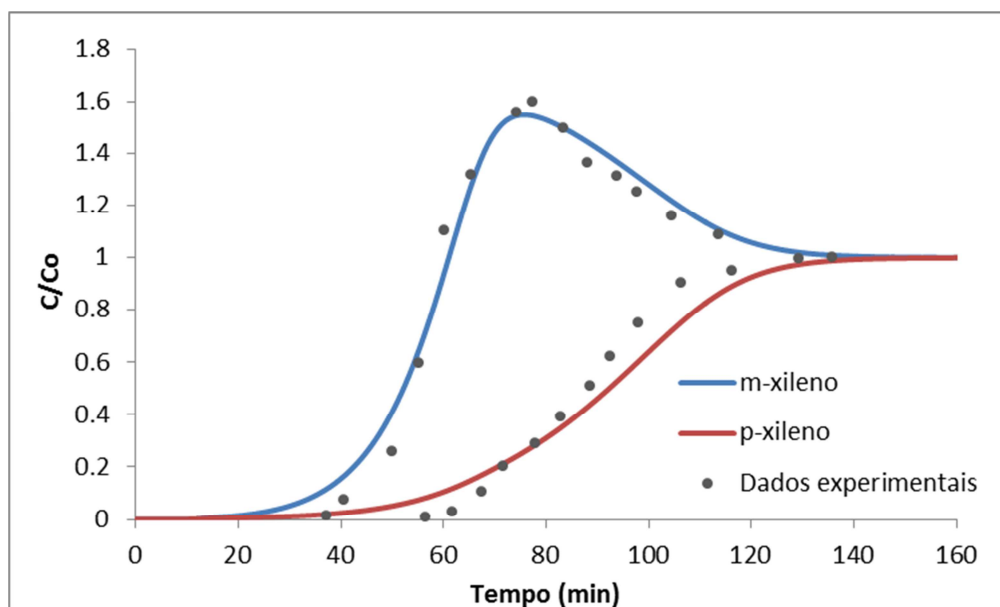


FIGURA 30- CURVAS DE RUPTURA PARA M-XILENO E P-XILENO COMPARADAS COM OS DADOS EXPERIMENTAIS DE SANTACESARIA ET AL. (1982). FONTE: O AUTOR (2014)

Analisando-se os resultados apresentados na FIGURA 30, é possível observar que o código computacional implementado e a metodologia numérica empregada podem ser utilizados para a simulação de problemas de adsorção bicomponente usando a isoterma competitiva de Langmuir.

8.3 RESULTADOS DA SIMULAÇÃO DA ADSORÇÃO MONOCOMPONENTE

Após a validação do código implementado na linguagem do programa FORTRAN versão 6.1 para a adsorção monocomponente e da determinação da malha computacional adequada para o problema, a adsorção dos compostos sulfurados presentes no diesel sintético no leito fixo de carvão ativado foi simulada utilizando os três modelos descritos no Capítulo 5.

Os valores dos parâmetros necessários para as simulações, que foram calculados com as correlações apresentadas no Capítulo 7, estão na TABELA 9.

TABELA 9 - PARÂMETROS CALCULADOS POR CORRELAÇÕES DA LITERATURA PARA A SIMULAÇÃO MONOCOMPONENTE

| | |
|-------------------------------------------------------|-------|
| $D_m \times 10^9 \text{ (m}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$ | 2,075 |
| Tortuosidade da partícula | 1,265 |
| $k_e \times 10^6 \text{ (m s}^{-1}\text{)}$ | 8,887 |
| $k_i \times 10^6 \text{ (m s}^{-1}\text{)}$ | 5,889 |
| $K_L \times 10^6 \text{ (m s}^{-1}\text{)}$ | 3,541 |
| $D_L \times 10^6 \text{ (m}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$ | 1,096 |

FONTE: O AUTOR (2014)

Os resultados obtidos das simulações dos três modelos testados e os dados experimentais de Schmitt (2013) estão mostrados na FIGURA 31. A tabela com os valores dos pontos experimentais de Schmitt (2013) estão no ANEXO II.

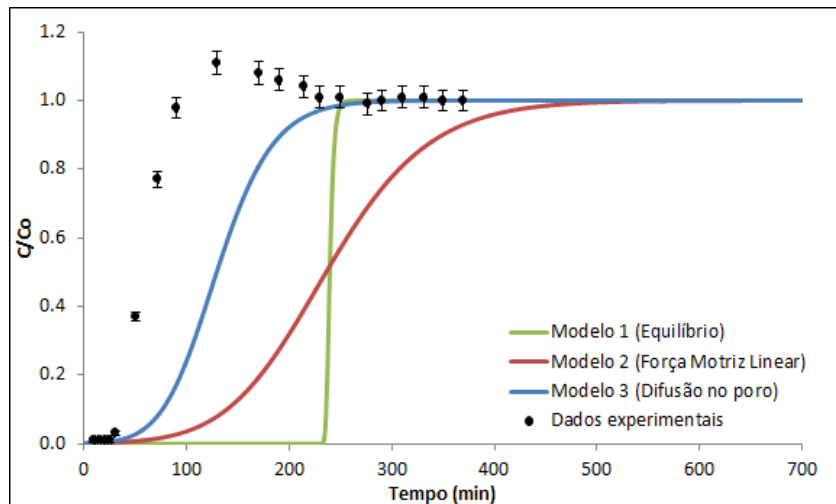


FIGURA 31 - CURVAS DE RUPTURA DO BENZOTIOFENO OBTIDAS PELOS MODELOS DE ADSORÇÃO MONOCOMPONENTE E DADOS EXPERIMENTAIS DE SCHMITT (2013).

FONTE: O AUTOR (2014)

Para gerar os resultados que estão na FIGURA 31 foi utilizada a isoterma de Freundlich, considerada o melhor ajuste para a faixa de concentrações estudadas por Cerávolo (2012). No entanto, a fim de comparação, também foi testada a isoterma de Langmuir para os três modelos (FIGURA 32), visto que o resultado para o ajuste dessa isoterma também foi satisfatório.

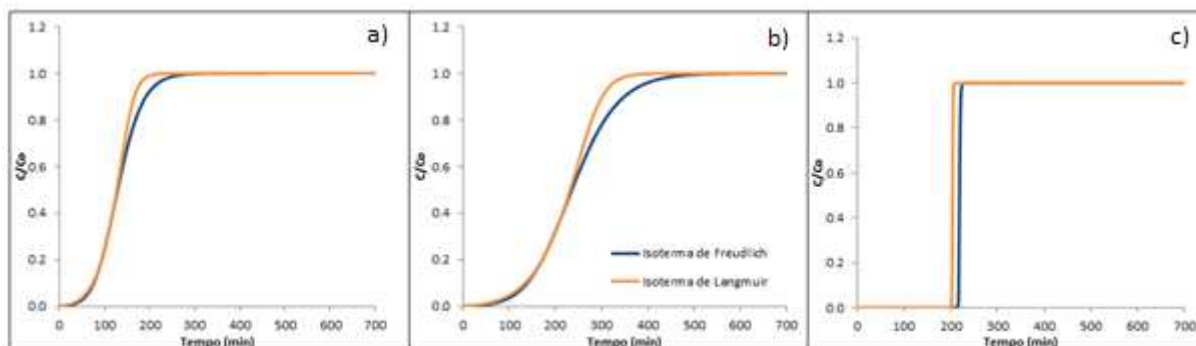


FIGURA 32 – COMPARAÇÃO ENTRE O EFEITO DAS ISOTERMAS DE FREUNDLICH E LANGMUIR SOBRE AS CURVAS DE RUPTURA PARA OS MODELOS TESTADOS PARA O BENZOTIOFENO. (A) DIFUSÃO NO PORO (B) FORÇA MOTRIZ LINEAR (C): MODELO DE EQUILIBRIO.

FONTE: O AUTOR (2014)

Pode-se observar que as curvas de ruptura obtidas usando as duas isotermas apresentaram resultados muito semelhantes para os três conjuntos de modelos usados. As curvas de ruptura obtidas com a isoterma de Langmuir apresentaram a saturação do leito em um tempo menor. Isso pode ser explicado pelo fato dessa isoterma considerar uma capacidade máxima de adsorção do sólido, o que não é considerada na isoterma de Freundlich.

Na TABELA 10 são apresentados os tempos de ruptura para os dados experimentais e para as curvas obtidas pelos três modelos mostradas na FIGURA 31. Foi considerado o tempo de ruptura como o valor correspondente a $C/C_0 = 0,03$ que corresponde a um dos pontos experimentais medidos por Schmitt (2013).

TABELA 10 - TEMPO DE RUPTURA PARA OS DADOS EXPERIMENTAIS E PARA OS MODELOS MONOCOMPONENTES TESTADOS PARA ADSORÇÃO DO ENXOFRE

| Curva de ruptura | Tempo de ruptura (min) |
|-------------------------------|------------------------|
| Experimental | 30 |
| Modelo de poro-difusão | 52 |
| Modelo de Força motriz Linear | 94 |
| Modelo de equilíbrio | 240 |

FONTE: O AUTOR (2014)

Comparando os resultados obtidos pela simulação, pode-se observar que o modelo de difusão no poro apresenta um tempo de ruptura menor que o modelo de força motriz linear e de equilíbrio. Esse fato pode ser explicado pela estrutura do modelo que considera duas resistências à transferência de massa: uma externa e uma intrapartícula. Assim, quanto mais resistências houver para a transferência do composto sulfurado do seio do fluido até o interior do carvão, maior será a

dificuldade para esse composto ser adsorvido, afetando a quantidade total de composto de enxofre que pode ser removido do leito, e tornando o tempo de ruptura do leito menor.

O modelo de equilíbrio tem um comportamento idealizado, pois não apresenta resistência à transferência de massa ($K_L \rightarrow \infty$) e o efeito da dispersão axial (D_L), logo no ponto de ruptura a concentração de saída é igual a concentração de entrada da coluna.

Como observado na FIGURA 31, a curva de ruptura experimental para o enxofre apresenta pontos de C/C_0 maiores que 1, comportamento que não pode ser reproduzido por nenhum dos modelos monocomponentes testados, mesmo que sejam realizados ajustes dos parâmetros destes modelos. Além disso, quando comparada com as curvas obtidas pelos modelos, a curva experimental para o benzotiofeno apresenta saturação em um tempo menor.

Kim *et al.* (2006), ao realizarem a adsorção em leito fixo de uma carga sintética contendo compostos sulfurados e nitrogenados, observaram que as curvas de ruptura do dibenzotiofeno (DBT) e do 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), após passar pelo ponto de saturação ($C/C_0 = 1$), apresentavam pontos onde a concentração de saída era maior que a concentração de alimentação e em seguida iam decrescendo, retornando ao valor da concentração de alimentação. Concluíram que em um determinado momento de operação da coluna ocorre a dessorção dos compostos sulfurados pelos compostos nitrogenados devido a maior afinidade de adsorção.

Wen *et al.* (2010) também realizaram estudos da adsorção de sulfurados e nitrogenados em carvão ativado e relataram a competição dos compostos nitrogenados e sulfurados pelos sítios ativos do carvão com o favorecimento da adsorção dos nitrogenados. Na superfície do carvão ativado existem muitos grupos funcionais com oxigênio como, por exemplo, os grupos fenólicos, que são classificados como ácidos. Por isso, os autores associaram o favorecimento da adsorção dos compostos nitrogenados ao caráter básico desses compostos que contém um par de elétrons disponíveis que apresenta um significativo momento de dipolo resultando em forças atrativas.

Para o sistema em estudo, pode-se concluir que não é possível tratar a modelagem da adsorção do benzotiofeno como monocomponente, sendo

necessário um modelo que considere o efeito da adsorção dos compostos nitrogenados.

8.4 AJUSTE DOS PARÂMETROS E RESULTADOS PARA A ADSORÇÃO BICOMPONENTE

Devido ao fato da modelagem monocomponente não ter sido conclusiva com relação ao melhor modelo para a adsorção do composto sulfurado por falta de dados experimentais medidos sem a influência do composto nitrogenado, para a simulação bicomponente foi escolhida a modelagem de difusão no poro, por ser a mais completa dentre os três modelos estudados. Este modelo foi o que apresentou resultados mais próximos aos dados experimentais de Schmitt (2013) para a modelagem da adsorção monocomponente do benzotiofeno segundo a FIGURA 31.

A simulação bicomponente requer que a difusividade molecular e os coeficientes de transferência de massa sejam calculados também para o nitrogênio. Os parâmetros da quinolina e do benzotiofeno calculados pelas correlações da literatura apresentados no Capítulo 5 são fornecidos na TABELA 11. Observa-se que os parâmetros são numericamente muito semelhantes para ambos os compostos.

TABELA 11 - PARÂMETROS DE TRANSPORTE PARA O COMPOSTO NITROGENADO E PARA O COMPOSTO SULFURADO.

| Parâmetros | Quinolina | Benzotiofeno |
|-------------------------------------------------------|------------------|---------------------|
| $D_m \times 10^9 \text{ (m}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$ | 2,061 | 2,075 |
| $k_e \times 10^6 \text{ (m s}^{-1}\text{)}$ | 8,841 | 8,887 |
| $k_i \times 10^6 \text{ (m s}^{-1}\text{)}$ | 5,847 | 5,889 |
| $K_L \times 10^6 \text{ (m s}^{-1}\text{)}$ | 3,519 | 3,541 |

FONTE: O AUTOR (2014)

Carávolo (2012) realizou a determinação dos dados de equilíbrio apenas para o benzotiofeno, e Schmitt (2013) realizou a medida da curva de ruptura bicomponente para benzotiofeno e quinolina. Assim, o levantamento dos dados de

equilíbrio para quinolina e as curvas de ruptura monocomponente ainda se faz necessário.

Devido essa falta de dados experimentais de equilíbrio bicomponente ou para ambos os componentes sozinhos, os parâmetros da isoterma bicomponente competitiva de Langmuir foram usados como parâmetros de ajuste do modelo de difusão no poro aos resultados experimentais de Schmitt (2013).

Esse ajuste foi feito minimizando a soma dos quadrados dos erros (Equação (7.1)) usando para isso o método de Levenberg Marquardt (LEVENBERG, 1944 e MARQUARDT, 1963 *apud* EDGAR *et al.*, 2001). Como sugestão para trabalhos futuros se faz necessário o levantamento desses dados experimentais de equilíbrio para a comparação com os resultados obtidos pelo ajuste.

O resultado do ajuste do modelo para a adsorção do composto sulfurado e nitrogenado com a isoterma competitiva de Langmuir é mostrado na FIGURA 33.

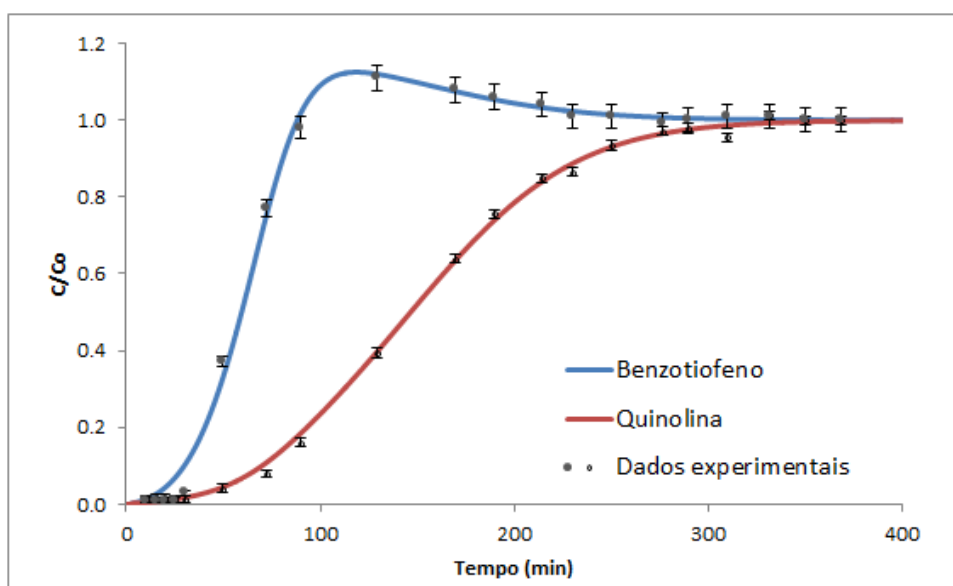


FIGURA 33 - RESULTADO DO AJUSTE DA CURVA DE RUPTURA PARA O BENZOTIOFENO E QUINOLINA USANDO O MÉTODO DE LEVENBERG MARQUARDT. FONTE: O AUTOR (2014)

Os resultados obtidos para os parâmetros da isoterma de Langmuir bicomponente são mostrados na TABELA 12.

TABELA 12 – PARÂMETROS DA ISOTERMA COMPETITIVA DE LANGMUIR BICOMPONENTE OBTIDOS PELO AJUSTE DA CURVA DE RUPTURA USANDO O MÉTODO DE LEVENBERG MARQUARDT.

| | | |
|--------------|-----------------------------------------|--------|
| Benzotiofeno | $q_{m\acute{a}x}$ (mg g ⁻¹) | 8,340 |
| | $K \times 10^3$ (L mg ⁻¹) | 2,600 |
| Quinolina | $q_{m\acute{a}x}$ (mg g ⁻¹) | 11,400 |
| | $K \times 10^3$ (L mg ⁻¹) | 6,900 |

FONTE: O AUTOR (2014).

Como descrito no Capítulo 4, a isoterma de Langmuir competitiva considera que os parâmetros utilizados para calcular o equilíbrio são aqueles obtidos dos dados monocomponentes. O valor de K para o benzotiofeno obtido pelo ajuste das curvas de ruptura foi de 0,003, que apesar de apresentar um erro relativo de 62%, está na mesma ordem de grandeza do valor obtido no item 7.1 do ajuste dos dados de equilíbrio monocomponente ($K = 0,008$). Comparando os valores de $q_{m\acute{a}x}$ obtido por esse ajuste das curvas de ruptura e o valor obtido no item 7.1 do ajuste dos dados de equilíbrio, o erro obtido é de 2,4%. Considerando que as correlações da literatura para o cálculo dos coeficientes de transferência de massa, dispersão axial e difusividade molecular podem apresentar erros, o modelo de difusão no poro e a isoterma de Langmuir se mostraram satisfatórios descrever a adsorção dos componentes sulfurado e nitrogenado.

Ainda em relação aos valores obtidos para os parâmetros da isoterma, comparando os valores de $q_{m\acute{a}x}$, que é a capacidade máxima de adsorção, para o benzotiofeno e para a quinolina, o valor obtido para o composto sulfurado é menor. Esse resultado pode explicar o comportamento das curvas de ruptura mostrados na FIGURA 33, com uma capacidade de adsorção menor, a saturação para o composto sulfurado é atingida em um tempo menor.

A modelagem da adsorção multicomponente adotada permite reproduzir o comportamento dos dados experimentais, com resultados para C/C_0 maiores que 1 para o benzotiofeno que mostram que em certo momento do experimento esse composto sulfurado é dessorvido devido à adsorção do composto nitrogenado.

Analisando a FIGURA 33, o início da curva de ruptura do composto sulfurado é a única região onde a curva ajustada não representa bem a tendência dos dados experimentais.

O tempo de ruptura adotado para o benzotiofeno foi aquele correspondente a $C/C_0 = 0,03$ e para o nitrogênio $C/C_0 = 0,04$, que correspondem a pontos

experimentais medidos por Schmitt (2013). Como pode ser observado na TABELA 13, o resultado para o tempo de ruptura obtido pelo ajuste do modelo de difusão no poro para o composto nitrogenado está em concordância com o dado experimental. No entanto, o tempo de ruptura resultante do ajuste para o composto sulfurado se distancia do dado experimental.

TABELA 13 - COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS EXPERIMENTAIS E OBTIDOS PELO MODELO DE DIFUSÃO NO PORO NOS TEMPOS DE RUPTURA DA CURVA DE ADSORÇÃO

| Curva de ruptura | Tempo de ruptura para benzotiofeno (min) | Tempo de ruptura para quinolina (min) |
|------------------|------------------------------------------|---------------------------------------|
| Experimental | 30 | 50 |
| Modelo | 16,1 | 47,2 |

FONTE: O AUTOR (2014)

Com relação à capacidade do modelo se ajustar aos dados experimentais, Siahpoosh *et al.*, (2009) apresentam um método para essa avaliação baseado no cálculo do desvio absoluto do erro (DA) através da equação:

$$DA = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{C_{experimental} - C_{calculado}}{C_0} \right|$$

O valor para o desvio do erro (DA) obtido para o modelo foi de 0,014, que segundo Siahpoosh *et al.* (2009) , mostra que os resultados obtidos são altamente consistentes com os dados experimentais.

8.5 ANÁLISE DE PARÂMETROS DA COLUNA

Tendo em vista que o modelo de difusão no poro com isoterma de Langmuir competitiva descreveu de forma satisfatória os dados experimentais da adsorção bicomponente, uma análise dos principais parâmetros de operação da coluna foi feita para avaliar a influência de cada um deles na adsorção do benzotiofeno e da quinolina.

- Comprimento do leito

Como pode ser observado na FIGURA 34 e pela TABELA 14, quanto maior o comprimento do leito, maior é o pico da curva de C/C_0 para o benzotiofeno. Isso acontece porque quanto maior o comprimento da coluna, maior a quantidade do composto sulfurado que é desorvida.

Esse comportamento também foi observado por Scheer (2002) na simulação da adsorção de uma mistura ternária de *m*-xileno, *p*-xileno e etilbenzeno, que afirmou ainda que existe um comprimento crítico acima do qual a quantidade extra do componente deslocado não pode mais aumentar a altura do pico, mas somente contribui com a calda ou porção descendente da curva de ruptura.

É possível observar também que à medida que o comprimento do leito aumenta, a diferença entre o tempo de ruptura para cada componente se eleva. Para casos onde se deseja separar uma mistura por adsorção, como em uma coluna cromatográfica, esse comportamento é desejável.

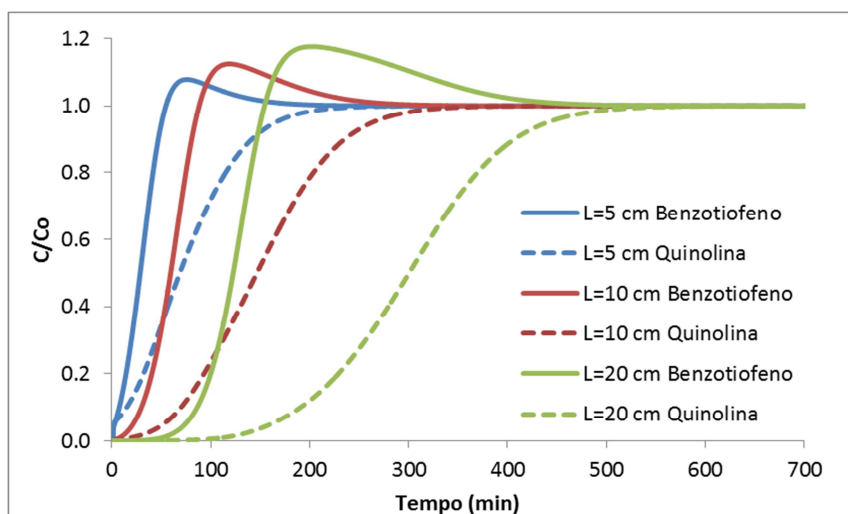


FIGURA 34 - EFEITO DO COMPRIMENTO DO LEITO NAS CURVAS DE RUPTURA DO BENZOTIOFENO E DA QUINOLINA.
FONTE: O AUTOR (2014)

TABELA 14 - TEMPOS DE RUPTURA E C/C_0 MÁXIMO DO COMPOSTO SULFURADO PARA DIFERENTES COMPRIMENTOS DE LEITO

| Curva de ruptura | C/C_0 máximo para benzotiofeno | Tempo de ruptura para bezotiofeno (min) | Tempo de ruptura para quinolina (min) |
|------------------|----------------------------------|-----------------------------------------|---------------------------------------|
| L=5 cm | 1,08 | 1,2 | 1,4 |
| L=10 cm | 1,12 | 16,1 | 47,2 |
| L=20 cm | 1,18 | 66,3 | 152,9 |

FONTE: O AUTOR (2014)

- Vazão de alimentação

A FIGURA 35 mostra o efeito da vazão de alimentação na adsorção do benzotiofeno e da quinolina. Quanto maior a vazão de alimentação, maior será a velocidade com que a fase fluida atravessa o leito. O aumento da velocidade com que o fluido percorre o leito diminui o tempo de contato das moléculas dos contaminantes com o sólido e prejudica o processo de adsorção.

A TABELA 15 mostra que o aumento da vazão também diminui o pico de C/C_0 . Isso também é resultado do menor tempo de residência do fluido na coluna, pois uma menor quantidade de benzotiofeno fica retida e conseqüentemente uma menor quantidade desse composto sulfurado será deslocada pelo composto nitrogenado.

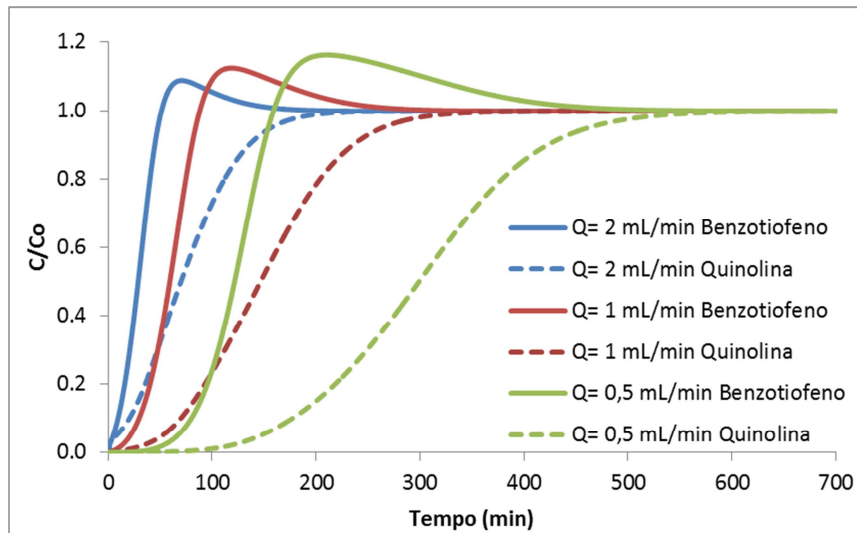


FIGURA 35 - EFEITO DA VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO NAS CURVAS DE RUPTURA DO BENZOTIOFENO E DA QUINOLINA.

FONTE: O AUTOR (2014)

TABELA 15 - TEMPOS DE RUPTURA E C/C_0 MÁXIMO DO COMPOSTO SULFURADO PARA DIFERENTES VAZÕES DE ALIMENTAÇÃO

| Curva de ruptura | C/C_0 máximo para benzotiofeno | Tempo de ruptura para benzotiofeno (min) | Tempo de ruptura para quinolina (min) |
|-------------------------------|----------------------------------|------------------------------------------|---------------------------------------|
| $Q = 2 \text{ mL min}^{-1}$ | 1,09 | 2,5 | 4,4 |
| $Q = 1 \text{ mL min}^{-1}$ | 1,12 | 16,1 | 47,2 |
| $Q = 0,5 \text{ mL min}^{-1}$ | 1,16 | 58,4 | 138,8 |

FONTE: O AUTOR (2014)

- Concentrações de benzotiofeno e quinolina

Para avaliar o efeito da concentração do benzotiofeno e da quinolina nas curvas de ruptura, foram simulados quatro casos, mostrados na TABELA 16:

concentrações altas para os dois componentes (caso (1)), concentração alta para o benzotiofeno e baixa para a quinolina (caso (2)), concentração baixa para o benzotiofeno e alta para a quinolina (caso (3)) e concentração baixa para os dois componentes (caso (4)). A FIGURA 36 mostra as curvas de ruptura para esses casos comparadas com as curvas de ruptura obtidas na simulação com as condições experimentais e os resultados para os tempos de ruptura e C/C_0 máximo para o composto sulfurado estão na TABELA 17.

TABELA 16 - CONDIÇÕES TESTADAS PARA AVALIAÇÃO DO EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE ENTRADA DE ENXOFRE E NITROGENIO.

| Variações de concentração | Concentração de S (ppm) | Concentração de N (ppm) | S/N |
|---------------------------|-------------------------|-------------------------|------|
| Caso (1) | 500 | 500 | 1 |
| Caso (2) | 500 | 10 | 50 |
| Condição experimental | 251 | 165 | 1,52 |
| Caso (3) | 10 | 500 | 0,02 |
| Caso (4) | 10 | 10 | 1 |

FONTE: O AUTOR (2014)

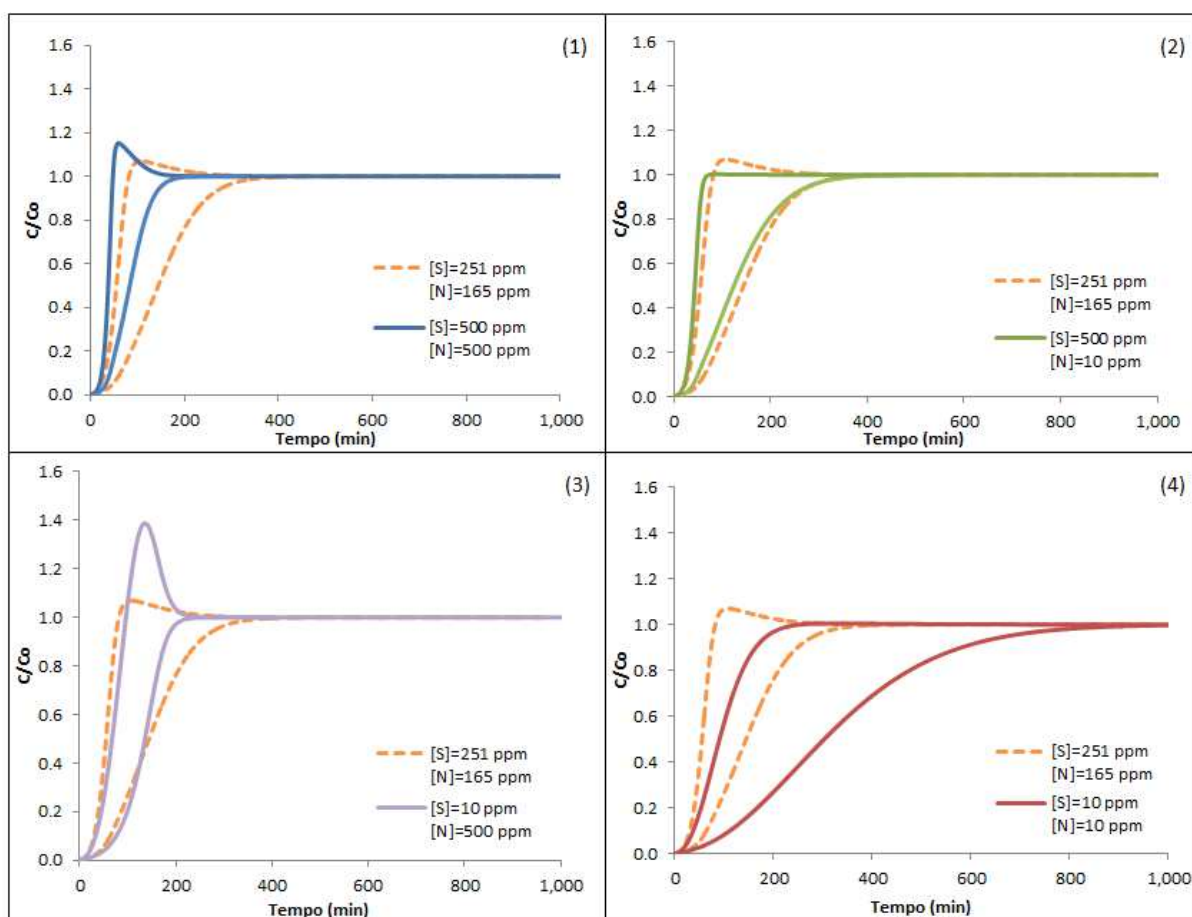


FIGURA 36 - EFEITO DAS CONCENTRAÇÕES DE ENTRADA DE BENZOTIOFENO E QUINOLINA NO PROCESSO DE ADSORÇÃO.

FONTE: O AUTOR (2014)

TABELA 17 - TEMPOS DE RUPTURA E C/C₀ MÁXIMO DO COMPOSTO SULFURADO PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ALIMENTAÇÃO

| Caso | Curva de ruptura | C/C ₀ máximo para S | Tempo de ruptura para S (min) | Tempo de ruptura para N (min) |
|--------------|------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| (1) | [S] = 500 ppm, [N] = 500 ppm | 1,15 | 15,5 | 30,3 |
| (2) | [S] = 500 ppm, [N] = 10 ppm | 1,00 | 16,4 | 31,2 |
| experimental | [S] = 251 ppm, [N] = 165 ppm | 1,12 | 16,1 | 47,2 |
| (3) | [S] = 10 ppm, [N] = 500 ppm | 1,39 | 18,7 | 50,1 |
| (4) | [S] = 10 ppm, [N] = 10 ppm | 1,01 | 19,8 | 63,4 |

FONTE: O AUTOR (2014)

No caso (1), é possível observar que o comportamento das curvas de ruptura se mantém o mesmo quando comparado à simulação com as condições experimentais, no entanto com um pico mais elevado de dessorção do benzotiofeno. As concentrações altas tanto do composto sulfurado como do nitrogenado levam a tempos de ruptura menores já que existem mais moléculas disponíveis para ocupar os sítios ativos do carvão.

Quando a concentração de benzotiofeno é alta e a da quinolina é baixa (caso (2)), não é notado o pico de dessorção do composto sulfurado. A concentração de quinolina é tão baixa que não desloca uma quantidade significativa de benzotiofeno para que o efeito da adsorção competitiva seja facilmente notado.

Wen *et al.* (2010) avaliaram a influência da razão S/N (concentração do composto sulfurado/concentração do composto nitrogenado) na seletividade da adsorção para o composto nitrogenado. Os autores avaliaram duas situações semelhantes aos casos (2) e (3): a alimentação com uma razão S/N alta (S/N = 10,2 e S/N = 86,8), e o outro extremo com a razão S/N baixa (S/N = 0,08). Quando a alimentação apresenta uma alta razão S/N, os autores concluíram que a presença significativa dos compostos sulfurados faz com que todos os sítios ativos disponíveis para adsorção desses compostos sejam ocupados, o que pode explicar o comportamento no caso (2). Na outra situação, quando a concentração do composto nitrogenado é dominante na corrente de alimentação, há um aumento da seletividade para o composto nitrogenado que pode ocupar os sítios ativos para a adsorção do composto de enxofre. Assim, o resultado observado no caso (3) é justificado, onde grande parte do benzotiofeno é deslocada pela alta concentração de quinolina, chegando a valores de C/C₀ próximos a 1,4.

O caso (4) mostra outra situação limite: quando a concentração de ambos os componentes é baixa. Neste caso, a curva de ruptura do benzotiofeno apresenta um pico com C/C_0 muito próximo a 1, já que a quantidade de benzotiofeno para ser deslocada é pequena. As baixas concentrações do componente sulfurado e do nitrogenado permitem que a coluna seja operada por mais tempo já que a saturação ocorre em um período maior.

A influência do composto nitrogenado na adsorção do composto sulfurado também pode ser notada através de uma análise dos tempos de ruptura das curvas apresentados na TABELA 17. Comparando os casos (1) e (2), que apresentam a mesma concentração de entrada do composto sulfurado, é possível notar que a diminuição da concentração de quinolina resulta em um maior tempo de ruptura para o benzotiofeno. Esse aumento do tempo de ruptura indica que uma maior quantidade de benzotiofeno ficou retida na coluna devido a menor competição pelos sítios ativos.

A comparação dos casos (1) e (3), que apresentam a mesma concentração de entrada da quinolina, mostra que a diminuição da concentração de benzotiofeno faz com que o tempo de ruptura para o composto nitrogenado seja maior, pois existem mais sítios ativos disponíveis para a adsorção desse composto.

8.6 DESSORÇÃO

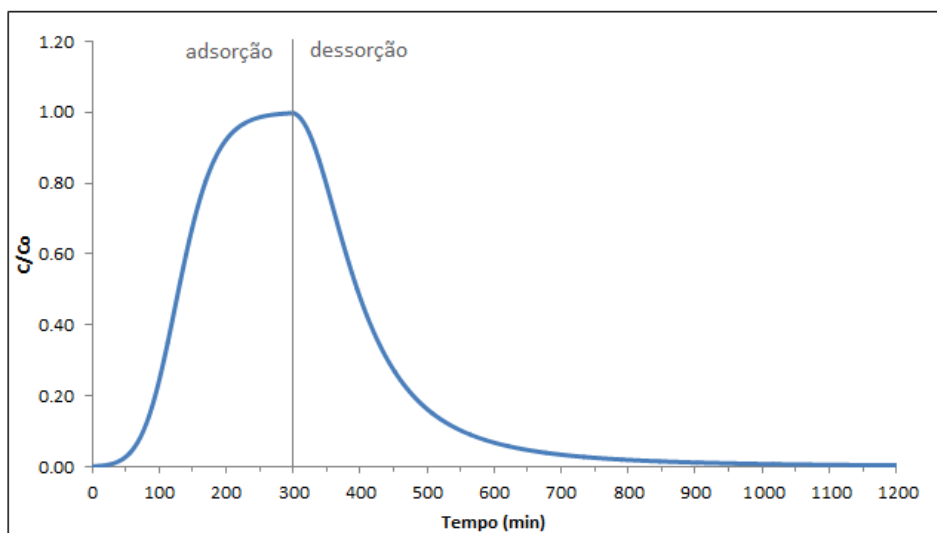
Após a saturação, o leito de carvão ativado precisa ser regenerado para que possa ser usado novamente para a adsorção. Na ausência de dados experimentais, foi realizado um estudo qualitativo da dessorção utilizando o mesmo modelo empregado para a adsorção, alterando-se a condição de contorno do problema. Depois da completa saturação do leito, foi alterada a concentração de entrada para uma alimentação de *n*-decano puro.

Foram simuladas duas situações: a dessorção monocomponente do benzotiofeno e a dessorção bicomponente considerando a quinolina além do composto sulfurado.

8.6.1 Dessorção Monocomponente

O teste do processo de dessorção monocomponente foi feito usando o modelo de difusão no poro com uma alteração da alimentação para *n*-decano puro após a completa saturação do leito. Essa mudança na condição de alimentação foi feita no tempo de 300 minutos.

A FIGURA 37 apresenta o comportamento da concentração de saída da coluna após a mudança da alimentação para *n*-decano puro mostrando o processo de dessorção do composto sulfurado.



**FIGURA 37 - RESULTADO DO TESTE DE DESSORÇÃO MONOCOMPONENTE DO BENZOTIOFENO.
FONTE: O AUTOR (2014)**

Foram feitos testes qualitativos para avaliar a influência do coeficiente global de transferência de massa (K_L) e do coeficiente de dispersão axial (D_L) no processo de dessorção. Esses testes são apenas qualitativos, pois uma alteração do coeficiente de transferência de massa e do coeficiente de dispersão axial requer a alteração das condições de escoamento no leito. As condições testadas foram o aumento significativo de K_L e a ausência de dispersão axial ($D_L = 0$). Os resultados estão mostrados na FIGURA 38.

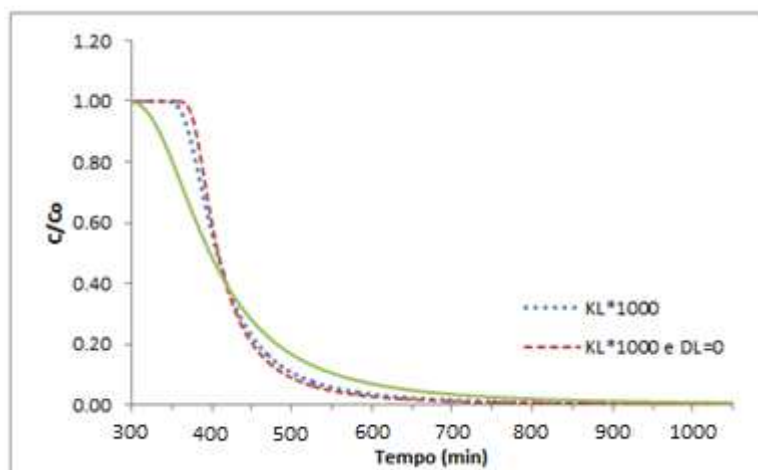


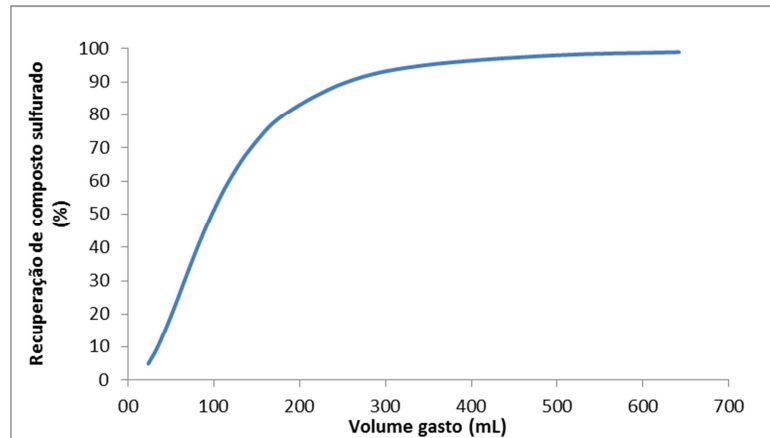
FIGURA 38 - TESTE DA INFLUÊNCIA DO COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA E DE DISPERSÃO AXIAL NO COMPORTAMENTO DA CURVA DE DESSORÇÃO DO BENZOTIOFENO. FONTE: O AUTOR (2014)

Com base na FIGURA 38, pode-se concluir que o coeficiente global de transferência de massa tem maior influência no comportamento na curva de desorção do benzotiofeno quando comparado ao coeficiente de dispersão axial. Portanto, para a coluna experimental estudada o efeito da dispersão axial é pouco significativo.

É possível observar também que com o aumento do valor de K_L , a concentração de saída coluna se mantém elevada por mais tempo e concentrações mais baixas são atingidas em um tempo menor, ou seja, o processo de desorção é facilitado. Isso ocorre porque o coeficiente de transferência de massa representa o inverso da resistência, ou seja, quanto maior K_L menor é a resistência à transferência de massa. Em um caso prático, o aumento do valor de K_L pode ser obtido, por exemplo, com o aumento da velocidade do fluido, que aumenta a turbulência do escoamento, com a diminuição da viscosidade do fluido e com a diminuição do diâmetro da partícula que diminui a resistência interna à transferência de massa.

Como observado na FIGURA 37, o tempo para o processo de desorção é muito superior ao tempo para saturação do leito pelo processo de adsorção. Este fato é esperado, pois uma vez que o processo de adsorção é considerado favorável nesse sistema, a desorção que é o processo inverso é desfavorecida e por isso ocorre em um período de tempo maior.

A inclinação da curva de saturação diminui com o passar do tempo mostrando que quanto maior a recuperação desejada, maior o tempo de regeneração do leito e conseqüentemente, maior o gasto de solvente. A FIGURA 39 mostra a recuperação de composto sulfurado na saída da coluna em função do volume de solvente gasto para uma vazão de $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.



**FIGURA 39 - RECUPERAÇÃO DO COMPOSTO SULFURADO EM FUNÇÃO DO VOLUME DE SOLVENTE GASTO.
FONTE: O AUTOR (2014)**

Como pode ser observado na FIGURA 39, para a completa recuperação do benzotiofeno, o volume de solvente gasto para a dessorção tende ao infinito. Assim como no processo de adsorção onde o leito não é operado até a sua completa saturação, no processo de dessorção, o leito não é completamente recuperado.

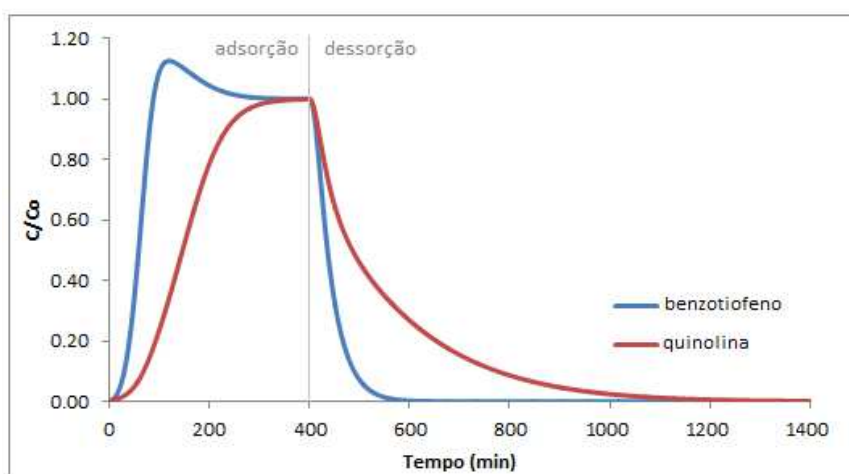
Para o teste realizado foi usado n-decano, mas o tipo de solvente usado para a recuperação do leito muda a curva de dessorção, pois a relação de equilíbrio entre a concentração no sólido e no líquido se altera. Assim, o solvente escolhido deve ser aquele que favoreça o processo de dessorção.

Para a aplicação industrial, o conhecimento do comportamento da curva de dessorção é muito importante para que possa ser escolhido o solvente que obtenha maior recuperação com menor gasto de produto.

8.6.2 Dessorção Bicomponente

Como visto anteriormente, a presença da quinolina afeta a adsorção do benzotiofeno. Assim, é necessária a avaliação de como a presença do composto nitrogenado afeta o processo de dessorção. Para esse teste, a condição de alimentação foi alterada para *n*-decano puro no tempo de 400 minutos.

O resultado para as curvas de dessorção do benzotiofeno e da quinolina estão mostrados na FIGURA 40.



**FIGURA 40 - RESULTADO DO TESTE DE DESSORÇÃO BICOMPONENTE.
FONTE: O AUTOR (2014)**

A FIGURA 40 mostra que a quinolina demora um tempo maior para ser desorvida completamente em comparação com o benzotiofeno, o que era esperado, pois os compostos nitrogenados apresentam maior afinidade para a adsorção quando comparados aos compostos sulfurados, desfavorecendo assim o processo inverso. Comparando a dessorção monocomponente do composto sulfurado com a dessorção na presença do componente nitrogenado (FIGURA 41) é possível observar que a presença do composto nitrogenado facilita a dessorção do benzotiofeno.

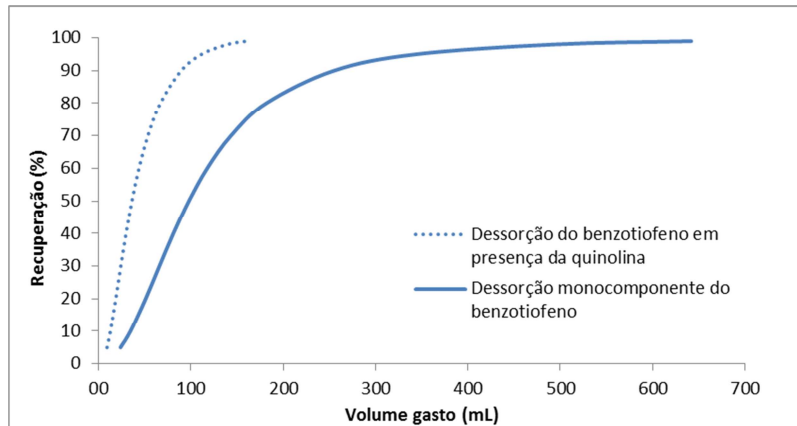


FIGURA 41 - INFLUÊNCIA DA PRESENÇA DO COMPOSTO NITROGENADO NA DESSORÇÃO DO COMPOSTO SULFURADO.
FONTE: O AUTOR (2014)

No entanto, o favorecimento da dessorção do benzotiofeno pela presença do composto nitrogenado não facilita a recuperação da capacidade adsorptiva do leito, pois os sítios ativos continuam sendo ocupados. Como pode ser observada na FIGURA 42, a afinidade para a adsorção do composto nitrogenado faz com que a recuperação do leito continue exigindo um volume elevado de solvente.

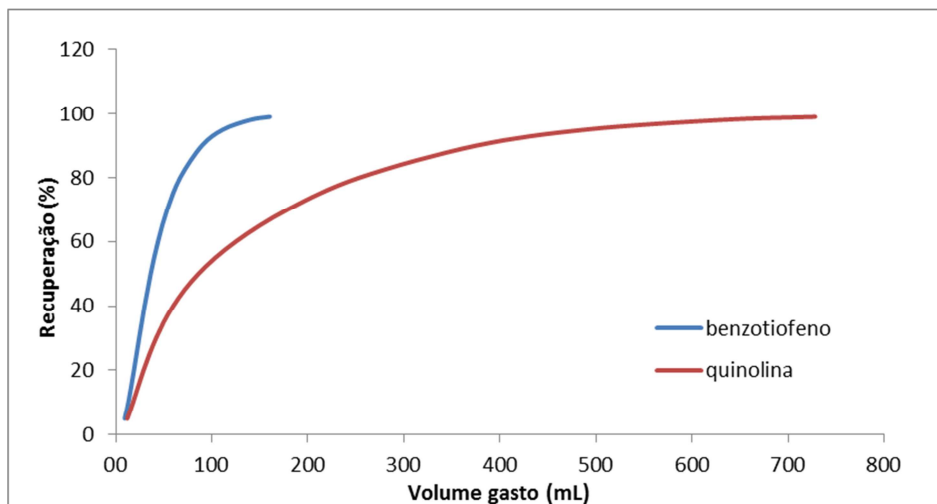


FIGURA 42 - RECUPERAÇÃO DOS COMPOSTOS SULFURADOS E NITROGENADOS EM FUNÇÃO DO VOLUME DE SOLVENTE GASTO.
FONTE: O AUTOR (2014)

Os resultados destas simulações evidenciam um campo de estudo para a continuidade desta linha de pesquisa, a escolha do melhor fluido dessorvente, capaz de recuperar a capacidade adsorptiva do carvão, removendo eficientemente ambos os compostos, com o menor custo possível.

Para isso, os compostos adsorvidos, sejam sulfurados ou nitrogenados, devem possuir uma afinidade maior pelo fluido solvente do que pelos sítios ativos do carvão, ou então a dessorção não ocorrerá, ou se dará de forma muito lenta e dispendiosa. Dentre as possibilidades de escolha de fluidos, pode-se ter não apenas líquidos, como também líquidos iônicos, gases e fluidos supercríticos.

Vale lembrar que a mudança do fluido altera os dados cinéticos e de equilíbrio, os quais devem ser levantados experimentalmente para que se possa realizar a simulação da coluna.

9 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi realizado o estudo da adsorção de compostos sulfurados e nitrogenados do óleo diesel realizando a modelagem e a simulação do processo. Os dados experimentais usados foram obtidos nas etapas anteriores desenvolvidas na mesma linha de pesquisa no LACAUTets.

Para o ajuste dos dados de equilíbrio foram utilizadas as isotermas nas formas não linear e linearizada para as isotermas de Langmuir e Freundlich. Foi possível concluir que o ajuste usando a forma linearizada pode gerar resultados que violam as teorias por trás das isotermas. No caso da isoterma de Langmuir, o ajuste dos dados com a forma linearizada, além de obter um coeficiente de correlação menor, resultou em uma capacidade máxima de adsorção da monocamada muito inferior àquela obtida pelo ajuste não linear.

Foram estudados 3 conjuntos de equações para a modelagem matemática da adsorção: modelo de equilíbrio, força motriz linear e difusão no poro.

As equações diferenciais parciais foram discretizadas usando a técnica de volumes finitos, com malhas uniformes para o tempo e espaço, com uma abordagem explícita para o termo transiente e com funções de interpolação WUDS e UDS. Foram adotados volumes fictícios para as condições de contorno. A solução do sistema de equações algébricas foi obtido empregando-se o método TDMA.

As equações obtidas com a discretização dos modelos foram resolvidas usando um algoritmo computacional desenvolvido em linguagem FORTRAN versão 6.1. Foram realizados testes de estabilidade da malha, obtendo-se os melhores valores com 100 volumes e um passo de tempo de 0,1 segundo.

O código computacional gerado foi validado usando dados da literatura para adsorção monocomponente e bicomponentes, mostando-se adequado.

A modelagem da curva de ruptura do benzotiofeno foi feita primeiramente considerando a adsorção monocomponente. Neste caso, três modelos de diferentes graus de complexidade foram testados. Foi possível concluir que o composto nitrogenado presente na carga sintética, a quinolina, influencia muito a adsorção do composto sulfurado, competindo pelos sítios ativos do carvão. Por esse motivo, a modelagem bicomponente é mais adequada para esse caso.

Foi então realizada a modelagem bicomponente considerando a adsorção competitiva entre o composto sulfurado e o composto nitrogenado. O modelo escolhido para esse caso foi o de difusão no poro de Santacesaria *et al.* (1982). Na ausência de dados de equilíbrio para obter os parâmetros da isoterma de Langmuir competitiva, foi realizado um ajuste das curvas de ruptura utilizando o método de otimização de Levenberg Marquardt. O resultado obtido por esse ajuste mostrou que o modelo de difusão no poro é apropriado para representar o comportamento das curvas de ruptura tanto para o benzotiofeno como para a quinolina apresentando um desvio do erro inferior a 2%.

Com esse modelo multicomponente foi possível realizar testes para avaliar a influência de variáveis de processo na adsorção. Leitos de comprimento maior assim como vazões baixas levam a um maior tempo de operação da coluna até que seja necessária a parada para o ciclo de dessorção. Com relação à concentração de alimentação, quanto menor a concentração do composto nitrogenado, mais próxima ao comportamento monocomponente é a curva de adsorção para o composto sulfurado.

A realização do estudo do processo de dessorção permitiu avaliar a influência do composto nitrogenado na dessorção do composto sulfurado. A modelagem do processo de dessorção é importante, pois permite determinar a condição economicamente viável para a recuperação do leito.

Assim, o código computacional desenvolvido em linguagem FORTRAN, juntamente com a modelagem matemática, representa uma ferramenta importante para prever o comportamento dinâmico do processo de adsorção e de dessorção no interior de colunas de leito fixo. No entanto, para o dimensionamento mais preciso de colunas adsorptivas para uso industrial, softwares de fluidodinâmica computacional podem ser usados. O uso desses softwares permite uma modelagem mais completa, resolvendo todas as equações de transporte envolvidas no fenômeno sem necessitar de hipóteses simplificadoras.

Assim, a continuidade do trabalho nesta linha de pesquisa tem como objetivo o estudo para a implementação do processo de adsorção usando um software comercial.

10 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Obtenção da curva de ruptura monocomponente do benzotiofeno.
- Levantamento dados experimentais de equilíbrio e da curva de ruptura para a quinolina.
- Teste do modelo de equilíbrio e de força motriz linear para a modelagem da adsorção bicomponente.
- Realizar a modelagem da adsorção considerando um maior número de compostos sulfurados, nitrogenados e hidrocarbonetos aromáticos a fim de se aproximar do comportamento do diesel comercial, Implementação das isotermas de adsorção multicomponente.
- Modelar a transferência de massa e obter os coeficientes global, interno e externo a partir de parâmetros termodinâmicos de interação dos componentes puros.
- Obter um modelo combinado adsorção/dessorção multicomponente, com base em fundamentos termodinâmicos, a partir de parâmetros de interação dos componentes puros.
- Comparar os diferentes modelos de adsorção competitiva bicomponente entre si e com os dados experimentais.
- Realizar a modelagem considerando o perfil de concentrações dentro da partícula.
- Testes de dessorção com diferentes tipos de fluidos (líquidos, líquidos iônicos, gases, fluidos supercríticos) a fim de obter um processo cíclico de adsorção/dessorção econômico com aplicação industrial.
- Implementar o processo de adsorção competitiva para testar a influência da hidrodinâmica de uma coluna industrial no processo de adsorção. Influência dos bocais de alimentação e o efeito do uso de redistribuidores de fluxo dentro da coluna.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BABICH, I. V.; MOULIJN, J. A. **Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review.** *Fuel*, v. 82, p. 607-631. 2003.

BAEZA, P.; AGUILA, G.; GRACIA, F.; ARAYA, P. **Desulfurization by adsorption with copper supported on zicornia.** *Catalysis Communications*. vol.9, p. 751–755, 2008.

BANDOSZ, T.J. **Activated carbon surfaces in environmental remediation: desulfurization on activated carbons.** Elsevier: New York, 2006.

BORBA, C.E. **Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo.** Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, Março de 2006.

BOULINGUIEZ, B.; LE CLOIREC, P., WOLBERT, D. **Revisiting the Determination of Langmuir Parameters Application to Tetrahydrothiophene Adsorption onto Activated Carbon.** *Langmuir*, v. 24, p. 6420-6424. 2008.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução ANP nº 50**, de 24 de dezembro de 2013. 2013.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Empresa de Pesquisa Energética. **Balanco Energético Nacional.** Relatório Síntese de 2014 referente ao ano base 2013. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/Estudos/Documents/BEN%202014%20Rel%20S%C3%ADntese%20ab%202013a.pdf>. Acesso em: jun. 2014.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Empresa de Pesquisa Energética. **Plano Nacional de Energia 2030.** 2007.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **PROCONVE: Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores.** Disponível em: http://www.mma.gov.br/images/arquivo/80060/Arquivos/PROCONVE_atualizado%20em%2021nov13.pdf. Acesso em: fev. 2014.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº18/1986.** Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res86/res1886.html>. Acesso em: fev, 2014.

BRAUN, S.; APPEL, L. G.; SCHMAL, M.; **A Poluição Gerada por Maquinas de Combustão Interna Movidas a diesel – A Questão dos Particulados, Estratégias Atuais para a Redução e Controle das Emissões e Tendências Futuras.** *Química Nova*, nº 3, vol. 27, p. 472-482, 2003.

BU, J., LOH, G., GWIE, C. G., DEWIYANTI, S., TASRIF, M., BORGNA, A. **Desulfurization of diesel fuels by selective adsorption on activated carbons: Competitive adsorption of polycyclic aromatic sulfur heterocycles and polycyclic aromatic hydrocarbons.** Chemical Engineering Journal, v. 166, p. 207-217. 2011.

CASTRO DANTAS. T.N.; DANTAS NETO, A.A.; MOURA, M. C. P. A.; BARROS NETO. E.L.; FORTE DUARTE, K. R. **Study of new alternatives of removal of sulfur from diesel.** Brazilian Journal of Petroleum and Gas, v. 8, p.015-032. 2014.

CAVAZZINI, A.; BARDIN, G.; KACZMARSKI, K.; SZABELSKI, P.; AL-BOKARI, M.; GUIOCHON, G. **Adsorption equilibria of butyl- and amylbenzene on monolithic silica-based columns.** Journal of Chromatography A, 957(2), p. 111-126. 2002.

CERAVOLO, R.A. **Avaliação da capacidade adsortiva de compostos sulfurados do óleo diesel em carvão ativado comercial.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2012.

CERUTTI, E. L. **Separação de Compostos Petroquímicos em Unidades de Leito Móvel Simulado.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina; Florianópolis – SC; 2003.

CERUTTI, M. L. N.; **Dessulfurização da Gasolina por Adsorção em Zeólitas “Y” Trocadas com Cobre.** Tese (Doutorado). Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis – SC, 2007.

CHEMICAL COMPOUNDS DATABASE. Disponível em:
<<http://chembase.com/>>. Acesso em: set. 2013.

CHU, K. H., **Improved fixed bed models for metal biosorption.** Chem. Eng. Journal, v. 97, p. 233-239, 2004.

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DO TRANSPORTE (CNT). **Os impactos da má qualidade do óleo diesel brasileiro.** Brasília. 2012.

CREMASCO, M.A. **Fundamentos em transferência de massa**, 2ª ed., Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2002.

CHERN, J-M.; CHIEN, Y-W. **Adsorption of Nitrophenol onto Activated Carbon: Isotherms and Breakthrough Curves.** Wat. Res, vol 36, p.647-655, 2002.

DA SILVA, M. G. C., GIMENES, M. L., AQUINO, A.D., BARBOSA, C. M. B. M, E MEDEIROS, S. H. W., **Adsorção de SO₂ em Leito Fluidizado de Zeólita,** Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ, Natal-Brasil, 2002.

DO, D. D. **Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics.** Imperial College Press: London, v. 2, 2008.

EDGAR, T.F.; HIMMELBLAU, D.M.; LASDON, L.S. **Optimization of chemical processes**. 2 ed., McGraw-Hill, 2001.

FORTUNA, A. O. **Técnicas Computacionais para dinâmica dos fluidos**. São Paulo: Edusp, 2000.

FREUNDLICH, H. **Colloid and Capillary Chemistry**, Methuen. London, p. 110-134. 1926

FUEL REGULATIONS EUROPEAN UNION. Disponível em: <http://www.dieselnet.com/standards/eu/fuel.php>. Acesso em: fev. 2014.

GEANKOPLIS, C.J. **Procesos de transporte y operaciones unitarias**. 3.ed. Mexico, CECSA, 1998.

GLUECKAUF, E., **Theory of Chromatography**, Trans Faraday Soc., v. 51; p. 1235-1241, 1955.

HO, Y. **Isotherms for the Sorption of Lead onto Peat: Comparison of Linear and Non-Linear Methods**. Polish Journal of Environmental Studies, v. 15, p. 81-86. 2006.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (IARC). **Outdoor air pollution a leading environmental cause of cancer deaths**. Press Release nº 221, 2013.

ITO E.; VAN VEEN J. A. R. **On novel processes for removing sulphur from refinery streams**. Catalysis Today, v. 116, p. 446–460, 2006.

KIM, J.H.; MA, X.; ZHOU, A.; SONG, C. **Ultra-deep desulfurization and denitrogenation of diesel fuel by selective adsorption over three different adsorbents: a study on adsorptive selectivity and mechanism**. *Catal Today*, v. 111, p. 74–83. 2006.

KOUYOUMDJIEV, M.S. **Kinetics of Adsorption from Liquid Phase on Activated Carbon**. Thesis, University of Technology, 1992.

KUMAR, K. V.; SIVANESAN S. **Isotherm parameters for basic dyes onto activated carbon: Comparison of linear and non-linear method**. Journal of Hazardous Materials, v. 129, p. 147–150. 2006.

LANGMUIR, I. **The constitution and fundamental properties of solids and liquids**. part I. Solids. Journal of the American Chemical Society, 38(11), p. 2221-2295. 1916.

LE BAS, G. **The molecular volumes of liquid compounds**, Longmans, Green, New York, 1915.

LEVENBERG, K. **A Method for the Solution of Certain Non-linear Problems in Least Squares**. Quarterly of Applied Mathematics, v. 2, p. 164–168. 1944.

LIU, K.; NG, F. T. T. **Effect of the nitrogen heterocyclic compounds on hydrodesulfurization using *in situ* hydrogen and a dispersed Mo catalyst.** *Catal. Today*, v. 149, p. 28-34. 2010.

LOPES, A. R. **Adsorção de compostos de enxofre e nitrogênio do diesel comercial por carvão ativado impregnado com paládio.** Tese de Doutorado em Engenharia de Materiais - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

LUCENA, SÉRGIO L. DE. **Modelagem e simulação da separação das proteínas α - Lactalbumina e β - Lactoglobulina por cromatografia preparativa em resinas trocadoras de ânions, utilizando LMS.** Tese de doutorado. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos. Campinas, 1999.

LUZ, D. A. **Aplicação de processos adsorptivos na remoção de compostos BTX presentes em efluentes petroquímicos.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2006.

MALISKA, CLÓVIS R. **Transferência de calor e mecânica dos fluidos computacional.** Rio de Janeiro: LTC- Livros Técnicos e Científicos S.A, 1995.

MAPASSI, H. P.; CALANDULA, M. C. **Processo de hidrogenação durante a transformação do petróleo.** Disponível em: <http://www.ebah.com.br/content/ABAAABPWYAI/hidrogenacao-petroleo>. Acesso em: fev. 2014.

MARIATH, R. M. **Comparação das capacidades de remoção de compostos sulfurados e nitrogenados do óleo diesel através da adsorção por carvões ativados impregnados com cloreto de cobre.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

MARKHAM, E. C.; BENTON A. F. **The adsorption of gas mixtures by silica.** *J. Am. Chem. Soc.* v. 53, p. 497-507. 1931

MARQUARDT, D.W. **An Algorithm for the Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters.** *SIAM Journal of Applied Mathematics*, v. 11, p.431-441. 1963.

MARTINS, G. A. **Estatística Geral e Aplicada.** São Paulo, Editora Atlas, 2010.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering.** 5th ed. McGraw-Hill, Inc. 1993.

MERCK CHEMICALS. Disponível em: <<http://www.merck-chemicals.com/brazil>>. Acesso em: set. 2013.

MUZIC, M.; SERTIC-BIONDA, K.; GOMZI. **Modeling of the adsorptive desulfurization of diesel fuel in a fixed bed column.** *Chem. Eng. Technology*, v. 33, p. 1137-1145, 2010.

- NETO, A. A. D.; GURGEL, A. **Refino de Petróleo e Petroquímica**. Disponível em: http://www.nupeg.ufrn.br/downloads/deq0370/curso_refino_ufrn-final_1.pdf. Acesso em fev. 2014.
- NORONHA, J.L. **Procedimentos de Cálculo de Incerteza de Medição em Medições Diretas e Indiretas**. Departamento de Engenharia de Produção, Escola Federal de Engenharia de Itajubá – EFEI, Itajubá, 2001.
- NOUH, S. A.; LAU, K. K.; SHARIFF, M. A. **Modeling and simulation of fixed bed adsorption column using integrated CFD approach**. Journal of Applied Sciences, v. 24, p. 3229-3235, 2010.
- ORGANIZATION OF THE PETROLEUM EXPORTING COUNTRIES (OPEC). **Oil supply and demand outlook to 2035**. World Oil Outlook. Viena, Austria, 2013.
- PATANKAR, S. V. **Numerical Heat Transfer and Fluid Flow**. New York: Hemisphere Publishing Corporation, 1980.
- PEREIRA, F. A. V. **Impregnação de carvão ativado para remoção de enxofre do óleo diesel por adsorção**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Paraná, 2011.
- PERINA, H. A.; BORBA, C. E. **Modelagem Matemática da Remoção de Enxofre do Diesel pelo Processo de Adsorção em Coluna de Leito fixo**. Anais do III Encontro Paranaense de Engenharia e Ciência, Toledo-PR, 2013.
- PERUZZO, L.C. **Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em coluna de leito fixo**. Dissertação de mestrado. Pós – Graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.
- PETROBRAS. **Portal BR: Óleo diesel**. Disponível em: <<http://www.br.com.br>> Acesso em: set. 2013.
- PINTO, JOSÉ C.; LAGE, PAULO L. C. **Métodos numéricos em problemas de engenharia química**. Rio de Janeiro:E-papers, 2001
- REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; Poling, B. C. **The Properties of Gases & Liquids**. 4ª Edição. McGraw-Hill Inc., New York – USA, 1987.
- RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. New York: Wiley, 1984.
- SANTACESARIA, E.; MORBIDELLI M.; SERVIDA A.; STORTI G.; CARRA S. . **Separation of xylenes on Y zeolites. 2. Breakthrough curves and their Interpretation**. Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., v. 21, p. 446-451, 1982.

SCHEER, A. P. **Desenvolvimento de um sistema para simulação e otimização do processo de adsorção para avaliação da separação de misturas líquidas.** Campinas, 2002, p 1 – 64. Tese (doutorado) – Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP.

SCHMIDT-TRAUB, H., **Preparative Chromatography of Fine Chemicals and Pharmaceutical Agents**, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2005.

SCHMITT, C. C. **Adsorção de compostos sulfurados e nitrogenados do óleo diesel em coluna de carvão ativado.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

SERBEZOV, ATANAS; SOTIRCHOS, STRATIS V. **Particle-bed model for multicomponent adsorption-based separations: application to pressure swing adsorption.** Chemical Engineering Science, v.54, p.5647-5666, 1999.

SIAHPOOSH, M.; FATEMI, S.; VATANI, A. **Mathematical modeling of single and multi-component adsorption fixed beds to rigorously predict the mass transfer zone and breakthrough curves.** Iran. J. Chem. Chem. Eng. Vol. 28, No. 3, 2009

SIGMA ALDRICH. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/brazil.html>>. Acesso em: set. 2013.

SONG, C.; MA, X. **New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization.** Appl. Catal. B, v. 41, p. 207-238. 2003. 158

STANILAU, A.; MARAFI, A.; RANA, M. **Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production.** Catal Today, v. 153, p. 1–58. 2010.

SULAYMON, A. H.; AHMED, K. W. **Competitive Adsorption of Fulful and Phenolic Compounds onto Activated Carbon in Fixed Bed Column.** Environ. Sci. Technol. v. 42, p. 392–397. 2008.

SUSU, A. A. **Mathematical modelling of fixed bed adsorption of aromatics and sulphur compounds in kerosene deodorisation.** Chemical Engineering and Processing v. 39, p.485–497.2000.

SUZUKI, M. **Adsorption Engineering.** Chemical engineering monographs, v. 25. Japan: Kodansha, 1990.

THOMAS, W. J.; CRITTENDEN B. **Adsorption Technology and Design.** Elsevier Science & Technology Books, 1998.

TONDEUR, D.; GORIUS, A.; BAILLY, M. **Dynamics of fixed bed adsorbers.** Nato ASIAdsorption: Science & Technology; Vimeiro, Portugal; July; 1988.

VERSTEEG, H.K., MALALASEKERA, W., **An introduction to Computational Fluid Dynamics (The Finite Volume Method).** Prentice Hall (1995).

WEBER, JR., W. J., SMITH, E.H. **Simulation and design models for adsorption processes.** Environ. Sci. Technol, v. 21, p. 1040-1050, 1987.

WEBER JR., W. J., WANG, C. K. A., **Microscale System for Estimation of Model Parameters for Fixed Bed Adsorbers.** Enviro, Sci. Technol., v.21, p. 1050-1096, 1987.

WEN, J., HAN, X., LIN, H., ZHENG, Y., CHU, W. **A critical study on the adsorption of heterocyclic sulfur and nitrogen compounds by activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics.** Chem Eng Journal, v. 164, p. 29-36. 2010.

YUSUFF, A. S.; POPOOLA, L. T.; OMITOLA, O. O.; ADEODU, A. O.; DANIYAN, I. A. **Mathematical Modelling of Fixed Bed Adsorption Column for Liquid Phase Solute: Effect of Operating Variables.** International Journal of Scientific & Engineering Research, v. 4, p. 811-822, 2013.

ANEXOS

ANEXO I: DADOS EXPERIMENTAIS DE CERÁVOLO (2012) PARA A ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO BENZOTIOFENO.

| C* (mg/L) | q* (mg/g) |
|------------------|------------------|
| 0.00 | 0.00 |
| 0.73 | 0.06 |
| 0.74 | 0.06 |
| 0.84 | 0.20 |
| 0.85 | 0.20 |
| 1.10 | 0.33 |
| 1.19 | 0.33 |
| 2.36 | 0.64 |
| 2.41 | 0.64 |
| 21.38 | 1.06 |
| 21.75 | 1.07 |
| 29.42 | 1.76 |
| 29.58 | 1.77 |
| 48.50 | 2.01 |
| 48.56 | 2.01 |
| 60.65 | 2.94 |
| 61.68 | 2.95 |

ANEXO II: DADOS EXPERIMENTAIS DE SCHMITT (2013) PARA AS CURVAS DE RUPTURA DE BENZOTIOFENO E QUINOLINA

| Tempo (min) | C/C_0 para Quinolina | Incerteza de C/C_0 para Quinolina | C/C_0 para Benzotiofeno | Incerteza de C/C_0 para Benzotiofeno |
|-------------|------------------------|-------------------------------------|---------------------------|----------------------------------------|
| 10 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| 15 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| 20 | 0.02 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| 25 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| 30 | 0.01 | 0.01 | 0.03 | 0.01 |
| 50 | 0.04 | 0.01 | 0.37 | 0.01 |
| 72 | 0.08 | 0.01 | 0.77 | 0.02 |
| 90 | 0.16 | 0.01 | 0.98 | 0.03 |
| 129 | 0.39 | 0.01 | 1.11 | 0.03 |
| 170 | 0.64 | 0.01 | 1.08 | 0.03 |
| 190 | 0.76 | 0.01 | 1.06 | 0.03 |
| 214 | 0.85 | 0.01 | 1.04 | 0.03 |
| 230 | 0.87 | 0.01 | 1.01 | 0.03 |
| 250 | 0.93 | 0.01 | 1.01 | 0.03 |
| 277 | 0.97 | 0.01 | 0.99 | 0.03 |
| 290 | 0.98 | 0.01 | 1.00 | 0.03 |
| 310 | 0.95 | 0.01 | 1.01 | 0.03 |
| 332 | 1.01 | 0.01 | 1.01 | 0.03 |
| 350 | 1.00 | 0.01 | 1.00 | 0.03 |
| 369 | 1.00 | 0.01 | 1.00 | 0.03 |

ANEXO III: DADOS EXPERIMENTAIS DE CERUTTI (2007) USADOS PARA
VALIDAÇÃO MONOCOMPONENTE

| Tempo (min) | C/C0 |
|-------------|------|
| 7.0 | 0.01 |
| 8.2 | 0.04 |
| 10.2 | 0.05 |
| 11.0 | 0.05 |
| 12.5 | 0.08 |
| 13.2 | 0.09 |
| 14.2 | 0.09 |
| 14.9 | 0.13 |
| 17.7 | 0.13 |
| 21.2 | 0.13 |
| 20.2 | 0.17 |
| 22.7 | 0.19 |
| 27.1 | 0.29 |
| 27.9 | 0.33 |
| 29.1 | 0.45 |
| 30.9 | 0.52 |
| 33.9 | 0.68 |
| 34.9 | 0.90 |
| 39.1 | 0.98 |
| 41.1 | 1.00 |
| 41.8 | 0.98 |
| 44.1 | 1.00 |
| 48.1 | 0.99 |

ANEXO IV: DADOS EXPERIMENTAIS DE SANTACESARIA *ET AL.* USADOS PARA VALIDAÇÃO BICOMPONENTE.

| Tempo (min) | C/C_0 para m-xileno | Tempo (min) | C/C_0 para p-xileno |
|-------------|-----------------------|-------------|-----------------------|
| 37.2 | 0.01 | 56.6 | 0.01 |
| 40.6 | 0.07 | 61.8 | 0.03 |
| 50.2 | 0.26 | 67.5 | 0.10 |
| 55.4 | 0.60 | 71.8 | 0.20 |
| 60.1 | 1.10 | 77.8 | 0.29 |
| 65.3 | 1.32 | 83.0 | 0.39 |
| 74.4 | 1.56 | 88.6 | 0.51 |
| 77.4 | 1.60 | 92.5 | 0.62 |
| 83.5 | 1.50 | 98.2 | 0.75 |
| 88.2 | 1.36 | 106.4 | 0.90 |
| 93.8 | 1.31 | 116.3 | 0.95 |
| 97.7 | 1.25 | 135.8 | 1.00 |
| 104.7 | 1.16 | | |
| 113.7 | 1.09 | | |
| 129.3 | 1.00 | | |

ANEXO V: CÁLCULO DO COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO E DO COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO AJUSTADO

A inclusão de variáveis, mesmo que essas tenham muito pouco poder explicativo sobre a variável dependente, aumentarão o valor de R^2 , por isso o cálculo do R^2 ajustado é tão importante. Esse coeficiente de correlação ajustado corrige a inclusão de parâmetros em modelos e leva em consideração o tamanho da amostra, sendo um parâmetro mais conservador de análise do ajuste de curvas (MARTINS, 2010).

- Coeficiente de determinação

Trata-se de um indicador da qualidade de um ajuste.

Definindo-se:

- Variação total (VT)

$$VT = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2$$

Onde: y_i é o valor observado da variável e \bar{y} é a média dos valores observados e n é o número de observações.

-Variação explicada pela variável independente (VE)

$$VE = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2$$

Onde: \hat{y}_i é o valor estimado pelo ajuste.

-Variação residual (VR)

$$VR = VT - VE = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2$$

O coeficiente de determinação é dado por:

$$R^2 = \frac{VE}{VT} = 1 - \frac{VR}{VT}$$

- Coeficiente de determinação ajustado

$$R^2 = 1 - \frac{VR}{VT} \left(\frac{n-1}{n-p} \right)$$

Onde p = número de parâmetros do modelo.