

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**

**ADRIELLE MACHADO DE ALMEIDA**

**ESTUDO NUMÉRICO DE COLUNAS DE ADSORÇÃO DE LEITO  
FIXO**

**CURITIBA  
2012**

**ADRIELLE MACHADO DE ALMEIDA**

**ESTUDO NUMÉRICO DE COLUNAS DE ADSORÇÃO DE LEITO  
FIXO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando de Lima Luz Júnior (PPGEQ). Co-orientadores: Carlos Itsuo Yamamoto (PPGEQ) e Henry França Meier (FURB).

CURITIBA  
2012

Almeida, Adrielle Machado de  
Estudo numérico de colunas de adsorção de leito fixo / Adrielle  
Machado de Almeida. - Curitiba, 2012.  
107 f.,ilus., tabs.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor  
de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.  
Orientador: Luiz Fernando de Lima Luz Júnior  
Coorientadores: Carlos Itsuo Yamamoto, Henry França Meier

1. Adsorção. 2. Massa – Transferência. I. Luz Júnior, Luiz Fernando  
de Lima. II. Yamamoto, Carlos Itsuo. II. Meier, Henry França. III. Título.

CDD 660.284235



## ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Aos vinte e oito dias do mês de fevereiro de 2012, no Auditório Superior do Prédio de Engenharia Química no Centro Politécnico – UFPR foi instalada pelo Prof. Dr. Luiz Fernando de Lima Luz Junior, professor do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, a Banca Examinadora para a trigésima terceira defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos. Estiveram presentes no ato, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, foi constituída pelos professores doutores: Luiz Fernando de Lima Luz Junior (PPGEQ/UFPR); Marcelo Kaminski Lenzi (PPGEQ/UFPR); Carlos Alberto Ubirajara Gontarski (DEQ/UFPR) e Agnes de Paula Scheer (PPGEAL/UFPR). Às 14h00min, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **Adrielle Machado Almeida** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada “*Estudo Numérico de Colunas de Adsorção de Leito Fixo*”. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO da candidata, (de acordo com a determinação dos artigos 62 e 63 da resolução 62/03 de 22.07.2003).

Curitiba, 28 de fevereiro de 2012.

Prof. Dr. Luiz Fernando de Lima Luz Junior  
(PPGEQ/UFPR) – Orientador

Prof. Dr. Marcelo Kaminski Lenzi  
(PPGEQ/UFPR) – Membro Titular Interno

Prof. Dr. Carlos Alberto Ubirajara Gontarski  
(DEQ/UFPR) – Membro Titular Externo

Prof.ª Dra. Agnes de Paula Scheer  
(PPGEAL/UFPR) – Membro Titular Externo

A Deus, minha família, meu namorado, amigos,  
e orientador pelo apoio, amizade,  
incentivo e companheirismo. Sem eles  
nada disso seria possível.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pelas oportunidades que sugeriram na minha vida, por me dar amparo e forças nos momentos difíceis para superar as dificuldades que foram encontradas para trilhar meu caminho.

Aos meus pais Sueli Aparecida Machado de Almeida e Celso Almeida das Dores, pelo companheirismo, força, paciência, sabedoria, dedicação e não pouparem esforços para eu conseguir meus objetivos.

A minha irmã Francielle Machado de Almeida pelo apoio.

Ao meu noivo Samuel de Oliveira Iglesias, pelo amparo, companheirismo, amor e força.

Ao meu orientador Dr. Luiz Fernando de Lima Luz Júnior por acreditar em mim, me incentivando a nunca desistir, por me mostrar o caminho da ciência, sendo um exemplo profissional que fará parte da minha vida e um grande amigo que vou levar para sempre.

Aos co-orientadores Dr. Carlos Itsuo Yamamoto e Dr. Henry Meyer França ao suporte dado e distribuição do conhecimento.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química pela oportunidade de realização deste trabalho. A CAPES e REUNI pela concessão da bolsa de mestrado.

Aos demais professores da Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Paraná.

A secretária do PPGEQ, Cintya, pela paciência e auxílio durante o mestrado.

Ao professor Carlos Gontarski por me ajudar a executar as tarefas do REUNI.

A FURB pelo curso oferecido que ajudou a inicializar o trabalho.

Ao LACAUT's ao suporte financeiro.

A Myriam Lorena Melgarejo Navarro Cerutti pelo auxílio ao trabalho.

Aos meus amigos Mariana, Lisiane, Viviane, Fabíola, Cristina, Lais, Elenice, Lourival, Bruno, Enrico e Dona Helena pela inestimável amizade que permanecerá em meu coração.

## RESUMO

Com a crescente poluição ambiental, a busca por novas técnicas para diminuir a poluição gerada pelas indústrias vem ganhando espaço, como no tratamento dos efluentes têxteis e poluentes gasosos. Essas indústrias buscam processos que não afetem a qualidade do produto e, principalmente, seu custo, assim, a técnica de adsorção em leito fixo vem sendo amplamente empregada, por ser uma técnica consolidada, viável economicamente e de fácil operação. Para a implantação em escala piloto ou industrial ou mesmo validar os resultados experimentais, a utilização da modelagem matemática se destaca, pois utiliza de modelos matemáticos capazes de prever de forma analítica os resultados e com grande precisão, além disto, dispõe-se de métodos numéricos capazes de resolver problemas cada vez mais complexos. Esse trabalho estudou dois casos disponíveis na literatura de adsorção física, em meios líquidos e gasosos com carvão ativado como adsorvente para simular o comportamento fluidodinâmico e hidrodinâmico. As simulações foram realizadas utilizando o software comercial COMSOL Multiphysics que aplica o método dos elementos finitos – MEF, para a resolução de equações diferenciais parciais. O COMSOL permite ao usuário criar e resolver equações diferenciais parciais sem o desenvolvimento de programas especializados ou habilidades numéricas. Para a resolução das simulações dividiu-se em três partes: pré-processamento, processamento e pós-processamento. Pré-processamento definiu-se pela construção da geometria, definição das condições de contorno, equações que serão utilizadas e escolha da malha e seu refinamento e o número de iterações. O processamento é a resolução das equações diferenciais parciais pelo MEF e o pós-processamento é a forma gráfica na qual o software disponibiliza os resultados. Através dos modelos matemáticos da lei de Darcy e transportes de espécies em meios porosos, conseguiu-se simular o ponto de saturação do leito, assim obtendo a curva de ruptura para os meios líquidos e gasosos. As simulações conseguiram representar os resultados experimentais das curvas de rupturas, porém com o início do tempo de ruptura do leito inferior ao esperado de acordo com o experimental. Observou-se nas simulações a grande influência do coeficiente de dispersão mecânica, sobre a inclinação da curva de ruptura, afetando o ponto de ruptura e exaustão do leito. Um outro parâmetro que influenciou o comportamento na saturação do leito foi o modelo da isoterma de adsorção. Na isoterma de Langmuir observou-se uma influência predominante da capacidade máxima de adsorção.

Palavras chaves: coluna de adsorção, curva de ruptura, queda de pressão, modelagem e simulação, COMSOL Multiphysics e elementos finitos.

## ABSTRACT

With the increasing of environmental pollution, the search for new techniques to reduce the pollution generated by industries has been focused, mainly in the treatment of textile industries effluent and gaseous pollutants. These industries are looking for processes that do not affect the quality of the product and, specially, their costs, thus the fixed bed adsorption technique has been widely used due to it is a consolidated unit operation, economically viable and easy operation. For deployment on a pilot scale or industrial or even validate the experimental results, the use of mathematical modeling, stands out because it uses mathematical models to predict the results in an analytical way and with huge precision, in addition, has reliable numerical methods able to solve increasingly complex problems. This work studied two cases available in the literature of physical adsorption, in liquid and gaseous media with activated carbon as adsorbent, to simulate the behavior fluid and hydrodynamic. The simulations were performed using commercial software COMSOL Multiphysics implementing finite element method – MEF, for solving partial differential equations. The COMSOL allows a user to create and solve partial differential equations without the development of specialized programs or numerical skills. For the solution, the simulations were divided into three parts: pre-processing, processing and pos-processing. Preprocessing was set up by the construction of geometry, definition of boundary conditions, the equations that are used and choose the mesh and its refining and the number of iterations. The rendering is resolution of partial differential equations by the MEF and the pos-processing is the graphical way in which software provides the results. The mathematical models of Darcy's law and species transport in porous media were used to simulate the saturation point, so for getting the curve breakthrough for a liquid and a gaseous media. The simulations were able to represent the experimental results of the breakthrough curve, but with the beginning of break-point time lower than the experimental points. It was noted the great influence, in the simulations results, of mechanical dispersion coefficient on the slope of the breakthrough curve, affecting the break-point and exhaustion of the bed. Another parameter that has influenced the behavior of the bed was the model of adsorption isotherm. In the Langmuir's model the adsorption capacity had a predominant influence.

Keywords: adsorption column, curve breakthrough, pressure drop, modeling and simulation, COMSOL Multiphysics and finite elements.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – ILUSTRAÇÃO DO FENÔMENO DE ADSORÇÃO.....	3
FIGURA 2 – ESTRUTURA MORFÓLOGICA DO CARVÃO ATIVADO.....	5
FIGURA 3 – DIAGRAMA DAS ISOTERMAS: (A) FAVORÁVEL, (B) LINEAR E (C) DESFAVORÁVEL.....	5
FIGURA 4 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO MAIS COMUNS ENCONTRADAS A PARTIR DE SOLUÇÕES AQUOSAS EM MATERIAIS CARBONOSOS.....	6
FIGURA 5 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO MOVIMENTO DA ZONA DE TRANSFERÊNCIA DE ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO.....	13
FIGURA 6 – REPRESENTAÇÃO DO VOLUME DE CONTROLE ADOTADO PARA O BALANÇO DE MASSA NA COLUNA DE LEITO FIXO.....	18
FIGURA 7 – DIAGRAMA REPRESENTATIVOS DAS ETAPAS REALIZADAS PARA MODELAGEM E SIMULAÇÃO.....	34
FIGURA 8 - COLUNA DE ADSORÇÃO DE LEITO FIXO COM DIMENSÕES DO LEITO COM COMPRIMENTO DO LEITO DE 14,5 CM E DIÂMETRO DO LEITO COM 1,7 CM E MAIS DOIS BOCAIS DE ENTRADA E SAÍDA AMBOS CM 2 CM CADA.....	36
FIGURA 9 – LIMITE DA GEOMETRIA DE SOARES (1998) QUE CONTÉM O MEIO POROSO SENDO NELE MODELADO A QUEDA DE PRESSÃO E A ADSORÇÃO DO LEITO .....	37
FIGURA 10 – DIAGRAMA DE BLOCOS PARA DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES DE CONTORNO.....	40
FIGURA 11 – DIAGRAMA REPRESENTANDO A MODELAGEM PARA	45

OBTENÇÃO DA CURVA DE RUPTURA.....	
FIGURA 12 – MALHA TRIANGULAR EXTREMAMENTE FINA.....	46
FIGURA 13 – RESUMO DA MODELAGEM PARA REPRESENTAR A INTERFACE GÁS-SÓLIDO.....	47
FIGURA 14 – GEOMETRIA COLUNA DANTAS (2009) COM COMPRIMENTO DO LEITO POROSO DE 17,11 CM, DIÂMETRO DA COLUNA DE 2,1 CM E DOIS BOCAIS UM DE ENTRADA E SAÍDA COM 2 CM CADA.....	48
FIGURA 15– MALHA TRIANGULAR EXTREMAMENTE FINA COM 50777 ELEMENTOS.....	49
FIGURA 16 – RESUMO DO PROCEDIMENTO PARA OBTENÇÃO DAS MODELAGENS E SIMULAÇÕES.....	50
FIGURA 17 – MODELAGEM MATEMÁTICA COM ISOTERMAS DE HENRY, LANGMUIR E FREUNDLICH.....	51
FIGURA 18 – REGRESSÃO DA ISOTERMA DE HENRY GÁS-SÓLIDO.....	52
FIGURA 19 – CURVA DE RUPTURA MODELADA COM A ISOTERMA DE EQUILÍBRIO DE LANGMUIR E CONSIDERANDO UM ERRO DE 10% NO EXPERIMENTAL.....	53
FIGURA 20 – AJUSTES DO COEFICIENTE DE DISPERSÃO MECÂNICA .....	54
FIGURA 21 - AJUSTES COM AS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DISPONÍVEL PELO COMSOL: HENRY, LANGMUIR E FREUNDLICH.....	55
FIGURA 22 – AJUSTE NO TERMO DA ISOTERMA DE LANGMUIR NA CAPACIDADE MÁXIMA DE ADSORÇÃO DO LEITO FIXO.....	55
FIGURA 23 – AJUSTE NA ISOTERMA DE LANGMUIR EM SUA CONSTANTE DE ADSORÇÃO.....	56
FIGURA 24 - VARIAÇÕES NA VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO DA COLUNA DE ADSORÇÃO DE LEITO FIXO.....	56
FIGURA 25 – ALTERAÇÃO NA DISTRIBUIÇÃO DO ADSORVENTE PARA O EMPACOTAMENTO DA COLUNA DE LEITO FIXO.....	57
FIGURA 26 – AJUSTE COM DIFERENTES EQUAÇÕES PARA TORTUOSIDADE: WAKAO (1962), MITCHELL (1991) E COMSOL.....	57

FIGURA 27 – REFINO DA MALHA .....	59
FIGURA 28 – DIMINUIÇÃO DO PASSO DE INTERAÇÃO.....	59
FIGURA 29 – CONCENTRAÇÃO DE ADSORVATO <i>VERSUS</i> TEMPO DE ADSORÇÃO.....	60
FIGURA 30 – CURVA DE RUPTURA A 28 °C VARIANDO O COEFICIENTE DE DISPERSÃO MECÂNICA .....	61
FIGURA 31 – CURVA DE RUPTURA A 50 °C VARIANDO COEFICIENTE DE DISPERSÃO MECÂNICA .....	62
FIGURA 32 – CURVA DE RUPTURA A 100 °C VARIANDO O COEFICIENTE DE DISPERSÃO MECÂNICA.....	62
FIGURA 33 – CURVA DE RUPTURA A 150 °C VARIANDO O COEFICIENTE DE DISPERSÃO MECÂNICA.....	63
FIGURA 34 – CURVA DE RUPTURA COM O MELHOR AJUSTE DO COEFICIENTE DE DISPERSÃO MECÂNICA.....	64
FIGURA 35 – CURVA DE RUPTURA COM O MENOR ERRO DO COEFICIENTE DE DISPERSÃO MECÂNICA A 50 °C.....	64
FIGURA 36 – CURVA DE RUPTURA COM O MENOR ERRO DO COEFICIENTE DE DISPERSÃO MECÂNICA A 150 °C.....	65
FIGURA 37 - REGRESSÃO LINEAR DAS TEMPERATURAS 28°C, 50°C E 150°C.....	65
FIGURA 38 – REGRESSÃO QUADRÁTICA DAS TEMPERATURAS 28°C, 50°C E 150°C.....	66
FIGURA 39 – REGRESSÃO EXPONENCIAL DAS TEMPERATURAS 28°C, 50°C E 150°C.....	66
FIGURA 40 – COEFICIENTE DE DISPERSÃO MECÂNICA OBTIDO DA ANÁLISE LINEAR, QUADRÁTICA E EXPONENCIAL.....	67
FIGURA 41 – CURVA DE RUPTURA A 28 °C COM $y=0,2$ VARIANDO O COEFICIENTE DE DISPERSÃO.....	68

FIGURA 42 – CURVA DE RUPTURA A 50 °C COM $y=0,2$ VARIANDO O COEFICIENTE DE DISPERSÃO MECÂNICA	68
DISPERSÃO.....	
FIGURA 43 - CURVA DE RUPTURA A 100 °C COM $y =0,2$ VARIANDO O COEFICIENTE DE DISPERSÃO MECÂNICA.....	69
FIGURA 44: CURVA DE RUPTURA A 150 °C COM $y=0,2$ VARIANDO O COEFICIENTE DE DISPERSÃO MECÂNICA.....	69
FIGURA 45 – CURVA DE RUPTURA COM O MELHOR AJUSTE DO COEFICIENTE DE DISPERSÃO MECÂNICA A 28 °C COM $y=0,2$ .....	71
FIGURA 46 – CURVA DE RUPTURA COM O MELHOR AJUSTE DO COEFICIENTE DE DISPERSÃO MECÂNICA A 50 °C COM $y=0,2$ .....	71
FIGURA 47 – CURVA DE RUPTURA COM O MELHOR AJUSTE DO COEFICIENTE DE DISPERSÃO MECÂNICA A 150 °C, $y=0,2$ .....	72
FIGURA 48 – REGRESSÃO LINEAR DAS TEMPERATURAS 28°C, 50°C E 150 °C, $y=0,2$ .....	72
FIGURA 49 – REGRESSÃO QUADRÁTICO DAS TEMPERATURAS 28 °C, 50°C E 150 °C, $y=0,2$ .....	73
FIGURA 50 – REGRESSÃO EXPONENCIAL DAS TEMPERATURAS 28 °C, 50°C E 150 °C, $y=0,2$ .....	73
FIGURA 51 – CURVA DE RUPTURA COM O MELHOR PERFIL DO COEFICIENTE DE DISPERSÃO MECÂNICA A 100 °C, $y=0,2$ .....	74
FIGURA 52 – ANIMAÇÃO GRÁFICA USANDO OS DADOS DE DANTAS (2009), $y=0,1$ A 28°C.....	75
FIGURA 53 – ANIMAÇÃO GRÁFICA USANDO OS DADOS DE DANTAS (2009), $y=0,2$ A 28°C.....	75
FIGURA 54 – ANIMAÇÃO GRÁFICA USANDO OS DADOS DE DANTAS (2009), $y=0,1$ A 50°C.....	76
FIGURA 55 – ANIMAÇÃO GRÁFICA USANDO OS DADOS DE DANTAS (2009), $y=0,2$ A 50°C.....	76
FIGURA 56 – ANIMAÇÃO GRÁFICA USANDO OS DADOS DE DANTAS (2009), $y=0,1$ A 100°C.....	77
FIGURA 57 – ANIMAÇÃO GRÁFICA USANDO OS DADOS DE DANTAS (2009), $y=0,2$ A 100°C.....	77

FIGURA 58 – ANIMAÇÃO GRÁFICA USANDO OS DADOS DE DANTAS (2009), $y=0,1$ A $150^{\circ}\text{C}$ .....	78
FIGURA 59 – ANIMAÇÃO GRÁFICA USANDO OS DADOS DE DANTAS (2009), $y=0,2$ A $150^{\circ}\text{C}$ .....	78
FIGURA 60 – PERDA DE CARGA NO MEIO POROSO EM LEITO FIXO USANDO OS DADOS DE SOARES (1998) COM $W = 20$ $\text{m}^2/\text{s}$ .....	79
FIGURA 61 – PERDA DE CARGA DO MEIO POROSO GÁS-SÓLIDO USANDO OS DADOS DANTAS (2009) .....	80

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – COMPARATIVO ADSORÇÃO FÍSICA E QUIMISSORÇÃO.....	4
TABELA 2 – MODELOS DE ISOTERMAS DISPONÍVEL DA LITERATURA.....	11
TABELA 3 – RESUMO DE MODELAGENS DE COLUNA DE ADSORÇÃO DE LEITO FIXO.....	28
TABELA 4 – DADOS EXPERIMENTAIS DE SOARES (1998).....	31
TABELA 5 – EQUAÇÕES UTILIZADAS POR SOARES (1998).....	32
TABELA 6 – DADOS EXPERIMENTAIS DE DANTAS (2009).....	32
TABELA 7 – EQUAÇÕES UTILIZADAS POR DANTAS (2009).....	33

## **LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS**

PAC – Carvão ativado pulverizado

CAG - Carvão ativado granular

BET - Brunauer, Emmett e Teller

ZTM - Zona de transferência de massa

LDF - Força motriz linear

CFD - Fluidodinâmica computacional

FEMLAB - Análises de elementos finitos

MEF – Métodos dos elementos finitos

## SIMBOLOGIA E NOMENCLATURA

$A_p$	área superficial	[cm <sup>2</sup> ]
$A_S$	área do balanço de massa	[cm <sup>2</sup> ]
$a_v$	fração do volume de gás	[adimensional]
$B$	constante adimensional de Temkin	[adimensional]
$b_T$	constante da isoterma de Toth	[mg/L]
$C$	concentração do adsorvato na saída da coluna	[mol/m <sup>3</sup> ]
$C^*$	concentração na fase sólida em equilíbrio	[kg/mol]
$c_{G,i}$	concentração inicial de gás	[mol/m <sup>3</sup> ]
$C_i$	concentração do componente i na fase gás	[mol/m <sup>3</sup> ]
$c_{iad}$	concentração do adsorvato no volume do leito	[mol/m <sup>3</sup> ]
$C_{NS}$	comprimento nominal do sólido	[cm]
$C_o$	concentração de entrada na fase fluida	[mol/m <sup>3</sup> ]
$C_p$	capacidade máxima de adsorção no equilíbrio	[mg/g]
$C_{p,g}$	capacidade calorífica da fase gás	[J/g.K]
$C_{p,s}$	capacidade calorífica da fase sólida	[J/g.K]
$D$	difusividade global	[m <sup>2</sup> /s]
$D_{AB}$	difusividade mássica do componente A em B	[m <sup>2</sup> /s]
$D_{az}$	dispersão axial	[m <sup>2</sup> /s]
$D_D$	dispersão mecânica	[m <sup>2</sup> /s]
$D_e$	difusividade efetiva	[m <sup>2</sup> /s]
$D_K$	difusividade de Knudsen	[m <sup>2</sup> /s]
$D_L$	difusividade axial do fluido	[m <sup>2</sup> /s]
$D_m$	difusividade molecular	[m <sup>2</sup> /s]
$dp$	diâmetro da partícula	[cm]
$E$	valor experimental	[mol/m <sup>3</sup> ]
$EQM$	somatório do erro quadrático médio	[mol/m <sup>3</sup> ]
$F$	taxa de fluxo	[kg/m <sup>2</sup> .s]
$F_i$	fluxo de transferência de massa	[kg/m <sup>2</sup> .s]
$H$	constante de Henry	[m <sup>3</sup> /mol]
$k$	permeabilidade do leito	[m <sup>2</sup> ]
$K'$	constante de Freundlich	[(mg /g) (L/ mg) <sup>1/n</sup> ]

$k_a$	taxa de adsorção	[adimensional]
$k_d$	taxa de dessorção	[adimensional]
$k_{G,i}$	constante de saturação da isoterma gás	[adimensional]
$K_{L,j}$	coeficiente de transferência de massa	[m/s]
$k_{p,j}$	constante de saturação da isoterma	[adimensional]
$K_r, F_r$ e $N_r$	constante da isoterma de Radke-Prausnitz	[adimensional]
$K_s$	coeficiente de TM intrapartícula	[1/min]
$Kt$	constante de Temkin	[L/g]
$L$	comprimento do leito	[m]
$L_S$	caminho percorrido pelo soluto	[cm]
$m$	constante do modelo de Langmuir-Freundlich	[adm]
$MM$	massa molar do soluto	[g/mol]
$M_A$	massa molecular do componente A	[g/mol]
$M_B$	massa molecular do componente B	[g/mol]
$m_s$	massa seca de adsorvente	[g]
$N'$	constante de Freundlich	[adimensional]
$N$	pontos experimentais e preditos	[adimensional]
$N_{io}$	número máximo de mols da espécie adsorvida	[g/mol]
$P$	valor predito	[mol/m <sup>3</sup> ]
$P_{1,j}$ e $P_{2,j}$	parâmetros da porosidade do leito e adsorvente	[adimensional]
$Q$	vazão volumétrica da fase fluida	[L/min]
$Q$	velocidade de Darcy	[m/s]
$q^*$	capacidade de adsorção do adsorvente	[m <sub>eq</sub> /L]
$q_e$	massa do soluto adsorvido	[m <sub>eq</sub> /g]
$Q_M$	fonte de massa	[kg/m <sup>3</sup> .s]
$q_{TO}$	quantidade máxima adsorvida	[m <sub>eq</sub> /L]
$R$	constante universal dos gases ideais	[J/mol.K]
$R$	raio médio do poro	[cm]
$Re$	número de Reynolds	[adimensional]
$R_j$	geração de reação no meio	[mol/m <sup>3</sup> .s]
$S_j$	geração de espécie no meio	[mol/m <sup>3</sup> .s]
$T$	temperatura	[K]
$T$	tempo	[segundos]

$T_g$	temperatura da fase gasosa	[K]
$u_0$	velocidade superficial	[m/s]
$u_i$	velocidade intersticial do fluido	[m/s]
$V$	velocidade superficial do fluido	[m/s]
$V_{ba}$	volume molar da espécie A	[cm <sup>3</sup> /mol]
$V_{bm}$	volume molar da mistura	[cm <sup>3</sup> /mol]
$V_L$	volume do leito	[m <sup>3</sup> ]
$W$	vazão de alimentação do adsorvato	[m <sup>3</sup> /s]
$W_0$	quantidade adsorvida do gás na saturação	[kg/mol]

### Letras Gregas

$\rho$	densidade da solução	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\rho_b$	densidade de bulk	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\mu$	viscosidade da solução	[Pa.s]
$\tau_F$	tortuosidade do leito	[adimensional]
$\varepsilon$	porosidade do leito	[adimensional]
$\varepsilon_P$	porosidade da partícula	[adimensional]
$\sigma_{AB}$	diâmetro de colisão	[cm]
$\Omega_{D/T}$	integral de colisão	[adimensional]
$\Phi$	parâmetro de associação do solvente	[adimensional]
$\Psi$	fator de forma	[adimensional]
$\Theta$	cobertura da superfície	[adimensional]
$\theta_S$	fração do volume líquido	[adimensional]
$\alpha_L$	dispersividade longitudinal	[m]
$\beta$	expoente tensor de dispersão	[adimensional]

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Objetivo geral.....	2
1.2. Objetivos específicos.....	2
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. ADSORÇÃO.....	3
2.1.1. Adsorventes.....	4
2.2 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	5
2.2.1. Modelos de isotermas de adsorção.....	6
2.2.1.1. Isoterma de Henry.....	7
2.2.1.2. Isoterma de Freundlich.....	7
2.2.1.3. Isoterma de Langmuir.....	7
2.2.1.4. Isoterma de Langmuir-Freundlich.....	8
2.2.1.5. Isoterma de Radke-Prausnitz.....	8
2.2.1.6. Isoterma de BET (Brunauer, Emmett, Teller, 1938).....	9
2.2.1.7. Isoterma de Tóth.....	9
2.2.1.8. Isoterma Multisítio-Langmuir.....	9
2.2.1.9. Isoterma de Temkin.....	10
2.2. COLUNA DE LEITO FIXO.....	11
2.3.1. Curva de ruptura.....	12
2.4. MODELAGEM DE COLUNA DE LEITO FIXO.....	14
2.4.1. Cálculo da capacidade de adsorção.....	14
2.4.2. Efeito difusivo.....	15
2.4.3. Coeficiente de dispersão axial.....	17
2.4.4. Transferência de massa.....	17
2.5. ESCOAMENTO DE FLUIDO EM MEIOS POROSOS.....	20

2.6. MODELOS DA LITERATURA DE ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO.....	21
2.7. MÉTODOS NUMÉRICOS.....	28
2.7.1. Fluidodinâmica computacional (CFD).....	29
2.8. COMSOL MULTIPHYSICS.....	30
3. METODOLOGIA.....	31
3.1. CONSTRUÇÃO DO MODELO.....	33
3.2. ANÁLISE DO ERRO.....	34
4. MODELAGEM MATEMÁTICA.....	36
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	50
5.1 ANÁLISE DA ISOTERMA.....	50
5.2 OBTENÇÃO DA CURVA DE RUPTURA.....	52
5.3 PERDA DE CARGA.....	79
6. CONCLUSÕES.....	81
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	83
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	84
ANEXOS .....	90

## 1. INTRODUÇÃO

O século XXI está marcado pelo crescimento da produção industrial, porém com uma maior preocupação ambiental, assim buscam constantemente melhorias nas técnicas existentes para aumentar a produção com qualidade e com um baixo custo para se manterem competitivas no mercado.

Grandes processos industriais como a indústria têxtil e refinarias são citadas como geradores de poluentes nocivos para o meio ambiente, portanto, estas indústrias vêm investindo em novas técnicas para o tratamento de efluentes industriais, para redução e para o tratamento da emissão de gases poluentes. A técnica de adsorção vem se destacando, entre estas, por ser consolidada, de fácil operação, com baixo custo e a ocupação de uma pequena área para sua instalação (SOARES, 1998, DANTAS, 2009).

A utilização da modelagem matemática para a obtenção de resultados e validação de experimentos vem se destacando nos últimos anos, pois a utilização de métodos numéricos para a solução dos modelos vem sendo aprimorada principalmente devido ao avanço da tecnologia dos computadores, que reduzem o tempo de processamento e “softwares” cada vez mais fieis na resolução e capazes de resolverem problemas cada vez mais complexos (ATANÁSIO, 2002).

A utilização dos métodos numéricos acarreta na não obtenção de resultados absolutos e sim aproximados, porém a aproximação dos mesmos pode ser limitada a uma tolerância muito pequena, aceitável para a maioria dos casos de engenharia (HODAPP, 2009). Conseguem prever em pouco tempo de simulação, um comportamento que poderia levar até mesmo alguns meses a anos.

O software comercial COMSOL Multiphysics utiliza o método de elementos finitos, conhecido como MEF, que consiste na discretização de um meio contínuo em pequenos elementos, mantendo as propriedades do meio, para a resolução das equações de derivadas parciais.

Este trabalho visa à simulação de processos industriais de adsorção de leito fixo em meio líquido e gasoso, utilizando como adsorvente o carvão ativado. Será aplicado o software COMSOL Multiphysics para simular os modelos matemáticos de transferência de massa disponíveis na literatura, para prever o comportamento fenomenológico da adsorção e a simulação do processo. Desta forma, possibilitando avaliar a eficiência do software e os parâmetros que afetam o perfil da curva de ruptura.

## 1.1. OBJETIVO GERAL

O presente trabalho visa a simulação de colunas de adsorção de leito fixo com carvão ativado utilizando o software comercial COMSOL Multiphysics para estudar o comportamento fluidodinâmico e hidrodinâmico das colunas de leito fixo.

### 1.1.1. OBJETIVO ESPECÍFICO

Para a modelagem e simulação dos modelos em estudo das colunas adsorvedoras de leito fixo, o trabalho foi dividido nas seguintes etapas:

- Construção das geometrias das colunas de adsorção em 3D, construção de malhas geométricas com o melhor refino possível sem alterar o resultado final, aumento do número de interações e aplicação de elementos finitos para resolução;
- Utilização de equações levantadas pela literatura, definição dos parâmetros utilizados para obtenção dos resultados e estudo de qual modelo de isoterma representa melhor a adsorção;
- Definição das condições de contorno a serem trabalhadas;
- Estudos de propriedades hidrodinâmicas e de equilíbrio que podem ser modificadas para melhorar o desempenho da coluna e representação de dados experimentais;
- Validação dos modelos utilizados pela literatura para constatar a eficiência do software COMSOL Multiphysics.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1. ADSORÇÃO

A adsorção é uma operação unitária onde ocorre o contato entre um sólido e um fluido iniciando-se um processo de transferência de massa da fase fluida para a superfície sólida, ocasionando o acúmulo do adsorvato, fase fluida, no adsorvente, fase sólida (BLANCO, 2001). A Figura 1 representa a fixação do adsorvato sobre o adsorvente.

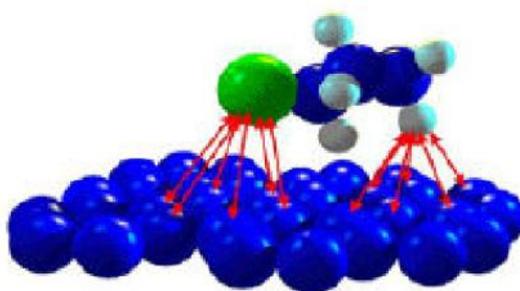


Figura 1 - Ilustração do fenômeno de adsorção. Fonte: LUZ, 2006.

O processo de adsorção é formado por duas etapas: adsorção e dessorção, sendo a adsorção a etapa que possibilita a viabilidade técnica do processo e a etapa de dessorção referem-se à viabilidade econômica (WONG e BIOLETI, 2002).

Na adsorção é essencial distinguir dois processos: a adsorção química e a adsorção física. A adsorção química ocorre da ligação química entre o sólido adsorvente e o adsorvato presente na fase fluida. A ligação ocorre pela troca ou compartilhamento de elétron com elementos químicos ligados à superfície do material sólido. Esse processo caracteriza-se como quimissorção, sendo exotérmico ocorrendo somente em monocamada e é irreversível (CAVALCANTE JR., 1998).

A adsorção física ou fisissorção envolve uma única camada de interações devido a forças de Van der Waals, que é acompanhado por um decréscimo de energia livre, é um processo exotérmico, porém, ocorre em multicamadas e é reversível devido à pequena energia requerida para a dessorção (ZAMBON, 2003; KOUYOUMDJIEV, 1992). A Tabela 1 apresenta as principais características da adsorção física e da quimissorção. Observa-se na Tabela 1 que os dois processos de adsorção são bastante distintos.

Tabela 1- Comparativo Adsorção Física e Quimissorção (CAVALCANTE JR., 1998)

Adsorção Física	Quimissorção
Baixo calor de adsorção	Alto calor de adsorção
Não específica	Altamente específica
Não dissociação de espécies adsorvidas	Pode envolver dissociação
Somente significativa a baixas temperaturas	Possível em ampla faixa de temperatura
Rápida, não-ativada reversível	Ativada, pode ser lenta e irreversível
Sem transferência de elétrons, mesmo que ocorra a polarização do soluto	Transferência de elétron levando a formação de ligação química entre soluto e superfície
Monocamada ou multicamada	Somente monocamada

### 2.1.1. ADSORVENTES

O processo de adsorção requer a utilização de adsorventes que são partículas sólidas porosas, podendo ser de vários tipos. Os mais utilizados são a sílica gel, a alumina ativada, os aluminosilicatos cristalinos, conhecidos como zeólitas, o carvão ativado, as resinas de troca iônica e os adsorventes poliméricos (RUTHVEN, 1984, CARPINÉ, 2011).

O carvão ativado apresenta grande eficiência no processo de purificação e possui um alto benefício por ser uma matéria-prima nativa, além de que podem ser obtido de diversos materiais como madeira, cascas e caroços de frutos, petróleo e polímeros sintéticos. A estrutura do carvão ativado consiste de microcristais elementares de grafite, onde estes aglomeram numa orientação aleatória. Os espaços entre os cristais formam os microporos, onde a distribuição dos poros e seu volume total dependem das condições da pirólise e dos procedimentos de ativação (RUTHVEN, 1984). A maior parte da adsorção ocorre nos microporos, nos quais a distância entre dois planos vizinhos de grafite é maior que 0,376nm (SUZUKY, 1990).

Os carvões ativados comerciais estão disponíveis em três formas: pó chamado de PAC, do Inglês "*Powdered Activated Carbons*"; carvão granular chamado de GAC, do Inglês "*Granular Activated Carbons*"; na forma de pellets (SUZUKY, 1990). A Figura 2 apresenta a estrutura do carvão ativado.



Figura 2- Estrutura morfológica do carvão ativado. Fonte: Acqua, 2012.

## 2.2. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Uma isoterma de adsorção mostra a relação do equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes a uma dada temperatura (MCCABE *et al.*, 1993), também prevê como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto e se a purificação requerida pode ser obtida (*apud* SOUZA, 2009).

A escolha da melhor isoterma que representa o comportamento para o processo de adsorção é utilizada na modelagem do fenômeno de adsorção, no projeto de equipamentos industriais e na determinação das condições de operações em planta (PERUZZO, 2003). A Figura 3 representa a avaliação da dinâmica de adsorção das isotermas podendo ser classificadas, considerando o processo de separação em: (a) favorável, (b) linear e (c) desfavorável.

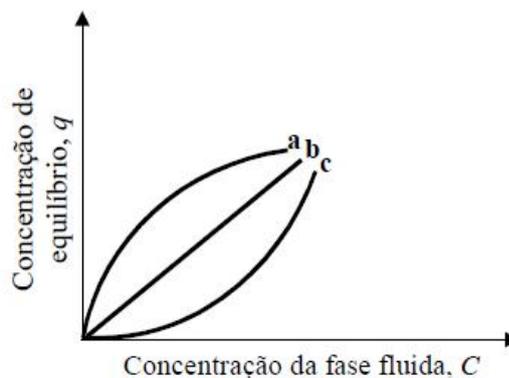


Figura 3 - Diagrama das isotermas: (a) favorável, (b) linear e (c) desfavorável. Fonte: BORBA, 2006.

De acordo com Cheremisinoff e Ellerbusch (1978) o adsorvente ou no caso de estudo o carvão ativado pode levar a diferentes tipos de isothermas de acordo com sua capacidade de adsorção como é apresentada na Figura 4.

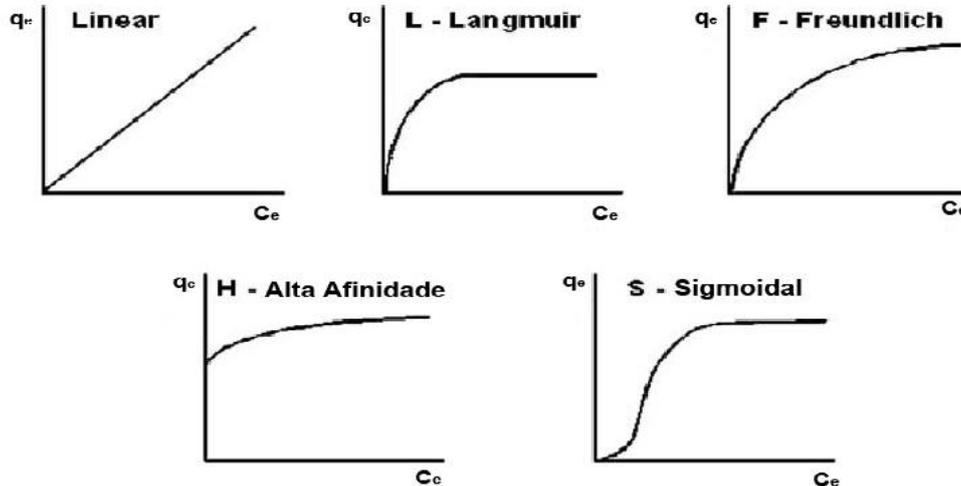


Figura 4 - Isothermas de adsorção mais comuns encontradas a partir de soluções aquosas em materiais carbonosos, Fonte: Modificado de CASTILLA, 2004.

A isoterma linear é uma característica de superfícies homogêneas e menos comum na adsorção com carvão. O tipo de Langmuir (L) ocorre frequentemente, até quando as premissas da teoria de Langmuir não são satisfeitas. O tipo F, tipicamente para superfícies heterogêneas é talvez o mais comum. As isothermas de alta afinidade são caracterizadas por um aumento inicial muito agudo seguido de uma pseudo-plataforma. As isothermas sigmoidais são obtidas em superfícies homogêneas como carvão grafitico (CASTILLA, 2004).

### 2.2.1. MODELOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Os modelos das isothermas de adsorção descrevem adequadamente o equilíbrio de adsorção em termos das concentrações das fases para os mais diversos sistemas e faixas de concentração. Assim, são apresentadas algumas das equações já desenvolvidas que relacionam a concentração da fase adsorvida no sólido e a concentração da fase fluida (*apud* NAVARRO, 2007).

### 2.2.1.1. ISOTERMA DE HENRY

O modelo de isoterma mais simples é descrito por Henry como mostra a equação 1:

$$q_e = H \cdot C_p \quad (1)$$

Onde H é a constante de Henry,  $q_e$  é a massa do soluto adsorvido por massa de adsorvente e  $C_p$  é a concentração de equilíbrio do soluto na fase fluida.

A isoterma de Henry é uma relação linear que se usa para baixas concentrações de adsorvato (NAVARRO, 2007).

### 2.2.1.2. ISOTERMA DE FREUNDLICH

Esta é uma relação bastante usada por sua relativa capacidade em ajustar dados experimentais aliados à simplicidade, assim facilitando a estimativa de seus parâmetros. A isoterma é representada pela equação 2:

$$q_e = K' \cdot C_p^{\frac{1}{N'}} \quad (2)$$

Onde  $K'$  e  $N'$  são constantes de Freundlich,  $C_p$  é a concentração de equilíbrio e  $q_e$  é a massa do soluto adsorvido por massa de adsorvente.

A isoterma de Freundlich é uma equação empírica que se ajusta bem em uma faixa estreita de concentração e não segue a isoterma de Henry para concentrações baixas. A adsorção é favorável quando  $1 < N' < 10$ , assim o expoente  $1/N'$  será menor que 1 e o processo de adsorção é favorável (BULUT e AYDIN, 2006).

### 2.2.1.3. ISOTERMA DE LANGMUIR

O modelo teórico de isoterma mais simples para a adsorção em monocamada é a isoterma de Langmuir. O modelo foi desenvolvido para representar a adsorção química em diferentes sítios de adsorção levando os seguintes pontos em consideração (RUTHVEN, 1984):

- As moléculas são adsorvidas por um número finito de sítios bem definidos;
- Cada sítio pode adsorver apenas uma molécula;
- Todos os sítios são energeticamente equivalentes;

- Não existem interações entre as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos.

A isoterma é representada pela equação 3:

$$q_e = \frac{q_s \cdot K \cdot C_p}{1 + K \cdot C_p} \quad (3)$$

Onde K é a constante de equilíbrio e está relacionada com a energia livre de adsorção,  $q_s$  é a constante que representa a cobertura de adsorvato em uma monocamada, sendo a máxima adsorção possível,  $C_p$  é a concentração de equilíbrio e  $q_e$  é a massa do soluto adsorvido por massa de adsorvente.

#### 2.2.1.4. ISOTERMA DE LANGMUIR-FREUNDLICH

A isoterma de Langmuir-Freundlich é o modelo que é a junção do modelo teórico de Langmuir com o modelo experimental de Freundlich, assim, representam melhor os dados (NAVARRO, 2007). A isoterma é representada pela equação 4:

$$q_e = \frac{q_s \cdot K \cdot C_p^m}{1 + K \cdot C_p^m} \quad (4)$$

Onde K é a constante de equilíbrio,  $q_s$  é a constante que representa a cobertura de adsorvato em uma monocamada, sendo a máxima adsorção possível,  $C_p$  é a concentração de equilíbrio, m é a constante do modelo e  $q_e$  é a massa do soluto adsorvido por massa de adsorvente.

#### 2.2.1.5. ISOTERMA RADKE-PRAUSNITZ

Este modelo é uma relação empírica com parâmetros que descrevem a fase de equilíbrio sobre uma ampla faixa de concentração. A isoterma é representada pela equação 5:

$$q_e = \frac{K_r \cdot C_p}{1 + \left(\frac{K_r}{F_r}\right) \cdot C_p^{1-N_r}} \quad (5)$$

Onde  $K_r$ ,  $F_r$  e  $N_r$  são constantes e  $N_r < 1$ ,  $C_p$  é a concentração de equilíbrio, e  $q_e$  é a massa do soluto adsorvido por massa de adsorvente.

Mesmo sendo uma equação empírica ela tem importantes propriedades para que seja aplicável para muitos sistemas de adsorção (PERUZZO, 2003).

### 2.2.1.6. ISOTERMA DE BET (BRUNAUER, EMMETT, TELLER, 1938)

O modelo de BET assume que as moléculas são adsorvidas em camadas sobrepostas, portanto, cada camada adsorve de acordo com o modelo de Langmuir. A isoterma é representada pela equação 6:

$$q_e = \frac{q_s \cdot K' \cdot C_p}{(C_s - C) \cdot [1 + (K' - 1) \cdot \frac{C_p}{C_s}]} \quad (6)$$

Onde  $K'$  está relacionado com a saturação em todas as camadas,  $C_s$  é a concentração do soluto na saturação de todas as camadas,  $q_s$  é a constante que representa a cobertura de adsorvato em uma monocamada, sendo a máxima adsorção possível,  $C_p$  é a concentração de equilíbrio, e  $q_e$  é a massa do soluto adsorvido por massa de adsorvente. As isotermas de BET são caracterizadas pela forma de “S”. Este tipo de isoterma é bastante utilizado na adsorção de carvões (NAVARRO, 2007).

### 2.2.1.7. ISOTERMA DE TOTH

A isoterma de adsorção de Toth (1971) é um modelo empírico derivado de um estudo de equilíbrio gás-sólido. Esse modelo contém incorporado o parâmetro “D” que verifica se a superfície é heterogênea do ponto de vista energético (DUONG, 1998). A isoterma é representada pela equação 7:

$$q_e = q_{TO} \cdot \frac{b_T \cdot C_p}{(1 + (b_T \cdot C_p)^D)^{1/D}} \quad (7)$$

Onde  $q_{TO}$  é a quantidade máxima adsorvida e  $b_T$  é a constante da isoterma de Toth, D é o parâmetro de heterogeneidade, se  $D=1$  obtêm-se o modelo de Langmuir,  $C_p$  é a concentração de equilíbrio,  $m$  é a constante do modelo e  $q_e$  é a massa do soluto adsorvido por massa de adsorvente.

### 2.2.1.8. ISOTERMA MULTISÍTIO-LANGMUIR

O modelo de multisítio de Langmuir é um modelo para superfícies homogêneas e foi derivado de argumentos da termodinâmica estatística (SINCAR, 1995). O modelo obtido por Nitta (1984) é expresso pela equação 8:

$$\frac{q_e}{q_s} = K' \cdot P \cdot \left(1 - \frac{q}{q_s}\right)^a \quad (8)$$

Onde  $q_s$  é a constante que representa a cobertura de adsorvato em uma monocamada, sendo a máxima adsorção possível,  $K'$  é a constante da isoterma,  $C_P$  é a concentração de equilíbrio,  $P$  é a pressão,  $a$  é o número de sítios vizinhos ocupados por cada molécula de adsorvato e  $q_e$  é a massa do soluto adsorvido por massa de adsorvente.

A dependência com a temperatura do equilíbrio de adsorção pode ser descrita pela equação de Van't Hoff, como mostra a equação 9:

$$K_{eq} = K_0 \cdot e^{\left(\frac{-\Delta H_{ads}}{R.T}\right)} \quad (9)$$

Onde  $K_0$  é a constante de adsorção a diluição infinita  $-\Delta H_{ads}$  é o calor isostérico de adsorção a cobertura zero.

#### 2.2.1.9. ISOTERMA DE TEMKIN

Temkin (Temkin e Pyzhev, 1940) propôs um modelo em que são considerados os efeitos das interações indiretas entre as moléculas do adsorvato. O modelo de Temkin assume que:

- O calor de adsorção de todas as moléculas diminui linearmente com a cobertura devido às interações adsorvato-adsorvente;
- A adsorção é caracterizada por uma distribuição uniforme de energias de ligação.

As equações 10 e 11 representam a isoterma:

$$q_{eq} = B \cdot \ln K_t + B \cdot \ln C_e \quad (10)$$

$$B = \frac{R.T}{b} \quad (11)$$

Onde  $B$  é a constante adimensional de Temkin relacionada com o calor de adsorção com o número total de sítios e  $K_t$  é a constante de Temkin e  $R$  é a constante universal dos gases ideais (8,314 J/mol.K) (MONIER et al, 2010, AROGUZ, 2006).

A tabela 2 apresenta-se um resumo dos diferentes modelos de isoterma encontrados na literatura.

Tabela 2- Modelos de isoterma disponíveis na literatura

Isoterma	Modelo	Equação
Henry	Modelo linear	$q_e = H \cdot C_p$
Freundlich	Modelo experimental	$q_e = K' \cdot C_p^{\frac{1}{N'}}$
Langmuir	Modelo teórico	$q_e = \frac{q_s \cdot K \cdot C_p}{1 + K \cdot C_p}$
Langmuir-Freundlich	Junção do modelo teórico de Langmuir com o de Freundlich experimental	$q_e = \frac{q_s \cdot K \cdot C_p^m}{1 + K \cdot C_p^m}$
Radke-Prausnitz	Faixa de equilíbrio em uma ampla faixa de concentração	$q_e = \frac{K_r \cdot C_p}{1 + \left(\frac{K_r}{F_r}\right) \cdot C_p^{1-Nr}}$
BET	Multicamadas	$q_e = \frac{q_s \cdot K' \cdot C_p}{(C_s - C) \cdot [1 + (K' - 1) \cdot \frac{C_p}{C_s}]}$
Tóth	Equilíbrio gás-sólido superfície heterogênea	$q_{eq} = q_{TO} \cdot \frac{b_T \cdot C_{eq}}{(1 + (b_T \cdot C_{eq})^D)^{1/D}}$
Multisítio-Langmuir	Equilíbrio gás-sólido superfície homogênea	$\frac{q_e}{q_s} = K' \cdot P \cdot \left(1 - \frac{q}{q_s}\right)^a$
Temkin	Efeito de interações indiretas entre as molécula do adsorvato	$q_{eq} = B \cdot \ln K_t + B \cdot \ln C_e$ $B = \frac{RT}{b}$

### 2.3. COLUNA DE LEITO FIXO

A coluna de adsorção de leito fixo é formada por uma coluna que contém o sólido adsorvente que irá remover a substância desejada diluída em um fluido. O leito é considerado como fixo, quando sua vazão de operação é suficientemente baixa não permitindo que as partículas sólidas se movimentem dentro da coluna (KLEINUBING, 2006).

O processo de adsorção em leito fixo em uma escala industrial apresenta diferentes aplicações, a saber: purificação de efluentes; recuperação de solutos e separação de uma mistura (RODRIGUES, 2004). A escolha da utilização do leito fixo em uma escala industrial tem suas vantagens, pois é simples de se operar, ocupa um pequeno espaço para sua instalação, baixo custo de construção, não polui o meio ambiente, pode ser regenerado em baixas temperaturas com o uso de energia solar, o tratamento ocorre de forma contínua e a fácil ampliação da escala laboratório para

escala industrial (SILVA *et al.*, 2005; COSTA, 1998). Porém, o leito fixo apresenta algumas desvantagens que estão ligadas ao tempo de residência no leito. Além disto, o leito fixo não permite o rápido aquecimento e resfriamento de um grande volume adsorvente devido à sua baixa condutividade térmica. O aumento da temperatura do leito leva a uma redução na saturação e a perdas na regeneração em cada ciclo (SILVA *et al.*, 2005).

O processo de adsorção normalmente é composto por um ciclo que é constituído por etapas de saturação ou carga, dessorção ou regeneração e lavagem, os quais diferentes tecnologias são aplicadas isoladamente ou agrupadas para atingir o maior rendimento prático possível (MACHADO JR., 2009).

A aplicação da modelagem e a simulação de uma coluna de leito fixo não é tarefa fácil, pois vários fatores como a não linearidade nas isotermas de equilíbrio de adsorção, efeitos de interferência devido à competição do soluto por sítios adsorventes, resistência à transferência de massa entre a fase fluida e a fase sólida e fenômenos de dispersão fluidodinâmica acabam dificultando a representação matemática do processo (KACZMARSKI *et al.*, 1997).

### 2.3.1. CURVA DE RUPTURA

O projeto de um leito fixo para adsorção necessita da seleção de um adsorvente e informações de sua capacidade no equilíbrio. A descrição da taxa de transferência de massa do adsorvato para o adsorvente pode ser obtida através da curva de ruptura monitorando a concentração da saída (HINES e MADDOX, 1985). Portanto, essa variação existente da concentração de saída de um leito fixo com a concentração de entrada é chamada de curva de ruptura ou curva de *breakthrough* (GOMES, 2010) como é representado na figura 5.

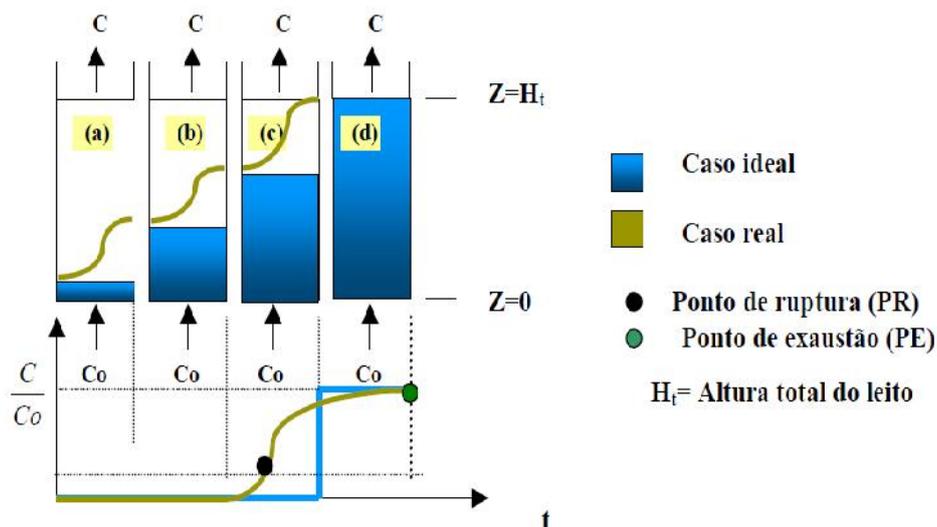


Figura 5 - Representação esquemática do movimento da zona de transferência de adsorção em coluna de leito fixo, Fonte: BARROS *et al.*, 2001.

A região curvilínea apresentada pela Figura 5 dividida em quatro seções (a, b, c e d) é definida como a região de zona de transferência de massa (ZTM) onde ocorre a adsorção. A curva de ruptura é representada graficamente por  $C/C_0$  versus  $t$  em que  $C/C_0$  corresponde à razão da concentração na saída da coluna e a concentração inicial e  $t$  corresponde ao tempo de fluxo do fluido pela coluna. A Figura 5 mostra um caso de fluxo ascendente, onde no início do processo as partículas sólidas estão livres do soluto e o material adsorve rapidamente o adsorvato como apresentado pela seção (a). Com o decorrer do processo a ZTM vai se descolando para as regiões superiores do leito fazendo com que esta região diminua com o tempo. Em um determinado momento como apresentado pela seção (b) praticamente metade do leito está saturado com o soluto, porém a concentração do efluente é ainda praticamente igual a zero. Quando a ZTM alcançar a parte superior do leito e a concentração do soluto na saída da coluna aumenta sensivelmente diz-se que o sistema iniciou a ruptura é o ponto de ruptura (PR) ou *breakthrough*, conforme apresentado pela seção (c). Geralmente o ponto de ruptura é considerado como 5% da concentração inicial do soluto. O ponto de exaustão (PE) representado pela seção (d) ocorre quando a ZTM atinge o topo do leito e a concentração do soluto na saída da coluna aumenta rapidamente em torno de 95% e então mais lentamente até igualar-se substancialmente ao valor da concentração inicial da solução (KLEINUBING, 2006).

De acordo com Peruzzo, 2003 os fatores que influenciam a forma da curva de ruptura estão ligados a taxa de remoção, ao mecanismo do processo de adsorção, a

velocidade do fluido, a concentração inicial do adsorvato, o comprimento e o diâmetro do adsorvente.

O tempo para atingir o ponto de ruptura geralmente diminui com uma diminuição do comprimento do leito, com o aumento do tamanho de partícula do adsorvente, um aumento da vazão através da camada e um aumento da concentração inicial de contaminante (BRETSCHEIDER E KURFURST, 1987).

Segundo Cooney (1999), quando a concentração de ruptura é alcançada, ou seja, um nível de concentração de contaminante é máximo, então a operação é encerrada.

Na coluna de adsorção em leito fixo os fatores que afetam as curvas de ruptura, os perfis de concentração na fase fluida e no adsorvente, e o conceito de zona de transferência de massa são importantes para compreender seu comportamento (NAVARRO, 2007).

Os fatores que afetam a velocidade da curva de ruptura podem ser divididos em fatores termodinâmicos, cinéticos e fluidodinâmicos (TONDEUR *et al.*, 1988). Os fatores termodinâmicos são aqueles que determinam a distribuição do soluto entre fase fluida e fase sólida. Incluem propriedades como a concentração total do fluido a porosidade do leito e da partícula e a capacidade do adsorvente como uma função da concentração do fluido, temperatura e pressão. Estas informações estão essencialmente contidas nas isotermas de adsorção. Os fatores cinéticos são aqueles que determinam a velocidade de transferência de massa local em todo o sistema e são grandemente afetados pelos efeitos termodinâmicos e os fluidodinâmicos (TAVARES, 2007).

## 2.4. MODELAGEM DA COLUNA DE LEITO FIXO

As equações que serão apresentadas nos seguintes tópicos referem-se à Coluna de Leito Fixo.

### 2.4.1. CÁLCULO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO

A capacidade de adsorção da coluna refere-se quando a coluna está saturada, ou seja, quando a concentração da saída é igual à concentração da entrada em relação ao tempo que levou para obter a saturação. Conforme a equação 12:

$$q^* = \frac{C_0 \cdot Q}{m_s} \int_0^t \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt - \frac{V_L \cdot \varepsilon \cdot C_0}{m_s} \quad (12)$$

Onde  $q^*$  é a capacidade de adsorção do adsorvente ( $m_{eq}/g$ ),  $C$  é a concentração do

adsorvato na fase fluida na saída da coluna ( $m_{eq}/L$ ),  $C_0$  é a concentração de entrada na fase fluida ( $m_{eq}/L$ ),  $m_s$  é a massa seca de adsorvente (g),  $Q$  é a vazão volumétrica da fase fluida (L/min),  $\epsilon$  é a porosidade do leito e  $V_L$  é o volume do leito.

#### 2.4.2. EFEITO DIFUSIVO

O efeito difusivo na adsorção pode ser compreendido através da análise da resistência à transferência de massa do soluto com o contato estabelecido entre um filme fluido entre adsorvato-adsorvente. Este filme segue as condições hidrodinâmicas do sistema e a variação do coeficiente de transferência de massa hidrodinâmicas geralmente é tratada em termos de correlações empíricas encontradas na literatura representado por: Wakao & Funazkri, 1971; Dwivedi & Upadhyay, 1977; Comiti *et al.*, 2000.

A seguir apresentam-se algumas equações que representam o efeito difusivo:

- Equação de Chapman–Enskog: difusão molecular em gases como representado pela equação 13.

$$D_m = \frac{0,001858.T^{3/2} \cdot \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{0.5}}{P \cdot \sigma_{AB}^2 \cdot \Omega_{D/T}} \quad (13)$$

Onde  $T$  é a temperatura (K),  $M_A$  massa molecular do componente A (g/mol),  $M_B$  massa molecular do componente B (g/mol),  $P$  a pressão total do sistema (Pa),  $\sigma_{AB}$  é o diâmetro de colisão (cm),  $\Omega_{D/T}$  é a integral de colisão e  $D_m$  é a difusividade molecular ( $cm^2/s$ ).

- Correlação de Wilke e Chang: difusão em líquidos, sendo a representação para solução diluída mostrada pela equação 14.

$$D_m = 7,4 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{(\Phi \cdot M_B)^{1/2} \cdot T}{\mu_{AB} \cdot V_{ba}^{0,6}} \quad (14)$$

Onde  $V_{ba}$  é o volume molar da espécie A ( $cm^3/mol$ ),  $\Phi$  é o parâmetro de associação do solvente,  $\mu_{AB}$  é a viscosidade da solução (cPa.s),  $T$  é a temperatura (K),  $M_B$  massa molecular do componente B (g/mol) e  $D_m$  é a difusividade molecular ( $cm^2/s$ ).

A transferência de massa no filme em torno da partícula do adsorvente é geralmente desprezada por ser em geral uma etapa muito rápida, em virtude da pequena espessura de filme fluido, quando comparada à difusão nos sólidos porosos.

- Difusão de Fick: existe quando o diâmetro do poro for grande em relação ao caminho livre médio das moléculas, difundindo-se como se não houvesse paredes de poros (CREMASCO, 2011).

$$\tau = \frac{L_s}{C_{NS}} \quad (15)$$

Onde  $L_s$  é o caminho percorrido pelo soluto (cm),  $C_{NS}$  é o comprimento nominal do sólido (cm) e  $\tau$  é o fator de tortuosidade.

$$D_e = \frac{D_m \cdot \epsilon_p}{\tau} \quad (16)$$

Onde  $\epsilon_p$  é a porosidade da partícula,  $D_m$  é a difusividade molecular do fluido ( $m^2/s$ ),  $\tau$  é o fator de tortuosidade e  $D_e$  é a difusividade efetiva ( $m^2/s$ ).

- Difusão de Knudsen: para meios gasosos leves se a pressão for baixa ou poros estreitos, o soluto irá colidir com as paredes dos poros, sendo desprezível o efeito das colisões entre as moléculas no fenômeno difusivo (CREMASCO, 2011).

$$D_K = 9700 \cdot r \cdot \left( \frac{T}{M} \right)^{1/2} \quad (17)$$

Onde  $r$  é o raio médio do poro (cm),  $M$  é a massa molar do soluto (g/mol),  $T$  é a temperatura (K) e  $D_K$  é a difusividade de Knudsen ( $m^2/s$ ).

Quando ocorre a difusão em macro e micro poros chega-se em uma difusão global representada pela equação 18:

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_K} + \frac{1}{D_e} \quad (18)$$

Onde  $D$  é a difusividade global ( $m^2/s$ ),  $D_K$  é a difusividade de Knudsen ( $m^2/s$ ) e  $D_e$  é a difusividade efetiva ( $m^2/s$ ) que é obtida em relação da tortuosidade e difusividade molecular do adsorvato.

### 2.4.3. COEFICIENTE DE DISPERSÃO AXIAL

O processo de separação por adsorção pode sofrer a perda de sua eficiência quando ocorre uma mistura axial. Assim, os efeitos de todos os mecanismos que contribuem para a mistura axial estão concentrados no coeficiente de dispersão axial ( $D_L$ ) (RUTHVEN, 1984). A equação 19 mostra a estimativa do coeficiente de dispersão axial em um sistema de sorção (RUTHVEN, 1984).

$$\frac{D_L}{u_0 \cdot dp} = \frac{20}{\varepsilon} \left( \frac{D_m}{u_0 \cdot dp} \right) + \frac{1}{2} \quad (19)$$

Onde  $D_L$  é a difusividade axial do fluido ( $m^2/s$ ),  $u_0$  é a velocidade superficial da fase fluida na coluna ( $m/s$ ),  $D_m$  é a difusividade molecular do soluto na fase fluida ( $m^2/s$ ),  $\varepsilon$  é a porosidade do leito e  $dp$  diâmetro da partícula ( $cm$ ).

Para partículas não esféricas segundo Hines e Maddox (1985) utiliza-se a equação 20:

$$dp = 0,567 \cdot \sqrt{A_p} \quad (20)$$

Onde  $A_p$  refere-se a área superficial da partícula ( $cm^2$ ).

### 2.4.4. TRANSFERÊNCIA DE MASSA

A transferência de massa na adsorção ocorre da fase fluida para a fase estacionária. Os adsorventes oferecem duas resistências difusionais internas para transferência de massa em adição a resistência no filme líquido externo que está sempre presente nas partículas de adsorvente (RUTHVEN, 1984).

Através do balanço de massa realizado na coluna de adsorção considerando o volume de controle do leito  $A_s \Delta z$ , o qual é apresentado na figura 6, chega-se na equação (21):

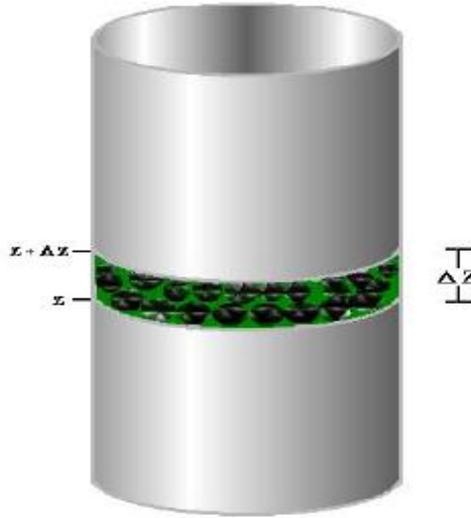


Figura 6 - Representação do volume de controle adotado para o balanço de massa na coluna de leito fixo. Fonte: PERUZZO, 2003.

$$\left( \begin{array}{l} \text{Fluxo de massa que} \\ \text{entra no volume de} \\ \text{controle } A_s \Delta_z \end{array} \right) - \left( \begin{array}{l} \text{Fluxo de massa que} \\ \text{sai no volume de} \\ \text{controle } A_s \Delta_z \end{array} \right) = \left( \begin{array}{l} \text{Acumulo de massa} \\ \text{no volume de} \\ \text{controle } A_s \Delta_z \end{array} \right) \quad (21)$$

O fluxo de massa que entra no volume de controle  $A_s \Delta_z$  é dado pela equação 22:

$$N_z - \varepsilon \cdot A_s \cdot \left( u_0 \cdot C - D_L \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \right) \Bigg|_{z,t} \quad (22)$$

Onde  $\varepsilon$  é a porosidade do leito,  $A_s$  é a área do balanço de massa ( $\text{cm}^2$ ),  $u_0$  é a velocidade superficial do fluido ( $\text{m/s}$ ),  $C$  é a concentração do fluido ( $\text{mol/m}^3$ ),  $D_L$  é a difusividade axial ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) e  $N_z$  é o fluxo de massa ( $\text{kg} \cdot \text{mol}/\text{m}^3$ ).

O fluxo de massa que sai do volume de controle  $A_s \Delta_z$  é dada pela equação 23:

$$N_z - \varepsilon \cdot A_s \cdot \left( u_0 \cdot C - D_L \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \right) \Bigg|_{z+\Delta z,t} \quad (23)$$

A taxa de acúmulo de massa do volume de controle  $A_s \Delta_z$  é dada pela equação 24:

$$A_s \Delta_z \cdot \left( \varepsilon \cdot \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_L \cdot \frac{\partial q}{\partial t} \right) \Bigg|_{z+\Delta z,t} \cdot (1 - \varepsilon) \quad (24)$$

Onde  $\varepsilon$  é a porosidade do leito,  $A_s$  é a área do balanço de massa ( $\text{cm}^2$ ) e  $\rho_L$  é a densidade do fluido.

Realizando a substituição das Equações 22, 23, 24 na Equação (21) original do balanço, chegando-se na equação 25:

$$\varepsilon \cdot A_s \cdot \left( u_0 \cdot C - D_L \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \right) \Big|_{z,t} - \varepsilon \cdot A_s \cdot \left( u_0 \cdot C - D_L \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \right) \Big|_{z+\Delta z,t} = A_s \cdot \Delta z \cdot \left( \varepsilon \cdot \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial q}{\partial t} \right) \Big|_{z,t} \quad (25)$$

Reescrevendo a Equação 25, chega-se na equação 26:

$$\frac{\partial C}{\partial t} \Big|_z + \frac{\rho_L}{\varepsilon} \cdot \frac{\partial q}{\partial t} \Big|_z = \frac{D_L \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{z+\Delta z,t} - D_L \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{z,t}}{\Delta z} - \frac{u_0 \cdot C \Big|_{z+\Delta z,t} - u_0 \cdot C \Big|_{z,t}}{\Delta z} \quad (26)$$

Assumindo que a velocidade superficial e o coeficiente de dispersão axial são constantes ao longo da coluna  $\Delta z$  e aplicando o limite tendendo à zero chega-se na equação 27:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u_0 \cdot \frac{\partial C}{\partial z} + \rho_L \cdot \frac{1}{\varepsilon} \cdot \frac{\partial q}{\partial t} - D_L \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = 0 \quad (27)$$

Assim, encontrou-se uma equação diferencial de segunda ordem, com as seguintes descrições dos termos:

- $\frac{\partial C}{\partial t}$ , refere-se ao acúmulo do componente na fase fluida;
- $u_0 \cdot \frac{\partial C}{\partial z}$ , refere-se à transferência de massa na coluna devido a efeito convectivo;
- $\rho_L \cdot \frac{1}{\varepsilon} \cdot \frac{\partial q}{\partial t}$ , refere-se ao acúmulo do componente na fase sólida;
- $D_L \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}$ , refere-se ao efeito e transferência de massa devido ao efeito de dispersão axial.

O modelo que descreve a adsorção em leito fixo para fase gasosa de acordo com Ruthven (1984) é apresentado pela equação 28:

$$\varepsilon \cdot \frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial (u \cdot C_i)}{\partial z} - \varepsilon \cdot D_L \cdot \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} + (1 - \varepsilon) \cdot \rho_p \cdot \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = 0 \quad (28)$$

Onde  $C_i$  é a concentração do componente  $i$  na fase gás ( $\text{mol}/\text{m}^3$ ) representada pela equação 29:

$$C = \frac{P}{R.T_g} \quad (29)$$

Onde, P é a pressão total (Pa), T<sub>g</sub> é a temperatura da fase gasosa (K) e R é a constante universal dos gases (J/mol.K).

Para resolver as equações 27 e 28, é necessário utilizar a transferência de massa da fase fluida para a fase sólida, sendo esta obtida através da aproximação da Força Motriz Linear, ou *Linear Driving Force* conhecida como LDF (WALKER e WEATHERLEY, 2001). O modelo LDF admite que a transferência de massa tenha comportamento linear ao longo do leito considerando um valor médio de soluto adsorvido no sólido. Esse modelo apresenta melhor aproximação quando se tem forte influência da transferência de massa intraparticular conforme apresentado pela equação 30:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = K_s \cdot (q - q^*) \quad (30)$$

Onde K<sub>s</sub> é o coeficiente de transferência de massa intrapartícula (min<sup>-1</sup>), q\* é a concentração da espécie na fase sólida em equilíbrio com a concentração da espécie na fase fluida.

De acordo com CHEN e WANG (2004), utiliza-se a força motriz linear no modelo, pois ela é a mais indicada para o processo de adsorção de compostos orgânicos.

Para o cálculo do coeficiente de transferência de massa K<sub>s</sub> utiliza-se a proposta de GLUECKAUF e COATES (1947), o qual é apresentada pela equação 31:

$$K_s = 15 \cdot \frac{D_{ef}}{r_p^2} \quad (31)$$

Onde r<sub>p</sub> é o raio da partícula de adsorvente em (cm) e D<sub>ef</sub> é a difusividade efetiva (m<sup>2</sup>/s).

## 2.5. ESCOAMENTO DE FLUIDOS EM MEIOS POROSOS

Na coluna de adsorção de leito fixo o conjunto de partículas é uniformemente distribuído de modo a se manter estático ao escoar uma determinada vazão entre os espaços vazios. Admitindo-se que os adsorventes possuem formas geométricas regulares, pode-se assumir que a porosidade não varia com a pressão, com o tempo e

nem com o sentido do escoamento (*apud* LAVINCH, 2003). Assim a equação de Ergun considera a queda de pressão no leito como apresentada pela equação 32:

$$-\frac{\partial P}{\partial z} = 150 \cdot \frac{\mu \cdot (1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3 \cdot d_p^2} \cdot u + 1,75 \cdot \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon^3 \cdot d_p} \cdot \rho \cdot \mu^2 \quad (32)$$

Onde  $\mu$  é a viscosidade do fluido (Pa.s),  $\varepsilon$  é a porosidade do leito,  $d_p$  é o diâmetro da partícula (cm),  $u$  é a velocidade superficial do fluido (m/s) e  $\rho$  é a densidade do fluido (kg/m<sup>3</sup>).

## 2.6. MODELOS DA LITERATURA DE ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO

O estudo da modelagem da adsorção em coluna de leito fixo vem crescendo constantemente, principalmente quando esta ligada ao tratamento de poluentes ambientais, como a remoção de corante têxtil, e a remoção de SO<sub>x</sub> e CO<sub>2</sub>.

Neves (1995) desenvolveu um estudo experimental utilizando zeólita como adsorvente para adsorção de líquido-sólido multicomponente em efluente têxtil, sendo conduzida e implementada na forma de um programa computacional. Os parâmetros de equilíbrio e cinéticos de adsorção foram obtidos de experimentos em banho finito e os coeficientes de transferência de massa foram calculados a partir de correlações empíricas, sendo usados no modelo para reproduzir os experimentos em leito fixo. Os resultados das simulações que utilizaram o modelo de leito fixo foram comparados com os de corridas experimentais apresentando boa concordância.

As equações que foram utilizadas para a modelagem estão representadas pelas equações 33 a 35:

$$u \cdot \frac{\partial C_{e,j}}{\partial z} + \varepsilon_e \cdot \frac{\partial C_{e,j}}{\partial t} - D_L \cdot \varepsilon_e \cdot \frac{\partial^2 C_{e,j}}{\partial z^2} = -K_{L,j} \cdot (C_{e,j} - C_{i,j}) \cdot \frac{3}{r_p} (1 - \varepsilon) \quad (33)$$

Onde  $D_L$  representa o coeficiente de difusão axial (m<sup>2</sup>/s),  $\varepsilon_e$  porosidade externa do leito,  $r_p$  é o raio da partícula,  $C_{e,j}$  é a concentração da saída do fluido (g/L),  $C_{i,j}$  é a concentração de entrada do fluido,  $\varepsilon$  é a porosidade do leito,  $u$  é a velocidade superficial (m/s) e  $K_{L,j}$  é o coeficiente de transferência de massa (m/s).

Chern (2001) realizou o estudo da curva de ruptura para a adsorção de nitrofenol com carvão ativado em soluções aquosas a 25°C em diferentes profundidades do leito e

com diferentes vazões. Os resultados mostraram que o tempo de ruptura aumenta proporcionalmente com a profundidade do leito e inversamente com a vazão crescente de água. Assim, a equação 34 prevê o leito fixo dinâmico está:

$$\varepsilon \cdot \frac{\partial C_b}{\partial z} + u_0 \cdot \varepsilon \cdot \frac{\partial C}{\partial z} + \rho \cdot \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (34)$$

Onde  $\varepsilon$  é a porosidade do leito,  $u_0$  é a velocidade superficial (m/s) e  $\rho$  é a densidade do fluido (kg/m<sup>3</sup>).

O coeficiente de transferência de massa da fase líquido-sólido é descrito pela LDF, conforme equação 35:

$$\rho \cdot \frac{\partial q}{\partial t} = \varepsilon \cdot K_L \cdot a \cdot (C - C^*) \quad (35)$$

Onde  $K_L \cdot a$  é o coeficiente de transferência de massa volumétrico na fase líquida,  $\rho$  é a densidade do fluido (kg/m<sup>3</sup>),  $\varepsilon$  é a porosidade do leito e  $C^*$  é a concentração da espécie na fase sólida em equilíbrio com a concentração da espécie na fase fluida. Chern (2001) utilizou as isotermas de Freundlich e Redlich-Peterson.

Peruzzo (2003) estudou a adsorção em colunas de leito fixo utilizando carvão ativado como adsorvente para remoção de contaminantes de águas residuárias de curtume. As condições experimentais foram simuladas numericamente utilizando um modelo matemático transiente. Aplicou-se o método de volumes finitos para solução das equações diferenciais e identificação dos efeitos das variáveis que influenciam o processo. Os resultados obtidos experimentalmente e numericamente foram comparados e apresentaram-se boa concordância.

A equação 36 mostra o balanço de massa para a transferência de massa do componente  $i$  da fase fluida para a fase adsorvente conforme Silva (2000).

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \cdot \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} + V_z \cdot \frac{\partial C_i}{\partial z} - D_{za} \cdot \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} = 0 \quad (36)$$

Onde  $\varepsilon$  é a porosidade do leito,  $V_z$  é a velocidade superficial (m/s) e  $D_{za}$  é a difusividade axial (m<sup>2</sup>/s).

Utilizou-se a força motriz linear, conforme equação 37:

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = K_L \cdot (q_i^* - \bar{q}_i) \quad (37)$$

Onde  $q$  é a concentração da espécie  $i$  na fase sólida em equilíbrio com a concentração da espécie  $i$  na fase fluida e  $K_L$  é o coeficiente de transferência de massa global.

A equação 38 apresenta o cálculo para o coeficiente de dispersão axial em

coluna de leito fixo pela equação de Rittmann (1982):

$$D_{za} = 0,67 \cdot D_{AB} + 0,65 \cdot d_p \cdot \nu \cdot \left[ 1 + 6,7 \cdot \left( \frac{D_{AB}}{d_p \cdot \nu} \right)^{0,5} \right] \quad (38)$$

Onde  $D_{za}$  é a dispersão axial (m<sup>2</sup>/s),  $D_{AB}$  é a difusividade mássica do componente A no componente B (m<sup>2</sup>/s),  $d_p$  é o diâmetro da partícula (cm) e  $\nu$  é a viscosidade do fluido (Pa.s).

As isotermas utilizadas foram a de Langmuir, Freundlich e Radke-Prausnitz.

Jóly (2005) estudou a modelagem através do FEMLAB para prever a curva de ruptura de poluentes gasosos utilizando leito com carvão ativado. Onde a formulação matemática considerou duas equações de derivadas parciais, sistema homogêneo e unidimensional. A solução por FEMLAB coincidiu com a solução experimental. A equação 39 aplicada por Jóly refere-se à equação da taxa.

$$r_a = k_a \cdot (1 - \theta) \cdot c - k_d \cdot \theta \quad (39)$$

Onde  $k_a$  e  $k_d$  são respectivamente a taxa de adsorção e dessorção e  $\theta$  é chamada de cobertura da superfície, mostrada pela equação 40.

$$\theta = \frac{W}{W_{sat}} \quad (40)$$

O valor de  $\theta$  está entre 0 a 1.

A equação 41 e 42 apresenta o equilíbrio de  $r_a=0$ .

$$\theta_e = \frac{W_e}{W_{sat}} = \frac{K_L \cdot c}{1 + K_L \cdot c} \quad (41)$$

$$K_L = \frac{k_a}{k_d} \quad (42)$$

Onde  $k_d=0$  a adsorção é irreversível, com  $W_e=W_{sat}$

As equações 43 a 45 representa a isoterma de Freundlich:

$$W_e = K_F \cdot c^{\frac{1}{n}} \quad (43)$$

$$\theta = \frac{W_e}{W_{ref}} \quad (44)$$

$$\theta = \frac{W_F}{W_{ref}} \cdot c^{\frac{1}{n}} \quad (45)$$

Onde  $K_F$  é a constante de Freundlich e  $n$  é o expoente de Freundlich contido entre 1 a 10.

A equação 46 representa a cinética de adsorção gás-sólido:

$$r_a = k.(c - c_s) \quad (46)$$

A equação 48 representa a taxa de adsorção:

$$r_a = \frac{\partial \theta}{\partial t} \quad (47)$$

Onde  $c$  é a concentração de entrada ( $\text{mol/m}^3$ ),  $c_s$  é a concentração de saída ( $\text{mol/m}^3$ ),  $k$  é a constante cinética.

Jóly estudou quatro modelos sendo eles:

- Modelo I- Langmuir irreversível;
- Modelo II- Langmuir Reversível;
- Modelo III- Transferência de massa Langmuir;
- Modelo IV- Transferência de massa Freundlich.

A equação 48 representa o balanço de massa:

$$-F \cdot \frac{\partial c}{\partial x} = W_0 \cdot \rho_b \cdot S \cdot \frac{\partial \theta}{\partial t} \quad (48)$$

Onde  $F$  é a taxa de fluxo,  $c$  é a concentração do adsorvato,  $\rho_b$  é a densidade do fluido e  $W_0$  é a quantidade adsorvida do gás na saturação.

Navarro (2007) estudou a diminuição de teor de enxofre da gasolina sintética no processo de dessulfurização por adsorção utilizando a zeólita como adsorvente modificado e seletivo. O método de volumes finitos foi empregado para a solução numérica das equações dos modelos. Os resultados numéricos foram confrontados com os experimentais apresentando boa concordância para o adsorvente CuY1 utilizado na adsorção do enxofre.

A equação 49 mostra o balanço de massa para a fase líquida interna à partícula do adsorvente:

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \cdot D_e \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \cdot \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) - \rho_s \cdot \frac{(1 - \varepsilon_p)}{\varepsilon_p} \cdot \frac{\partial q^*}{\partial t} \quad (49)$$

Onde  $\rho_s$  é a densidade da fase sólida,  $q^*$  e a concentração do adsorvato na fase sólida,  $t$  e o tempo,  $r$  é o raio do adsorvente,  $D_e$  a difusividade efetiva e  $\varepsilon_p$  é a porosidade da partícula.

A equação 50 é em relação à fase sólida:

$$\frac{\partial q^*}{\partial t} = \frac{df_{eq}(C_p)}{dC_p} \cdot \frac{\partial C_p}{\partial t} \quad (50)$$

Onde  $df_{eq}(C_p)$  é uma função que descreve a relação de equilíbrio entre as fases sólida e líquida.

As equações 51 e 52 referem-se ao parâmetro de transporte:

$$D_e = \frac{D_{Am}}{\tau} \quad (51)$$

Onde  $D_e$  é a difusividade efetiva,  $D_{Am}$  é a difusividade molecular do adsorvato na mistura e  $\tau$  é a tortuosidade.

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

Onde  $V_{bm}$  é o volume molar da mistura,  $\mu_m$  é a viscosidade da mistura.

A isoterma utilizada foi a de Langmuir –Freundlich.

Reed (2008) estudou a modelagem de um leito fixo empacotado com carvão ativado aplicando o software COMSOL Multiphysics para remoção de enxofre de combustíveis, assumindo que o campo de velocidade é uniforme em todo o leito. Utilizou-se a equação de Carman-Kozeny para determinar a permeabilidade do leito, a qual as soluções obtidas usando o COMSOL concordaram com os cálculos de validação da Lei de Darcy. Realizou-se um estudo paramétrico que demonstrou o efeito do tamanho das partículas menores e maior vazão na queda de pressão do leito, utilizaram-se as equações 53 a 54

Equação de Navier-Stokes para um fluido incompressível:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_i \cdot \nabla c_i) = R_i \quad (53)$$

$$\rho \left( \frac{\partial v}{\partial t} + v \cdot \nabla v \right) = -\nabla \rho + \mu \cdot \nabla^2 v + f \quad (54)$$

Onde  $\rho$  é a densidade do fluido ( $\text{kg/m}^3$ ),  $R_i$  é a geração de reação,  $v$  é a velocidade superficial do fluido ( $\text{m/s}$ ),  $\mu$  é a viscosidade do fluido ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ).

A equação 55 expressa a velocidade da Lei de Darcy:

$$q = -\frac{k}{\mu} \cdot \nabla p \quad (55)$$

Onde,  $k$  determina a permeabilidade do meio poroso ( $\text{m}^2$ ),  $\mu$  a viscosidade dinâmica do fluido ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ),  $p$  a pressão ( $\text{Pa}$ ) e  $q$  a velocidade de Darcy ( $\text{m/s}$ ).

Combinando a Lei de Darcy e a equação da continuidade chega-se na equação

56:

$$\frac{\partial}{\partial t} . (\rho . \varepsilon) + \nabla . (\rho . q) = 0 \quad (56)$$

Onde  $\varepsilon$  é a porosidade do leito definida pela fração do volume de controle ocupado pelos poros.

A queda de pressão representa por Carman-Kozeny como mostra a equação 57:

$$\frac{\Delta p}{L} = 5 . \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} . \mu . v . \left( \frac{6}{d_p} \right)^2 \quad (57)$$

Onde  $\Delta p$  é a queda de pressão do leito (Pa),  $L$  é o comprimento do leito (m),  $\varepsilon$  é a porosidade do leito,  $\mu$  é a viscosidade do fluido (Pa.s),  $d_p$  é o diâmetro da partícula do leito (cm) e  $v$  é a velocidade superficial do leito (m/s).

Humble (2009) estudou o processo de adsorção de gases utilizando MEF através do software COMSOL Multiphysics. As equações diferenciais parciais utilizadas incluem balanço de massa para cada espécie de gás adsorvido juntamente com uma equação de convecção de condução de energia. Assim essas equações juntamente com as isothermas foram capazes de simular o processamento de separação.

Hipóteses assumidas por Humble (2009) para descrever o modelo:

- Fluxo de gás descrito pela Lei de Darcy;
- A lei de gás ideal descreve a relação entre a densidade do gás, pressão e temperatura;
- Equilíbrio de adsorção descreve a dependência da temperatura, utilizando a isoterma competitiva de Langmuir;
- Transferência de massa entre o gás e o adsorvente é descrita usando o modelo da força motriz linear.

As equações 59 e 60 representam a Lei de Darcy

$$v = \frac{-k}{\varepsilon . \mu} . \nabla P \quad (59)$$

$$P = R . T . \sum_i c_i \quad (60)$$

Onde  $v$  é a velocidade superficial do fluido (m/s),  $k$  é a permeabilidade do leito ( $m^2$ ),  $\varepsilon$  é a porosidade do leito,  $\mu$  é a viscosidade do fluido (Pa.s),  $\Delta P$  é a queda de pressão do leito (Pa),  $R$  é a constante dos gás ideal (atm/mol.L),  $T$  é a temperatura (K) e  $c_i$  é a concentração inicial de entrada do adsorvente ( $mol/m^3$ ).

A equação 61 representa o balanço de massa para cada espécie da fase gasosa.

$$\varepsilon \cdot \frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot \left( -\varepsilon \cdot D_{i,gas} \cdot \nabla c_i - c_i \cdot \frac{k}{\mu} \nabla \left( R \cdot T \cdot \sum_{j=1}^n c_j \right) \right) = F_i \quad (61)$$

A equação 62 trás a equação de equilíbrio simplificada.

$$\frac{\partial c_{iad}}{\partial t} + \nabla \cdot (D_{i,sur} \nabla c_{iad}) = -F_i \quad (62)$$

Equação 63 e 64 representam a força motriz linear utilizando a isoterma de Langmuir para mistura multicomponente utilizando a lei de gás ideal.

$$F_i = K_i \cdot \left[ c_{iad} - \frac{\rho_{bed} \cdot R \cdot T \cdot N_{io} \cdot b_i \cdot c_i}{1 + R \cdot T \cdot \sum_i (b_i c_i)} \right] \quad (63)$$

$$b_i = \frac{b_{o,i}}{N_{io}} \cdot \exp \left( -\frac{q_{st,i}}{R \cdot T} \right) \quad (64)$$

Onde  $\rho_{bed}$  é a densidade do leito ( $\text{kg/m}^3$ ),  $T$  é a temperatura (K),  $c_{iad}$  concentração do adsorvato baseado no volume do leito ( $\text{mol/m}^3$ ),  $F_i$  é o fluxo de transferência de massa ( $\text{mol/s.m}^3$ ),  $c_i$  é a concentração de entrada do gás ( $\text{mol/m}^3$ ),  $b_i$  é a constante da Lei de Henry ( $1/\text{Pa}$ ),  $b_{o,i}$  é a constante da temperatura independente da espécie ( $\text{mol/g.Pa}$ ) e  $N_{io}$  é o número máximo de mols da espécie adsorvida ( $\text{g/mol}$ ).

A equação 65 representa o balanço de energia.

$$\left( (1-\varepsilon) \cdot \rho_s \cdot C_{p,s} + \varepsilon \cdot \rho_g \cdot C_{p,g} \right) \cdot \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (-k \cdot \nabla T) + \rho_g \cdot C_{p,g} \cdot \left( -\frac{k}{\mu} \cdot \nabla \left( R \cdot T \cdot \sum_i c_i \right) \right) = -\sum q_{st,i} \cdot F_i \quad (65)$$

Onde  $\varepsilon$  é a porosidade do leito,  $k$  é a permeabilidade do leito ( $\text{m}^2$ ),  $\rho_g$  é a densidade do gás ( $\text{kg/m}^3$ ),  $\rho_s$  é a densidade do sólido ( $\text{kg/m}^3$ ),  $T$  é a temperatura (K),  $c_i$  concentração de entrada do gás ( $\text{mol/m}^3$ ),  $C_{p,s}$  é a capacidade calorífica da fase sólida ( $\text{J/g.K}$ ),  $C_{p,g}$  é a capacidade calorífica da fase gás ( $\text{J/g.K}$ ),  $q_{st,i}$  é a diluição infinita da adsorção ( $\text{J/mol}$ ),  $k$  é a permeabilidade ( $\text{m}^2$ ) e  $F_i$  é o fluxo de transferência de massa ( $\text{mol/s.m}^3$ ).

A tabela 3 apresenta o resumo dos trabalhos citados anteriormente.

Tabela 3 - Resumo de modelagens de coluna de adsorção de leito fixo

Autor	Adsorção	Adsorvente	Equação governante para descrever o leito fixo	Coefficiente de transferência de massa	Isoterma
Neves (1998)	p-xileno	Zeólita	$u \cdot \frac{\partial C_{e,j}}{\partial z} + \varepsilon_e \cdot \frac{\partial C_{e,j}}{\partial t} - D_L \cdot \varepsilon_e \cdot \frac{\partial^2 C_{e,j}}{\partial z^2} = -K_{L,j} \cdot (C_{e,j} - C_{i,j}) \cdot \frac{3}{r_p} \cdot (1 - \varepsilon)$	Modelo agrupado	Langmuir
Chern (2001)	Nitrofeno	Carvão Ativado	$\varepsilon \cdot \frac{\partial C_b}{\partial z} + u_0 \cdot \varepsilon \cdot \frac{\partial C}{\partial z} + \rho \cdot \frac{\partial q}{\partial t} = 0$	$\rho \cdot \frac{\partial q}{\partial t} = \varepsilon \cdot K_L \cdot a \cdot (C - C^*)$	Langmuir e Freundlich
Peruzzo (2003)	Corante verde malaquita	Carvão ativado	$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \cdot \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} + V_z \cdot \frac{\partial C_i}{\partial z} - D_{za} \cdot \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} = 0$	$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = K_L \cdot (q_i^* - \bar{q}_i)$	Langmuir, Freundlich e Radke-Prausnitz
Jóly (2005)	SO <sub>2</sub>	Carvão ativado	$-F \cdot \frac{\partial c}{\partial x} = W_0 \cdot \rho_b \cdot S \cdot \frac{\partial \theta}{\partial t}$	$\theta_e = \frac{W_e}{W_{sat}} = \frac{K_L \cdot c}{1 + K_L \cdot c}$	Langmuir e Freundlich
Navarro (2007)	Enxofre	Zeólita	$\frac{\partial C_p}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \cdot D_e \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \cdot \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) - \rho_s \cdot \frac{(1 - \varepsilon_p)}{\varepsilon_p} \cdot \frac{\partial q^*}{\partial t}$	$\frac{\partial q^*}{\partial t} = \frac{df_{eq}(C_p)}{dC_p} \cdot \frac{\partial C_p}{\partial t}$	Langmuir - Freundlich
Reed (2008)	Enxofre	Carvão ativado	$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_i \cdot \nabla c_i) = R_i$	-----	-----
Humble (2009)	Xenon	Carvão ativado	$\varepsilon \cdot \frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot \left( -\varepsilon \cdot D_{i,gas} \cdot \nabla c_i - c_i \cdot \frac{k}{\mu} \nabla \left( RT \cdot \sum_{j=1}^n c_j \right) \right) = F_i$	$F_i = K_i \cdot \left[ c_{iad} - \frac{\rho_{bed} \cdot RT \cdot N_{io} \cdot b_i \cdot c_i}{1 + RT \cdot \sum_i (b_i c_i)} \right]$	Langmuir

## 2.7. MÉTODOS NUMÉRICOS

A utilização de modelos matemáticos para descrever fenômenos existentes na engenharia tem causado reduções efetivas de custos e aumento na rapidez da obtenção dos resultados. Os modelos matemáticos podem ser classificados em teóricos ou empíricos. Modelos empíricos possuem as mesmas características dos teóricos, embora estes últimos possam ser utilizados principalmente no caso de extrapolações (*apud FERREIRA, 2006*).

A modelagem matemática é uma técnica que utiliza modelos experimentais e equações matemáticas para representar a essência de uma instalação real ou proposta

com o objetivo de avaliar o comportamento do sistema sob diversas condições (MARIANO, 2008).

O modelo matemático deve ser capaz de oferecer todas as condições descritas com o mínimo de margem de erro. São necessários alguns parâmetros para validação e avaliação do modelo matemático, seguem os principais parâmetros que devem ser analisados para validação do modelo:

- O modelo computacional deve ser capaz de descrever o comportamento físico imitando o comportamento do sistema experimental;
- O modelo matemático deve ser capaz de apoiar teorias ou hipóteses que explicam o comportamento observado a ocorrência de comportamento inexplicável pode levar a não validação do modelo;
- O modelo matemático deve ser capaz de prever o comportamento futuro, ou seja, os efeitos produzidos por mudanças nas variáveis do sistema ou em seu modo de operação;
- O modelo matemático deve ser capaz de responder a mudanças de variáveis com a mesma sensibilidade apresentada pelo modelo experimental (FONTES, 2005).

### 2.7.1. FLUIDODINÂMICA COMPUTACIONAL (CFD)

A eficiência dos modelos matemáticos e sua expansão no meio científico com a técnica da fluidodinâmica computacional conhecido como CFD (*Computational Fluid Dynamics*) vem mostrando-se com grande potencial e eficiência na solução de uma série de problemas em processos de engenharia. O CFD é uma área da mecânica dos fluidos que usa métodos e algoritmos numéricos para resolver e analisar problemas envolvendo escoamento de fluidos, transferência de calor e fenômenos associados a reações químicas (VERSTEEG E MALALASEKERA, 1995).

Para a resolução do CFD utilizam-se códigos que se baseiam na solução das equações que regem o comportamento dos fluidos como as equações de conservação (massa, momento, energia) e a equação de Navier-Stokes. Devido a grande complexidade desse conjunto de equações em sua ampla maioria não-lineares, dificilmente se encontra uma solução analítica para um problema típico de CFD. Portanto, os códigos de CFD buscam soluções numéricas obtidas normalmente a partir da discretização do volume de controle e da resolução de todo o conjunto de equações para cada elemento do volume de controle (MIGUEZ, 2008).

De maneira geral, todas as metodologias de resolução consistem em aproximar as equações diferenciais que governam o fenômeno de interesse e resolvê-las numericamente uma vez que não existe solução analítica para tais equações (MARQUES, 2005).

## 2.8. COMSOL MULTIPHYSICS

O COMSOL *Multiphysics* é um pacote comercial que teve seu início de desenvolvimento por alunos de graduação, os quais se basearam em códigos desenvolvidos para um curso no Instituto Royal de Tecnologia (KTH) em Estocolmo, Suécia.

*COMSOL Multiphysics* (formalmente FEMLAB – finite element analysis) é um pacote de software de análise e resolução por MEF, o qual é uma técnica matemática que consiste na discretização de um meio contínuo em pequenos elementos mantendo as mesmas propriedades do meio original. Esses elementos são descritos por equações diferenciais e resolvidos por métodos matemáticos para obter os resultados desejados (LOTTI, 2006).

O software permite ao usuário criar e resolver equações diferenciais parciais que visualizam o perfil de velocidade, temperatura, composição entre outros perfis dentro da geometria modelada (CLARK, 2008).

O COMSOL é particularmente útil para a modelagem de processos envolvendo fenômenos de transporte. Os modelos podem ser criados em 1, 2 ou 3 dimensões. O software facilita a extensão de modelos convencionais para modelos complexos que são capazes de simultaneamente resolver fenômenos físicos acoplados (JAKSON, 2008). É uma ferramenta ideal para criar simulações que replicam com precisão as características importantes de seus projetos (COMSOL, 2011).

Existem três etapas para simulação no COMSOL Multiphysics que são: o pré-processamento, o processamento e o pós-processamento. O pré-processamento define o problema e o domínio; o processamento é a aplicação de elementos finitos para a resolução do problema; o pós-processamento é a apresentação dos resultados e a visualização gráfica. O Anexo A apresenta mais detalhes sobre o MEF.

### 3. METODOLOGIA

Para a realização da simulação matemática, seguiu-se a metodologia disponível pelo software COMSOL [Multiphysics@ 4.1](#), pela grande falta de trabalhos disponíveis na literatura que utilizam o COMSOL para modelagem de coluna de adsorção de leito fixo.

O COMSOL possui duas interfaces que podem prever o comportamento de saturação de um leito poroso, sendo meios sólidos: líquidos ou gasosos. Assim selecionaram-se dois trabalhos da literatura que possuem todos os parâmetros possíveis para prever os comportamentos pelo COMSOL.

O primeiro caso simulado esta relacionada ao meio líquido que utilizou os dados experimentais do trabalho de Soares (1998) onde estudou a adsorção de leito fixo para a purificação de efluente têxtil retirando o adsorvato: corante vermelho de monoclorotriazina e utilizou como adsorvente o carvão mineral ativado. As tabelas 4 e 5 apresentam respectivamente os dados experimentais e as equações utilizadas para a obtenção da curva de ruptura experimental.

Tabela 4 – Dados experimentais de Soares (1998)

Sistema monocomponente	
Adsorvato	Corante Vermelho de monoclorotriazina
Adsorvente	Carvão mineral ativado a 600°C
$C_0$	50 [ppm]
L	14,5 [cm]
$D_c$	1,7 [cm]
$D_p$	0,18 [mm]
$\epsilon$	0,44
$\rho_{bulk}$	0,8222 [g/mL]
$MM_A$	763[g/mol]
W	20 [cm <sup>3</sup> /min]
Isoterma de Freundlich	
$K'_F$	34,2 [1/g]
$N'$	1,44

Tabela 5 - Equações utilizadas por Soares (1998)

Isoterma de Langmuir	$q = \frac{q_0 \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$
Isoterma de Freundlich	$q = k \cdot C_e^{1/n}$
Balanço de massa diferencial	$\varepsilon \cdot D_{ax} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - u \cdot \frac{\partial C}{\partial z} = \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + (1 - \varepsilon) \cdot \frac{\partial \langle q \rangle}{\partial t}$
Força motriz linear (LDF)	$\frac{\partial \langle q \rangle}{\partial t} = K_s \cdot (q^* - \langle q \rangle)$
Parâmetros hidrodinâmicos	$Pe = \frac{u \cdot L}{\varepsilon \cdot D_{ax}}; Pe_p = \frac{Pe_p \cdot L}{dp}; Pe_p = 0,508 \cdot Re^{0,020}; Re = \frac{\rho \cdot u \cdot dp}{\mu \cdot (1 - \varepsilon)}$

O segundo caso simulado foi sobre a adsorção em meio gasosos e utilizou o trabalho de Dantas (2009) que estudou a adsorção de leito fixo em meio gasoso para a separação do dióxido de carbono de demais gases tipicamente presentes em misturas de gases de exaustão como o gás hélio e o gás nitrogênio. As tabelas 6 e 7 apresentam respectivamente os dados experimentais e as equações utilizadas para a obtenção da curva de ruptura experimental.

Tabela 6 - Dados experimentais de Dantas (2009)

Adsorvato	CO <sub>2</sub>
Adsorvente	Carvão ativado
Y	0,1 e 0,2
L	17,11[cm]
D <sub>c</sub>	2,1[cm]
D <sub>p</sub>	0,38[cm]
ε	0,52
W	30[ml/min]
Isoterma de Toth e multisítio de Langmuir	
D <sub>L</sub>	0,10 [cm <sup>2</sup> /s]
T	28°C, 50°C, 100°C e 150°C

Tabela 7 - Equações utilizadas por Dantas (2009)

Isoterma de Tóth	$q_{eq} = q_{TO} \cdot \frac{b_T \cdot C_{eq}}{(1 + (b_T \cdot C_{eq})^D)^{1/D}}$
Isoterma Multisítio-Langmuir	$\frac{q}{q_m} = K_{eq} \cdot P \cdot \left(1 - \frac{q}{q_m}\right)^a; K_{eq} = K_0 \cdot e^{\left(\frac{-\Delta H_{ads}}{R \cdot T}\right)}$
Balço de massa diferencial	$\varepsilon \cdot \frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial(u \cdot C_i)}{\partial z} = \varepsilon \cdot D_L \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} - (1 - \varepsilon) \cdot \rho_p \frac{\partial \langle q \rangle}{\partial t}$
Força motriz linear (LDF)	$\frac{\partial \langle q \rangle}{\partial t} = K_{L,i} \cdot (q^* - \langle q \rangle)$
Parâmetros hidrodinâmicos	$C = \frac{P}{R \cdot T_g}; D_L = \frac{u \cdot dp}{0,508 \cdot Re^{0,020}}; Sh = 1,09 \cdot Re^{0,27} \cdot Sc^{1/3}; Re = \frac{\rho_g \cdot u \cdot dp}{\mu};$ $Sh = \frac{k_f \cdot dp}{D_m}; Sc = \frac{\mu_g}{\rho_g \cdot D_m}; \varepsilon \cdot \frac{D_L}{D_m} = \varepsilon_0 + 0,55 \cdot Sc \cdot Re$

### 3.1. CONSTRUÇÃO DOS MODELOS

#### Caso 1: Soares (1998)

Para a realização da modelagem e simulação foram adicionadas duas interfaces, a primeira interface é a de *Darcy's Law (dl)* ou Lei de Darcy, que prevê a queda de pressão do leito aplicando a fluidodinâmica computacional através da equação da continuidade. Ela é utilizada para modelar a movimentação do fluido através do caminho no meio poroso. A segunda interface a ser adicionada é a *Species transport in porous media (chpm)* ou Transporte de espécies em meio poroso, que descreve o transporte de espécies entre uma fase fluída ou uma fase gasosa em um meio poroso saturado ou variavelmente saturado. Após da adição das interfaces acrescentou-se o perfil do modelo sendo este em regime transiente, pois a condição de saturação do leito varia com o tempo. Por último dimensionou-se a geometria da coluna a ser simulada. O diagrama da figura 7 apresenta um resumo da metodologia utilizada para ambos os casos.

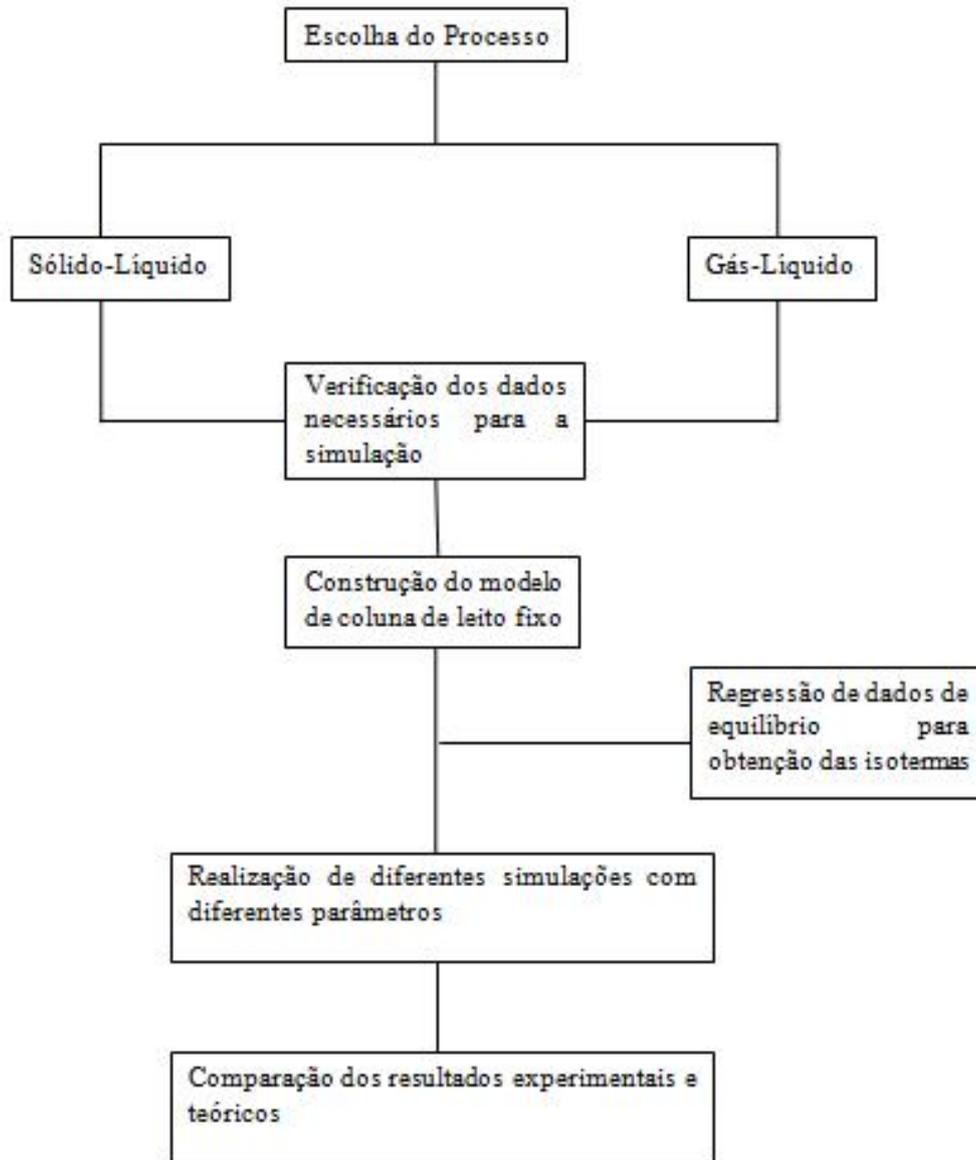


Figura 7 - Diagrama representativo das etapas realizadas para modelagem e simulação.

### 3.2. ANÁLISE DO ERRO

Utilizou-se a análise do erro numérico para uma melhor interpretação dos resultados, pois a utilização de métodos numéricos trabalha com valores aproximados dos resultados das derivadas parciais, o qual acarreta uma diferença do valor predito para o valor experimental.

A equação 66 apresenta o método do erro quadrático médio (EQM) entre o resultado experimental e o resultado predito (TOPOGRAFIA-UFSC, 2012).

$$EQM = \sum \frac{(E - P)^2}{N} \quad (66)$$

Onde EQM é o erro quadrático médio, E é o valor experimental, P é o valor predito e N é o número dos pontos experimentais e preditos.

#### 4. MODELAGEM MATEMÁTICA

A construção das simulações para prever a saturação do leito em meio poroso foram divididas em dois casos: primeiro de Soares (1998) meio líquido e o segundo de Dantas (2009) meio gasoso.

##### Caso 1: Soares (1998)

A construção da coluna de adsorção de Soares (1998) no software COMSOL é apresentada pela figura 8.

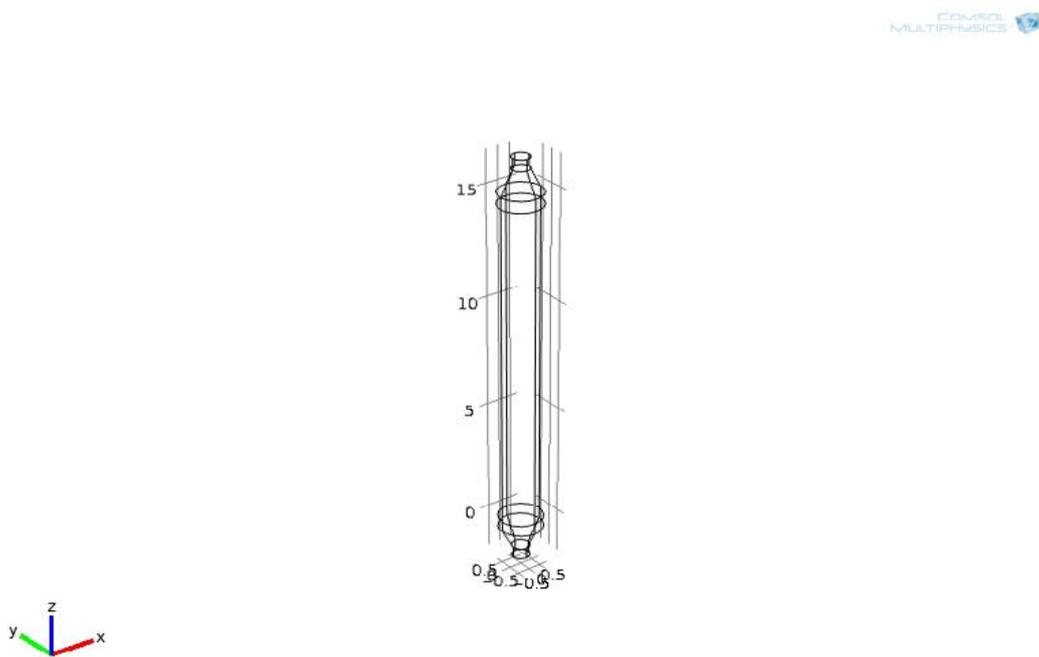


Figura 8 - Coluna de adsorção de leito fixo com dimensões do leito com comprimento do leito de 14,5 cm e diâmetro do leito com 1,7 cm e mais dois bocais de entrada e saída ambos com 2 cm cada.

Hipóteses assumidas por Soares (1998) para a construção do modelo:

- Regime transiente;
- Porosidade do leito, densidade da solução, temperatura a 30°C e velocidade superficial, são constante ao longo da coluna;
- Existe difusão axial na coordenada z;
- Consideração da força motriz linear-LDF;
- Adsorção física.

A simulação foi inicializada com a interface da Lei de Darcy que representa a queda de pressão no leito e possui o termo convectivo em seu modelo. Selecionou-se o limite da geometria como apresentado na figura 9 para representar o meio poroso e assim executar as modelagens e simulações.



Figura 9 - Limite da geometria de Soares (1998) que contém o meio poroso sendo nele modelado a queda de pressão e a adsorção do leito.

A interface da Lei de Darcy possui três condições de contorno já definidas, sendo elas: *Darcy's Law Material Model 1*, *No Flow 1* e *Initial Values 1*.

A interface *Darcy's Law (dl)* segue a modelagem embasada na equação 67 em regime permanente e a equação 68 que representa a equação da continuidade.

$$u = -\frac{k}{\mu} \cdot \nabla p \quad (67)$$

Onde,  $k$  determina a permeabilidade do meio poroso ( $m^2$ ),  $\mu$  a viscosidade dinâmica do fluido (Pa.s),  $p$  a pressão (Pa) e  $u$  a velocidade de Darcy (m/s).

$$\frac{\partial}{\partial t} \cdot (\rho \cdot \varepsilon) + \nabla \cdot (\rho \cdot u) = Q_M \quad (68)$$

Onde,  $\varepsilon$  é a porosidade do leito definida pela fração do volume de controle ocupado pelos poros,  $\rho$  é a densidade do fluido ( $kg/m^3$ ),  $u$  é a velocidade superficial (m/s) e  $Q_M$  é a fonte de massa ( $kg/m^3 \cdot s$ ).

➤ *Darcy's Law Material Model 1* "Lei de Darcy modelo 1- Material": esse tópico refere-se as propriedades físicas e químicas como densidade,

viscosidade, porosidade do leito e permeabilidade. Adicionaram-se os valores de densidade e viscosidade de uma solução de corante diluída em água a 30°C permanecendo as propriedades físico-químicas da água (PERRY, 2008). E a equação 69 apresenta a permeabilidade admitida conforme Carman-Kozeny (ABULENCIA, 2011):

$$k = \frac{1}{150} \cdot \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2} \cdot dp^2 \quad (69)$$

Onde  $k$  é a permeabilidade o meio ( $m^2$ ),  $\varepsilon$  é a porosidade do leito definida pela fração do volume de controle ocupado pelos poros e  $dp$  é o diâmetro do adsorvente (cm).

- *No Flow 1* "Sem fluxo 1": essa é uma condição de contorno automática, altera-se os limites de forma que são aplicados as outras condições de contorno ao longo do seu desenvolvimento;
- *Initial Values 1* "Valores iniciais 1 ": descreve o valor inicial da pressão na coluna no tempo zero com  $P_0 = 0$ , o limite que foi aplicado refere-se ao já selecionado em Darcy's Law (dl)";

As condições de contorno a seguir foram selecionadas para finalizar o modelo estudado.

- *Mass Source 1* "Fonte de massa 1": essa condição de contorno está ligada a geração de massa no meio. Selecionou-se o limite a ser aplicada e como não existe geração de massa  $Q_M = 0$ ;
- *Pressure 1* "Pressão 1 ": descreve o valor inicial da pressão na entrada do fluxo. Selecionou-se o limite onde será aplicada a condição de entrada da pressão de acordo com o fluxo descendente e admitiu-se  $P_0 = 1.2$  (bar);
- *Pressure 2* "Pressão 2 ": descreve o valor final da pressão na saída do fluxo. Selecionou-se o limite onde será aplicada a condição de saída da pressão do fluxo descendente. Para determinar a queda de pressão do longo do leito utilizou-se a equação de Ergun 70.

$$\frac{\Delta P}{L} \cdot \frac{dp}{\rho \cdot u^2} \cdot \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)} = \frac{150 \cdot (1-\varepsilon)}{Re} + 1,75 \quad (70)$$

Onde  $\varepsilon$  é a porosidade do leito definida pela fração do volume de controle ocupado pelos poros,  $dp$  é o diâmetro do adsorvente (cm),  $\rho$  é a densidade do fluido ( $kg/m^3$ ),  $u$  é

a velocidade superficial (m/s),  $\Delta P$  é a queda de pressão do leito (Pa),  $L$  é o comprimento do leito (cm) e  $Re$  é o número de Reynolds.

Reynolds é representada pela equação 71 e a velocidade superficial pela equação 72.

$$Re = \frac{\rho \cdot u \cdot dp}{\mu \cdot (1 - \varepsilon)} \quad (71)$$

$$u = \frac{4 \cdot W}{\pi \cdot D_c^2} \quad (72)$$

- *Inflow Boundary 1* "Limite de entrada 1 ": descreve o perfil da velocidade superficial do leito, onde valores positivos indicam a entrada de fluxo (interno) e valores negativos indicam fluxo externo. Selecionou-se o limite a ser aplicada a condição de contorno de acordo com o fluxo descendente e adicionou-se a equação 72 citada anteriormente.

A figura 10 apresenta um resumo da montagem do modelo utilizando a interface Lei de Darcy.

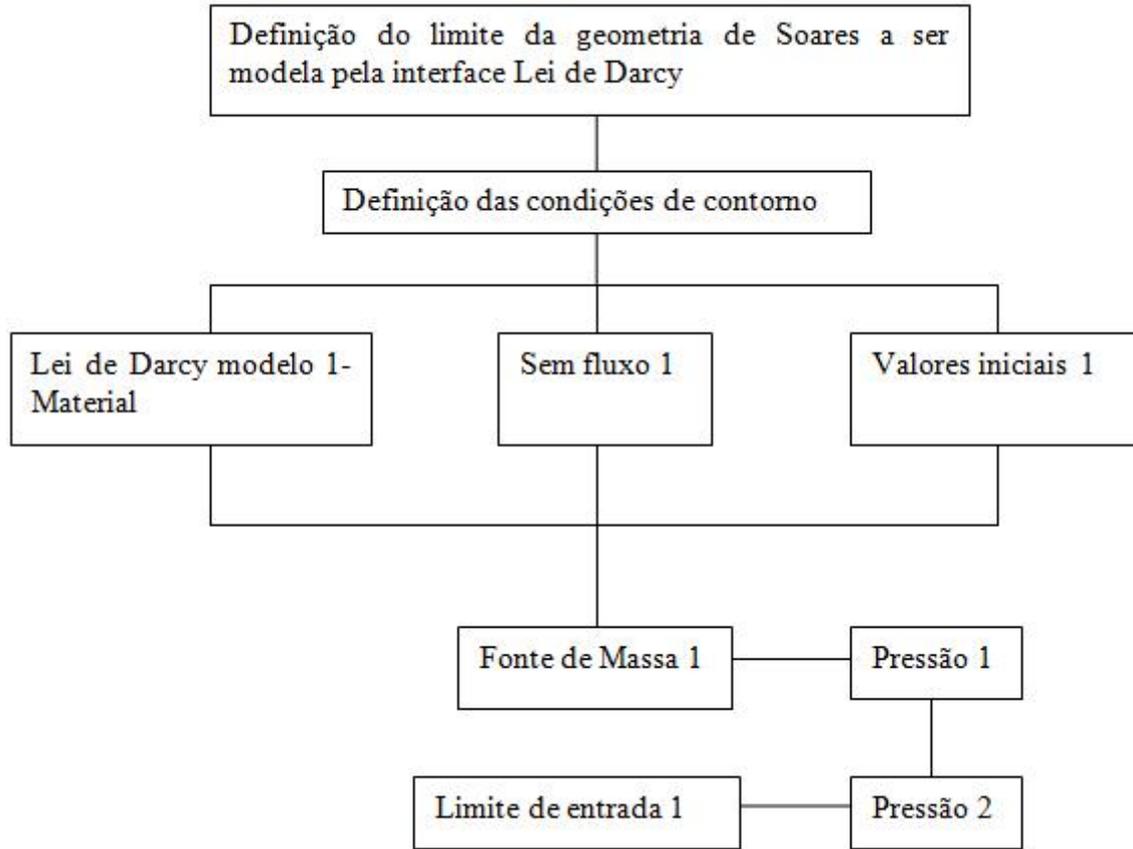


Figura 10 – Diagrama de blocos para definição das condições de contorno.

A segunda interface *Species transport in porous media* (chpm) simulada que representa a saturação do leito em meio poroso, selecionou-se o limite onde foram aplicados o meio porosos conforme figura 11. Essa interface possui três condições de contorno já definidas que são: *Mobile Fluid e Immobile Solid, No Flux, Initial values*. As equações 73 e 74 apresentam como o COMSOL simula a saturação do leito em meio poroso.

$$P_{1,j} \cdot \frac{\partial c_j}{\partial t} + P_{2,j} + \nabla \Gamma_j + u \cdot \nabla c_j = R_j + S_j \quad (73)$$

$$P_{1,j}; P_{2,j} = f(\varepsilon) \quad (74)$$

Onde  $P_{1,j}$  e  $P_{2,j}$  são parâmetros relacionados a porosidade do leito e adsorvente,  $\nabla \Gamma_j$  está relacionada a difusividade hidrodinâmica,  $u$  é a velocidade superficial do fluido (m/s),  $c_j$  é a concentração inicial de adsorvato (mol/m<sup>3</sup>),  $R_j$  é a geração de reação no meio (mol/m<sup>3</sup>.s) e  $S_j$  é a geração de espécie no meio (mol/m<sup>3</sup>.s).

- *Mobile Fluid e Immobile Solid 1* "Fluido móvel e sólido imóvel 1": essa condição de contorno está ligada a saturação do leito como velocidade, adsorção, dispersão e a difusão. As equações 75 a 79 referem-se as equações utilizadas pelo software.

$$P_{1,j} \cdot \frac{\partial c_i}{\partial t} + P_{2,j} + \nabla \Gamma_j + u \cdot \nabla c_j = R_j + S_j \quad (75)$$

$$P_{1,j} = (\varepsilon + \rho_p \cdot k_{p,j}) \quad (76)$$

$$P_{2,j} = (c_j - c_{p,j} \cdot \rho_p) \cdot \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} \quad (77)$$

$$\rho_p = \frac{\rho_b}{(1 - \varepsilon)} \quad (78)$$

$$N_j = \Gamma_j + u \cdot c_j = (-D_{D,j} + D_{e,j}) \cdot \nabla c_j + u \cdot c_j \quad (79)$$

Onde  $\varepsilon$  é a porosidade do leito,  $\rho_p$  é a densidade do sólido ( $\text{kg/m}^3$ ),  $k_{p,j}$  é a constante de saturação da isoterma,  $c_j$  é a concentração inicial do fluido ( $\text{mol/m}^3$ ),  $c_{p,j}$  é a concentração adsorvida ( $\text{mol/kg}$ ),  $\rho_b$  é a densidade de bulk ( $\text{kg/m}^3$ ),  $D_{D,j}$  é a dispersão mecânica ( $\text{m}^2/\text{s}$ ),  $D_{e,j}$  é a difusividade efetiva do fluido ( $\text{m}^2/\text{s}$ ),  $P_{1,j}$  e  $P_{2,j}$  são parâmetros relacionados a porosidade do leito e adsorvente,  $\nabla \Gamma_j$  está relacionada a difusividade hidrodinâmica,  $u$  é a velocidade superficial do fluido ( $\text{m/s}$ ),  $R_j$  é a geração de reação no meio ( $\text{mol/m}^3 \cdot \text{s}$ ) e  $S_j$  é a geração de espécie no meio ( $\text{mol/m}^3 \cdot \text{s}$ ).

A velocidade superficial que foi definida pelo modelo *Darcy's Law*, pois está relacionado ao termo convectivo que descreve a movimentação do poluente com a velocidade do fluido, sendo uma condição importante para obter a saturação do leito foi apresentada na equação 72.

As isotermas disponíveis pelo COMSOL são três: modelo experimental de Langmuir, o semi-empírico de Freundlich e a linear de Henry. Como apresentado nas equações 80 a 82.

$$c_p = K_p \cdot c \quad \frac{\partial c_p}{\partial c} = K_p \quad \text{Henry} \quad (80)$$

$$c_p = K_F \cdot c^N \quad \frac{\partial c_p}{\partial c} = N \cdot K_F \cdot c^{N-1} \quad \text{Freundlich-Modificado} \quad (81)$$

$$c_p = \frac{K_L \cdot c_{p\max} \cdot c}{1 + K_L \cdot c} \quad \frac{\partial c_p}{\partial c} = \frac{K_L \cdot c_{p\max}}{(1 + K_L \cdot c)^2} \quad \text{Langmuir} \quad (82)$$

Onde  $c_p$  está relacionada à concentração do sólido ( $\text{m}^3/\text{kg}$ ) e  $c_i$  a concentração da fase

liquida ( $\text{mol}/\text{m}^3$ ).  $K_P$  de Henry é adimensional, o expoente  $N$  de Freundlich é adimensional,  $K_F$  é a constante de Freundlich ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{(1-N)}/\text{kg}$ ),  $c_{p\text{max}}$  é a capacidade máxima de adsorção do adsorvente ( $\text{mol}/\text{kg}$  de sólido) e a constante de Langmuir  $K_L$  ( $\text{m}^3/\text{mol}$ ).

A equação 83 apresenta onde os termos obtidos pelo modelo das isotermas são aplicados.

$$(\theta + \rho_b k_{P,i}) \cdot \frac{\partial c_i}{\partial t} - (\rho_p c_{P,i}) \cdot \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \nabla(c_i u) = \nabla[(D_{D,i} + \theta \tau_{F,i} D_{F,i}) \cdot \nabla c_i] + R_i + S_i \quad (83)$$

Onde  $\theta$  é a fração do volume líquido,  $\varepsilon$  é a porosidade do leito,  $\rho_p$  é a densidade do sólido,  $k_{P,i}$  é a constante de saturação da isoterma,  $c_i$  é a concentração inicial do fluido ( $\text{mol}/\text{m}^3$ ),  $c_{P,i}$  é a concentração adsorvida ( $\text{mol}/\text{kg}$ ),  $\rho_b$  é a densidade de bulk ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ),  $D_{D,i}$  é a dispersão mecânica ( $\text{m}^2/\text{s}$ ),  $D_{F,i}$  é a difusividade molecular do fluido ( $\text{m}^2/\text{s}$ ),  $\tau_{F,i}$  é a tortuosidade do meio,  $u$  é a velocidade superficial ( $\text{m}/\text{s}$ ),  $R_j$  é a geração de reação no meio ( $\text{mol}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$ ) e  $S_j$  é a geração de espécie no meio ( $\text{mol}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$ ).

Para a realização da modelagem testou-se os três modelos de isotermas disponíveis no COMSOL.

A dispersão mecânica analisa as variações locais de velocidade do fluido entre os poros ocasionando a mistura mecânica chamada de dispersão mecânica. Para a obtenção desse parâmetro foi utilizado à equação 84 (FREEZE & CHERRY, 1979).

$$D_D = \alpha_L \cdot u_i^\beta \quad (84)$$

Onde  $\alpha_L$  é a dispersividade longitudinal do meio poroso na direção do transporte,  $\beta$  que é uma constante com valores entre 1,0 e 2,0, obtidas empiricamente (Freeze & Cherry, 1979),  $u_i$  é a velocidade intersticial do fluido ( $\text{m}/\text{s}$ ) e  $D_D$  é a dispersão mecânica ( $\text{m}^2/\text{s}$ ).

De acordo com Freeze & Cherry (1979), representa-se o mecanismo de dispersão mecânica como uma função linear da velocidade intersticial do fluido, com  $\beta=1$ . Utilizando-se a regra geral para estimar a dispersão mecânica encontra-se a dispersividade longitudinal conforme equação 85 (NASCENTES, 2006).

$$\alpha_L = 0,1 \cdot L \quad (85)$$

A equação 86 apresenta o cálculo da velocidade intersticial.

$$u_i = \frac{u}{\varepsilon} \quad (86)$$

Onde  $u_i$  é a velocidade intersticial do fluido ( $\text{m}/\text{s}$ ),  $u$  é a velocidade superficial do fluido ( $\text{m}/\text{s}$ ) e  $\varepsilon$  é a porosidade do meio.

A equação 87 mostra onde o termo  $D_{D,i}$  é aplicado.

$$\frac{\partial}{\partial t} \cdot (\theta c_i) + \frac{\partial}{\partial t} \cdot (\rho_b \cdot c_{p,i}) + \nabla(u \cdot c_i) = \nabla \left[ (D_{D,i} + D_{e,i}) \cdot \nabla c_i \right] + R_i + S_i \quad (87)$$

Onde  $\theta$  é a fração do volume líquido,  $\varepsilon$  é a porosidade do leito,  $c_i$  é a concentração inicial do fluido ( $\text{mol/m}^3$ ),  $c_{p,i}$  é a concentração adsorvida ( $\text{mol/kg}$ ),  $\rho_b$  é a densidade de bulk ( $\text{kg/m}^3$ ),  $D_{D,i}$  é a dispersão mecânica ( $\text{m}^2/\text{s}$ ),  $D_{e,i}$  é a difusividade efetiva do fluido ( $\text{m}^2/\text{s}$ ),  $u$  é a velocidade superficial ( $\text{m/s}$ ),  $R_j$  é a geração de reação no meio ( $\text{mol/m}^3 \cdot \text{s}$ ) e  $S_j$  é a geração de espécie no meio ( $\text{mol/m}^3 \cdot \text{s}$ ).

A difusão efetiva depende da estrutura do material poroso e a fase fluida é representada pela equação 88.

$$D_e = \theta \cdot \tau_L \cdot D_L \quad (88)$$

Onde  $\theta$  é a fração do volume líquido  $\tau_L$  tortuosidade definida pela equação 89 de acordo com Wakao (1962), outra equação 90 para determinar a tortuosidade foi de Mitchell (1991) e equação 91 do COMSOL,  $D_L$  é o coeficiente de difusão da fase líquida ( $\text{m/s}$ ) obtida pela equação 92 de Ruthven (1984).

$$\tau_L = 1 / \varepsilon \quad (89)$$

$$\tau_L = \frac{D_{ef}}{D_m} \quad (90)$$

$$\tau_L = \varepsilon^{1/3} \quad (91)$$

$$\frac{D_{ax}}{u \cdot dp} = \frac{20}{\varepsilon} \cdot \left( \frac{D_m}{u \cdot dp} \right) + \frac{1}{2} \quad (92)$$

Onde  $\varepsilon$  é a porosidade do leito,  $\tau_L$  tortuosidade definida pela equação 90 de acordo com,  $D_{ef}$  é a difusividade efetiva do fluido ( $\text{m}^2/\text{s}$ ),  $D_m$  é a difusividade molecular ( $\text{m}^2/\text{s}$ ),  $u$  é a velocidade superficial ( $\text{m/s}$ ),  $dp$  é o diâmetro do adsorvente ( $\text{cm}$ ) e  $D_{ax}$  é a difusividade axial ( $\text{m}^2/\text{s}$ ).

- *No Flux 1* "Sem fluxo 1": essa é uma condição de contorno automática então altera-se os limites que serão aplicados de acordo com as outras condições de contorno que foram adicionadas na modelagem;
- *Initial values 1* "Valores iniciais 1 ": essa condição de contorno define a concentração inicial de soluto no tempo inicial com  $c_0=0$ ;

- *Reactions 1* "Reações 1 ": essa condição de contorno está ligada a formação ou consumo de reação química conforme a equação 87. Seleciona-se o limite onde ocorre a transferência de massa;
- *Species Source 1* "Fonte de espécies 1": essa condição de contorno indica se há a geração ou o consumo de fluido conforme a equação 87. Seleciona-se o limite onde ocorre a transferência de massa;
- *Inflow 1* "Entrada de fluxo 1 ": essa condição de contorno indica o limite de entrada do fluido e sua concentração inicial de entrada;
- *Outflow 1* "Saída do fluxo 1 ": essa condição de contorno indica o limite de saída do fluido. Como a variação da concentração de saída está relacionada ao tempo essa condição de contorno é deixada em aberto.

A figura 11 apresenta o resumo da modelagem e simulação para prever o comportamento da curva de ruptura de Soares (1998).

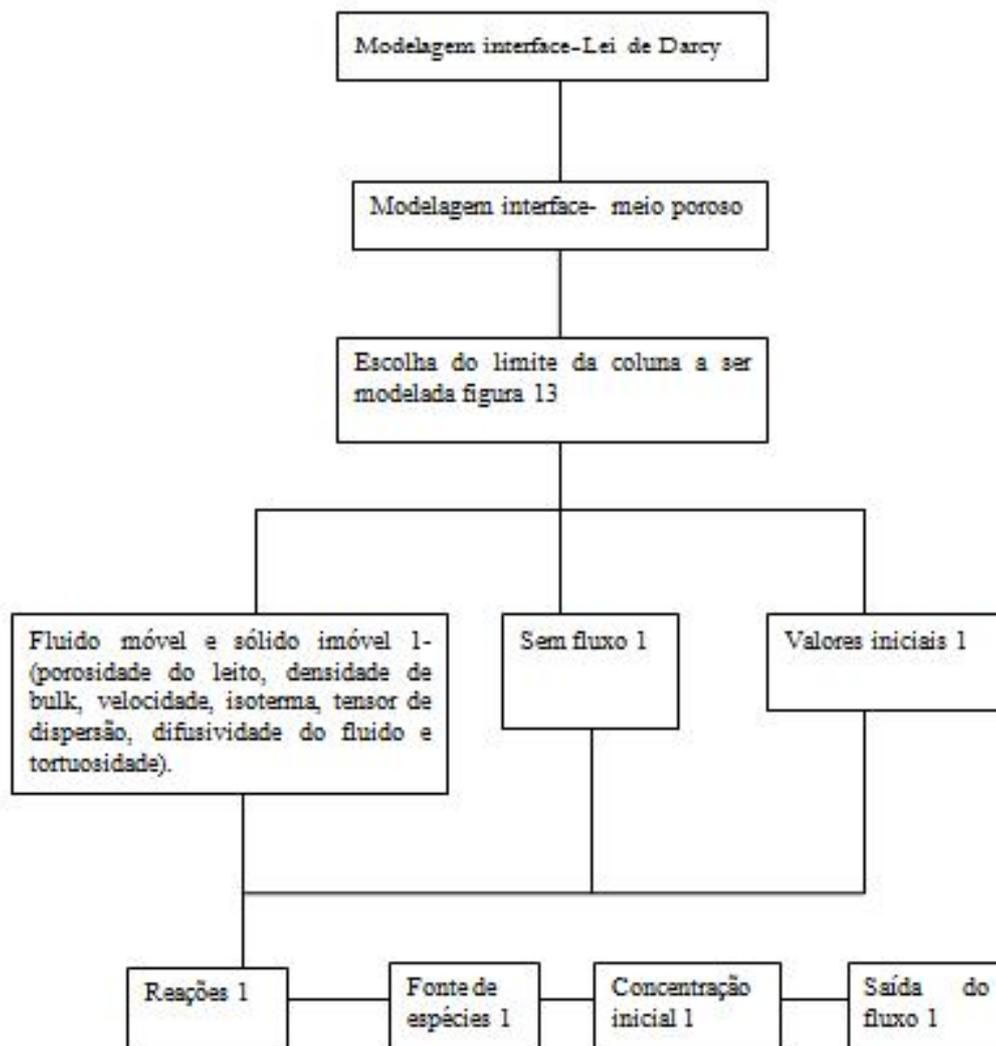


Figura 11- Diagrama representando a modelagem para obtenção da curva de ruptura.

Após conclusão da modelagem realizou-se a construção da malha, sendo uma malha triangular normal com 2128 elementos para adquirir resultados em um tempo computacional menor e analisou-se a possível existência de pulsos ou perturbações. Ao se deparar com essas perturbações realizou-se o refino da malha triangular normal para uma malha triangular extremamente fina com 42744 elementos conforme Figura 12.

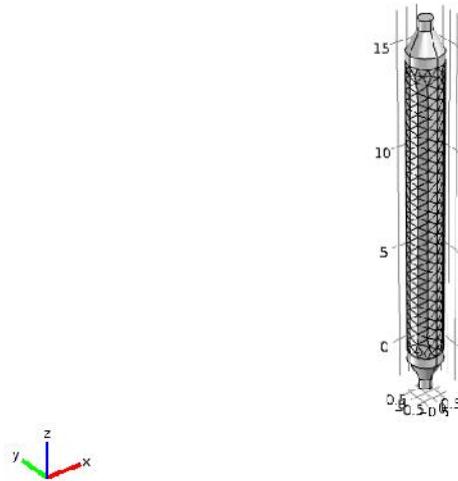


Figura 12 - Malha triangular extremamente fina.

O último passo realizado na simulação foi à utilização da ferramenta “solver” que aplica o MEF para obtenção dos seus resultados e o refino do passo aumentando o número de interações realizadas nas derivadas parciais apresentadas nesse capítulo para diminuir o erro da modelagem e simulação.

#### Caso 2: Dados experimentais de Dantas (2009)

A simulação de Dantas (2009) meio gasoso móvel e meio sólido imóvel.

Hipóteses assumidas por Dantas (2009) para construção do modelo:

- Regime transiente;
- Porosidade do leito, densidade do adsorvente, velocidade superficial e temperaturas, constantes ao longo da coluna;
- Existe difusão axial na coordenada  $z$ ;
- Força motriz linear;
- Adsorção física.

Para essa simulação adicionou-se as interfaces da Lei de Darcy para meio poroso e de Transporte de espécies em meio poroso, adicionou-se as condições de contorno apresentados no Caso 1 de Soares (1998), porém adicionando a condição de contorno na interface *Species transport in porous media* (chpm), que está relacionado ao meio

gasoso. A figura 13 apresenta o resumo dessa modelagem e as equações 94 a 96 apresentam os modelos utilizados pelo COMSOL.

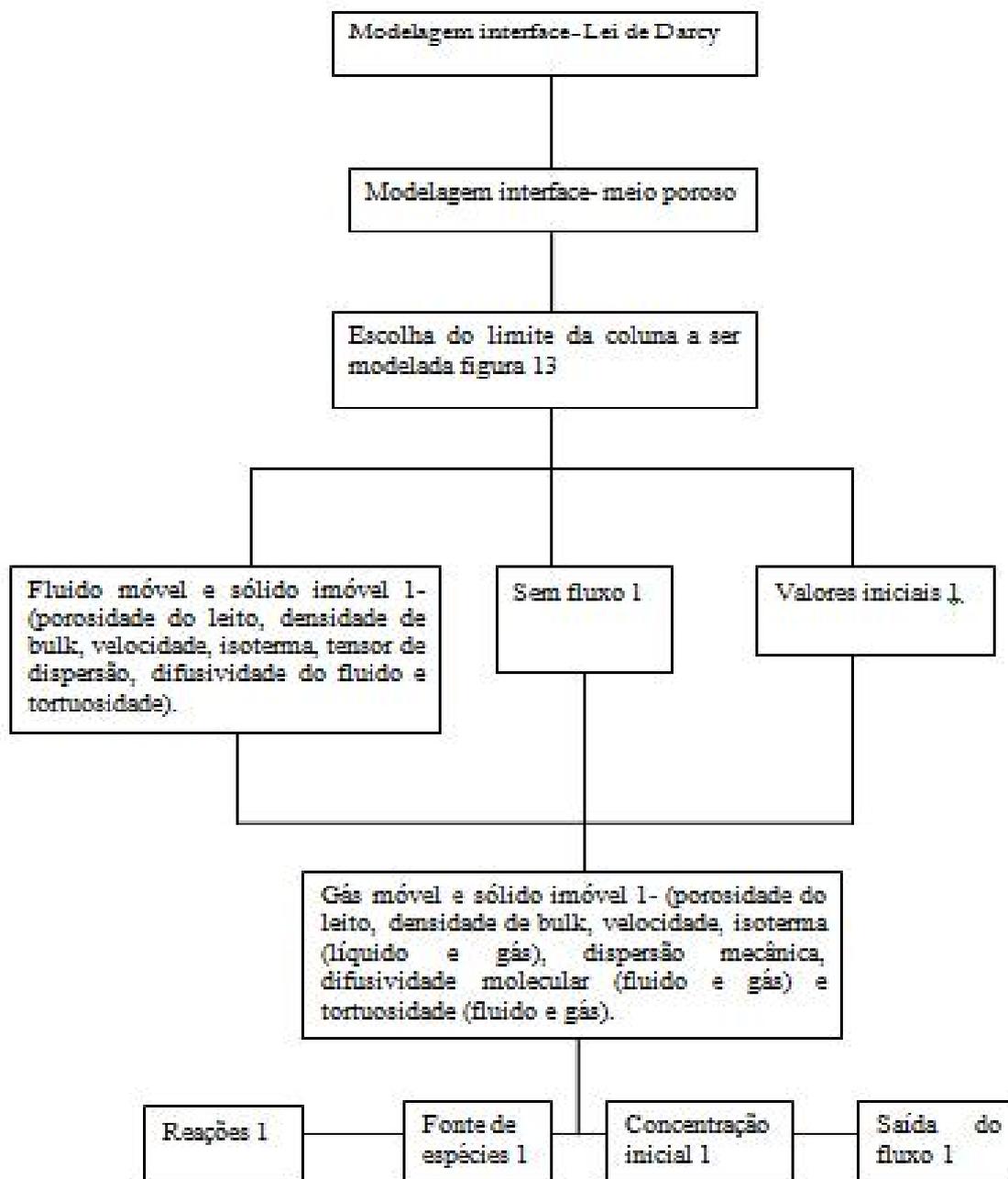


Figura 13 – Resumo da modelagem para representar a interface gás-sólido.

$$\frac{\partial}{\partial t} \cdot (\theta c_i) + \frac{\partial}{\partial t} \cdot (\rho_b \cdot c_{p,i}) + \frac{\partial}{\partial t} (a_v \cdot c_{G,i}) = \nabla \left[ (D_{D,i} + D_{e,i}) \cdot \nabla c_i \right] + R_i + S_i \quad (94)$$

$$a_v = \varepsilon - \theta \quad (95)$$

$$\begin{aligned} & (\theta + \rho_b k_{p,i} + a_v k_{G,i}) \cdot \frac{\partial c_i}{\partial t} + (1 - k_{G,i}) \cdot c_i \frac{\partial \theta}{\partial t} - (\rho_b c_{p,i} - k_{G,i} c_i) \cdot \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \nabla (c_i u) = \\ & \nabla \left[ (D_{D,i} + \theta \tau_{F,i} D_{F,i}) \cdot \nabla c_i \right] + R_i + S_i \end{aligned} \quad (96)$$

Onde  $\theta$  é a fração líquida da espécie,  $a_v$  é a fração do volume de gás,  $c_{G,i}$  concentração inicial de gás ( $\text{mol/m}^3$ ),  $k_{G,i}$  é a constante de saturação da isoterma gás,  $\varepsilon$  é a porosidade do leito,  $c_i$  é a concentração inicial do fluido ( $\text{mol/m}^3$ ),  $c_{p,i}$  é a concentração adsorvida ( $\text{mol/kg}$ ),  $\rho_b$  é a densidade de bulk ( $\text{kg/m}^3$ ),  $k_{p,i}$  é a constante de saturação da isoterma líquida,  $D_{D,i}$  é a dispersão mecânica ( $\text{m}^2/\text{s}$ ),  $D_{e,i}$  é a difusividade efetiva do fluido ( $\text{m}^2/\text{s}$ ),  $u$  é a velocidade superficial ( $\text{m/s}$ ),  $R_j$  é a geração de reação no meio ( $\text{mol/m}^3 \cdot \text{s}$ ) e  $S_j$  é a geração de espécie no meio ( $\text{mol/m}^3 \cdot \text{s}$ ).

As figuras 14 e 15 apresentam, respectivamente, a geometria de Dantas (2009) e a construção da malha triangular extremamente fina com 50777 elementos.

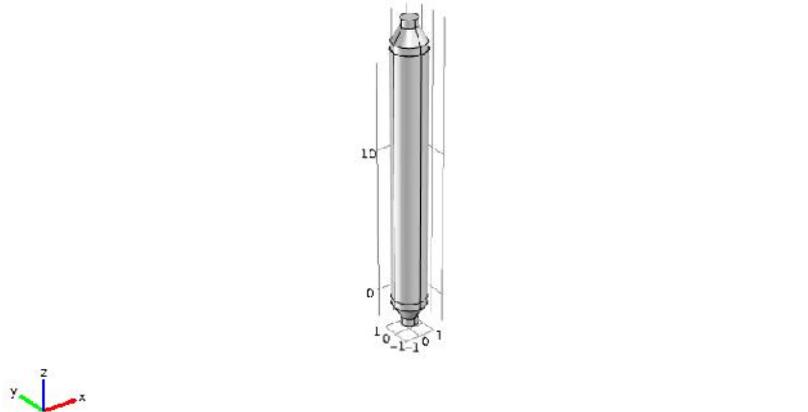


Figura 14 - Geometria coluna Dantas (2009) com comprimento do leito poroso de 17,11 cm, diâmetro da coluna de 2,1 cm e dois bocais um de entrada e saída com 2 cm cada.

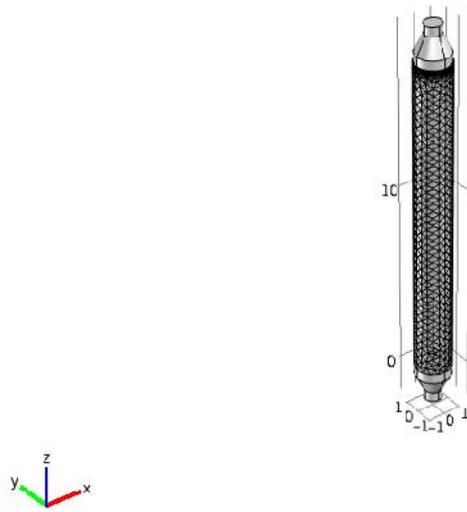


Figura 65- Malha triangular extremamente fina com 50777 elementos.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A figura 16 apresenta o esquema das simulações realizadas com o COMSOL que convergiram nos resultados que serão mostrados nesse capítulo.

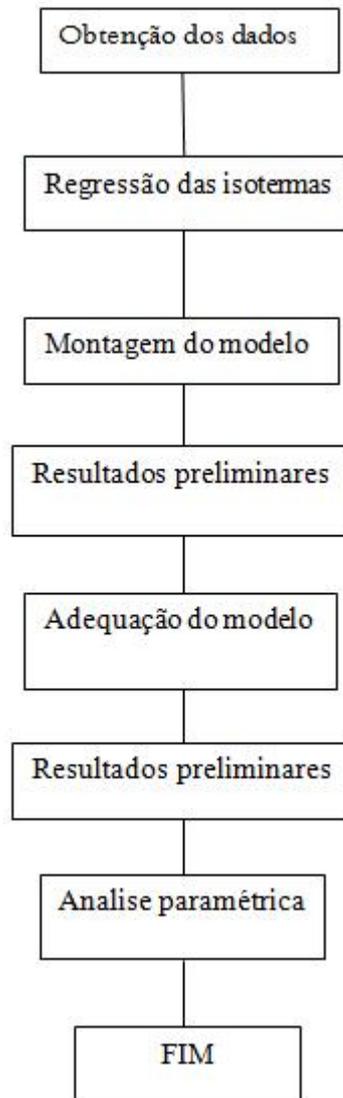


Figura 76 - Resumo do procedimento para obtenção das modelagens e simulações.

### 5.1. ANÁLISE DA ISOTERMA

#### CASO 1: Soares (1998)

O software COMSOL Multiphysics possui três modelos de isotermas para meio poroso: Henry, Freundlich e Langmuir. Utilizando a ferramenta OptiGRAFH obteve-se os dados experimentais de equilíbrio de Soares (1998), e ajustaram-se os modelos das

isotermas de acordo com as equações 80 a 82 disponível pelo COMSOL para analisar qual melhor modelo representa o equilíbrio pelas equações do COMSOL. A figura 17 apresenta a regressão das isotermas. Os valores calculados pelas equações 80 a 82 para as isotermas de Henry, Freundlich e Langmuir podem ser visto no Anexo B.

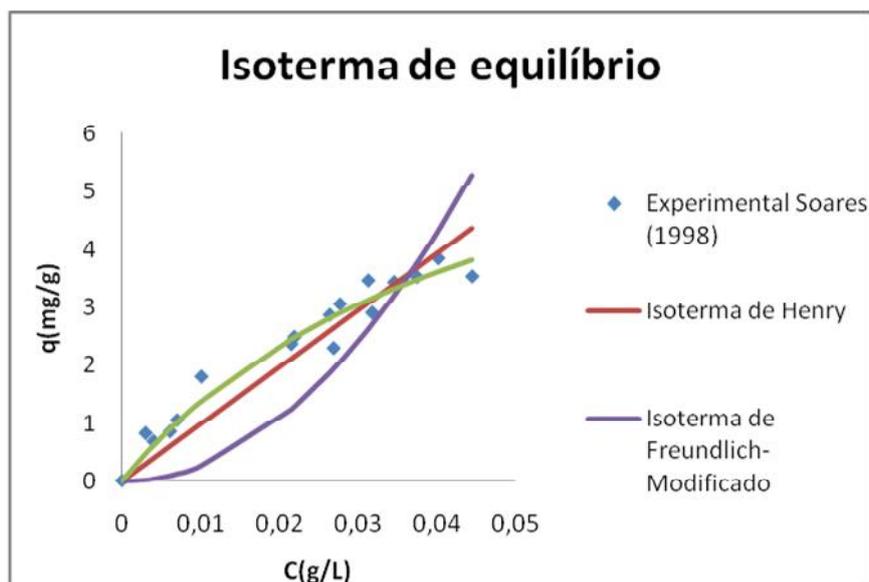


Figura 17- Regressão matemática das isotermas de Henry, Freundlich e Langmuir

Como apresentado pela figura 17, houve uma diferença entre a melhor isoterma experimental de Soares (1998) e o ajuste da isoterma das equações 80 a 82. De acordo com Soares (1998) a melhor isoterma que representa a adsorção é a de Freundlich, porém o melhor ajuste calculado foi a de Langmuir. Pois conforme a figura 17 os pontos ajustados matematicamente da isoterma de equilíbrio que representam de forma satisfatória os pontos experimentais de Soares (1998) foram da isoterma de Langmuir. A diferença dos modelos da isoterma pode ser explicada pela modificação encontrada na isoterma de Freundlich do COMSOL, equação 81, pela da literatura, equação 2, relacionado ao expoente N. Na literatura, como apresentado pela equação 2 esse expoente é denominador de 1 e no COMSOL ele é numerador, sendo para o software um número inteiro maior que 1 para conseguir representar a isoterma de adsorção.

### CASO 2: Dantas (2009)

Dantas (2009) estudou a adsorção em meio gasoso utilizando os modelos das isotermas de Tóth e multisítio de Langmuir para prever o comportamento do equilíbrio da adsorção. O COMSOL como citado anteriormente possui apenas três isotermas que

podem ser simuladas: Henry, Freundlich e Langmuir, o qual os ajustes matemáticos de Freundlich e Langmuir, equações 81 e 82, não conseguiram representar a simulação da curva de ruptura no COMSOL. A isoterma que representou o modelo no COMSOL foi a linear de Henry, equação 80, conforme figura 18.

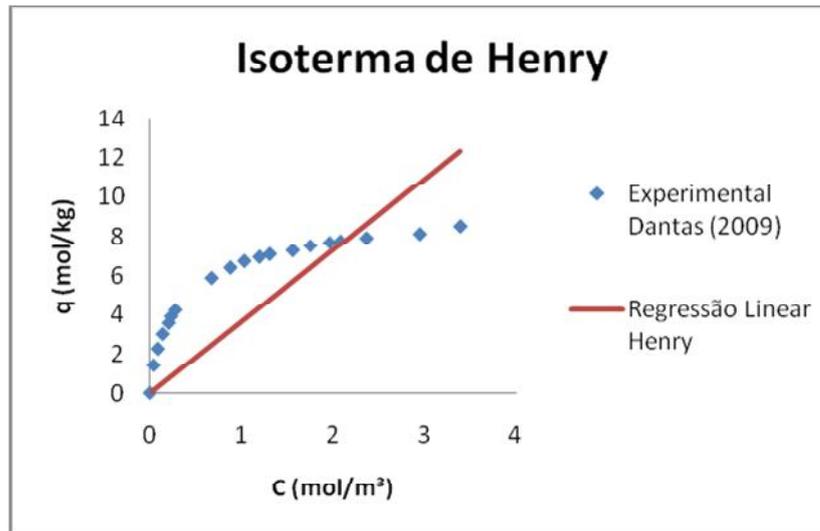


Figura 18-Regressão matemática da isoterma de Henry.

A figura 18 apresentou o ajuste matemático da isoterma de Henry comparando com os dados experimentais de Dantas (2009) que utilizou o modelo de Toth para prever o equilíbrio da adsorção. Por isso, essa grande diferença do modelo matemático, pois a isoterma de Henry é o modelo mais simples encontrado na literatura e tem um comportamento linear.

## 5.2. OBTENÇÃO DA CURVA DE RUPTURA

### CASO 1

A importância da obtenção da curva de ruptura de adsorção está relacionada à eficiência da coluna em leito fixo para a remoção de poluentes. Assim, através de dados experimentais de Soares (1998), obteve-se o estudo da interface líquido-sólido para simular o comportamento da curva de ruptura pelo COMSOL. Com uma vazão de alimentação experimental de 20 cm<sup>3</sup>/min e uma concentração de adsorvato inicial de 50 ppm de corante vermelho de monoclorotriazina e com todos os parâmetros necessários iniciou-se a simulação da curva de ruptura. O COMSOL utiliza o comportamento hidrodinâmico para prever o comportamento da curva de ruptura, sendo um parâmetro

não considerado por Soares (1998).

Através do coeficiente de dispersão mecânica estudado por Freeze e Cherry (1979), equação 84, calculou-se o comportamento hidrodinâmico que está relacionado à movimentação do fluido entre os poros do meio conforme figura 19.

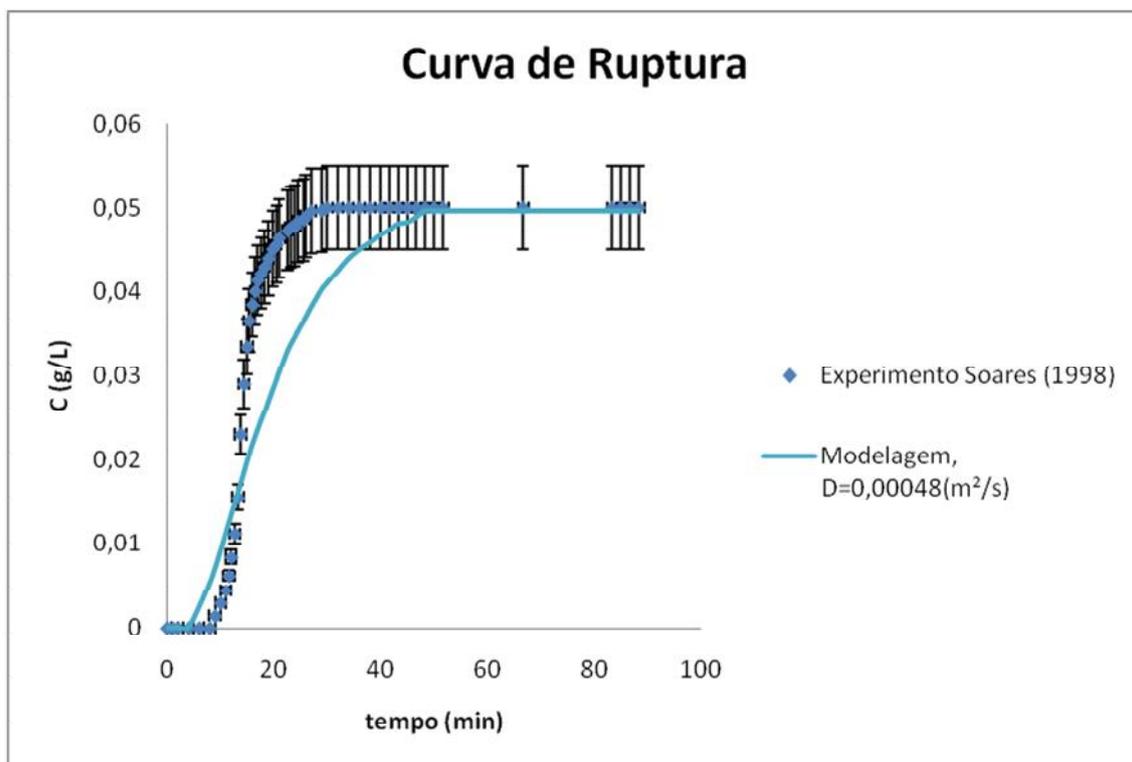


Figura 19 - Curva de Ruptura modelada com a isoterma de equilíbrio de Langmuir e considerando um Erro de 10% no experimental.

De acordo com a figura 19 a simulação representada pelo COMSOL, através das resoluções das equações diferenciais parciais, equação 87, para a interface líquido-sólido, não conseguiu representar de uma forma satisfatória a curva de ruptura mesmo considerando a faixa de erro experimental de 10%. A figura 19 apresenta que o ponto de ruptura do leito simulado inicia em um tempo menor que o ponto experimental e o ponto de exaustão do leito modelado é superior ao tempo experimental, assim, representando uma lenta adsorção.

Para melhorar esse resultado simulado realizaram-se ajustes nos parâmetros hidrodinâmicos e de equilíbrio com o intuito de conseguir simular de uma forma mais satisfatória o perfil de adsorção do leito experimental.

O primeiro parâmetro a ser analisado foi o coeficiente de dispersão mecânica,

por ser um componente não considerado por Soares (1998), posteriormente com o melhor ajuste desse coeficiente realizaram-se as seguintes análises dos parâmetros: isotermas, parâmetros das isotermas, porosidade, tortuosidade e vazão. A figura 20 mostra o ajuste em relação ao coeficiente de dispersão mecânica. Os valores obtidos através das simulações analisando os diferentes parâmetros podem ser encontrados no Anexo C.

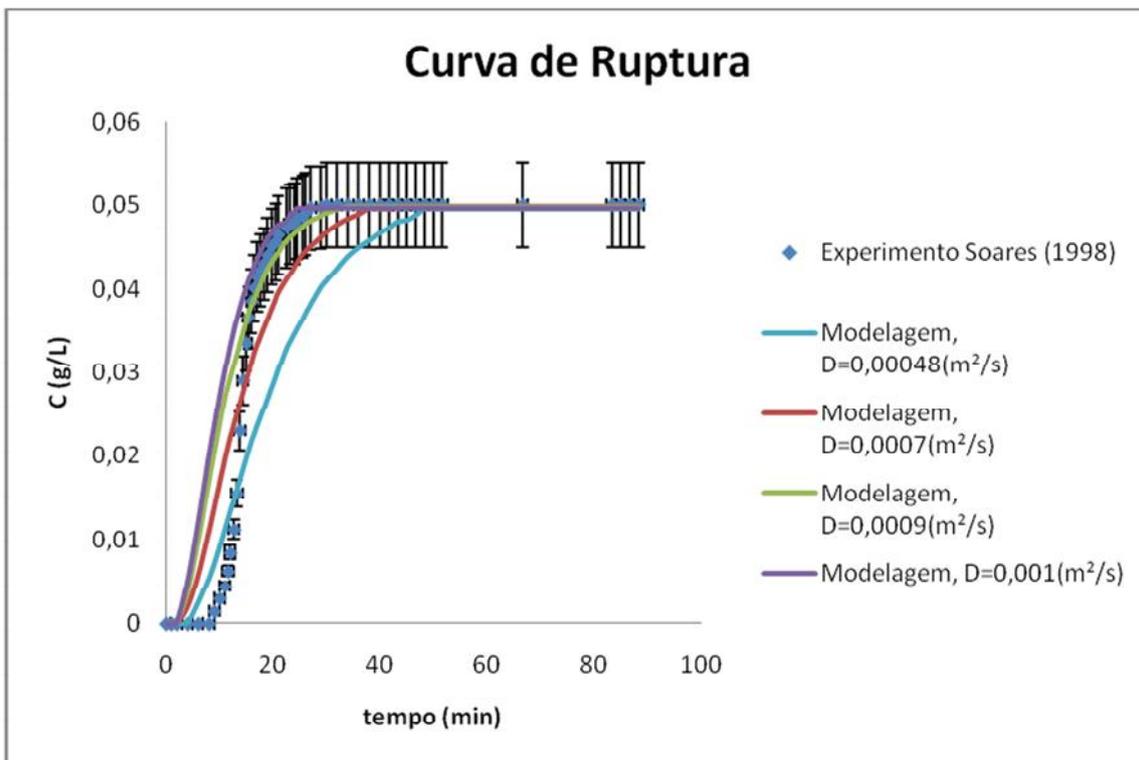


Figura 20 – Ajustes do coeficiente de dispersão mecânica.

Através da figura 20 observou-se uma mudança do comportamento da curva de ruptura simulada com o aumento do coeficiente de dispersão mecânica para melhor, assim conseguindo representar de forma mais satisfatória o perfil experimental. O coeficiente de dispersão mecânica de acordo com a figura 20 está relacionado com a velocidade de adsorção do leito, assim adsorvendo mais rapidamente o adsorvato com o aumento do tempo de adsorção. Portanto o coeficiente de dispersão mecânica que representa de forma satisfatória a curva de ruptura experimental está entre a os valores de  $0,0009 \text{ m}^2/\text{s}$  e  $0,001 \text{ m}^2/\text{s}$ , com ponto de ruptura do leito simulado inferior ao experimental e o ponto de exaustão do leito simulado igual ao experimental e estando contidos na faixa do erro experimental de 10%. Assim o coeficiente de dispersão mecânica admitida para a realização dos parâmetros: isotermas, parâmetros das isotermas, porosidade, tortuosidade e vazão, foi de  $0,001 \text{ m}^2/\text{s}$  que representa de forma

satisfatória a inclinação da curva de ruptura experimental. As figuras 21 a 26 apresentam os ajustes dos parâmetros realizados.

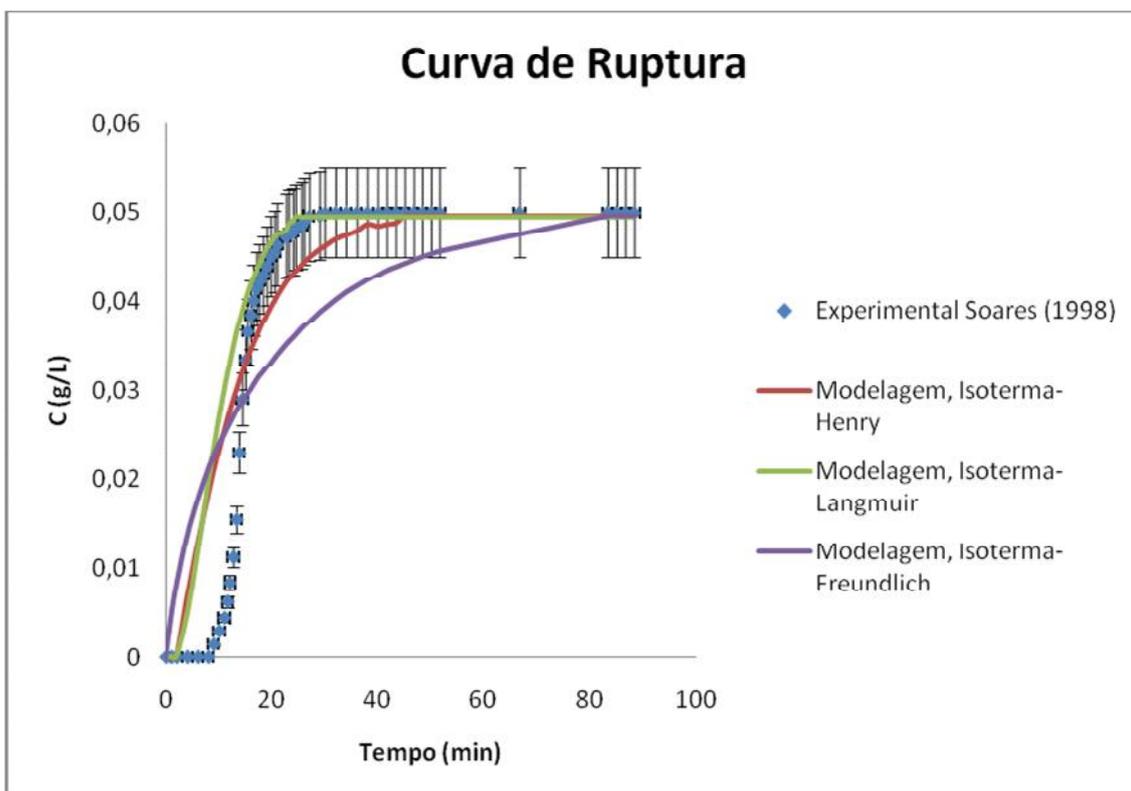


Figura 21 – Ajustes com as isotermas de adsorção disponível pelo COMSOL: Henry, Langmuir e Freundlich.

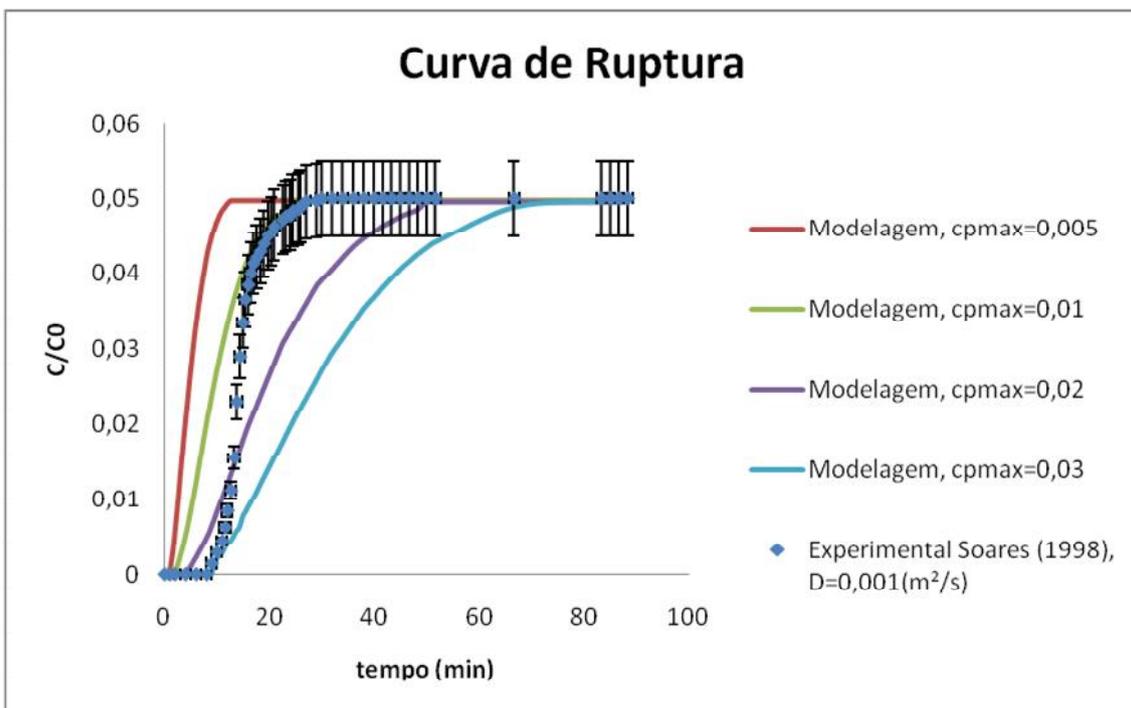


Figura 22- Ajuste no termo da isoterma de Langmuir na capacidade máxima de adsorção do leito fixo.

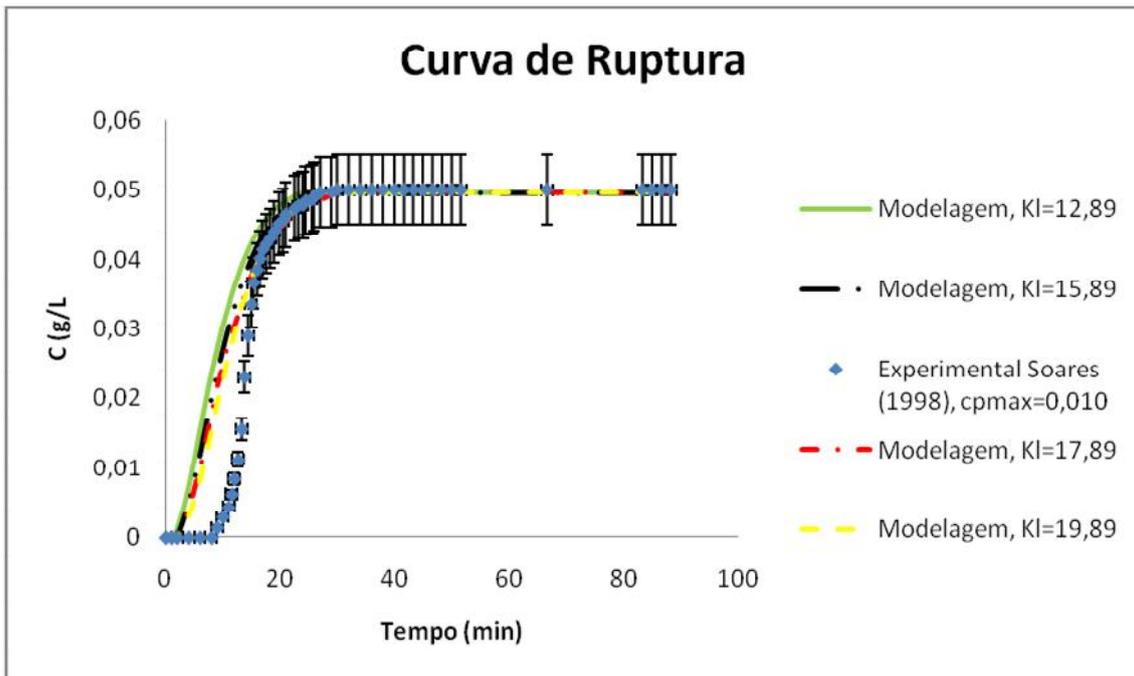


Figura 23 – Ajuste na isoterma de Langmuir em sua constante de adsorção.

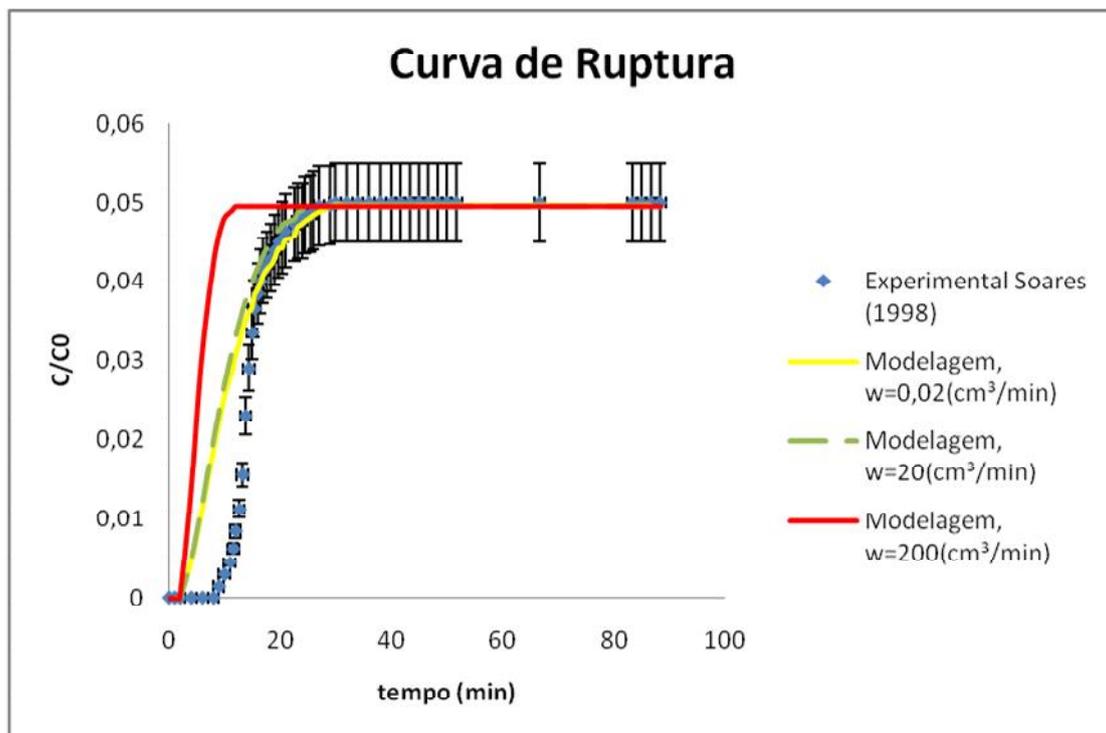


Figura 24 – Variações na vazão de alimentação da coluna de adsorção de leito fixo.

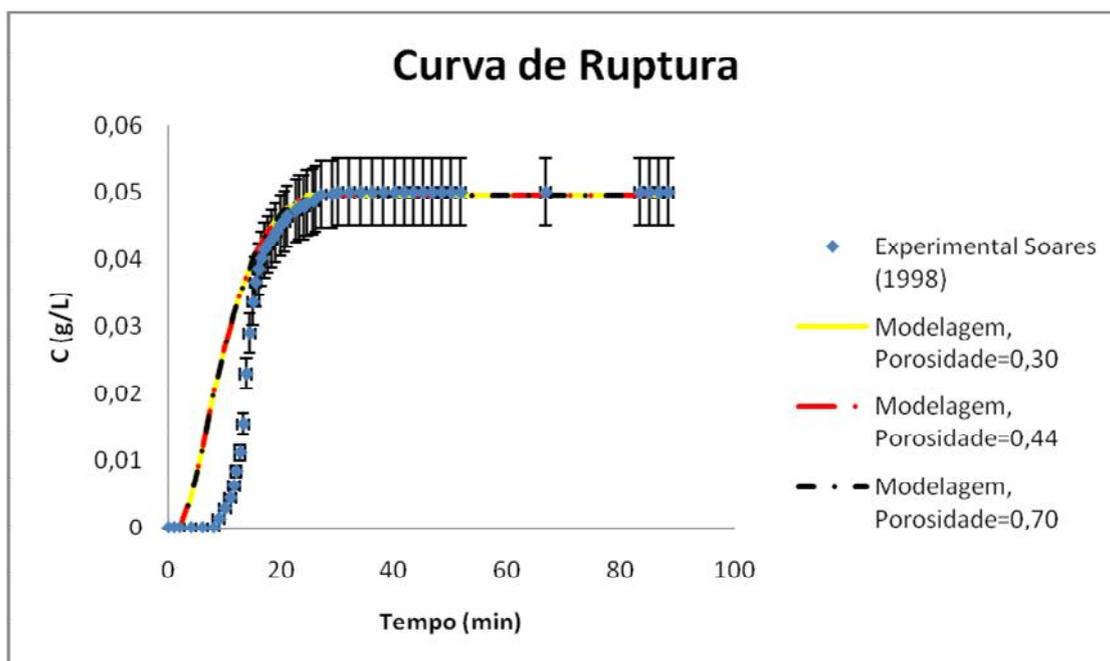


Figura 25 - Alteração na distribuição do adsorvente para o empacotamento da coluna de leito fixo.

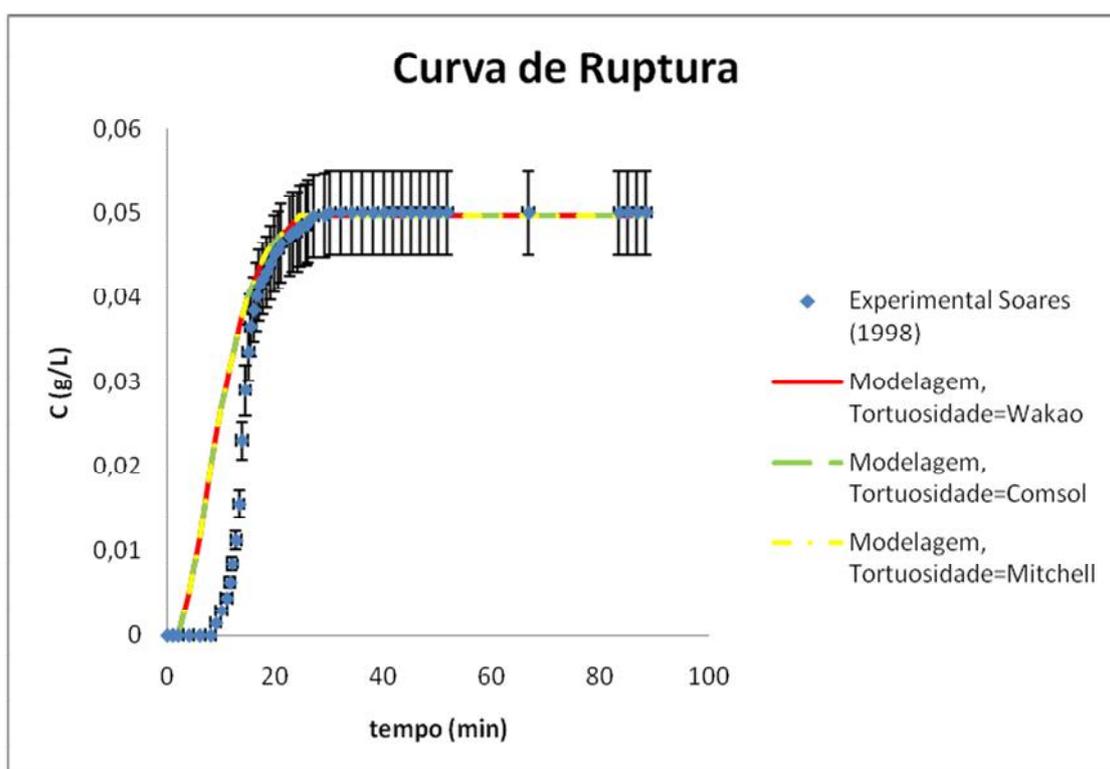


Figura 26 – Ajuste com diferentes equações para tortuosidade: Wakao (1962), Mitchell (1991) e COMSOL.

Com a utilização do coeficiente dispersão mecânica ajustado de  $0,001 \text{ m}^2/\text{s}$  ajustou os parâmetros apresentados pelas figuras 21 a 26. A figura 21 apresentou o ajuste com as diferentes isothermas de adsorção disponível no COMSOL, assim

simulação utilizando a isoterma de Langmuir representa melhor a curva de ruptura do leito experimental, analisando a inclinação da curva simulada e experimental e a faixa de erro experimental de 10%. A figura 21 confirma que a melhor isoterma de adsorção é a de Langmuir, assim todos os ajustes dos parâmetros apresentados pelas figuras 22 a 26 utilizaram essa isoterma.

As análises dos parâmetros de equilíbrio da isoterma de Langmuir são representadas pelas figuras 22 e 23. A figura 22 representa a análise da capacidade máxima de adsorção da isoterma, nota-se que com o aumento dessa capacidade acarreta uma diminuição na velocidade de adsorção do leito e diminuindo essa capacidade ocasiona o comportamento inverso, pois aumentou a velocidade de adsorção do leito atinge rapidamente o ponto de exaustão do leito. A figura 23 que analisou a constante de adsorção de Langmuir observou-se que não houve alteração nos resultados tanto diminuindo ou aumentando essa constante. Assim, de acordo com as figuras, 22 e 23, nota-se que a capacidade máxima de adsorção da isoterma é o fator limitante para a saturação do leito.

A figura 24 apresenta o comportamento da curva de ruptura com a variação da vazão de alimentação, aumentando-se a vazão em 100 vezes em relação ao utilizado por Soares (1998) e diminuindo-se em 1000 vezes essa vazão. Nota-se que com o aumento da vazão aumentou a velocidade de adsorção do leito, pois a vazão está relacionada à velocidade superficial, equação 72, e é o termo convectivo da adsorção, equação 81. Na diminuição da vazão não houve alteração do perfil da curva de ruptura, assim a vazão admitida por Soares (1998) é a limite para atingir a saturação do leito.

A análise da porosidade do leito foi apresentada pela figura 25, o qual alterou o empacotamento do leito para mais ou para menos não observou alteração do perfil da curva da ruptura simulada.

As diferentes equações apresentadas para o cálculo da tortuosidade, equações 97 a 100, foi analisada pela figura 26, o qual não observou alteração nas simulações.

Após as análises de todos os parâmetros modificáveis e alcançar a melhoria da simulação para representar de forma satisfatória o perfil experimental, realizou-se o refino da malha geométrica, sendo de uma malha normal com um número de elementos em 2128 para uma malha extremamente fina com o número de elementos em 42744. Também aumentou o número de iterações realizado nas derivadas parciais, sendo esse aumento no passo de 0,1 para 0,01, conforme figuras 27 e 28. Os valores obtidos nas simulações e a análise do erro são apresentados no Anexo D e E.

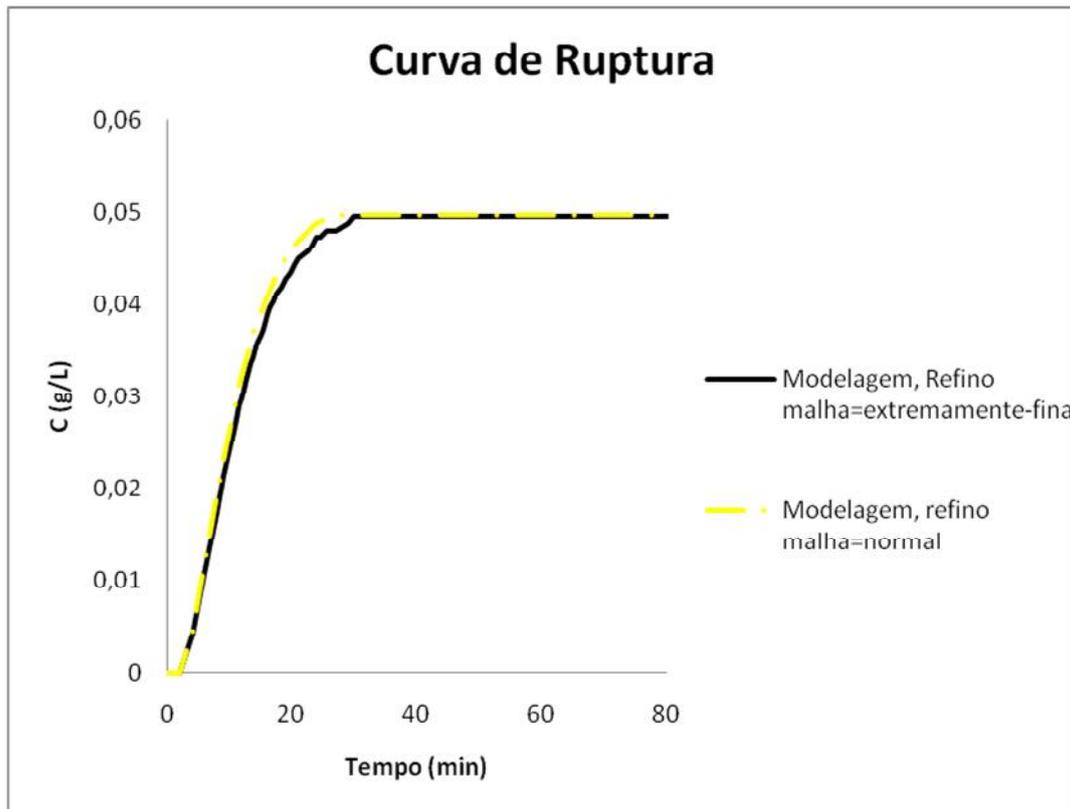


Figura 27 – Refino da malha.

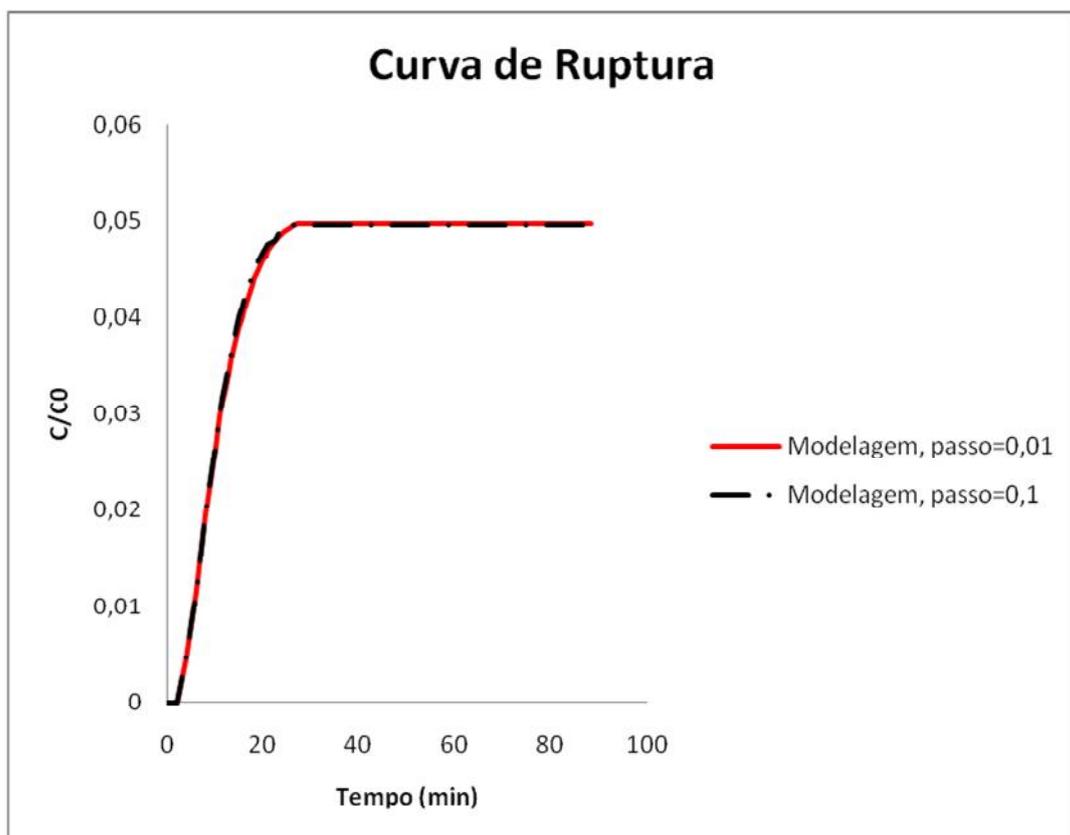


Figura 28 – Diminuição no passo de iteração.

Através da figura 27 que analisa o refino de uma malha normal para

extremamente fina ocorre uma diminuição nos pequenos pulsos encontrados nas simulações, isso se deve pela a diminuição do erro da simulação.

A figura 28 analisa o número de iterações realizados nos cálculos das derivadas parciais, não observa alteração no resultado da modelagem, podendo ser atribuído ao pequeno número de iteração que o poder computacional disponível conseguiu realizar, o poder computacional utilizado foi de 8 núcleos, o número de iterações recomendado pela literatura é na ordem de 0,00001.

O pós-processamento é a etapa que o software COMSOL apresenta o resultado de suas simulações na forma gráfica ocorrendo uma variação na faixa de cor de acordo com o tempo. A figura 29 apresenta o pós-processamento do COMSOL, com a concentração ( $\text{mol}/\text{m}^3$ ) variando de azul a vinho, de acordo com o tempo (segundos) até atingir a saturação do leito.

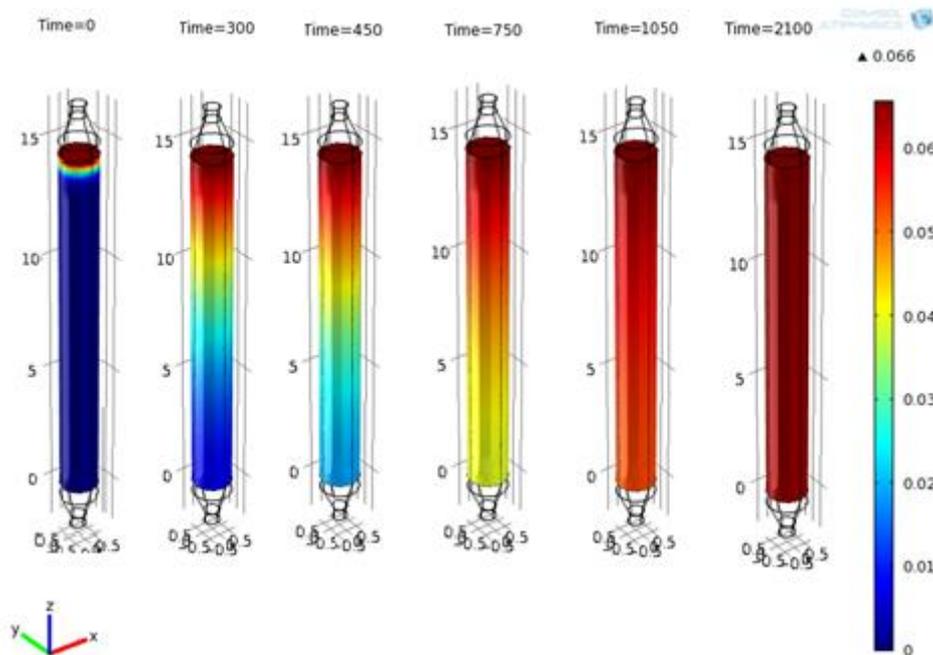


Figura 29 – Concentração de adsorvato *versus* tempo de adsorção.

## CASO 2

A segunda interface a ser modelada foi a da fase gasosa no meio sólido representada por Dantas (2009), com uma vazão de alimentação de 30 mL/min, variação da fração molar do adsorvato o dióxido de carbono, em 0,1 e 0,2 quatro diferentes perfis constante de temperatura ao longo do leito fixo: 28 °C, 50 °C, 100 °C e 150 °C.

A modelagem realizada por Dantas (2009) para representar seus dados

experimentais não considerou o coeficiente de dispersão mecânica, por isso utilizou-se a equação 92 de Freeze e Cherry (1979) para obter-lo. O valor calculado do coeficiente de dispersão mecânica de  $0,000048 \text{ m}^2/\text{s}$ , porém aumentou-se 100 vezes essa dispersão, chegou-se no valor de  $0,048 \text{ m}^2/\text{s}$  que conseguiu representar o modelo experimental de Dantas (2009). Através do coeficiente de dispersão mecânica de  $0,048 \text{ m}^2/\text{s}$  realizou-se o ajuste desse parâmetro para analisar o comportamento das curvas de adsorção nas temperaturas de  $28 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  com fração molar de 0,1, apresentadas nas figuras 30 a 33. O Anexo E e F apresentam respectivamente, os valores obtidos pelas modelagens e somatório do erro quadrático conforme equação 66 e a variação da concentração em  $\text{mol}/\text{m}^3$  versus tempo em segundos nas diferentes faixas de temperaturas  $28^\circ\text{C}$ ,  $50^\circ\text{C}$ ,  $100^\circ\text{C}$  e  $150^\circ\text{C}$ .

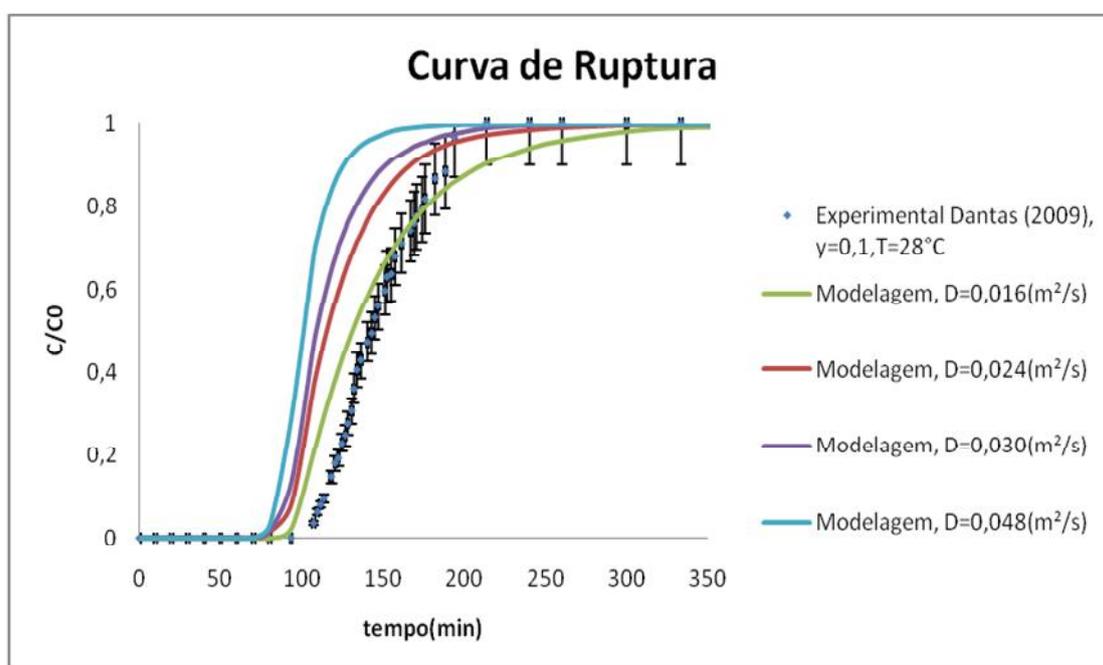


Figura 30 - Curva de ruptura a  $28^\circ\text{C}$  variando o coeficiente de dispersão mecânica.

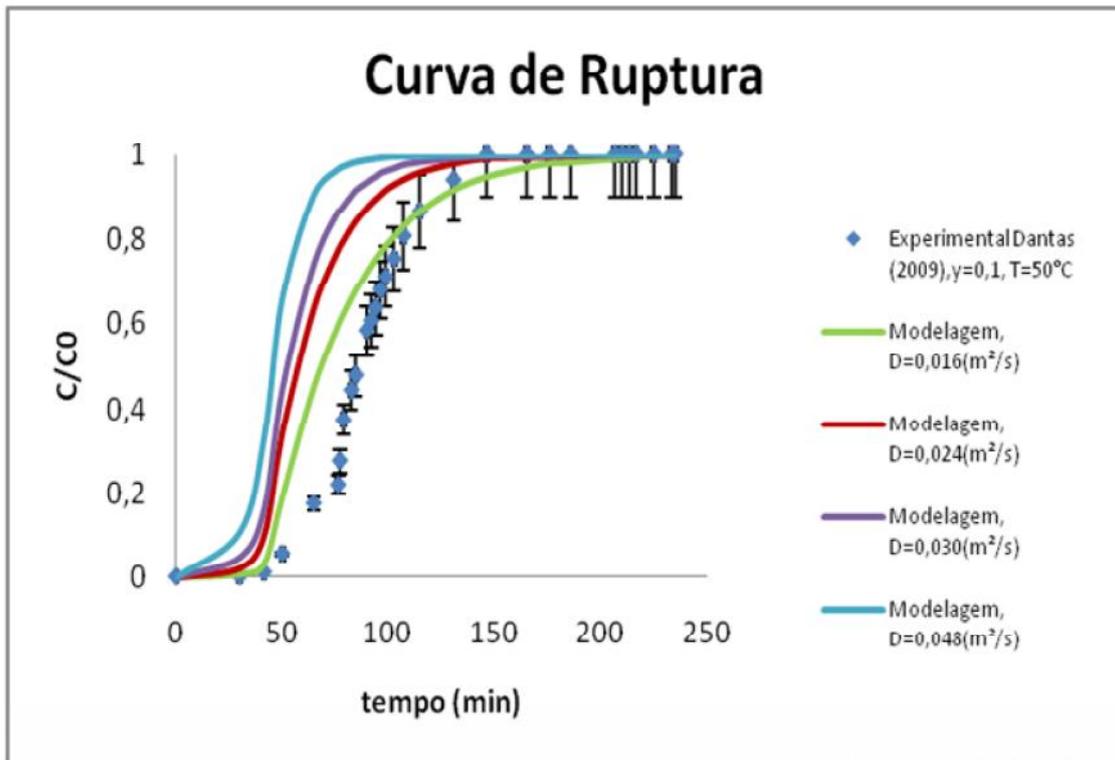


Figura 31 - Curva de ruptura a  $50^\circ C$  variando o coeficiente de dispersão mecânica.

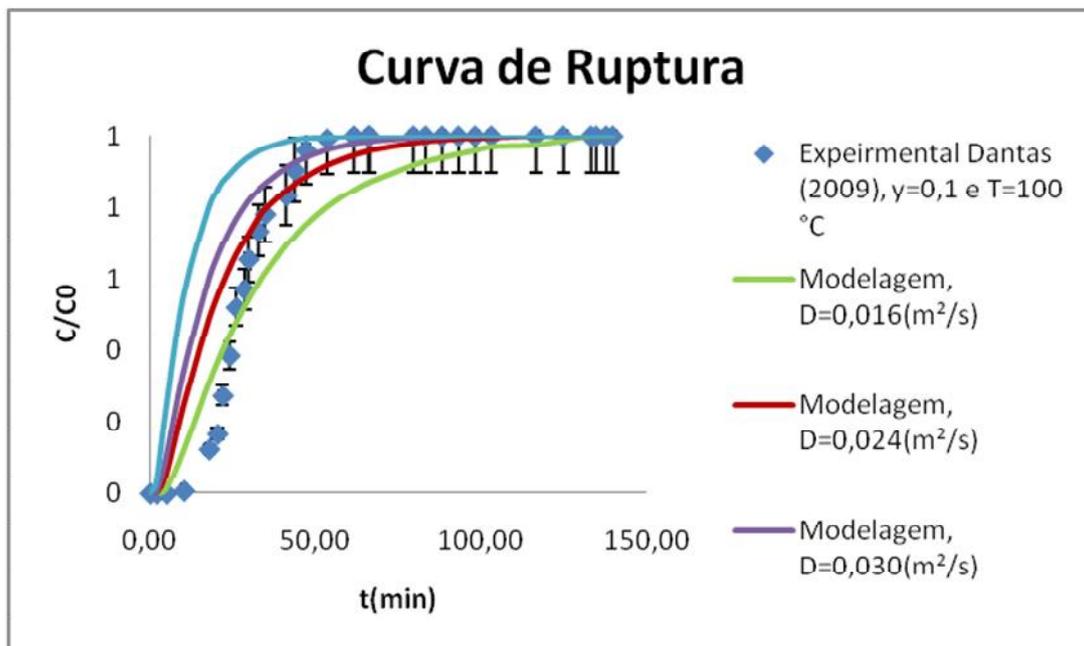


Figura 32 - Curva de ruptura a  $100^\circ C$  coeficiente de dispersão mecânica.

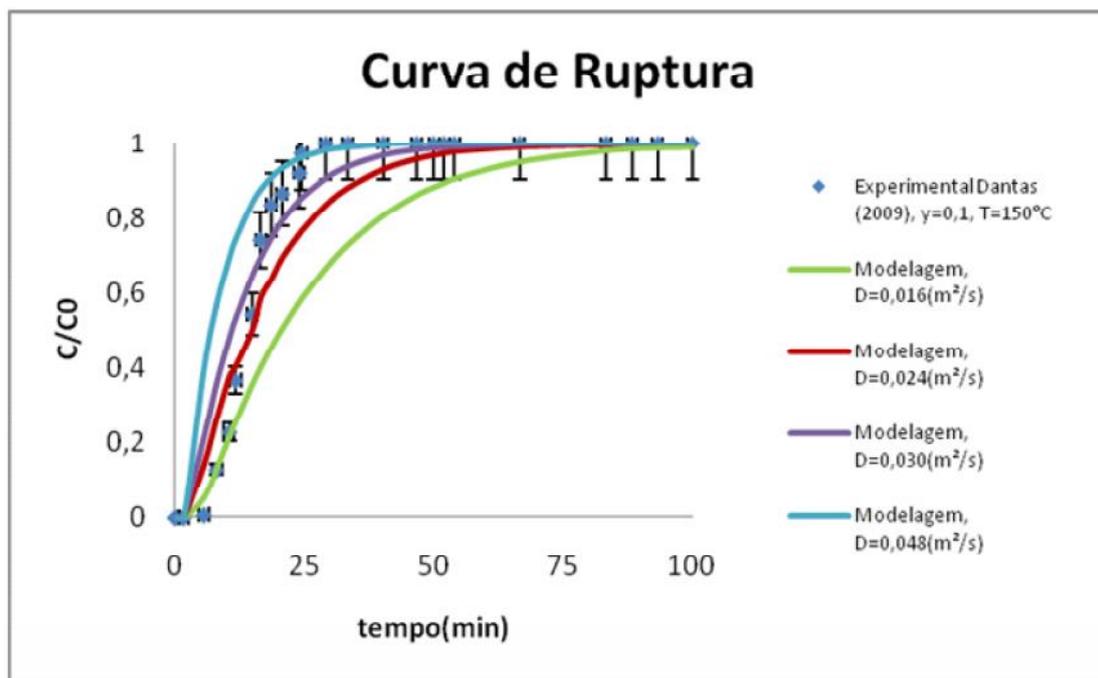


Figura 33 – Curva de ruptura a 150°C variando o coeficiente de dispersão mecânica.

Como apresentado pelas figuras 30 a 33 observou-se que a simulação realizada conseguiu representar de forma satisfatória o comportamento experimental da curva de ruptura obtida por Dantas (2009), com a diferença relacionada ao tempo de ruptura do leite simulado sendo inferior ao experimental de Dantas (2009).

Através da análise do erro na faixa de 10% em cima dos dados experimentais de Dantas (2009) e de acordo com a equação 66, que analisa o somatório do erro quadrático entre o experimental e o predito, realizou-se os melhores ajustes do coeficiente de dispersão mecânica para as temperaturas de: 28 °C, 50 °C, 100°C e 150°C.

De acordo com as figuras 30 e 31 os melhores coeficientes de dispersão mecânica para as temperaturas de 28°C e 50°C foram de 0,016 m<sup>2</sup>/s, para a temperatura de 100 °C o coeficiente de dispersão mecânica ficou compreendida na faixa de 0,024 m<sup>2</sup>/s e 0,030 m<sup>2</sup>/s como apresentado pela figura 32 e para a temperatura de 150 °C o coeficiente de dispersão mecânica foi de 0,030 m<sup>2</sup>/s, conforme figura 33.

As figuras 34 a 36 apresentam as simulações com os melhores ajustes do coeficiente de dispersão para as temperaturas de 28 °C, 50 °C e 150 °C e considerando o erro na simulação em 10%.

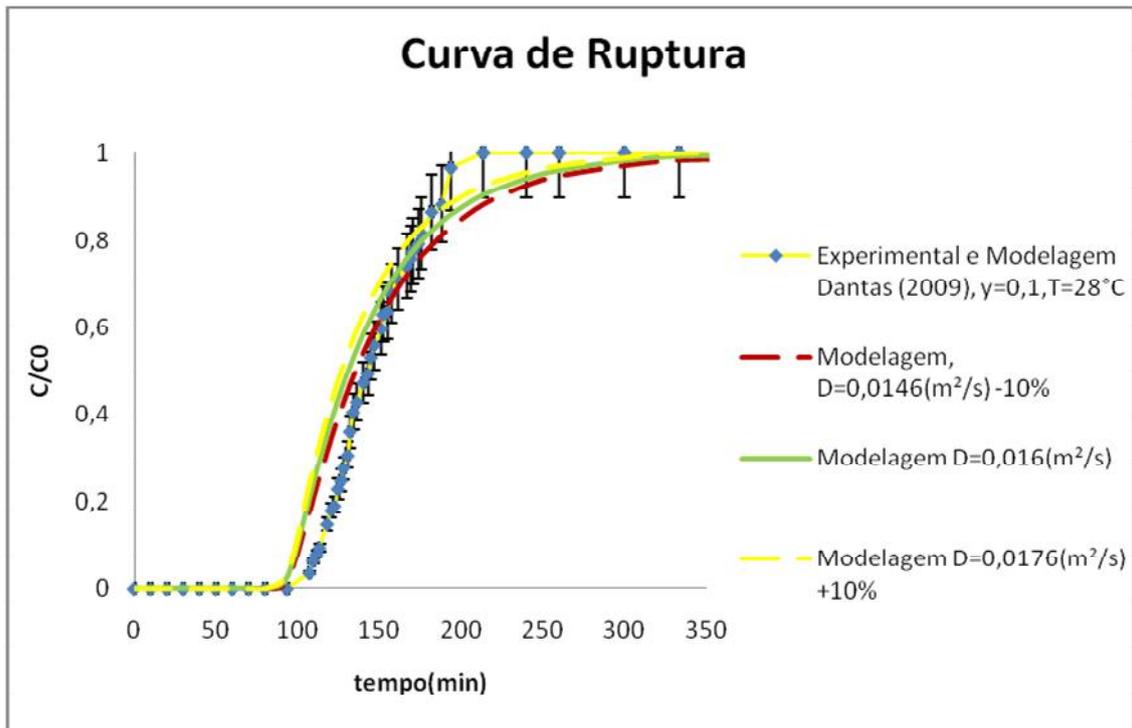


Figura 34 - Curva de Ruptura com o melhor ajuste do coeficiente de dispersão mecânica a 28 °C.

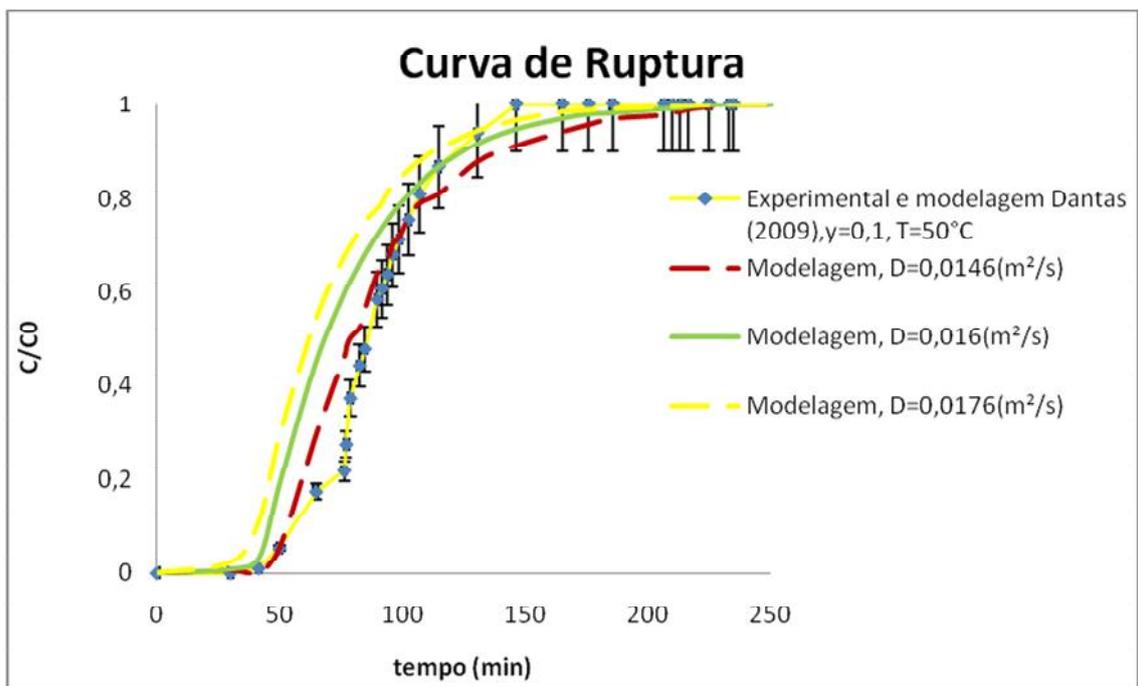


Figura 35 - Curva de Ruptura com o menor erro do coeficiente de dispersão mecânica a 50 °C.

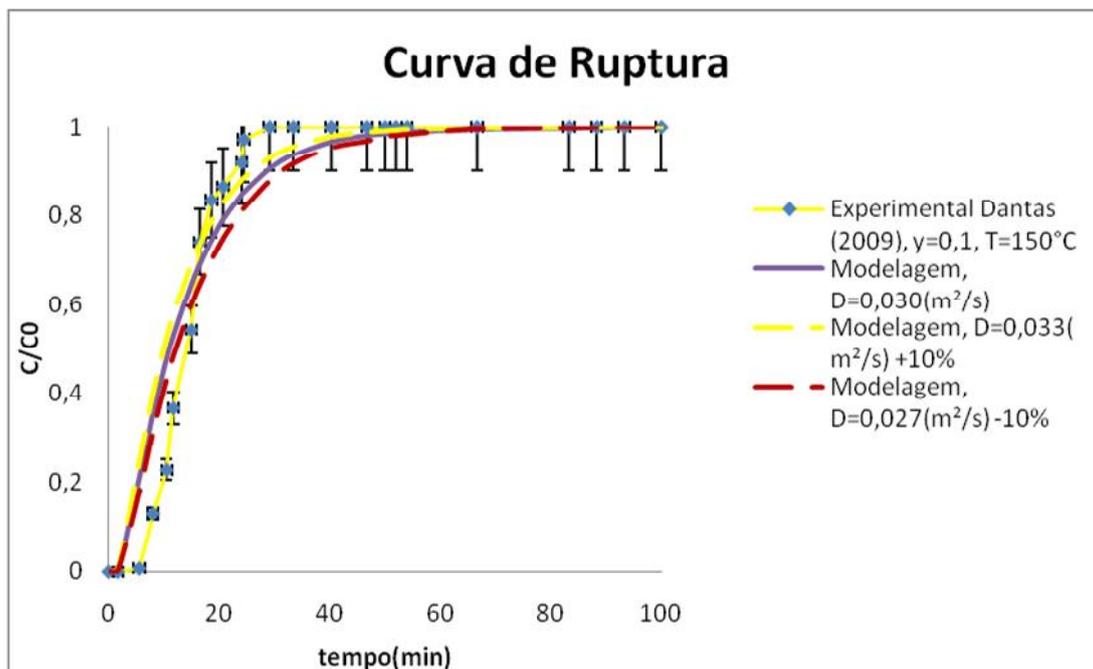


Figura 36- Curva de Ruptura com o menor erro do coeficiente de dispersão a 150 °C.

Através dos melhores ajustes apresentados pelas figuras 34 a 36 para as temperaturas de 28 °C, 50 °C e 150 °C, recalculou-se o melhor coeficiente de dispersão mecânica para a temperatura de 100 °C considerando os ajustes matemáticos: linear, quadrático e exponencial, conforme figura 37.

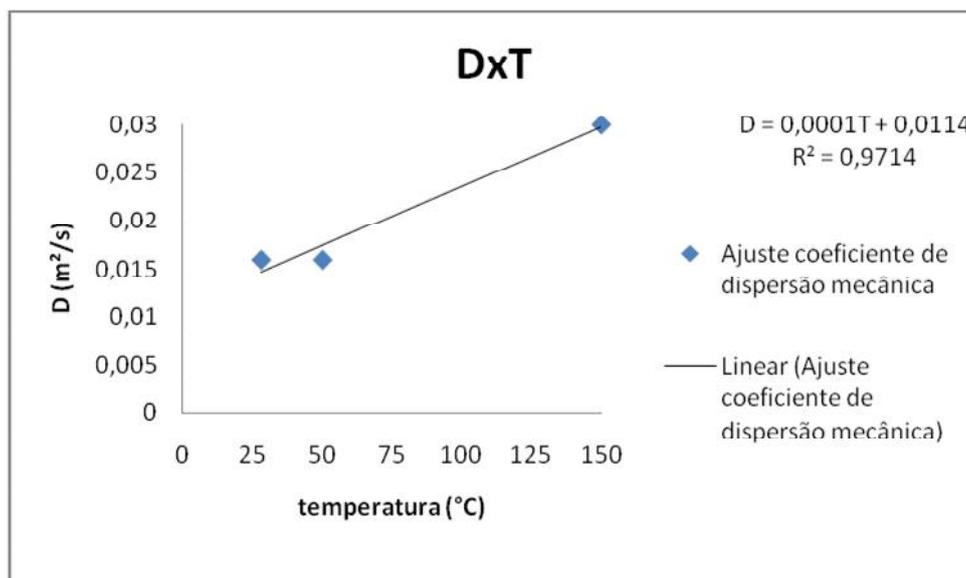


Figura 37- Regressão linear das temperaturas 28 °C, 50 °C e 150 °C.

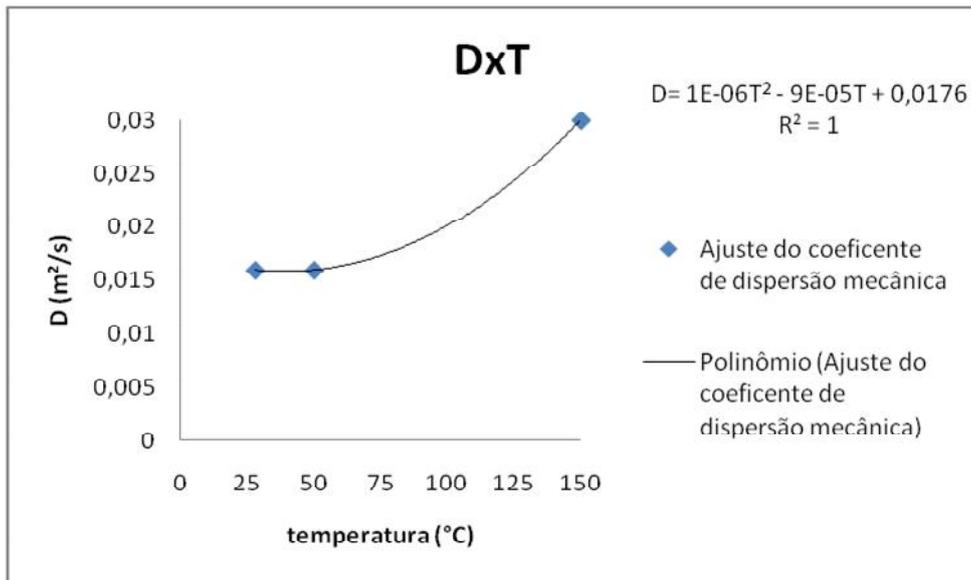


Figura 38 - Regressão quadrática das temperaturas 28 °C, 50 °C e 150 °C.

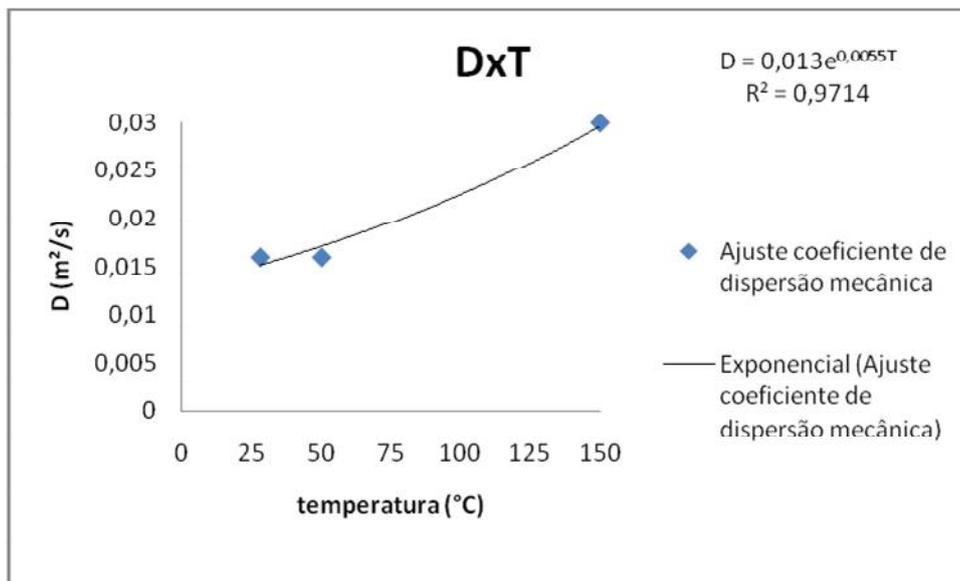


Figura 39 - Regressão exponencial das temperaturas 28 °C, 50 °C e 150 °C.

Pelas equações obtidas através dos ajustes representados pelas figuras 37 a 39, chegou-se em novos coeficiente de dispersão mecânica como apresentado pela figura 40.

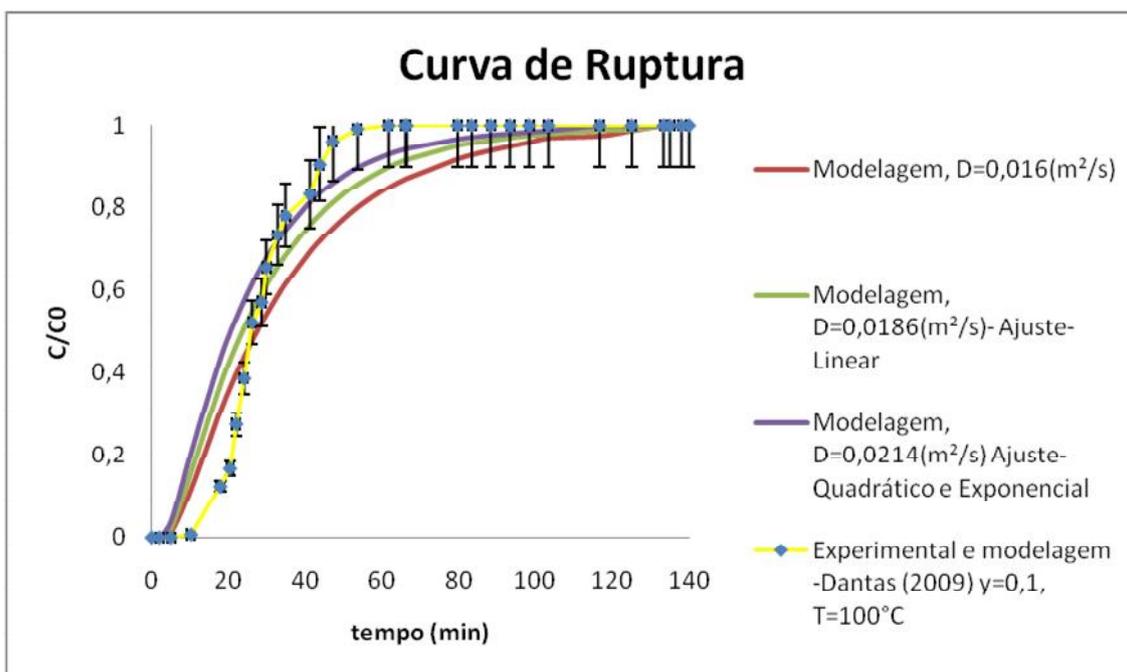


Figura 40 - Coeficiente de dispersão mecânica obtidos da análise linear, quadrática e exponencial.

Com os novos coeficiente de dispersão mecânica calculadas através das regressões apresentado pelas figuras 37 a 39, observou-se uma melhora no perfil da curva de ruptura simulada como apresentada pela figura 40.

As regressões: quadrática e exponencial tiveram o mesmo valor para o coeficiente de dispersão mecânica e foram o que representaram de forma satisfatória o perfil experimental da curva de ruptura, compreendido na faixa de erro de 10% admitido sobre os valores experimentais de Dantas (2009).

Para as simulações das curvas de rupturas considerando a fração molar de 0,2 nas faixas de temperatura: 28 °C, 50 °C, 100 °C e 150 °C e admitindo os mesmos valores para o coeficiente de dispersão mecânica obtido para a fração molar de 0,1, chegou-se resultados apresentados pelas figuras 41 a 44. Os valores obtidos pelas modelagens e somatório do erro quadrático conforme equação 66 pode ser observada no Anexo G.

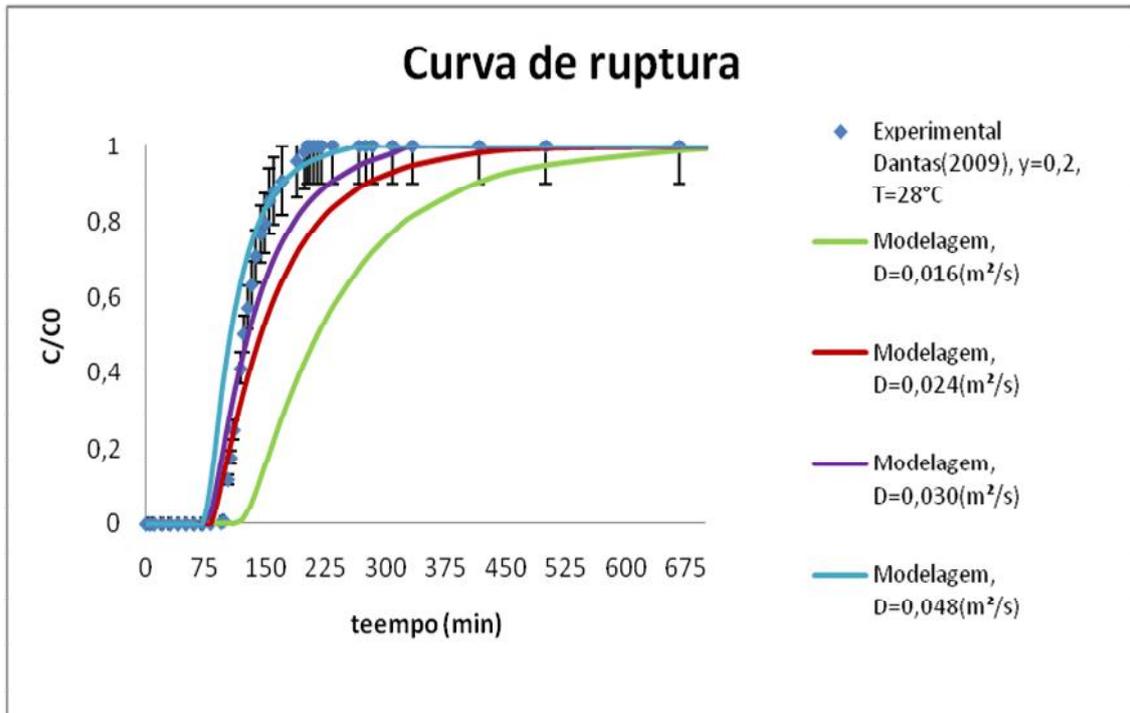


Figura 41 - Curva de ruptura a 28 °C com  $\gamma=0,2$  variando o coeficiente de dispersão mecânica.

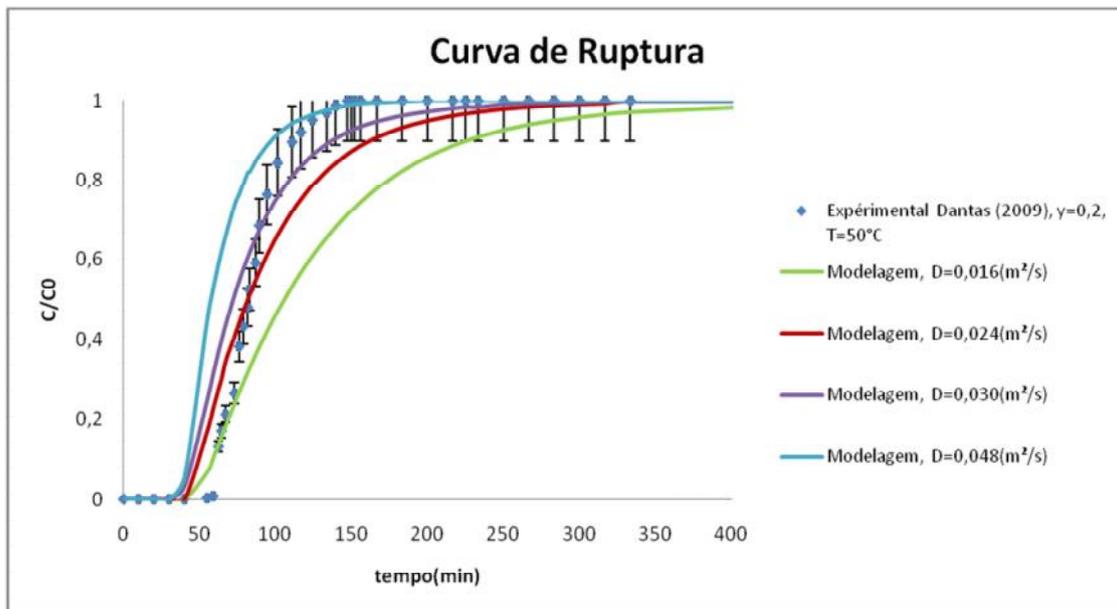


Figura 42- Curva de ruptura a 50 °C com  $\gamma=0,2$  variando o coeficiente de dispersão mecânica.

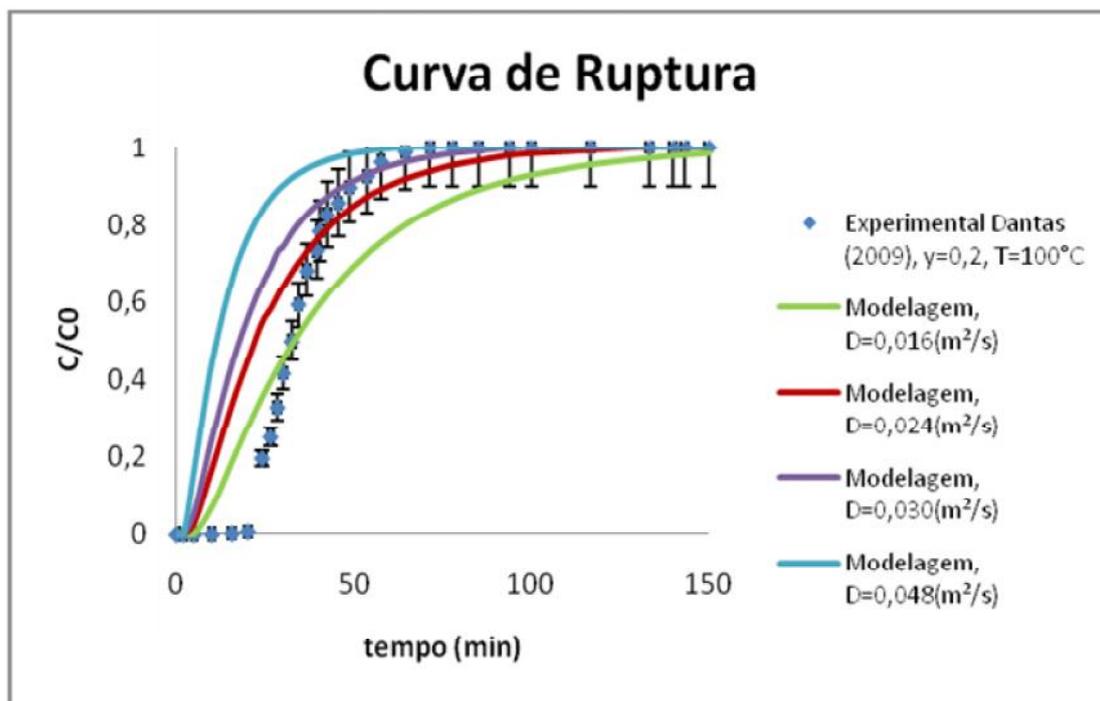


Figura 43 - Curva de ruptura a  $100^\circ\text{C}$  com  $\gamma=0,2$  variando o coeficiente de dispersão mecânica.

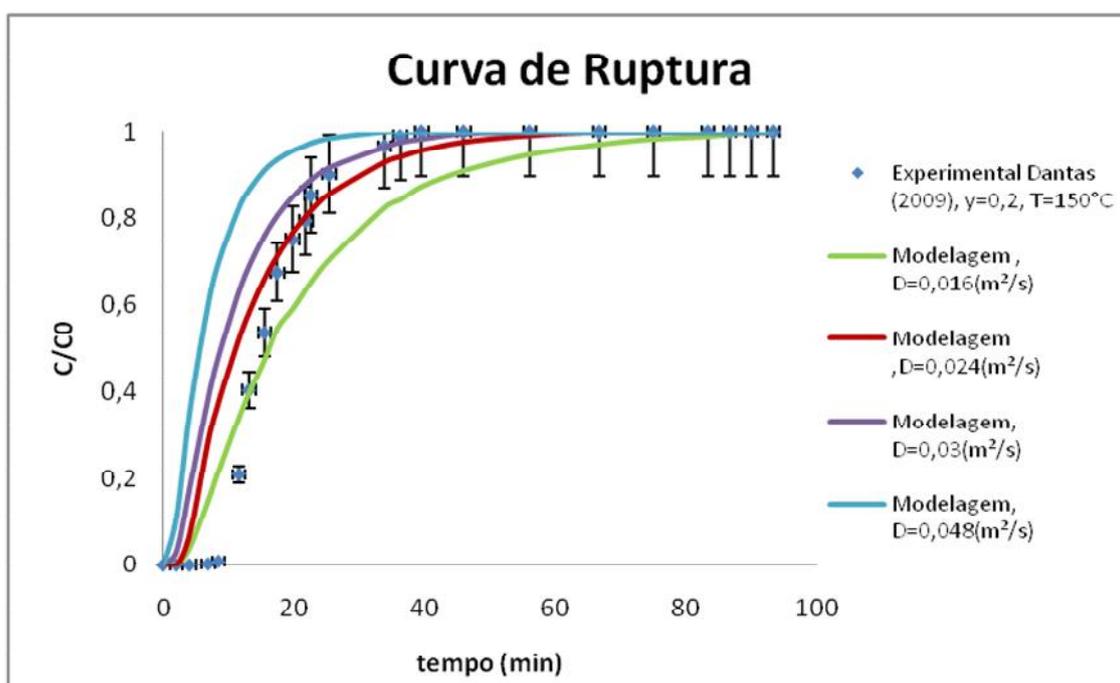


Figura 44 - Curva de ruptura a  $150^\circ\text{C}$  com  $\gamma=0,2$  variando o coeficiente de dispersão mecânica.

Como apresentado pelas figuras 41 a 44 observou-se que a simulação conseguiu representar de forma satisfatória a curva de ruptura experimental de Dantas (2009), porém com um tempo de ruptura do leito inferior ao obtido experimentalmente e com o tempo de exaustão próximo ao encontrado no experimental de Dantas (2009).

Através da análise sobre a faixa do erro de 10% em relação aos dados experimentais de Dantas (2009) e de acordo com a equação 66, que analisa o somatório do erro quadrático entre o experimental e o predito. Os melhores ajustes do coeficiente de dispersão mecânica para diferentes temperaturas foram de: a 28 °C, figura 41, com o coeficiente de dispersão mecânica de 0,034 m<sup>2</sup>/s; para a temperatura de 50 °C, figura 42, com o coeficiente de dispersão mecânica de 0,024 m<sup>2</sup>/s; a temperatura de 100 °C, figura 43, o parâmetro o coeficiente de dispersão mecânica ficou compreendida na faixa de 0,024 m<sup>2</sup>/s e 0,030 m<sup>2</sup>/s e para a temperatura de 150 °C, figura 44, o melhor o coeficiente de dispersão mecânica foi de 0,016 m<sup>2</sup>/s.

Para a fração molar de 0,2 notou-se um decaimento no valor do coeficiente de dispersão mecânica que representa a curva de ruptura simulada, assim conseguindo representar de forma satisfatória experimental de Dantas (2009), já para a fração de 0,1 não se observou um comportamento contínuo do perfil do coeficiente de dispersão mecânica, pois nas temperaturas de 28 °C e 50 °C tiveram o mesmo valor e para as demais temperaturas a difusão mecânica acompanhou o aumento desse calor com o aumento da temperatura.

As figuras 45 a 47 apresentam as simulações com os melhores ajustes do coeficiente de dispersão mecânica para as temperaturas de 28 °C, 50 °C e 150 °C e considerando um erro sobre a simulação de 10%.

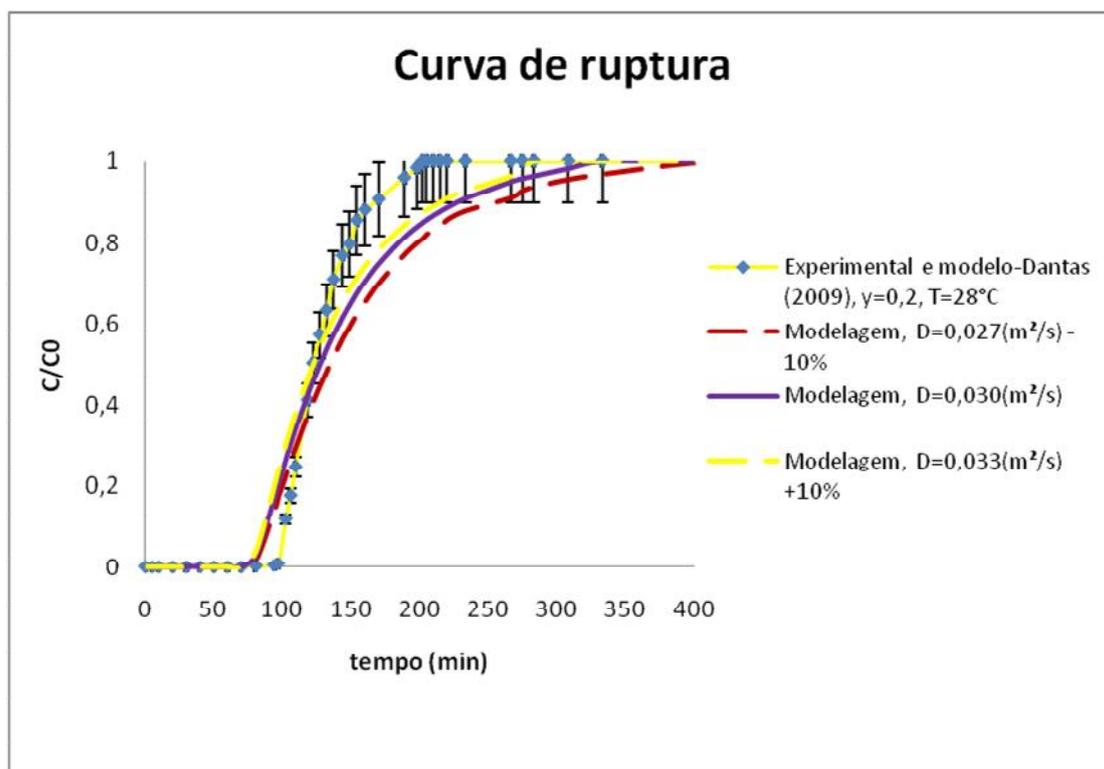


Figura 45 8- Curva de Ruptura com o melhor ajuste do coeficiente de dispersão mecânica a 28 °C com  $\gamma=0,2$ .

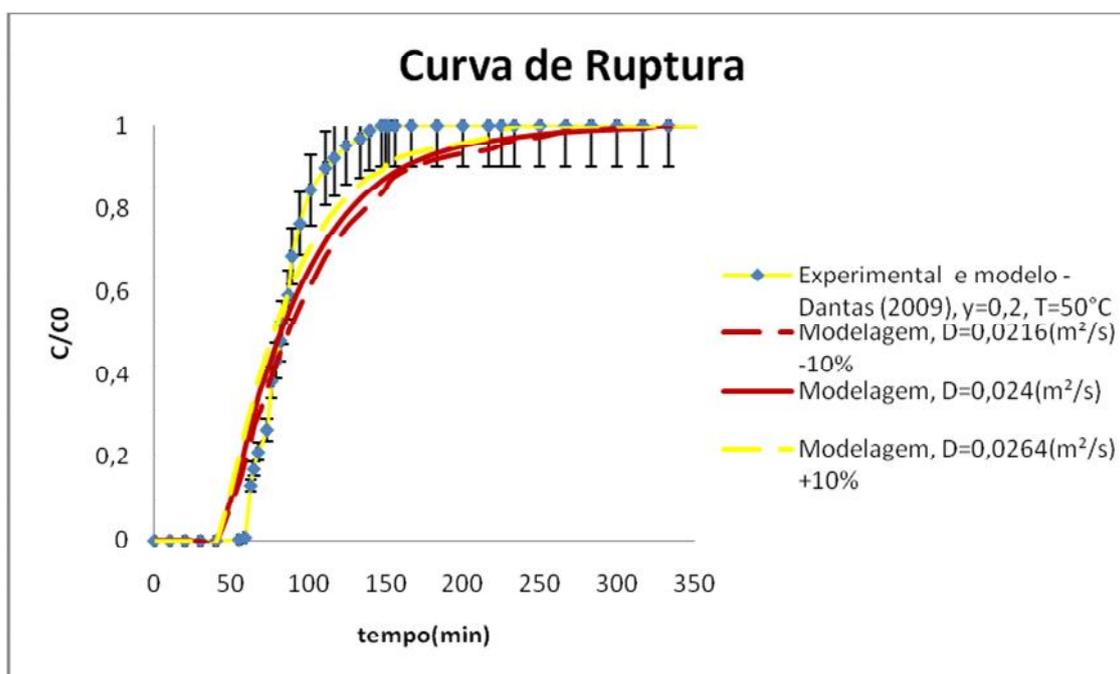


Figura 46 - Curva de Ruptura com o melhor ajuste do coeficiente de dispersão mecânica a 50 °C com  $\gamma=0,2$ .

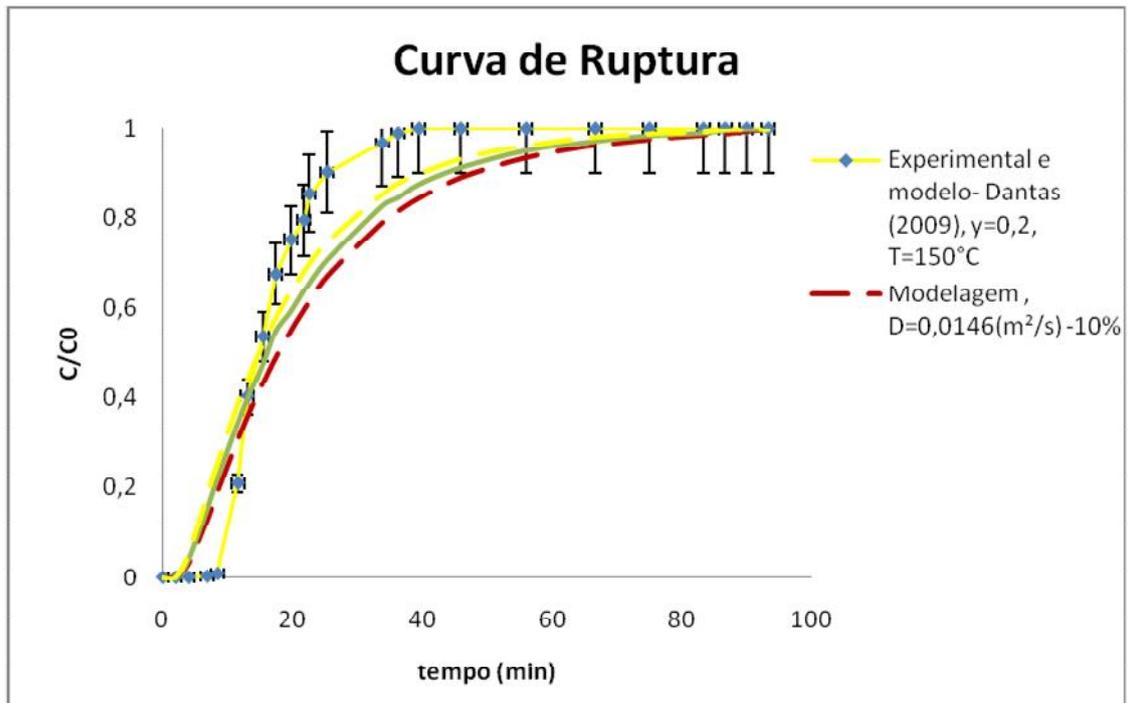


Figura 47 - Curva de Ruptura com o melhor ajuste do coeficiente de dispersão mecânica a 150 °C,  $y=0,2$ .

Através dos melhores ajustes apresentados pelas figuras 45 a 47 para as temperaturas de 28 °C, 50 °C e 150 °C, recalculou-se o melhor coeficiente de dispersão mecânica para a temperatura de 100 °C considerando os ajustes matemáticos: linear, quadrático e exponencial, conforme figura 48.

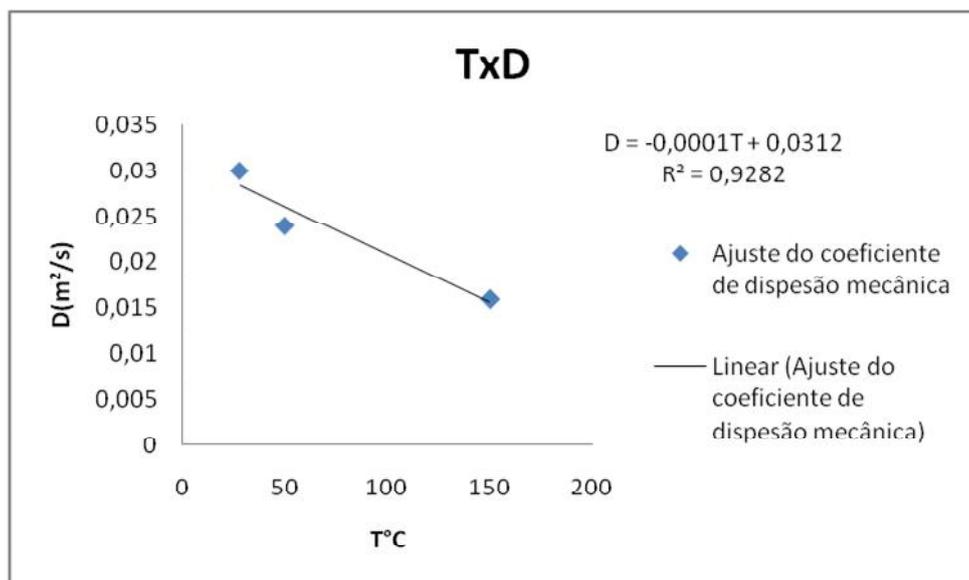


Figura 48 – Regressão linear das temperaturas 28 °C, 50 °C e 150 °C,  $y=0,2$ .

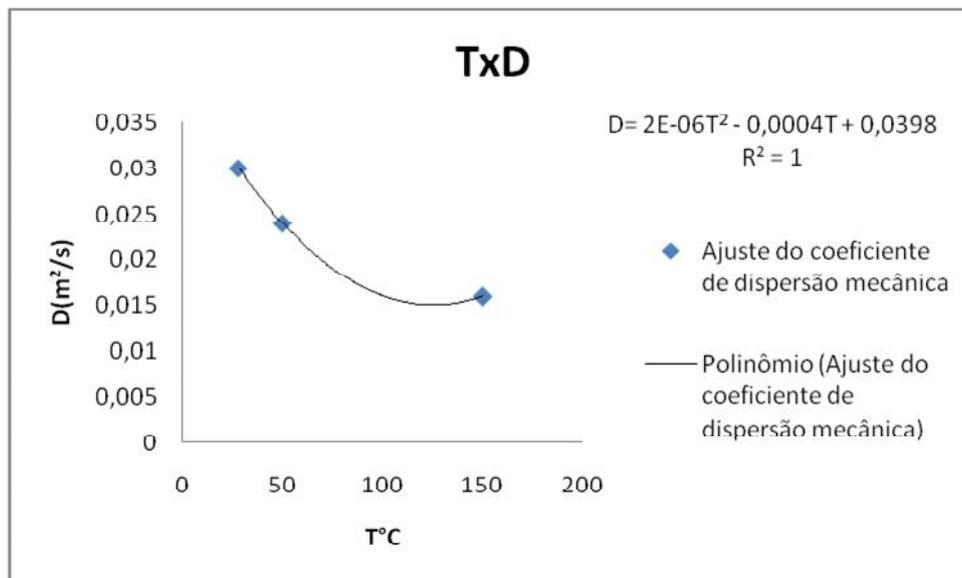


Figura 49 - Regressão quadrático das temperaturas 28 °C, 50 °C e 150 °C,  $y=0,2$ .

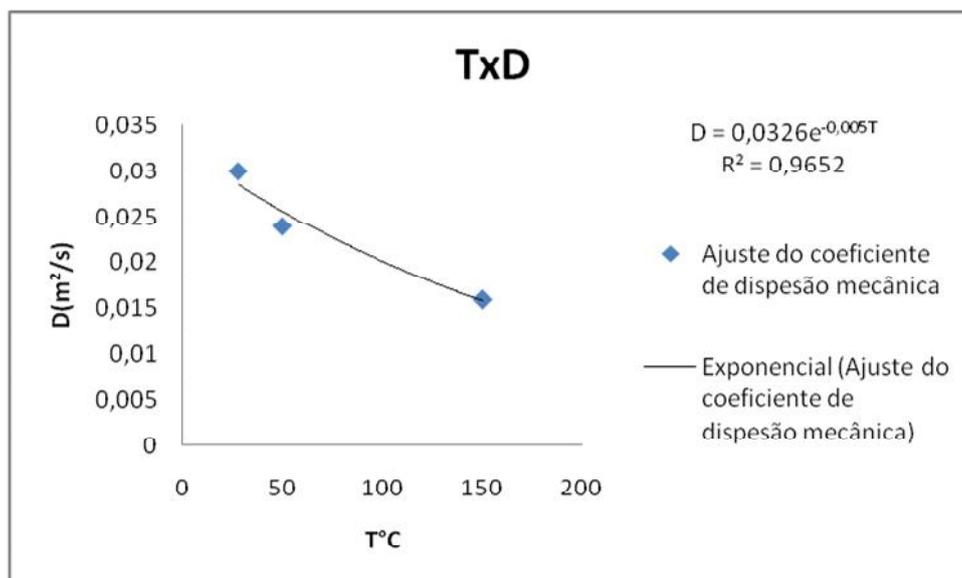


Figura 50 - Regressão exponencial das temperaturas 28 °C, 50 °C e 150 °C,  $y=0,2$ .

Pelas equações obtidas através dos ajustes representados pelas figuras 48 a 50 chegou-se em novos coeficiente de dispersão mecânica como apresentado pelas figuras 51.

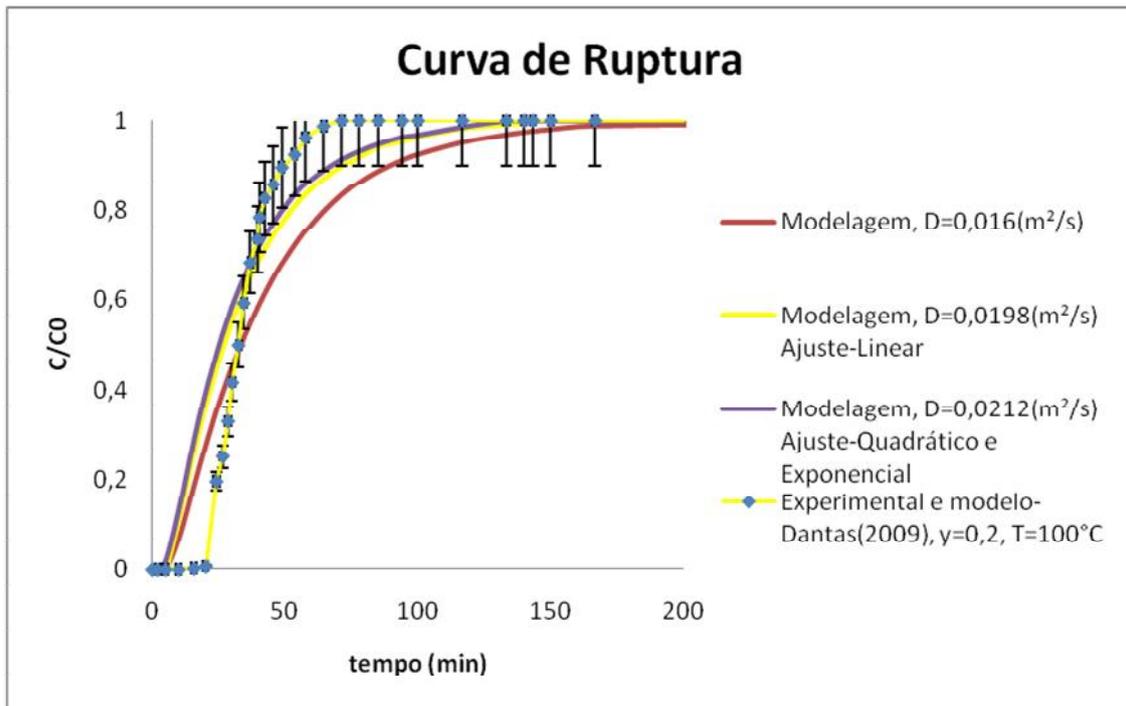


Figura 51 - Curva de Ruptura com o melhor perfil do coeficiente de dispersão mecânica a 100 °C,  $y=0,2$ .

Com os novos coeficientes de dispersão mecânica obtido pelas regressões apresentada nas figuras 48 a 51, observou-se uma melhora na curva de ruptura simulada com esses novos coeficiente de dispersão mecânica como apresentado pela figura 51 . As regressões quadrática e exponencial obtiveram o mesmo coeficiente de dispersão mecânica e a regressão linear teve praticamente o mesmo valor que o ajustado. Portanto, novamente as regressões quadráticas e exponencial representaram de forma melhor o novo perfil da curva de ruptura simulada, assim conseguindo chegar mais próximo do perfil experimental, estando compreendido na faixa de erro de 10% admitido sobre os valores experimentais de Dantas (2009).

O pós-processamento é a etapa que o software COMSOL apresenta o resultado de suas simulações na forma gráfica ocorrendo uma variação na faixa de cor de acordo com o tempo. As figuras 52 a 58 apresentam o pós-processamento com a concentração ( $\text{mol/m}^3$ ) variando de azul a vinho, de acordo com o tempo (segundos) até atingir a saturação do leite.

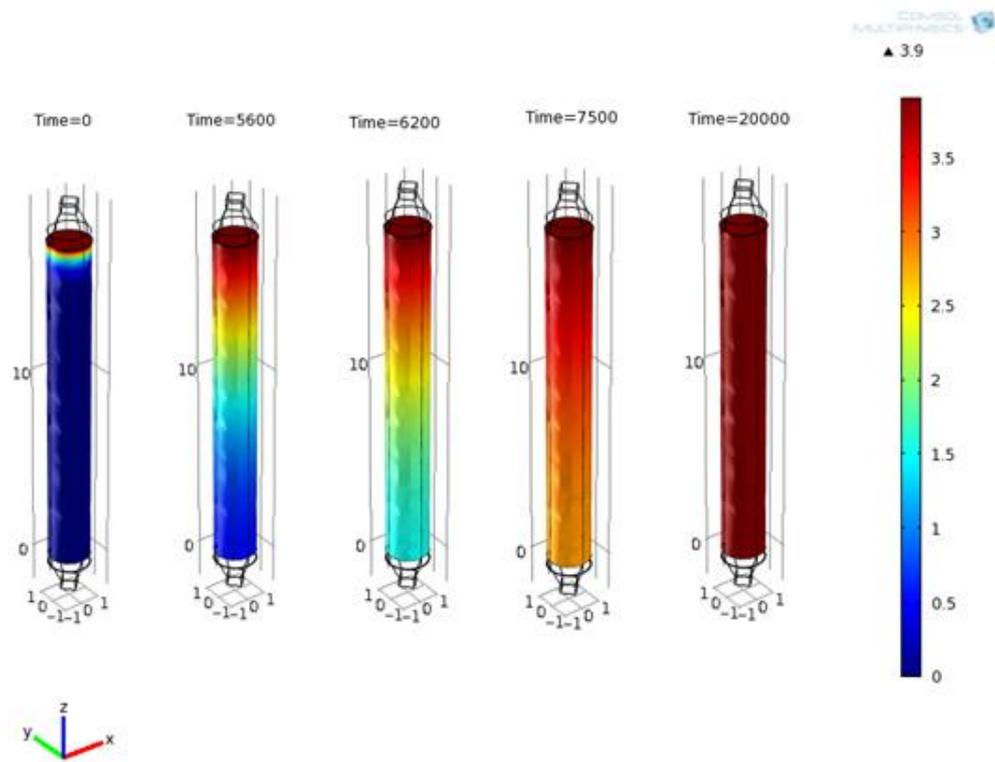


Figura 52 - Animação gráfica de Dantas (2009),  $y=0,1$  a  $28\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

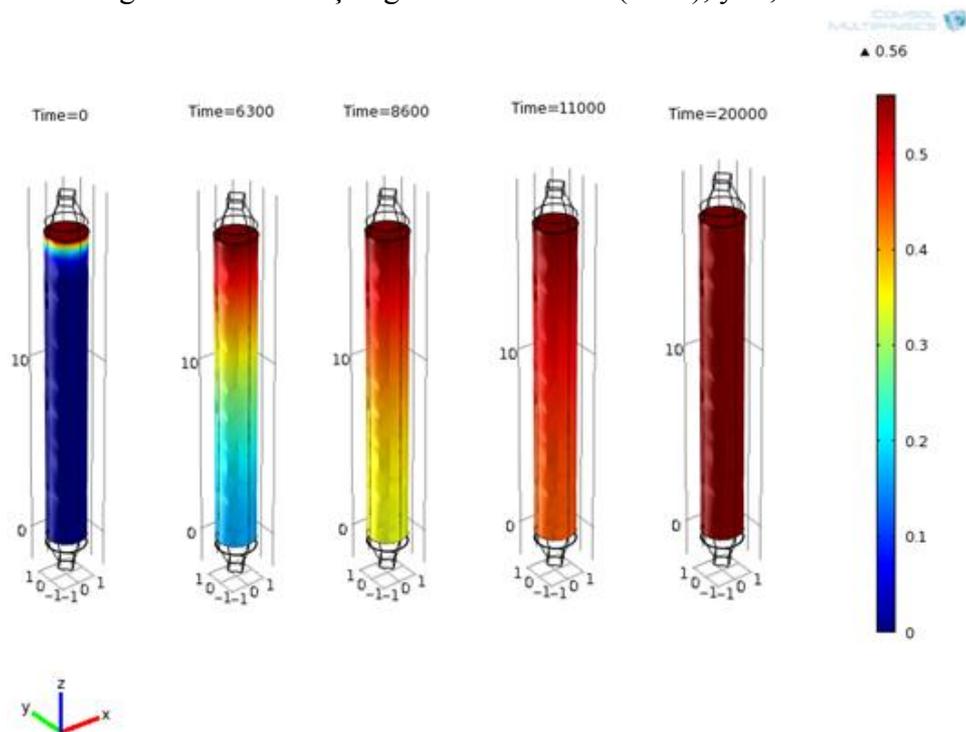


Figura 53 - Animação gráfica de Dantas (2009),  $y=0,2$  a  $28\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

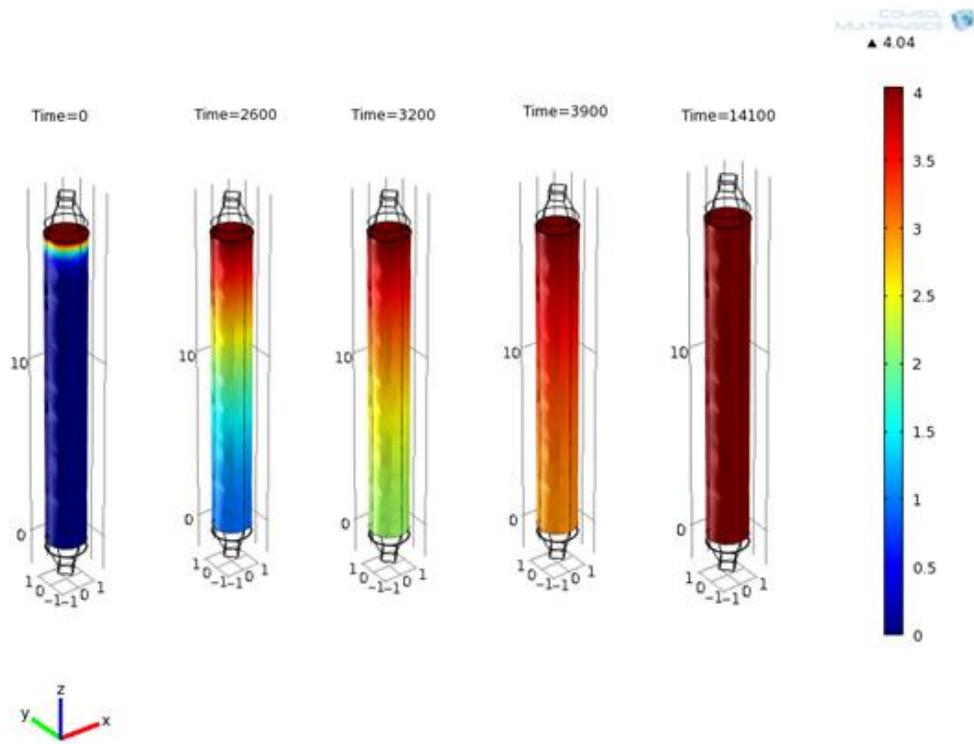


Figura 54 - Animação gráfica de Dantas (2009),  $y=0,1$  a  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

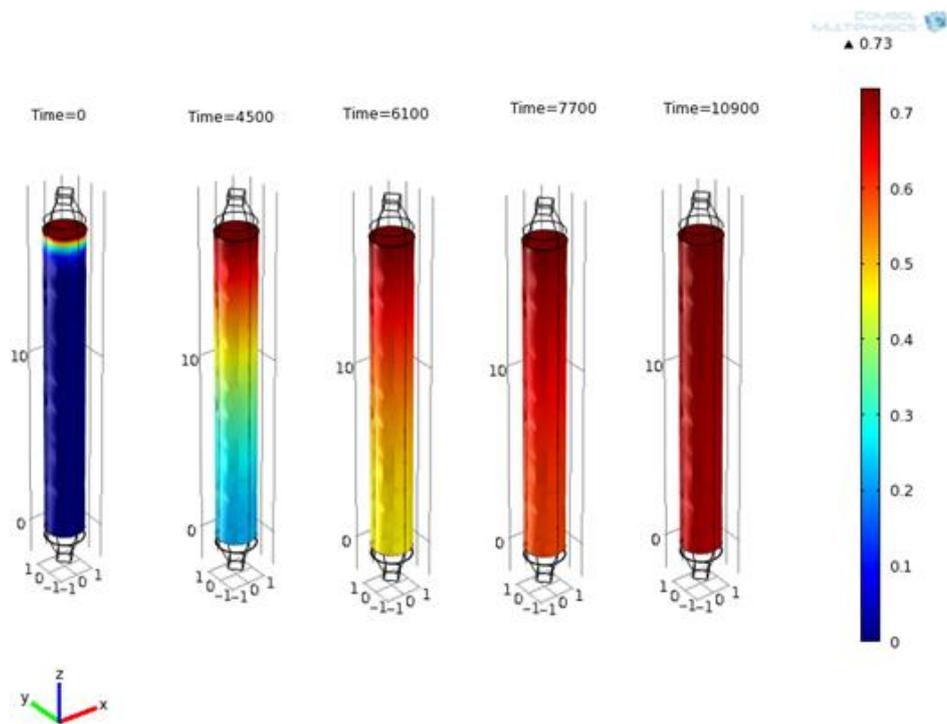


Figura 55 - Animação gráfica de Dantas (2009),  $y=0,2$  a  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

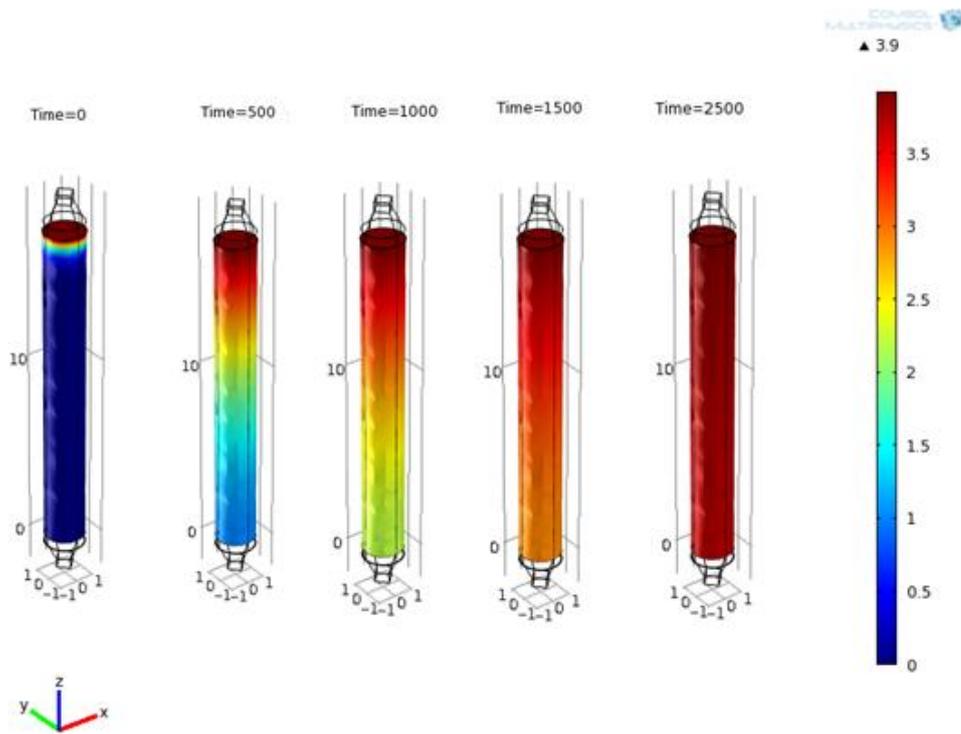


Figura 56 - Animação gráfica de Dantas (2009),  $y=0,1$  a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

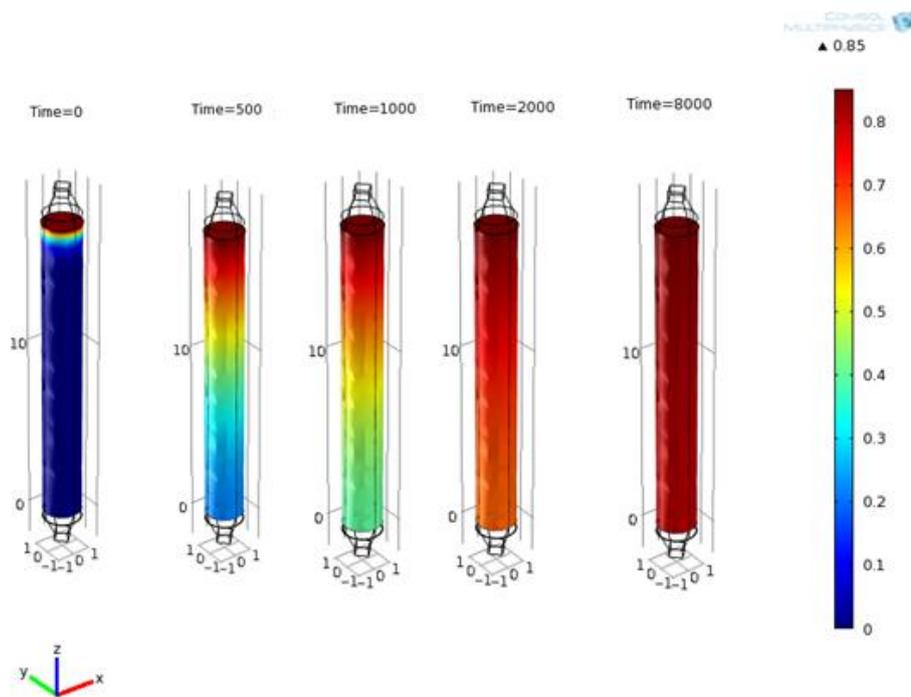


Figura 57 - Animação gráfica de Dantas (2009),  $y=0,2$  a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

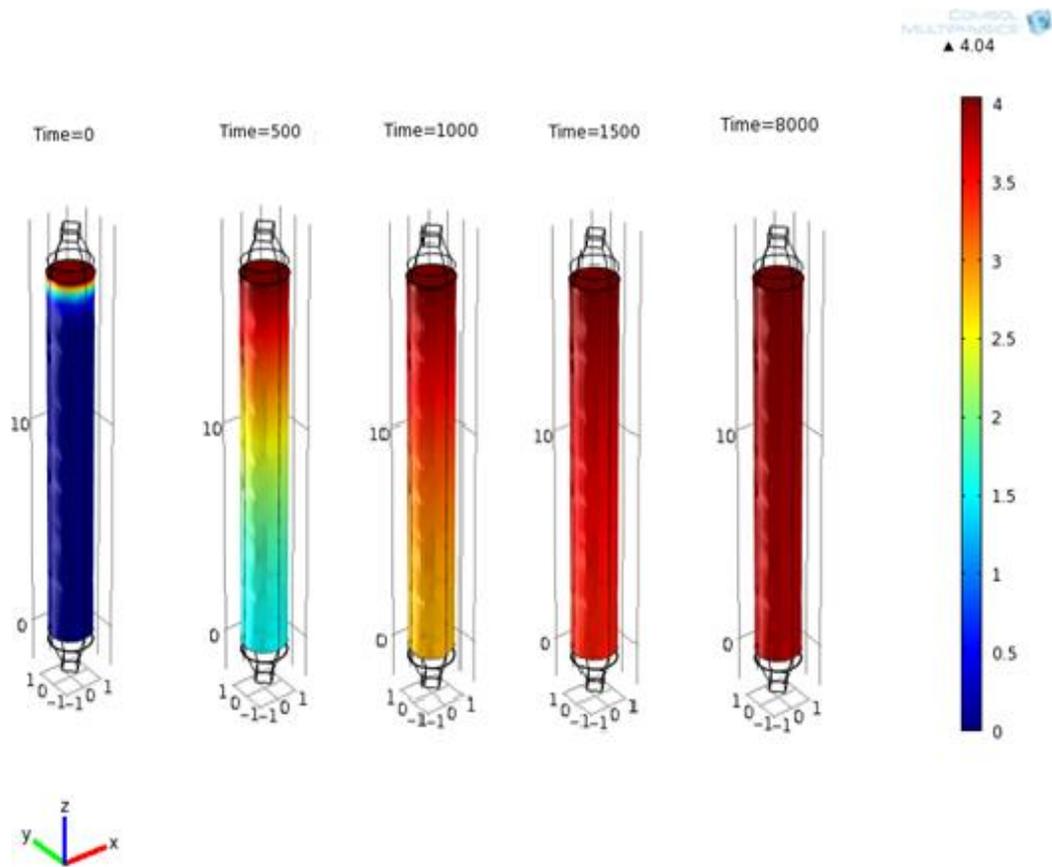


Figura 589 - Animação gráfica de Dantas (2009),  $y=0,1$  a  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

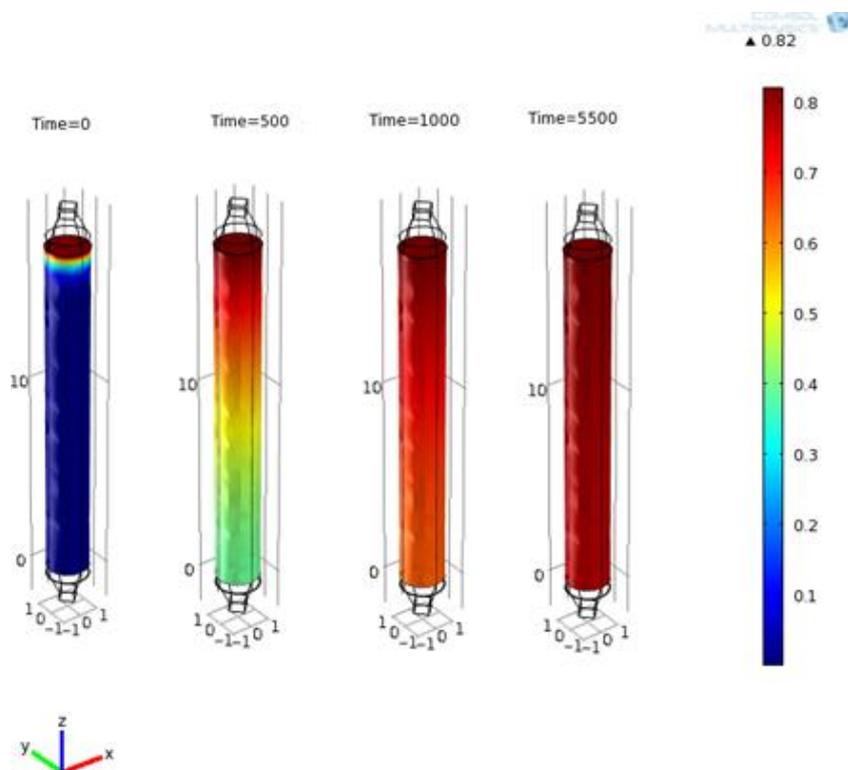


Figura 59 - Animação gráfica de Dantas (2009),  $y=0,2$  a  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Através dos resultados obtidos das simulações para o meio líquido-sólido do caso 1 de Soares (1998) e do meio gasoso-sólido do caso 2 de Dantas (2009), notou-se que o software COMSOL conseguiu representar de forma satisfatória do perfil da curva de ruptura experimentais, porém com ambas simulações teve o ponto de ruptura atingido antes do obtio experimentalmente, isso pode ser atribuído a um erro sistemático das simulações.

### 5.3. PERDA DE CARGA

A importância do estudo da queda de pressão no leito fixo está relacionada ao meio poroso compactado resistente e que deve proporcionar uma boa percolação para o fluido sem grande perda de carga, assim mantendo um contato eficiente entre os meios: líquido ou gasoso.

Através do software COMSOL realizou-se a análise da queda de pressão em um meio poroso para analisar o comportamento da pressão ao longo do leito. As simulações de Soares (1998) e de Dantas (2009) tiveram os seguintes perfis como apresentado pelas figuras 60 e 61. Com a queda de pressão em Pa e tempo em segundo.

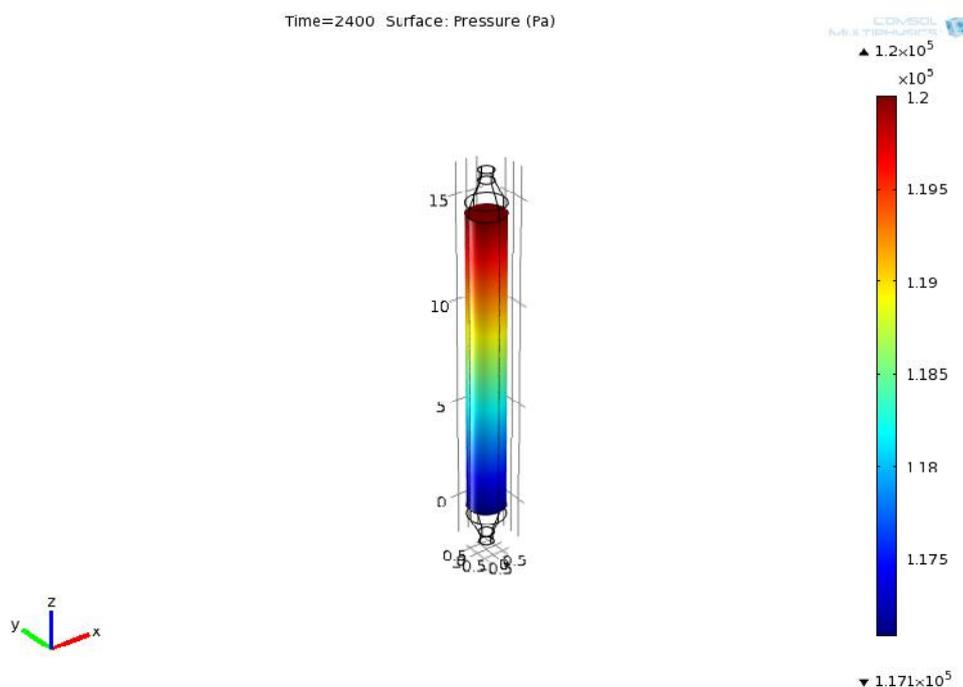


Figura 60 – Perda de carga no meio poroso em leito fixo de Soares (1998) com  $W = 20$   $\text{m}^2/\text{s}$ .

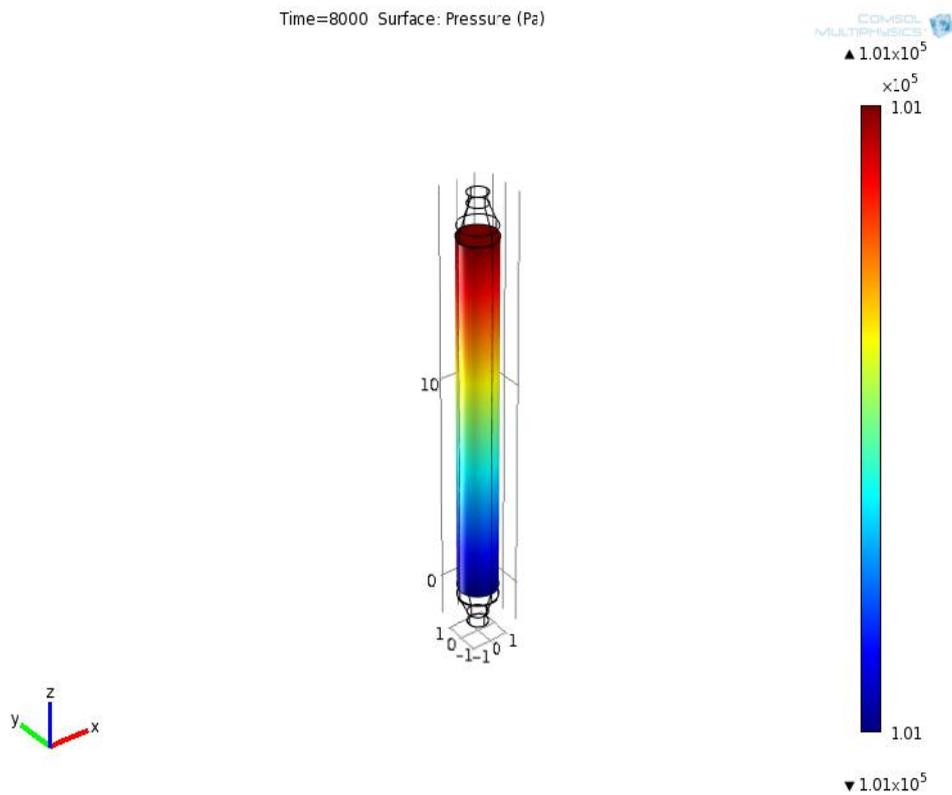


Figura 61- Perda de carga do meio poroso gás-sólido Dantas (2009).

Através das simulações realizadas com o software COMSOL, nota-se que para a o meio líquido-sólido, figura 60, a queda de pressão é pequena, pois a velocidade que o fluido escoar é pequena. Já para o meio gasoso-sólido, figura 61, a queda de pressão do leito é desprezível.

## 6. CONCLUSÕES

Com a utilização do software comercial COMSOL Multiphysics realizou-se simulações relacionadas ao fenômeno de adsorção em leito fixo para prever o comportamento da curva de ruptura. Assim, realizaram-se duas simulações em dois casos diferentes: um para fase líquida e outro para fase gasosa, os resultados obtidos das simulações que utilizaram dados experimentais de Soares (1998) e Dantas (2009), conseguiram prever o perfil da curva de ruptura experimental.

As simulações apresentaram um comportamento sistemático referente ao ponto de ruptura do leito, onde se inicia a adsorção do adsorvato pelo adsorvente. O ponto de ruptura simulado foi inferior ao experimental, assim, não conseguindo prever o comportamento inicial da adsorção. Uma explicação que pode ser atribuída é referente à solução numérica que depende dos dados de equilíbrio e de parâmetros fluidodinâmicos que são obtidos experimentalmente ou preditos o que pode explicar esse desvio encontrado.

Através da análise dos parâmetros que afetam o comportamento da curva de ruptura, observou-se a importância do coeficiente de dispersão mecânica, que está relacionado à movimentação do fluido pelo meio poroso. O coeficiente de dispersão mecânica afeta a inclinação da curva de ruptura, assim, adsorvendo mais rapidamente ou mais lentamente o adsorvato, acarretando a melhora ou piorando o tempo de exaustão do leito.

O estudo realizado sobre a isoterma de adsorção para a simulação da fase líquida foi relacionada a dois parâmetros: capacidade máxima de adsorção e a constante de adsorção de Langmuir mostraram que a capacidade máxima de adsorção de Langmuir tem um papel fundamental na isoterma de saturação, pois é ela que rege a velocidade que o adsorvente adsorverá o poluente. Para a simulação da fase gasosa que se utilizou a isoterma de Henry quanto maior sua constante mais lentamente ocorrerá a adsorção do adsorvato.

Analisando a influência da vazão volumétrica, notou-se a influência significativa na velocidade de saturação do leito, o qual ocasiona uma adsorção mais rápida ou mais lenta. Também observou que quando a vazão é muito pequena, ela atinge um ponto que não altera mais a saturação do leito.

Os parâmetros relacionados à tortuosidade e a porosidade do leito não são significativos para acarretarem uma alteração no comportamento da curva de ruptura.

A queda de pressão do leito fixo que foi utilizada para prever o comportamento da velocidade de saturação do leito foi adquirida através da equação de Ergun, pois os dois casos simulados de Soares (1998) e Dantas (2009) possuem um comportamento constante da velocidade no leito fixo.

Pela grande lacuna de trabalhos disponível na literatura que utilizam o software COMSOL Multiphysics para simular fenômenos de transferência de massa, tornou-se em uma grande dificuldade para construir as condições de contorno adequadas que conseguissem representar o perfil de saturação do leito fixo, a curva de ruptura.

Para concluir as simulações de Soares (1998) e Dantas (2009) para mostrar a eficiência do COMSOL foram encontradas várias dificuldades, a primeira foi pela atualização da versão do software, o qual deparou-se na diferença da construção das geometrias e a realização das construções das simulações. Porém, após o período de adaptação com a versão 4.0 observou-se que se trata de uma versão mais completa tendo suas peculiaridades. A segunda dificuldade foi a escolha das condições de contorno para prever o comportamento da adsorção. A terceira foi a análise dos parâmetros que afetam o comportamento da curva de ruptura. A quarta e mais importante está ligada ao tempo computacional para obtenção dos resultados chegando em torno de 48 horas a 120 horas de simulações, por se tratar de simulações complexas que utilizam duas interfaces interligadas para obtenção dos resultados. As simulações foram realizadas com um conjunto de computadores dispostos em: um computador de 7 processadores e mais cinco computadores com 4 processadores cada, isso acabou limitando a tolerância das simulações, pois restringiu-se o número de iterações. Através dessas simulações realizadas, observou-se a importância na utilização de cluster computacional para conseguir resultados com menor número de erros e não deparar-se com o fator limitante no tempo computacional.

O COMSOL mostrou-se eficiente para simular os sistemas líquido-sólido e gás-sólido, o qual necessita das propriedades físico-químicas do adsorvato, porosidade do leito, permeabilidade do meio poroso, isoterma de equilíbrio, mecanismos de difusão e tortuosidade do leito.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Validar o software com dados experimentais obtidos em diferentes colunas, porém, com os mesmos materiais para o completo entendimento dos desvios obtidos em relação à curva de ruptura e a significância dos parâmetros.
- Melhorar as condições de contornos para observar a existência de alteração nos resultados.
- Analisar o porquê e motivos que as isotermas de Langmuir e Freundlich não conseguiram convergir para o experimental.
- Com o auxílio de uma série de computadores dispostos em paralelos ou em série aumentando o poder computacional, se o aumento do número de iterações na ordem de 5 vezes acarreta alteração nos resultados.
- Realizar estudos comparativos dos diferentes programas de Fluidodinâmica Computacional como o CFX (ANSYS, 2012) e o Openfoam (OPENFOAM, 2012).

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMARAL, H.M.C., “O método dos elementos finitos-aplicando a análise de estruturas fundamentos”. Disponível em: [www.cct.uema.br/Cursos.../ACE-08-01-FEM-Fundamentos\\_FEM.pdf](http://www.cct.uema.br/Cursos.../ACE-08-01-FEM-Fundamentos_FEM.pdf). Acessado em 16/02/2012. ANSYS, Disponível em : <http://www.ansys.com/Products/Simulation+Technology/Fluid+Dynamics/ANSYS+CFX>, Acessado em: 15/02/2012.

ATANÁSIO, G. “UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA – UFSC PROGRAMA DE RECURSOS HUMANOS DA ANP PARA O SETOR PETRÓLEO E GÁS – PRH” – Florianópolis. Agosto, 2002.

BLANCO, M.M.F.S, Remoção de Fenol em Solução Aquosa com Carvão Mineral, Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

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.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Amer. Chem. Soc.*; 60; 309 – 319; 1938.

BRETSCHNEIDER; B.; KURFURST; J., “Air Pollution control technology”. Amsterdam: Elsevier, p. 296, (1987).

CARPINÉ, D. “Recuperação do aroma alcóol fenilético por adsorção em batelada e em coluna.” Dissertação de mestrado no Programa de Tecnologia em Alimentos pela Universidade Federal do Paraná-UFPR-Curitiba, 2011.

CASTILLA, C. et. al. “Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials”, *Carbon*, 42, 83-94, 2004.

CAVALCANTE Jr., C. L. “Separação de Misturas por Adsorção: dos Fundamentos ao Processamento em Escala Comercial.” Tese submetida ao concurso público para Professor Titular do Departamento de Engenharia Química da UFC – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 1998.

CHEN, J. P., WANG, L. “Characterization of metal adsorption kinetic properties in batch and fixed bed reactors”, *Chemosphere*, v.54, p. 397-404, 2004.

CHERN, J.M. et. al. “Adsorption of nitrophenol onto activated carbon: isotherms and breakthrough curves”. Department of Chemical Engineering, Tatung University, Taiwan. Received 18 December 2000; received in revised form 23 April 2001; accepted 8 May 2001

CHEREMISINOFF, P.N., ELLERBUSCH, F. *Carbon Adsorption Handbook*. Ann Arbor Science 1 Ed, 1978.

CLARK, W. M. "COMSOL Multiphysics Models for Teaching Chemical Engineering Fundamentals: Absorption Column Models and Illustration of the Two-Film Theory of Mass Transfer" COMSOL Conference 2008 Boston.

COMITI, J. M. et. al., "Mass transfer in fixed-beds: proposition of a generalized correlation based on an energetic criterion". Chemical Engineering Science, 55, p. 5545-5554, 2000.

COMSOL. Disponível em: [www.comsol.com](http://www.comsol.com). Acessado em 01/06/2010.

COONEY, D. O., "Adsorption Design for Wastewater Treatment", Lewis Publishers, USA (1999).

COSTA, C. A., "Sorção de Íons Cobre, Níquel e Zinco com o Rejeito do beneficiamento de Carvões e outros Matérias Alternativos", Dissertação de Mestrado, Universidade federal do rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS, Brasil, 64p., 1998.

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

DANTAS, T. L. P. "Separação de dióxido de carbono por adsorção a partir de misturas sintéticas do tipo gás de exaustão." Tese de Doutorado submetida ao curso de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis-Santa Catarina – Brasil. Fevereiro de 2009.

DWIVEDI, P. N.; UPADHYAY, S. N. "Particle-Fluid Mass Transfer in Fixed and Fluidized Beds. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development", 16, p.157-1965, 1977.

FERREIRA, H.H.M.E., "Escoamento de fluidos newtonianos e viscoelásticos em torno de um cilindro: Estudo numérico de efeitos tridimensionais". Dissertação de mestrado pela Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Setembro de 2006.

FREEZE, R. A.; CHERRY, J. A. Groundwater. Prentice-hall, Englewood Cliffs, NJ. 604p. (1979).

FONTES, C.E., et. al. "Introdução a Fluidodinâmica Computacional". Escola Piloto Virtual, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (2005).

GOMES, L. L. V. "Adsorção como alternativa para dessulfurização profunda da gasolina brasileira: estudo para remoção do benzotiofeno". Monografia de conclusão de curso pela Universidade Federal do Ceará Centro de Tecnologia. Fortaleza 2010.

GLUECKAUF, E., COATES, J. J. "Theory of Chromatography Part IV: The influence of incomplete equilibrium on the front boundary of chromatograms and on the effectiveness of separation", J. Chem. Soc., 1315-1321, 1947.

HINES, A. L., MADDOX, R. N., "Mass Transfer: Fundamentals and Applications",

Prentice-Hall PTR, New Jersey, 1985, 542 p.

HODAPP, M. J. “Modelagem e simulação de um leito fluidizado: um estudo comparativo”. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP. Campinas. Fevereiro, 2009.

HUMBLE, P. H. et. al. “Finite element modeling of adsorption processes for gas separation and purification”. Monitoring Research Review: Ground-Based Nuclear Explosion Monitoring Technologies.2009.

JACKSON, Y. Z. “Modeling Gas Absorption “A Major Qualifying Project Report submitted to the Faculty of the WORCESTER POLYTECHNIC INSTITUTE in partial fulfillment of the requirements for the Degree of Bachelor of Science. April 24, 2008.

JÓLY, A.V.V. et.al. “Dynamic Adsorption with FEMLAB, Modeling breakthrough curves of gaseous pollutants through activated carbon beds”. COMSOL Multiphysics User's Conference 2005 Paris.

KACZMARSKI, K.; et. al.. “Modeling fixed – bed adsorption columns through orthogonal collocations on moving finite elements”. Computers Chem. Eng., v. 21, n. 6, p. 641- 660,1997.

KLEINUBING, S.J. “Remoção de cádmio, chumbo e cobre utilizando zeólita natural clinoptilolita em coluna de leito fixo”. Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP. Campinas – SP 2006

KOUYOUMDJIEV, M.S. “Kinetics of Adsorption from Líquid Phase on Activated Carbon”. Thesis of doctor at the Eindhoven University of technology, 1992.

LAVINCH, R. R. “Simulação de uma coluna de leito fixo para remoção de poluentes de gás e petróleo.” Monografia da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis SC, abril de 2003.

LOTTI, R.S. et. al.“Aplicabilidade científica do método dos elementos finitos”. Maringá, v. 11, n. 2, p. 35-43, mar./abril 2006.

LUZ, D. A. “Estudo de Equilíbrio e Dinâmica de Adsorção em Leito Fixo para o Sistema Glicose/Frutose em Resinas Catiônicas: Aplicação ao Suco de Caju Clarificado.” Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Ceará-UFC. Fortaleza, 2006.

MACHADO JR., M “Simulação numérica da separação de misturas CH<sub>4</sub>/He e CO<sub>2</sub>/He em colunas de adsorção em leito fixo”. Dissertação de mestrado pela Universidade federal de Santa Catarina-UFSC. Florianópolis – SC-junho de 2009.

MARIANO, G.C. “Estudo do Escoamento Imiscível Água/Óleo Mediante Experimentação em Célula de Hele-Shaw e Simulação CFD”. Dissertação de mestrado– Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis - SC, 2008.

MARQUES, A.C. “Desenvolvimento de modelo numérico utilizando o método dos volumes finitos em malhas não-estruturadas”. Dissertação submetida para título de mestre. Federal do Espírito Santo. Vitória 2005.

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

MIGUEZ, M.F. “Estudo em CFD do Escoamento de Líquido e da Geração de Área Efetiva em Recheios”. Projeto de Final de Curso Julho de 2008. PROGRAMA EQ-ANP- Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria do Petróleo e Gás Natural Rio de Janeiro, RJ – Brasil Julho de 2008.

MITCHELL, J.K. Conduction phenomena: from theory to geotechnical practice. 31st. [s.l.]: [s.n.], 1991.

MONIER. M.; AYAD. D. M.; WEY, Y.; SARHAN, A. A. “Adsorption of Cu(II), Co(II) and Ni(II) ions by modified magnetic chitosan chelating resin”. Journal of Hazardous Materials, v. 177, p. 962-970, 2010

NASCENTES, R. “Estudo da mobilidade de metais pesados em um solo residual compactado”. Tese de doutorado apresentada à Universidade Federal de Viçosa. VIÇOSA MINAS GERAIS – 2006.

NAVARRO, M.L.M.C. “Dessulfurização da gasolina or adsorção em zeolitas y trocadas com cobre.” Tese de doutorado Curso de Pós – Graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal de Santa Catarina, 2003

NEVES, S.B. “Adsorção líquido-sólido estudo experimental e modelagem de uma coluna de leito fixo”. Dissertação de mestrado pela Universidade da Bahia Salvador, BA – Brasil- Setembro 1995.

NITTA, T., SHIGETOMI, T., KURO-OKA, M., KATAYAMA, T., “An Adsorption Isotherm of Multi- Site Occupancy Model for Homogeneous Surface”, J. Chem. Eng. Jpn. 17, 39-45 (1984).

OPENFOAM, Disponível em: <http://www.openfoam.com>. Acessado em: 15/02/2012.

PERRY, R.H.et. al.. ”Perry’s Chemical Engineers’ Handbook”. 8<sup>a</sup>ed, New York: McGraw-Hill, 2008.

PERUZZO, L.C. “Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da industria têxtil em coluna de leito fixo.” Dissertação de mestrado Curso de Pós – Graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.

REED, N. “Modeling Flow through a Fixed Bed Packed Reactor”. 2008.

RIBEIRO, F.L.B. “ Introdução ao método dos elementos finitos”. Programa de Engenharia Civil- COPPE/UFRJ). Curso-Março de 2004.

RODRIGUES, A. E. et. al.. “Processos de adsorção em leito fixo: fundamentos”. In: REINOSO, Francisco Rodríguez (Comp.). Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales. Madrid: CYTED, 2004. Cap.1, p. 1-14.

RUTHVEN, D.M. “Principles of Adsorption and Adsorption Processes”, Wiley – Interscience Publication, New York :1984.

SEGUIN, D.; et. al.. “Liquid-solid mass transfer in packed beds of variously shaped particles at low Reynolds numbers: experiments and model”. The Chemical Engineering Journal, 63, p. 1-9, 1996.

SILVA, E. A. B. “Modelagem e simulação numérica de uma unidade de leito móvel simulado”. Florianópolis, 2000. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina.

SINCAR, S.et. al..”Adiabatic adsorption of bulk binary mixtures: analysis by constant pattern model”. Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev, p.271-280, abr. 1983.

SOARES, J.L. “Remoção de Corantes Têxteis por Adsorção em Carvão Mineral Ativado com Alto Teor de Cinzas.” Dissertação de Mestrado, Curso de Pós –Graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal de Santa Catarina, 1998.

SOUZA, R.M. “O método dos elementos finites aplicado ao problema de condição de calor”. Apostila do curso de Engenharia Civil, Universidade Federal do Pará. Belém, maio de 2003.

STEPHEN, J. A.et. al.. “Mass transfer processes in the adsorption of basic dyes by peanut hulls, Industrial Engineering Chemical Research”, v. 44, p. 1942-1949, 2005.

SUZUKY.M, “Adsorption Engineering” Elsevier, 1990.

TAVARES, K. T. “Remoção de compostos BTEX de soluções aquosas por adsorção”. Florianópolis, 08 de agosto de 2007. Dissertação de mestrado pela Universidade Federal de Santa Catarina.

TEMKIN M. J.; PYZHEV, V. “Recent modifications to Langmuir isotherms”. Acta Physiochim USSR, v. 12, p. 217-222, 1940.

TONDEUR, D.; GORIUS, A.; BAILLY, M. “Dynamics of fixed bed adsorbers”. Nato Asi adsorption: SCIENCE & TECHNOLOGY”; Vimeiro, Portugal; July; 1988.

TOPOGRAFIA\_ UFSC, Disponível em: <http://www.topografia.ufsc.br/Ajustamento.pdf>, Acessado em 15/02/2012.

TOTH, J. “State equations of the solid-gas interface layers”. Acta Chimica Academiae Scientinum Hungaricae, 69, p. 311-328, 1971.

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

WALKER, G. M. e WEATHERLEY, L. R. “Adsorption of dyes from aqueous solution – the effect of adsorbent pore size distribution and dye aggregation”. *Chemical Engineering Journal* 83. pp. 201-206. 2001.

WONG, S.; BIOLETTI, R. “Carbon dioxide Separation Technologies. Carbon & Energy” Management, Alberta Research Council, Edmonton, Alberta, Canadá, 2002.

WAKAO, N.; FUNAZKRI.T. “Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid mass transfer coefficients in packed beds: Correlation of Sherwood numbers”. *Chemical Engineering Science*, 33, p. 1375-1384, 1978.

ZAMBON, G. A., “Remoção de Chumbo (Pb<sup>2+</sup>) utilizando Zeólita Natural Clinoptilolita” Dissertação de Mestrado pela FEQ/UNICAMP, Campinas-SP, 2003.

## ANEXOS

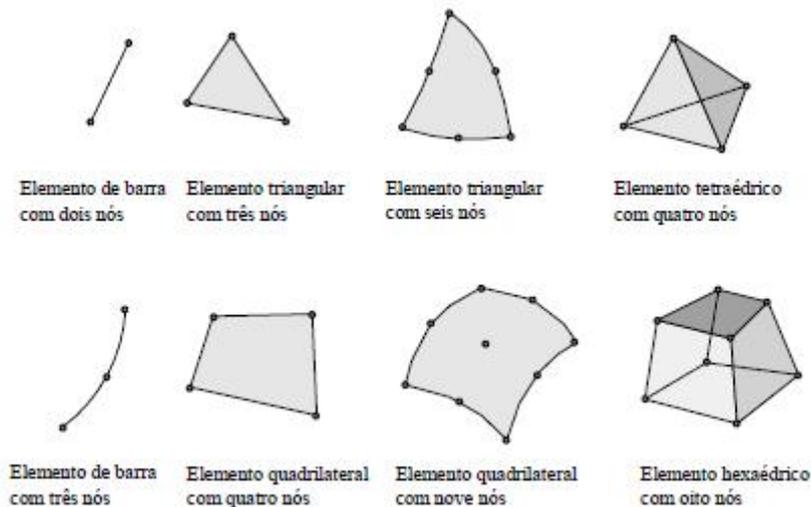
### ANEXO A

#### ELEMENTOS FINITO

O *Método dos Elementos Finitos* (MEF) consiste em diferentes métodos numéricos que aproximam a solução de problemas de valor de fronteira descritos tanto por equações diferenciais ordinárias quanto por equações diferenciais parciais através da subdivisão da geometria do problema em elementos menores, chamados *elementos finitos*, nos quais a aproximação da solução exata pode ser obtida por *interpolação* de uma solução aproximada (AMARAL, 2012).

#### Idéia básica do Método dos Elementos Finitos

Os elementos finitos utilizados na discretização (subdivisão) do domínio do problema são conectados entre si através de determinados pontos, denominados nós ou pontos nodais. Ao conjunto de elementos finitos e pontos nodais, dá-se, usualmente o nome de malha de elementos finitos. Diversos tipos de elementos finitos já foram desenvolvidos. Estes apresentam formas geométricas diversas (por exemplo, triangular, quadrilateral, cúbico, etc) em função do tipo e da dimensão do problema (se uni, bi, ou tridimensional) (SOUZA, 2003). A figura abaixo ilustrada por Souza (2003) apresenta a geometria de vários tipos de elementos finitos.

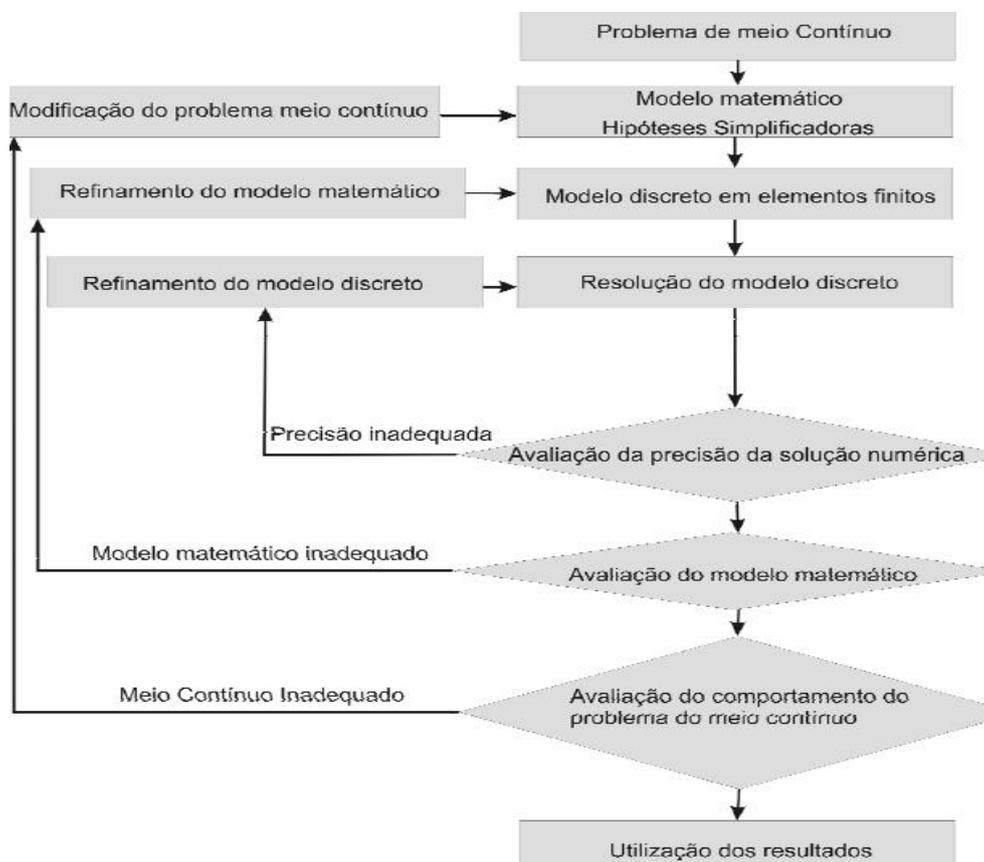


A precisão do método depende da quantidade de nós e elementos, e do tamanho e tipo dos elementos presentes na malha. Um dos aspectos mais importantes do MEF diz respeito a sua convergência. Embora trata-se de um método aproximado, pode-se demonstrar que em uma malha consistente, a medida que o tamanho dos elementos finitos tende a zero, e consequentemente, a quantidade de nós tende a infinito, a solução obtida converge para a

solução exata do problema (SOUZA, 2003).

Modelos MEF: deslocamentos ou de rigidez, forças ou da flexibilidade, híbrido e misto (AMARAL, 2012).

A figura abaixo ilustrada por Amaral (2012). apresenta um esquema para solução de problemas de meio contínuo através do método de elementos finitos:



### APROXIMAÇÃO POR ELEMENTOS FINITOS

O método MEF resolve por aproximação o problema na forma variacional. O domínio é discretizado em elementos, resultando em uma malha com  $n$  pontos nodais. São utilizadas aproximações do tipo (RIBEIRO, 2004):

$$u(x) = \sum_{j=1}^n N_j(x) u_j, u(x) \in U \left( U \subset \bar{U} \right)$$

$$w(x) = \sum_{i=1}^n \varphi_i(x) w_i, w(x) \in W \left( W \subset \bar{W} \right)$$

Onde  $N_j$  e  $\varphi_i$  são funções de interpolação, e  $u_j$   $w_j$  são coeficientes constantes. A figura abaixo apresenta a discretização do domínio em  $(n-1)$  elementos lineares. As funções de interpolação  $N_j$  (lineares neste caso) são definidas no nó  $j$ , de modo que:

$$N_j(x) = \begin{cases} 1, & \text{para } x=x_j \\ 0, & \text{para } x=x_i \ (i \neq j) \end{cases}$$

## ANEXO B

Tabela com os dados das Regressões matemática das isoterma de Henry, Freundlich e Langmuir feita no Excel.

Henry		H=	0,105138295	Freundlich		n=	2
						K=	2,316604622
q(mg/g)	C (g/L)	qreg (mg/g)	Erro	q(mg/g)	C (g/L)	qreg (mg/g)	Erro
0,68	0,004	0,42055318	6,73165E-02	0,68	0,004	0,04857886	2,274112E-03
0,85	0,0061	0,64134360	4,33749E-02	0,85	0,0061	0,11297622	1,251315E-02
1,05	0,007	0,73596807	9,86160E-02	1,05	0,007	0,14877277	2,172577E-02
1,8	0,0101	1,06189678	5,44796E-01	1,8	0,0101	0,30972063	9,447110E-02
2,37	0,0215	2,26047334	1,19960E-02	2,37	0,0215	1,40347377	1,961029E+00
2,49	0,0219	2,30252866	3,51455E-02	2,49	0,0219	1,45618184	2,110972E+00
2,87	0,0264	2,77565099	8,90173E-03	2,87	0,0264	2,11609536	4,461954E+00
3,06	0,0277	2,91233077	2,18062E-02	3,06	0,0277	2,32962983	5,408505E+00
3,47	0,0313	3,29082863	3,21023E-02	3,47	0,0313	2,97451426	8,820701E+00
3,53	0,0375	3,94268606	1,70309E-01	3,53	0,0375	4,26962680	1,819023E+01
3,85	0,0402	4,22655946	1,41797E-01	3,85	0,0402	4,90658681	2,402510E+01
			1,17632E+00				6,51095E+01
Langmuir		KL=	16,88020932			cpmax=	0,010481224
q(mg/g)	C (g/L)	qreg (mg/g)	Erro				
0,68	0,004	0,65016534	8,901069E-04				
0,85	0,0061	0,95091502	1,018384E-02				
1,05	0,007	1,07240023	5,017705E-04				
1,8	0,0101	1,46058221	1,152044E-01				
2,37	0,0215	2,57776633	4,316685E-02				
2,49	0,0219	2,61007237	1,441737E-02				
2,87	0,0264	2,94864310	6,184737E-03				
3,06	0,0277	3,03867070	4,549390E-04				
3,47	0,0313	3,27200939	3,920028E-02				
3,53	0,0375	3,62625018	9,264098E-03				
3,85	0,0402	3,76443958	7,320585E-03				
			2,46789E-01				

## ANEXO C

Tabela com dados de modelagem com as isotermas de Langmuir, Henry e Freundlich

Experimental		Langmuir, D=0,001		Henry, D=0,001		Freundlich, D=0,001, n=2		
Tempo (min)	Tempo (seg)	C (g/L)	C(mol/m <sup>3</sup> )	C(g/L)	C(mol/m <sup>3</sup> )	C(g/L)	C(mol/m <sup>3</sup> )	C(g/L)
0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	60	0	0	0	0	0	0,00591	0,00451
2	120	0	0	0	0	0	0,01060	0,00809
4	240	0	0,006	0,005	0,009	0,007	0,018	0,014
6	360	0	0,015	0,012	0,017	0,013	0,023	0,018
8	480	0	0,026	0,020	0,024	0,018	0,028	0,021
9	540	0,001	0,031	0,023	0,027	0,021	0,030	0,023
10	600	0,003	0,035	0,027	0,030	0,023	0,031	0,024
11	660	0,004	0,039	0,030	0,033	0,025	0,033	0,025
11,6	696	0,006	0,042	0,032	0,035	0,027	0,034	0,026
12	720	0,008	0,043	0,033	0,036	0,028	0,034	0,026
12,7	762	0,011	0,046	0,035	0,038	0,029	0,035	0,027
13,3	798	0,016	0,048	0,036	0,039	0,030	0,036	0,028
13,8	828	0,023	0,049	0,038	0,041	0,031	0,037	0,028
14,4	864	0,029	0,051	0,039	0,042	0,032	0,038	0,029
15	900	0,034	0,053	0,040	0,043	0,033	0,038	0,029
15,4	924	0,037	0,054	0,041	0,044	0,034	0,039	0,030
16	960	0,039	0,055	0,042	0,045	0,035	0,040	0,030
16,5	990	0,040	0,056	0,043	0,046	0,035	0,040	0,031
17	1020	0,041	0,057	0,043	0,047	0,036	0,041	0,031
17,6	1056	0,042	0,058	0,044	0,048	0,037	0,041	0,032
18,3	1098	0,043	0,059	0,045	0,049	0,038	0,042	0,032
19	1140	0,044	0,060	0,046	0,050	0,038	0,043	0,033
19,8	1188	0,045	0,061	0,047	0,052	0,039	0,043	0,033
20,5	1230	0,046	0,062	0,047	0,053	0,040	0,044	0,034
21	1260	0,046	0,062	0,048	0,053	0,041	0,045	0,034
22,6	1356	0,047	0,063	0,048	0,055	0,042	0,046	0,035
23,2	1392	0,048	0,064	0,049	0,056	0,042	0,047	0,035
24	1440	0,048	0,064	0,049	0,057	0,043	0,047	0,036
24,5	1470	0,048	0,065	0,050	0,057	0,043	0,048	0,036
25,6	1536	0,049	0,065	0,050	0,058	0,044	0,048	0,037
26	1560	0,049	0,065	0,050	0,058	0,044	0,049	0,037
27	1620	0,050	0,065	0,050	0,059	0,045	0,049	0,038
29	1740	0,050	0,065	0,050	0,060	0,046	0,051	0,039
30	1800	0,050	0,065	0,050	0,061	0,046	0,051	0,039
32	1920	0,050	0,065	0,050	0,062	0,047	0,053	0,040
34	2040	0,050	0,065	0,050	0,062	0,047	0,054	0,041
36	2160	0,050	0,065	0,050	0,063	0,048	0,055	0,042
38	2280	0,050	0,065	0,050	0,064	0,049	0,056	0,042

40	2400	0,050	0,065	0,050	0,064	0,048	0,056	0,043
41,67	2500	0,050	0,065	0,050	0,064	0,049	0,057	0,043
43,33	2600	0,050	0,065	0,050	0,064	0,049	0,058	0,044
45,00	2700	0,050	0,065	0,050	0,065	0,050	0,058	0,044
46,67	2800	0,050	0,065	0,050	0,065	0,050	0,059	0,045
48,33	2900	0,050	0,065	0,050	0,065	0,050	0,059	0,045
50,00	3000	0,050	0,065	0,050	0,065	0,050	0,059	0,045
51,67	3100	0,050	0,065	0,050	0,065	0,050	0,060	0,046
66,67	4000	0,050	0,065	0,050	0,065	0,050	0,062	0,048
83,33	5000	0,050	0,065	0,050	0,065	0,050	0,065	0,050
85,00	5100	0,050	0,065	0,050	0,065	0,050	0,065	0,050
86,67	5200	0,050	0,065	0,050	0,065	0,050	0,065	0,050
88,33	5300	0,050	0,065	0,050	0,065	0,050	0,065	0,050

---

## ANEXO D

Tabela com diferentes tensor de dispersão mecânica utilizando a isoterma de Langmuir

D=0,001(m <sup>2</sup> /s)		D=0,0009(m <sup>2</sup> /s)		D=0,0007(m <sup>2</sup> /s)		D=0,00048(m <sup>2</sup> /s)	
Erro	Erro <sup>2</sup>	Erro	Erro <sup>2</sup>	Erro	Erro <sup>2</sup>	Erro	Erro <sup>2</sup>
0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0
0,005	0,000025	0,004	0,000016	0,002	0,000004	0	0
0,012	0,000144	0,01	0,0001	0,005	0,000025	0,002	0,000004
0,02	0,0004	0,017	0,000289	0,012	0,000144	0,005	0,000025
0,0216	0,000467	0,0186	0,000346	0,0126	0,000159	0,0056	3,14E-05
0,0241	0,000581	0,0211	0,000445	0,0131	0,000172	0,0061	3,72E-05
0,0256	0,000655	0,0226	0,000511	0,0146	0,000213	0,0066	4,36E-05
0,0248	0,000615	0,0218	0,000475	0,0148	0,000219	0,0058	3,36E-05
0,0246	0,000605	0,0206	0,000424	0,0136	0,000185	0,0046	2,12E-05
0,0238	0,000566	0,0198	0,000392	0,0118	0,000139	0,0038	1,44E-05
0,0205	0,00042	0,0165	0,000272	0,0095	9,03E-05	0,0005	2,5E-07
0,015	0,000225	0,01	0,0001	0,003	0,000009	0,047	0,002209
0,01	0,0001	0,006	0,000036	-0,002	4E-06	-0,011	0,000121
0,0065	4,23E-05	0,0025	6,25E-06	-0,0045	2,03E-05	-0,0135	0,000182
0,0044	1,94E-05	0,0004	1,6E-07	-0,0066	4,36E-05	-0,0166	0,000276
0,0035	1,23E-05	-0,0005	2,5E-07	-0,0075	5,63E-05	-0,0165	0,000272
0,0029	8,41E-06	-0,0011	1,21E-06	-0,0081	6,56E-05	-0,0171	0,000292
0,0016	2,56E-06	-0,0014	1,96E-06	-0,0084	7,06E-05	-0,0184	0,000339
0,0018	3,24E-06	-0,0022	4,84E-06	-0,0082	6,72E-05	-0,0182	0,000331
0,002	4E-06	-0,002	4E-06	-0,008	6,4E-05	-0,017	0,000289
0,002	4E-06	-0,002	4E-06	-0,008	0,000064	-0,017	0,000289
0,0019	3,61E-06	-0,0021	4,41E-06	-0,0071	5,04E-05	-0,0171	0,000292
0,0014	1,96E-06	-0,0016	2,56E-06	-0,0066	4,36E-05	-0,0166	0,000276
0,0016	2,56E-06	-0,0024	5,76E-06	-0,0064	4,1E-05	-0,0164	0,000269
0,0007	4,9E-07	-0,0013	1,69E-06	-0,0063	3,97E-05	-0,0143	0,000204
0,0013	1,69E-06	-0,0017	2,89E-06	-0,0057	3,25E-05	-0,0137	0,000188
0,0012	1,44E-06	-0,0008	6,4E-07	-0,0048	2,3E-05	-0,0128	0,000164
0,0016	2,56E-06	-0,0014	1,96E-06	-0,0054	2,92E-05	-0,0134	0,00018
0,0014	1,96E-06	-0,0016	2,56E-06	-0,0046	2,12E-05	-0,0126	0,000159
0,001	0,000001	-0,001	0,000001	-0,005	0,000025	-0,012	0,000144
0,0004	1,6E-07	-0,0016	2,56E-06	-0,0046	2,12E-05	-0,0116	0,000135
0,0003	9E-08	-0,0007	4,9E-07	-0,0037	1,37E-05	-0,0097	9,41E-05
0	0	-0,001	0,000001	-0,003	9E-06	-0,009	0,000081
0	0	-0,001	0,000001	-0,002	4E-06	-0,008	0,000064
0	0	0	0	-0,002	4E-06	-0,006	3,6E-05
0	0	0	0	-0,001	0,000001	-0,004	0,000016
0	0	0	0	0	0	-0,004	0,000016
0	0	0	0	0	0	-0,003	9E-06
0	0	0	0	0	0	-0,003	9E-06



## ANEXO E

Tabela com o refino da malha e passo

Experimental		Malha= normal, p=0.1			Malha =normal, p=0.01		Malha= extrafine, p=0.01	
Tempo (min)	Tempo (seg)	C (g/L)	C(mol/m <sup>3</sup> )	C(g/L)	C(mol/m <sup>3</sup> )	C(g/L)	C(mol/m <sup>3</sup> )	C(g/L)
0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	60	0	0	0	0	0	0	0
2	120	0	0	0	0	0	0	0
4	240	0	0,0061	0,005	0,006	0,004	0,005485	0,004
6	360	0	0,0153	0,012	0,015	0,012	0,014	0,011
8	480	0	0,0257	0,020	0,026	0,019	0,023	0,018
9	540	0,001	0,0305	0,023	0,030	0,023	0,028	0,021
10	600	0,003	0,0351	0,027	0,035	0,026	0,032	0,024
11	660	0,004	0,0393	0,030	0,039	0,030	0,036	0,027
11,6	696	0,006	0,0416	0,032	0,041	0,031	0,038	0,029
12	720	0,008	0,0431	0,033	0,042	0,032	0,039	0,030
12,7	762	0,011	0,0457	0,035	0,045	0,034	0,042	0,032
13,3	798	0,016	0,0477	0,036	0,047	0,036	0,044	0,034
13,8	828	0,023	0,0492	0,038	0,048	0,037	0,045	0,034
14,4	864	0,029	0,0509	0,039	0,050	0,038	0,047	0,036
15	900	0,034	0,0525	0,040	0,051	0,039	0,048	0,037
15,4	924	0,037	0,0535	0,041	0,052	0,040	0,049	0,037
16	960	0,039	0,0549	0,042	0,053	0,041	0,051	0,039
16,5	990	0,040	0,0559	0,043	0,055	0,042	0,052	0,040
17	1020	0,041	0,0569	0,043	0,056	0,042	0,053	0,040
17,6	1056	0,042	0,0580	0,044	0,057	0,043	0,054	0,041
18,3	1098	0,043	0,0592	0,045	0,058	0,044	0,055	0,042
19	1140	0,044	0,0602	0,046	0,059	0,045	0,056	0,043
19,8	1188	0,045	0,0612	0,047	0,060	0,046	0,057	0,043
20,5	1230	0,046	0,0620	0,047	0,061	0,046	0,058	0,044
21	1260	0,046	0,0624	0,048	0,062	0,047	0,059	0,045
22,6	1356	0,047	0,0630	0,048	0,063	0,048	0,06	0,046
23,2	1392	0,048	0,0640	0,049	0,064	0,048	0,061	0,047
24	1440	0,048	0,0644	0,049	0,064	0,049	0,062	0,047
24,5	1470	0,048	0,0650	0,050	0,064	0,049	0,062	0,047
25,6	1536	0,049	0,0650	0,050	0,065	0,049	0,063	0,048
26	1560	0,049	0,0650	0,050	0,065	0,050	0,063	0,048
27	1620	0,050	0,0650	0,050	0,065	0,050	0,063	0,048
29	1740	0,050	0,0650	0,050	0,065	0,050	0,064	0,049
30	1800	0,050	0,0650	0,050	0,065	0,050	0,065	0,050
32	1920	0,050	0,0650	0,050	0,065	0,050	0,065	0,050
34	2040	0,050	0,0650	0,050	0,065	0,050	0,065	0,050
36	2160	0,050	0,0650	0,050	0,065	0,050	0,065	0,050

38	2280	0,050	0,0650	0,050	0,065	0,050	0,065	0,050
40	2400	0,050	0,0650	0,050	0,065	0,050	0,065	0,050
41,67	2500	0,050	0,0650	0,050	0,065	0,050	0,065	0,050
43,33	2600	0,050	0,0650	0,050	0,065	0,050	0,065	0,050
45,00	2700	0,050	0,0650	0,050	0,065	0,050	0,065	0,050
46,67	2800	0,050	0,0650	0,050	0,065	0,050	0,065	0,050
48,33	2900	0,050	0,0650	0,050	0,065	0,050	0,065	0,050
50,00	3000	0,050	0,0650	0,050	0,065	0,050	0,065	0,050
51,67	3100	0,050	0,0650	0,050	0,065	0,050	0,065	0,050
66,67	4000	0,050	0,0650	0,050	0,065	0,050	0,065	0,050
83,33	5000	0,050	0,0650	0,050	0,065	0,050	0,065	0,050
85,00	5100	0,050	0,0650	0,050	0,065	0,050	0,065	0,050
86,67	5200	0,050	0,0650	0,050	0,065	0,050	0,065	0,050
88,33	5300	0,050	0,0650	0,050	0,065	0,050	0,065	0,050

Tabela com o calculo do erro da malha e passo

Erro=malha	Erro <sup>2</sup>	Erro=passo	Erro <sup>2</sup>
0	0	0	0
0	0	0	0
0	0	0	0
0,000000	0	0,00100	0,000001
0,001	0,000001	0,00000	0
0,001	0,000001	0,00100	0,000001
0,002	0,000004	0,00000	0
0,002	0,000004	0,00100	0,000001
0,003	0,000009	0,00000	0
0,002	0,000004	0,00100	0,000001
0,002	0,000004	0,00100	0,000001
0,002	0,000004	0,00100	0,000001
0,002	0,000004	0,00000	0
0,003	0,000009	0,00100	0,000001
0,002	0,000004	0,00100	0,000001
0,002	0,000004	0,00100	0,000001
0,002	0,000004	0,00100	0,000001
0,002	0,000004	0,00100	0,000001
0,002	0,000004	0,00100	0,000001
0,002	0,000004	0,00100	0,000001
0,002	0,000004	0,00100	0,000001
0,002	0,000004	0,00100	0,000001
0,002	0,000004	0,00100	0,000001
0,002	0,000004	0,00100	0,000001
0,002	0,000004	0,00100	0,000001
0,002	0,000004	0,00100	0,000001
0,002	0,000004	0,00100	0,000001
0,002	0,000004	0,00100	0,000001
0,002	0,000004	0,00100	0,000001
0,002	0,000004	0,00000	0
0,001	0,000001	0,00100	0,000001



## ANEXO F

Experimental Dantas (2009), $y=0,1$ $T=28^{\circ}\text{C}$			Modelagem Isoterma de Henry								
t(min)	C/C0	t(s)	D=0,016(m <sup>2</sup> /s)		D=0,024(m <sup>2</sup> /s)		D=0,030(m <sup>2</sup> /s)		D=0,048(m <sup>2</sup> /s)		
			C/C0	C/C0	C/C0	C/C0	C/C0	C/C0	C/C0	C/C0	
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
10,00	0	600,00	0	0	0	0	0	0	0	0	
20,00	0	1200,00	0	0	0	0	0	0	0	0	
30,00	0	1800,00	0	0	0	0	0	0	0	0	
40,00	0	2400,00	0	0	0	0	0	0	0	0	
50,00	0	3000,00	0	0	0	0	0	0	0	0	
60,00	0	3600,00	0	0	0	0	0	0	0	0	
70,00	0	4200,00	0	0	0	0	0	0	0	0	
80,00	0	4800,00	0	0	0,048	0,014	0,0569	0,016735	0,105	0,031	
93,37	0	5602,20	0,081	0,024	0,276	0,081	0,456	0,134118	0,991	0,292	
107,22	0,035	6433,20	0,708	0,208	1,256	0,369	1,600	0,470588	2,335	0,687	
109,56	0,062	6573,60	0,822	0,242	1,397	0,411	1,751	0,515	2,476	0,728	
111,52	0,079	6691,20	0,916	0,269	1,509	0,444	1,868	0,549412	2,582	0,759	
113,48	0,094	6808,80	1,007	0,296	1,615	0,475	1,977	0,581471	2,678	0,788	
118,15	0,147	7089,00	1,213	0,357	1,847	0,543	2,209	0,649706	2,859	0,841	
120,48	0,179	7228,80	1,310	0,385	1,951	0,574	2,309	0,679118	2,935	0,863	
122,45	0,191	7347,00	1,389	0,409	2,033	0,598	2,400	0,705882	2,990	0,879	
124,76	0,229	7485,60	1,479	0,435	2,126	0,625	2,475	0,727941	3,043	0,895	
126,72	0,248	7603,20	1,552	0,456	2,201	0,647	2,541	0,747353	3,086	0,908	
128,26	0,276	7695,60	1,608	0,473	2,257	0,664	2,600	0,764706	3,116	0,917	
130,59	0,307	7835,40	1,689	0,497	2,336	0,687	2,658	0,781765	3,155	0,928	
132,08	0,360	7924,80	1,740	0,512	2,384	0,701	2,700	0,794118	3,176	0,934	
133,99	0,405	8039,40	1,802	0,530	2,443	0,718	2,749	0,808529	3,201	0,941	
136,34	0,428	8180,40	1,875	0,551	2,501	0,736	2,804	0,824706	3,227	0,949	
140,23	0,472	8413,80	1,990	0,585	2,613	0,769	2,885	0,848529	3,260	0,959	
142,98	0,493	8578,80	2,067	0,608	2,679	0,788	2,935	0,863235	3,278	0,964	
144,90	0,531	8694,00	2,119	0,623	2,722	0,801	2,967	0,872647	3,289	0,967	
146,84	0,559	8810,40	2,168	0,638	2,762	0,812	3,000	0,882353	3,299	0,970	
151,14	0,597	9068,40	2,272	0,668	2,841	0,836	3,055	0,898529	3,324	0,978	
152,30	0,630	9138,00	2,298	0,676	2,862	0,842	3,069	0,902647	3,330	0,979	
155,04	0,637	9302,40	2,356	0,693	2,908	0,855	3,100	0,911765	3,341	0,983	
157,35	0,679	9441,00	2,405	0,707	2,944	0,866	3,123	0,918529	3,350	0,985	
161,27	0,711	9676,20	2,482	0,730	2,997	0,882	3,157	0,928529	3,360	0,988	
166,78	0,741	10006,80	2,579	0,759	3,061	0,900	3,200	0,941176	3,368	0,991	
169,14	0,758	10148,40	2,617	0,770	3,087	0,908	3,220	0,947059	3,371	0,992	
170,30	0,775	10218,00	2,635	0,775	3,099	0,911	3,224	0,948235	3,373	0,992	
173,85	0,792	10431,00	2,689	0,791	3,131	0,921	3,244	0,954118	3,378	0,994	
175,79	0,817	10547,40	2,717	0,799	3,147	0,926	3,250	0,955882	3,380	0,994	
182,06	0,866	10923,60	2,799	0,823	3,192	0,939	3,284	0,965882	3,386	0,996	
188,39	0,883	11303,40	2,870	0,844	3,228	0,949	3,310	0,973529	3,391	0,997	
193,80	0,967	11628,00	2,925	0,860	3,253	0,957	3,320	0,976471	3,392	0,998	

213,61	1,000	12816,60	3,077	0,905	3,312	0,974	3,369	0,990882	3,396	0,999
240,00	1,000	14400,00	3,203	0,942	3,352	0,986	3,392	0,997647	3,400	1,000
260,00	1,000	15600,00	3,265	0,960	3,372	0,992	3,396	0,998824	3,400	1,000
300,00	1,000	18000,00	3,340	0,982	3,392	0,998	3,400	1	3,400	1,000
333,33	1,000	20000,00	3,372	0,992	3,400	1,000	3,400	1	3,400	1,000
400,00	1,000	24000,00	3,386	0,996	3,400	1,000	3,400	1	3,400	1,000
433,33	1,000	26000,00	3,400	1,000	3,400	1,000	3,400	1	3,400	1,000
500,00	1,000	30000,00	3,400	1,000	3,400	1,000	3,400	1	3,400	1,000

Experimental Dantas (2009),  $y=0,1$   
 $T=50^{\circ}\text{C}$

Modelagem Isoterma de Henry

t(min)	C/C0	t(seg)	D=0,016(m <sup>2</sup> /s)		D=0,024(m <sup>2</sup> /s)		D=0,03(m <sup>2</sup> /s)		D=0,048(m <sup>2</sup> /s)	
			C/C0	C/C0	C/C0	C/C0	C/C0	C/C0	C/C0	C/C0
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
30,00	0	1800,00	0,032	0,008	0,090	0,022	0,195	0,048	0,436	0,108
41,50	0,010	2490,00	0,138	0,034	0,409	0,101	0,664	0,165	1,349	0,334
50,03	0,055	3001,80	0,778	0,193	1,390	0,345	1,807	0,448	2,674	0,663
64,91	0,174	3894,60	1,827	0,453	2,574	0,638	3,000	0,744	3,656	0,907
76,43	0,219	4585,80	2,417	0,599	3,134	0,777	3,500	0,868	3,897	0,966
77,25	0,275	4635,00	2,453	0,608	3,166	0,785	3,508	0,870	3,907	0,969
78,88	0,373	4732,80	2,522	0,625	3,223	0,799	3,551	0,880	3,924	0,973
82,68	0,444	4960,80	2,671	0,662	3,347	0,830	3,650	0,905	3,953	0,980
84,79	0,479	5087,40	2,748	0,681	3,409	0,845	3,700	0,917	3,965	0,983
89,84	0,584	5390,40	2,920	0,724	3,531	0,876	3,771	0,935	3,985	0,988
91,96	0,607	5517,60	2,985	0,740	3,574	0,886	3,801	0,942	3,991	0,990
94,08	0,638	5644,80	3,049	0,756	3,616	0,897	3,827	0,949	3,998	0,991
96,19	0,680	5771,40	3,107	0,770	3,654	0,906	3,860	0,957	4,004	0,993
98,73	0,713	5923,80	3,173	0,787	3,700	0,917	3,880	0,962	4,011	0,995
102,55	0,755	6153,00	3,261	0,809	3,750	0,930	3,905	0,968	4,017	0,996
107,21	0,809	6432,60	3,362	0,834	3,800	0,942	3,940	0,977	4,019	0,997
114,87	0,867	6892,20	3,499	0,868	3,866	0,959	3,964	0,983	4,023	0,998
130,65	0,940	7839,00	3,700	0,917	3,950	0,979	4,000	0,992	4,028	0,999
146,43	1,000	8785,80	3,824	0,948	4,000	0,992	4,018	0,996	4,031	1,000
165,27	1,000	9916,20	3,914	0,970	4,008	0,994	4,021	0,997	4,033	1,000
175,96	1,000	10557,60	3,950	0,979	4,015	0,996	4,027	0,999	4,033	1,000
185,80	1,000	11148,00	3,960	0,982	4,020	0,997	4,033	1,000	4,033	1,000
206,67	1,000	12400,00	3,995	0,991	4,033	1,000	4,033	1,000	4,033	1,000
210,00	1,000	12600,00	3,998	0,991	4,033	1,000	4,033	1,000	4,033	1,000
213,33	1,000	12800,00	4,000	0,992	4,033	1,000	4,033	1,000	4,033	1,000
216,67	1,000	13000,00	4,013	0,995	4,033	1,000	4,033	1,000	4,033	1,000
225,00	1,000	13500,00	4,025	0,998	4,033	1,000	4,033	1,000	4,033	1,000
233,33	1,000	14000,00	4,033	1,000	4,033	1,000	4,033	1,000	4,033	1,000
235,00	1,000	14100,00	4,033	1,000	4,033	1,000	4,033	1,000	4,033	1,000

Experimental Dantas (2009),  $y=0,1$   
 $T=100^{\circ}\text{C}$

Modelagem Isoterma de Henry											
t(min)	C/C0	t(seg)	D=0,016(m <sup>2</sup> /s)	C/C0	D=0,024(m <sup>2</sup> /s)	C/C0	D=0,030(m <sup>2</sup> /s)	C/C0	D=0,048(m <sup>2</sup> /s)	C/C0	
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
2,00	0	120,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,103	0,026	
5,00	0	300,00	0,054	0,014	0,210	0,054	0,383	0,098	0,918	0,235	
10,27	0,007	616,20	0,471	0,125	0,958	0,246	1,323	0,339	2,150	0,551	
17,88	0,124	1072,80	1,204	0,319	1,895	0,486	2,328	0,597	3,106	0,796	
20,41	0,166	1224,60	1,425	0,377	2,141	0,549	2,569	0,659	3,300	0,846	
22,04	0,274	1322,40	1,560	0,413	2,285	0,586	2,705	0,694	3,400	0,872	
24,09	0,386	1445,40	1,720	0,455	2,448	0,628	2,855	0,732	3,475	0,891	
26,12	0,522	1567,20	1,868	0,494	2,600	0,667	2,986	0,766	3,554	0,911	
28,65	0,571	1719,00	2,039	0,539	2,755	0,706	3,125	0,801	3,633	0,932	
29,87	0,655	1792,20	2,117	0,560	2,826	0,725	3,184	0,816	3,664	0,939	
32,81	0,734	1968,60	2,292	0,606	3,000	0,769	3,307	0,848	3,728	0,956	
34,91	0,781	2094,60	2,407	0,637	3,100	0,795	3,381	0,867	3,762	0,965	
41,29	0,833	2477,40	2,707	0,716	3,303	0,847	3,553	0,911	3,833	0,983	
43,80	0,905	2628,00	2,807	0,743	3,374	0,865	3,606	0,925	3,852	0,988	
47,18	0,961	2830,80	2,931	0,775	3,456	0,886	3,663	0,939	3,867	0,992	
53,57	0,992	3214,20	3,124	0,826	3,579	0,918	3,746	0,961	3,879	0,995	
61,70	1,000	3702,00	3,314	0,877	3,688	0,946	3,812	0,977	3,892	0,998	
65,98	1,000	3958,80	3,393	0,898	3,732	0,957	3,837	0,984	3,900	1,000	
66,41	1,000	3984,60	3,400	0,899	3,740	0,959	3,839	0,984	3,900	1,000	
79,67	1,000	4780,20	3,582	0,948	3,821	0,980	3,875	0,994	3,900	1,000	
83,33	1,000	5000,00	3,620	0,958	3,840	0,985	3,881	0,995	3,900	1,000	
88,33	1,000	5300,00	3,664	0,969	3,855	0,988	3,887	0,997	3,900	1,000	
93,33	1,000	5600,00	3,702	0,979	3,870	0,992	3,900	1,000	3,900	1,000	
98,33	1,000	5900,00	3,740	0,989	3,873	0,993	3,900	1,000	3,900	1,000	
103,33	1,000	6200,00	3,780	1,000	3,880	0,995	3,900	1,000	3,900	1,000	
116,67	1,000	7000,00	3,880	1,026	3,900	1,000	3,900	1,000	3,900	1,000	
125,00	1,000	7500,00	3,900	1,032	3,900	1,000	3,900	1,000	3,900	1,000	
133,33	1,000	8000,00	3,900	1,032	3,900	1,000	3,900	1,000	3,900	1,000	

Experimental Dantas (2009),  $y=0,1$ ,  
 $T=150^{\circ}\text{C}$

Modelagem Isoterma de Henry											
t(min)	C/C0	t(seg)	D=0,016(m <sup>2</sup> /s)	C/C0	D=0,024(m <sup>2</sup> /s)	C/C0	D=0,030(m <sup>2</sup> /s)	C/C0	D=0,048(m <sup>2</sup> /s)	C/C0	
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
1,67	0,000	100,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,026	0,006	0,970	0,000	
5,56	0,007	333,60	0,220	0,054	0,569	0,141	0,866	0,214	1,618	0,400	
8,03	0,129	481,80	0,539	0,133	1,068	0,264	1,456	0,360	2,307	0,571	
10,52	0,227	631,20	0,883	0,219	1,522	0,377	1,947	0,482	2,811	0,696	
11,70	0,367	702,00	1,041	0,258	1,630	0,403	2,149	0,532	3,000	0,743	
14,98	0,542	898,80	1,451	0,359	2,030	0,502	2,618	0,648	3,400	0,842	
16,54	0,741	992,40	1,626	0,402	2,367	0,586	2,800	0,693	3,532	0,874	
18,60	0,835	1116,00	1,842	0,456	2,568	0,636	3,012	0,746	3,665	0,907	
20,72	0,865	1243,20	2,045	0,506	2,800	0,693	3,200	0,792	3,764	0,932	
24,10	0,919	1446,00	2,334	0,578	3,060	0,757	3,424	0,848	3,872	0,958	

24,49	0,973	1469,40	2,364	0,585	3,088	0,764	3,446	0,853	3,881	0,961
29,17	1,000	1750,20	2,693	0,667	3,367	0,833	3,655	0,905	3,957	0,979
33,45	1,000	2007,00	2,944	0,729	3,550	0,879	3,781	0,936	3,986	0,987
40,29	1,000	2417,40	3,256	0,806	3,750	0,928	3,903	0,966	4,016	0,994
46,72	1,000	2803,20	3,474	0,860	3,860	0,955	3,960	0,980	4,033	0,998
50,00	1,000	3000,00	3,556	0,880	3,900	0,965	3,976	0,984	4,038	1,000
52,00	1,000	3120,00	3,603	0,892	3,920	0,970	3,985	0,986	4,040	1,000
54,00	1,000	3240,00	3,650	0,903	3,940	0,975	3,990	0,988	4,040	1,000
66,67	1,000	4000,00	3,830	0,948	3,990	0,988	4,018	0,995	4,040	1,000
83,33	1,000	5000,00	3,950	0,978	4,015	0,994	4,027	0,997	4,040	1,000
88,33	1,000	5300,00	3,970	0,983	4,033	0,998	4,033	0,998	4,040	1,000
93,33	1,000	5600,00	3,980	0,985	4,037	0,999	4,037	0,999	4,040	1,000
100,00	1,000	6000,00	3,990	0,988	4,040	1,000	4,040	1,000	4,040	1,000
116,67	1,000	7000,00	4,033	0,998	4,040	1,000	4,040	1,000	4,040	1,000
133,33	1,000	8000,00	4,040	1,000	4,040	1,000	4,040	1,000	4,040	1,000

---

## ANEXO G

Experimental Dantas (2009), y=0,2 T=28°C											
Modelagem Isoterma de Henry											
t(min)	C/C0	t(seg)	D=0,016(m <sup>2</sup> /s)	C/C0	D=0,024(m <sup>2</sup> /s)	C/C0	D=0,030(m <sup>2</sup> /s)	C/C0	D=0,048(m <sup>2</sup> /s)	C/C0	C/C0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	0	300	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	0	600	0	0	0	0	0	0	0	0	0
20	0	1200	0	0	0	0	0	0	0	0	0
30	0	1800	0	0	0	0	0	0	0	0	0
40	0	2400	0	0	0	0	0	0	0	0	0
50	0	3000	0	0	0	0	0	0	0	0	0
60	0	3600	0	0	0	0	0	0	0	0	0
70	0	4200	0	0	0	0	0	0	0	0	0
80,64	0,002	4838,4	0	0	0	0	0,018	0,032	0,063	0,113	
93,94	0,004	5636,4	0	0	0,061	0,109	0,096	0,172	0,193	0,345	
97,16	0,008	5829,6	0	0	0,078	0,138	0,117	0,209	0,221	0,394	
102,39	0,118	6143,4	0	0	0,104	0,186	0,150	0,268	0,262	0,468	
106	0,177	6360	0	0	0,123	0,219	0,172	0,306	0,288	0,514	
109,62	0,249	6577,2	0	0	0,141	0,252	0,192	0,343	0,312	0,557	
118,45	0,412	7107	0,004	0,008	0,183	0,327	0,239	0,427	0,362	0,646	
122,46	0,503	7347,6	0,011	0,019	0,201	0,358	0,259	0,462	0,381	0,681	
127,28	0,573	7636,8	0,020	0,036	0,221	0,395	0,281	0,501	0,402	0,718	
132,1	0,634	7926	0,033	0,059	0,241	0,430	0,302	0,539	0,420	0,750	
137,32	0,710	8239,2	0,049	0,088	0,261	0,466	0,322	0,576	0,438	0,781	
143,76	0,768	8625,6	0,071	0,127	0,284	0,508	0,346	0,617	0,456	0,814	
148,99	0,797	8939,4	0,089	0,159	0,302	0,539	0,363	0,648	0,469	0,837	
154,22	0,856	9253,2	0,106	0,190	0,319	0,569	0,379	0,677	0,480	0,858	
160,26	0,882	9615,6	0,127	0,227	0,337	0,601	0,396	0,707	0,492	0,878	
170,34	0,908	10220,4	0,161	0,287	0,363	0,648	0,420	0,750	0,507	0,905	
188,87	0,960	11332,2	0,216	0,386	0,405	0,723	0,456	0,815	0,526	0,939	
198,14	0,984	11888,4	0,241	0,431	0,422	0,753	0,471	0,840	0,533	0,952	
202,17	1	12130,2	0,252	0,449	0,428	0,765	0,476	0,851	0,536	0,956	
205	1	12300	0,259	0,462	0,433	0,773	0,480	0,857	0,537	0,960	
210	1	12600	0,271	0,484	0,441	0,788	0,486	0,868	0,540	0,964	
215	1	12900	0,283	0,506	0,448	0,801	0,492	0,878	0,542	0,968	
220	1	13200	0,295	0,526	0,455	0,813	0,497	0,888	0,545	0,972	
233,33	1	14000	0,323	0,577	0,471	0,841	0,509	0,910	0,550	0,982	
266,67	1	16000	0,382	0,681	0,501	0,894	0,532	0,951	0,560	1,000	
275,00	1	16500	0,394	0,703	0,506	0,904	0,537	0,958	0,560	1,000	
283,33	1	17000	0,405	0,724	0,511	0,913	0,540	0,964	0,560	1,000	
308,33	1	18500	0,435	0,776	0,523	0,933	0,550	0,982	0,560	1,000	
333,33	1	20000	0,458	0,819	0,533	0,951	0,560	1,000	0,560	1,000	
416,67	1	25000	0,508	0,908	0,551	0,984	0,560	1,000	0,560	1,000	
500,00	1	30000	0,532	0,951	0,558	0,996	0,560	1,000	0,560	1,000	

666,67	1	40000	0,554	0,989	0,560	1,000	0,560	1,000	0,560	1,000
750,00	1	45000	0,558	0,996	0,560	1,000	0,560	1,000	0,560	1,000
833,33	1	50000	0,560	0,999	0,560	1,000	0,560	1,000	0,560	1,000
1000,00	1	60000	0,560	1,000	0,560	1,000	0,560	1,000	0,560	1,000
1166,67	1	70000	0,560	1,000	0,560	1,000	0,560	1,000	0,560	1,000
1333,33	1	80000	0,560	1,000	0,560	1,000	0,560	1,000	0,560	1,000

Experimental Dantas (2009),  $y=0,2$   
 $T=50^{\circ}\text{C}$

Modelagem Isoterma de Henry

t(min)	C/C0	t(seg)	D=0,016(m <sup>2</sup> /s)		D=0,024(m <sup>2</sup> /s)		D=0,030(m <sup>2</sup> /s)		D=0,048(m <sup>2</sup> /s)	
			C/C0	C/C0	C/C0	C/C0	C/C0	C/C0	C/C0	C/C0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	0	600	0	0	0	0	0	0	0	0
20	0	1200	0	0	0	0	0	0	0	0
30	0	1800	0	0	0	0	0	0	0	0
40	0	2400	0	0	0	0	0,023	0,031	0,041	0,056
54,90	0,003	3294	0,050	0,069	0,125	0,170	0,181	0,247	0,328	0,448
58,91	0,007	3534,6	0,077	0,105	0,167	0,228	0,230	0,315	0,387	0,529
62,52	0,132	3751,2	0,102	0,139	0,203	0,278	0,272	0,371	0,433	0,592
64,52	0,171	3871,2	0,116	0,159	0,223	0,305	0,293	0,401	0,456	0,623
67,32	0,212	4039,2	0,137	0,186	0,255	0,349	0,322	0,440	0,485	0,663
72,95	0,265	4377	0,176	0,240	0,299	0,408	0,375	0,512	0,540	0,738
76,12	0,382	4567,2	0,197	0,270	0,325	0,444	0,401	0,548	0,560	0,765
78,92	0,433	4735,2	0,216	0,295	0,346	0,473	0,424	0,579	0,580	0,792
81,73	0,481	4903,8	0,234	0,319	0,367	0,501	0,445	0,607	0,600	0,820
82,91	0,524	4974,6	0,241	0,329	0,375	0,513	0,453	0,619	0,601	0,821
86,92	0,592	5215,2	0,266	0,363	0,402	0,549	0,479	0,655	0,621	0,848
89,29	0,685	5357,4	0,280	0,382	0,418	0,570	0,494	0,675	0,631	0,862
94,50	0,764	5670	0,309	0,422	0,449	0,613	0,523	0,715	0,650	0,888
101,33	0,845	6079,8	0,345	0,471	0,485	0,662	0,556	0,759	0,670	0,915
110,99	0,897	6659,4	0,391	0,534	0,529	0,722	0,594	0,812	0,690	0,943
116,63	0,921	6997,8	0,415	0,567	0,550	0,752	0,612	0,836	0,697	0,952
124,29	0,952	7457,4	0,446	0,610	0,576	0,787	0,633	0,865	0,706	0,964
133,57	0,969	8014,2	0,479	0,655	0,603	0,823	0,653	0,893	0,714	0,975
139,61	0,989	8376,6	0,499	0,682	0,618	0,844	0,664	0,907	0,718	0,981
147,28	1,000	8836,8	0,522	0,713	0,634	0,866	0,675	0,922	0,723	0,988
150,00	1,000	9000	0,530	0,724	0,639	0,873	0,679	0,927	0,724	0,989
152,00	1,000	9120	0,535	0,731	0,643	0,878	0,681	0,930	0,725	0,990
156,00	1,000	9360	0,545	0,745	0,649	0,887	0,685	0,936	0,726	0,992
166,67	1,000	10000	0,570	0,779	0,665	0,908	0,695	0,949	0,728	0,995
183,33	1,000	11000	0,603	0,823	0,683	0,932	0,706	0,964	0,730	0,997
200,00	1,000	12000	0,629	0,859	0,695	0,949	0,713	0,974	0,732	1,000
216,67	1,000	13000	0,649	0,887	0,704	0,962	0,719	0,982	0,732	1,000
225,00	1,000	13500	0,658	0,898	0,708	0,967	0,721	0,985	0,732	1,000
233,33	1,000	14000	0,665	0,909	0,711	0,971	0,721	0,985	0,732	1,000
250,00	1,000	15000	0,678	0,926	0,717	0,979	0,726	0,992	0,732	1,000
266,67	1,000	16000	0,688	0,939	0,721	0,984	0,728	0,994	0,732	1,000

283,33	1,000	17000	0,695	0,950	0,723	0,988	0,729	0,996	0,732	1,000
300,00	1,000	18000	0,701	0,958	0,725	0,991	0,730	0,997	0,732	1,000
316,67	1,000	19000	0,707	0,965	0,727	0,993	0,732	1,000	0,732	1,000
333,33	1,000	20000	0,711	0,971	0,732	1,000	0,732	1,000	0,732	1,000
500,00	1,000	30000	0,729	0,996	0,732	1,000	0,732	1,000	0,732	1,000
666,67	1,000	40000	0,732	1,000	0,732	1,000	0,732	1,000	0,732	1,000
683,33	1,000	41000	0,732	1,000	0,732	1,000	0,732	1,000	0,732	1,000

Experimental Dantas (2009),  $y=0,2$   
 $T=100^{\circ}\text{C}$

Modelagem Isoterma de Henry

t(min)	C/C0	t(seg)	D=0,016(m <sup>2</sup> /s)	C/C0	D=0,024(m <sup>2</sup> /s)	C/C0	D=0,03(m <sup>2</sup> /s)	C/C0	D=0,048(m <sup>2</sup> /s)	C/C0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2,00	0	120,00	0	0	0	0	0	0	0	0
5,00	0	300,00	0,000	0,000	0,024	0,029	0,048	0,058	0,139	0,169
10,00	0	600,00	0,058	0,070	0,140	0,170	0,206	0,251	0,367	0,446
15,73	0,002	943,80	0,155	0,188	0,279	0,339	0,365	0,444	0,543	0,661
20,15	0,007	1209,00	0,229	0,279	0,371	0,451	0,461	0,561	0,632	0,769
24,13	0,196	1447,80	0,291	0,354	0,450	0,547	0,532	0,647	0,687	0,836
26,52	0,251	1591,20	0,325	0,395	0,478	0,582	0,567	0,690	0,712	0,866
28,50	0,329	1710,00	0,352	0,428	0,506	0,616	0,600	0,730	0,729	0,887
30,07	0,417	1804,20	0,373	0,453	0,527	0,641	0,612	0,745	0,740	0,900
32,46	0,499	1947,60	0,402	0,489	0,556	0,676	0,640	0,779	0,755	0,918
34,43	0,593	2065,80	0,425	0,517	0,578	0,703	0,660	0,803	0,765	0,931
36,81	0,683	2208,60	0,452	0,549	0,602	0,732	0,680	0,827	0,775	0,943
39,61	0,735	2376,60	0,480	0,584	0,627	0,763	0,700	0,852	0,785	0,955
40,39	0,785	2423,40	0,488	0,594	0,634	0,771	0,703	0,855	0,787	0,957
42,39	0,826	2543,40	0,507	0,616	0,649	0,790	0,715	0,870	0,793	0,965
45,60	0,857	2736,00	0,535	0,651	0,672	0,818	0,732	0,891	0,800	0,973
48,81	0,896	2928,60	0,561	0,682	0,691	0,841	0,745	0,906	0,806	0,981
53,64	0,925	3218,40	0,595	0,724	0,716	0,871	0,762	0,927	0,812	0,988
57,66	0,962	3459,60	0,620	0,755	0,732	0,891	0,775	0,943	0,816	0,993
64,51	0,988	3870,60	0,657	0,799	0,754	0,917	0,790	0,961	0,820	0,998
71,37	1,000	4282,20	0,687	0,836	0,770	0,937	0,800	0,973	0,822	1,000
77,83	1,000	4669,80	0,710	0,864	0,783	0,953	0,808	0,983	0,822	1,000
85,10	1,000	5106,00	0,731	0,889	0,793	0,965	0,813	0,989	0,822	1,000
93,98	1,000	5638,80	0,751	0,913	0,804	0,978	0,820	0,998	0,822	1,000
100,00	1,000	6000,00	0,761	0,926	0,808	0,983	0,822	1,000	0,822	1,000
116,67	1,000	7000,00	0,783	0,953	0,815	0,991	0,822	1,000	0,822	1,000
133,33	1,000	8000,00	0,798	0,970	0,822	1,000	0,822	1,000	0,822	1,000
140,00	1,000	8400,00	0,802	0,976	0,822	1,000	0,822	1,000	0,822	1,000
143,33	1,000	8600,00	0,804	0,978	0,822	1,000	0,822	1,000	0,822	1,000
150,00	1,000	9000,00	0,807	0,982	0,822	1,000	0,822	1,000	0,822	1,000
166,67	1,000	10000,00	0,814	0,990	0,822	1,000	0,822	1,000	0,822	1,000
333,33	1,000	20000,00	0,822	1,000	0,822	1,000	0,822	1,000	0,822	1,000
350,00	1,000	21000,00	0,822	1,000	0,822	1,000	0,822	1,000	0,822	1,000
366,67	1,000	22000,00	0,822	1,000	0,822	1,000	0,822	1,000	0,822	1,000

Experimental Dantas (2009),  $y=0,2$   
 $T=150^{\circ}\text{C}$

Modelagem Isoterma de Henry

t(min)	C/C0	t(seg)	D=0,016(m <sup>2</sup> /s)	C/C0	D=0,024(m <sup>2</sup> /s)	C/C0	D=0,03(m <sup>2</sup> /s)	C/C0	D=0,048(m <sup>2</sup> /s)	C/C0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2,0	0,000	120,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,026	0,032	0,091	0,111
4,0	0,000	240,00	0,032	0,039	0,058	0,070	0,146	0,178	0,290	0,353
6,9	0,003	411,00	0,123	0,150	0,237	0,288	0,318	0,387	0,496	0,603
8,4	0,008	506,40	0,179	0,218	0,310	0,377	0,397	0,483	0,575	0,700
11,6	0,209	696,00	0,282	0,343	0,431	0,524	0,522	0,635	0,680	0,827
13,1	0,403	787,20	0,327	0,398	0,480	0,584	0,569	0,692	0,713	0,867
15,5	0,536	928,80	0,390	0,474	0,544	0,662	0,627	0,763	0,750	0,912
17,4	0,676	1045,80	0,450	0,547	0,587	0,714	0,665	0,809	0,770	0,937
19,8	0,752	1188,60	0,487	0,592	0,632	0,769	0,701	0,853	0,787	0,957
21,8	0,796	1308,60	0,524	0,637	0,662	0,805	0,725	0,882	0,797	0,970
22,6	0,854	1355,40	0,538	0,655	0,673	0,819	0,733	0,892	0,801	0,974
25,4	0,902	1523,40	0,581	0,707	0,705	0,858	0,756	0,920	0,810	0,985
33,8	0,968	2030,40	0,680	0,827	0,765	0,931	0,795	0,967	0,822	1,000
36,3	0,960	2175,00	0,695	0,845	0,775	0,943	0,804	0,978	0,822	1,000
39,5	1,000	2368,80	0,720	0,876	0,787	0,957	0,810	0,985	0,822	1,000
45,9	1,000	2755,80	0,750	0,912	0,803	0,977	0,820	0,998	0,822	1,000
56,0	1,000	3361,80	0,781	0,950	0,815	0,991	0,822	1,000	0,822	1,000
66,7	1,000	4000,00	0,800	0,973	0,822	1,000	0,822	1,000	0,822	1,000
75,0	1,000	4500,00	0,810	0,985	0,822	1,000	0,822	1,000	0,822	1,000
83,3	1,000	5000,00	0,815	0,991	0,822	1,000	0,822	1,000	0,822	1,000
86,7	1,000	5200,00	0,820	0,998	0,822	1,000	0,822	1,000	0,822	1,000
90,0	1,000	5400,00	0,822	1,000	0,822	1,000	0,822	1,000	0,822	1,000
93,3	1,000	5600,00	0,822	1,000	0,822	1,000	0,822	1,000	0,822	1,000