

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E
ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

Juliana Pavei Pizzolo

**AVALIAÇÃO DO TRANSPORTE DE SOLUTO E DE
CORRELAÇÕES PARA ESTIMATIVA DE PERDA DE CARGA
EM FILTRAÇÃO DESCENDENTE COM LEITO GRANULAR**

Florianópolis - SC
2015

Juliana Pavei Pizzolo

**AVALIAÇÃO DO TRANSPORTE DE SOLUTO E DE
CORRELAÇÕES PARA ESTIMATIVA DE PERDA DE CARGA
EM FILTRAÇÃO DESCENDENTE COM LEITO GRANULAR**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.
Orientadora: Prof.^a Dr.^a Cíntia Soares.

Florianópolis - SC
2015

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Pizzolo, Juliana Pavei

Avaliação do Transporte de Sólido e de Correlações para Estimativa de Perda de Carga em Filtração Descendente com Leito Granular / Juliana Pavei Pizzolo; orientadora, Cintia Soares – Florianópolis, SC, 2015.

120 p.

Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Santa Catarina. Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referência

1. Engenharia Química. 2. Leito fixo. 3. Perda de carga. 4. Curva de ruptura. I. Soares, Cintia. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

Juliana Pavei Pizzolo

**AVALIAÇÃO DO TRANSPORTE DE SOLUTO E DE
CORRELAÇÕES PARA ESTIMATIVA DE PERDA DE CARGA
EM FILTRAÇÃO DESCENDENTE COM LEITO GRANULAR**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre em Engenharia Química” e aprovada em sua forma final pelo Programa Pós-Graduação em Engenharia Química.

Florianópolis-SC, 15 de dezembro de 2015.

Prof^a. Dr^a. Cíntia Soares
Coordenadora

Prof^a. Dr^a. Cíntia Soares
Orientadora

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Jaci Carlo Schramm Câmara Bastos
Universidade Regional de Blumenau - FURB

Prof. Dr. Rodrigo Koerich Decker
Universidade Regional de Blumenau - FURB

Prof. Dr. José Antônio Ribeiro de Souza
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

Este trabalho é dedicado à minha família, Antônio Pizzolo, Maria Salete Pavei Pizzolo e Jussara Pavei Pizzolo, pelo apoio, carinho e, principalmente, pelo incentivo.

AGRADECIMENTOS

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

Agradeço à minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Cíntia Soares, pela oportunidade de poder trabalhar nesse projeto, pela sua disponibilidade em compartilhar seus conhecimentos e pela sua atenção.

Aos membros da banca, por terem aceitado o convite de participar na avaliação deste trabalho.

Aos meus queridos amigos e colegas de trabalho, meus parceiros do LEMA, pelo apoio, carinho, risadas e, em especial, pelas amizades que fiz e que pretendo levá-las comigo para sempre.

Aos amigos e colegas de outros laboratórios da UFSC pela ajuda, conversas e companheirismo.

Ao nosso querido Edevilson, secretário do curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, pelo seu empenho e ajuda sempre que solicitada.

Aos meus pais e minha irmã por estarem sempre me apoiando e acreditarem na minha capacidade. Também agradeço aos meus tios, tias e primos que, de alguma forma, contribuíram para mais essa etapa a ser concluída.

À Universidade Federal de Santa Catarina, em especial ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química pelo apoio técnico e auxílio no desenvolvimento deste trabalho.

À CAPES pelo apoio financeiro, em particular, pela bolsa de estudo.

RESUMO

Com o aumento da demanda de água para atender principalmente o consumo humano, agrícola e industrial, torna-se necessária a adoção de estratégias para a reutilização de água contaminada. Para tanto, a operação de filtração em leito fixo granular tem sido amplamente utilizada, pois possui vantagens operacionais, baixo custo de implantação e de fácil ampliação de escala laboratorial para industrial. Neste trabalho avaliou-se experimentalmente a perda de carga em filtração descendente em leito granular. Além disso, estudou-se o transporte de soluto (corante azul de metileno) no mesmo leito. Correlações disponíveis na literatura foram avaliadas para a estimativa da perda de carga em leito fixo granular. Simulações numéricas conduzidas no *software* COMSOL Multiphysics[®] permitiram avaliar os perfis de distribuição do soluto no leito ao longo do tempo (curvas de *breakthrough*).

Palavras-chave: Leito Fixo, Perda de Carga, Curva de Ruptura.

ABSTRACT

Due to the increase in water demand to meet human, agricultural and industrial consumption, there is a necessity to adopt strategies for the reuse of contaminated water. Therefore, the filtering operation in granular fixed bed has been widely used because it has operational advantages, low cost and easy scale up. In this work we used experimentally pressure loss in descending particulate bed filtration. In addition, we studied the transport of solute (methylene blue) in the same bed. Correlations available in literature have been evaluated for the estimation of the pressure loss in granular fixed bed. Numerical simulations conducted in COMSOL software Multiphysics® possible to evaluate the solute distribution profiles in the bed over time (breakthrough curve)

Keywords: Fixed bed. Pressure drop. Breakthrough curve.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mecanismos de filtração: a) filtro de torta; b) filtro de clarificação e c) filtro de fluxo tangencial.....	33
Figura 2 - Leito fixo de filtro granular de areia.....	34
Figura 3 - Mecanismos de captura de partículas em meio poroso.....	36
Figura 4 - Representação esquemática do movimento da zona de transferência de adsorção em coluna de leito fixo.....	42
Figura 5 - Regiões de adsorção no leito de adsorvente.	42
Figura 6 - Amostras de areia para os testes realizados.....	73
Figura 7 - Leito de coluna de vidro com enchimento de areia.	75
Figura 8 - Esquema do ensaio para determinação da perda de carga no leito granular.	78
Figura 9 - Curva de ruptura para leito simples de partículas com granulometrias diferentes: a) 0,42-1,00 mm; b) 0,50-1,68 mm; c) 1,68-2,38 mm.....	83
Figura 10 - Ajuste da isoterma de Langmuir na forma linearizada para as diferentes granulometrias estudadas: a) 0,42-1,00 mm, b) 0,50-1,68 mm e c) 1,68-2,38 mm.	87
Figura 11 - Curva de ruptura representada com diferentes modelos de coeficiente de dispersão para os leitos simples: a) 0,42-1,00 mm; b) 0,50-1,68 mm e c) 1,68-2,38 mm.	89
Figura 12 - Estimação do coeficiente de dispersão mecânica para as diferentes granulometrias estudadas (leitos simples): (a) 0,42-1,00 mm, (b) 0,50-1,68 mm e (c) 1,68-2,38 mm.	92
Figura 13 - Perda de carga obtida experimentalmente em função do tamanho de partícula do leito de areia e predições das correlações apresentadas na Tabela 1 (dentro da faixa de Reynolds aplicável) para o caso de leito simples.....	97
Figura 14 - Desvios obtidos entre os modelos selecionados e os dados experimentais em estudo.	101
Figura 15 - Curva de ruptura para leito misto de partículas com granulometrias diferentes: a) 0,50-0,42 mm; b) 1,68-0,50 mm; c) 1,68-0,50-0,42 mm.	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Correlações empíricas de perda de carga consideradas neste trabalho.....	48
Tabela 2 - Análise granulométrica da areia.....	73
Tabela 3 - Granulometria da areia no ensaio de adsorção.....	76
Tabela 4 - Resultado de permeabilidade e densidade bulk de acordo com as diferentes granulometria do leito.	82
Tabela 5 - Granulometria, porosidade, ZTM, capacidade de adsorção e coeficiente efetivo para os ensaios realizados em leito simples.	84
Tabela 6 - Parâmetros da isoterma de Langmuir (constante de adsorção e capacidade máxima de adsorção) obtidos por minimização dos mínimos quadrados aos dados experimentais e utilizados nas simulações computacionais.....	88
Tabela 7 - Perda de carga (ΔP) para ensaios realizados em leito fixo simples.....	95
Tabela 8 - Diâmetro de partícula, porosidade, relação de diâmetro da coluna por diâmetro de partícula e número de Reynolds.	99
Tabela 9 - Dados de perda de carga para as correlações que apresentaram menores desvios na faixa granulométrica de 0,42-1,00 mm.	99
Tabela 10 - Dados de perda de carga para as correlações que apresentaram menores desvios na faixa granulométrica de 0,50-1,68 mm.	100
Tabela 11 - Dados de perda de carga para as correlações que apresentaram menores desvios na faixa granulométrica de 1,68-2,38 mm.	100
Tabela 12 - Granulometria, porosidade, ZTM, capacidade adsortiva e coeficiente efetivo para os ensaios realizados no leito fixo de areia com diferentes granulometrias.	104
Tabela 13 - Perda de caraga para ensaio realizado em leito misto de duas diferentes granulometrias de areia (0,50-1,68 e 1,68 - 2,38 mm).....	105

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente)

FEMLAB (finite element analysis)

LEMA (Laboratório de Energia e Meio Ambiente)

NTU (Unidades Nefelométricas de Turbidez)

OMS (Organização Mundial de Saúde)

PS (ponto de saturação)

PR (ponto de ruptura)

Sabesp (Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo)

ZTM (zona de transferência de massa)

NOMENCLATURA

$1/N'$: expoente de Freundlich

A: área de seção transversal do leito [L^2]

C: concentração de partículas na solução aquosa [$M L^{-3}$]

C_0 : concentração inicial de líquido [$M L^{-3}$]

C_e : a concentração do adsorbato na solução após o sistema atingir o equilíbrio [$M L^{-3}$]

c_i : concentração inicial de adsorbato [$M L^{-3}$]

$c_{p,j}$: concentração adsorvida [$M M^{-1}$]

D: coeficiente de difusão da molecular [$L^2 t^{-1}$]

D' : coeficiente de difusão da espécie A em relação a espécie B [$L^2 t^{-1}$]

$D_{D,i}$: dispersão mecânica [$L^2 t^{-1}$]

D_e : coeficiente efetivo de difusão [$L^2 t^{-1}$]

$D_{F,j}$: difusividade molecular [$L^2 t^{-1}$]

D_H : dispersão hidrodinâmica [$L^2 t^{-1}$]

D_L : coeficiente de dispersão longitudinal [$L^2 t^{-1}$]

D_M : dispersão mecânica [$L^2 t^{-1}$]

D_m : dispersão mecânica [$L^2 t^{-1}$]

d_p : diâmetro da partícula [L]

gc: fator de proporcionalidade, no caso de sistemas onde se define massa ou força

f_p : fator de atrito [adimensional]

H: constante de Henry [$L^3 M^{-1}$]

H_t : altura total do leito [M]

K: constante de equilíbrio e está relacionada com a energia livre de adsorção [$L^{-3} M^{-1}$]

k: permeabilidade do leito [L^2]

K' : constante da isoterma de Freundlich

k_a : taxa de partículas depositadas ao longo da profundidade do leito [t^{-1}]

k_d : taxa de desorção (eventualmente igual a zero quando a deposição for irreversível) [t^{-1}]

$k_{p,i}$: constante de saturação da isoterma [adimensional]

L: comprimento do leito [L]

m: massa de adsorvente [M]

M: massa molecular do solvente [$M mol^{-1}$]

Pe'_m : número de Péclet efetivo da partícula inerte [adimensional]

Pe_m : número de Péclet da partícula inerte [adimensional]

Pe: número de Péclet [adimensional]

Q: vazão volumétrica do fluido [$L^3 t^{-1}$]

q_{eb} : massa do soluto adsorvido por massa de adsorvente no equilíbrio [$M M^{-1}$]

q_{ec} : massa do soluto adsorvido por massa de adsorvente no equilíbrio [$M M^{-1}$]

Q_M : fonte de massa [$M L^{-3} t^{-1}$]

q_0 : constante que representa a cobertura de adsorbato em uma monocamada, sendo a máxima adsorção possível [$M M^{-1}$]

r : raio interno da coluna [L]

Re : número de Reynolds [adimensional]

R_i : geração de reação no meio [$M L^{-3} t^{-1}$]

S : concentração de partículas attached pela matriz porosa [$M M^{-1}$]

Sc : número de Schmidt [adimensional]

S_i : geração de espécie no meio [$M L^{-3} t^{-1}$]

S_p : área superficial da partícula [L^2]

t : tempo de saturação da coluna [t]

T : temperatura absoluta [T]

V : volume da solução [L^3]

V : volume molar do soluto para ponto de ebulição normal [$L^3 mol^{-1}$]

V_p : volume da partícula [L^3]

V_s : volume de sólido [L^3]

V_a : volume de água adicionado ao sólido [L^3].

α : dispersividade do meio poroso na direção do transporte, dada por 0,1 L [L]

β : constante como uma função linear da velocidade intersticial do fluido, com $\beta=1$

ϵ : porosidade do leito [adimensional]

θ : fração do volume líquido [adimensional]

μ : viscosidade dinâmica do fluido [$M L^{-1} t^{-1}$]

v : velocidade intersticial do fluido [$L t^{-1}$]

ρ : densidade do fluido [$M L^{-3}$]

ρ_b : densidade Bulk [$M L^{-3}$]

ρ_p : densidade do sólido [$M L^{-3}$]

τ : fator de tortuosidade [adimensional]

τ_A : tempo adimensional

$\tau_{F,i}$: tortuosidade do meio poroso [adimensional]

v : velocidade superficial de Darcy em meio poroso [$L t^{-1}$]

ϕ : esfericidade da partícula [adimensional]

Φ : parâmetro de associação para o solvente (para a água possui valor de 2,6) [adimensional]

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	27
1.1	<i>OBJETIVOS</i>	28
1.1.1	Objetivo Geral	28
1.1.2	Objetivos Específicos	28
2	REVISÃO DA LITERATURA	29
2.1	<i>REÚSO DA ÁGUA: DISPONIBILIDADE OU NECESSIDADE?.....</i>	29
2.2	<i>FILTRAÇÃO – PRINCIPAIS CONCEITOS</i>	31
2.3	<i>COLUNA DE LEITO FIXO.....</i>	34
2.3.1	Transporte de partículas em meio poroso	35
2.3.2	Estudos de modelos em meios porosos	37
2.3.3	Curva de ruptura.....	40
2.4	<i>FATORES QUE INFLUENCIAM NA PERDA DE CARGA DE LEITO FIXO.....</i>	44
2.5	<i>MODELAGEM MATEMÁTICA</i>	45
2.5.1	Modelos matemáticos para a predição de perda de carga em leito fixo	45
2.5.2	Modelagem de transferência de massa em leito fixo.....	50
2.5.3	Processos químicos de transferência de massa.....	63
2.6	<i>SISTEMA BATELADA.....</i>	65
2.7	<i>CARACTERIZAÇÃO DE MEIO POROSO</i>	68
2.7.1	Porosidade do leito	69
2.7.2	Esfericidade.....	69
2.7.3	Velocidade superficial e intersticial	70
2.7.4	Permeabilidade	71
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	73
3.1	<i>Análise Experimental</i>	73
3.1.1	Seleção das amostras de areia	73
3.1.2	Efluente modelo utilizado como adsorbato	74
3.1.3	Isoterma de adsorção	74
3.1.4	Adsorção em leito fixo	74

3.1.5	Ensaio com azul de metileno – levantamento das curvas de rupturas	76
3.1.6	Método de análise do efluente modelo.....	77
3.1.7	Destino dos resíduos	77
3.1.8	Leitura da perda de carga	77
3.2	<i>ANÁLISE NUMÉRICA</i>	78
3.2.1	Construção da geometria.....	78
3.2.2	Geração da malha numérica	79
3.2.3	Implementação do modelo na ferramenta computacional.	79
3.2.4	Correlação modificada para perda de carga	82
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	83
4.1	<i>CURVA DE RUPTURA PARA LEITO SIMPLES</i>	83
4.2	<i>MODELAGEM COMPUTACIONAL DAS CURVAS DE RUPTURAS PARA LEITOS SIMPLES</i>	87
4.3	<i>PERDA DE CARGA EM LEITO GRANULAR PARA LEITO SIMPLES</i>	95
4.4	<i>CORRELAÇÃO PARA PERDA DE CARGA EM LEITO SIMPLES</i>	96
4.5	<i>CURVA DE RUPTURA PARA LEITO MISTO</i>	103
4.6	<i>CORRELAÇÃO PARA PERDA DE CARGA EM LEITO MISTO</i>	105
5	CONCLUSÕES	107
6	REFERÊNCIAS	109

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, com o surgimento de problemas relacionados com a escassez e poluição de água, como visto com maior divulgação nesse ano de 2015 no Estado de São Paulo, começa haver um maior interesse sobre o gerenciamento dos recursos hídricos.

Diversas tecnologias de tratamento de águas residuárias estão sendo estudadas, pois é preciso investir em pesquisa e desenvolvimento tecnológico, na implantação de sistemas de tratamento avançado no reúso da água, o que levará a significativos ganhos ambientais, sociais e econômicos. Um dos grandes destaques é o tratamento terciário, onde a filtração adsortiva, operações com membranas, filtros biológicos e processos oxidativos avançados, têm o intuito de amenizar ou até contornar o grave problema da escassez.

O estudo desenvolvido consiste na operação de filtração e está dividido em duas etapas: a primeira, em nível experimental, e a segunda, em nível numérico-computacional, realizado no software comercial COMSOL Multiphysics[®]. A junção dessas duas técnicas permite avaliar e melhor compreender os fenômenos que são atuantes e primordiais no escoamento de um fluido em leito fixo poroso.

Portanto, foram realizados em nível experimental, ensaios de percolação do corante azul de metileno em leito fixo de areia. Diferentes granulometrias de areia foram utilizadas para a composição do leito fixo. Ensaios de adsorção em sistema batelada também foram realizados, com o intuito de discutir os efeitos da granulometria da areia sobre o comportamento de adsorção, transporte e perda de carga.

Nesta direção, no presente trabalho utilizou-se o software comercial COMSOL Multiphysics[®] para simular os modelos matemáticos de transferência de massa disponíveis, de modo a prever o comportamento fenomenológico no processo de filtração em leito fixo. Desta forma, possibilitando avaliar a eficiência do software e os parâmetros que afetam o perfil da curva de ruptura do leito.

Este é, sem dúvida, o caminho da engenharia moderna, em que a simulação numérica desempenhará cada vez mais um papel decisivo nos custos e qualidade de projetos, mas tem que caminhar lado a lado com os ensaios experimentais, para assim saber identificar os parâmetros pertinentes no estudo.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O presente trabalho visa avaliar o transporte de soluto e correlações para a estimativa de perda de carga em filtração descendente com leito granular.

1.1.2 Objetivos Específicos

Este trabalho está pautado nos seguintes objetivos específicos:

- Estudo experimental de curvas de ruptura e de perda de carga em filtração descendente com leito granular.
- Avaliação de correlações para a estimativa de perda de carga em filtração descendente com leito granular.
- Simulação numérica de transporte de soluto em filtração descendente com leito granular.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 REÚSO DA ÁGUA: DISPONIBILIDADE OU NECESSIDADE?

A falta de água potável não é um problema presenciado só no Brasil, é hoje um problema mundial altamente difundido devido à rápida urbanização e industrialização. Com isso, um número crescente de contaminantes presentes na água vem causando diversos problemas de ordem ambiental e de saúde, pois a água participa de um ciclo e, na realidade, ela é uma só e está sempre mudando de condição. Existe, portanto, uma necessidade de se encontrar soluções para purificação de águas residuárias (DIN *et al.*, 2014).

O destino e danos de poluentes orgânicos, sendo pesticidas, fármacos, solventes, estão sendo continuamente despejados em ambiente aquático e, com a crescente falta de água, há um interesse emergente em estudos que envolvem o tratamento de águas. A principal fonte de poluentes orgânicos no meio ambiente é de águas residuais municipais que, geralmente, são tratadas em estações de tratamento, antes do despejo em bacias, rios, mananciais e praias antes de ser despejadas (MEFFE *et al.*, 2010).

Existem relatos de que na Grécia Antiga os esgotos eram utilizados na irrigação como uma forma de reutilização da água. No entanto, a demanda pela água vem crescendo continuamente e, desta forma, alternativas tecnológicas que permitam o seu reúso tornam-se indispensáveis para o desenvolvimento dos seres em longo prazo (SILVA FILHO, 2009; MIRRE, 2012).

Ao trazer esta realidade para o Brasil, onde o tratamento de esgoto é coisa rara, pois a maioria dos sistemas de esgotos existente nas cidades brasileiras limita-se a despejar os resíduos brutos nos corpos d'água, sendo responsáveis pelo agravamento dos problemas de poluição. Apenas 38,7 % do esgoto produzido recebe algum tipo de tratamento, sendo este, em sua maioria, relativo ao processo primário, em que apenas a matéria orgânica é removida. As situações mais críticas permanecem em cidades do Norte e Nordeste, e o Sudeste é a região que concentra a maior parte das melhores cidades em saneamento. Em relação ao esgoto coletado, apenas 10 cidades brasileiras têm índice de mais de 80 % de atendimento, com destaque para Jundiá, Maringá e Uberlândia (BORGES, 2013; INFRAESTRUTURA URBANA, 2014; OLIVEIRA; SCAZUFCA; AROUCA, 2015).

O conceito de reúso de água tem gerado imprecisões quanto a sua padronização, e isto se deve principalmente ao entendimento dos diferentes setores de atividade nos quais são destinados os recursos hídricos. Citado por Mirre (2012), a OMS (Organização Mundial de Saúde) define este conceito como:

- reúso indireto: ocorre quando a água já usada, uma ou mais vezes para fim doméstico ou industrial, é descarregada nas águas superficiais ou subterrâneas e utilizada novamente a jusante, de forma diluída;
- reúso direto: é o uso planejado (consciente) e deliberado de esgotos tratados para certas finalidades, como irrigação, uso industrial, recarga de aquífero e água potável;
- reciclagem interna: é o reúso da água internamente às instalações industriais antes de sua descarga em um sistema de tratamento ou outro ponto qualquer de disposição, tendo como objetivo a economia de água e o controle da poluição.

No Brasil, o projeto de reúso em um parque temático nas proximidades da cidade de São Paulo e o projeto realizado pela Sabesp em parceria com a prefeitura do município de São Caetano do Sul representam exemplos bem sucedidos de reúso, porém, no país esses projetos estão aquém das estações de tratamentos, como, por exemplo, as projetadas na Califórnia (EUA), que transformam 280 milhões de litros de esgoto por dia em água potável. A região é uma das mais secas dos Estados Unidos e a solução encontrada para garantir o abastecimento foi reciclar água de esgoto (TOSETTO, 2005; INFRAESTRUTURA URBANA, 2014).

De acordo com Nunes (2001), a água residuária, após ser tratada e lançada nos corpos d'água receptores, deve atender aos limites máximos ou mínimos. No Brasil, a Resolução nº 357 do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) estabelece os padrões de qualidade (corpo receptor) e de lançamento (efluentes). Para isso as estações de tratamento de águas residuárias são classificadas segundo Borges (2013) e são usualmente divididas em quatro níveis de eficiência:

- tratamento preliminar: removem-se sólidos grosseiros flutuantes e matéria mineral sedimentável. Neste caso, utilizam-se grades, caixa de retenção de óleo e gordura e peneiras;
- tratamento primário: remove-se matéria orgânica em suspensão. Destaca-se a flotação, a decantação e a precipitação química de baixa eficiência;

- tratamento secundário: removem-se os sólidos biológicos dissolvidos e em suspensão. Os processos utilizados são através de filtração biológica, processo de lodos ativados, decantação intermediária e lagoas de estabilização;

- tratamento terciário ou avançado: obtém um efluente de alta qualidade. É destinado, também, à remoção de organismos patogênicos. Os processos destacados são adsorção em carvão ativado, osmose inversa, filtros de areia e carvão e ozonização.

A tecnologia de tratamento terciário de efluentes tem como finalidade a remoção de poluentes tóxicos ou não biodegradáveis, organismos patogênicos remanescentes dos demais processos de tratamento sofridos pelas águas residuárias. Uma das alternativas de tratamento em nível terciário é a filtração com meios granulares, usada para altas vazões e remoção de sedimentos de partículas de 25 micra e maior. A maioria dos sistemas de filtração não apresenta remoções satisfatórias de partículas menores que 10 mm, de modo que seus efluentes podem conter grande quantidade de bactérias e protozoários, mesmo apresentando baixa turbidez (MAGALHÃES, 2005; VARGAS, 2008).

A aplicação mais comumente conhecida da filtração granular é a utilização de filtros de areia para o tratamento de água. Os esforços que visam o desenvolvimento em grande escala de filtros de areia para o tratamento de água envolveram independentemente atividades de vários países, principalmente, Grã-Bretanha, França, Alemanha e os Estados Unidos.

2.2 FILTRAÇÃO – PRINCIPAIS CONCEITOS

A operação unitária chamada de filtração é interessante historicamente, bem como contemporaneamente. Os egípcios dão provas claras de que a filtração granular foi utilizada para tratamento de água (em 200 a.C.). Em processos industriais são bastante comuns sistemas onde ocorre o escoamento de líquidos ou gases através de leitos de partículas sólidas com o intuito de se remover as partículas sólidas do fluido e se obter um fluido “x” na saída do sistema (GAO, 2007; TIEN; RAMARAO, 2007).

O conhecimento sobre a operação unitária de filtração teve início a partir do uso de areia como material filtrante, que foi demonstrada primeiramente em 1791, por James Peacock, um arquiteto de Londres que ganhou a primeira patente em um processo de filtragem de água, no

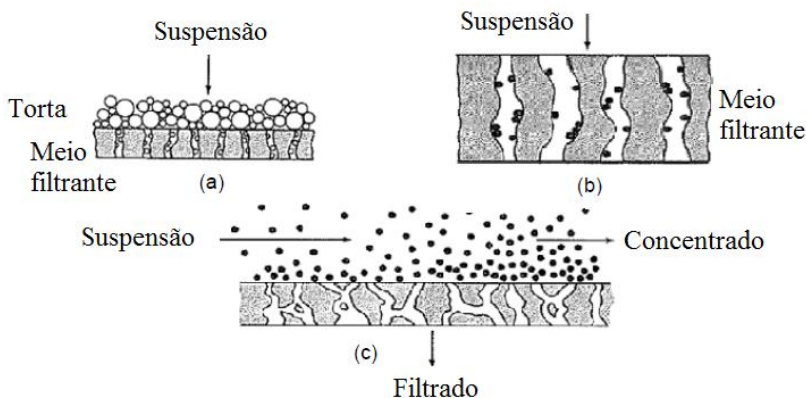
qual foi usado para reduzir a turbidez da água. Basicamente, esse filtro consiste em uma camada de material filtrante de textura mais fina disposta sobre outra camada de material de textura mais grossa. Essas camadas, por sua vez, ficam sobre uma camada de cascalho mantida numa tela de arame, que serve de suporte para a coluna filtrante. O processo descrito passou a ser denominado de filtração (MAGALHÃES, 2005).

A operação de filtração é conhecida como a remoção de sólidos suspensos dissolvidos, coloidais e em suspensão através de sua passagem por um meio poroso, combinando mecanismos físicos e químicos de remoção de sólidos. A filtração é um termo usado para descrever a deposição e a captura de partículas sólidas em suspensão de um fluido através de um meio poroso. Na filtração de leite empacotado se consegue capturar partículas na faixa de 1 μm e 1 mm. As partículas a serem removidas a partir de suspensão são consideravelmente menores do que os poros (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

Dentro da separação física de sólidos, as partículas sólidas, acima de certo diâmetro, ficam depositadas no meio poroso e as de diâmetros menores passam pela barreira. Um bom filtro deve apresentar não apenas boa eficiência de remoção, mas também adequada permeabilidade para resultar em uma baixa queda de pressão operacional (FOUST *et al.*, 1982).

Os filtros são divididos, de acordo com mecanismos de filtração como mostrado na Figura 1: a) filtro de torta: separam quantidades relativamente grandes de sólidos na forma de tortas ou lamas; b) filtros clarificadores: são removidas pequenas quantidades de sólidos que ficam retidas no interior do meio filtrante ou em sua superfície externa; c) filtros de fluxo tangencial: o fluxo de alimentação das partículas sólidas passa tangencialmente ao meio filtrante a uma velocidade bastante elevada (CORBINI, 2010).

Figura 1 - Mecanismos de filtração: a) filtro de torta; b) filtro de clarificação e c) filtro de fluxo tangencial.



Fonte: adaptado de Corbini (2010).

Filtração granular é comumente usada para clarificar suspensões, diluindo a concentração de partículas. Em contraste, a filtração de torta é aplicada para suspensões de partículas de alta concentração. Com os avanços da tecnologia, a filtração por membranas tornou-se mais popular nos últimos anos. A utilização se dá pelo efeito da pressão em membranas com poros de diferentes diâmetros, onde há diferentes métodos de utilização: osmose inversa, nanofiltração, ultrafiltração e microfiltração (TIEN; RAMARAO, 2007; WANG *et al.*, 2014).

O meio poroso mais utilizado no sistema de filtração é o granular, usualmente constituído de um conjunto de partículas ou grãos, de forma esférica ou não, disposto regular ou aleatoriamente. Dentro dos filtros granulares se destacam os classificados como filtros de clarificação, onde os mais utilizados são os filtros com areias (MAGALHÃES, 2005).

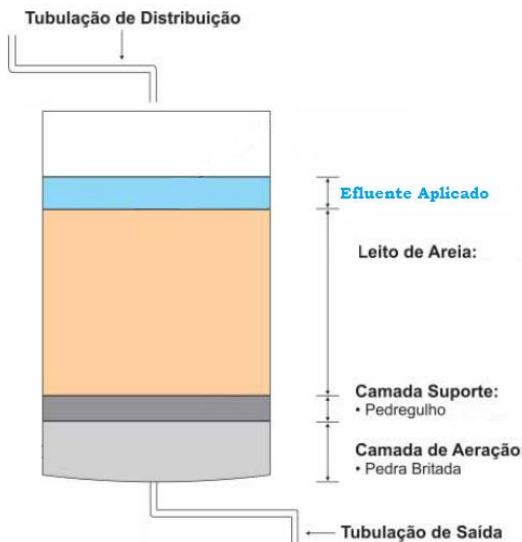
Os estudos com filtros granulares em leito fixo teve início quando pesquisadores acreditavam que um filtro funcionasse como um coador. Se fosse considerada somente a ação física de coar, seria impossível explicar a remoção de partículas menores que os interstícios granulares. É devido a isso que pesquisas vêm sendo realizadas para analisar o mecanismo envolvido no processo de captação e retenção de partículas,

que ocorre ao longo de toda a profundidade do filtro (BERNARDO, 1980, DASHTPOUR; FALLAH, 2013).

2.3 COLUNA DE LEITO FIXO

O leito de filtro granular pode ser dividido em leito móvel e em leito fixo. No presente estudo faz-se uso de um filtro de leito granular fixo, constituído por areia como mostra a Figura 2, onde sua vazão de operação é suficientemente baixa, não permitindo que as partículas sólidas se movimentem dentro da coluna. O fluido não possui uma força de arraste suficiente para se sobrepôr à força da gravidade e fazer com que as partículas se movimentem. Além do mais, a utilização de sistemas contínuos com colunas de leito fixo em escala industrial ocupa menor espaço físico, suportam grandes volumes de efluentes e têm a vantagem de receber diferentes concentrações na alimentação das colunas. Um processo de adsorção em leito fixo apresenta diferentes aplicações, tais como: purificação de efluentes, recuperação de solutos e separação de componentes de uma mistura (MACHADO JÚNIOR, 2009; ALMEIDA, 2012).

Figura 2 - Leito fixo de filtro granular de areia.



Fonte: adaptado de Tonetti *et al.* (2004).

À medida que a suspensão flui através do leito, algumas das partículas presentes na suspensão, por causa das diferentes forças que atuam sobre elas, se depositam sobre a superfície dos grânulos. A deposição de partículas ao longo do leito não é feita uniformemente, no entanto, todo o meio granular é destinado para a coleta de partículas, provocando o aumento da queda de pressão no leito, devido a retenção das partículas no filtro (TIEN; RAMARAO, 2007; CORBINI, 2010).

2.3.1 Transporte de partículas em meio poroso

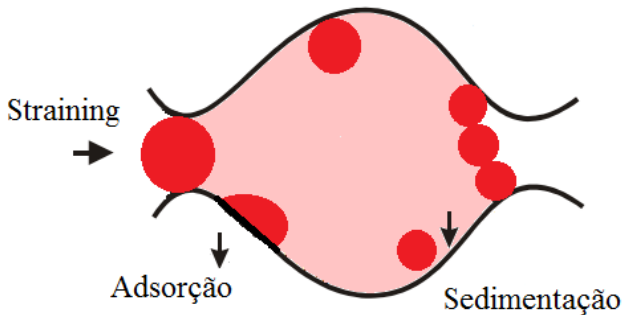
Estudos sobre o transporte de partículas em meios porosos têm sido realizados desde 1950; porém o entendimento do movimento de partículas e as forças que regem o movimento de sólidos em meios porosos é muito complexo (GAO, 2007).

A operação do filtro ocorre de forma transiente, comportamento este originado pela retenção de partículas na superfície dos grãos que compõem o leito e pela cinética do processo. As partículas percolantes no interior do leito podem alcançar a superfície do grão do coletor, onde permanecem fixadas ou se desprendem. A ação de três mecanismos distintos, o transporte, a aderência e o desprendimento, rege a operação de filtração (BERNARDO, 1980; ALCANTARA, 2010).

As partículas fluem através do meio poroso pelo transporte do bulk do fluido para a superfície do grão coletor devido às forças viscosas causadas pela pressão, forças gravitacionais influenciadas pela densidade, efeitos de difusão causada pela diferença de concentração, advecção que se traduz por um campo de velocidades médias locais, e dispersão, movimento esse que causa o espalhamento do soluto no meio poroso (BOYER, HUNT; SITAR, 1986; BOCCARDO; MARCHISIO; SETHI, 2013).

O mecanismo de aderência de partículas depende de diversos fatores. Entre eles, os mais importantes são as propriedades do grão do coletor e das partículas presentes no fluido (tamanho, superfície, forma, força iônica do meio poroso, fluxo e concentração do fluido). Os mecanismos de capturas dessas partículas ocorrem por adsorção, *straining* e sedimentação, como mostrados na Figura 3 (GAO, 2007; VITORGE *et al.*, 2013; WEI *et al.*, 2014).

Figura 3 - Mecanismos de captura de partículas em meio poroso.



Fonte: adaptado de Barros (2008).

O mecanismo de adsorção ocorre no interior de estruturas porosas com área superficial preferencialmente elevada, o que aumenta a eficiência da adsorção. Entretanto, uma elevada área interna superficial em um volume limitado leva ao aparecimento de muitos poros de pequeno diâmetro que reduzem a capacidade de acesso das moléculas do adsorbato. Isso se atribui a poros relativamente pequenos (com tamanhos de poro na ordem de Angstrom). Assim, a distribuição do tamanho dos poros também influencia o processo de adsorção. As partículas menores que $0,1 \mu\text{m}$ de diâmetro são capturadas pelo mecanismo de adsorção devido ao movimento browniano, força eletrostática entre as partículas (polarização e dipolo) e as forças de van der Waals que estão sempre presentes devido às forças de dispersão-repulsão na migração das partículas do fluido para superfície sólida dos poros (FOUST *et al.*, 1982; RUTHVENOU, 1984; ELIMELECH, MELLA, 1990; SCHMAL, 2011, CARNEIRO, 2014).

Straining é um bloqueio devido a um maior diâmetro das partículas do fluido do que o diâmetro da garganta do poro do meio granular, o que caracteriza seu aprisionamento. No mecanismo *straining* as partículas vão formar um tapete e entupir o leito rapidamente. A retenção aumenta com o aumento do tamanho das partículas, diminuindo o tamanho dos poros e a velocidade de escoamento. Essa exclusão por tamanho ocorre quando uma partícula encontra uma garganta de poro pequena. Nestas pode ocorrer também a formação de pontes ocasionada pelo acúmulo de várias partículas nas gargantas dos poros, formando uma estrutura semelhante a uma ponte. Partículas entre

1 a 10 μm de diâmetro são removidas mais eficientemente por *straining* (BERNARDO, 1980; BOYER; HUNT; SITAR, 1986; ELIMELECH; TUFENKJI, 2004; LACERDA, 2006; TIEN; RAMARAO, 2007; ZAMANI; MAINI, 2009; COMSOL CONFERENCE USER PRESENTATIONS, 2012).

Por outro lado, pode-se ter deposição de partículas por filtração apenas na superfície externa dos grãos do leito. As partículas coloidais são demasiado grandes para penetrar para o interior de um filtro de grãos.

O mecanismo de sedimentação por gravidade é mais acentuado quando se consideram partículas de diâmetro inferior a 1 μm e para partículas com densidade maior que a do fluido. Neste caso, elas estão sujeitas a uma velocidade constante em relação ao fluido na direção da gravidade. Por conseguinte, isto faz com que a partícula siga uma trajetória diferente e tende a se desviar da linha de fluxo, sedimentando-se na superfície do meio poroso. Vale ressaltar que para nanopartículas a sedimentação por gravidade é negligenciada (BERNARDO, 1980; SKOURAS *et al.*, 2007; ZAMANI; MAINI, 2009).

2.3.2 Estudos de modelos em meios porosos

De acordo com Riefler *et al.* (2012), devido a dificuldade sobre o conhecimento do fluxo de fluido em leitos fixos poroso, torna-se frequente o uso de simulação numérica para inferir informações a respeito do campo de velocidade no interior destes.

No trabalho desenvolvido por Carneiro (2014), foi realizado o estudo da adsorção de compostos sulfurados e nitrogenados do óleo diesel em colunas de leito fixo de carvão. Os dados experimentais usados foram obtidos em ensaios em escala laboratorial. Posteriormente, foi realizada a modelagem e a simulação do processo. As equações diferenciais parciais utilizadas para a simulação do processo foram discretizadas usando a técnica de volumes finitos e as equações obtidas com a discretização dos modelos foram resolvidas usando um algoritmo computacional desenvolvido em linguagem FORTRAN versão 6.1. Foi realizada a modelagem da curva de ruptura considerando o modelo de equilíbrio, a força motriz linear e a difusão no poro. No entanto, a autora sugere que para o dimensionamento mais preciso de colunas de leito fixo para uso industrial, softwares de fluidodinâmica computacional podem ser usados, pois permitem a resolução de todas as equações de transporte envolvidas no fenômeno.

Wang *et al.* (2014) apresentam um modelo de filtração fenomenológico em leito de areia. O modelo foi baseado na combinação da modelagem existente para simular o transporte de partículas suspensas em meio poroso. Os autores descrevem a incorporação da função tensão de cisalhamento (τ) no termo cinético do modelo, pois o fluxo de liberação de partículas é uma função da tensão de cisalhamento local exercida pelo fluxo nas superfícies dos poros. Além disso, os autores também acrescentaram a função de variação de tempo no termo cinético de deposição. É bem demonstrado que as novas formulações dos termos de cinética de deposição e liberação permitem prever as curvas de ruptura através do meio poroso com precisão. Estes resultados sugerem que o presente modelo simula corretamente os diferentes mecanismos que ocorrem no processo de filtração de longo prazo.

Um modelo computacional para avaliação de desempenho de filtros para gás com leito de nanomateriais foi desenvolvido por Yang *et al.*, (2013). Para o transporte de momento, um modelo de Ergun tipo estendido foi empregado e a queda de pressão ao longo do leito fixo foi simulada e comparada com medidas experimentais. Para transferência de massa um modelo de adsorção foi desenvolvido. Para facilitar melhores comparações entre experimento e simulação, duas configurações diferentes foram organizadas: a primeira teve o objetivo de comparar a transferência de massa, enquanto que a segunda visava comparar a adsorção. Usando o software FLUENT 6.3 os modelos matemáticos utilizados foram implementados e avaliados por comparação com dados experimentais e soluções analíticas em condições semelhantes. Bons resultados foram obtidos para ambos os resultados da queda de pressão e no comportamento da curva de ruptura no processo de filtração entre experimentos e previsões do modelo.

No trabalho proposto por Alvarado-Rodriguez *et al.*, (2013), um modelo tridimensional empregando o software COMSOL Multiphysics® para a biossorção de selênio por *Eichhornia crassipes* (*Ec*) e *Lemna minor* (*LM*), biomassas inativas, foi simulado, utilizando resultados experimentais. O modelo foi configurado para representar o sistema da biomassa na coluna e obter curvas de ruptura das simulações. Os resultados mostraram que o modelo pode representar satisfatoriamente a adsorção dos ensaios experimentais.

No estudo realizado por Qian *et al.* (2012), utilizaram-se as propriedades hidrodinâmicas envolvidas nas equações de Navier-Stokes, tais como velocidade, pressão e permeabilidade. Um modelo bidimensional baseado na convecção / difusão foi adotado para descrever as curvas de ruptura de adenosina monofosfato de 3',5' -

cíclico (cAMP) na adsorção sobre uma resina adsorvente porosa. As equações relevantes foram resolvidas no software COMSOL Multiphysics®. Diferentes experimentos em colunas foram realizados em diversas condições para validar o modelo e os resultados indicaram que o modelo descreve bem as curvas de ruptura.

Almeida (2012) realizou um estudo numérico de colunas de adsorção de leito fixo constituído de carvão. As simulações foram realizadas utilizando o software comercial COMSOL Multiphysics®. Realizaram-se duas simulações em dois casos diferentes: um para fase líquida e outro para fase gasosa, onde conseguiram prever o perfil da curva de ruptura experimental. Através dos modelos matemáticos da lei de Darcy e de transporte de espécies em meios porosos, conseguiu-se simular o ponto de saturação (PS) do leito, obtendo-se assim a curva de ruptura para os meios líquidos e gasosos. As simulações conseguiram representar os resultados experimentais das curvas de rupturas. Porém, o início do tempo de ruptura do leito foi inferior ao esperado.

Reed (2008) utilizou o software COMSOL Multiphysics® para modelar um leito fixo de carvão ativado. Em seu trabalho foi utilizada a lei de Darcy para modelar a perda de carga no reator, a permeabilidade foi determinada através da equação de Carman-Kozeny e, para modelar o escoamento de fluidos newtonianos, as equações de Navier-Stokes foram utilizadas. O estudo mostrou que o tamanho de partícula e o fluxo do fluido afetam fortemente a queda de pressão através do leito, mas o sistema é mais fortemente afetado pelo tamanho de partícula do que pelo fluxo de fluido.

Cerutti (2007) desenvolveu a modelagem matemática em coluna de leito fixo utilizando zeólita como adsorvente, um processo modelado para a dessulfurização por adsorção de gasolina sintética. Ele apresentou um modelo agrupado de difusão no poro, o qual foi implementado em um programa computacional para fins de simulação numérica. Este modelo foi aplicado neste trabalho considerando os efeitos da resistência difusional à transferência de massa externa e intraparticular e difusão axial no fluido ao longo da coluna, utilizando-se o método de volumes finitos. Os resultados da simulação usando o modelo aplicado ao leito fixo foram comparados com os resultados experimentais, apresentando boa concordância.

Para Peruzzo (2003), o método de volumes finitos também foi utilizado para modelar a adsorção em colunas de leito fixo utilizando carvão ativado como adsorvente para remoção de contaminantes de águas residuais de curtume. As equações discretas são obtidas por balanços de conservação em seus volumes de controle, o que garante os

princípios de conservação desde o nível elementar até o nível global. O autor obteve resultados com erro máximo de 18 % em comparação aos dados experimentais e propôs o teste de um modelo que considere a difusão interna na partícula.

Chern e Chien (2001) estudaram a adsorção de nitrofenol em carvão ativado granular. Uma série de ensaios em coluna foi realizada para determinar as curvas de rupturas com diferentes alturas de leito (3-6 cm) e com taxas de fluxo de água variável. A fim de projetar e operar adequadamente o processo de adsorção, a isoterma de adsorção, a dinâmica do leito e a curva de ruptura devem ser conhecida. Os resultados mostraram que o tempo de ruptura aumenta proporcionalmente com a profundidade do leito e inversamente com a vazão crescente de água.

2.3.3 Curva de ruptura

Diversos fatores são particularmente importantes na modelagem de leitos fixos. Estes incluem a não linearidade da isoterma de equilíbrio de adsorção, a interferência de efeitos devido à competição de solutos e adsorventes, resistências de transferência de massa entre a fase fluida e a fase sólida e fenômenos de dispersão fluidodinâmica. Estas propriedades do processo devem ser contabilizadas pelo modelo matemático e constituem uma dificuldade séria durante o procedimento de solução (KACZMARSKI *et al.*, 1997).

Para Qian *et al.* (2012), a modelagem computacional tornou-se uma ferramenta importante para a caracterização, desenvolvimento e a validação de leitos fixos. Nesta direção, as curvas de rupturas (também conhecida como curva de *breakthrough*) são relevantes na modelagem, pois fornecem muitas informações valiosas na concepção de um processo de adsorção de leito fixo. A curva de ruptura é dada pela variação da concentração de um dado efluente na entrada e saída de um leito fixo.

Uma coluna de leito fixo possui um tempo de trabalho determinado pela sua capacidade máxima de adsorção, de tal forma que a saída do efluente da coluna tenha os níveis permitidos de concentração. Este tempo de trabalho pode ser determinado pela curva de ruptura (COELHO, 2009). A modelagem da curva de ruptura foi desafiadora por décadas. Os primeiros resultados conhecidos foram publicados por Bohart e Adams em 1920 (AGNÈS JOLY, 2005).

Numa coluna de 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 (ZTM) são importantes para compreensão do seu comportamento. De acordo Carneiro (2014), a forma da curva de ruptura é afetada por três principais fatores:

- fatores termodinâmicos, que são aqueles que determinam a distribuição do soluto entre a fase fluida e a sólida, e incluem propriedades como concentração total do fluido, porosidade do leito e da partícula, temperatura e pressão. Estas informações estão contidas nas isotermas e são fatores essenciais para o estabelecimento da forma das curvas. Quanto maior a capacidade de adsorção, menor a velocidade da curva;

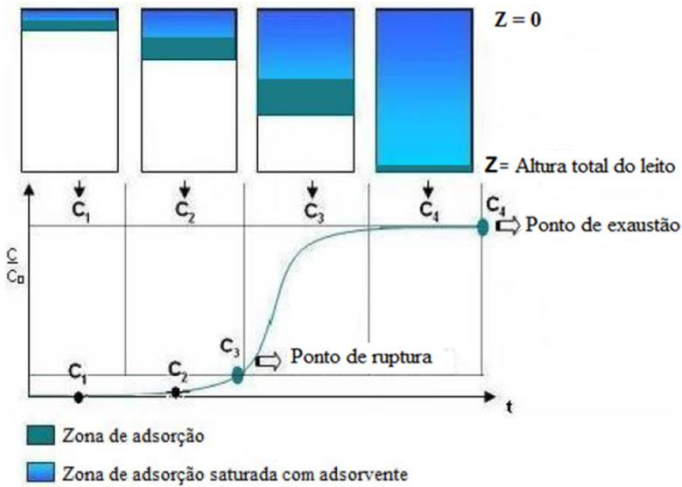
- fatores cinéticos, que são aqueles que determinam a velocidade de transferência de massa local em todo o sistema. Essa transferência e de natureza essencialmente difusional e é afetada pela fluidodinâmica local nas vizinhanças da partícula. Uma baixa velocidade de transferência resulta geralmente no alongamento da curva de adsorção;

- fatores fluidodinâmicos podem ter diferentes origens, como efeitos laminares, efeitos turbulentos, efeitos geométricos e instabilidades fluidodinâmicas (devido a diferenças de densidade e/ou viscosidade). Todos esses efeitos tendem a aumentar o tempo de residência das moléculas do soluto na coluna e, conseqüentemente, alongar a curva de ruptura.

Quando um corante percola através de uma coluna de leito fixo adsorvente, este é gradualmente removido, purificando progressivamente o resíduo aquoso à medida que este passa através da coluna. Não existe uma clara demarcação dos valores de concentração do resíduo alimentado e purificado no interior da coluna. Ao invés disso, uma zona de transição é formada, a qual se desloca com o tempo (KLEINÜBING, 2006; VASQUES 2008; ALMEIDA, 2012).

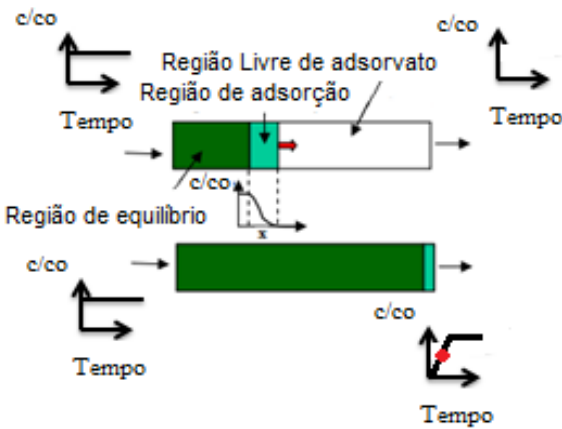
A curva de ruptura é dependente da geometria da coluna, das condições operacionais e dos dados de equilíbrio, como mostrado nas Figuras 4 e 5. Caso o processo fosse infinitamente rápido, a curva corresponderia a uma reta vertical, pois não haveria resistência à transferência de massa, apresentando somente um atraso que corresponde ao tempo de residência na coluna. Porém, parâmetros como a natureza do equilíbrio de adsorção, a velocidade do fluido, a concentração do soluto na alimentação e o comprimento do leito de adsorção fazem com que se forme uma curva (AGNÈS JOLY, 2005; KLEINÜBING, 2006;).

Figura 4 - Representação esquemática do movimento da zona de transferência de adsorção em coluna de leito fixo.



Fonte: adaptado de Coelho (2009).

Figura 5 - Regiões de adsorção no leito de adsorvente.



Fonte: adaptado de Agnès Joly (2005).

Como o fluxo do fluido é contínuo, o leito torna-se saturado em uma dada posição e a adsorção acontece na ZTM, que é relativamente estreita. No início da coluna de leito fixo, a maior parte da transferência de massa ocorre apenas na entrada do leito, onde o fluido tem o primeiro contato com o adsorvente. Depois de certo tempo, o sólido presente na entrada da coluna encontra-se praticamente saturado, e a maior parte da transferência de massa ocorre abaixo desse ponto. Dessa forma, o adsorbato que vai entrando na coluna vai sendo sequencialmente adsorvido e cria-se um gradiente de concentração na forma de um “S”, como mostrado na Figura 4. A chamada curva de ruptura, mais precisamente entre PR (ponto de ruptura) e o PS (ponto de saturação) que representa o movimento progressivo da ZTM no leito e o intervalo de tempo entre a ruptura e a exaustão denomina-se de tempo estequiométrico (BORBA, 2006; KLEINÜBING, 2006; MACHADO JÚNIOR, 2009; CARNEIRO, 2014; FIGUEIREDO, 2014).

A região curvilínea (Figura 4) é dividida com base na ZTM, que corresponde à porção do leito na qual o soluto presente na solução de alimentação é transferido para a fase sólida do sistema, ou seja, a ZTM desloca-se em direção ao final do leito com o decorrer do tempo. Quanto menor for o comprimento da ZTM, mais próximo da idealidade o sistema se encontra, indicando uma maior eficiência (GEANKOPLIS, 1993). A ZTM corresponde à diferença entre a altura total e útil do leito que é calculada pela Equação (1):

$$ZTM=(1-\tau_A) H_t , \quad (1)$$

onde:

ZTM: zona de transferência de massa [M]

τ_A : tempo adimensional

H_t : altura total do leito [M]

Em um leito fixo, o comportamento da adsorção baseia-se na ZTM. Para uma vazão de operação na qual a coluna forneça curvas de rupturas próximas a idealidade, tem-se uma menor ZTM e uma minimização das resistências difusionais. Neste caso, o fluxo é descendente, isto é, no início do processo as partículas sólidas estão livres do soluto e o material adsorve rapidamente o adsorbato como apresentado pela seção (a) na Figura 4. À medida que o líquido continua fluindo, o comprimento da zona de adsorção se movimenta de cima para

baixo. Em algum instante de tempo, a metade do leito é saturada com contaminante, porém a concentração do efluente (b) na saída é praticamente zero. Com o decorrer do processo a ZTM vai se descolando para as regiões inferiores do leito fazendo com que esta região diminua com o tempo. Quando a ZTM alcança a parte inferior do leito e a concentração do soluto na saída da coluna aumenta sensivelmente, diz-se que o sistema iniciou a ruptura, que é indicada por PR na Figura 4 (seção c). Geralmente o PR é considerado como 5% da concentração inicial do soluto. O PE representado pela seção (d) na Figura 4 ocorre quando a ZTM atinge a base 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 (KLEINÜBING, 2006; FIGUEIREDO, 2014).

2.4 FATORES QUE INFLUENCIAM NA PERDA DE CARGA DE LEITO FIXO

O processo de filtração, apesar de se apresentar como um método simples e prático para o tratamento de águas contaminadas, apresenta algumas limitações, sendo a principal delas relacionada à capacidade de retenção de sólidos nos poros oferecidos pelo leito granular. Na filtração de leito, as variáveis importantes que descrevem o desempenho da filtração incluem (TIEN; RAMARAO, 2007; ZAMANI; MAINI; 2009):

- concentração de efluentes de partículas suspensas que descreve a qualidade do filtrado;
- diferença de pressão no leito poroso, que limita a duração da filtração.

As primeiras abordagens para descrever o fluxo de fluido em leitos fixos foram descritas por Kozeny (1927), Carman (1937) e Ergun (1952). Com estas abordagens, a estimativa de queda de pressão no leito está relacionada à geometria do empacotamento e com as propriedades do adsorvente e da porosidade do leito (RIEFLER *et al.*, 2012).

A trajetória em leito poroso apresenta muitos canais paralelos que se comunicam, e esses canais não têm diâmetros constantes, mas rapidamente expandem-se e restringem-se, curvam-se e recurvam-se nas mais diversas direções à medida que as partículas vão obstruindo a passagem. Em consequência disto, a fase líquida é acelerada e desacelerada sofrendo repetidas perdas de energia cinética. Em baixas velocidades de escoamento, as perdas de energia cinética são pequenas

em relação ao arraste. No entanto, em velocidades de escoamento elevadas, as perdas de energia cinética podem superar completamente as perdas por arraste. Além disso, as superfícies rugosas do material sólido presente no filtro provocam perdas usuais por arraste e por atrito interno, que dependem da viscosidade do fluido. Dentre as propriedades do fluido, a viscosidade é a mais importante na dissipação de energia, pois é proporcional à perda de carga. Fica evidente que a transferência de momento do fluido para as partículas é consequência de uma perda pelo arraste e uma perda de energia cinética, conforme descrita pela Equação (2) (FOUST *et al.*, 1982):

$$(\tau_{gc})_{\text{total}} = (\tau_{gc})_{\text{arraste e atrito peculiar}} + (\tau_{gc})_{\text{energia cinética}}, \quad (2)$$

onde:

gc : fator de proporcionalidade, no caso de sistemas onde se define massa ou força.

Com o conhecimento da perda de carga através de um leito de partículas é possível atingir a máxima eficiência em processos de filtração. Porém, quando essa perda de carga é essencialmente alta, há uma maior diferença de pressão entre a entrada e a saída do filtro e, conseqüentemente, uma maior pressão exercida pelo fluido no sentido de provocar a passagem dos contaminantes no interior do leito, comprometendo mais rapidamente a operação de filtração (ALCANTARA, 2010; CORBINI, 2012; PAZIN, 2012).

No que diz respeito à perda de carga, buscou-se estudar alguns modelos matemáticos para predição de carga em leito fixo granular.

2.5 MODELAGEM MATEMÁTICA

2.5.1 Modelos matemáticos para a predição de perda de carga em leito fixo

Para prever a perda de carga geralmente são testados diferentes modelos citados na literatura e avaliada a capacidade do modelo em reproduzir os dados experimentais com uma baixa margem de erros.

Uma lei fundamental da queda de pressão de fluxo de gases, líquidos, ou misturas de fluido através de meio poroso é a lei de Darcy (1856). Ele investigou o fluxo de água através de uma coluna de areia e

mostrou que o escoamento é proporcional à diferença de pressão hidráulica nos extremos da coluna e inversamente proporcional ao comprimento da coluna. Isso é conhecido como Lei de Darcy que é expressa matematicamente pela Equação (3) (LOPES, 2005; SOBIESKI; TRYKOZKO, 2014):

$$-\frac{dp}{dx} = \frac{1}{k} \mu v, \quad (3)$$

onde:

$\frac{dp}{dx}$: gradiente de pressão na direção x [adimensional]

k: permeabilidade do leito [L^2]

v: velocidade superficial de Darcy em meio poroso [$L t^{-1}$]

μ : viscosidade dinâmica do fluido [$M L^{-1} t^{-1}$]

A equação de Darcy considera apenas a influência da permeabilidade do sistema na perda de carga e, assim, é preciso incluir parâmetros que definem a porosidade do leito e a geometria das partículas. Um dos estudos pioneiros nessa área foi desenvolvido por Carman (1937), representado pela Equação (4) (PAZIN, 2012):

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\rho v^2 180 (1-\varepsilon)^2}{Re \varepsilon d_p}, \quad (4)$$

onde:

ΔP : perda de carga do leito [$M t^{-2} L^{-1}$]

L: comprimento do leito [L]

ρ : densidade do fluido [$M L^{-3}$]

v: velocidade superficial de Darcy em meio poroso [$L t^{-1}$]

ε : porosidade do leito [adimensional]

Re: número de Reynolds [adimensional]

d_p : diâmetro da partícula [L]

Desde então, muitos modelos foram propostos, mas a Equação (5) publicada por Ergun (1952) é a mais citada para prever a perda de carga em leitos porosos. A equação de Ergun foi proposta com base em

640 experimentos para o gás escoando através de sólidos porosos com esferas de diferentes diâmetros e em faixa de Reynolds de 0,4 a 1000 (PAZIN, 2012; ERDIM; AKGIRAY; DEMIR, 2015):

$$\frac{-\Delta P}{L} = 150 \mu \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{v}{d_p^2} + 1,75 \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \frac{v^2}{d_p^2}, \quad (5)$$

onde:

ΔP : perda de carga do leito [$M t^{-2} L^{-1}$]

L : comprimento do leito [L]

μ : viscosidade dinâmica do fluido [$M L^{-1} t^{-1}$]

v : velocidade superficial de Darcy em meio poroso [$L t^{-1}$]

ε : porosidade do leito [adimensional]

d_p : diâmetro da partícula [L]

Para leitos de partículas, outra maneira de expressar a resistência do meio ao fluxo é pela introdução do fator de atrito (f_p) definido pela Equação (6). Na Tabela 1 são apresentadas algumas correlações para este estudo e o número de Reynolds válido para cada faixa de estudo (ERDIM; AKGIRAY; DEMIR, 2015):

$$f_p = \frac{-\Delta P d_p}{\rho v 2 L}, \quad (6)$$

onde:

f_p : fator de atrito [adimensional]

ΔP : perda de carga do leito [$M t^{-2} L^{-1}$]

d_p : diâmetro da partícula [L]

v : velocidade superficial de Darcy em meio poroso [$L t^{-1}$]

L : comprimento do leito [L]

ρ : densidade do fluido [$M L^{-3}$]

Tabela 1 - Correlações empíricas de perda de carga consideradas neste trabalho.

Autor	Fator de atrito	Range de aplicabilidade
Carman	$f_p = \left(180 + 2,871 \left(\frac{\text{Re}}{1-\varepsilon} \right)^{0,9} \right) \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3 \text{Re}}$	$0,01 < \text{Re}_1 < 10,000$
Rose	$f_p = \left(\frac{1000}{\text{Re}} + \frac{60}{\sqrt{\text{Re}}} + 12 \right) h(\varepsilon)$ $h(\varepsilon) = 54,3218 \varepsilon^4 - 156,349 \varepsilon^2 + 169,797 \varepsilon^2 - 83,0717 \varepsilon + 15,6676$	$0,01 < \text{Re} < 10,000$
Morcom	$f_p = \left(\frac{784,8}{\text{Re}} + 13,73 \right) \left(\frac{0,405}{\varepsilon} \right)^3$	$\text{Re} < 750$
Rose e Rizk	$f_p = \left(\frac{1000}{\text{Re}} + \frac{125}{\sqrt{\text{Re}}} + 14 \right) h(\varepsilon)$	$0,01 < \text{Re} < 10,000$
Leva	$f_p = 2f_m \frac{(1-\varepsilon)^{(3-n)}}{\varepsilon^3},$ $f_m = \frac{-\Delta P d_p}{2\rho v^2 L} \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^{(3-n)}, n=1}$	$\text{Re} < 10,000$
Tallmadge	$f_p = \left(150 + 4,2 \left(\frac{\text{Re}}{1-\varepsilon} \right)^{5/6} \right) \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3 \text{Re}}$	$0,1 < \text{Re}_m < 100,000$
Macdonald, El-Sayed, Mow e Dullien	$f_p = \left(180 + 1,8 \left(\frac{\text{Re}}{1-\varepsilon} \right) \right) \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3 \text{Re}}$	$\text{Re}_m < 10,000$
Watanabe; Kurten, Raasch e Rumpf Steinour;	$f_p = 6,25 \left(\frac{21}{\text{Re}} + \frac{6}{\sqrt{\text{Re}}} + 0,28 \right) \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3}$	$0,1 < \text{Re} < 4,000$

Fand e Thinakaran	$f_p = \left(A_w M + B_w \left(\frac{\text{Re}}{1-\varepsilon} \right) \right) M \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3 \text{Re}}$ $M = 1 + \frac{4d_p}{6(1-\varepsilon)D},$	$\text{Re} < 2,3$
Liu, Afacan e Masliyah	$f_p = 85,2A + \frac{0,69 B \text{Re} \varepsilon^3}{16^2 + \text{Re} \varepsilon^2} \left(\frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon \frac{11}{3} \text{Re}} \right)$ $f_p = \left(150A + 1,75B \left(\frac{\text{Re}}{1-\varepsilon} \right) \right) (1-\varepsilon)^2$ $\text{Re}_\varepsilon = \text{Re} \frac{1 + \left(1 - \varepsilon^{1/2} \right)^{1/2}}{(1-\varepsilon)\varepsilon^{1/6}}$ $A = \left[1 + \pi \frac{d_p}{6(1-\varepsilon)D} \right]^2 \quad B = 1 - \frac{\pi^2 d_p}{24D} \left[1 - \frac{0,5d_p}{D} \right]$	$\text{Re}_m < 1,600$
Avontuur e Geldart	$f_p = \left(141 + 1,52 \left(\frac{\text{Re}}{1-\varepsilon} \right) \right) \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3 \text{Re}}$	$\text{Re}_m < 10,000$
Eisfeld e Schnitzlein	$f_p = \left(154M + \frac{1}{B_W} \left(\frac{\text{Re}}{1-\varepsilon} \right) \right) M \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3 \text{Re}}$ $M = 1 + \frac{4d_p}{6(1-\varepsilon)D} \quad B_W = \left[1,15 \left(\frac{d_p}{D} \right)^2 + 0,87 \right]^2$	$0,01 < \text{Re} < 17,635$

Harrison,
Brunner
e Hecker

$$f_p = \left(119,8A + 4,63B \left(\frac{Re}{1-\varepsilon} \right)^{5/6} \right) \frac{|1-\varepsilon|^2}{\varepsilon^3 Re}$$

$$A = \left| 1 + \pi \frac{d_p}{6(1-\varepsilon)D} \right|^2 \quad B = \left| 1 - \frac{\pi^2 d_p}{24D} \left| 1 - \frac{0,5d_p}{D} \right| \right|^2$$

$0,32 < Re < 7,700$

$Re = ((\rho_p v) \div \mu)$; $Re_m = (Re \div (1-\varepsilon))$; $Re_1 = (Re \div (6(1-\varepsilon)))$.

Fonte: adaptado de Erdim, Akgiray e Demir (2015).

2.5.2 Modelagem de transferência de massa em leito fixo

Diferentes físicas podem ser acopladas e resolvidas para leito fixo poroso. Normalmente tem-se vários modos de transporte para simular o escoamento do fluido, incluindo a dispersão, a convecção, a difusão e as reações químicas envolvidas na adsorção de leito fixo (QIAN *et al.*, 2012).

2.5.2.1 Processo físico de transferência de massa

A modelagem do processo de filtração em um meio poroso envolve o desenvolvimento de equações que descrevem o comportamento do fluxo de uma suspensão através dele. Para esse efeito, pode-se considerar uma dimensão espacial com as seguintes premissas: uma suspensão homogênea não floculante fluindo com velocidade superficial constante através de um meio isotrópico, homogêneo e com área de seção transversal constante. Inicialmente, o leito é limpo e não contém nenhuma partícula depositada, o fluxo radial pode ser ignorado e considerado unidimensional em um sistema no qual o diâmetro do leito é muito maior do que o diâmetro do grão coletor (ZAMANI; MAINI, 2009).

2.5.2.2 Difusão

Partículas muito pequenas, quando suspensas em um líquido, apresentam movimento browniano devido à energia térmica das moléculas, o qual foi descrito por Einstein para um sistema unidimensional. A difusão browniana é o fator dominante na transferência de massa de partículas submicrométricas suspensas num

meio, mas para partículas maiores que 1 μm a força de arrasto e a inércia limitam o movimento das partículas no meio granular (BERNARDO, 1980; ZAMANI; MAINI, 2009).

O caminho mais simples para descrever a taxa de transferência de massa intrapartícula é considerar a partícula como um sólido homogêneo em que o adsorbato difunde de acordo com a lei de Fick. A contribuição do efeito difusivo pode ser compreendida através da análise da resistência à transferência de massa do soluto para migrar da fase fluida até o sítio ativo no interior do adsorvente. O coeficiente de difusão é inversamente proporcional à resistência a ser vencida pelo soluto e que é governada pela interação soluto/meio. Estes movimentos ocorrerão devido ao gradiente de concentração existente em um fluido, onde o soluto dissolvido desloca-se de uma área de maior concentração para uma área de menor concentração, com objetivo de igualar a concentração em toda a massa de fluido. Isso ocorre independentemente da velocidade do fluido, mas é acentuado pela turbulência resultante dos mecanismos de mistura mecânica (CREMASCO, 1998; BEAR; VERRUIJT, 1992, BORBA, 2006; PIZARRO, 2009; FIGUEIREDO, 2014).

A difusão pode ser expressa pela Equação (7), conhecida como a Primeira Lei de Fick. O sinal negativo indica decréscimo da concentração na direção x , ou seja, o movimento ocorre no sentido contrário ao gradiente (CREMASCO, 1998):

$$j = -D \frac{dC}{dx}, \quad (7)$$

onde:

j : fluxo difusivo de massa de soluto por unidade de área [$\text{M L}^{-2} \text{t}^{-1}$]

D : coeficiente de difusão da molecular [$\text{L}^2 \text{t}^{-1}$]

$\frac{dC}{dx}$: gradiente de concentração de massa de soluto na solução na direção x [M L^{-4}]

O coeficiente de difusão em líquidos é estimado pela correlação de Wilke e Chang dada pela Equação (8). Utiliza-se normalmente essa correlação quando os solutos são gases dissolvidos e soluções aquosas (WILKE; CHANG, 1955):

$$D = 7,4 \times 10^{-8} \frac{(\phi M)^{1/2} T}{\mu V^{0,6}}, \quad (8)$$

onde:

D: coeficiente de difusão molecular [$L^2 t^{-1}$]

T: temperatura absoluta [T]

M: massa molecular do solvente [$M mol^{-1}$]

V: volume molar do soluto no ponto de ebulição normal [$L^3 mol^{-1}$]

μ : viscosidade dinâmica do fluido [$M L^{-1} t^{-1}$]

Φ : parâmetro de associação para o solvente (para a água possui valor de 2,26) [adimensional] (PERRY, 1997).

A taxa de variação no tempo da massa de um soluto num volume representativo tem que ser igual à diferença de fluxo de massa numa dada direção conforme a Equação (9) (CREMASCO, 1998):

$$\frac{\partial j}{\partial x} + \frac{\partial C}{\partial t} = 0, \quad (9)$$

onde:

$\frac{\partial j}{\partial x}$: fluxo difusivo de massa na direção x [$M L^{-3} t^{-1}$]

$\frac{\partial C}{\partial t}$: gradiente de concentração de massa no tempo [$M L^{-3} t^{-1}$]

Substituindo a Equação (7) da primeira lei de Fick na Equação (9) obtém-se a Equação (10):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (10)$$

onde:

$\frac{\partial C}{\partial t}$: gradiente de concentração de massa no tempo [$M L^{-3} t^{-1}$]

D: coeficiente de difusão molecular [$L^2 t^{-1}$]

$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$: gradiente de concentração de massa de soluto na direção x
[$M L^{-4}$]

O coeficiente efetivo de difusão (D_e) aparece em razão da natureza tortuosa do sólido poroso. O fluido não percorre trajetórias lineares, o que faz surgir o efeito de tortuosidade das trajetórias de fluxo, devido à complexidade dos espaços porosos, incluindo os alargamentos e contrações de fluxo (GEANKOPLIS; 1993).

De acordo com o software COMSOL Multiphysics[®], o coeficiente efetivo de difusão é representado pela Equação (11):

$$D_e = \tau \varepsilon D, \quad (11)$$

onde:

D_e : coeficiente efetivo de difusão [$L^2 t^{-1}$]

D: coeficiente de difusão molecular [$L^2 t^{-1}$]

τ : fator de tortuosidade [adimensional]

ε : porosidade do leito [adimensional]

O fator de tortuosidade foi calculado de acordo com a Equação (12) fornecida pelo COMSOL Multiphysics[®] e também citado por Jamshidzadeh *et al.* (2013):

$$\tau = \varepsilon^{1/3}, \quad (12)$$

onde:

τ : fator de tortuosidade [adimensional]

ε : porosidade do leito [adimensional]

Conforme Bear e Verruijt (1992), habitualmente o valor da tortuosidade está entre os valores de 0,56 e 0,8.

2.5.2.3 Advecção

Uma dada substância quando está dissolvida ou em suspensão coloidal num solvente como, por exemplo, a água, os contaminantes (solutos) presentes na mesma se movem na direção das linhas de fluxo com uma velocidade média linear igual à do solvente e sem alterar sua concentração na solução. Em outras palavras, o solvente e o soluto são arrastados por advecção ou fluxo convectivo, conforme Equação (13) (LOPES, 2005; COSTA, 2002; PIZARRO, 2009; GODOY, 2013):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v \frac{\partial C}{\partial x}, \quad (13)$$

onde:

v : velocidade superficial de Darcy em meio poroso [$L \ t^{-1}$]

$\frac{\partial C}{\partial t}$: gradiente de concentração de massa no tempo [$M \ L^{-3} \ t^{-1}$]

$\frac{\partial C}{\partial x}$: gradiente de concentração de massa de soluto na direção x
[$M \ L^{-4}$]

Em 1856, o engenheiro hidráulico Henry Darcy investigou o fluxo de água em filtros de areia vertical. Nesse experimento ele observou que o fluxo do fluido é proporcional à área da seção transversal e ao gradiente hidráulico, conforme a Equação (14), que ficou conhecida pelo seu nome (BEAR; VERRUIJT, 1992; MAGALHÃES, 2005; OLIVEIRA, 2009):

$$v = \frac{k}{\mu} \frac{dh}{dx}, \quad (14)$$

onde:

v : velocidade superficial de Darcy em meio poroso [$L \ t^{-1}$]

k : permeabilidade do leito [L^2]

μ : viscosidade dinâmica do fluido [$M \ L^{-1} \ t^{-1}$]

$\frac{dh}{dx}$: gradiente hidráulico na direção x [adimensional]

Farkas e Guiochon (1997) relataram que a velocidade próxima à parede de leitos é cerca de 2-5 % mais baixa do que no centro da coluna (QIAN *et al.*, 2012). Como essa medida se torna desprezível, um caminho alternativo é estudar o escoamento na escala macroscópica, pois devido às variações da forma, direção e largura dos poros, a velocidade do fluido no filtro é altamente variável, dificultando a modelagem em nível microscópico. Para isso a equação de Darcy é fundamental para descrever o fluxo laminar através do meio poroso, no qual a velocidade é representada por uma velocidade superficial (TIEN; RAMARAO, 2007; MAGALHÃES, 2005).

2.5.2.4 Dispersão

A dispersão é o processo de espalhamento de um soluto e caracteriza o grau de mistura do mesmo quando é transferido por advecção através do meio poroso. A dispersão mecânica é decorrente do desenvolvimento de velocidades médias diferentes em canais diferentes devido à variação das dimensões dos poros e da trajetória das partículas em decorrência da tortuosidade, reentrâncias e interligações entre os canais. Usa-se preferencialmente o termo de dispersão longitudinal ou axial para escoamentos laminares em tubos, uma vez que a mistura ocorre, principalmente, devido aos gradientes de velocidade, enquanto que a mistura radial ou lateral ocorre devido à difusão molecular. Para número de Reynolds menor que 1, o coeficiente de dispersão é aproximadamente o mesmo que o coeficiente de difusão molecular. A dispersão é indesejável em processos de separação, pois reduz a eficiência do mesmo (RUTHVEN, 1984; BEAR, 1972; LEVENSPIEL, 2011).

No trabalho desenvolvido por García-Mateos *et al.*, (2015) foi estudada a remediação de paracetamol, um contaminante emergente frequentemente encontrado no tratamento de efluentes. Foi utilizado como adsorvente uma biomassa derivada de carvão ativado e uma série de ensaios em coluna de leito fixo em pequena escala foi realizada para determinar as curvas de rupturas sob diferentes condições operacionais (temperatura, concentração e taxa de paracetamol, comprimento do leito). O modelo de força motriz linear (LDF) foi aplicado para modelar as curvas de rupturas e para o cálculo de dispersão axial foi utilizada a Equação (15):

$$D_L = \frac{1,326 \times 10^{-4}}{\mu^{1,14} V^{0,589}}, \quad (15)$$

onde:

D_L : coeficiente de dispersão longitudinal [$L^2 t^{-1}$]

μ : viscosidade dinâmica do fluido [$M L^{-1} t^{-1}$]

V : volume molar do soluto para ponto de ebulição normal [$L^3 mol^{-1}$]

No trabalho desenvolvido por Jiao *et al.*, (2015) foi realizada a modelagem computacional referente às curvas de rupturas fornecendo informações para a concepção de processos de adsorção de acetona-butanol-etanol numa coluna de leito fixo contendo resina. A dispersão longitudinal foi calculada pela correlação empírica representada pela Equação (16):

$$D_L = 0,44 D + 0,83 v d_p, \quad (16)$$

onde:

D_L : coeficiente de dispersão longitudinal [$L^2 t^{-1}$]

D : coeficiente de difusão da molecular [$L^2 t^{-1}$]

v : velocidade superficial de Darcy em meio poroso [$L t^{-1}$]

d_p : diâmetro da partícula [L]

No trabalho desenvolvido por Carneiro (2014) foi estudada a adsorção de compostos sulfurados e nitrogenados do óleo diesel em leito fixo de carvão ativado. Para realizar a modelagem da adsorção foi utilizado o coeficiente de dispersão longitudinal segundo a correlação de Butt (1980), que é válida para líquidos em leitos empacotados. Esse coeficiente de dispersão é dado em função do número de Péclet (Pe) e do número de Reynolds (Re) de acordo com as Equações (17), (18) e (19):

$$D_L = \frac{v d_p}{Pe}, \quad (17)$$

$$Pe = \frac{0,2 + 0,011 Re^{0,48}}{\varepsilon}, \quad (18)$$

$$Re = \frac{\rho v d_p}{\mu}, \quad (19)$$

onde:

D_L : coeficiente de dispersão longitudinal [$L^2 t^{-1}$]

v : velocidade intersticial do fluido [$L t^{-1}$]

d_p : diâmetro da partícula [L]

Pe : número de Péclet [adimensional]

ε : porosidade do leito [adimensional]

Re : número de Reynolds [adimensional]

ρ : densidade do fluido [$M L^{-3}$]

μ : viscosidade dinâmica do fluido [$M L^{-1} t^{-1}$]

No trabalho realizado por Mowla, Karimi e Salehi (2013), a dispersão longitudinal foi calculada de acordo com a Equação (20). O experimento foi realizado com argila organofílica em pó comercial composta de uma mistura de partículas de areia com inertes para remoção de um óleo bruto a partir de água salgada numa coluna de adsorção em leito fixo:

$$\frac{D_L}{v d_p} = \frac{20}{\varepsilon} \left(\frac{D}{v d_p} \right) + \frac{1}{2}, \quad (20)$$

onde:

D_L : coeficiente de dispersão longitudinal [$L^2 t^{-1}$]

D : coeficiente de difusão da molecular [$L^2 t^{-1}$]

v : velocidade intersticial do fluido [$L t^{-1}$]

d_p : diâmetro da partícula [L]

ε : porosidade do leito [adimensional]

A investigação teórica do transporte das partículas que fluem no meio poroso está limitada aos escoamentos com baixo número de Reynolds (linear e fluxo laminar). Uma ordem de magnitude de aproximação para o coeficiente de dispersão longitudinal para solutos

pode ser feita de acordo com a Equação (21) (MAU, 1992; FALLAH; FATHI; MOHAMMADI, 2012; DASHTPOUR; FALLAH, 2013):

$$D_L = v d_p, \quad (21)$$

onde:

D_L : dispersão longitudinal [$L^2 t^{-1}$]

v : velocidade intersticial do fluido [$L t^{-1}$]

d_p : diâmetro da partícula [L]

A dispersão mecânica dada pela Equação (17) de Freeze e Cherry (1979) é muito utilizada para o cálculo de dispersão de soluto em meio poroso. O coeficiente de dispersão mecânica, D_m , neste caso, é válido para a dispersão longitudinal, a qual é definida seguindo a seguinte relação empírica (RHODES, 2007; CHEN; LIU; LAI, 2009, DELGADO, 2009):

$$D_m = \alpha v^\beta, \quad (22)$$

onde:

D_m : dispersão mecânica longitudinal [$L^2 t^{-1}$]

α : dispersividade do meio poroso na direção do transporte, dada por 0,1 L [L]

v : velocidade intersticial do fluido [$L t^{-1}$]

β : constante como uma função linear da velocidade intersticial do fluido, com $\beta=1$

Em muitas aplicações, assume-se que o expoente β é igual a 1, e então o coeficiente de dispersão passa a ser uma função linear da velocidade do fluido. No entanto, β pode ser maior que um valor unitário em muitas situações (BEAR; VERRUIJT, 1992).

A relação empírica descrita pela Equação (22) foi usada por Meffe *et al.* (2010), em ensaios experimentais em leitos de areia para a remoção de para-toluenossulfonamida em filtros para tratamento de água potável.

Em seu trabalho, Delgado (2007) descreve algumas relações empíricas para o cálculo da dispersão mecânica e, para isso, o

conhecimento do número de Péclet torna-se indispensável. Para Borba (2013), o número de Péclet representa o efeito relativo do transporte advectivo baseado na velocidade linear média em relação ao transporte dispersivo/difusivo, D_H (dispersão hidrodinâmica). A Equação (23) apresenta o número de Péclet (DELGADO, 2007):

$$Pe_m = \frac{v d_p}{D}, \quad (23)$$

onde:

Pe_m : número de Péclet da partícula inerte [adimensional]

v : velocidade intersticial do fluido [$L \ t^{-1}$]

d_p : diâmetro da partícula [L]

D : coeficiente de difusão da molecular [$L^2 \ t^{-1}$]

Citado por Delgado (2007), algumas das obras mais referidas em dispersão longitudinal e transversal foram desenvolvidas por Fried e Combarnous (1971) e Bear e Verruijt (1987). Os autores demonstraram a existência de cinco regimes de dispersão, em meios porosos não consolidados. A Equação (24) apresenta uma das relações para dispersão mecânica longitudinal no intervalo entre $300 < Pe_m < 10^5$. As outras quatro relações podem ser obtidas no trabalho de Delgado (2007). Cabe ressaltar que foi citada apenas a Equação (24) uma vez que esta se faz necessária para o presente trabalho:

$$\frac{D_L}{D} = \frac{1}{\tau} + (1,8 \pm 0,4) Pe_m, \quad (24)$$

onde:

D_L : dispersão longitudinal [$L^2 \ t^{-1}$]

D : coeficiente de difusão da molecular [$L^2 \ t^{-1}$]

τ : fator de tortuosidade [adimensional]

Pe_m : número de Péclet de partícula inerte [adimensional]

Delgado (2007), afirma que um grande número de equações que tem sido proposto para correlacionar os dados experimentais de dispersão em meios porosos. No entanto, a grande quantidade de dados disponíveis é obtida principalmente para ar e água à temperatura

ambiente (a influência do número de Schmidt não está sendo levado em conta). No entanto, ele propôs a Equação (25), que é significativamente mais precisa e fácil de usar do que equações anteriores e elas cobrem todo o espectro de números de Peclet (Pe_m) e número de Schmidt (Sc). Essa correlação é válida para dispersão longitudinal predominantemente mecânica no intervalo de $4 < Pe_m$ e $Re < 10$:

$$\frac{D_L}{D'} = \frac{Pe'_m}{\sqrt{18Pe'_m^{-1,2} + 2,35Sc^{-0,38}}}, \quad (25)$$

onde:

D_L : dispersão longitudinal [$L^2 t^{-1}$]

D' : coeficiente de difusão da espécie A em relação a espécie B [$L^2 t^{-1}$]

Pe'_m : número de Péclet efetivo de partícula inerte [adimensional]

Sc : número de Schmidt [adimensional]

Para o cálculo de D' , Pe'_m e Sc utilizam-se as Equações (26), (27) e (28), conforme descrito por Delgado (2007):

$$D' = \frac{D}{\tau}, \quad (26)$$

$$Pe'_m = \frac{v d_p}{D'}, \quad (27)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D}, \quad (28)$$

onde:

D' : coeficiente de difusão da espécie A em relação a espécie B [$L^2 t^{-1}$]

D : coeficiente de difusão molecular [$L^2 t^{-1}$]

τ : fator de tortuosidade [adimensional]

Pe'_m : número de Péclet efetivo de partícula inerte [adimensional]

v : velocidade intersticial do fluido [$L t^{-1}$]

d_p : diâmetro da partícula [L]

μ : viscosidade dinâmica do fluido [$M L^{-1} t^{-1}$]

ρ : densidade do fluido [$M L^{-3}$]

Sc: número de Schmidt [adimensional]

Fallico, Chidichimo e Straface (2012) analisaram e compararam o comportamento de escala da dispersão mecânica em ensaios laboratoriais para diferentes granulometrias de areia, velocidades de traçador e tamanhos de leito fixo. Assim, calcularam experimentalmente o valor da dispersividade longitudinal, a qual aumenta com o aumento da distância do leito e com a velocidade de Darcy para todas as análises de meio poroso.

Várias correlações em termos de outras propriedades do meio poroso, tais como a porosidade, a permeabilidade e a heterogeneidade têm sido propostas para calcular o coeficiente de dispersão e algumas destas correlações mostram boa precisão em escalas de laboratório, enquanto outras são adequadas para aplicação em campo.

No estudo realizado, Edwards *et al.* (1990) se basearam na dedução da Equação (29) para um meio poroso como um feixe de tubos capilares paralelos ao fluxo, pelos quais escoo o fluido. Portanto, a dispersividade no leito é igual à dispersividade do escoamento em um dos tubos, ou seja, para um modelo de “feixe de tubos” a dispersividade transversal é nula, enquanto que a dispersividade longitudinal é dada pela Equação (29):

$$D_L = D + \frac{r^2 v^2}{48D} \quad (29)$$

onde:

D_L : dispersão longitudinal [$L^2 t^{-1}$]

D: coeficiente de difusão da molecular [$L^2 t^{-1}$]

v: velocidade superficial de Darcy em meio poroso [$L t^{-1}$]

r: raio interno da coluna [L]

2.5.2.5 Dispersão hidrodinâmica

A dispersão hidrodinâmica em um meio poroso ocorre como consequência de dois diferentes processos: i) difusão molecular, que é oriunda do movimento aleatório molecular do soluto; e ii) dispersão mecânica, que é causada por velocidades não uniformes no trajeto do escoamento (ALVARADO-RODRIGUEZ *et al.*, 2013).

Em sistemas com baixas velocidades ($v \rightarrow 0$), a dispersão do soluto é determinada pela difusão molecular. Por outro lado, para altas velocidades, a mistura mecânica domina o processo, mas a contribuição da difusão não pode ser negligenciada (COSTA, 2005, DELGADO, 2007).

A dispersão hidrodinâmica, D_H , é representada pela Equação (30) (COSTA, 2005, DELGADO, 2007):

$$D_H = D_M + D_e, \quad (30)$$

onde:

D_H : dispersão hidrodinâmica [$L^2 t^{-1}$]

D_M : dispersão mecânica [$L^2 t^{-1}$]

D_e : coeficiente efetivo de difusão [$L^2 t^{-1}$]

De acordo com o autor Bear (1972) o sistema considerado um meio homogêneo e isotrópico, com a velocidade uniforme, o fluxo unidimensional advectivo-dispersivo é modelado pela Equação (31):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_H \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x}, \quad (31)$$

onde:

$\frac{\partial C}{\partial t}$: gradiente de concentração de massa de soluto no tempo [$M L^{-3} t^{-1}$]

D_H : dispersão hidrodinâmica [$L^2 t^{-1}$]

$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$: gradiente de concentração de massa de soluto na direção x

[$M L^{-4}$]

v : velocidade intersticial do fluido [$L t^{-1}$]

$\frac{\partial C}{\partial x}$: gradiente de concentração de massa de soluto na direção x

[$M L^{-4}$]

A Equação (31) representa o transporte de uma substância onde não há perda de massa de soluto devido à adsorção. No entanto, para modelar o transporte de efluente em meios porosos, a perda de massa devido aos processos de adsorção deve ser acrescentada na equação do transporte.

2.5.3 Processos químicos de transferência de massa

2.5.3.1 Adsorção

Adsorção é o fenômeno no qual as moléculas de um fluido, seja gás ou líquido, entram em contato ou se concentram espontaneamente sobre a superfície de um adsorvente. A adsorção em meio sólido ocorre pelo desbalanceamento de forças na superfície desse sólido que cria um campo de força que atrai as moléculas de um fluido e as mantém em contato por um tempo finito com o sólido, dependendo das condições termodinâmicas (temperatura, concentração) impostas ao sistema sólido-fluido. Logo, as fases da adsorção podem envolver as seguintes etapas (RUTHVEN, 1984; AGNÈS JOLY, 2005):

- transferência de massa por convecção e difusão das moléculas do adsorbato para a superfície externa do adsorvente (camada limite);
- adsorção das moléculas do adsorbato na superfície externa da partícula através das interações moleculares;
- difusão das moléculas do adsorbato da superfície externa para o interior da estrutura dos poros;
- difusão efetiva quando ocorre a difusão das moléculas do adsorbato da superfície externa para o interior das partículas.

O transporte de partículas emprega uma modificação na forma da equação de advecção-dispersão no qual incorpora a adsorção para a modelagem em filtros de leito de areia. A interação com a matriz sólida é representada pelo modelo do processo físico-químico de deposição mostrado na Equação (32) (BRADFORD *et al.*, 2004; LI *et al.*, 2011; PENNELL *et al.*, 2011; TOSCO; SETHI, 2010; HASSAN *et al.*, 2013; VITORGE *et al.*, 2013; WEI *et al.*, 2014).

O mecanismo de *attachment* ocorre inicialmente com o contato das moléculas do fluido com as partículas sólidas. É controlado principalmente pelas forças de dupla camada elétrica e de van der Waals que ocorre quando partículas colidem com a superfície do meio poroso (BOYER; HUNT; SITAR, 1986; ZAMANI; MAINI, 2009):

$$\frac{\rho}{\varepsilon} \frac{\partial S}{\partial t} = k_a C - \frac{\rho}{\varepsilon} k_d S, \quad (32)$$

onde:

$\frac{\partial S}{\partial t}$

: gradiente de concentração de partículas associada à superfície sólida ao longo do tempo [$M t^{-1} L^{-3}$]

C: concentração de partículas na solução aquosa [$M L^{-3}$]

k_a : taxa de partículas depositadas ao longo do leito [t^{-1}]

k_d : taxa de dessorção (eventualmente igual a zero quando a deposição for irreversível) [t^{-1}]

S: concentração de partículas attached pela matriz porosa [$M M^{-1}$]

ε : porosidade do leito [adimensional]

ρ : densidade do fluido [$M L^{-3}$]

De acordo com Tosco e Sethi (2010), Hassan *et al.* (2013), Hosseini e Tosco (2013) e Bouchard, Zhang e Chang (2013), a solução da equação diferencial que governa o transporte de efluente em meio poroso, dependente do tempo (transiente), requer a especificação de condições na fronteira do sistema estudado (condições de contorno) e as condições de início do processo físico (condições iniciais). Essas condições representam a parte mais importante para o processo de modelagem do transporte do fluido em um leito granular e está descrita pela Equação (33):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_H \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\rho}{\varepsilon} \frac{\partial S}{\partial t}, \quad (33)$$

$$C(x, t = 0) = 0,$$

$$\frac{\partial C}{\partial x}(x = L, t) = 0,$$

$$C(x = 0, t) = C_0,$$

$$S(x, t = 0) = 0,$$

A equação diferencial (33) foi utilizada para modelar a filtração e transporte de metais pesados em colunas de areia e grafeno, o qual gerou resultados satisfatórios para a adsorção de metais. O primeiro termo

representa o acúmulo do componente na fase fluida, o segundo termo representa a transferência de massa devido aos efeitos de dispersão axial, o terceiro termo representa a transferência de massa na coluna devido aos efeitos convectivos e o quarto termo representa o acúmulo do componente na fase sólida (DIN *et al.*, 2014).

Na coluna de adsorção de leito fixo é necessário o conhecimento dos parâmetros de equilíbrio da adsorção, onde esse estudo é usado para determinar a distribuição do adsorbato entre a fase fluida e a fase adsorvida na superfície do sólido adsorvente (BORBA, 2006). O cálculo da capacidade de adsorção em leito fixo pode ser obtido a partir da curva de ruptura, considerando a saturação do leito. A Equação (34) fornece a capacidade de adsorção (q_{ec}):

$$q_{ec} = \frac{C_0 Q}{1000 m} \int_0^t \left(\frac{1-C}{C_0} \right) dt \quad (34)$$

onde:

q_{ec} : massa do soluto adsorvido por massa de adsorvente no equilíbrio
[M M⁻¹]

C_0 : concentração inicial de líquido [M L⁻³]

Q : vazão volumétrica do fluido [L³ t⁻¹]

m : massa de adsorvente [M]

t : tempo de saturação da coluna [t]

2.6 SISTEMA BATELADA

O equilíbrio entre a concentração do corante e sua concentração na fase sólida (areia) acontece quando a taxa que é adsorvida na superfície do adsorvente é igual à taxa que é deixada da superfície. Esses estudos de equilíbrio são realizados em sistema batelada. Para tanto, é utilizado procedimento padrão que é constituído por uma mistura fixa de volume da solução com uma quantidade conhecida de adsorvente em condições controladas de velocidade de agitação e temperatura. Os ensaios em sistema batelada são úteis na investigação do processo em coluna de leito fixo e para a predição do desempenho industrial do adsorvedor, pois permitem a obtenção de dados de equilíbrio. A capacidade de adsorção é normalmente expressa em miligramas de adsorbato por grama de adsorvente calculado pelo

balanço de massa dada pela Equação (35) (JENA; BASU; DE, 2003; CRINI; BADOT, 2007):

$$q_{eb} = \frac{V(C_0 - C_e)}{m}, \quad (35)$$

onde:

q_{eb} : massa do soluto adsorvido por massa de adsorvente no equilíbrio [M M⁻¹]

V: volume da solução [L⁻³]

C_0 : concentração inicial de líquido [M L⁻³]

C_e : a concentração do adsorbato na solução após o sistema atingir o equilíbrio [M L⁻³]

m: massa de adsorvente [M]

A relação de equilíbrio entre o adsorvente e adsorbato é o requisito básico para a concepção de sistemas de adsorção que é descrita por isotermas de adsorção (CRINI; BADOT, 2007).

Para desenvolver um modelo matemático que descreva a dinâmica de adsorção é preciso conhecer o comportamento no equilíbrio, isto é, o nível máximo de adsorção alcançado em um adsorvente / sorbato e uma representação matemática da taxa de adsorção associado, a qual é controlada pelas resistências dentro das partículas do adsorvente. Na adsorção prevalecem, principalmente, duas resistências: resistência externa na película de líquido e a resistência intrapartícula do adsorvente (JENA; BASU; DE, 2003).

2.6.1.1 Modelos de isoterma de adsorção

Numerosos são os modelos matemáticos propostos para descrever as isotermas de adsorção. A isoterma de Henry é a mais simples; porém, os modelos de Langmuir e de Freundlich têm sido amplamente utilizados para avaliar os fenômenos de adsorção (AGNÈS JOLY, 2005; CHUNG *et al.*, 2015). A seguir será apresentada uma breve revisão dos modelos mencionados.

2.6.1.2 Isoterma de Henry

O tipo mais simples de isoterma é o modelo descrito por Henry como apresentado na Equação (36):

$$q_e = HC_e, \quad (36)$$

onde:

H: constante de Henry [$L^3 M^{-1}$]

q_e : massa do soluto adsorvido por massa de adsorvente no equilíbrio [$M M^{-1}$]

C_e : a concentração do adsorbato na solução após o sistema atingir o equilíbrio [$M L^{-3}$]

2.6.1.3 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir baseia-se na adsorção em sítios uniformes com recobrimento em monocamada e afinidade iônica independentemente da quantidade de material adsorvido. Para isso, este modelo considera que a adsorção ocorre em um número fixo de sítios ativos presentes na superfície, sendo que cada sítio pode adsorver somente uma molécula (monocamada). É considerado também neste modelo que todos os sítios ativos são energeticamente equivalentes e que não existe interação entre moléculas adsorvidas e moléculas adjacentes. A isoterma de Langmuir foi utilizada pela primeira vez por Olsen e Watanabe (1957) para descrever a adsorção de fósforo (P) pelo solo. A isoterma é representada pela Equação (37) (ATKINS, 1990; CORRÊA; NASCIMENTO; GARCÍA-MATEOS *et al.*, 2015; CHUNG *et al.*, 2015):

$$q_e = \frac{q_0 K C_e}{1 + K C_e}, \quad (37)$$

onde:

q_e : massa do soluto adsorvido por massa de adsorvente no equilíbrio [$M M^{-1}$]

K: constante de equilíbrio e está relacionada com a energia livre de adsorção [$L^{-3} M^{-1}$]

q_0 : constante que representa a cobertura de adsorbato em uma monocamada, sendo a máxima adsorção possível [$M M^{-1}$]

C_e : a concentração do adsorbato na solução após o sistema atingir o equilíbrio [$M L^{-3}$]

2.6.1.4 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é uma equação empírica. O modelo de Freundlich é uma forma de aproximação da isoterma de Langmuir para a adsorção em superfícies amorfas e se ajusta bem em uma faixa estreita de concentração. A adsorção é favorável quando $1 < N' < 10$. Assim, expoente $1/N'$ será menor que 1 e o processo de adsorção é favorável. As quantidades adsorvidas são a soma de todos os sítios e cada um possui uma energia característica. Essa isoterma descreve a adsorção reversível, não é restrita a formação de monocamada e é considerada uma adsorção em multi-sítios devido a heterogeneidade das superfícies envolvidas. A Equação (38) refere-se a isoterma de Freundlich (ATKINS, 1990; CHUNG *et al.*, 2015; ALMEIDA, 2013):

$$q_e = K'(C_e)^{\frac{1}{N'}}, \quad (38)$$

onde:

q_e : massa do soluto adsorvido por massa de adsorvente no equilíbrio [M M⁻¹]

K' : constantes da isoterma de Freundlich

C_e : a concentração do adsorbato na solução após o sistema atingir o equilíbrio [M L⁻³]

$1/N'$: expoente de Freundlich

2.7 CARACTERIZAÇÃO DE MEIO POROSO

A eficiência de um filtro depende de uma série de parâmetros físicos macroscópicas da partícula que compõe o leito e está diretamente relacionada ao diâmetro efetivo do material e a porosidade do leito. Requer o conhecimento da reologia do fluido em escoamento pelo leito (velocidade superficial ou taxa de filtração) filtrante utilizado. É necessário introduzir parâmetros médios para adaptar o fenômeno observado em nível contínuo microscópico para o macroscópico. Estes parâmetros são introduzidos devido à incapacidade para a solução de problemas em nível microscópico (MAGALHÃES, 2005; VARGAS, 2008).

2.7.1 Porosidade do leito

Um dos parâmetros mais importantes de caracterização de um meio poroso em nível macroscópico é a porosidade dada pela Equação (39). Quanto mais as partículas se afastam da forma esférica, mais poroso será o leito e uma pequena mudança na porosidade acarretará um largo efeito na perda de carga no leito (LUCKOS; BUNT, 2011; FOLTIN, 2013):

$$\varepsilon = \frac{V_a}{V_s}, \quad (39)$$

onde:

ε : porosidade do leito [adimensional]

V_a : volume de água adicionado ao sólido [L^3].

V_s : volume de sólido [L^3]

Até o momento, não foi encontrada nenhuma correlação no sentido de ser universalmente aplicável a uma ampla gama de distribuição de tamanhos de partículas, esfericidade e porosidade. Uma estimativa precisa da porosidade do leito é, portanto, uma condição necessária para um exato cálculo da perda de carga (LUCKOS; BUNT, 2011).

É importante salientar que a porosidade do leito filtrante é mais alta próxima às paredes do filtro. Esse efeito pode ser significativo em filtros de pequena escala (piloto) e pode provocar mudanças significativas no comportamento da perda de carga, mas é desprezível quando o diâmetro da coluna é pelo menos dez vezes superior ao diâmetro das partículas (MESQUITA, 2010).

2.7.2 Esfericidade

O conceito de esfericidade é definido como o grau em que a forma de uma partícula se afasta da forma esférica, definido como a relação entre a área superficial de uma esfera com volume equivalente ao da partícula e a área superficial da partícula de acordo com a Equação (40) (FOUST *et al.*, 1982; MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993):

$$\phi = \frac{\pi}{S_p} \left(\frac{6}{\pi} V_p \right)^{2/3}, \quad (40)$$

onde:

ϕ : esfericidade da partícula [adimensional]

S_p : área superficial da partícula [L^2]

V_p : volume da partícula [L^3]

A desvantagem da esfericidade é que é difícil obter uma área da superfície de uma partícula regular e isso dificulta a determinação direta desse valor. Para partículas esféricas, a esfericidade é dada como $\phi = 1$ e, para qualquer outra forma de partículas, a esfericidade é menor que um ($\phi < 1$), com variação entre zero e um ($0 < \phi < 1$) (FOLTIN, 2013).

2.7.3 Velocidade superficial e intersticial

De acordo com Nield e Bejan (2006) e Allen, von Backström e Kröger (2013), a velocidade superficial do fluido em um leito poroso é dada pela Equação (41):

$$v = \frac{Q}{A}, \quad (41)$$

onde:

v : velocidade superficial de Darcy em meio poroso [$L \ t^{-1}$]

A : área de seção transversal do leito [L^2]

Q : vazão volumétrica do fluido [$L^3 \ t^{-1}$]

Em um leito empacotado, a existência de partículas no seu interior reduz a área disponível para o escoamento. Dessa forma, o fluido vai adquirir a chamada velocidade intersticial, que aumenta em decorrência das partículas retidas e causa o arrastamento das partículas para subcamadas inferiores. Estas duas velocidades se relacionam por meio da Equação (42) conhecida como a equação de Dupuit-Forchheimer (HOLDICH, 2002):

$$v = \frac{V}{\varepsilon}, \quad (42)$$

onde:

v: velocidade intersticial do fluido [L t⁻¹]

V: velocidade superficial de Darcy em meio poroso [L t⁻¹]

ε: porosidade do leito [adimensional]

2.7.4 Permeabilidade

O transporte de partículas em meio poroso é acompanhado pela captura de partículas e conseqüente diminuição da permeabilidade do meio. A permeabilidade mede a capacidade de um meio poroso deixar-se atravessar por um fluido, ou seja, mede a resistência da matriz sólida ao escoamento de um fluido. A permeabilidade é determinada experimentalmente por permeamtria e por equação empírica (CORBINI, 2010; DASHTPOUR; FALLAH, 2013).

A Equação (43) é empírica e prevê a permeabilidade em um meio poroso, no qual foi proposta por Kozeny (1927) e modificada por Carman (1937 - 1956), para se tornar a equação de Kozeny-Carman (ONUR, 2014).

Kozeny-Carman supuseram que um meio poroso pode ser modelado por um aglomerado de partículas que formam tubos capilares por onde o fluido pode escoar e eles concluíram que existe uma relação entre a porosidade e a permeabilidade do meio como mostra a Equação (43) (HOLDICH, 2002):

$$k = \frac{1}{150} \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2} d_p^2, \quad (43)$$

onde:

k: permeabilidade do leito [L²]

ε: porosidade do leito [adimensional]

d_p: diâmetro da partícula [L]

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados no LEMA (Laboratório de Energia e Meio Ambiente) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Como análise prévia à medição da perda de carga do sistema, foram necessários alguns procedimentos preliminares que serão descritos a seguir:

3.1 ANÁLISE EXPERIMENTAL

3.1.1 Seleção das amostras de areia

A areia selecionada para o trabalho, como material de partida para o empacotamento da coluna, foi obtida da empresa Clarifil Rheiss Saneamento Ambiental LTDA, situada na cidade de Itajaí/SC e possui a seguinte faixa granulométrica de partículas de acordo com a Tabela 2:

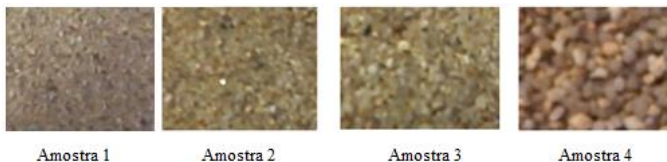
Tabela 2 - Análise granulométrica da areia.

Tamanho de partícula (mm)	
Amostra 1	0,25 a 0,71
Amostra 2	0,42 a 1,00
Amostra 3	0,50 a 1,68
Amostra 4	1,68 a 2,38

Fonte: Clarifil Rheiss Saneamento Ambiental LTDA.

Foram utilizadas areias com diferentes tamanhos de partículas para os ensaios, como mostrado na Tabela 2 e na Figura 6:

Figura 6 - Amostras de areia para os testes realizados.



Fonte: a autora.

Ressalto que não se obteve sucesso nos ensaios com a amostra 1, pois, ao empacotar o leito, a areia, por ser muito fina, percolava o tubo em U utilizado para a determinação da perda de carga.

3.1.2 Efluente modelo utilizado como adsorbato

O efluente modelo utilizado nos ensaios em leito com enchimento de areia foi uma solução aquosa do corante azul de metileno ($C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$). Este corante é uma molécula simples e cujo método de análise é prático, visto que requer a elaboração de solução padrão de azul de metileno de concentração de 1000 mg/L. A concentração inicial de corante utilizada nos ensaios de adsorção em leito fixo foi de 15 mg/L para todos os ensaios realizados.

3.1.3 Isoterma de adsorção

Para o estudo de equilíbrio, foram preparadas soluções de 5, 10, 15 e 20 mg/L de azul de metileno. Determinou-se, então, a concentração de equilíbrio em banho Dubnoff. O procedimento consistiu, resumidamente, na pesagem do adsorvente, preparação das soluções com diferentes concentrações e amostragem após atingir o equilíbrio de adsorção a 25 °C e 120 rpm.

Para os ensaios de equilíbrio, pesou-se aproximadamente 1 g do adsorvente de cada faixa granulométrica (0,42 a 1,00; 0,50 a 1,68; 1,68 a 2,38 mm). Preparam-se 100 mL de solução de azul de metileno para cada erlenmeyer. No total foram preparadas 9 amostras para cada concentração. Terminada a etapa de preparação das soluções, fecharam-se os erlenmeyer para evitar perdas por evaporação e deixou-se sob agitação por uma noite (entre 15 a 20 horas) para garantir que cada amostra atingisse o equilíbrio de adsorção. Após este tempo de contato, abriu-se o erlenmeyer para realizar a amostragem com seringa, centrifugação da amostra e leitura da concentração no espectrofotômetro HACH DR 2000. A concentração de equilíbrio do azul de metileno retido pela areia foi calculada pela Equação (29). Uma vez obtida a curva de equilíbrio experimental, procedeu-se ao ajuste dos dados a uma das isotermas estudadas.

3.1.4 Adsorção em leito fixo

Os experimentos foram realizados em uma coluna de vidro com 3,0 cm de diâmetro, 29,5 cm de altura e 208,52 cm³ de volume do leito

(Figura 7), onde se testaram diferentes meios granulares, conforme especificado na Tabela 2.

Figura 7 - Leito de coluna de vidro com enchimento de areia.



Fonte: a autora.

Primeiramente o papel filtro foi acrescentado no fundo da coluna para garantir que a área fosse carregada durante a passagem do fluido. Em seguida esferas de vidro foram utilizadas como suporte e depois acrescentou-se lentamente areia juntamente com água destilada para melhor acomodação do leito e remoção de bolhas no interior da coluna. Por último, a coluna foi preenchida com esferas de vidro para garantir que a areia não seguisse para o manômetro ligado ao dispositivo. Os experimentos foram realizados em fluxo descendente.

No início de cada ensaio, a coluna foi alimentada com água destilada. Com o auxílio do Turbidímetro Digital Portátil - TD-200 – Instrutherm foi medida a turbidez da água na saída da coluna para que estivesse abaixo de 0,20 NTU (Unidades Nefelométricas de Turbidez), o que caracteriza a baixa presença de sólidos em suspensão. Isso confirmou a limpeza no leito de areia e a remoção de ar no interior da coluna.

Utilizando a bomba peristáltica, a amostra recolhida na saída da coluna no fim deste período serviu de branco no espectrofotômetro.

3.1.5 Ensaio com azul de metileno – levantamento das curvas de rupturas

A coluna empacotada, com diferentes granulometrias, foi alimentada com uma solução aquosa de azul de metileno para obtenção das curvas de rupturas que permitissem analisar o comportamento de adsorção em diferentes cenários.

A alimentação foi efetuada pela parte superior da coluna com auxílio de uma bomba peristáltica. A solução fluiu no sentido descendente através do leito de partículas até à parte inferior da coluna, onde foram recolhidas as amostras, em intervalos de 15 minutos, para posterior análise. Durante o processo de adsorção, a solução de saída da coluna verteu para um recipiente, uma vez que o processo é semicontínuo, para posterior tratamento de resíduos. Para a determinação da concentração da solução na saída da coluna, recolhia-se uma amostra de solução da coluna (cerca de 20 mL).

Os ensaios em leito fixo tiveram como objetivo o estudo do efeito da concentração da solução de alimentação, tendo-se efetuado ensaios com vazão de alimentação e massa de areia do leito constantes e igual a 25 mL/min e 272 g, respectivamente, variando a granulometria do recheio da coluna de acordo com a Tabela 3:

Tabela 3 - Granulometria da areia no ensaio de adsorção.

Granulometria areia (mm)	
1º ensaio	0,42 a 1,00
2º ensaio	0,50 a 1,68
3º ensaio	1,68 a 2,38

Fonte: a autora.

Assim, para os ensaios realizados em coluna de leito fixo foi utilizada a Equação (39) para o cálculo da porosidade. A capacidade de adsorção pôde ser calculada pela Equação (34), já para o cálculo da difusão efetiva foi utilizado a Equação (11) e a ZTM foi calculada pela Equação (1).

3.1.6 Método de análise do efluente modelo

Inicialmente, fez-se necessária a construção de curvas de calibração seguindo a lei de Lambert-Beer, ou seja, um gráfico da concentração conhecida da solução de azul de metileno versus a sua absorbância medida em espectrofotômetro HACH DR 2000 a 664 nm. A absorbância medida foi convertida em concentração de azul de metileno recorrendo à curva de calibração construída. Por meio desta curva, pode-se avaliar a quantidade restante de azul de metileno não adsorvido (solução remanescente) na coluna de leito fixo de areia.

O acompanhamento das zonas de transferência de massa foi realizado através do monitoramento da concentração de azul de metileno na saída da coluna.

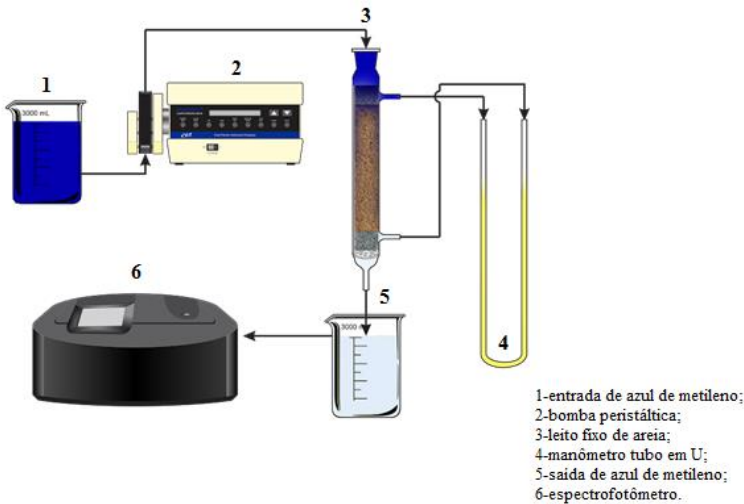
3.1.7 Destino dos resíduos

Todas as soluções de azul de metileno provenientes da coluna, assim como os resíduos dos respectivos padrões, foram tratados com ozonização. Os resíduos da areia com azul de metileno foram recolhidos, devidamente tratados em mufla e posteriormente descartados.

3.1.8 Leitura da perda de carga

A leitura da perda de carga foi realizada em todos os experimentos no próprio sistema, durante a filtração, através de um manômetro contendo clorofórmio. O manômetro foi conectado à coluna de vidro à jusante e à montante do leito granular. Um maior detalhamento é apresentado na Figura 8:

Figura 8 - Esquema do ensaio para determinação da perda de carga no leito granular.



Fonte: a autora.

3.2 ANÁLISE NUMÉRICA

As curvas de rupturas simuladas foram feitas por meio do código de elementos finitos COMSOL[®] Multiphysics. Nessa ferramenta computacional, procede-se a discretização das equações diferenciais parciais em elementos de controle (BARTAL; SERRATI; SZEWCZYK, 2009; ALMEIDA, 2012). O procedimento de simulação consistiu em três etapas: construção da geometria, geração da malha numérica e implementação do modelo no COMSOL Multiphysics[®].

3.2.1 Construção da geometria

Inicialmente, construiu-se uma geometria tridimensional com as mesmas características da coluna investigada experimentalmente (comprimento de 20 cm e diâmetro de 3 cm) utilizando-se o CAD interno do software COMSOL Multiphysics[®].

3.2.2 Geração da malha numérica

A geração da malha consiste em dividir o domínio de cálculo em seções menores. Quanto maior for esse número de subdivisões, mais próxima da solução exata será a solução numérica. Neste estudo, gerou-se uma malha triangular e nas simulações 1D o número de elementos foi 1.950 e para as simulações em 3D o domínio foi discretizado em 689.254 elementos. Em geral, menores elementos espaciais indicam uma solução mais precisa, porém mais elementos também aumentam o tempo de cálculo (QIAN *et al.*, 2012). Nas simulações realizadas o passo de tempo era variável e utilizou-se o algoritmo BDF do COMSOL.

3.2.3 Implementação do modelo na ferramenta computacional

As simulações foram realizadas utilizando-se duas físicas, a *Darcy's Law (dl)* (ou Lei de Darcy) para a predição da queda de pressão no leito. A segunda física adicionada foi *Species transport in porous media (chpm)* (ou transporte de espécies em meio poroso), que descreve o transporte de espécies na fase fluida ao longo do meio poroso.

Como hipóteses assumidas para a construção do modelo, pode-se citar:

- regime permanente para o escoamento;
 - regime transiente para o transporte de soluto;
- porosidade do leito, densidade e viscosidade da solução de azul de metileno, temperatura e velocidade superficial constante ao longo da coluna;
- existência de difusão e dispersão axial na coordenada z;
 - adsorção física regida pela lei de Langmuir.

A física *Darcy's Law (dl)* segue a modelagem embasada na Equação (44):

$$\frac{\partial}{\partial t} = (\rho \varepsilon) + \nabla(\rho v) = Q_M, \quad (44)$$

onde:

ρ : densidade do fluido [M L⁻³]

ε : porosidade do leito [adimensional]

v : velocidade superficial de Darcy em meio poroso [$L t^{-1}$]

Q_M : fonte de massa [$M L^{-3} t^{-1}$]

Para a solução do modelo duas condições volumétricas foram definidas, sendo elas: *Fluid and Matrix Properties* e *Initial Values 1*. Além disso, as seguintes condições de contorno foram especificadas: *No Flow 1*, *Pressure 1* e *Inlet*.

Fluid and Matrix Properties: esse tópico refere-se às propriedades físicas do azul de metileno como densidade, viscosidade, permeabilidade e porosidade do leito. Adicionaram-se os valores de densidade e viscosidade de uma solução de azul de metileno diluída em água a 25 °C permanecendo as propriedades físico-químicas da água de acordo com informações obtidas em Perry (1997). A Equação (43) apresenta a permeabilidade admitida conforme Carman-Kozeny.

No Flow 1: é uma condição de contorno padrão que define que não há fluxo através das fronteiras impermeáveis.

Initial Values 1: adiciona um valor inicial para a pressão, que serve como uma condição inicial para a simulação transiente. O valor padrão é 0 Pa.

As condições de contorno a seguir foram selecionadas:

Inlet: descreve o perfil da velocidade superficial na entrada do leito com valor de $5,875 \times 10^{-4}$ m/s. Por meio dessa condição de contorno foi possível modelar o escoamento descendente na coluna.

Pressure 1: descreve o valor da pressão na saída do leito. Selecionou-se a fronteira onde foi aplicada a condição de saída da pressão de acordo com o fluxo descendente e admitiu-se $P_0 = 0$ Pa.

A segunda física adicionada foi a *Species transport in porous media (chpm)* (ou transporte de espécies em meio poroso), que descreve o transporte de soluto na fase fluida, bem como sua transferência da fase fluida para a fase sólida em um meio poroso saturado ou parcialmente saturado. Nessa interface, são definidas duas condições volumétricas (*Mobile Fluid and Immobile Solid 1* e *Initial Values 1*) e três condições de contorno (*No Flux 1*, *Inflow 1* e *Outflow*).

Initial values 1: condição volumétrica que define a concentração inicial de soluto no tempo inicial como $c_0 = 0$.

Mobile Fluid and Immobile Solid 1: essa condição volumétrica rege o transporte de espécies na fase fluida e sua transferência para a fase sólida (meio poroso), por meio dos mecanismos de adsorção, dispersão e difusão, solucionando-se, para tanto, a Equação (45):

$$\begin{aligned}
 & (\varepsilon + \rho_b k_{P,i}) \frac{\partial c_i}{\partial t} + (c_i - \rho_P c_{P,i}) \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \nabla \cdot (c_i v) = \\
 & \nabla \cdot [(D_{D,i} + \theta \tau_{F,i} D_{F,i}) \nabla c_i] + R_i + S_i
 \end{aligned}
 \tag{45}$$

onde:

ε : porosidade do leito [adimensional]

ρ_b : densidade Bulk [$M L^{-3}$]

$k_{P,i}$: constante de saturação da isoterma [adimensional]

c_i : concentração inicial de adsorbato [$M L^3$]

ρ_P : densidade do sólido [$M L^{-3}$]

$c_{P,j}$: concentração adsorvida [$M M^{-1}$]

v : velocidade superficial de Darcy em meio poroso [$L t^{-1}$]

$D_{D,i}$: dispersão mecânica [$L^2 t^{-1}$]

θ : fração do volume líquido [adimensional]

$\tau_{F,i}$: tortuosidade do meio poroso [adimensional]

$D_{F,j}$: difusividade molecular [$L^2 t^{-1}$]

R_i : geração de reação no meio [$M L^{-3} t^{-1}$]

S_i : geração de espécie no meio [$M L^{-3} t^{-1}$]

No Flux 1: aplicada nas fronteiras impermeáveis, ou seja, não há entrada e saída de massa.

Inflow 1: condição de contorno que indica a concentração do soluto na fronteira de alimentação.

Outflow 1: condição de contorno especificada na fronteira de saída do domínio de cálculo.

Após a definição das físicas e da discretização do domínio de cálculo, solucionou-se o sistema de equações não lineares por meio de *solvers* padrões disponíveis no *software*.

Para a obtenção da curva de ruptura de adsorção foram plotados experimentalmente e comparadas utilizando o COMSOL para simular o comportamento da curva de ruptura com uma vazão de alimentação experimental de $25 \text{ cm}^3/\text{min}$, velocidade superficial de $5,89 \times 10^{-4} \text{ m/s}$ e uma concentração de adsorbato inicial de 15 ppm de corante azul de metileno.

Adicionaram-se os valores de densidade e viscosidade de uma solução de azul de metileno diluída em água a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ permanecendo as propriedades físico-químicas da água de acordo com informações obtidas em Perry (1997). O valor de densidade foi de $997,05 \text{ kg/m}^3$ e

viscosidade de $8,903 \times 10^{-4}$ Pa s. A porosidade foi obtido de acordo com a Tabela 4, o coeficiente de difusividade foi o mesmo utilizado por Miložič *et al.* (2014) no valor de 4×10^{-4} m²/s, a permeabilidade foi calculada de acordo com a lei de Darcy dada pela Equação (3) e expreso os resultados na Tabela 4. Os valores de densidade bulk foram calculados de acordo com Holdich (2002) e os resultados obtidos foram adicionados a Tabela 4:

Tabela 4 - Resultado de permeabilidade e densidade bulk de acordo com as diferentes granulometria do leito.

Granulometria (mm)	Permeabilidade (m ²)	Delsidade bulk (kg/m ³)	Porosidade
0,42-1,00	7,34E-10	2167,56	0,40
0,50-1,68	1,13E-09	2202,50	0,39
1,68-2,38	7,94E-09	2037,65	0,48

Fonte: a autora.

3.2.4 Correlação modificada para perda de carga

Para a obtenção das correlações de perda de carga modificadas foram realizados os seguintes métodos:

- MATLAB (R2010b);
- Toolbox (*curve fitting tool*);
- Método Nonlinear Least Squares;
- Algoritmo Trust –Region;
- Tolerância 1×10^{-6} .

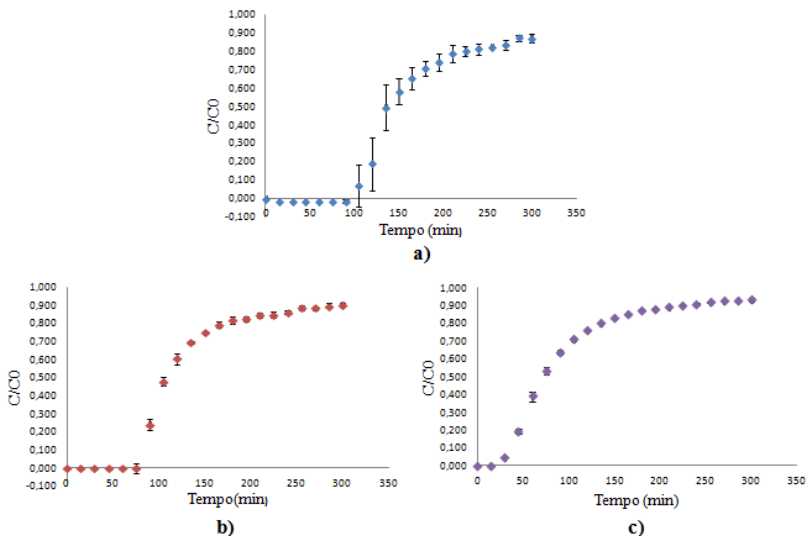
RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.3 CURVA DE RUPTURA PARA LEITO SIMPLES

Nos ensaios realizados para leito simples, a concentração de azul de metileno nas fases fluida e sólida muda continuamente com o tempo e a chamada curva de ruptura representa essa alteração progressiva, como mostram os ensaios realizadas de acordo com a Figura 9.

Com a finalidade de verificar a influência do tamanho de partículas que compõem o leito em relação à adsorção e ao movimento do azul de metileno perante as corridas realizadas, todas as curvas de rupturas foram obtidas a partir da razão da concentração final (C) pela concentração inicial (C_0) versus o tempo, para a vazão de 25 ml/mim de azul de metileno. Os ensaios foram realizados em triplicatas e portanto obtido a média e o desvio do ensaios experimentais realizadas.

Figura 9 - Curva de ruptura para leito simples de partículas com granulometrias diferentes: a) 0,42-1,00 mm; b) 0,50-1,68 mm; c) 1,68-2,38 mm.



Fonte: a autora.

Na Figura 9, pode-se observar que o diâmetro de partícula da areia presente no leito apresentou fundamental importância na forma das curvas de rupturas, no tempo de ruptura e no tempo de saturação.

De acordo com a Figura 9 e a Tabela 5, pode-se observar que em leito com partículas de menor diâmetro (0,42–1,00 mm) o tempo de ruptura e o tempo de saturação foram maiores, o que caracteriza uma ZTM menor e uma capacidade de adsorção maior quando comparadas aos outros dois ensaios com granulometria maiores (0,50-1,68 e 1,68-2,38 mm).

Tabela 5 - Granulometria, porosidade, ZTM, capacidade de adsorção e coeficiente efetivo para os ensaios realizados em leito simples.

Granulometria (mm)	Porosidade	ZTM (cm)	Qec (mg/g)	De (m ² /s)
0,42-1,00	0,40	12,68	0,052	1,06E-10
0,50-1,68	0,39	14,00	0,045	8,93E-11
1,68-2,38	0,48	18,90	0,030	1,35E-10

Fonte: a autora.

O formato da curva de ruptura indica o mecanismo de transporte que está atuando nos ensaios realizados com as três diferentes granulometrias utilizadas. Quanto maior a inclinação da curva de ruptura, mais rápido é o transporte do soluto e, portanto, o mecanismo de advecção predomina. Isso pode ser observado nos ensaios com granulometrias na faixa 1,68-2,38 mm, no qual esse comportamento é marcante. Em menores granulometrias a função degrau é predominante o que foram verificadas para os tamanhos de partículas nas faixas de 0,42-1,00 mm e 0,50-1,68 mm, nos quais o sistema apresenta principalmente alta dispersividade no leito poroso (GODOY, 2013).

Como resultado da curva de ruptura vista na Figura 9 (c), os pontos de ruptura e pontos de saturação são precoces e, como consequência, o coeficiente de transferência de massa é menor. Uma vez que o leito apresenta porosidade elevada, o tempo de contato entre o adsorbato com o adsorvente é pequeno (WATSON, 1999).

No estudo realizado por Borba (2006) é mostrado que a capacidade de adsorção governa o tempo de ruptura, enquanto que a difusividade efetiva controla a inclinação da curva de ruptura. Portanto, a inclinação da curva de ruptura está intimamente relacionada com a porosidade do leito.

Assim, a Figura 9 indica que quanto menor o tempo de ruptura, menor é a extensão da adsorção no leito. Além disso, a difusão no leito influencia significativamente o formato da curva de ruptura, pois quanto maior a difusividade efetiva (e, conseqüentemente, quanto maior a porosidade do leito), maior a inclinação. Em particular, a curva de ruptura aproxima-se a uma função degrau, ou seja, a uma curva ideal, quando as resistências difusionais são minimizadas. O fenômeno de difusão no leito representa uma resistência adicional a ser vencida pelo soluto para atingir os sítios ativos do adsorvente. Tal características podem ser observadas nas Figuras 9 (a) e (b), nas quais pode-se notar um comportamento próximo ao ideal (LAVICH, 2003).

O volume de vazios entre os elementos filtrantes permite que o adsorbato se acumule no leito de areia devido a sua porosidade. Quando se tem areia com alta porosidade o mecanismo de filtração predominante é o armazenamento intersticial. Por outro lado, quando se tem baixas porosidades, o mecanismo controlador é a ação física de coar (ALCANTARA, 2010). Visto que nos ensaios realizados as porosidades variaram entre 0,39 e 0,48, consideradas baixas, a ação física de coar pode ser considerada o mecanismo principal nos experimentos conduzidos.

Normalmente, o aumento da porosidade implica em um aumento da permeabilidade. Nos ensaios experimentais realizados neste trabalho constatou-se a validade dessa premissa. Em particular, o aumento da fração volumétrica (porosidade efetiva) de sólidos implica em uma diminuição da resistência ao escoamento e, conseqüentemente, há um aumento da permeabilidade no leito (MARTINS, 2006). Conforme observado por Coelho (2009), com o aumento da velocidade de percolação no leito, devido ao aumento da permeabilidade em maiores porosidades, há uma diminuição do intervalo de tempo necessário para atingir o ponto de ruptura.

Quanto menor a granulometria do leito, mais eficiente é o processo de adsorção, como pode ser verificado no ensaio com partículas de 0,48-1,00 mm. Nesse ensaio houve maior adsorção no leito e, conseqüentemente, uma maior dispersão do soluto para uma mesma velocidade. Assim, a retenção de partículas no leito diminui ao longo do tempo (BOLLER; KAVANAUGH, 1995; MACHADO JÚNIOR, 2009).

Verificou-se, ainda, que a ZTM depende do diâmetro das partículas que compõem o leito, mantendo-se fixa a vazão e a concentração da solução inicial de azul de metileno. Em particular, o acompanhamento da extensão da ZTM foi realizado por meio da monitoração da concentração do soluto (azul de metileno) na saída da

coluna. Tal procedimento permite o delineamento da extensão do leito em que há uma transição da concentração de azul de metileno do ponto de ruptura para o ponto de saturação. De acordo com Sanhueza (2001) e Geankoplis (1993), quanto menor a extensão da ZTM, mais próximo da idealidade o sistema se encontra, indicando menor resistência interna e menor limitação difusional. Portanto, mais favorável é o processo de adsorção e, conseqüentemente, maior a dispersão no meio poroso.

Quando há competição pelos sítios no leito, a ZTM torna-se mais larga e o coeficiente de transferência de massa é menor, o que dificulta a adsorção e diminui o coeficiente de dispersão e também influencia no ponto de ruptura e no ponto de saturação (ALMEIDA, 2012). Como verificado na Tabela 5, a capacidade de adsorção do meio diminui com o aumento da ZTM. É possível observar, ainda, que na condição de menor diâmetro de partícula tem-se os menores tamanhos de ZTM, indicando que não seria necessária a utilização de toda a coluna preenchida para a condução do ensaio.

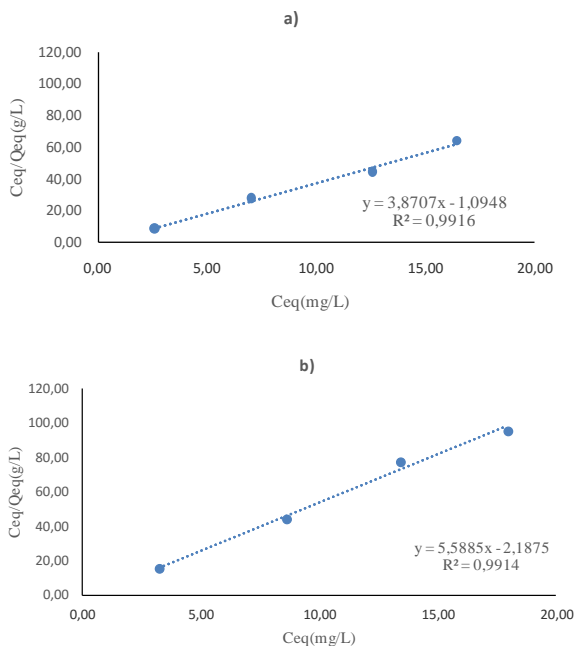
Além disso, pode-se conjunturar e mesmo assim que a redução de transferência de massa pode ser devida ao aumento da tortuosidade no leito, a qual influencia diretamente o coeficiente efetivo e a velocidade de percolação do soluto. Tal consideração está alinhada com as observações de Mowla, Karimi e Salehi (2013). Desta forma, há uma redução da ZTM (com conseqüente redução da resistência à transferência de massa) para menores tamanhos de partícula. Quando a resistência à transferência de massa aumenta, torna-se evidente a dificuldade da migração do adsorbato desde o bulk até a superfície do adsorvente, resultando em taxas de transferência de massa menores à medida em que se aumenta o tamanho das partículas (FOGLER, 2002).

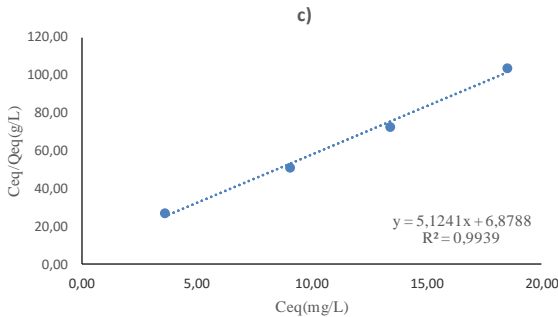
No que tange aos ensaios realizados neste trabalho, a transferência de massa foi maior para os leitos com menores porosidades, como também foi verificado no trabalho desenvolvido por Wei *et al.*, (2014). Isso pode ser observado através do tempo de ruptura e do tempo de saturação: tanto o tempo de ruptura quanto o tempo de saturação foram maiores quando comparados às demais granulometrias. Esses cenários são determinados pelas condições hidrodinâmicas do leito e depende da velocidade do fluido em torno das partículas adsorventes. A velocidade intersticial diminui com o aumento da porosidade do leito e, conseqüentemente, tem-se menores taxas de transferência de massa da fase fluida para a superfície da fase sólida.

3.4 MODELAGEM COMPUTACIONAL DAS CURVAS DE RUPTURAS PARA LEITOS SIMPLES

Por meio de um estudo preliminar, com base em dados obtidos em ensaios em batelada, verificou-se que a isoterma de Langmuir descreve de forma satisfatória a adsorção do azul de metileno no leito de areia com diferentes granulometrias. Na Figura 10 são apresentados os ajustes da isoterma de Langmuir na forma linearizada aos dados experimentais para as três granulometrias investigadas. Além disso, na Tabela 6 são apresentados os parâmetros do ajuste linear, a saber: a constante de adsorção K_L (mg/L) e a capacidade máxima de adsorção q_0 (mg/g).

Figura 10 - Ajuste da isoterma de Langmuir na forma linearizada para as diferentes granulometrias estudadas: a) 0,42-1,00 mm, b) 0,50-1,68 mm e c) 1,68-2,38 mm.





Fonte: a autora.

Tabela 6 - Parâmetros da isoterma de Langmuir (constante de adsorção e capacidade máxima de adsorção) obtidos por minimização dos mínimos quadrados aos dados experimentais e utilizados nas simulações computacionais.

K_L (m ³ /mol)	q_0 (mol/kg)
82,53	0,0111
57,26	0,0080
62,38	0,0023

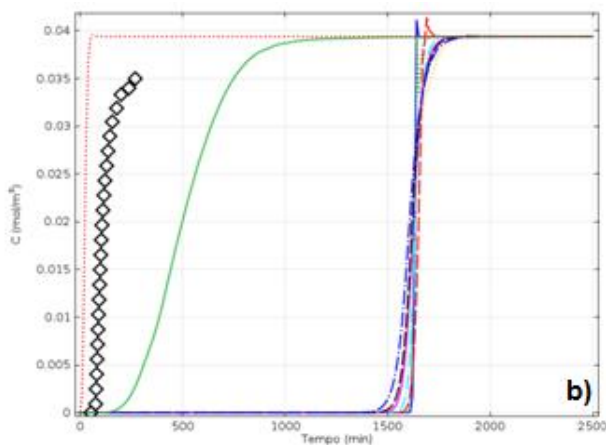
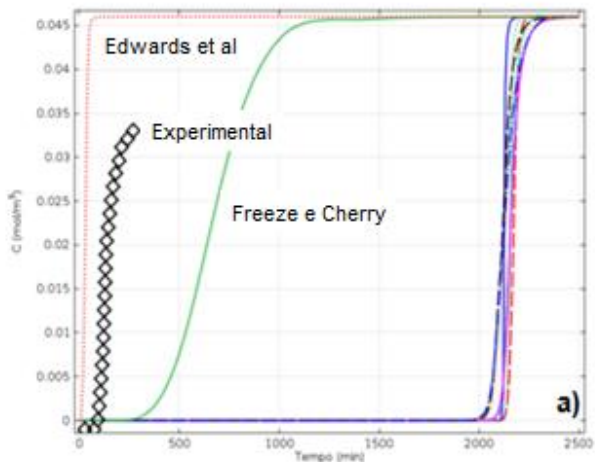
Fonte: a autora.

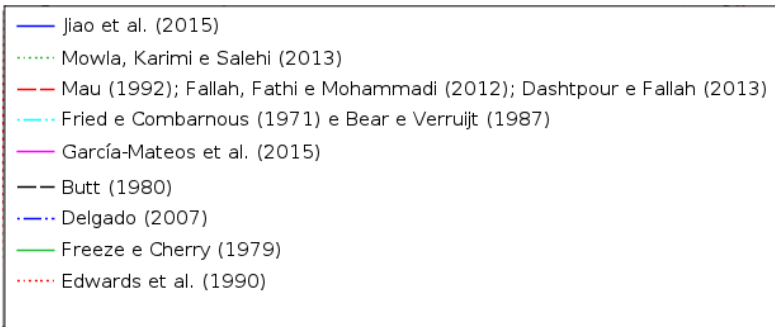
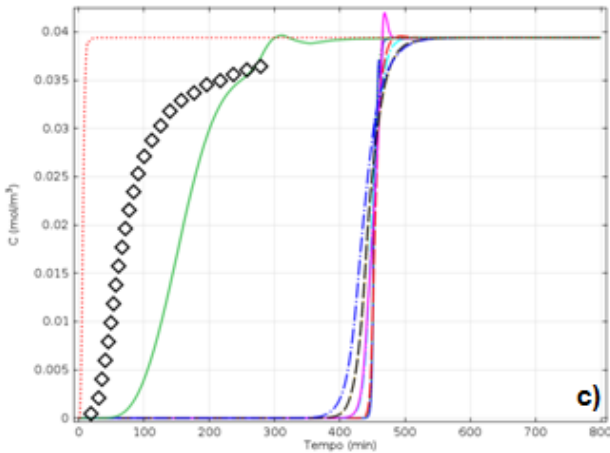
Conforme se pode observar na Figura 10, a forma linearizada da isoterma de Langmuir se ajustou satisfatoriamente aos dados experimentais, com R^2 mínimo de 0,9914. Em particular, foi possível observar que a capacidade máxima de adsorção (q_0) tem papel fundamental na curva de ruptura, uma vez que rege a velocidade de adsorção do soluto (azul de metileno) nos sítios ativos do adsorvente.

Além disso, fez-se necessária a avaliação do coeficiente de dispersão mecânica nos leitos. Em um primeiro momento, procurou-se avaliar diferentes correlações disponíveis na literatura para a estimação desse parâmetro, descritas na seção 2.5.1. Na Figura 11 são apresentadas as curvas de rupturas experimentais obtidas para as três granulometrias investigadas (leitos simples), juntamente com as curvas obtidas a partir de simulações com a ferramenta COMSOL Multiphysics[®] utilizando como base as correlações de Jiao *et al.* (2015), Mowla, Karimi e Salehi (2013), Mau (1992), Fallah, Fathi e Mohammadi (2012), Dashtpour e Fallah (2013), Fried e Combarous (1971), Bear e Varruijt (1987),

García-Mateos *et al.* (2015), Butt (1980), Delgado (2007), Freeze e Cherry (1979) e Edwards *et al.* (1980).

Figura 11 - Curva de ruptura representada com diferentes modelos de coeficiente de dispersão para os leitos simples: a) 0,42-1,00 mm; b) 0,50-1,68 mm e c) 1,68-2,38 mm.





Fonte: a autora.

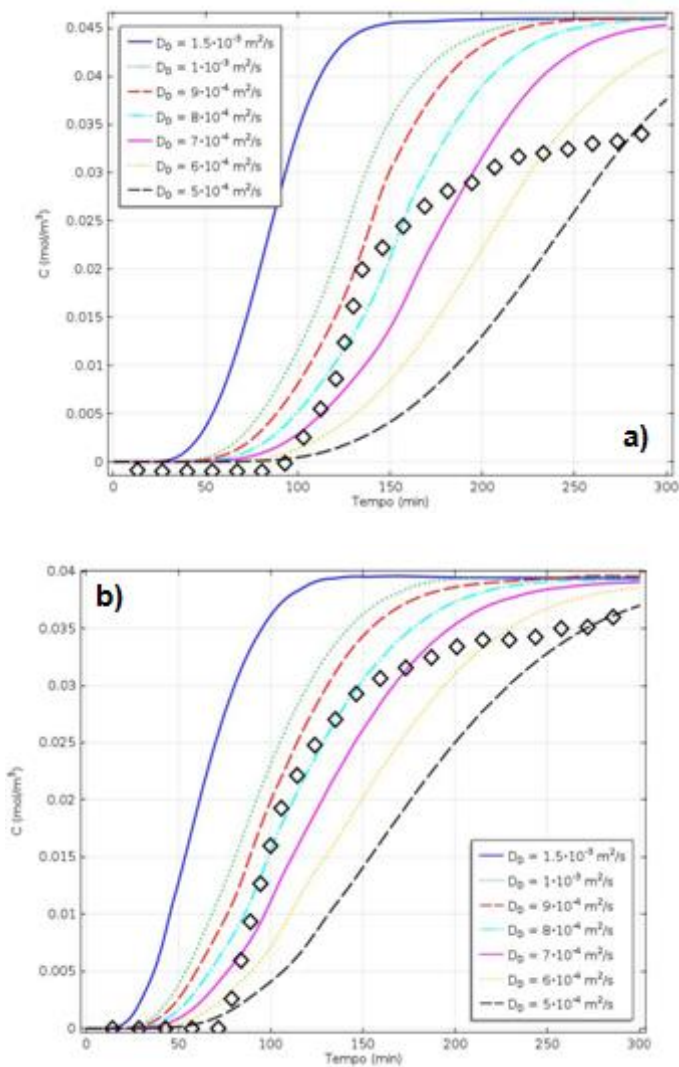
Percebe-se que os valores de dispersão diferem significativamente entre os métodos utilizados. É perceptível, ainda, que, nos três cenários, as curvas obtidas com base nos diferentes modelos de dispersão investigados distanciaram-se significativamente das curvas de rupturas obtidas experimentalmente. Na Figura 11 (a) e (b) o modelo de Edwards *et al.* (1990), com valor de dispersão $D_D \cong 3,96 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$, apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais. Por outro lado, na Figura 11 (c) observa-se que o modelo de dispersão mecânica de Freeze e Cherry (1979), com $D_D \cong 1,23 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$, apresentou o melhor ajuste aos dados.

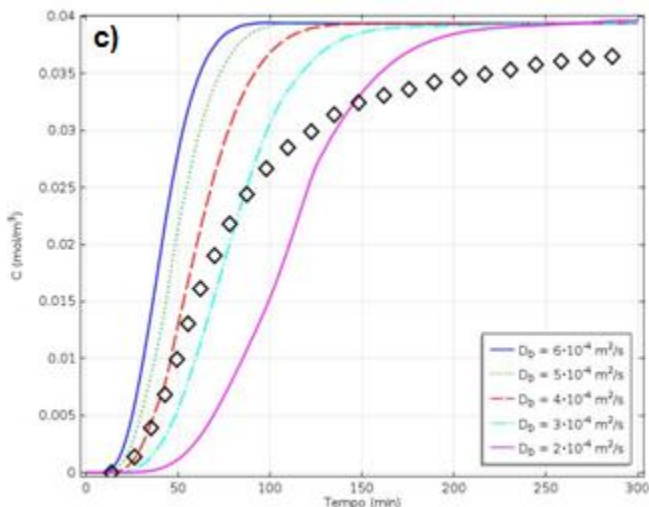
Na Figura 11 (a) o ponto de ruptura e de exaustão (saturação) do leito simulado com base no modelo de dispersão de Edwards *et al.* (1990) situam-se em instantes prévios aos respectivos pontos experimentais, o que indica a condição de rápida adsorção no leito de acordo com a correlação empregada. Entretanto, nas Figuras 11 (b) e (c) percebe-se que nas curvas simuladas considerando o modelo de dispersão de Freeze e Cherry (1979) tanto o ponto de ruptura quanto o ponto de exaustão situam-se em instantes superiores aos obtidos nos ensaios experimentais, indicando um cenário de adsorção lenta.

Portanto, os modelos de dispersão mecânica em leitos granulares não representaram satisfatoriamente os perfis obtidos experimentalmente. Com base nessa constatação, adotou-se uma abordagem baseada na estimação reversa do parâmetro, no qual estimou-se os parâmetros das correlações com base nos dados experimentais. Como os experimentos foram realizados antes da estimativa dos parâmetros a abordagem é dita reversa. Foi considerado que todas as demais propriedades foram medidas experimentalmente com precisão satisfatória. Assim, com base no modelo implementado na ferramenta computacional COMSOL Multiphysics[®], estimou-se o valor do coeficiente de dispersão mecânica que melhor representa os resultados obtidos experimentalmente.

Na Figura 12 são apresentadas as curvas de rupturas obtidas para as três granulometrias investigadas (leitos simples), juntamente com as curvas obtidas por simulação computacional considerando valores de coeficiente de dispersão estimados:

Figura 12 - Estimação do coeficiente de dispersão mecânica para as diferentes granulometrias estudadas (leitos simples): (a) 0,42-1,00 mm, (b) 0,50-1,68 mm e (c) 1,68-2,38 mm.





Fonte: a autora.

Na Figura 12 (a) é possível observar que, mesmo para uma pequena variação do coeficiente de dispersão mecânica, o comportamento da curva de ruptura simulada é significativamente alterado. Ao se atribuir o valor de coeficiente de dispersão mecânica $D_D \cong 8 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$, a curva de ruptura simulada se aproximou do perfil experimental com o valor $D_D \cong 5 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ a curva simulada tendeu a captar melhor o ponto de ruptura. Desta forma, pode-se afirmar que o coeficiente de dispersão mecânica que melhor representa o conjunto de dados experimentais coletados, situa-se na faixa $D_D \cong 9 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s} - 5 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$.

Semelhantemente, na Figura 12 (b), pode-se observar que a curva simulada tem o ponto de ruptura próximo do valor obtido experimentalmente quando se atribui o valor $D_D \cong 5 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$. No entanto, o comportamento global da curva obtida numericamente assemelhou-se consideravelmente ao perfil experimental para $D_D \cong 8 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$.

Por outro lado, na Figura 12 (c), observa-se que a curva simulada assemelha-se ao perfil experimental para o valor de coeficiente de dispersão mecânica $D_D \cong 4 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$. Entretanto, a saturação do leito não foi satisfatoriamente capturada.

Procedeu-se, ainda, uma análise de sensibilidade para averiguar o impacto de variações nas propriedades físicas, nomeadamente a porosidade, a densidade bulk, as constantes de adsorção e o coeficiente de difusão, sobre o perfil das curvas de rupturas simuladas. Porém, constatou-se que tais parâmetros não influenciam significativamente sobre o formato da curva obtida numericamente.

Constatou-se, assim, que o coeficiente de dispersão mecânica exerce grande influência sobre a curva de ruptura simulada, o qual está relacionado com o escoamento do soluto (azul de metileno) através do meio poroso. Segundo Almeida (2012), o coeficiente de dispersão mecânica afeta diretamente a inclinação da curva de ruptura. Desta forma, exerce influência significativa sobre a taxa de adsorção das espécies no leito e, conseqüentemente, sobre o tempo necessário para o estabelecimento da saturação.

De modo geral, pôde-se verificar que as curvas simuladas com base nos coeficientes de dispersão mecânica estimados apresentaram melhor concordância com os perfis obtidos experimentalmente (para leitos simples). Porém, mesmo no caso das curvas obtidas com a estimação de D_D não se obteve perfeita concordância entre as curvas de rupturas obtidas numericamente e por meio dos ensaios em bancada. Em alguns casos o ponto de ruptura foi capturado com precisão satisfatória, enquanto que um desvio considerável entre o ponto de saturação obtido numericamente e experimentalmente foi observado. A situação oposta também foi verificada.

Finalmente, convém salientar que a avaliação da curva de saturação, seja por meio de experimentos ou por meio de modelos, é de grande importância para o projeto e análise do desempenho de leitos granulares aplicados ao tratamento de efluentes. Neste trabalho utilizou-se um efluente modelo (azul de metileno) para a caracterização dos meios filtrantes utilizados nos ensaios. Entretanto, estudos futuros envolvendo efluentes reais poderão ser desenvolvidos. Em linhas gerais, a curva de ruptura permite a avaliação dinâmica dos instantes em que a capacidade de percolação do soluto através do leito granular excede a capacidade de retenção do mesmo nas partículas do material filtrante e em que a saturação do leito é alcançada, ou seja, o momento em que a concentração do soluto na saída do elemento filtrante iguala-se à concentração alimentada no equipamento, indicando a necessidade de intervenção para a restituição da capacidade filtrante (por meio de retrolavagens, por exemplo).

3.5 PERDA DE CARGA EM LEITO GRANULAR PARA LEITO SIMPLES

Segundo Ergun (1952), a perda de carga em meios filtrantes granulares é devida a perdas viscosas e cinéticas, simultaneamente. Trussell e Chang (1999) mostraram que a filtração em meios porosos ocorre em regime laminar e nos ensaios realizados o número de Reynolds variaram entre 0,48 e 1,34.

Para fins práticos, a perda de carga é geralmente avaliada pela medição de um diferencial de pressão entre a entrada e a saída do meio filtrante (HOSSEINI; TOSCO, 2013). Nos ensaios realizados neste trabalho fez-se uso deste procedimento, conforme a descrição apresentada na seção 3.7.

Na Tabela 7 são apresentados os valores de perda de carga obtidos para as três granulometrias avaliadas neste trabalho:

Tabela 7 - Perda de carga (ΔP) para ensaios realizados em leito fixo simples.

Granulometria (mm)	ΔP (Pa)
0,42-1,00	138,90
0,50-1,68	92,50
1,68-2,38	13,88

Fonte: a autora.

Pode-se observar que o tamanho das partículas que compõem o leito influencia significativamente o comportamento da perda de carga no sistema. Em particular, a perda de carga foi mais pronunciada para menores tamanhos de partícula, em conformidade com as observações de Tosetto (2005). Deve-se levar em conta, ainda, que nos ensaios com menores tamanhos de partícula a capacidade adsortiva foi maior. Convém salientar, ainda, que esse comportamento não se verifica para materiais de natureza distinta, como partículas de carvão, por exemplo, conforme relatado por Vargas (2008).

Os experimentos realizados com as três diferentes granulometrias confirmaram a dependência da perda de carga com o tamanho das partículas e com a porosidade do leito, como também observado por Boller e Kavanaugh (1995). Assim, se a porosidade sofrer pequenas alterações devido ao empacotamento das partículas no leito a queda de pressão será significativamente afetada, o que justifica o cuidado para o

empacotamento da coluna sem a formação de bolhas de ar no interior do leito (FOLTIN, 2013).

A perda de carga aumentou para sistemas com menores tamanhos de partículas. Nessa condição houve um maior acúmulo de partículas no leito filtrante e, conseqüentemente, menor foi a concentração de azul de metileno na saída do sistema.

Em leito fixo, a queda de pressão aumenta à medida em que os rejeitos são retidos no meio filtrante. Isto acontece devido à retenção de partículas pelo mecanismo de sedimentação que predomina em relação ao mecanismo de difusão, provocando, assim, um maior depósito de partículas nos meios filtrantes constituídos por partículas com diâmetros pequenos (BOTARI; BERNARDO, 2009). Nos meios filtrantes constituídos por partículas pequenas, a principal causa do rápido aumento da perda de carga é a natureza dos agregados ou o processo de deposição dentro dos poros do meio poroso.

Para menores partículas é atribuído que há maior área superficial de contato com o fluido e isso induz um maior nível de adsorção em leito com tamanho de partículas de 0,42-1,00 mm. De fato, verifica-se constantemente que o diâmetro das partículas é um parâmetro frequentemente presente nas formulações para a perda de carga na filtração, o que ilustra a importância desse parâmetro nas correlações para a estimação da variação de pressão no leito (BOTARI; BERNARDO, 2009).

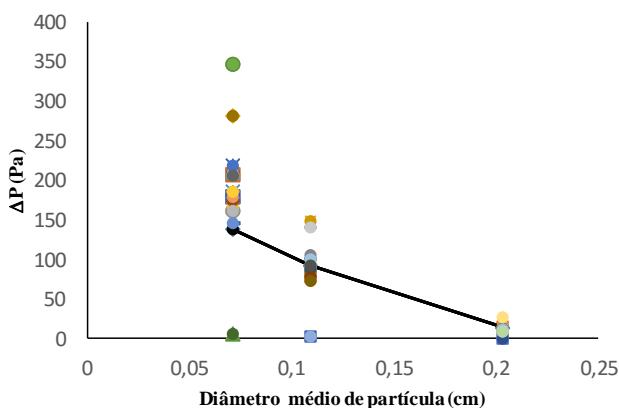
Para o leito de 1,68-2,38 mm o resultado da baixa perda de carga é devido ao tamanho das partículas que constituem o leito às baixas densidades de depósitos do azul de metileno. Meios filtrantes com tamanho de partículas maiores apresentam maior espaço nos poros e, assim, a captura de particulados é menos eficiente, causando maior distribuição do soluto em todo o comprimento do leito filtrante (BOTARI; BERNARDO, 2009).

3.6 CORRELAÇÃO PARA PERDA DE CARGA EM LEITO SIMPLES

Diversas correlações têm sido propostas desde a publicação de Ergun, porém, até o momento, nenhuma é capaz de descrever com precisão a perda de carga em leito fixo composto por partículas de areia. Neste trabalho foram aplicados os modelos apresentados na Tabela 1 a fim de avaliar o desvio entre as predições e os dados experimentais. Posteriormente, duas correlações modificadas para o estudo de perda de carga em leito simples foram propostas.

Primeiramente, foram selecionadas as correlações que se encontravam dentro da faixa de Reynolds avaliada experimentalmente. Na Figura 13 é apresentado o perfil de perda de carga obtido a partir dos experimentos (linha preenchida), considerando as diferentes granulometrias investigadas, além dos valores preditos pelas correlações selecionadas.

Figura 13 - Perda de carga obtida experimentalmente em função do tamanho de partícula do leito de areia e predições das correlações apresentadas na Tabela 1 (dentro da faixa de Reynolds aplicável) para o caso de leito simples.



Fonte: a autora.

Observa-se que para as três granulometrias estudadas é perceptível que à medida que há o aumento do tamanho de partículas as correlações se aproximam mais do valor experimental, resultando em um menor valor de perda de carga. Isso pode ser explicado pelo fato de que há grande influência do diâmetro de partícula, da porosidade do leito e do número de Reynolds no sistema, o que pode resultar na aproximação ao valor experimental e pode interferir no resultado da perda de carga.

A grande maioria das correlações estudadas tem alta semelhança com a equação de Ergun e, assim, há grande influência da porosidade na predição de perda de carga, o que reflete a alta dependência dessa importante característica do leito frente à perda de carga estudada.

Diversos trabalhos apresentam correlações baseadas em dados experimentais disponíveis na literatura. Em muitos casos, porém, não se observa a obtenção de correlações reprodutíveis e satisfatórias, havendo, inclusive, contradição entre fontes. Um dos principais objetivos deste estudo foi testar e comparar a precisão e a aplicação das correlações mencionadas na Tabela 1. Os dados gerados e utilizados na avaliação das correlações são internamente consistentes e todos obtidos utilizando o mesmo equipamento, métodos e dispositivos de medição.

Por conseguinte, testou-se e calculou-se o desvio das correlações de acordo com a Equação (46), que relaciona o valor para perda de carga experimental e o predito:

$$Desvio\% = \left(\frac{\Delta P_{\text{correlação}} - \Delta P_{\text{experimental}}}{\Delta P_{\text{experimental}}} \right) 100, \quad (46)$$

Foram testadas 14 correlações, mencionadas na Tabela 1 e as duas correlações que renderam melhor acordo com os dados obtidos e que apresentaram um menor desvio comparado com o valor experimental foram as de Rose e de Harrison, Brunner e Hecker.

A correlação proposta por Rose contém três termos, sendo que o efeito da porosidade do leito é considerado por meio de um polinômio válido no intervalo $0,32 < \varepsilon < 0,90$ (ERDIM; AKGIRAY; DEMIR, 2015). Convém salientar que os valores de porosidade investigados experimentalmente encontram-se dentro da faixa de validade da correlação.

A correlação de Harrison, Brunner e Hecker consiste em uma versão modificada da Equação de Ergun, uma vez que a correlação de Ergun tem a limitação de que o efeito da parede sobre a queda de pressão em leitos é negligenciada. Então, os autores introduziram D/d_p como um parâmetro na correlação de Ergun modificada. Esse efeito de parede foi proposto por Liu, Afacan e Masliyah. Em resumo, a correlação proposta prediz queda de pressão para leitos em uma ampla faixa de número de Reynolds e a relação de diâmetro de leito e diâmetro partícula está no intervalo de $8,3 < D/d_p < 50$, o que é confirmado pela Tabela 8 (os valores referentes aos experimentos estão dentro do intervalo de validade) (HARRISON; BRUNNER; HECKER, 2013; ERDIM; AKGIRAY; DEMIR, 2015).

Tabela 8 - Diâmetro de partícula, porosidade, relação de diâmetro da coluna por diâmetro de partícula e número de Reynolds.

dp(mm)	ε	dp/D	Re
0,42-1,00	0,40	0,02	0,47
0,50-1,68	0,39	0,04	0,72
1,68-2,38	0,48	0,07	1,34

Fonte: a autora.

Para este fim, os dados obtidos neste trabalho são mostrados juntos nas Tabelas 9, 10 e 11, onde se tem os valores de perda de carga experimental, a correlação estudada, a correlação modificada e também o valor do menor desvio encontrado nas três granulometrias de areia estudadas para leitos simples:

Tabela 9 - Dados de perda de carga para as correlações que apresentaram menores desvios na faixa granulométrica de 0,42-1,00 mm.

Correlação	ΔP (Pa)	Desvio %
Rose	210,30	51,40
Rose - modificada	138,94	0,03
Correlação Harrison, Brunner e Hecker	146,60	5,53
Correlação Harrison, Brunner e Hecker - modificada	139,68	0,56
Valor experimental	138,90	-

Fonte: a autora.

Tabela 10 - Dados de perda de carga para as correlações que apresentaram menores desvios na faixa granulométrica de 0,50-1,68 mm.

Correlação	ΔP (Pa)	Desvio %
Rose	100,80	8,97
Rose - modificada	92,51	0,007
Correlação Harrison, Brunner e Hecker	73,41	-20,64
Correlação Harrison, Brunner e Hecker - modificada	90,04	-2,66
Valor experimental	92,50	-

Fonte: a autora.

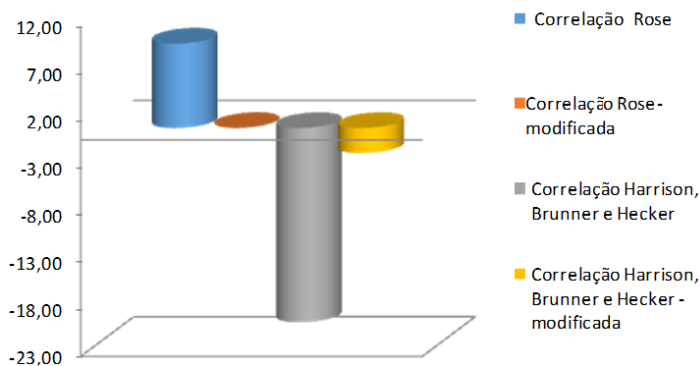
Tabela 11 - Dados de perda de carga para as correlações que apresentaram menores desvios na faixa granulométrica de 1,68-2,38 mm.

Correlação	ΔP (Pa)	Desvio %
Rose	14,71	6,04
Rose - modificada	13,87	0,006
Correlação Harrison, Brunner e Hecker	9,57	-30,97
Correlação Harrison, Brunner e Hecker - modificada	18,82	35,69
Valor experimental	13,87	-

Fonte: a autora.

Existem diversos fatores que influenciam nos parâmetros de cada um dos modelos em questão. Assim, para melhor predição da perda de carga nos sistemas investigados experimentalmente, propôs-se uma modificação das correlações de Rose e de Harrison, Brunner e Hecker. Para tanto, promoveu-se um ajuste de mínimos quadrados de tais correlações aos dados experimentais, assegurando-se que a faixa de validade foi respeitada. Nesse procedimento utilizou-se o toolbox *curve fitting tool* da ferramenta computacional MATLAB[®]. Na Figura 14 pode-se observar uma comparação entre os valores de perda de carga obtidos por meio das correlações de Rose e de Harrison, Brunner e Hecker e suas modificações, por ajuste aos dados experimentais.

Figura 14 - Desvios obtidos entre os modelos selecionados e os dados experimentais em estudo.



Fonte: a autora.

Os desvios apresentados pelas correlações de Rose e Harrison, Brunner e Hecker foram inferiores em relação àqueles fornecidos pelos demais modelos presentes na Tabela 1. Convém destacar que no modelo de Rose duas constantes foram ajustadas, enquanto que no modelo de Harrison, Brunner e Hecker, três constantes foram ajustadas.

Nas Equações (47) e (48) são apresentados, respectivamente, os modelos de Rose e de Harrison, Brunner e Hecker modificados com base no procedimento supracitado.

$$f_p = \left(\frac{-2387 + 6742}{\text{Re}} + \frac{-3279}{\sqrt{\text{Re}}} \right) h(\varepsilon) \quad (47)$$

$$h(\varepsilon) = 54,3218 \varepsilon^4 - 156,349 \varepsilon^2 + 169,797 \varepsilon^2 - 83,0717 \varepsilon + 15,6676 ,$$

$$f_p = \left(22,86A + 122,4B \left(\frac{\text{Re}}{1-\varepsilon} \right)^{5/6} \right) \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon 3\text{Re}} \quad (48)$$

$$A = \left[1 + \pi \frac{d_p}{6(1-\varepsilon)D} \right]^2 \quad B = 1 - \frac{\pi 2d_p}{24D} \left[1 - \frac{0,5d_p}{D} \right],$$

Pode-se observar que os parâmetros modificados na equação de Rose se adaptaram melhor aos valores de perda de carga experimentais. Um dos motivos para tal pode ser atribuído à maior faixa de validade de número de Reynolds para essa correlação. Nota-se, ainda, que quanto menor o tamanho de partícula maior o desvio encontrado para valores de perda de carga quando se compara as previsões da correlação modificada com os valores experimentais.

Salienta-se que para a correlação de Harrison, Brunner e Hecker modificada os valores de perda de carga encontrados foram também satisfatórios, salvo o valor para a faixa granulométrica de 1,68-2,38 mm onde o desvio foi em torno de 35 %. Esse desvio maior pode ser justificado pelo fato dessa correlação incluir d_p/D como um parâmetro e, quanto menor a razão entre o diâmetro de partícula pelo diâmetro da coluna, os valores se aproximam mais dos valores experimentais. Vários autores detectaram uma porosidade mais elevada na região da parede, o que justifica a adição do parâmetro (MAYERHOFER *et al.*, 2011).

De acordo com Choi, Kim e Kim (2008) a queda de pressão pode diminuir quando há diminuição do atrito ou por um aumento da porosidade nas proximidades da parede do leito. Esse efeito depende do número de Reynolds do sistema. Em baixos números de Reynolds o efeito do atrito na parede é mais influente e a queda de pressão aumenta como verificado pela Tabela 9. Em regime com valores maiores de Reynolds o efeito da porosidade é dominante, provocando assim uma redução na queda de pressão, pois para alta porosidade há menor resistência perto da parede, o que faz com que em um leito com maior porosidade haja um aumento significativo do fluxo de fluido.

Segundo Einfeld e Schnitzlein (2000), para baixos valores de perda de carga e número de Reynolds elevado o atrito da parede é restringido a uma pequena camada limite, de modo que o efeito da porosidade se torna elevado. O efeito da parede é insignificante quando a relação D/d_p for maior que 40, independentemente do valor de Reynolds. No entanto, o efeito da parede é significativo para D/d_p menor, tornando-se mais pronunciado em valores inferiores a 12. Torna-se evidente, assim, a influência desse parâmetro na correlação utilizada (CHOI, KIM E KIM, 2008; FOLTIN, 2013).

Verificou-se neste trabalho que com a diminuição do valor de D/d_p maiores desvios foram obtidos ao se comparar as previsões das correlações com os dados experimentais. É interessante notar que tal comportamento é o verificado por Ribeiro, Neto e Pinho (2010). Os autores verificaram que à medida que o valor da relação D/d_p era

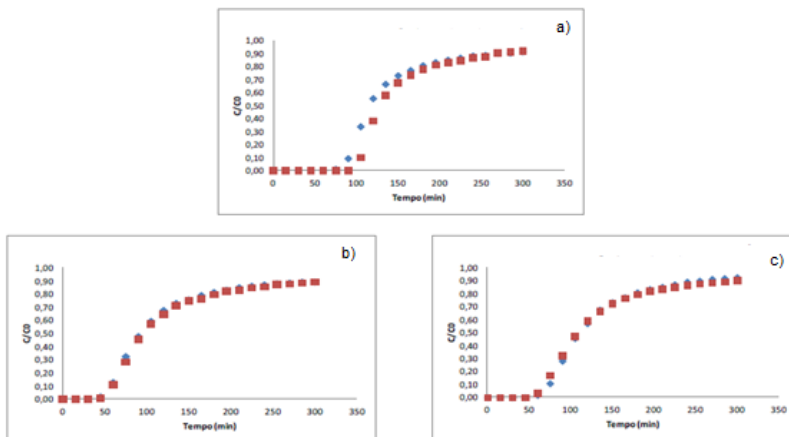
diminuído havia um maior desvio entre as predições e os dados experimentais.

É importante ressaltar que estes modelos desenvolvidos foram para um modelo de filtro específico, assim as características estruturais de outros filtros sejam em bancada ou comerciais podem alterar a resposta da camada porosa, à ação do escoamento interno do fluido e resultar em valores de perda de carga diferentes aos estudados.

3.7 CURVA DE RUPTURA PARA LEITO MISTO.

Nos ensaios realizados para leito misto as propriedades do azul de metileno foram as mesmas utilizadas para leito simples. Com a finalidade de verificar a influência do tamanho de partículas que compõem o leito misto para três diferentes composição de leito todas as curvas de rupturas foram obtidas a partir da razão da concentração final (C) pela concentração inicial (C_0) versus o tempo. Os ensaios foram realizados em duplicatas para a obtenção das curvas de rupturas como mostrado na Figura 15:

Figura 15 - Curva de ruptura para leito misto de partículas com granulometrias diferentes: a) 0,50-0,42 mm; b) 1,68-0,50 mm; c) 1,68-0,50-0,42 mm.



Fonte: a autora.

Na Tabela 12 é mostrado os valores de ZTM, capacidade adsorviva e o coeficiente efetivo para as respectivas porosidades em diferentes granulometrias em estudo para leitos mistos.

Tabela 12 - Granulometria, porosidade, ZTM, capacidade adsorviva e coeficiente efetivo para os ensaios realizados no leito fixo de areia com diferentes granulometrias.

Granulometria (mm)	Porosidade	ZTM (cm)	Qec (mg/g)	De (m ² /s)
mix 0,50-0,42	0,40	12,68	0,030	7,20E-10
mix 1,68-0,50	0,44	16,40	0,055	1,18E-09
mix 1,68-0,50-0,42	0,42	14,63	0,053	1,14E-09

Fonte: a autora.

Para leito com menor porosidade é visto que o tempo de ruptura e o tempo de saturação dos ensaios foram menores o que caracteriza uma ZTM menor e que esse comportamento foi o mesmo para leito simples.

Diferentemente do leito simples para leito misto foi o resultado da capacidade de adsorção que apresentou ser menor a medida que a porosidade diminui. A área superficial do adsorvente é um parâmetro muito importante para determinar a eficiência de adsorção, sendo que uma área superficial específica grande é preferível por aumentar a capacidade de adsorção; mas a obtenção de uma área superficial interna grande em volume limitado inevitavelmente provoca o aparecimento de grande número de poros de tamanho pequeno. Um adsorvente com grande área superficial possui maior capacidade de adsorção, pois permite um maior contato das moléculas do adsorbato com os sítios ativos do adsorvente. O tamanho dos poros determina a acessibilidade das moléculas de adsorbato ao interior do adsorvente; logo a distribuição de tamanho dos poros é outra importante propriedade para caracterizar a capacidade de adsorção, o que pode justificar a capacidade adsorviva em leitos mistos, pois os resultados para a capacidade de adsorção em leitos preenchidos com granulometrias diferentes de areia não foram os mesmos presentes nos ensaios para leitos simples.

A difusividade efetiva controla a inclinação da curva de ruptura e depende da porosidade da partícula, do diâmetro do poro, da tortuosidade e da natureza das espécies que se difundem (CREMASCO, 2002). Como mostrado anteriormente em leitos simples o mesmo comportamento da inclinação das curvas de rupturas é presenciado para leitos mistos, ou seja, quanto mais inclinada a curva de ruptura maior é a

difusividade efetiva, pois a mesma é dependente da porosidade. Para os valores de difusividade efetiva é visto que quanto maior o valor, maior é a porosidade do leito e conseqüentemente as resistências difusionais são maximizadas.

3.8 CORRELAÇÃO PARA PERDA DE CARGA EM LEITO MISTO

Na Tabela 13 são apresentados os valores de perda de carga para um ensaio realizado com leito misto, no qual foi utilizado duas diferentes granulometrias:

Tabela 13 - Perda de carga para ensaio realizado em leito misto de duas diferentes granulometrias de areia (0,50-1,68 e 1,68 - 2,38 mm).

Correlação	ΔP (Pa)	Desvio %
Rose	1° - 50,4	
	2° - 7,35	
	57,75	8,5
Rose modificada	1° - 46,25	
	2° - 6,93	
	53,18	0,08
Experimental	53,22	

Fonte: a autora.

Para o leito preenchido com diferentes granulometrias é visível que o valor de perda de carga para o leito extratificado utilizando a Equação de Rose modificada apresenta um valor em desvio de 0,08 % comparado ao valor experimental. Isso mostra que o tamanho das partículas que compõe o leito granular é também um fator determinante no comportamento do gradiente de perda de carga. Observou-se que um dos fatores determinantes para se predizer o comportamento da perda de carga durante o processo de filtração é a uniformidade do leito, pois para leitos simples os modelos estudados apresentaram um bom ajuste e neste experimento onde se trabalhou com leito misto composto por camadas com tamanho de partículas diferentes também apresentou um resultado próximo ao experimental.

4 CONCLUSÕES

Observou-se, que nas simulações computacionais das curvas de *breakthrough* o coeficiente de dispersão exerceu influência significativa sobre os perfis obtidos. Ao aplicar os valores oriundos de diversas correlações para dispersão mecânica disponíveis na literatura verificou-se um considerável desvio entre os perfis simulados e experimentais. Procedeu-se, então, uma estimativa do coeficiente de dispersão mecânica e obteve-se melhor concordância com os dados coletados em bancada.

Verificou-se uma dependência significativa da perda de carga em função das propriedades do leito granular. Além disso, observou-se que a grande maioria das correlações disponíveis na literatura para a estimativa de perda de carga e tais leitões resultaram em valores consideravelmente distantes dos dados experimentais. Duas correlações que retornaram a valores próximos aos dados coletados em bancada foram selecionadas e modificações foram propostas, por meio do ajuste de mínimos quadrados de suas formas gerais aos dados experimentais. As formas corrigidas resultaram em desvios significativamente menores.

Percebe-se, assim, a necessidade de investigações no sentido de aprimorar as correlações disponíveis para a estimativa de perda de carga em filtração, bem como para a estimação de parâmetros aplicados à modelagem do transporte de solutos em leitos granulares. Os modelos disponíveis na literatura não apresentam boa precisão e, inclusive, não concordam entre si.

5 REFERÊNCIAS

ALLEN, K. G.; VON BACKSTRÖM, T. W.; KRÖGER, D.G.. Packed bed pressure drop dependence on particle shape, size distribution, packing arrangement and roughness. **Powder Technology**. South Africa, p. 590-600. 24 jun. 2013.

AGNÈS Joly. **Dynamic Adsorption with FEMLAB, Modeling breakthrough curves of gaseous pollutants through activated carbon beds**. Paris, 2005.

ALCANTARA, Flávio José Vacari de. **Estudo comparativo de dois leitos filtrantes com porosidades distintas em sistemas de dupla filtração para tratamento de água**. 2010. 117 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2010.

ALMEIDA, Adrielle Machado de. **Estudo numérico de colunas de adsorção de leito fixo**. 2012. 127 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

ALVARADO-RODRÍGUEZ, C. E.; RODRÍGUEZ-MARTÍNEZ, E.; KLAPP-ESCRIBANO, J.; DUARTE-PÉREZ, M.; TERESA-OLGUÍN M.; AGUILERA-ALVARAD, A. F.; CANO-AGUILERA, I.; GONZÁLEZ-ACEVEDO, Z. Simulation of breakthrough curves of selenium absorbed in two biomass filters using a dispersion and sorption model. Use for a hypothetical case. **Revista Mexicana de Física**, México, v. 59, p.258-265. 2013.

ATKINS, P.W. **Physical chemistry**. 4. ed. Oxford University Press, 1990.

BARROS, Paulo Henrique de Lima. **Modelagem analítica e experimental da filtração em meios porosos**. 2008. 109 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

BARTAL, Nicholas; SERRATI, Gabriella; SZEWCZYK, Daniel. **Modeling of a Catalytic Packed Bed Reactor and Gas Chromatograph Using COMSOL Multiphysics**. 2009. 82 f. TCC

(Graduação) - Curso de Bachelor Of Science, Worcester Polytechnic Institute, EUA, 2009.

BEAR, Jacob; VERRUIJT, Arnold. **Modeling Groudwater Flow and Pollution:** Theory and applications of transport in porous media. Reidel Publishing Company, 1992.

BEAR, Jacob. **Dynamics of Fluids In Porous Media.** New York, USA: American Elsevier Publishing Company, 1972.

BERNARDO, Luiz di. Teoria da Filtração. **Dae**, São Paulo, n. 123, p.49-68. 1980.

BOCCARDO, Gianluca; MARCHISIO, Daniele L.; SETHI, Rajandrea. Microscale simulation of particle deposition in porous media. **Journal Of Colloid And Interface Science.** Italy, p. 227-237. 22 nov. 2013.

BOLLER, M. A.; KAVANAUGH2, M. C.. Particle characteristics and headloss increase in granular media filtration. **Water Research.** USA, p. 1139-1149. set. 1994.

BORBA, Carlos Eduardo. **Modelagem da Remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo.** 2006. 163 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2006.

BORGES, Marisa Soares. **Tratamento de água e efluentes industriais.** Disponível:<http://www.tecnicodepetroleo.ufpr.br/apostilas/petrobras/tratamento_de_aguas.pdf>. Acesso em: 01 out. 2013.

BOYER, Laura M. Mcdowell.; HUNT, James R.; SITAR, Nicholas. Particle Transport Through Porous Media. **Water Resources Research.** Califórnia, p. 1901-1921. Dez. 1986.

BRADFORD, Scott A. BETTAHAR, Mehdi; SIMUNEK, Jirka; GENUCH, Martinus; VAN, Th. *Straining* and attachment of colloids in physically heterogeneous porous media. **Vadose Zone Journal.** USA, p. 384-394. 2004.

CARNEIRO, Elisa França. **Modelagem e simulação de coluna de adsorção de leito fixo para dessulfurização do óleo diesel.** 2014. 145

f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

CERUTTI, Myriam Lorena Melgarejo Navarro. **Dessulfurização da gasolina por adsorção em zeólitas “y” trocadas com cobre.** 2007. 184 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

CHEN, Jui-sheng; LIU, Chen-wuing; LAI, Geng-xin; NI, Chuen-Fa. Effects of mechanical dispersion on the morphological evolution of a chemical dissolution front in a fluid-saturated porous medium. **Journal Of Hydrology.** Taiwan, p. 96-102. 16 abr. 2009.

CHERN, Jia-ming; CHIEN, Yi-wen. Adsorption of nitrophenol onto activated carbon: isotherms and breakthrough curves. **Water Research,** Taiwan, v. 36, p.647-655, 8 maio 2001.

CHOI, Yong Seok; KIM, Sung Jin; KIM, Duckjong. A Semi-empirical Correlation for Pressure Drop in Packed Beds of Spherical Particles. **Springer Science+business Media.** Korea, p. 133-149. 8 mar. 2008.

CHUNG, Hyung-keun; KIM, Woon-Hoe; PARK, Jeongwon; CHO, Jinwoo; JEONG, Tae-Young. Application of Langmuir and Freundlich isotherms to predict adsorbate removal efficiency or required amount of adsorben. **Journal Of Industrial And Engineering Chemistry.** Coreia do Sul, 23 fev. 2015.

COELHO, Juliana Amorim. **Estudo da adsorção de compostos sulfurados em carbono ativado.** 2009. 63 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.

COMSOL CONFERENCE USER PRESENTATIONS, 2012, Milan. **Microscale Simulation of Nanoparticles Transport in Porous Media for Groundwater Remediation.** Milan, 2012. 10 p.

CORBINI, Letícia Xavier. **Avaliação da perda de carga em um filtro granular em escala bancada para remoção de particulados oriundos da gaseificação/combustão de carvões.** 2010. 130 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

CORRÊA, Rossini Mattos *et al.*, Adsorção de fósforo em dez solos do Estado de Pernambuco e suas relações com parâmetros físicos e químicos. **Acta Scientiarum. Agronomy** Maringá, v. 33, n. 1, p.153-159. 2011.

COSTA, Pedro Oliveira da Silva. **Avaliação em laboratório, do transporte de contaminantes no solo do aterro sanitário de Sauípe/BA**. 2002. 188 f. Dissertação (Mestrado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.

CREMASCO, Marco Aurélio. **Fundamentos de transferência de massa**. Campinas: Ed. da Unicamp, 1998. 741 p.

CRINI, Grégorio; BADOT, Pierre-marie. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Prog. Polym. Sci.**, France, v. 33, p.399-447, 17 nov. 2007.

DASHTPOUR, Omid; FALLAH, Hooman. Transport in porous media. **International Journal Of Oil, Gas And Coal Engineering**. Iran, p. 1-6. 10 jun. 2013.

DELGADO, J. M. P. Q.. Longitudinal and Transverse dispersion in porous media. **Chemical Engineering Research And Design**. Porto, p. 245-252. out. 2007.

EDWARDS, D. A.; SHAPIRO M.; BRENNER, H.; SHAPIRA, M. Dispersion of Inert Solutes in Spatially Periodic, Two-Dimensional Model Porous Media. **Kluwer Academic Publishers**. Netherlands, p. 337-358. 1991.

EISFELD, B.; SCHNITZLEIN, K.. Chemical Engineering Science. **Chemical Engineering Science**. Germany, p. 4321-4329. 20 nov. 2000.

ELIMELECH, Menachem; MELLA, Charles R. O'. Kinetics of Deposition of Colloidal Particles in Porous Media. **Environmental Science & Technology**. California. p.1528-1536, 1990.

ELIMELECH, Menachem; TUFENKJI, Nathalie. Correlation Equation for Predicting Single-Collector Efficiency in Physicochemical Filtration

in Saturated Porous Media. **Environmental Science & Technology**. New Haven. p. 529-536, 2004.

ERDIM, Esra; AKGIRAY, ömer; DEMIR, İbrahim. A revisit of pressure drop-flow rate correlations for packed beds. **Powder Technology**. Turkey, p. 488-504. 11 jun. 2015.

FALLAH, Hooman; FATHI, Hosein Barzegar; MOHAMMADI, Hamed. The Mathematical Model for Particle Suspension Flow through Porous Medium. **Scientific Research**. Iran, p. 57-62. 24 jun. 2012.

FALLICO, C; CHIDICHIMO, F; STRAFACE, S. Solute Dispersion in porous media at different transport velocities and distances. **International Water Technology Journal**. Calabria, p. 100-109. 2 jun. 2012.

FIGUEIREDO, Rodrigo dos Santos. **Estudo da adsorção de manganês em batelada e coluna de leito fixo utilizando zeólita sintética**. 2014. 83 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2014.

FOGLER, H. Scott. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 3ª Edição. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

FOLTIN, Juliana Pedrilho. **Avaliação da perda de carga em leito fixo de partículas irregulares utilizando xisto betuminoso, analisando a modelagem matemática através do efeito de parede e porosidade**. 2013. 104 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

FOUST, Alan S.; WENZEL, L.A.; CLUMP, C.W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L.B. **Princípios de Operações Unitárias**. 2ª Edição. Rio de Janeiro: Ed LTC, 1982.

MCCABE, Warren L.; SMITH, Julian C.; HARRIOTT, Peter. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 7. ed. Singapore: McGraw Hill, 1993.

GAO, C. Factors affecting particle retention in porous MEDIA. **Emirates Journal For Engineering Research**. Austrália, p. 1-7. 2007.

GARCÍA-MATEOS, F.J.; RUIZ-ROSAS, R.; MARQUÉS, M.D.; Cotoruelo, L.M.; Rodríguez-Mirasol, J.; Cordero, T. Removal of paracetamol on biomass-derived activated carbon: Modeling the fixed bed breakthrough curves using batch adsorption experiments. **Chemical Engineering Journal**. Spain, p. 18-30. maio 2015.

GEANKOPLIS, Christie J. **Transport processes and unit operations**. Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1993. 921 p.

GODOY, Vanessa Almeida. **Estudo dos mecanismos de transporte de sódio, fosfato e amônio em colunas indeformadas de material inconsolidado residual de arenitos da formação Adamantina**. 2013. 225 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Geotecnia, Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

HARRISON, Luke D.; BRUNNER, Kyle M.; HECKER, William C.. A Combined Packed-Bed Friction Factor Equation: Extension to Higher Reynolds Number with Wall Effects. **Aiche Journal**. Provo Eua, p. 703-706. 5 fev. 2013.

HASSAN, Ashraf Aly; LI Zhen; SAHLE-DEMESSIE, Endalkachew; SORIAL, George A. Computation fluid dynamics simulation of transport and retention of nanoparticle in saturated sand filters. **Journal Of Hazardous Materials**, USA, p. 251-258. 2013.

HOLDICH, Richard. **Fundamentals of Particle Technology**. United Kingdom: Midland Information Technology & Publishing, 2002. 182 p.

INFRAESTRUTURA URBANA: Saneamento. Brasil: Pini Revistas, 24 jun. 2014.

JAMSHIDZADEH, Zahra; TSAI, Frank T.C; MIRBAGHERI, Seyed Ahmad; GHASEMZADEH, Hasan. Fluid dispersion effects on density-driven thermohaline flow and transport in porous media. **Advances In Water Resources**. USA, p. 12-28. 21 ago. 2013.

JENA, Pravat Ranjan; BASU, Jayanta Kumar; DE, Sirshendu. A generalized shrinking core model for multicomponent batch adsorption processes. **Chemical Engineering Journal**. India, p. 267-275. 7 dez. 2003.

JIAO, Pengfei; WU, Jinglan; ZHOU, Jingwei; YA, Pengpeng ; ZHUANG , Wei; CHEN, Yong; ZHU, Chenjie; GUO,Ting ; YING, Hanjie. Mathematical modeling of the competitive sorption dynamics of acetone–butanol–ethanol on KA-I resin in a fixed-bed column. **Springer Science+business Media**. New York, p. 165-176. 11 fev. 2015.

KACZMARSKI, Krzysztof *et al.* Modeling fixed-bed adsorption columns through orthogonal collocations on moving finite elements. **Computers Chem. Engng.** Great Britain, p. 641-660. ago. 1997.

KLEINÜBING, Sirlei Jaiana. **Remoção de cádmio, chumbo e cobre utilizando zeólita natural clinoptilolita em coluna de leito fixo**. 2006. 103 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

LACERDA, Johann Motta. **Verificação do modelo matemático para o transporte de suspensões de partículas em meios porosos**. 2006. 73 f. TCC - Curso de Engenharia de Exploração e Produção de Petróleo, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro – UENF, Macaé - Rio de Janeiro, 2006.

LAVICH, Rodrigo Ramos. **Simulação de uma coluna de adsorção em leito fixo para a remoção de poluentes de gás e petróleo**. 2003. 55 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

LEVENSPIEL, Octave. **Engenharia das reações químicas**. 3. ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 2011. 563 p.

LI, Zhen; SAHLE-DEMESSIE, Endalkachew ; HASSAN, Ashraf Aly; SORIAL, George. Transport and deposition of CeO₂ nanoparticle in water-saturated porous media. **Water Research**, USA, p. 4409-4418. 2011.

LOPES, David Franco. **Transporte de contaminantes em meios porosos: aplicação da técnica da transformada integral** 2005. 130 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Pará, Pará, 2005.

LUCKOS, Adam; BUNT, John R.. Pressure-drop predictions in a fixed-bed coal gasifier. **Fuel**. South Africa, p. 917-921. 2011.

MACHADO JÚNIOR, Marinho. **Simulação numérica da separação de Misturas CH₄/He e CO₂/He em colunas de Adsorção em leito fixo**. 2009. 121 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

MAGALHÃES, Marcos Alves de. **Modelagem do processo de filtração de água residuária de suinocultura em materiais orgânicos**. 2005. 120 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2005.

MARTINS, Antônio Augusto Areosa. **Fenômenos de transporte em meios porosos: Escoamento monofásico e transporte de massa**. 2006. 784 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade de Porto, Portugal, 2006.

MAU, Russel Edgar. **Particle transport in flow trough porous media: Advection, longitudinal dispersion, and filtration**. 1992. 450 f. Tese (Doutorado) - Curso de S, California Institute Of Technology Pasadena, California, 1992.

MAYERHOFER, M. *et al.* Experimental investigation of pressure drop in packed beds of irregular shaped wood particles. **Powder Technology**. Belgium, p. 30-35. out. 2011.

MEFFE, Raffaella; KOHFAHL, Claus; HOLZBECHER, Ekkehard; MASSMANN, Gudrun; RICHTER; Doreen, DÜNNBIER, Uwe; PEKDEGER, Asaf. Modelling the removal of p-TSA (para-toluenesulfonamide) during rapid sand filtration used for drinking water treatment. **Water Research**. Germany, p. 205-213. 2010.

MESQUITA, Márcio. **Avaliação dos componentes hidráulicos e do material filtrante em filtros de areia utilizados na irrigação**. 2010. 120 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

MILOŽIČ, N. *et al.* Evaluation of Diffusion Coefficient Determination using a Microfluidic Device. **Chem. Biochem. Eng. Q**. Slovenia, p. 215-223. 11 fev. 2014.

MIRRE, Reinaldo Coelho. **Metodologia para o Gerenciamento Sustentável do Reúso de Águas e Efluentes Industriais por meio da Integração de Processos**. 2012. 686 f. Tese (Doutorado) - Curso de Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

MOWLA, Dariush; KARIMI, Gholamreza; SALEHI, Kobra. Modeling of the adsorption breakthrough behaviors of oil from salty waters in a fixed bed of commercial organoclay/sand mixture. **Chemical Engineering Journal**. Iran, p. 116-125. 2013.

NIELD, Donald A.; BEJAN, Adrian. **Convection in porous media**. EUA: Springer, 2006.

OLIVEIRA, Gesner; SCAZUFCA, Pedro; AROUCA, Luís Felipe Alves Fernandes. **RANKING DO SANEAMENTO INSTITUTO TRATA BRASIL RESULTADOS COM BASE NO SNIS 2013**. São Paulo: 2015.

ONUR, Emine Mercan. **Predicting the permeability of sandy soils from Grain size distributions**. 2014. 137 f. Tese (Doutorado), M.s., Kent State University,, EUA, 2014.

PAZIN, Elenice. Estudo da perda de carga em um leito de xisto betuminoso composto por partículas de diferentes granulometrias. 2012. 88 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

PERY, Robert H.; W.GREEN, Don. **Chemical engineering**.7. ed. New York: The Mcgraw-hill Companies, 1999.

PERUZZO, Lucile Cecília. **Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo**. 2003. 93 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

PIZARRO, Maria de Lourdes Pimentel. **Simulação de fluxo de água e Transporte de Solute na Zona Não-Saturada do Solo pelo Método de Elementos Finitos Adaptativo**. 2009. 193 f. Tese (Doutorado) -

Curso de Ciências da Engenharia Ambiental, Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

PENNELL, Kurt D.; HUGHES, Joseph B.; ABRIOLA, Linda M.; **Fate and Transport of Carbon Nanomaterials in Unsaturated and Saturated Soils.** EUA: 2011. 95 p.

QIAN, Wenbin; WU, Jinglan; YANG, Li. LI, Yusong; WANG, Yonggang; LIN, Xiaoqing; CHEN, Yong; XIAOCHUN, Chen; XIONG, Jian; BAI, Jianxin; YING, Hanjie. Computational simulations of breakthrough curves in cAMP adsorption processes in ion-exchange bed under hydrodynamic flow. **Chemical Engineering Journal.** China, p. 424-434. 2012.

REED, Nicole. Modeling Flow through a Fixed Bed Packed Reactor. 2008.

RIBEIRO, A. M.; P. NETO,; PINHO, C.. Mean Porosity and Pressure Drop Measurements in Packed Beds of Monosized Spheres: Side Wall Effects. **Internation Review Of Chemical Engineering.** Portugal, p. 40-46. jan. 2010.

RIEFLER, Norbert; HEILAND, Michael; RÄBIGER, Norbert; FRITSCHING, Udo. Pressure loss and wall shear stress in flow through confined sphere packings. **Chemical Engineering Science.**Germany, p. 129-137. jan. 2012.

RHODES, Matthew Edward. **Transport in Heterogeneous Porous Media.** 2007. 150 f. Tese (Doutorado) - Curso de Petroleum Engineering, Imperial College London, London, 2007.

RUTHVEN, Douglas. M.. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes.** New York: Wiley – Interscience Publication, 1984.

SANHUEZA, Jaime Tapia. Métodos de Remoção de Cromo de Águas Residuais: Métodos de Precipitación. In: SANHUEZA, Jaime Tapia. **Métodos de Remoção de Cromo de Águas Residuais: Métodos de Precipitación.** Chile, 2001.

SCHMAL, Martin. **Catálise Heterogênea.** Rio de Janeiro: Synergia, 2011. 358 p.

SILVA FILHO, Adão. **Tratamento terciário de efluentes de uma indústria de refrigerantes visando o reúso - um estudo de caso.** 2009. 112 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

SKOURAS, E.d. *et al.* Simulation of the dynamic behavior of horizontal granular filters. **Separation And Purification Technology**, Greece, v. 56, p.325-339, fev. 2007.

SOBIESKI, Wojciech; TRYKOZKO, Anna. Darcy's and Forchheimer's laws in practice. part 1. the experiment. **Technical Sciences**, Polônia, v. 17, n. 4, p.321-335, nov. 2014.

TIEN, Chi; RAMARAO, B.V.. **Granular Filtration of Aerosols and Hydrosols.** 2. ed. New York: Elsevier Science & Technology Books, 2007. 522 p.

TONETTI, Adriano Luiz *et al.* O emprego do filtro de areia no pós-tratamento de efluente de filtro anaeróbio. **Revista Técnica da Saneparcu**, Curitiba, v. 21, n. 21, p.42-52, jun. 2004.

TOSCO, Tiziana; SETHI, Raiandrea. Transport of Non-Newtonian Suspensions of Highly Concentrated Micro-And Nanoscale Iron Particles im Porous Media: A Modeling Approach. **Environ. Sci. Technol.** Italy, p. 9062-9068. 15 out. 2010.

TOSETTO, Mariana de Salles. **Tratamento terciário de esgoto sanitário para fins de reúso urbano.** 2005. 250 f. Tese (Doutorado) - Curso de Curdo de Engenharia Civil, Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

TRUSSELL, By R. Rhodes; CHANG, Melissa. Review of flow through porous media as applied to head loss in water filters. **Journal Of Environmental Engineering**, p. 998-1006. nov. 1999.

VARGAS, Gean Delise Leal Pasquali. **Tratamento terciário de esgoto sanitário através de processo oxidativos avançados para obtenção de água de reúso.** 2008. 289 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

VASQUES, Andressa Regina. **Caracterização e aplicação de adsorvente para remoção de corantes de efluentes têxteis em batelada e colunas de leito fixo.** 2008. 153 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

VITORGE, Elsa; SZENKNECT, Stéphanie; MARTINS, Jean M. F. GAUDET, Jean-Paul. Size-and concentration-dependent deposition of fluorescent silica colloids in saturated sand columns: transport experiments and modeling. **Environmental Science: Processes & Impacts.** France, p. 1590-1600. 2013.

YANG, Xiaofan; ZHENG, Zhongquan Charlie; WINECKI, Slawomir; ECKELS, Steve. Model simulation and experiments of flow and mass transport through a nano-material gas filter. **Applied Mathematical Modelling.** USA, p. 9052-9062. 3 abr. 2013.

WANG, Hui; ALEM, Abdellah; WANG, Huaqing; BEAUDOIN, Anthony. Numerical modeling of deposition-release mechanisms in long-term filtration: validation from experimental data. **C. R. Mecanique.** France, p. 739-746. 5 ago. 2014.

WATSON, Jack S. **Separation Methods for Waste and Environmental Applications.** EUA: Marcel Dekker Inc, 1999.

WEI, Xiaorong; SHAO, Mingan; DU, Lina; HORTON, Robert. Humic acid transport in saturated porous media: Influence of flow velocity and influent concentration. **Journal Of Environmental Sciences.** China, p. 2554-2561. 14 out. 2014.

ZAMANI, Amir; MAINI, Brij. Flow of dispersed particles through porous media: Deep bed filtration. **Journal Of Petroleum Science And Engineering.** Canada, p. 71-88. 4 jun. 2009.