



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Layrton José Souza da Silva

**MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO EM CARVÃO  
ATIVADO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS SOLÚVEIS PRESENTES EM ÁGUA  
PRODUZIDA**

FLORIANÓPOLIS

2022

Layrton José Souza da Silva

**MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO EM CARVÃO  
ATIVADO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS SOLÚVEIS PRESENTES EM ÁGUA  
PRODUZIDA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-graduação em  
Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina  
para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química  
Orientador: Prof. Dr. Adriano da Silva  
Coorientadora: Profa. Dra. Selene M. A. Guelli Ulson de Souza  
Coorientadora: Dra. Luciana Prazeres Mazur

Florianópolis

2022

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

Silva, Layrton José Souza da  
Modelagem matemática do processo de adsorção em carvão  
ativado de compostos orgânicos solúveis presentes em água  
produzida / Layrton José Souza da Silva ; orientador,  
Adriano da Silva, coorientadora, Selene Maria de Arruda  
Guelli Ulson de Souza, coorientadora, Luciana Prazeres  
Mazur, 2022.  
105 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Química, Florianópolis, 2022.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Adsorção. 3. Ácido Naftênico.  
4. Modelagem e Simulação. 5. Método de Volumes Finitos. I.  
Silva, Adriano da. II. Souza, Selene Maria de Arruda  
Guelli Ulson de. III. Mazur, Luciana Prazeres IV.  
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós  
Graduação em Engenharia Química. V. Título.

Layrton José Souza da Silva

**MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO EM CARVÃO  
ATIVADO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS SOLÚVEIS PRESENTES EM ÁGUA  
PRODUZIDA**

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca  
examinadora composta pelos seguintes membros:

Dra. Belisa Alcântara Marinho  
Jožef Stefan Institute

Prof. Dr. Bruno Augusto Mattar Carciofi  
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Sérgio Yesid Gómez González  
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi  
julgado adequado para obtenção do título de mestre em Engenharia Química.

---

Profa. Dra. Débora de Oliveira  
Coordenação do Programa de Pós-Graduação

---

Prof. Dr. Adriano da Silva  
Orientador

Florianópolis, 04 de maio de 2022.

Este trabalho é dedicado aos meus pais e aos meus colegas de laboratório.

## AGRADECIMENTOS

Os meus sinceros agradecimentos ao Prof. Adriano da Silva, Luciana Prazeres Mazur e Belisa Alcantara Marinho pela amizade, por toda a ajuda, orientação, empenho e por suas palavras de apoio quando eu mais precisei.

Aos meus colegas de LABSIN, Evandro, Stéphanie, Leandro, Mileena, Sabryna, João Fuck, Rodrigo, Tamires, Bruna Temochko, Alexandra, Renato e Vanessa e todos os outros colegas que estiveram presentes no laboratório durante longas horas de trabalho me ajudando da forma que podiam com a compreensão dos experimentos, processos e técnicas do laboratório. Aos meus amigos Lailson, Neto e Bruna por serem irmãos dentro e fora do laboratório. Todos vocês foram instrumentais para a realização deste trabalho.

Aos meus pais.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química e ao LABSIN/LABMASSA da Universidade Federal de Santa Catarina pela infraestrutura disponibilizada.

À CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoas de Nível Superior pelo apoio financeiro.

À Petrobrás, através do Projeto APCLEAN, pelo suporte financeiro para o desenvolvimento do trabalho.

## RESUMO

A água produzida é o efluente industrial que representa um grande desafio para a indústria de petróleo e gás, devido ao seu grande volume de produção e composição química complexa. O descarte da água produzida é rigorosamente fiscalizado pela legislação brasileira, que, em plataformas marítimas, utiliza o teor de óleos e graxas (TOG) como principal parâmetro de adequação para o seu descarte no mar. Os ácidos naftênicos (AN) são componentes naturais do petróleo e são quantificados no TOG e sua remoção é de crítica importância. Nesta pesquisa, o processo de adsorção foi avaliado, em batelada e em coluna de leito fixo, para uma matriz de água produzida sintética, utilizando o ácido ciclohexanocarboxílico como composto modelo e o carvão ativado comercial, Norit® GAC 300, como adsorvente. Os experimentos incluíram estudos cinéticos, de equilíbrio e de dessorção. Além disso, também foi realizada a modelagem fenomenológica do processo de adsorção, através da aplicação de três modelos teóricos de crescente complexidade. Os modelos LDF (*Linear Driving Force*), HSDM (*Homogeneous Surface Diffusion Model*) e PVSDM (*Pore Volume and Surface Diffusion Model*) foram utilizados para estabelecer quais mecanismos de transferência de massa são predominantes e que melhor descrevem o processo de adsorção. Nos ensaios de adsorção, foram avaliados o equilíbrio e a cinética de adsorção em pH 4 e 8, nas temperaturas de 25 e 60 °C e em AN<sub>0</sub> de 250 e 500 mg/L. A dessorção, foi estudada para dois eluentes: metanol/NaOH, em diferentes concentrações de NaOH, e metanol/água/NaOH, em diferentes concentrações de metanol. Nos ensaios de adsorção, foi observado que o pH 4 e temperatura de 60 °C afetaram predominantemente eficiência de adsorção (37,6 mg/g para concentração inicial de AN de 250 mg/L e 90 mg/g para a concentração inicial de AN de 500 mg/L). O eluente que apresentou a melhor recuperação percentual foi a mistura de metanol/água (80/20 v/v) e 0,1 M de NaOH, alcançando uma dessorção de 75 % do ácido naftênico. A isoterma de adsorção que apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais em pH 4 foi a equação de Langmuir-Freundlich, por outro lado o modelo de Henry foi o que melhor representou os dados experimentais obtidos em pH 8. A discretização das equações diferenciais do processo de adsorção foi feita através da formulação de métodos de volumes finitos. Para a fase líquida utilizou-se a função de interpolação WUDS (*Weight Upstream Differencing Scheme*) completamente implícita para o tempo, e para a fase sólida utilizou-se a formulação CDS (*Central Differencing Scheme*). O estudo da cinética de adsorção em batelada revelou que o modelo PVSDM é o modelo que melhor descreve a adsorção do ácido ciclohexanocarboxílico, para todas as condições de pH, temperatura e concentração inicial investigadas. A capacidade máxima de adsorção obtida em coluna de leito fixo empacotada com 50,6 g de carvão ativado (AN<sub>0</sub> = 537 mg/L, altura do leito = 20 cm e vazão de alimentação = 7,5 mL/min) foi de 287 mg/g. Todos os modelos cinéticos propostos para a adsorção em leito fixo apresentaram boa correlação com os dados experimentais em sistema contínuo, e podem ser utilizados como ferramentas matemáticas para a otimização do processo de adsorção. O modelo PVSDM foi utilizado para uma análise de sensibilidade das variáveis do sistema contínuo, mostrando a influência da concentração, vazão e comprimento do leito sobre o tratamento da água produzida sintética.

**Palavras-chave:** Adsorção. Ácido Naftênico. Modelagem e Simulação. Método de Volumes Finitos.

## ABSTRACT

Oilfield Produced water is the industrial effluent which represents a major challenge to the Oil and Gas industry, due to the vast volume produced and complex chemical composition. The discharge is thoroughly oversights by Brazilian legislation, that uses the oil and grease (O&G) content as the main parameter to the adequate disposal of produced water, for offshore platforms. The naphthenic acids (NA) are a group of natural compounds in petroleum that are quantified within the O&G content and their removal is of critical importance. In this research, the adsorption process was evaluated, in batch and fixed bed column, for a matrix of synthetic oilfield produced water, utilizing cyclohexanecarboxylic acid as a model compound and commercial activated carbon, Norit® GAC 300, as the adsorbent. The experiments included kinetic, equilibrium and desorption studies. In addition, the phenomenological modeling of the adsorption process was also performed, employing three theoretical models of crescent complexity. The models LDF (Linear Driving Force), HSDM (Homogeneous Surface Diffusion Model) and PVSDM (Pore Volume and Surface Diffusion Model) were utilized to establish which mass transfer mechanism occurs in a predominant manner and which model better describes the adsorption process. For the adsorption runs, the equilibrium and kinetic were evaluated at pH 4 and 8, at temperatures of 25 and 60 °C in  $NA_0$  of 250 and 500 mg/L. The desorption was studied for two eluents: methanol/NaOH, for different concentrations of NaOH and methanol/water/NaOH, for different concentrations of methanol. In the adsorption tests, it was observed that the pH 4 and 60 °C temperature affected predominantly the adsorption efficiency (37,6 mg/g for NA initial concentration of 250 mg/L and 90 mg/g for NA initial concentration of 500 mg/L). The eluent that displayed the highest percentual recovery was the mixture of methanol/water (80/20 v/v) and 0.1 M of NaOH, reaching 75 % desorption of naphthenic acid. The adsorption isotherm that exhibited the best fit with the experimental data at pH 4 was the Langmuir-Freundlich equation, conversely, the Henry model represented the best fit for the experimental data obtained at pH 8. The discretization of the differential equation of the adsorption process was accomplished with the finite volume method formulation. For the liquid phase, the WUDS (Weight Upstream Differencing Scheme) interpolation function was used with a completely implicit formulation, and for the solid phase, the CDS (Central Differencing Scheme) formulation was applied. The kinetic study of batch adsorption revealed that the model PVSDM is the one that better describes the adsorption of cyclohexanecarboxylic acid, for all conditions of pH, temperature and initial concentration investigated. The maximum capacity of adsorption obtained in the fixed bed packed with 50.6 g of activated carbon ( $AN_0 = 537$  mg/L, bed height = 20 cm and feed flow rate = 7.5 mL/min) was 287 mg/g. Every kinetic model presented an appropriate correlation with the experimental data in the continuous system and can be used as a mathematical tool for the optimization of the adsorption process. The model PVSDM was also utilized for a sensibility analysis of the system variables, showing the influence of concentration, flow rate and bed length over the treatment of the synthetic oilfield produced water.

**Keywords:** Adsorption. Naphthenic Acid. Modeling and Simulation. Finite Volume Method.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Sistema idealizado de adsorção em um adsorvente poroso. ....	31
Figura 2 – Estrutura idealizada do carvão ativado. ....	32
Figura 3 – Classificação das isotermas de adsorção segundo a IUPAC.....	34
Figura 4 – Determinação da isoterma por: (a) variação da massa de adsorvente, (b) variação da concentração inicial. ....	35
Figura 5 – Etapas para modelagem cinética do processo de adsorção. ....	39
Figura 6 – Domínio da partícula esférica e volume de controle discreto e seus vizinhos imediatos.....	48
Figura 7 – Volume de controle central e seu vizinho imediato. ....	50
Figura 8 – Volume de controle na superfície do adsorvente e seu vizinho mais próximo. ....	50
Figura 9 – Seção da malha numérica para a coluna de adsorção. ....	54
Figura 10 – Fluxograma simplificado para o algoritmo de solução numérica. ....	59
Figura 11 – Fluxograma do estudo experimental empregado. ....	61
Figura 12 – Fluxograma do ensaio de adsorção em coluna de leito fixo. ....	66
Figura 13 – Cinética de adsorção para validação do código computacional da cinética, (a) modelo HSDM com dados experimentais por Kim, Shon, Ngo (2010), (b) Modelo PVSDM com dados experimentais por Souza, Dotto, Salau (2017). Dados experimentais (pontos) e dados do modelo (linha). ....	70
Figura 14 – Curva de ruptura para validação do código numérico da coluna de leito fixo, (a) Modelo LDF com dados experimentais por Zhou <i>et al.</i> (2013), (b) Modelo HSDM com dados experimentais por Escuredo, Poch, Villaescusa (2013), (c) Modelo PVSDM com dados experimentais por Díaz-Blancas <i>et al.</i> (2020). Dados experimentais (pontos) e dados do modelo (linha). ....	72
Figura 15 – Isoterma de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> a 77 K para o carvão ativado Norit® GAC 300. ....	74
Figura 16 – Micrografia do carvão ativado Norit® GAC 300 com ampliação de (a) 80 x, (b) 500 x (c) 600 x, (d) 1200 x. ....	75
Figura 17 – Isotermas de adsorção do ácido ciclohexanocarbóxico, (a) pH 4 e temperatura = 25 °C (▲), (b) pH 4 e temperatura = 60 °C (▼), (c) pH 8 e temperatura = 25 °C (●), (d) pH 8 e temperatura = 60 °C (◆). Condições experimentais: dose de adsorvente 4 g/L, 150 rpm, por 24 h. Dados experimentais (pontos) e dados do modelo (linha). ....	76

Figura 18 – Cinéticas de adsorção do ácido ciclohexanocarboxílico obtida em: (a) temperatura = 25 °C, pH 4 (■) e 8 (▲) e (b) temperatura = 60 °C, pH 4 (■) e 8 (▲). Condições experimentais: AN <sub>0</sub> = 250 mg/L, 4 g/L de adsorvente e 150 rpm.....	78
Figura 19 – Cinéticas de adsorção do ácido naftênico ciclohexanocarboxílico obtida em: (a) temperatura = 25 °C, pH 4 (●) e 8 (◆) e (b) temperatura = 60 °C, pH 4 (●) e 8 (◆). Condições experimentais: AN <sub>0</sub> = 500 mg/L, 4 g/L de adsorvente e 150 rpm.....	79
Figura 20 – Ajuste do modelo cinético PVSDM aos dados experimentais das cinéticas de adsorção do ácido naftênico ciclohexanocarboxílico obtidas em: (a) AN <sub>0</sub> = 250 mg/L, temperatura = 25 °C, pH 4 (■) e 8 (▲) e (b) AN <sub>0</sub> = 250 mg/L, temperatura = 60 °C, pH 4 (■) e 8 (▲). (c) AN <sub>0</sub> = 500 mg/L, temperatura = 25 °C, pH 4 (●) e 8 (◆). (d) AN <sub>0</sub> = 500 mg/L, temperatura = 60 °C, pH 4 (●) e 8 (◆). Condições experimentais: 4 g/L de adsorvente e 150 rpm. Dados experimentais (pontos) e dados do modelo (linha). .....	81
Figura 21 – Contribuições dos mecanismos de difusão, (a) volume do poro, (b) superfície do adsorvente sobre a adsorção de ácido ciclohexanocarboxílico. Condições experimentais: 4 g/L de adsorvente, 150 rpm, NA <sub>0</sub> = 250 mg/L, temperatura = 25 °C.....	82
Figura 22 – Percentual eluição utilizando metanol contendo diferentes concentrações de NaOH. Condições experimentais: temperatura = 25° C, dose de adsorvente = 4g/L, tempo = 24 h e agitação = 150 rpm. ....	83
Figura 23 – Percentual eluição utilizando misturas de metanol e água contendo 0,1 M de NaOH. Condições experimentais: temperatura = 25° C, dose de adsorvente = 4g/L, tempo = 24 h e agitação = 150 rpm. ....	84
Figura 24 – Cinética de dessorção do ácido ciclohexanocarboxílico utilizando metanol puro contendo 0,1 M de NaOH como eluente. Condições experimentais: temperatura = 25° C, dose de adsorvente = 4g/L, tempo = 3 h e agitação = 150 rpm. ....	85
Figura 25 – Ciclos de adsorção e dessorção do ácido ciclohexanocarboxílico em carvão ativado.	
<div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> <div style="width: 100px; height: 15px; background-color: #cccccc; margin-bottom: 5px;"></div> <span>Adsorção,</span> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center; margin-top: 5px;"> <div style="width: 100px; height: 15px; background-color: #333333; margin-bottom: 5px;"></div> <span>Dessorção. Condições experimentais: adsorvente = 4g/L e agitação 150 rpm.</span> </div>	86
Figura 26 – Curva de ruptura experimental do ácido ciclohexanocarboxílico. Condições experimentais: AN <sub>0</sub> = 537 mg/L, massa de adsorvente = 50,6 g, altura de leito = 20 cm, vazão de alimentação = 7,5 mL/min.....	87
Figura 27 – Curva de ruptura do ácido ciclohexanocarboxílico. Dados experimentais (pontos) e dados do modelo (linha). ....	89

Figura 28 – Curva de eluição em fluxo descendente utilizando uma mistura de metanol/água (80/20 v/v) e 0,1 M de NaOH como eluente. ....	90
Figura 29 – Efeito da altura de leito no perfil da curva de ruptura de acordo com as previsões do modelo de transferência de massa PVDSM. ....	91
Figura 30 – Efeito da concentração inicial no perfil da curva de ruptura de acordo com as previsões do modelo de transferência de massa PVDSM. ....	93
Figura 31 – Efeito da vazão de alimentação no perfil da curva de ruptura de acordo com as previsões do modelo de transferência de massa PVDSM. ....	94

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros de caracterização da AP.....	25
Tabela 2 – Concentração típica de compostos orgânicos presentes na AP. ....	25
Tabela 3 – Concentração típica de alguns compostos inorgânicos presentes na água produzida. .....	25
Tabela 4 – Propriedade físicas e químicas dos ácidos naftênicos. ....	27
Tabela 5 – Propriedades características dos poros no carvão ativado. ....	33
Tabela 6 – Propriedades do modelo de ácido naftênico utilizado. ....	64
Tabela 7 – Parâmetros experimentais da coluna de leito fixo. ....	67
Tabela 8 – Parâmetros utilizados na validação da curva cinética dos modelos PVSDM e HSDM. .....	70
Tabela 9 – Parâmetros utilizados na validação da curva de ruptura dos modelos LDF, HSDM e PVSDM. ....	71
Tabela 10 – Propriedades físicas do carvão ativado Norit® GAC 300.....	73
Tabela 11 – Parâmetros obtidos nos modelos de equilíbrio para a adsorção de ácido ciclohexanocarboxílico. ....	77
Tabela 12 – Parâmetros cinéticos ajustados para a adsorção de ácido ciclohexanocarboxílico. .....	80
Tabela 13 – Parâmetros utilizados na modelagem numérica da curva de ruptura do ácido ciclohexanocarboxílico. ....	88
Tabela 14 – Parâmetros ajustados para a curva de ruptura.....	88
Tabela 15 – Resultados obtidos nas simulações numéricas das curvas de ruptura do ácido ciclohexanocarboxílico em diferentes condições operacionais. ....	92

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$\cdot\text{OH}$  – Radical hidroxila

AP – Água produzida

AN – Ácido naftênico

ASTM – American Society for Testing and Materials

BTEX – Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno

BET – Brunauer, Emmett e Teller

CDS – *Central differencing scheme*, Esquema de diferenças finitas centrais

CFD – *Computational fluid dynamics*, fluidodinâmica computacional

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

COT – Carbono orgânico total

DQO – Demanda Química de Oxigênio

EPE – Empresa de Pesquisa Energética

FTIR – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

HPAs – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

HSDM – *Homogeneous surface diffusion model*, Modelo de difusão superficial homogênea

LCM – Laboratório de Caracterização Microestrutural

LDF – *Linear driving force*, força motriz linear

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MVF – Método dos volumes finitos

O&G – Óleos e graxas

pH – Potencial hidrogeniônico

pH<sub>pcz</sub> – Ponto de carga zero

pK<sub>a</sub> – Constante de dissociação

POAs – Processos oxidativos avançados

PVSDM – *Pore volume and surface diffusion model*, Modelo de difusão no poro e na superfície

SDT – Sólidos dissolvidos totais

SST – Sólidos suspensos totais

TOG – Teor de óleos e graxas

TRL – *Technology readiness level*, Nível de prontidão tecnológica

WUDS – *Weight upstream differencing scheme*, Esquema de diferenciação progressivo com pesos

## LISTA DE SÍMBOLOS

- $A$  – Área transversal da coluna de adsorção ( $m^2$ )
- $a_{VA}$  – Razão entre a área superficial do adsorvente e o seu volume ( $1/m$ )
- $Bi$  – Número de Biot (Adimensional)
- $C_0$  – Concentração inicial da solução de adsorbato ( $mg/L$ )
- $C_{eq}$  – Concentração de adsorbato na solução no equilíbrio ( $mg/L$ )
- $C_r$  – Concentração de adsorbato dentro dos poros ( $mg/L$ )
- $C_S$  – Concentração de adsorbato na fase líquida em contato com a interface sólido líquido ( $mg/L$ )
- $D$  – Diâmetro da coluna ( $m$ )
- $D_{AB}$  – Coeficiente de difusão binário ( $m^2/s$ )
- $D_{ep}$  – Coeficiente de difusão dentro dos poros do adsorvente ( $m^2/s$ )
- $D_L$  – Coeficiente de dispersão axial ( $m^2/s$ )
- $d_P$  – Diâmetro da partícula de adsorvente ( $m$ )
- $D_s$  – Coeficiente de difusão superficial ( $m^2/s$ )
- $f(C_S)$  – Isoterma de adsorção ( $mg/g$ )
- $f_{LUB}$  – Fração de leito não utilizado (Adimensional)
- $L$  – Comprimento total do leito ( $m$ )
- $L_{MTZ}$  – Comprimento da zona de transferência de massa ( $m$ )
- $q$  – quantidade de adsorbato na fase sólida ( $mg/g$ )
- $\bar{q}$  – quantidade média de adsorbato na fase sólida ( $mg/g$ )
- $q_{eq}$  – Massa de adsorbato adsorvida no equilíbrio ( $mg/g$ )
- $q_{max}$  – Capacidade máxima de adsorção ( $mg/g$ )
- $q_s$  – quantidade de adsorbato na fase sólida em contato com a interface sólido líquido ( $mg/g$ )
- $k_F$  – Coeficiente de transferência de massa ( $m/s$ )
- $K_F$  – Fator de capacidade da isoterma de Freundlich [ $(mg/g) \cdot (L/mg)^{1/n}$ ]
- $K_H$  – Coeficiente de Distribuição da isoterma de Henry ( $L/g$ )
- $K_L$  – Constante de afinidade do adsorbato com a monocamada ( $L/mg$ )
- $K_{LF}$  – Constante de afinidade do adsorbato no modelo de Langmuir–Freundlich ( $L/mg$ )<sup>1/n</sup>
- $K_{ow}$  – Coeficiente de partição na mistura octanol/água (Adimensional)

$k_{p1}$  – Constante da taxa para o modelo de pseudo-primeira ordem (1/s)  
 $k_{p2}$  – Constante da taxa para o modelo de pseudo-segunda ordem (g/(mg·s))  
 $k_s$  – Coeficiente intraparticular de transferência de massa (m/s)  
 $m_A$  – Massa de adsorvente (g)  
 $M_B$  – Massa molecular do solvente (g/mol)  
 $N_{AS}$  – Fração do fluxo correspondente à difusão superficial (Adimensional)  
 $N_{AP}$  – Fração do fluxo correspondente à difusão no volume poroso (Adimensional)  
 $Pe_m$  – Número de Peclet da malha (Adimensional)  
 $r$  – Dimensão radial da partícula de adsorvente (m)  
 $R_P$  – Raio da partícula de adsorvente (m)  
 $Re$  – Número de Reynolds (Adimensional)  
 $S$  – Área superficial específica do adsorvente (m<sup>2</sup>/g)  
 $Sh$  – Número de Sherwood (Adimensional)  
 $Sc$  – Número de Schmidt (Adimensional)  
 $t$  – Tempo (s)  
 $T$  – Temperatura do sistema (K)  
 $v$  – Velocidade intersticial do fluido (m/s)  
 $V_A$  – Volume molar do adsorbato na temperatura normal de ebulição (cm<sup>3</sup>/mol)  
 $V_L$  – Volume de solução (L)  
 $x$  – Número de átomos de oxigênio na estrutura do ácido naftênico  
 $y$  – Número de átomos de carbono na estrutura do ácido naftênico  
 $z$  – Dimensão espacial do leito (m)  
 $Z$  – Número de átomos de hidrogênio perdidos na formação do anel de ácido naftênico

#### Letras Gregas

$\alpha$  – Coeficiente da função de interpolação WUDS  
 $\beta$  – Coeficiente da interpolação e interpolação WUDS  
 $\varepsilon_L$  – Porosidade do leito  
 $\varepsilon_P$  – Porosidade do adsorvente  
 $\phi$  – Fator de associação do Solvente  
 $\Delta V$  – volume elementar do volume de controle (m<sup>3</sup>)  
 $\Delta t$  – intervalo de tempo de integração (s)  
 $\Delta r$  – espessura radial de uma casca esférica (m)

$\tau$  – Tortuosidade da partícula

$\mu$  – Viscosidade do fluido (Pa·s)

$\rho_F$  – Densidade do fluido (kg/m<sup>3</sup>)

$\rho_P$  – densidade do adsorvente (g/L)

#### Índices Inferiores

$P$  – Variáveis calculadas no volume de controle  $P$

$w, e$  – Localização das variáveis nas faces volume de controle  $P$

$W, E$  – Localização das variáveis no centro dos volumes de controles vizinhos a  $P$

$N$  – Enésimo volume de controle discretizado

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>21</b>
1.1	OBJETIVOS .....	23
<b>1.1.1</b>	<b>Objetivo geral.....</b>	<b>23</b>
<b>1.1.2</b>	<b>Objetivos específicos.....</b>	<b>23</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>24</b>
2.1	ÁGUA PRODUZIDA.....	24
<b>2.1.1</b>	<b>Ácidos naftênicos .....</b>	<b>26</b>
<b>2.1.2</b>	<b>Gerenciamento da água produzida .....</b>	<b>27</b>
2.2	MÉTODOS DE TRATAMENTO .....	28
2.3	ADSORÇÃO .....	30
<b>2.3.1</b>	<b>Carvão ativado.....</b>	<b>31</b>
<b>2.3.2</b>	<b>Isoterma de adsorção.....</b>	<b>33</b>
2.3.2.1	<i>Isoterma de Langmuir .....</i>	36
2.3.2.2	<i>Isoterma de Freundlich.....</i>	36
2.3.2.3	<i>Isoterma de Henry .....</i>	36
2.3.2.4	<i>Isoterma de Langmuir-Freundlich .....</i>	37
<b>2.3.3</b>	<b>Cinética de adsorção.....</b>	<b>37</b>
2.3.3.1	<i>Modelos empíricos.....</i>	38
<b>3</b>	<b>MODELAGEM MATEMÁTICA E FORMULAÇÃO NUMÉRICA .....</b>	<b>39</b>
3.1	MODELAGEM DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO .....	39
<b>3.1.1</b>	<b>Modelo força motriz linear (LDF).....</b>	<b>40</b>
<b>3.1.2</b>	<b>Modelo de difusão superficial homogênea (HSDM).....</b>	<b>40</b>
<b>3.1.3</b>	<b>Modelo de difusão poro superfície (PVSDM) .....</b>	<b>41</b>
3.2	MODELAGEM DE ADSORÇÃO EM BATELADA .....	42
3.3	MODELAGEM DA COLUNA DE LEITO FIXO.....	43
3.4	ESTIMATIVA DE PARÂMETROS.....	44

<b>3.4.1</b>	<b>Coeficiente de transferência de massa .....</b>	<b>44</b>
<b>3.4.2</b>	<b>Coeficiente de difusão molecular.....</b>	<b>45</b>
<b>3.4.3</b>	<b>Coeficiente de dispersão axial.....</b>	<b>46</b>
<b>3.5</b>	<b>FORMULAÇÃO NUMÉRICA DOS MODELOS.....</b>	<b>47</b>
<b>3.5.1</b>	<b>Formulação numérica da cinética de adsorção.....</b>	<b>47</b>
<i>3.5.1.1</i>	<i>Solução numérica para a cinética HSDM.....</i>	<i>48</i>
<i>3.5.1.2</i>	<i>Solução numérica para a cinética PVSDM.....</i>	<i>51</i>
<i>3.5.1.3</i>	<i>Solução numérica para a cinética LDF.....</i>	<i>52</i>
<b>3.5.2</b>	<b>Formulação numérica da coluna de leito fixo .....</b>	<b>54</b>
<b>3.5.3</b>	<b>Algoritmo para a solução numérica.....</b>	<b>58</b>
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>60</b>
<b>4.1</b>	<b>ADSORVENTE.....</b>	<b>62</b>
<b>4.1.1</b>	<b>Caracterização do carvão ativado.....</b>	<b>62</b>
<i>4.1.1.1</i>	<i>Avaliação da densidade do adsorvente .....</i>	<i>62</i>
<i>4.1.1.2</i>	<i>Ponto de carga zero (<math>pH_{pcz}</math>).....</i>	<i>62</i>
<i>4.1.1.3</i>	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)</i>	<i>62</i>
<i>4.1.1.4</i>	<i>Avaliação da área superficial e porosidade.....</i>	<i>63</i>
<i>4.1.1.5</i>	<i>Caracterizações químicas.....</i>	<i>63</i>
<b>4.2</b>	<b>ADSORBATO .....</b>	<b>63</b>
<b>4.3</b>	<b>REAGENTES .....</b>	<b>64</b>
<b>4.4</b>	<b>MATRIZES SINTÉTICAS .....</b>	<b>64</b>
<b>4.5</b>	<b>ADSORÇÃO EM BATELADA.....</b>	<b>64</b>
<b>4.5.1</b>	<b>Cinética de adsorção.....</b>	<b>65</b>
<b>4.5.2</b>	<b>Isoterma de adsorção.....</b>	<b>65</b>
<b>4.5.3</b>	<b>Dessorção .....</b>	<b>65</b>
<b>4.6</b>	<b>ADSORÇÃO EM SISTEMA CONTÍNUO .....</b>	<b>66</b>

4.6.1	Ensaio de saturação .....	66
4.6.2	Ensaio de dessorção .....	67
4.7	TÉCNICAS ANALÍTICAS .....	68
4.7.1	Quantificação do ácido naftênico por FTIR.....	68
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	69
5.1	VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA NUMÉRICA.....	69
5.2	CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE .....	73
5.3	ADSORÇÃO EM BATELADA.....	75
5.3.1	Isotermas de adsorção .....	75
5.3.2	Cinética de adsorção.....	78
5.4	DESSORÇÃO EM BATELADA .....	82
5.4.1	Seleção do eluente .....	83
5.4.2	Cinética de dessorção .....	84
5.5	REUSO DO ADSORVENTE.....	85
5.6	COLUNA DE LEITO FIXO ADSORÇÃO EM SISTEMA CONTÍNUO .....	86
5.6.1	Saturação .....	86
5.6.2	Eluição .....	90
5.6.3	Análise numérica .....	91
6	CONCLUSÕES.....	95
7	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	97
	REFERÊNCIAS.....	98

## 1 INTRODUÇÃO

No cenário atual de demanda energética estima-se que a produção de petróleo brasileiro alcançará 5,3 milhões de barris por dia em 2030, este valor representa o dobro da produção obtida em 2019 (EPE, 2021). Atrelado a exploração desta importante fonte energética está a geração grandes volumes de água produzida (AP), uma corrente de água residual que pode representar até 80 % de todos os resíduos produzidos pela operação e produção de petróleo e gás (NEFF; LEE; DEBLOIS, 2011).

A água produzida é o termo utilizado para denominar a água associada ao óleo durante o processo de extração de petróleo, sendo proveniente da água marinha adjacente ao poço, de petróleo e injetada para dentro do poço em etapas de recuperação avançada. Este efluente não é um produto de composição química simples, sendo composto por misturas de compostos orgânicos e inorgânicos dissolvidos e particulados (AL-GHOUTI *et al.*, 2019). Devido à complexidade e aos volumes produzidos deste efluente, é necessário o correto gerenciamento e tratamento previamente ao descarte.

A legislação brasileira que controla o descarte de água produzida é estabelecida pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente, resolução CONAMA 393 (2007). Para plataformas marítimas de petróleo e gás é fixado um limite diário de 42 mg/L de óleos e graxas, não podendo ultrapassar uma concentração média mensal de 29 mg/L. A fração de óleos e graxas incluem compostos como ácidos orgânicos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, fenóis e hidrocarbonetos voláteis na forma dissolvida (DURAISAMY; HEYDARI; HENNI, 2013). Dentro do grupo de ácidos orgânicos, uma importante subclasse são os ácidos naftênicos.

Ácidos naftênicos (AN) estão presentes na água produzida como uma mistura complexa de ácidos carboxílicos alifáticos e alicíclicos saturados, cuja massa molar varia de 200 a 500 g/mol, e com características químicas complexas e de natureza recalcitrante (XU *et al.*, 2017). Crescentes esforços estão sendo feitos para remover estes compostos desses efluentes, onde várias rotas de tratamento vêm sendo estudadas, tais como: extração líquido-líquido, processos oxidativos avançados, nano e ultrafiltração e adsorção. A rota de adsorção é uma das tecnologias mais atrativas devido a sua alta eficiência de remoção, além de possibilitar a recuperação dos compostos removidos (NIASAR *et al.*, 2016). Estudos de Hendges *et al.* (2021) mostraram que remoções percentuais superiores a 80 % com a aplicação de resinas poliméricas para condições otimizadas, pH 4 e temperatura ambiente e dosagem de 4 g/L. Niasar *et al.* (2016) analisou a remoção em carvão ativado de ácidos naftênicos, chegando 99 %

para uma dosagem de 0,4 g/L, para pH 3,5 e temperatura de 23 °C, demonstrando que a adsorção é uma tecnologia promissora no tratamento de água produzida.

Entretanto, apesar de ser uma técnica bastante estudada e com resultados de remoção promissores, pouca ou quase nenhuma aplicação industrial tem sido realizada em plataformas. Isso porque muitas questões técnicas precisam ser abordadas antes que uma nova tecnologia possa atingir altos níveis de maturidade tecnológica (TRL). Os principais desafios da aplicação de novas tecnologias no tratamento da água produzida estão relacionados à necessidade de aumentar a eficiência desses processos, escalar os processos e sua concorrência com outras tecnologias mais econômicas. Cria-se, então, a necessidade de viabilizar a aplicação do processo de adsorção no tratamento da AP em escala real.

Uma ferramenta extremamente necessária nos processos de escalonamento é a aplicação da modelagem matemática e simulação numérica (TREYBAL, 1980). A aplicação de modelos fenomenológicos aos processos de adsorção pode contribuir no estudo do tratamento de efluentes industriais, visto que esses modelos auxiliam na compreensão de quais fenômenos são presentes no processo e possibilitam a previsão da resposta em de sistemas de alta complexidade e o escalonamento deste processo. Sendo assim, o objetivo do presente trabalho é apresentar o estudo da modelagem matemática e a resolução das equações diferenciais parciais aplicando o método de volumes finitos para elucidar os mecanismos presentes na adsorção de um ácido naftênico modelo em carvão ativado.

Assim, a adsorção de ácido ciclohexanocarboxílico, matriz sintética de água produzida em carvão ativado, foi estudada experimentalmente. O sistema em batelada foi avaliado em pH 4 e 8 e temperaturas de 25 e 60 °C, as cinéticas e isotermas de adsorção foram determinadas nestas condições experimentais. Avaliou-se a eluição e reutilização do adsorvente em soluções básicas de NaOH em água e metanol. Sendo que, as melhores condições experimentais para o ensaio em batelada foram propagadas para o ensaio de coluna leito fixo. O estudo experimental da adsorção foi conectado com a modelagem numérica das equações de transferência de massa nos modelos de força motriz linear, transferência de massa homogênea e transferência de massa poro e superfície. Essas equações diferenciais parciais foram discretizadas através do método de volumes finitos e a solução foi implementada computacionalmente em Matlab® R2016a. Este estudo fornece técnicas de modelagem que podem ajudar a viabilizar a aplicação da adsorção para o tratamento da água produzida.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

Estudar experimentalmente o processo de adsorção e dessorção em carvão ativado de ácido ciclohexanocarboxílico presente em matriz de água produzida sintética, em sistemas batelada e contínuo e apresentar o estudo da modelagem matemática e resolução das equações diferenciais parciais, utilizando o método de volumes finitos, na descrição dos mecanismos de transferência de massa deste ácido naftênico em carvão ativado.

### 1.1.2 Objetivos específicos

Investigar a remoção do ácido ciclohexanocarboxílico, pelo processo de adsorção em carvão ativado Norit® GAC 300, determinando a influência da temperatura e pH neste processo;

Estudar a cinética de adsorção em batelada, para determinar o tempo necessário para atingir o equilíbrio de adsorção e as taxas de adsorção;

Investigar a isoterma de adsorção e determinar qual o modelo de equilíbrio se ajusta mais adequadamente e analisar como o modelo ajustado descreve o processo de adsorção do ácido naftênico;

Avaliar a influência das misturas de metanol e água no processo de dessorção do ácido ciclohexanocarboxílico, em sistema batelada e avaliar a cinética de dessorção e o tempo de contato necessário para que o equilíbrio de dessorção seja atingido;

Estudar a possibilidade de reutilização do adsorvente em diversos ciclos de adsorção e dessorção, em sistema batelada;

Desenvolver a discretizar os modelos de transferência de massa para os sistemas batelada e contínuo através do método de volumes finitos e implementar o algoritmo computacional necessário para a resolução das equações diferenciais discretizadas;

Investigar a adsorção e dessorção do ácido ciclohexanocarboxílico em regime contínuo e determinar a curva de ruptura experimental para a adsorção desse ácido;

Avaliar, através de simulação numérica, a influência das variáveis operacionais, comprimento do leito, vazão e concentração inicial do adsorbato, sobre a eficiência do tratamento e o tempo de ruptura.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No presente capítulo serão apresentados os levantamentos bibliográficos e o estado da arte contendo os conceitos mais relevantes com relação a água produzida, métodos de tratamento, os aspectos teóricos da adsorção e a aplicação tecnológica da adsorção no tratamento da água produzida.

### 2.1 ÁGUA PRODUZIDA

Água produzida é um subproduto da exploração de petróleo sendo gerada durante a produção de petróleo e gás em poços *onshore* e *offshore*. Esta fração é composta por água de formação (água aprisionada dentro do poço juntamente com gás natural e petróleo em um reservatório geológico constituído de rochas permeáveis) e da água injetada na formação e da água que vem da superfície durante o processamento do petróleo ou gás natural (NEFF; LEE; DEBLOIS, 2011). Esta corrente representa um dos maiores desafios da indústria de petróleo, uma vez que é produzida em razões de água produzida-petróleo que variam de 3:1 até 10:1 (v/v). Sendo que o volume de água produzida tem proporcionalidade com a idade do poço, com o progresso da exploração do poço, a produção de petróleo diminui e é necessário a injeção de mais água para garantir a extração, como resultado, a geração de água produzida pode variar entre 0, em poços em exploração inicial, até 98 % em poços esgotados (AL-GHOUTI *et al.*, 2019). A vazão global de AP é de 39,5 Mm<sup>3</sup>/dia e esta produção tende a crescer, sendo estimado que, até 2025, devido ao envelhecimento dos poços, a razão água-petróleo pode chegar a 12:1 (v/v) (AL-KAABI *et al.*, 2021). Em 2020, o volume de efluentes líquidos descartado no ambiente, apenas pela Petrobras, foi de 280,9 milhões de m<sup>3</sup>, incluindo efluentes industriais, sanitários, água produzida e descartes de água de resfriamento (PETROBRÁS, 2020).

A composição e concentração das substâncias contidas na água produzida pode variar entre diferentes poços de exploração, em diferentes etapas de produção, profundidade geoquímica da formação, bem como, da composição química do petróleo e gás presente no reservatório. Sendo formado por uma mistura complexa de compostos dissolvidos e particulados em suspensão, de origem orgânica e inorgânica, por este motivo são necessários estudos específicos para direcionar as estratégias de tratamento e descarte da água. Estes compostos podem ser classificados nas seguintes categorias: óleo disperso e dissolvido, minerais dissolvidos, gases dissolvidos, sólidos da produção, microrganismos e produtos

químicos que auxiliam na produção (MOTTA *et al.*, 2013). As Tabelas 1, 2 e 3 contêm um resumo dos principais parâmetros de caracterização da água produzida com os intervalos de concentração comumente encontrados na literatura.

Tabela 1 – Parâmetros de caracterização da AP.

Parâmetro	Mínimo	Máximo
Salinidade (mg/L)	1000	<300000
Carbono orgânico total (COT, mg/L)	–	1500
Demanda química de oxigênio (DQO, mg/L)	1220	2600
Sólidos suspensos totais (SST, mg/L)	1,2	1000
Sólidos dissolvidos totais (SDT, mg/L)	100	400000
pH	4,3	10

Fonte: LIU *et al.* (2021).

Tabela 2 – Concentração típica de compostos orgânicos presentes na AP.

Parâmetro	Mínimo (mg/L)	Máximo (mg/L)
Ácidos naftênicos	24	68
BTEX total	0,73	24,1
Fenol	0,009	23
Hidrocarbonetos saturados	17	30
HPAs	0,0058	0,129

Fonte: JIMÉNEZ *et al.* (2018); LIU *et al.* (2021).

Tabela 3 – Concentração típica de alguns compostos inorgânicos presentes na água produzida.

Parâmetro	Mínimo (mg/L)	Máximo (mg/L)
Cálcio (Ca <sup>2+</sup> )	13	74000
Sódio (Na <sup>+</sup> )	132	150000
Magnésio (Mg <sup>2+</sup> )	8	6000
Estrôncio (Sr)	0,02	6250
Cromo (Cr)	0,02	1,1
Zinco (Zn <sup>2+</sup> )	0,01	35
Cloro (Cl <sup>-</sup> )	0	270000

Fonte: LIU *et al.* (2021).

De acordo com o Relatório de Sustentabilidade da Petrobras, as substâncias de preocupação prioritária nos efluentes da companhia são o Teor de Óleos e Graxas (TOG), Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Amônia. Já nas atividades de produção de petróleo e gás em plataforma marítima o parâmetro principal é o TOG, presente na água produzida ou em efluentes oleosos. Esse é o parâmetro de descarte utilizado pela maior parte das agências reguladoras dos países com produção significativa de petróleo e gás, esta variável engloba parte significativa dos compostos potencialmente nocivos (KLEMZ *et al.*, 2021). Ácidos naftênicos (AN) são componentes naturalmente encontrados em diversas fontes de petróleo (HOLOWENKO; MACKINNON; FEDORAK, 2002). Embora sejam compostos de difícil detecção, eles podem ser quantificados no TOG, pois se particionam em pH 2, e, devido a sua solubilidade em água em pH neutro e alcalino estes compostos são prontamente transferidos para fontes de águas contaminadas por petróleo, resistindo a biodegradação e persistindo em (CLEMENTE; FEDORAK, 2005). Sob esta consideração, a remoção do AN é de vital importância para a adequação da água produzida para descarte ou reutilização da água.

### 2.1.1 Ácidos naftênicos

Ácidos naftênicos são um dos constituintes da fase líquida do petróleo, esta classe de compostos é utilizada para agrupar distintos ácidos carboxílicos alifáticos ou alicíclicos de composição química complexa e estrutura molecular variada. Possuem fórmula geral  $C_yH_{2y+Z}O_x$  onde  $y$  é o número de átomos de carbono,  $Z$  pode ser zero ou um número inteiro negativo e representa a quantidade de átomos de hidrogênio perdidos durante a formação de um anel e  $x$  representa os átomos de oxigênio. Como mostrado na Tabela 2, eles são uma fração significativa da fase orgânica da água produzida (RIAHI; POURHOSSEIN; GANJALI, 2010). A polaridade e não volatilidade dos ácidos naftênicos aumenta com o peso molecular, apresentando assim uma grande variedade nas propriedades químicas, físicas e toxicológicas. Entretanto, como um grupo estas substâncias têm, na mistura, características físicas e químicas bem definidas, tal como mostra a Tabela 4 (HEADLEY; MCMARTIN, 2007).

Tabela 4 – Propriedade físicas e químicas dos ácidos naftênicos.

Parâmetro	Características Gerais
Cor	Amarelo claro, âmbar escuro, marrom amarelado e preto
Odor	Odor de putrefato, associado a presença de impurezas de fenol e enxofre
Estado físico	Líquido viscoso
Peso molecular	Geralmente entre 140 e 450 g/mol
Densidade	Entre 0,97 e 0,99 g/cm <sup>3</sup>
Índice de refração	Aproximadamente 1,5
pKa	Entre 5 e 6
Log K <sub>ow</sub> *	Aproximadamente 4 para pH 1 Aproximadamente 2,4 para pH 7 Aproximadamente 2 para pH 10
Ponto de ebulição	Entre 250 e 350 °C

\*K<sub>ow</sub> é o coeficiente de partição do ácido na mistura octanol/água

Fonte: HEADLEY; MCMARTIN (2007).

Os ácidos naftênicos podem apresentar efeitos nocivos à saúde humana e ao meio ambiente, sendo assim, necessário o monitoramento cuidadoso destes compostos. A toxicidade da AP não é diretamente relacionada apenas com a concentração de ácidos naftênicos, mas sim da composição e complexidade da mistura, entretanto diversos estudos demonstraram que a redução na toxicidade está correlacionada com a diminuição do conteúdo de ácidos naftênicos, evidenciando a importância do tratamento adequado para estes compostos (HEADLEY; MCMARTIN, 2007; PORTO *et al.*, 2021).

### 2.1.2 Gerenciamento da água produzida

A presença de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, metais pesados, compostos orgânicos deletérios, além de aditivos químicos, biocidas, inibidores de corrosão usados na perfuração e outros processos deverão ser escrutinizados em razão do aumento das preocupações pela proteção do ambiente marinho. Estes fatores, associado ao crescimento do volume previsto para os próximos anos, torna o gerenciamento da água produzida um grande desafio técnico enfrentado pela indústria de petróleo e gás (LIU *et al.*, 2021).

A regulamentação para o descarte de água produzida deve ser feita dentro das especificações do Conselho Nacional do Meio Ambiente, resolução CONAMA 393 (2007). Para plataformas marítimas de petróleo e gás natural a concentração limite diária é de 42 mg/L de óleos e graxas, não podendo ultrapassar uma concentração mensal média de 29 mg/L.

Dentre as mais distintas tecnologias disponíveis, a seleção das opções para o gerenciamento da AP varia de acordo com fatores como as propriedades físicas da água, vazão de efluente gerado, uso da água tratada, legislação e regulamentação ambiental e viabilidade técnica e econômica. É possível organizar as estratégias disponíveis segundo uma hierarquia de preferências ambientais: (i) minimização do efluente gerado; (ii) reciclo e reúso da água produzida; e (iii) descarte, utilizado somente quando a AP não puder ser gerida adequadamente pela minimização ou reciclo/reúso (JIMÉNEZ *et al.*, 2018).

O tratamento da água é uma alternativa efetiva para o manuseio do efluente, este tipo de abordagem torna possível a transformação da AP de um rejeito a um produto. Para isto, as etapas de tratamento para a água produzida são: (i) remoção dos óleos e graxas dispersos; (ii) remoção de compostos orgânicos solúveis; (iii) desinfecção; (iv) remoção de partículas suspensas; (v) remoção de gases dissolvidos (hidrocarbonetos gasosos leves, dióxido de carbono e sulfeto de hidrogênio); (vi) dessalinização; (vii) abrandamento da água; (viii) remoção dos compostos radioativos naturalmente ocorrentes (FAKHRU'L-RAZI *et al.*, 2009).

## 2.2 MÉTODOS DE TRATAMENTO

Para a remoção dos ácidos naftênicos, diferentes técnicas de remediação têm sido estudadas, como tratamentos biológicos, químicos e/ou físicos. Dentre os tratamentos biológicos pode-se destacar a biodegradação, que consiste na capacidade que alguns microrganismos apresentam para metabolizar matéria orgânica solúvel, degradando-a parcial ou completamente. Após o tratamento parcial, são formados dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e nova biomassa, enquanto após a mineralização total, forma-se apenas CO<sub>2</sub> e água (QUINLAN; TAM, 2015). Diferentes microrganismos são capazes de degradar os ácidos naftênicos, como *Alcaligenes faecalis* e *Pseudomonas fluorescens* (ZHANG; ZHANG; GAMAL EL-DIN, 2018), mas sua eficiência está associada à estrutura química de cada composto presente no efluente. Dentre as vantagens dessa técnica está a baixa geração de resíduos, praticidade e economia, contudo pode apresentar alto tempo de meia-vida, que impacta diretamente no tempo e eficiência do processo (AHER *et al.*, 2017; BROWN; ULRICH, 2015; GUNAWAN; NEMATI;

DALAI, 2014; ZHANG; ZHANG; GAMAL EL-DIN, 2018; ZUBOT *et al.*, 2012). Em produção de petróleo *onshore*, aplicação de métodos biológicos de alta eficiência torna-se mais barata, efetiva e economicamente viável uma vez que há mais espaço físico disponível para as instalações necessárias (NASIRI; JAFARI; PARNIANKHOY, 2017).

Nos tratamentos químicos, identifica-se a ampla aplicação dos processos de oxidação avançada (POA), em que radicais com alto poder oxidante (como o radical hidroxila –  $\cdot\text{OH}$ ), mineralizam diferentes compostos orgânicos devido a sua não seletividade (CHENG *et al.*, 2016). É uma técnica que pode ser aplicada como pré-tratamento, para diminuir a concentração de compostos recalcitrantes, ou como tratamento terciário, para eliminação de contaminantes remanescentes. Contudo, devido as inúmeras reações, pode-se obter compostos mais tóxicos após sua utilização, além do alto custo operacional, sendo estes alguns dos fatores que limitam sua aplicação. A partir da aplicação de ozonização no processo de tratamento de água produzida, Wang *et al.* (2016) obteve remoções percentuais de até 97 % para os ácidos naftênicos.

Em relação aos processos físicos, a filtração por membranas e a adsorção ganham grande destaque nas pesquisas. Ambas as técnicas consistem na separação de determinados compostos do efluente em tratamento, consumindo poucos produtos químicos, apresentando alta eficiência de remoção e flexibilidade na operação (CRITTENDEN *et al.*, 2012). A filtração por membranas permite a remoção dos compostos de acordo com seu tamanho, variando entre micrômetros e nanômetros (AHER *et al.*, 2017), seja por nanofiltração (AHER *et al.*, 2017; PENG *et al.*, 2004), ultrafiltração (DERISZADEH; HARDING; HUSEIN, 2009; HUSEIN; DERISZADEH; HARDING, 2011), membranas funcionalizadas (AHER *et al.*, 2017), entre outras. No entanto, para implantação desse processo há elevados custos iniciais e operacionais, além de alta taxa de incrustação das membranas utilizadas, que diminui o seu tempo de operação (FAKHURU'L-RAZI *et al.*, 2009).

Em operações *offshore*, o espaço operacional é limitado, incentivando a utilização de técnicas quimicamente e fisicamente compactas. Sendo assim, a aplicação de processos de efetivos, eficientes e de baixo custo é necessária. A adsorção através de adsorventes de alta eficiência e alta capacidade de regeneração é uma das técnicas que podem ser adotadas neste cenário (NASIRI; JAFARI; PARNIANKHOY, 2017). A adsorção consiste na transferência de massa de uma substância presente na fase fluida (adsorbato) para a superfície de uma fase sólida (adsorvente), por meio da difusão nos poros do adsorvente e/ou do acúmulo em sua superfície interna (ISRAELACHVILI, 2011; RUTHVEN, 1984). Por isso, devido à alta disponibilidade

de adsorvente, a manutenção simples e possibilidade de recuperação dos compostos removidos, é uma das técnicas mais eficientes para o tratamento de diferentes efluentes (AL-GHOUTI *et al.*, 2019; SILVA *et al.*, 2013), incluindo ácidos naftênicos.

### 2.3 ADSORÇÃO

Adsorção é um processo de transferência de fases utilizado para remover substâncias de uma fase fluida (gás ou líquida), onde ocorre o enriquecimento ou saturação de uma espécie química em uma superfície líquida ou sólida. Tal processo é amplamente utilizado em estações de tratamento de água, sendo comprovadamente uma ótima etapa de remoção para diversos solutos, neste processo é denominado adsorbato o material retido no sólido e adsorvente é denominado como o sólido (WORCH, 2012). O baixo custo, alta eficiência, facilidade de operação e implementação, a possibilidade do emprego de diversos sólidos distintos além da possibilidade de recuperação do adsorvente e adsorbato, são fatores determinantes na escolha deste processo como operação de polimento, onde o contaminante pode apresentar concentração na faixa de ng/L até mg/L (DOTTO; MCKAY, 2020).

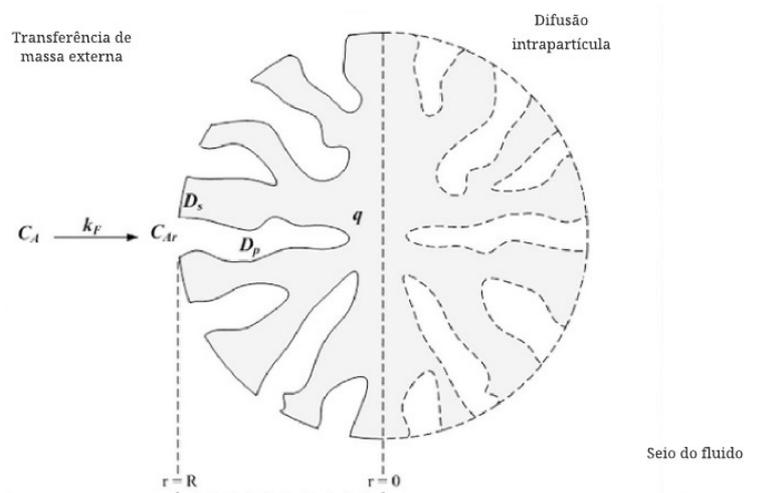
Existem dois tipos distintos de fenômeno de adsorção, adsorção física e adsorção química. Adsorção física, é um processo que decorre quando a força de atração entre o sólido e o fluido é maior que a força intramolecular entre as moléculas do próprio fluido, resultando em transporte para a fase sólida, a substância adsorvida não penetra ou é dissolvida na estrutura cristalina do sólido, apenas permanece atraída a superfície. Adsorção química, por outro lado, resulta de atração química entre a superfície adsorvente e a substância adsorvida e a força das ligações tem ordem de grandeza maior. Estes processos não são mutualmente excludentes, podem ocorrer simultaneamente ou em faixas de temperatura distintas (TREYBAL, 1980).

O processo de adsorção é resultado de uma combinação entre os processos de adsorção química e física. Portanto distintos fatores podem influenciar a eficiência do processo, dentre estes fatores pode-se destacar, a área superficial do adsorvente, as propriedades físico-químicas do adsorvente e adsorbato, a temperatura do sistema, a natureza do solvente e o pH do processo (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A Figura 1 mostra o modelo para o processo de adsorção em uma partícula porosa. Segundo Nascimento *et al.* (2014), o processo de adsorção pode ser caracterizado por quatro passos consecutivos:

- Transporte do adsorbato do seio da fase fluida para a camada hidrodinâmica localizada ao redor da partícula;
- Transferência através da camada hidrodinâmica para a superfície externa do adsorvente (difusão externa);
- Transporte dentro da partícula de adsorvente (difusão interna), por difusão no poro líquido (difusão no poro) e/ou difusão na fase adsorvida (difusão superficial);
- Interação energética entre as moléculas de adsorbato e os sítios definitivos de adsorção.

Figura 1 – Sistema idealizado de adsorção em um adsorvente poroso.



Fonte: Souza, Dotto, Salau (2017), Adaptado.

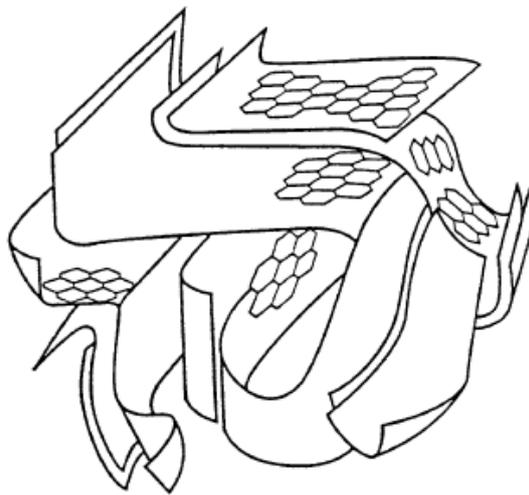
### 2.3.1 Carvão ativado

As atividades humanas tem resultado na acumulação de diversos tipos de resíduos químicos em taxas alarmantes, neste contexto o carvão ativado tem emergido como uma rota de tratamento promissora na busca de tecnologias capazes de tratar de forma eficiente efluentes de natureza complexa, uma das aplicações mais significativas é a remoção de compostos orgânicos em solução aquosa (MOREIRA *et al.*, 2017; ZUBOT *et al.*, 2012).

Carvão ativado é um adsorvente que inclui uma ampla variedade de materiais carbonosos de estrutura microcristalina, este material é caracterizado por uma alta porosidade e extensiva área superficial intraparticular, podendo ser produzido por meio de diversas matérias primas com alto conteúdo de carbono, como carvão, coque de petróleo, ossos e casca

de coco. A preparação deste material envolve dois passos principais (1) carbonização da matéria prima carbonosa a temperaturas abaixo de 800 °C e atmosfera inerte; (2) ativação do produto carbonizado. Durante a etapa de carbonização a maior parte dos elementos não-carbônicos (oxigênio, hidrogênio, nitrogênio) são eliminados na forma de gases voláteis por pirólise, o carbono residual se reorganiza por meio de ligações cruzadas em placas hexagonais, de arranjo irregular, tal como ilustra a Figura 2, esta reestruturação dá origem a porosidade intersticial ao carvão (BANSAL; GOYAL, 2005-).

Figura 2 – Estrutura idealizada do carvão ativado.



Fonte: Araújo (2016).

O processo de ativação é feito em sequência, o material carbonizado sofre reações secundárias para o aumento de sua área superficial e porosidade. Para este procedimento, existem duas rotas, ativação química ou física. A rota química acontece através da impregnação de um agente químico, sendo que as características do produto final são influenciadas pela natureza química do ativador e tempo de impregnação. A ativação física, por outro lado, ocorre em meio reacional com gases que possuem oxigênio em sua composição, usualmente  $\text{CO}_2$  ou  $\text{H}_2\text{O}$ , pois são fortes oxidantes em altas temperaturas. Este processo é influenciado pela temperatura de carbonização, requisitando de temperaturas mais agressivas para a ativação (GAYATHIRI *et al.*, 2022).

O processo de ativação resulta em um carvão com grande área superficial interna, e elevada porosidade. A Tabela 5 ilustra as faixas de diâmetro, volume e área superficial de poro normalmente encontradas no carvão ativado. Microporos contribuem de forma mais significativa para a área superficial total, e conseqüentemente para a adsorção, os mesoporos

são responsáveis por facilitar a adsorção de moléculas maiores, uma vez que estes compostos não conseguem acessar os microporos. Os macroporos, por outro lado, contribuem como caminhos que facilitam o acesso do adsorbato para o interior da partícula (LUZ, 2012; RUTHVEN, 1984).

Tabela 5 – Propriedades características dos poros no carvão ativado.

	Microporos	Mesoporos	Macroporos
Diâmetro (Å)	<20	20 – 500	> 500
Volume do poro (cm <sup>3</sup> /g)	0,15 – 0,5	0,02 – 0,1	0,2 – 0,1
Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	100 – 1000	10 – 100	0,5 – 2

Fonte: Ruthven (1984).

### 2.3.2 Isoterma de adsorção

Em operações industriais, a capacidade máxima de um adsorvente não pode ser utilizada completamente devido aos efeitos de transferência de massa no processo de contato de fases sólido-fluido. Portanto, para produzir uma estimativa prática da capacidade dinâmica de adsorção é essencial, em primeiro lugar, possuir informações sobre o equilíbrio de adsorção do sistema. Para um sistema onde há contato de um adsorvente com uma fase fluida de determinada composição o equilíbrio acontecerá, bastando que se transpasse um período de tempo suficientemente longo (SUZUKI, 1990).

Para um par sólido-fluido, a quantidade adsorvida no equilíbrio pode ser fenomenologicamente explicada pela relação apresentada na Equação 1.

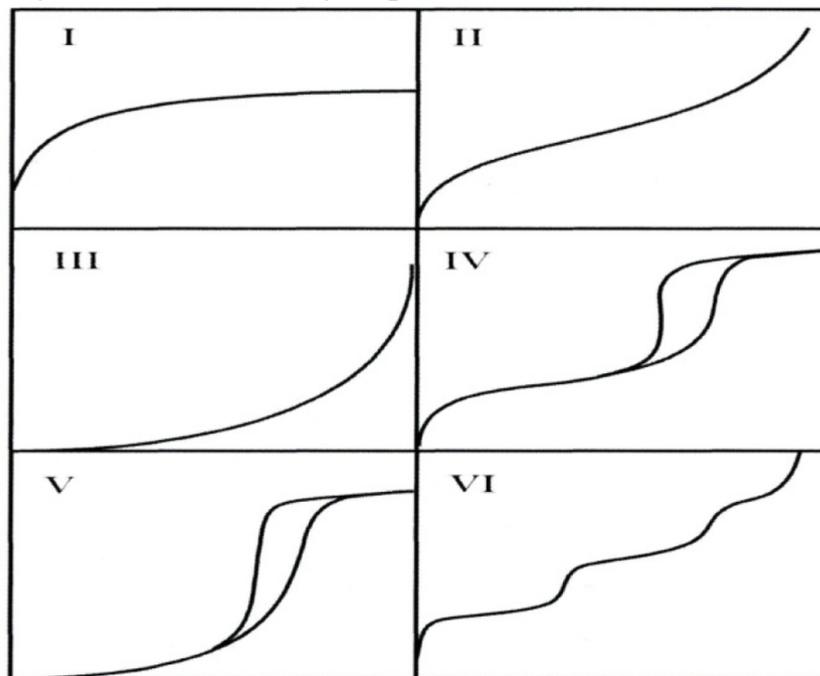
$$q_{eq} = f(C_{eq}, T) \quad (\text{Eq. 1})$$

onde  $q_{eq}$  é a massa de adsorbato adsorvida (mg/g),  $C_{eq}$  é a concentração de equilíbrio do sistema (mg/L) e  $T$  é a temperatura do sistema (K).

Para uma temperatura constante,  $q_{eq}$  é apenas função de  $C_{eq}$ , esta relação é denominada de isoterma de adsorção. Através desta equação é possível determinar a efetividade relativa de diferentes adsorventes baseada na capacidade de adsorção, prever a quantidade de contaminante removida e se a remoção está nos patamares necessários para o processo e estimar a viabilidade econômica do adsorvente para a remoção do adsorbato (LUZ, 2012).

Segundo a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), as isotermas de adsorção podem ser classificadas em seis tipos, baseado no formato da curva de equilíbrio adsorvente-adsorbato (Figura 3). Isotermas do tipo I são caracterizadas por um platô horizontal que se mantém para as maiores faixas de concentração, sendo característico de sistemas microporosos cuja largura de poro tem apenas alguns diâmetros moleculares. Os sistemas tipo II descrevem materiais mesoporosos, onde há formação de monocamada a baixas concentrações e multicamada para as maiores concentrações. Isotermas do tipo III são raras em sólidos não porosos e indicam que as interações entre as moléculas de adsorbato são mais fortes do que a interação entre o adsorvente e o adsorbato promovendo a formação de múltiplas camadas. Sistemas de tipo IV e V descrevem materiais porosos que apresentam histerese entre os processos de adsorção e dessorção. As isotermas do tipo VI apresentam formação de multicamadas graduais, a altura do degrau representa a capacidade de adsorção da camada adsorvida (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020).

Figura 3 – Classificação das isotermas de adsorção segundo a IUPAC.



Fonte: ALOTHMAN (2012).

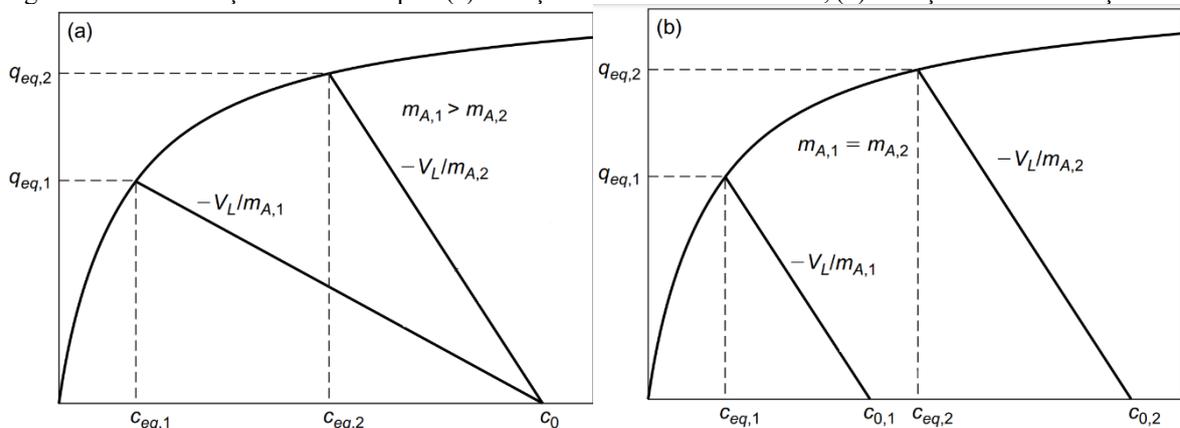
A determinação da isoterma de adsorção de um sistema em batelada pode ser feita através de dois métodos, método de diluição, onde diversas soluções de concentração inicial conhecida são colocadas em contato com uma massa fixa de adsorvente, o outro método possível é por batelada direta, onde apenas uma solução de concentração inicial conhecida é

utilizada e varia-se a dosagem de adsorvente utilizada. Para ambos os sistemas a variação de concentração de adsorbato mensurada é utilizada para o cálculo da massa de adsorbato na fase sólida, de acordo com a Equação 2, que representa o balanço material para o sistema. A Figura 4 ilustra graficamente os métodos de determinação.

$$q_{eq} = \frac{V_L}{m_A} (C_o - C_{eq}) \quad (\text{Eq. 2})$$

onde  $C_o$  é a concentração inicial da solução (mg/L),  $V_L$  é o volume de solução na batelada (L) e  $m_A$  é a massa de adsorvente no sistema (g).

Figura 4 – Determinação da isoterma por: (a) variação da massa de adsorvente, (b) variação da concentração inicial.



Fonte: WORCH (2012).

Até o presente momento, nenhuma equação consegue representar todos os sistemas de equilíbrio com a mesma precisão. Para esta função, um grande número de equações foi criado, e sua aplicabilidade é testada conforme há um aumento de casos investigados. Algumas isotermas são derivadas de hipóteses teóricas, enquanto outras são empíricas (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; FOO; HAMEED, 2010; LIMOUSIN *et al.*, 2007). O fator vital para a modelagem do equilíbrio é a aplicação de uma equação que descreva o sistema de forma mais simples possível, especialmente quando se aplica este modelo aos sistemas contínuos (WORCH, 2012).

### 2.3.2.1 Isoterma de Langmuir

Este modelo é um dos mais simples e comuns na literatura, é baseada na hipótese de reação. Considera-se que o sólido tem uma capacidade limitada de adsorção (dita  $q_{máx}$ ) e tem como hipóteses do sistema que todos os sítios de adsorção são idênticos e de mesma energia, cada sítio tem apenas espaço para um composto e todos os sítios são estericamente e energeticamente idênticos (LIMOUSIN *et al.*, 2007). Como consequência, este modelo postula a adsorção em apenas uma camada sobre a superfície do adsorvente, a Equação 3 representa a forma matemática deste modelo.

$$q_{eq} = \frac{q_{máx} K_L C_{eq}}{(1 + K_L C_{eq})} \quad (\text{Eq. 3})$$

onde  $q_{máx}$  é a capacidade máxima de retenção do adsorvente (mg/g) e  $K_L$  é constante de afinidade do adsorbato com a monocamada (L/mg).

### 2.3.2.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de adsorção de Freundlich descreve um processo reversível e não-ideal de adsorção. Este modelo não é restrito a hipótese da formação de monocamada, logo a sua aplicação é em sistemas de adsorção de multicamada (isoterma de tipo III). Para este modelo, o calor de adsorção e as afinidades não são uniformemente distribuídas na superfície, ao contrário da suposição do modelo de Langmuir. A equação de Freundlich é comumente aplicada a sistemas heterogêneos, como a adsorção de compostos orgânicos em peneiras moleculares ou carvão ativado (FOO; HAMEED, 2010). Este modelo é definido pela Equação 4.

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (\text{Eq. 4})$$

onde  $K_F$  é definido como fator de capacidade da isoterma  $[(\text{mg/g}) \cdot (\text{L/mg})^{1/n}]$  e  $1/n$  é a intensidade da adsorção ou heterogeneidade da superfície.

### 2.3.2.3 Isoterma de Henry

O modelo de Henry é o mais simples modelo aplicado a isotermas de adsorção, contendo apenas uma constante, considera que a concentração na fase fluida é diretamente

proporcional a quantidade presente no adsorbato, no equilíbrio. Este tipo de isoterma tende a representar muitos sistemas de baixa concentração, onde todas as moléculas de adsorbato não influenciam a adsorção de moléculas vizinhas. Logo, a quantidade adsorvida é linear a quantidade de adsorbato na fase líquida, sendo descrita pela Equação 5 (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020).

$$q_{eq} = K_H C_{eq} \quad (\text{Eq. 5})$$

onde  $K_H$  é o coeficiente de distribuição da isoterma de Henry (L/g).

#### 2.3.2.4 Isoterma de Langmuir-Freundlich

Este modelo, representado pela Equação 6, descreve a adsorção em superfícies heterogêneas, podendo explicar tanto sistemas do tipo Langmuir quanto sistemas do tipo Freundlich, sendo adequado para a aplicação em sistemas que tem dependência com o pH. No limite de baixas concentrações, aproxima-se do modelo de Freundlich, enquanto que para concentrações de adsorbato maiores se aproxima do modelo de Langmuir (JEPPU; CLEMENT, 2012).

$$q_{eq} = \frac{q_{máx} K_{LF} (C_{eq})^{1/n}}{1 + K_{LF} (C_{eq})^{1/n}} \quad (\text{Eq. 6})$$

onde  $K_{LF}$  é a constante de afinidade (L/mg)<sup>1/n</sup> e  $n$  é o fator de heterogeneidade.

### 2.3.3 Cinética de adsorção

A modelagem de processos de adsorção em batelada pode seguir a seguinte estrutura: (i) balanço de massa para a espécie química adsorvida; (ii) modelagem do equilíbrio na interface sólido/fluido; (iii) lei cinética para a transferência dentro da partícula; (iv) equações constitutivas (ex.: equações de estado); (v) condições de contorno e iniciais; (vi) critério de otimização. Entretanto, a formulação empírica segue sendo preferencialmente utilizada em literaturas, pois podem ser solucionados analiticamente e facilmente aplicados (BAHRUDIN; NAWI; LELIFAJRI, 2019).

Diversos modelos empíricos foram desenvolvidos para descrever adsorção em batelada, dentre eles, os mais comumente aplicados na literatura são os modelos de pseudo-

primeira ordem e pseudo-segunda ordem (HENDGES *et al.*, 2021; XU *et al.*, 2022; ZOROUFCHI BENIS; SOLTAN; MCPHEDRAN, 2022).

Apesar da comprovada praticidade e aplicabilidade em sistemas em batelada, estas equações não são apropriadas no estudo rigoroso da adsorção, uma vez que o significado teórico de suas constantes e condições de aplicação não são sistematicamente conhecidos. A simplicidade destes modelos em conjunto com a qualidade estatística das correlações é suficiente para justificar a abundância na literatura, embora tenha natureza empírica e inaplicabilidade preditiva. Por este mesmo motivo, os parâmetros derivados do ajuste englobam os mecanismos físicos e condições operacionais não sendo aplicável fora das condições operacionais consideradas no ajuste dos dados (GUO; WANG, 2019; RODRIGUES; SILVA, 2016). Torna-se, então, evidente a importância da aplicação de equações teóricas, que invoquem os princípios de conservação para a descrição (modelagem) e previsão (simulação) da adsorção.

### 2.3.3.1 Modelos empíricos

O modelo de Lagergren, também denominado de equação de pseudo-primeira ordem, foi criado para descrever a cinética de adsorção de ácidos oxálico e malônico em carvão, este modelo, descrito pela Equação 7, é considerado o primeiro modelo de taxa baseado na capacidade de adsorção (QIU *et al.*, 2009). Tendo como hipótese de que a taxa de acúmulo na fase sólida é diretamente proporcional a diferença entre a quantidade adsorvida na saturação e a concentração na fase adsorvida para um instante de tempo. Esta consideração é, em geral, válida para o início do processo de adsorção.

$$\frac{dq}{dt} = k_{p1} (q_{eq} - q) \quad (\text{Eq. 7})$$

onde  $q$  é a quantidade de adsorbato na fase sólida (mg/g),  $k_{p1}$  é a constante da taxa do modelo (1/s) e  $t$  o tempo (s).

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem é estruturado na ideia de que a etapa limitante do processo é adsorção química, tentando prever o comportamento do processo sob todo o processo de adsorção. Este modelo resulta na Equação 8.

$$\frac{dq}{dt} = k_{p2} (q_{eq} - q)^2 \quad (\text{Eq. 8})$$

onde  $k_{p2}$  é a constante da taxa do modelo de segunda ordem (g/(mg·s)).

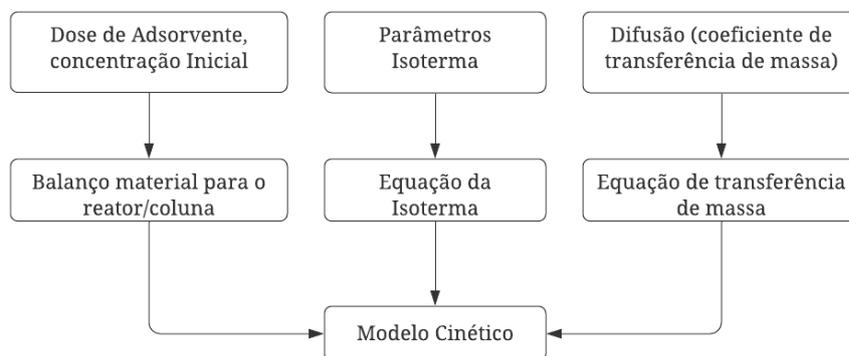
### 3 MODELAGEM MATEMÁTICA E FORMULAÇÃO NUMÉRICA

O presente capítulo tem como foco apresentar a modelagem matemática utilizada para a solução numérica empregada neste trabalho. A solução numérica das equações de conservação para a fases sólida e fase líquida foi aplicada tanto para a modelagem do sistema em batelada, cinética de adsorção, quanto para o sistema contínuo, coluna de leito fixo. Os modelos LDF (*Linear Driving Force*), HSDM (*Homogeneous Surface Diffusion Model*), PVSDM (*Pore Volume and Surface Diffusion Model*) foram empregados para descrever a taxa de adsorção. Cada um desses modelos tem particularidades com respeito a descrição matemática do processo de adsorção, estas particularidades aparecem como consequência das hipóteses de modelagem e hipóteses simplificadoras aplicadas ao sistema, tanto ao adsorvente quanto à fase fluida.

#### 3.1 MODELAGEM DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Para o desenvolvimento das Equações cinéticas é necessário a inclusão de, além das hipóteses simplificadoras do problema, equações de transferência de massa, relação de equilíbrio entre o adsorvente e adsorbato e o balanço material para o sistema, tal como descrito na Figura 5.

Figura 5 – Etapas para modelagem cinética do processo de adsorção.



Fonte: WORCH (2012).

### 3.1.1 Modelo força motriz linear (LDF)

Este modelo matemático foi derivado por Glueckauf (1955), e utiliza um coeficiente global que tenta agrupar os mecanismos de transferência de massa no adsorvente. É considerada uma simplificação do modelo de difusão superficial homogênea (HDSM). A Equação 9 é a relação matemática para o modelo LDF, definida como um gradiente linear entre a quantidade adsorvida na superfície externa da partícula  $q_s$  e a quantidade média adsorvida pela partícula  $\bar{q}$ , assume-se que a diminuição da quantidade adsorvida acontece em um pequeno filme sólido (modelo análogo a difusão em filme líquido) (WORCH, 2012).

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = k_s a_{VA} (q_s - \bar{q}) = k_s^* (q_s - \bar{q}) \quad (\text{Eq. 9})$$

onde  $k_s$  é o coeficiente intrapartícula de transferência de massa (m/s) e  $a_{VA}$  é a razão entre a área superficial do adsorvente e o seu volume (1/m).

A Equação 9 deve ser combinada em um balanço material, Equação 10, para descrever a diminuição da concentração de adsorbato na fase líquida com o tempo. Para a descrição do equilíbrio na interface sólido-líquido do adsorvente a isoterma, Equação 11, deve ser aplicada (XU; CAI; PAN, 2013). Este sistema de equações diferenciais é um problema de condição inicial e pode ser solucionado numericamente.

$$m_A \frac{d\bar{q}}{dt} = -V_L \frac{dC}{dt} \quad (\text{Eq. 10})$$

$$q_s = f(C_s) \quad (\text{Eq. 11})$$

onde  $C_s$  é concentração do fluido na interface sólido líquido (mg/L) e  $f(C_s)$  é a isoterma de adsorção (mg/g).

### 3.1.2 Modelo de difusão superficial homogênea (HSDM)

Para a abordagem de difusão superficial, considera-se que a transferência de massa ocorre por toda a superfície interna da partícula de adsorvente. Neste modelo, da mesma forma que o LDF, o gradiente de concentração na fase sólida é a força motriz do transporte e o adsorvente é considerado um meio homogêneo. A Equação 12 apresenta a equação de conservação na partícula de adsorvente, característica para este modelo (CAPELO-NETO; SILVA BUARQUE, 2016; PIAZZOLI; ANTONELLI, 2018).

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (\text{Eq. 12})$$

onde  $q$  é a quantidade adsorvida localmente (mg/g),  $D_s$  é o coeficiente de difusão superficial ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) e  $r$  é a dimensão radial da partícula (m).

Esta equação está atrelada a condições iniciais e de contorno para a resolução apropriada. A Equação 13 representa a condição inicial do sistema (quantidade adsorvida nula), as Equações 14 e 15 são as condições de contorno, condição de simetria da partícula esférica e continuidade na transferência de massa do filme líquido para a superfície do adsorvente, respectivamente.

$$q(t = 0, 0 \leq r \leq R_p) = 0 \quad (\text{Eq. 13})$$

$$\left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{r=0, t>0} = 0 \quad (\text{Eq. 14})$$

$$\rho_p D_s \left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{r=R_p, t>0} = k_F (C - C_s) \quad (\text{Eq. 15})$$

onde  $k_F$  é o coeficiente de transferência de massa na fase líquida (m/s),  $R_p$  é o raio da partícula de adsorvente (m) e  $\rho_p$  é a densidade do adsorvente (g/L).

### 3.1.3 Modelo de difusão poro superfície (PVSDM)

A modelagem para as equações do modelo de transferência de massa PVSDM (*Pore Volume and Surface Diffusion Model*) serão apresentadas a seguir, este sistema de equações representa a transferência de massa sob um aspecto mais generalizado, a adsorção na partícula de adsorvente é concebida por mecanismos de transferência no poro e na superfície do adsorvente paralelamente. A Equação 16 descreve a difusão e acúmulo simultâneos na superfície e nos poros do adsorvente. Este modelo está atrelado às condições de contorno definidas pela Equação 18 (simetria esférica da partícula de adsorvente) e Equação 19 (continuidade na transferência entre as fases líquida e sólida) e à condição inicial (Equação 17). A Equação 20 representa o equilíbrio de adsorção do sistema, o equilíbrio instantâneo em todos os pontos do adsorvente é uma hipótese para a solução das equações (LEYVA-RAMOS; GEANKOPLIS, 1985).

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_r}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r^2 \left( D_{ep} \frac{\partial C_r}{\partial r} \right) + r^2 \left( \rho_p D_s \frac{\partial q}{\partial r} \right) \right] \quad (\text{Eq. 16})$$

$$C_r(t=0, 0 \leq r \leq R_p) = 0 \quad (\text{Eq. 17})$$

$$\left. \frac{\partial C_r}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (\text{Eq. 18})$$

$$D_{ep} \left. \frac{\partial C_r}{\partial r} \right|_{r=R_p} + \rho_p D_s \left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{r=R_p} = k_F (C - C_r|_{r=R_p}) \quad (\text{Eq. 19})$$

$$q = f(C_r) \quad (\text{Eq. 20})$$

onde  $C_r$  é a concentração de adsorbato dentro do poro (mg/L),  $D_{ep}$  é o coeficiente de difusão dentro dos poros ( $\text{m}^2/\text{s}$ ),  $\varepsilon_p$  é a porosidade da partícula de adsorvente.

### 3.2 MODELAGEM DE ADSORÇÃO EM BATELADA

Os modelos LDF, HSDM e PVSDM devem ser resolvidos simultaneamente com a equação que representa o decaimento da concentração na fase fluida. A Equação 21, apresenta a hipótese da existência de um pequeno filme líquido que oferece resistência a transferência de massa da fase fluida para a fase sólida. A variável  $C_r|_{r=R}$  nos modelos HSDM e PVSDM representa a concentração na fase líquida em contato direto com o adsorvente, sendo substituído pela variável  $C_s$  no modelo LDF.

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{3}{R_p \rho_p} \frac{m_A}{V_L} k_F (C - C_r|_{r=R_p}) \quad (\text{Eq. 21})$$

onde  $m_A$  é a massa de adsorvente (g),  $V_L$  é o volume da solução utilizada no experimento em batelada (L).

A Equação 21 é uma equação diferencial ordinária (EDO) e deve ser resolvida em conjunto com as equações cinéticas, que descreverão a quantidade adsorvida, e indiretamente a variação da concentração na fase sólida,  $C_r|_{r=R_p}$ .

### 3.3 MODELAGEM DA COLUNA DE LEITO FIXO

Sistemas contínuos de separação por adsorção são conduzidos por meio da utilização de leitos empacotados contendo partículas de adsorvente. Para a aplicação, otimização e compreensão da dinâmica do processo de adsorção em sistemas contínuos é necessária a aplicação de modelos baseados nas equações de balanço e de relações constitutivas, estas ferramentas matemáticas permitem o controle e previsão da melhor condição de separação (RUTHVEN, 1984; YANG, 1987).

Com os modelos de transferência de massa já demonstrados, é necessário fazer o acoplamento destas equações ao processo de adsorção em leito fixo. Este sistema fornece um desafio adicional, uma vez que agora, além da variação no tempo, irá ocorrer uma variação na concentração na direção do fluxo, sendo necessária a descrição matemática da concentração de soluto, através da equação da conservação para a espécie química. A Equação 22 é derivada do balanço de massa diferencial em um leito empacotado, segundo as seguintes hipóteses: (i) partículas adsorventes esféricas; (ii) regime transiente; (iii) temperatura constante e uniforme; (iv) fluxo unidimensional; (v) porosidade do leito constante e uniforme; (vi) ausência de gradientes radiais de concentração; (vii) sem geração de calor (CERUTTI *et al.*, 2019).

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{1-\varepsilon_L}{\varepsilon_L} \frac{3}{R_p} k_F (C - C_s) + v \frac{\partial C}{\partial z} - D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = 0 \quad (\text{Eq. 22})$$

onde,  $\varepsilon$  é a porosidade do leito,  $v$  é a velocidade intersticial do fluido (m/s) e  $D_L$  é o coeficiente de dispersão axial (m<sup>2</sup>/s).

Este sistema de equações deve ser resolvido sob as condições iniciais e de contorno do sistema. Concentração inicial no leito é nula, Equação 23, a concentração de adsorbato dentro da partícula igual a zero definida pela Equação 24. E as duas condições de contorno, que definem que só existe difusão imediatamente após a entrada do fluxo no leito, Equação 25, e o fluxo nulo na saída da coluna, determinada pela Equação 26.

$$C(t=0, 0 \leq z \leq L) = 0 \quad (\text{Eq. 23})$$

$$C_s(t=0, 0 \leq z \leq L) = 0 \quad (\text{Eq. 24})$$

$$D_L \left. \frac{\partial C}{\partial z} \right|_{t>0, z=0} = v(C|_{z=0} - C_0) \quad (\text{Eq. 25})$$

$$\left. \frac{\partial C}{\partial z} \right|_{t>0, z=L} = 0 \quad (\text{Eq. 26})$$

Este conjunto de equações foi solucionado através do método de volumes finitos (MVF), este método numérico é uma formulação matemática que permite a solução de complexos problemas de engenharia e está presente nos mais diversos códigos de simulação CFD (*Computational Fluid Dynamics*, Fluidodinâmica Computacional) estabelecidos no mercado (VERSTEEG; MALALASEKERA, 2007-).

### 3.4 ESTIMATIVA DE PARÂMETROS

Para a modelagem de processos de adsorção, são necessários diversos parâmetros que dependem da geometria e das variáveis de operação do processo, estes são, o coeficiente de transferência de massa no filme líquido, o coeficiente de difusão molecular intraparticular e coeficiente de dispersão axial do sistema. Estes parâmetros podem ser estimados através de correlações empíricas presentes na literatura.

#### 3.4.1 Coeficiente de transferência de massa

O início de um processo de adsorção em batelada é controlado pela formação do filme líquido entre a superfície do adsorvente e o seio do fluido, é, portanto, possível estimar o coeficiente de transferência de massa na fase fluida,  $k_F$ , através da própria equação cinética, Equação 21. Desta correlação nota-se que o coeficiente de transferência de massa é proporcional à derivada da curva cinética para  $t \rightarrow 0$  o que implica na diferença  $(C - C_s) \rightarrow C_0$ , como representa a Equação 27 (FURUSAWA; SMITH, 1973; PAULETTO; DOTTO; SALAU, 2020).

$$k_F = - \left. \frac{R_p \rho_p V_L}{3m_A} \frac{d(C/C_0)}{dt} \right|_{t \rightarrow 0} \quad (\text{Eq. 27})$$

Correlações empíricas podem ser encontradas na literatura para a determinação deste coeficiente de transferência de massa para leitos empacotados, utilizou-se nesta análise a correlação de Wakao e Funazkri (1978), representada pelas Equações 28, 29, 30 e 31. Esta correlação pode ser utilizada para líquidos e gases com  $3 < Re < 1000$ .

$$Sh = 2,0 + 1,1 Re^{0,6} Sc^{1/3} \quad (\text{Eq. 28})$$

$$Sh = \frac{d_p k_F}{D_{AB}} \quad (\text{Eq. 29})$$

$$Re = \frac{d_p v \rho_F}{\mu} \quad (\text{Eq. 30})$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho_F D_{AB}} \quad (\text{Eq. 31})$$

onde  $d_p$  é o diâmetro da partícula adsorvente (m),  $v$  é a velocidade de escoamento intersticial (m/s),  $\rho_F$  é a densidade do fluido ( $\text{kg/m}^3$ ),  $D_{AB}$  é o coeficiente de difusão binário do adsorbato no soluto ( $\text{m}^2/\text{s}$ ),  $\mu$  é a viscosidade da fase fluida (Pa·s),  $Sh$ ,  $Re$  e  $Sc$  são os números adimensionais de Sherwood, Reynolds e Schmidt, respectivamente.

### 3.4.2 Coeficiente de difusão molecular

A estimativa do coeficiente binário de difusão molecular do ácido ciclohexanocarboxílico foi feita através da correlação de Wilke-Chang, Equação 32, esta correlação é apropriada para misturas binárias com baixa concentração de soluto em solvente, usualmente toma-se o coeficiente binário de difusão molecular como representativo quando o soluto A representa até 10 % do número de mols total do sistema (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2000; WILKE; CHANG, 1955). Para o ácido ciclohexanocarboxílico, A é representado 0,007 % do total de número de mols da mistura com água, para a concentração de 500 mg/L.

$$D_{AB} = \frac{7,4 \cdot 10^{-8} (\phi M_B)^{1/2} T}{\mu V_A^{0,6}} \quad (\text{Eq. 32})$$

onde  $D_{AB}$  é o coeficiente de difusão mútua do soluto A em baixas concentrações de solvente B ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ),  $M_B$  é a massa molecular do solvente B (g/mol),  $T$  é a temperatura do sistema (K),  $\mu$  é a viscosidade do solvente B (cP),  $V_A$  é o volume molecular do soluto A em sua

temperatura normal de ebulição  $\text{cm}^3/\text{mol}$  e  $\phi$  é o fator de associação do solvente  $B$  (adimensional).

Para a estimativa do  $V_A$  é possível utilizar o volume aditivo de Le Bas, para isto são tomados os volumes molares no ponto de ebulição normal de cada um dos átomos presentes na estrutura molecular da substância, os tipos de ligações química também são contabilizadas na estimativa do volume molar. O fator de associação do solvente é igual a 2,6 para a água (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2000).

O coeficiente de difusão intraparticular pode ser estimado através do coeficiente de difusão molecular. Para isto, é necessário considerar a orientação aleatória dos macroporos no adsorvente, aplica-se, então, o conceito de tortuosidade, as Equações 33 e 34 definem o coeficiente de difusão dentro dos poros e a tortuosidade, respectivamente (FRÖHLICH *et al.*, 2018; MAYFIELD; DO, 1991).

$$D_{ep} = \frac{D_{AB}\varepsilon_p}{\tau} \quad (\text{Eq. 33})$$

$$\tau = \frac{(2 - \varepsilon_p)^2}{\varepsilon_p} \quad (\text{Eq. 34})$$

onde  $\tau$  é a tortuosidade da partícula.

### 3.4.3 Coeficiente de dispersão axial

A dispersão axial é uma variável importante para o escoamento, em leitos empacotados, este fenômeno é causado pela difusão molecular e turbulência do sistema, sendo uma medida da não-idealidade do escoamento. A determinação do coeficiente de dispersão axial foi feita através da relação de Rastegar-Gu, Equação 35, este modelo de dispersão axial foi criado para incorporar efeitos de difusão molecular e porosidade do leito (RASTEGAR; GU, 2017).

$$D_L = 0,7D_{AB} + \frac{2R_p \cdot v \cdot \varepsilon}{0,18 + 0,008 \text{Re}^{0,59}} \quad (\text{Eq. 35})$$

onde  $D_L$  é o coeficiente de dispersão axial ( $\text{m}^2/\text{s}$ ),  $R_p$  é o raio da partícula,  $v$  é a velocidade intersticial ( $\text{m/s}$ ).

### 3.5 FORMULAÇÃO NUMÉRICA DOS MODELOS

O método de volumes finitos foi originalmente introduzido por McDonald em 1971 e a sua estrutura numérica é baseada na observação de que as equações de conservação devem ser examinadas em sua forma integral para preservar soluções descontínuas como ondas de choque ou descontinuidades de contato. O estudo das variáveis é feito através da subdivisão de um domínio em um estabelecido número de células. As variáveis, então, são avaliadas em pontos discretos dentro de cada célula e são interpretados como as médias dentro de todo este volume finito (PETROVA, 2012).

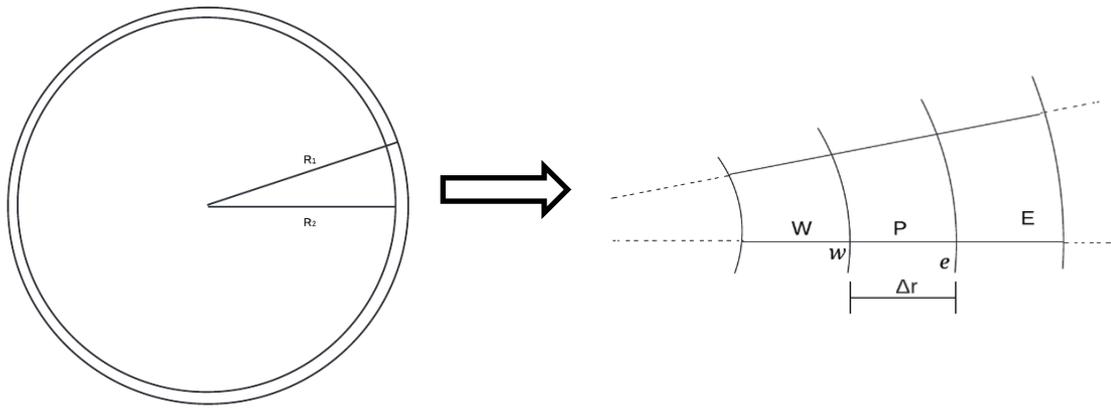
O algoritmo numérico é consiste basicamente por três passos. Primeiro é necessária a integração das equações de conservação sobre os volumes (finitos) de controle no domínio, em seguida é feita a discretização, isto é, a conversão das equações integrais em um sistema de equações algébricas e por fim, a solução deste sistema de equações algébricas por algum método numérico apropriado (VERSTEEG; MALALASEKERA, 2007). No presente estudo foram utilizados dois métodos distintos de discretização, ambos foram feitos através da formulação numérica de volumes finitos para as variáveis espaciais. Entretanto, para a fase sólida, a integração das equações de conservação foi feita somente sobre as variáveis espaciais, sendo assim, ao final da discretização foi obtido um sistema de equações diferenciais ordinárias em relação ao tempo. Para a coluna de adsorção, as equações de conservação foram integradas com relação ao espaço e tempo, fornecendo como resultado um conjunto de equações algébricas.

#### 3.5.1 Formulação numérica da cinética de adsorção

Para a discretização das equações, foram utilizadas malhas numéricas estruturadas, neste tipo de malha células internas possuem o mesmo número de células vizinhas, variáveis colocadas, onde todas as variáveis dependentes do sistema são armazenadas no mesmo ponto do volume de controle, a Figura 6 descreve este tipo de malha computacional, sendo definidos por calotas esféricas para a difusão na partícula. Para as equações de transporte onde há apenas difusão, transferência de massa interna na partícula, foi utilizada o esquema de diferenças finitas centrais, CDS, ao passo que as equações onde há difusão e convecção foi aplicado o esquema WUDS (*Weight upstream differencing scheme*) (LUZ *et al.*, 2013; VERSTEEG; MALALASEKERA, 2007). Na notação clássica do MVF, um ponto interno da

malha é denominado  $P$  e o ponto a leste de  $P$  é denominada por  $E$ , o ponto a oeste é denominado  $W$  e as faces a leste e oeste de  $P$  são  $e$  e  $w$ , respectivamente.

Figura 6 – Domínio da partícula esférica e volume de controle discreto e seus vizinhos imediatos.



Fonte: Autor (2022).

### 3.5.1.1 Solução numérica para a cinética HSDM

A descrição do perfil de concentração dentro de uma partícula de adsorvente, é dada pelo balanço de massa diferencial, Equação 12, esta equação deve ser integrada sobre o volume da partícula, Equação 36. Toma-se como resultado desta integração, os fluxos difusivos através das faces  $w$  e  $e$ , Equação 37, ao invés da integral dentro do volume de controle, esta transformação tem importantes consequências ao MFV, por meio desta, este método numérico é conservativo (MOUKALLED; MANGANI; DARWISH, 2016).

$$\int_V \frac{\partial q}{\partial t} dV = \int_V \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 D_s \frac{\partial q}{\partial r} \right) dV = \int_A \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 D_s \frac{\partial q}{\partial r} \right) 4\pi r^2 dr \quad (\text{Eq. 36})$$

$$\frac{\partial q_P}{\partial t} \frac{\Delta V}{4\pi} = \left( r^2 D_s \frac{\partial q}{\partial r} \right) \Big|_e - \left( r^2 D_s \frac{\partial q}{\partial r} \right) \Big|_w \quad (\text{Eq. 37})$$

$$\Delta V = \frac{4\pi}{3} (r_e^3 - r_w^3) \quad (\text{Eq. 38})$$

onde  $\Delta V$  é o volume de um volume finito ( $\text{m}^3$ ), determinado pela Equação 37,  $r_e$  e  $r_w$  são os raios internos da partícula até a face leste e oeste do volume finito (m).

Para o prosseguimento do método numérico, é necessário determinar as taxas de variação através das faces, entretanto, só são conhecidas as variáveis pontuais para cada volume de controle. Para este propósito, adota-se uma função de interpolação que tem como função aproximar os fluxos difusivos através das faces. Utilizou-se o esquema de interpolação CDS, Equações 39 e 40 mostram as funções de otimização utilizadas.

$$\left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_e = \frac{q_E - q_P}{\Delta r} \quad (\text{Eq. 39})$$

$$\left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_w = \frac{q_P - q_W}{\Delta r} \quad (\text{Eq. 40})$$

onde  $\Delta r$  é espessura radial de uma casca esférica na partícula de adsorvente (m).

A substituição das Equações 39 e 40 na Equação 37, fornece a relação discretizada para pontos internos da partícula de adsorvente, Equação 41. Esta equação deve ser solucionada em conjunto com as condições de contorno do sistema.

$$\Delta V \frac{dq_P}{dt} = A_E (q_E - q_P) - A_W (q_P - q_W) \quad (\text{Eq. 41})$$

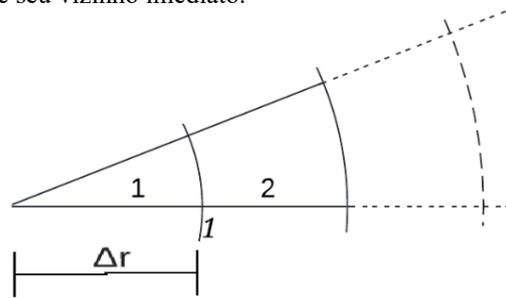
As Equações 42 e 43 descrevem os coeficientes da Equação 41.

$$A_E = \frac{4\pi r_e^2 D_s}{\Delta r} \quad (\text{Eq. 42})$$

$$A_W = \frac{4\pi r_w^2 D_s}{\Delta r} \quad (\text{Eq. 43})$$

A condição de contorno no centro da partícula é chamada de condição de simetria, Equação 44, representada pela derivada nula ao centro da partícula. Esta equação acoplada ao primeiro volume de controle fornece a equação diferencial para o centro do adsorvente, definida pela Equação 45, a Figura 7 ilustra como este ponto da malha é representado.

Figura 7 – Volume de controle central e seu vizinho imediato.



Fonte: Autor (2022).

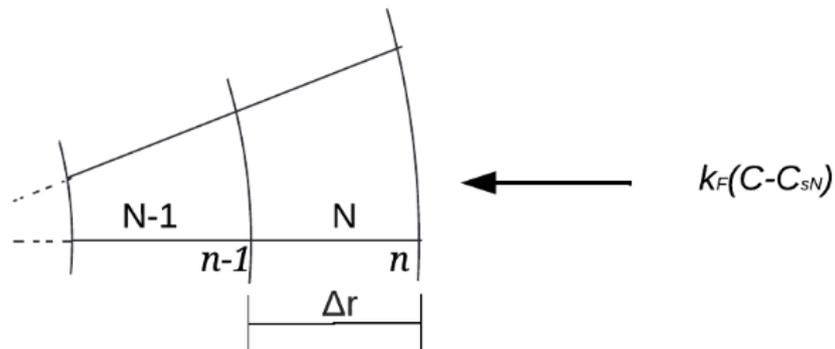
$$\left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{R=0} = 0 \quad (\text{Eq. 44})$$

$$\Delta V \frac{dq_1}{dt} = A_E (q_2 - q_1) \quad (\text{Eq. 45})$$

$$A_E = \frac{4\pi r_1^2 D_s}{\Delta r} \quad (\text{Eq. 46})$$

A segunda condição de contorno é a continuidade da transferência de massa entre o filme fluido e a superfície externa do adsorvente, Figura 8, definida pela Equação 47. Substituída na equação integrada, obtém-se a Equação 48.

Figura 8 – Volume de controle na superfície do adsorvente e seu vizinho mais próximo.



Fonte: Autor (2022).

$$\left( \rho_p D_s \frac{\partial q}{\partial r} \right) \Big|_e = k_F (C - C_{sN}) \quad (\text{Eq. 47})$$

$$\Delta V \frac{dq_P}{dt} = \frac{4\pi r_n^2 k_L}{\rho_p} (C - C_{sN}) - A_W (q_N - q_{N-1}) \quad (\text{Eq. 48})$$

$$A_W = \frac{4\pi r_{n-1}^2 D_s}{\Delta r} \quad (\text{Eq. 49})$$

onde  $C_{rN}$  é a concentração do no fluido em contato direto com a partícula (mg/L), essencialmente  $C_{r|r=R}$ .

As equações diferenciais acima fazem parte de um sistema de EDOs, que devem ser resolvidas simultaneamente com a condição no fluido, caso batelada, a Equação 21, caso leito fixo, a Equação 22.

### 3.5.1.2 Solução numérica para a cinética PVSDM

A discretização do modelo PVSDM é semelhante à discretização para o modelo HSDM, é necessário, primeiro, substituir a equação da isoterma na equação do balanço diferencial, isto resulta em uma equação como função de apenas uma das variáveis, a concentração de adsorbato dentro do volume do poro  $C_r$ , Equações 50 a 52.

$$\int_V [\varepsilon_p + \rho_p f'(C_r)] \frac{\partial C_r}{\partial t} dV = \int_V \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ r^2 [D_p + D_s \rho_p f'(C_r)] \frac{\partial C_r}{\partial r} \right\} 4\pi r^2 dr \quad (\text{Eq. 50})$$

$$D_{eff}(C_r) = D_p + D_s \rho_p f'(C_r) \quad (\text{Eq. 51})$$

$$[\varepsilon_p + \rho_p f'(C_{rP})] \frac{\partial C_{rP}}{\partial t} \Delta V = \left( 4\pi r^2 D_{eff} \frac{\partial C_r}{\partial r} \right) \Big|_e - \left( 4\pi r^2 D_{eff} \frac{\partial C_r}{\partial r} \right) \Big|_w \quad (\text{Eq. 52})$$

onde  $f'(C_{rP})$  é a derivada primeira da isoterma de adsorção (L/g).

O cálculo dos fluxos é feito pelo mesmo método aplicado ao modelo HSDM, Equações 53 e 56. A difusividade efetiva é uma função da quantidade adsorvida, uma vez que é derivada do acoplamento entre as duas difusividades e a derivada primeira da isoterma de adsorção, sendo assim, como postulado pelo método de interpolação CDS as variáveis sobre as faces

devem ser interpoladas usando a média aritmética entre dois pontos consecutivos, as Equações 54 e 56 mostram esta operação.

$$\left. \frac{\partial C_r}{\partial r} \right|_e = \frac{C_{rE} - C_{rP}}{\Delta r} \quad (\text{Eq. 53})$$

$$D_{eff} \Big|_e = \frac{D_{effP} + D_{effE}}{2} \quad (\text{Eq. 54})$$

$$\left. \frac{\partial C_r}{\partial r} \right|_w = \frac{C_{rP} - C_{rW}}{\Delta r} \quad (\text{Eq. 55})$$

$$D_{eff} \Big|_w = \frac{D_{effP} + D_{effW}}{2} \quad (\text{Eq. 56})$$

De maneira análoga ao modelo HSDM, as Equações 57, 60 e 61 representam a taxa de variação para pontos internos, centro do adsorvente e superfície para uma malha de  $N$  pontos, respectivamente. As Equações 58 e 59 representam os coeficientes a leste e a oeste do volume finito posicionado internamente.

$$\left[ \varepsilon_p + \rho_p f'(C_{rP}) \right] \frac{\Delta V}{4\pi} \frac{dC_{rP}}{dt} = A_E (C_{rE} - C_{rP}) - A_W (C_{rP} - C_{rW}) \quad (\text{Eq. 57})$$

$$A_E = \frac{4\pi r_e^2}{\Delta r} \frac{D_{effE} + D_{effP}}{2} \quad (\text{Eq. 58})$$

$$A_W = \frac{4\pi r_w^2}{\Delta r} \frac{D_{effW} + D_{effP}}{2} \quad (\text{Eq. 59})$$

$$\left[ \varepsilon_p + \rho_p f'(C_{r1}) \right] \Delta V \frac{dC_{r1}}{dt} = 4\pi r_1^2 \frac{D_{eff1} + D_{eff2}}{2} \cdot \frac{C_{r2} - C_{r1}}{\Delta r} \quad (\text{Eq. 60})$$

$$\left[ \varepsilon_p + \rho_p f'(C_{rN}) \right] \Delta V \frac{dC_{rN}}{dt} = 4\pi r_n^2 k_F (C - C_{rN}) - 4\pi r_{n-1}^2 \frac{D_{effN} + D_{effN-1}}{2} \cdot \frac{C_{rN} - C_{rN-1}}{\Delta r} \quad (\text{Eq. 61})$$

### 3.5.1.3 Solução numérica para a cinética LDF

A solução do sistema LDF, na cinética em batelada, é obtida através da Equação 9, em conjunto com as Equações 10 e 21 são resolvidos por um método de integração numérica. A metodologia para a coluna de leito fixo é de maior simplicidade, aplicou-se a Equação 9 o método de integração completamente implícito, definido pela Equação 62.

$$\int_t^{t+\Delta t} \frac{d\bar{q}}{dt} dt = k_s^* \int_t^{t+\Delta t} (f(C_s) - \bar{q}) dt \quad (\text{Eq. 62})$$

A Equação 62 pode ser integrada, fornecendo a Equação 63, esta equação é solucionada diretamente para  $\bar{q}$ , Equação 64.

$$\bar{q}_P - \bar{q}_P^\circ = k_s^* (f(C_P) - \bar{q}_P) \Delta t \quad (\text{Eq. 63})$$

$$\bar{q}_P = \frac{k_s^* f(C_P) \Delta t + \bar{q}_P^\circ}{1 + k_s^* \Delta t} \quad (\text{Eq. 64})$$

onde  $\bar{q}_P^\circ$  é a quantidade média adsorvida no instante  $t$  em um determinado ponto na malha computacional (mg/g),  $\bar{q}_P$  é a quantidade adsorvida no instante  $t+\Delta t$  e  $C_P$  é a concentração na fase líquida em um ponto  $P$  da malha no instante  $t+\Delta t$  (mg/L).

Esta relação representa o cúmulo na fase sólida, a partir da quantidade adsorvida, a Equação 63 pode ser deduzida da quantidade de em equilíbrio com a fase líquida fornecendo a Equação 65.

$$\bar{q}_P - \bar{q}_P^\circ = k_s^* \left( f(C_P) - \frac{k_s^* f(C_P) \Delta t + \bar{q}_P^\circ}{1 + k_s^* \Delta t} \right) \Delta t = k_s^* \Delta t \frac{f(C_P) + \bar{q}_P^\circ}{1 + k_s^* \Delta t} \quad (\text{Eq. 65})$$

A Equação 65, representa o termo fonte, e pode ser aplicado diretamente na formulação numérica do MVF para a coluna de adsorção. Contudo, este termo deve ser linearizado para a solução das equações algébricas. Para isto, aplica-se a primeira aproximação da série de Taylor, dada pela Equação 66.

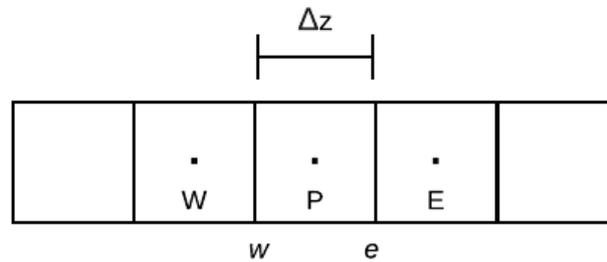
$$\frac{f(C_P) + \bar{q}_P^\circ}{1 + k_s^* \Delta t} = \frac{f'(C_P^\circ)}{1 + k_s^* \Delta t} C_P - \frac{f'(C_P^\circ)}{1 + k_s^* \Delta t} C_P^\circ + \left( \frac{f(C_P) + \bar{q}_P^\circ}{1 + k_s^* \Delta t} \right)^\circ \quad (\text{Eq. 66})$$

onde  $f'(C_P^\circ)$  é a primeira derivada da isoterma no instante  $t$  (L/g).

### 3.5.2 Formulação numérica da coluna de leito fixo

A fase móvel da coluna de adsorção é descrita pela Equação 22, esta equação diferencial representa a evolução da concentração de um soluto sobre um leito empacotado. O leito vai ser separado em malhas diferenciais, volumes finitos, e sobre estes volumes as concentrações serão calculadas através da aplicação do MVF, a Figura 9 mostra uma seção da malha estruturada considerada para o estudo numérico.

Figura 9 – Seção da malha numérica para a coluna de adsorção.



Fonte: Autor (2022).

A Equação 22 é integrada sobre o comprimento do leito e pelo tempo, obtém-se a Equação 67. Cada uma das parcelas é avaliada individualmente, nas Equações 68, 69, 70 e 71. O termo transiente, Equação 68, é obtido diretamente, na integração sobre o volume de controle toma-se a média da propriedade no volume finito e a integração no tempo da derivada fornece uma diferença linear entre o instante anterior  $C_p^o$  e o instante presente,  $C_p$ .

$$\int_{\Delta V} \int_t \frac{\partial C}{\partial t} dt \cdot dV + \int_{\Delta V} \int_t \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{3}{R} k_L (C - C_s) dt \cdot dV + \int_t \int_{\Delta V} v \frac{\partial C}{\partial z} dV \cdot dt - \int_t \int_{\Delta V} D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} dV \cdot dt = 0 \quad (\text{Eq. 67})$$

$$\int_V \int_t^{t+\Delta t} \frac{\partial C}{\partial t} dt \cdot d(Az) = (C_p - C_p^o) A \Delta z \quad (\text{Eq. 68})$$

onde A é a área transversal da coluna ( $\text{m}^2$ )

Para a integração no tempo das variáveis sobre as faces, utilizou-se o método completamente implícito, nesta metodologia, a integral no tempo das variáveis nas faces é

avaliada sobre o instante  $t + \Delta t$ . Por este motivo, a resolução da malha deve acontecer simultaneamente, uma vez que discretização da Equação 67 irá gerar um sistema de equações algébricas.

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_V v \frac{\partial C}{\partial z} d(Az) \cdot dt = \int_t^{t+\Delta t} v(C_e - C_w) A dt = v(C_e - C_w) A \Delta t \quad (\text{Eq. 69})$$

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_V D_L \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{\partial C}{\partial z} \right) d(Az) \cdot dt = D_L \left( \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_e - \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_w \right) A \Delta t \quad (\text{Eq. 70})$$

$$\int_V \int_t^{t+\Delta t} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{3}{R} k_L (C - C_s) dt \cdot d(Az) = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{3}{R} k_L (C_P - C_{sP}) A \cdot \Delta z \cdot \Delta t \quad (\text{Eq. 71})$$

A função de interpolação empregada foi o método WUDS, proposto por Raithby e Torrance (1974), o valor da concentração na face do volume de controle, por este método, é dado pelas Equações 72 e 73 os fluxos difusivos correspondem as Equações 74 e 75.

$$C_e = \left( \frac{1}{2} + \alpha_e \right) C_P + \left( \frac{1}{2} - \alpha_e \right) C_E \quad (\text{Eq. 72})$$

$$C_w = \left( \frac{1}{2} - \alpha_w \right) C_P + \left( \frac{1}{2} + \alpha_w \right) C_W \quad (\text{Eq. 73})$$

$$\frac{\partial C}{\partial z} \Big|_e = \beta_e \frac{C_E - C_P}{\Delta z} \quad (\text{Eq. 74})$$

$$\frac{\partial C}{\partial z} \Big|_w = \beta_w \frac{C_P - C_W}{\Delta z} \quad (\text{Eq. 75})$$

Os coeficientes  $\alpha$  e  $\beta$  são definidos pela Equações 76 e 77 e são proporcionais ao número de Peclet da malha. Sendo que a relação entre estes coeficientes caracteriza o peso relativo dado aos processos de convecção e difusão no sistema. O número de Peclet da malha é dado pela Equação 78.

$$\alpha = \frac{Pe_m^2}{10 + 2Pe_m^2} \quad (\text{Eq. 76})$$

$$\beta = \frac{1 + 0.005Pe_m^2}{1 + 0.05Pe_m^2} \quad (\text{Eq. 77})$$

$$Pe_m = \frac{v\Delta z}{D_L} \quad (\text{Eq. 78})$$

onde  $v$  é a velocidade do fluido (m/s),  $\Delta z$  é o comprimento de um volume de controle (m) e  $D_L$  é a dispersão no sistema (m<sup>2</sup>/s).

Substituindo os termos convectivos e difusivos na equação de balanço global, obtém-se a Equação algébrica geral para o sistema, Equação 79. Com os coeficientes definidos pelas Equações 80 até 85. Esta Equação e coeficientes são válidos para todos os pontos internos da malha, para o fechamento dos graus de liberdade, basta a aplicar as condições de contorno.

$$A_p C_p = A_w C_w + A_e C_e + A_p^0 C_p^0 + S_U \quad (\text{Eq. 79})$$

$$A_p = A_e + A_w + A_p^0 - S_p \quad (\text{Eq. 80})$$

$$A_p^0 = \frac{\Delta z}{\Delta t} \quad (\text{Eq. 81})$$

$$A_e = \frac{D_L \beta_e}{\Delta z} - v \left( \frac{1}{2} - \alpha_e \right) \quad (\text{Eq. 82})$$

$$A_w = \frac{D_L \beta_w}{\Delta z} + v \left( \frac{1}{2} + \alpha_e \right) \quad (\text{Eq. 83})$$

$$S_p = - \left( \frac{1 - \varepsilon_L}{\varepsilon_L} \right) \frac{3}{R} k_F \Delta z \quad (\text{Eq. 84})$$

$$S_U = \left( \frac{1 - \varepsilon_L}{\varepsilon_L} \right) \frac{3}{R} k_F \Delta z \cdot C_{SP} \quad (\text{Eq. 85})$$

A condição de contorno na entrada do leito, define a existência de dispersão somente, diretamente após a entrada do fluido no leito empacotado, relação definida pela Equação 86. Esta equação pode ser diretamente substituída na equação de balanço global, fornecendo a Equação 87. Os coeficientes  $S_U$  e  $S_p$  definem o termo fonte no sistema, sendo assim irão englobar as parcelas que representam a entrada de fluxos nesta fronteira. Os coeficientes são definidos pelas Equações 88 até 92.

$$vC_0 = \left( vC - D_L \frac{\partial C}{\partial z} \right) \Big|_w \quad (\text{Eq. 86})$$

$$A_P C_1 = A_E C_2 + A_P^0 C_1^0 + S_U \quad (\text{Eq. 87})$$

$$A_P = A_E + A_P^0 - S_P \quad (\text{Eq. 88})$$

$$A_P^0 = \frac{\Delta z}{\Delta t} \quad (\text{Eq. 89})$$

$$A_E = \frac{D_L \beta_e}{\Delta z} - v \left( \frac{1}{2} - \alpha_e \right) \quad (\text{Eq. 90})$$

$$S_P = -v - \left( \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right) k_L \Delta z \quad (\text{Eq. 91})$$

$$S_U = vC_0 + \left( \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right) k_L \Delta z \cdot C_{sP} \quad (\text{Eq. 92})$$

A condição de contorno na saída do leito define a continuidade no sistema, isto é, a concentração no ultimo nó, dentro do leito, será igual à concentração imediatamente fora do leito, logo a taxa de variação sobre a face leste do último volume de controle, deve ser nula, Equação 93. A Equação 94 é a expressão algébrica para esta condição e os coeficientes são definidos pelas Equações 95 até 98.

$$\frac{\partial C}{\partial z} \Big|_e = 0 \quad (\text{Eq. 93})$$

$$A_P C_F = A_W C_{F-1} + A_P^0 C_F^0 + S_U \quad (\text{Eq. 94})$$

$$A_P^0 = \frac{\Delta z}{\Delta t} \quad (\text{Eq. 95})$$

$$A_W = \frac{D_L}{\Delta z} + v \left( \frac{1}{2} + \alpha_w \right) \quad (\text{Eq. 96})$$

$$S_P = - \left( \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right) k_F \Delta z \quad (\text{Eq. 97})$$

$$S_U = \left( \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right) k_L \Delta z \cdot C_{sP} \quad (\text{Eq. 98})$$

Para os modelos estudados foi feita a estimativa dos parâmetros dinâmicos,  $k_s$  para o modelo LDF,  $D_s$  para o HSDM e  $D_s$  para o modelo PVSDM, através da minimização da função objetivo teste estatístico  $\chi^2$ , como apresentada pela Equação 99. A minimização foi feita em Matlab® R2016a através da função *lsqnonlin*, por meio do algoritmo região de confiança reflectiva (*Trust-Region-Reflective algorithm*), a função é programada para parar quando encontra um mínimo local. Além da função objetivo minimizada, o coeficiente de correlação  $R^2$ , Equação 100, também foi utilizado para avaliar a performance estatística do modelo de adsorção.

$$F_{OBJ} = \sum_{i=1}^n \left[ \frac{(C_{mod,i} - C_{exp,i})^2}{C_{exp,i}} \right] \quad (\text{Eq. 99})$$

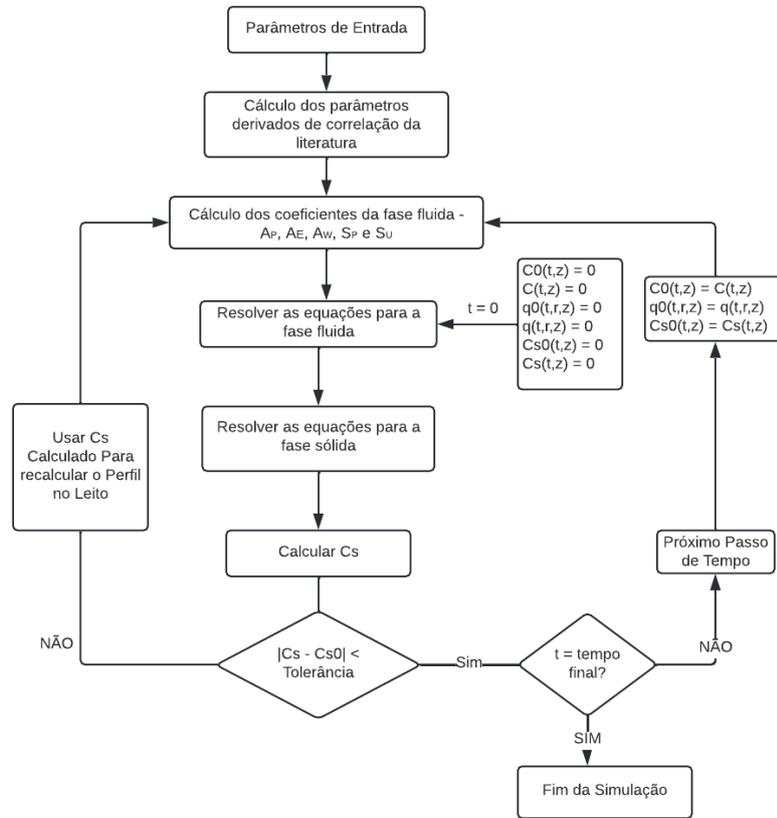
$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (C_{mod,i} - C_{exp,i})^2}{\sum_{i=1}^n (C_{mod,i} - \bar{C}_i)^2} \quad (\text{Eq. 100})$$

onde  $C_{mod,i}$  são os valores de concentração na fase líquida (mg/L) do modelo,  $C_{exp,i}$  são as concentrações na fase líquida experimental (mg/L) e  $\bar{C}_i$  é o valor médio de concentração para o conjunto de dados (mg/L).

### 3.5.3 Algoritmo para a solução numérica

O sistema de equações foi resolvido por meio de código computacional em linguagem de programação Matlab® R2016a. Para a fase líquida a inversão da matriz de soluções foi calculada pela função *mldivide*, enquanto que as equações da fase sólida foram resolvidas pela função *ode15s*, por serem equações diferenciais de natureza rígida, é necessário a aplicação de um algoritmo computacional apropriado (SHAMPINE; REICHEL, 1997). A resposta para cada conjunto de equações é obtida iterativamente, fase líquida e fase sólida são solucionadas separadamente e o acoplamento da solução é dado na interface sólido-líquido, isto é, quando as duas iterações consecutivas fornecerem um valor de  $C_s$  menor que a tolerância adotada, armazena-se esta solução e é feita a progressão no tempo, como mostra a Figura 10.

Figura 10 – Fluxograma simplificado para o algoritmo de solução numérica.

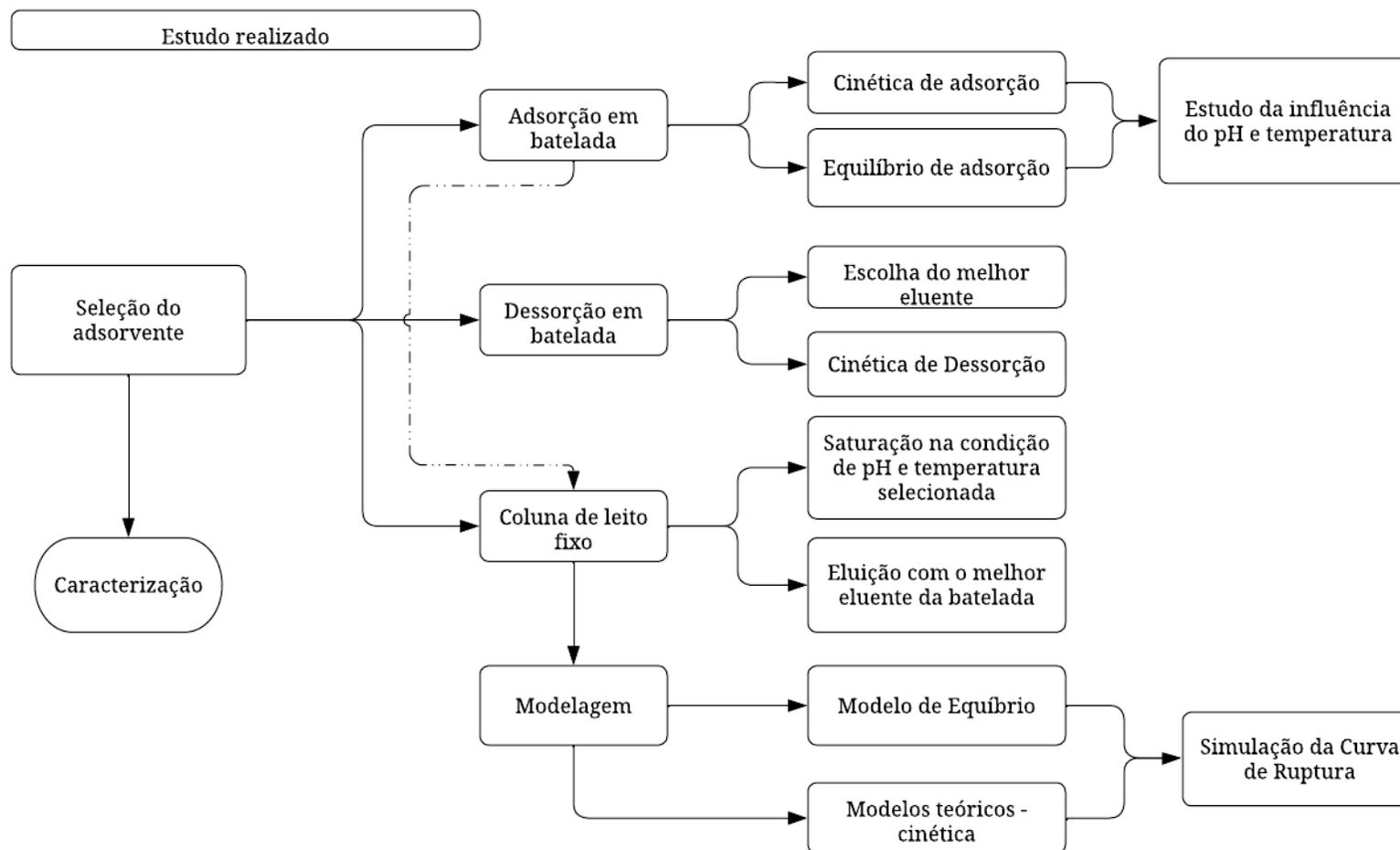


Fonte: Autor (2022).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo tem a finalidade de descrever todos os materiais e equipamentos que fazem o alicerce desta pesquisa, bem como as metodologias aplicadas em todos os procedimentos. A Figura 11 descreve as etapas realizadas no presente estudo, a pesquisa iniciou com a seleção do adsorvente e sua caracterização, em seguida as soluções de água produzida sintética foram preparadas, a faixa de condições experimentais empregadas (pH e temperatura) foi estudada para a avaliação da melhor condição de tratamento do efluente sintético, foram realizadas cinéticas e isothermas de adsorção, além do estudo das condições de dessorção, realização de cinética de dessorção e experimentos em coluna de leito fixo. Por fim, análises numéricas foram efetuadas para descrever a cinética de adsorção e o perfil da curva de ruptura.

Figura 11 – Fluxograma do estudo experimental empregado.



Fonte: Autor (2022).

## 4.1 ADSORVENTE

Carvão ativado utilizado no presente trabalho foi fornecido pela Cabot Corporation, designado como Norit® GAC 300, produzido com carvão betuminoso. Como uma etapa prévia a aplicação do carvão, todo o adsorvente foi lavado repetidamente com água destilada, até que não fossem observadas variações na coloração água de lavagem. Em seguida, o carvão ficou submerso em água destilada por 24 h e seco em estufa à 105 °C por mais 24 h para que a remoção da umidade do carvão. Por fim, o carvão foi armazenado em um recipiente vedado.

### 4.1.1 Caracterização do carvão ativado

#### 4.1.1.1 Avaliação da densidade do adsorvente

A densidade do adsorvente foi avaliada através do método de Arquimedes (LIFTON *et al.*, 2022). Foram pesadas 10 g de carvão e transferidas para uma proveta preenchida com água, o volume deslocado ao fim corresponde ao volume de carvão adicionado a proveta. Este processo foi feito em triplicada e a densidade foi determinada através da média aritmética entre das densidades individuais.

A densidade real do carvão, foi determinada através do método de picnometria a gás (utilizando gás hélio como meio de deslocamento) (AccuPyc II 1340 V1.05, Micromeritics) no Laboratório de Termodinâmica e Tecnologia Supercrítica – LATESC – UFSC.

#### 4.1.1.2 Ponto de carga zero ( $pH_{pcz}$ )

O  $pH_{pcz}$  foi determinado utilizando 11 pontos com soluções de NaCl de concentração 0,1 M e pHs iniciais variando entre 1 e 11, ajustados com soluções padrão 0,1 M de NaOH e HCl, e a estas soluções foi adicionado 0,1 g de adsorvente. O sistema foi deixado sob agitação orbital a 150 rpm a temperatura ambiente por um período de 24 h, após este período o pH final foi medido. Foi traçado um gráfico do  $pH_{final}$  pelo  $pH_{inicial}$  para a determinação do ponto de carga zero, sendo este definido pelo ponto de inflexão desta curva.

#### 4.1.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A caracterização morfológica foi feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a caracterização qualitativa dos elementos foi realizada através de espectroscopia de energia

dispersiva (EDS) acoplada ao MEV, as análises foram realizadas pelo Laboratório de Caracterização Microestrutural – LCM – UFSC, utilizando um microscópio eletrônico de varredura, modelo Philips30. O adsorvente foi fixado com fita de carbono e recobertos com uma fina camada de ouro.

#### 4.1.1.4 Avaliação da área superficial e porosidade

As características texturais (área superficial, volume total de poros e volume de microporo) foram determinados através da medição de isotermas de nitrogênio a 77 K em Autosorb-1 (Quantachrome Instruments). A área superficial específica foi calculada através do método de BET e a distribuição do tamanho de poros foi estabelecida segundo o método de Barret, Joyner e Hallenda (CONDON, 2006). Esta análise foi realizada na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC.

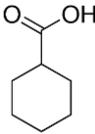
#### 4.1.1.5 Caracterizações químicas

Para a caracterização de grupos funcionais utilizou-se o método de Boehm (titulação seletiva) (SCHÖNHERR *et al.*, 2018), para isto pesou-se 1 g de adsorvente em contato com 20 mL de soluções padrões de concentração 0,1 N de hidróxido de sódio (NaOH), bicarbonato de sódio (NaHCO<sub>3</sub>), carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) e ácido clorídrico (HCl). Este sistema foi mantido sob agitação orbital por 24 h a 150 rpm. Em sequência uma alíquota de 10 mL foi titulada com HCl ou NaOH em concentrações de 0,1 N. O teor de umidade, material volátil e cinzas do carvão ativado foi determinado através da norma técnica ASTM D1762 (2007).

## 4.2 ADSORBATO

O modelo de ácido naftênico utilizado neste estudo de adsorção em carvão ativado foi o ácido ciclohexanocarboxílico (Sigma-Aldrich, > 98%). A fórmula, estrutura química e propriedades físicas das moléculas estão dispostas na Tabela 6.

Tabela 6 – Propriedades do modelo de ácido naftênico utilizado.

Composto modelo	Fórmula química	Estrutura química	Ponto de Fusão (°C)	Ponto de Ebulição (°C)	Densidade a 15 °C (g/mL)
Ácido ciclohexanocarboxílico	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>		30 – 32	232 – 233	1,033

Fonte: Sigma-Aldrich (2021).

#### 4.3 REAGENTES

As soluções de água produzida sintética foram produzidas utilizando cloreto de sódio (Anidrol, > 99%) e hidróxido de sódio (Neon, > 99%). Para o ajuste de pH foi necessárias soluções de ácido clorídrico 0,3 M, 1 M e 3 M (Química Moderna, 37 %) e 0,5 e 2 M de hidróxido de sódio (Neon, > 99%). Sulfato de sódio anidro (Alphatec, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> > 99%), n-heptano (Dinâmica, C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> > 99%) foram utilizados para a extração de ácido naftênico. Metanol (Dinâmica, CH<sub>3</sub>OH > 99%) foi utilizado nos ensaios de dessorção.

#### 4.4 MATRIZES SINTÉTICAS

As matrizes de água produzida sintética foram preparadas com concentrações de entre 100 e 600 mg/L de ácido naftênico, 100 g/L de NaCl, com objetivo de simular as condições do efluente real obtido em plataformas marítimas e 0,05 mol/L de NaOH em água destilada para possibilitar uma melhor solubilidade do composto. O fracionamento das soluções de AP foi feito na condição inicial de pH da solução, neste valor de pH, o ácido naftênico está completamente solubilizado e homogeneizado na solução, permitindo a separação de soluções de concentração consistente e reprodutível.

#### 4.5 ADSORÇÃO EM BATELADA

A adsorção em batelada foi estudada para dois valores de pH (pH 4 e 8) e duas temperaturas (25 e 60 °C). Após o tempo necessário para a realização dos ensaios, as soluções foram submetidas ao procedimento descrito em 4.8.1 para a determinação da concentração final de ácido naftênico presente nas soluções.

#### 4.5.1 Cinética de adsorção

Foram realizadas cinéticas de adsorção com solução de ácido naftênico com concentrações iniciais de 500 e 250 mg/L, 50 mL desta solução foi pipetada para erlenmeyers de 125 mL e o pH do processo foi ajustado para 4 e 8. Estas soluções foram colocadas em contato com o adsorvente na dosagem de 4 g/L e submetidas a agitação orbital a 150 rpm e temperatura de 25 °C e 60 °C (New Lab, NL 343-01), os intervalos de tempo para a cinética foram pré-determinados com base em ensaios prévios. A primeira amostra foi retirada com 7,5 min de experimento e a última amostra, no equilíbrio, foi retirada 48 h depois.

#### 4.5.2 Isotherma de adsorção

A partir da solução mãe de concentração 600 mg/L, foram feitas diluições, para concentrações iniciais distintas e pré-estabelecidas em uma faixa de concentrações entre 100-600 mg/L. O adsorvente foi colocado em contato com 50 mL de solução a dosagem constante de adsorvente de 4 g/L. O adsorvente foi mantido em contato com a solução por 48 h em agitação orbital a 150 rpm e temperatura de 25 °C e 60 °C.

#### 4.5.3 Dessorção

A dessorção foi estudada em três condições experimentais. Inicialmente, o adsorvente foi saturado com uma solução de água produzida sintética em pH 4 e concentração inicial de ácido naftênico de 250 mg/L. O carvão foi seco em estufa durante 24 h e a variação de concentração da solução foi quantificada para determinar a quantidade adsorvida. Dois solventes distintos foram utilizados nesta para dessorção, metanol e água com diferentes concentrações de NaOH (0,1, 0,4, 0,8 e 1 M), a mesma dosagem de adsorvente foi utilizada em relação aos experimentos em batelada, isto é, 4 g/L, e 50 mL de solvente. Ao fim do tempo do processo, o adsorvente foi separado das soluções, para o sistema de água, cloreto de sódio na concentração de 100 g/L foi adicionado antes da extração, uma vez que a curva de calibração foi produzida através de uma extração em solução salina. Para o sistema com metanol, o solvente foi evaporado em chapa de aquecimento e o ácido naftênico foi solubilizado em 50 mL de água destilada contendo 100 g/L de cloreto de sódio. As amostras foram, por fim, extraídas conforme o procedimento descrito na seção 4.7.1.

Para determinar a influência das misturas de metanol e água, os mesmos ensaios foram feitos para três proporções metanol-água, 20 %, 50 % e 80 % (v/v) para uma concentração de NaOH fixa. Para o processo de quantificação, a mistura de metanol e água foi evaporada e adicionou-se 50 mL de água destilada contendo 100 g/L de cloreto de sódio.

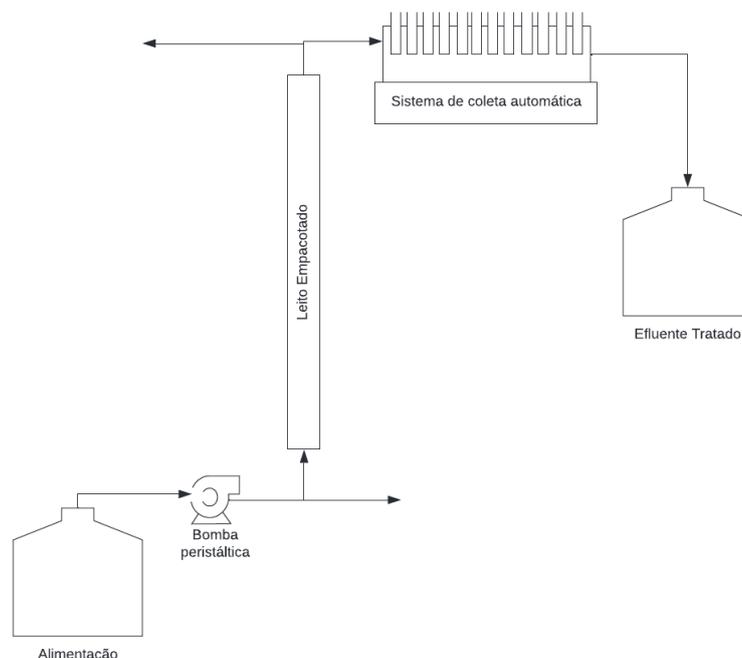
## 4.6 ADSORÇÃO EM SISTEMA CONTÍNUO

### 4.6.1 Ensaio de saturação

Para os testes de adsorção em coluna de leito fixo foi utilizado uma coluna de vidro de borossilicato com 30 cm de comprimento e 2,5 cm de diâmetro, a coluna possui dois filtros, um na entrada e outro na saída da coluna, sendo que estes evitam a saída de material da coluna e o consequente entupimento da tubulação. A transferência da solução de água produzida sintética para o interior da coluna foi feita através de uma bomba peristáltica (Gilson Minipuls 3) em fluxo ascendente.

As amostras para quantificação foram recolhidas através de um amostrador automático (Gilson FC 204) para tempos pré-programados. A Figura 12 apresenta um esquema representativo do aparato experimental utilizado para os experimentos.

Figura 12 – Fluxograma do ensaio de adsorção em coluna de leito fixo.



Fonte: Autor (2022).

O experimento em coluna de leito fixo seguiu o procedimento apresentado nas normas ASTM D 3922-93 e ASTM D 6586-15 (ASTM, 1993; 2014). O carvão foi desaerado através de aquecimento vigoroso em água ultrapura por um intervalo de 10 min, em seguida o carvão foi resfriado até a temperatura ambiente e empacotado na coluna. A coluna foi preenchida parcialmente com água destilada e o carvão desaerado e úmido foi adicionado progressivamente a coluna até uma altura de leito de 20 cm, totalizando 50,6 g de adsorvente. Para garantir que não existissem vazamentos no sistema ou bolhas na coluna, esta foi alimentada com água destilada por 12 h em vazão de 7,5 mL/min.

Após a montagem da coluna a alimentação foi substituída por água produzida sintética com concentração de 537.1 mg/L, em fluxo ascendente, em vazão de 7,5 mL/min. A vazão foi controlada periodicamente com proveta e cronômetro e o ensaio chegou ao fim no momento em que a concentração na saída da coluna se igualou a concentração na entrada. A Tabela 7 abaixo contém os parâmetros operacionais da coluna de adsorção.

Tabela 7 – Parâmetros experimentais da coluna de leito fixo.

Parâmetros Experimentais	
Comprimento do leito (cm)	20
Temperatura (°C)	25
Diâmetro interno da coluna (cm)	2,4
Concentração na entrada (mg/L)	537,1
Vazão de alimentação (mL/min)	7,5
Porosidade do leito	0,55
Diâmetro da partícula (mm)	1,35
Massa específica do adsorvente (g/cm <sup>3</sup> )	1,92

Fonte: Autor (2022).

#### 4.6.2 Ensaio de dessorção

Após a completa saturação da coluna, para a recuperação do adsorvente saturado, um teste de dessorção foi conduzido com o melhor eluente obtido experimentalmente em batelada. A eluição foi feita em fluxo contrário a adsorção (fluxo descendente) a uma vazão de 15 mL/min. As amostras foram coletadas em intervalos de 3 min, por três horas consecutivas

para garantir que o pico de eluição fosse quantificado. O ensaio chegou ao fim no momento em que a concentração na saída da coluna se igualou a zero.

## 4.7 TÉCNICAS ANALÍTICAS

### 4.7.1 Quantificação do ácido naftênico por FTIR

Para quantificação do ácido naftênico, as soluções tiveram o seu pH ajustado para 2 através de soluções de ácido clorídrico e seguiu-se por um processo de extração com n-heptano. Para este fim, 50 mL da amostra a ser analisada foi colocada em contato com 3 mL de heptano em um funil de separação. O sistema foi agitado vigorosamente durante 15 s e em seguida o funil foi aberto para que a pressão interna diminua, esta etapa foi repetida mais três vezes, totalizando 45 s de agitação. O sistema foi mantido sob repouso para que ocorra a separação das fases, a fase orgânica foi transferida para o erlenmeyer de origem e a fase orgânica foi armazenada em um frasco com tampa. O processo de extração foi executado por mais duas vezes e o fase orgânica mais resíduos da fase aquosa foram separados em filtro analítico contendo 10 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  para um balão volumétrico de 10 mL, sendo este aferido com n-heptano. A solução resultante foi analisada em espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR – Agilent Technologies Carry 600), com 12 leituras na região de  $1600 - 1800 \text{ cm}^{-1}$  e resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Utilizou-se uma capsula selada com janela de ZnSe com espaçamento de 1 mm. As concentrações de ácido ciclohexanocarboxílico foram calculadas com base na curva de calibração preparada e na magnitude do pico a  $1708 \text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao estiramento da ligação C=O.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O presente capítulo tem por finalidade apresentar e discutir os resultados do trabalho. Primeiramente é apresentada a validação dos modelos cinéticos seguido pela caracterização do carvão ativado, resultados das isotermas e aplicação de modelagem no equilíbrio de adsorção. A seção seguinte é focada na aplicação de modelagem matemática às cinéticas de adsorção em batelada, incluindo uma comparação entre modelos testados. O estudo da seleção do eluente e a cinética de eluição é feita na quarta seção, na quinta parte são discutidos os resultados obtidos nos experimentos em coluna de leito fixo, incluindo sua saturação, eluição e modelagem matemática. A última seção dos resultados é composta pelo estudo paramétrico da adsorção em coluna, onde é analisada a influência das variáveis de processo, comprimento do leito, vazão e concentração inicial, sobre o tempo de ruptura e desenvolvimento da zona de transferência de massa.

### 5.1 VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA NUMÉRICA

A metodologia numérica e o algoritmo desenvolvidos neste trabalho foram validados com sistemas da literatura. Foram avaliados 5 sistemas distintos, para a cinética e para a coluna de leito fixo. A Tabela 8 mostra os parâmetros experimentais necessários para simular o comportamento cinético do modelo HSDM, foi aplicado ao experimento de Kim, Shon, Ngo (2010), onde estudou-se a adsorção de trimetoprima em carvão ativado granular e do modelo PVSDM em batelada foi feito com os dados experimentais do estudo da adsorção de corante verde malaquita em argila bentonita (SOUZA; DOTTO; SALAU, 2017).

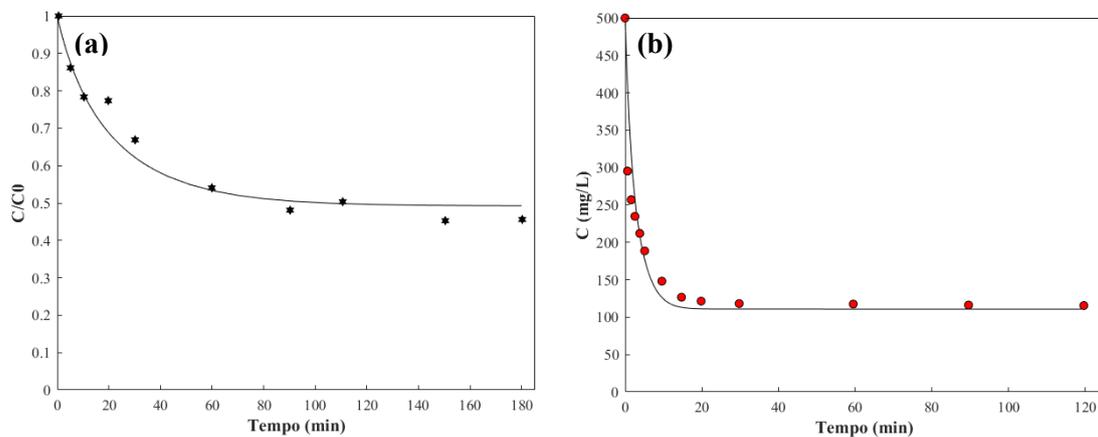
Tabela 8 – Parâmetros utilizados na validação da curva cinética dos modelos PVSDM e HSDM.

Parâmetros	Souza, Dotto, Salau (2017)	Kim, Shon, Ngo (2010)
$C_0$ (mg/L)	500	50
$k_F$ (m/s)	$2,89 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$
$D_{ep}$ (m <sup>2</sup> /s)	$6,11 \cdot 10^{-11}$	-
$D_s$ (m <sup>2</sup> /s)	$1,15 \cdot 10^{-13}$	$2,8 \cdot 10^{-13}$
$m_A$ (g)	0,1	0,02
$V$ (mL)	50	100
$S$ (m <sup>2</sup> /g)	0,877	1112
$R$ (m)	$3,65 \cdot 10^{-9}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
$\varepsilon_P$	0,445	-
$\rho_P$ (kg/m <sup>3</sup> )	1444	748
$q_{máx}$ (mg/g)	180,5	325,3
$K_L$ (L/mg)	0,398	0,026

Fonte: Autor (2022).

O resultado das simulações encontra-se disposto na Figura 13, nota-se uma boa concordância entre o valor simulado pelo sistema, sendo possível afirmar que a metodologia numérica aplicada à batelada, método de volumes finitos, é adequada para a simulação da cinética de adsorção.

Figura 13 – Cinética de adsorção para validação do código computacional da cinética, (a) modelo HSDM com dados experimentais por Kim, Shon, Ngo (2010), (b) Modelo PVSDM com dados experimentais por Souza, Dotto, Salau (2017). Dados experimentais (pontos) e dados do modelo (linha).



Fonte: Autor (2022).

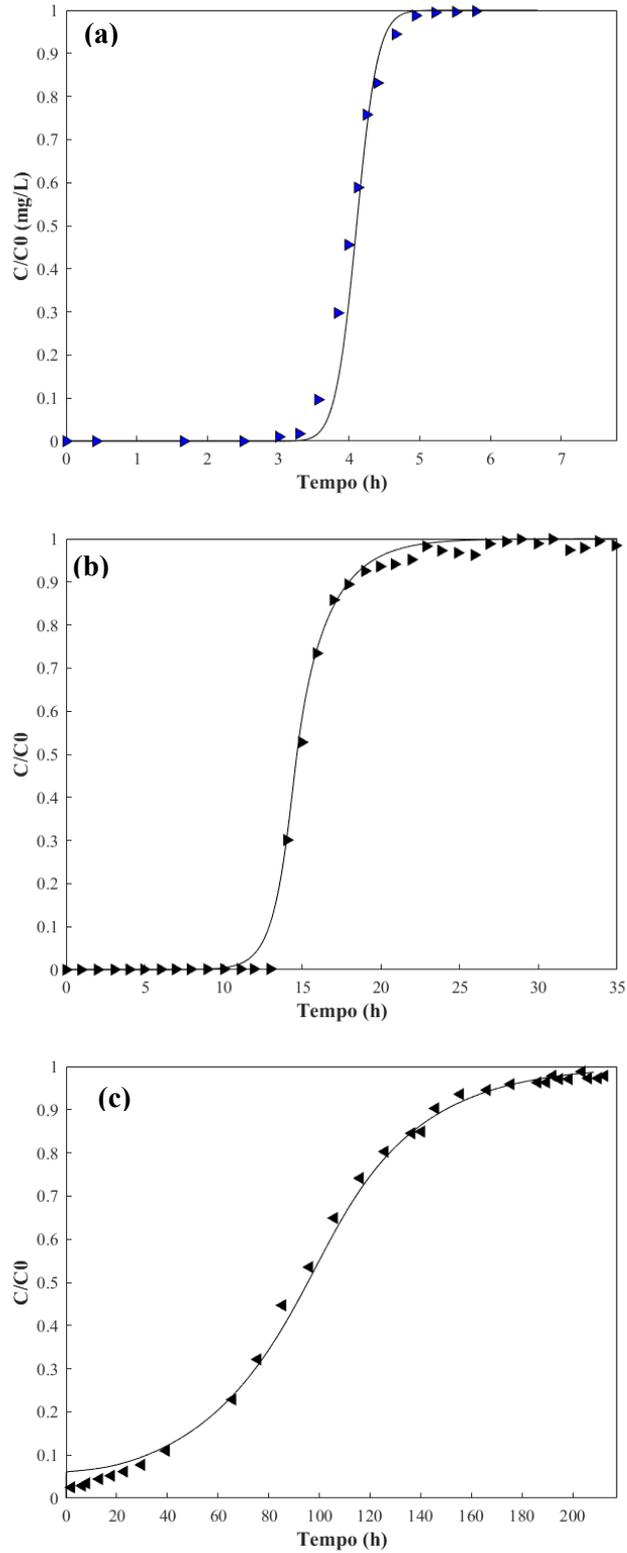
Os códigos para a coluna, foram igualmente validados, para os três modelos cinéticos distintos. A Tabela 9 resume os parâmetros utilizados na validação, enquanto que a Figura 14 dispõe as simulações de curvas de ruptura da concentração normalizadas ( $C/C_0$ ) versus o tempo. Os modelos matemáticos e a metodologia numérica apresentaram uma satisfatória concordância com os resultados experimentais obtidos pelos autores.

Tabela 9 – Parâmetros utilizados na validação da curva de ruptura dos modelos LDF, HSMD e PVSDM.

Parâmetros	Zhou <i>et al.</i> (2013)	Escuredo, Poch, Villaescusa (2013)	Díaz-Blancas <i>et al.</i> (2020)
$C_0$ (mg/L)	$5,0 \cdot 10^3$	41,4	19,49
$k_F$ (m/s)	-	$5,34 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-4}$
$D_p$ (m <sup>2</sup> /s)	-	-	$1,34 \cdot 10^{-10}$
$D_s$ (m <sup>2</sup> /s)	-	$2,01 \cdot 10^{-12}$	$2,8 \cdot 10^{-13}$
$k_s^*$ (1/s)	$9,3 \cdot 10^{-3}$	-	-
$D_L$ (m <sup>2</sup> /s)	$1,1 \cdot 10^{-8}$	0	$5,26 \cdot 10^{-7}$
$v$ (m/s)	$4,85 \cdot 10^{-4}$	$1,061 \cdot 10^{-4}$	$8,89 \cdot 10^{-4}$
$L$ (m)	0,3	0,067	0,051
$R$ (m)	-	$3,75 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
$\varepsilon_P$	-	-	0,55
$\varepsilon_L$	0,27	0,518	0,6
$\rho_P$ (kg/m <sup>3</sup> )	1090	92,33	1030
$q_{máx}$ (mg/g)	$441 \cdot 10^3$	38,08	232,5
$K_L$ (L/mg)	$2,06 \cdot 10^{-5}$	0,26	0,15

Fonte: Autor (2022).

Figura 14 – Curva de ruptura para validação do código numérico da coluna de leito fixo, (a) Modelo LDF com dados experimentais por Zhou *et al.* (2013), (b) Modelo HSDM com dados experimentais por Escuredo, Poch, Villaescusa (2013), (c) Modelo PVSDM com dados experimentais por Díaz-Blancas *et al.* (2020). Dados experimentais (pontos) e dados do modelo (linha).



Fonte: Autor (2022).

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

O carvão ativado Norit® GAC 300 é um carvão ativado granular e fornecido pela Norit® *Activated Carbon*. É produzido por ativação a vapor de classes selecionados de carvão e apresenta, segundo especificações técnicas da empresa, número de iodo de no mínimo 900 mg I<sup>2</sup>/g. Este parâmetro que está relacionado a superfície interna do adsorvente, onde 1 mg de iodo adsorvido corresponde a 1 m<sup>2</sup> de superfície interna (EL-HENDAWY; SAMRA; GIRGIS, 2001).

O carvão ativado foi caracterizado físico-quimicamente, e os resultados estão apresentado na Tabela 10.

O ponto de carga zero (pH<sub>pcz</sub>) de 9,12 indica a presença de grupos básicos na superfície do carvão. Os grupos funcionais de superfícies, obtidos por meio do método titulométrico de Boehm, corroboram com esta conclusão, indicando a predominância de grupos funcionais básicos (0,195 mEq/g) em contraste com os grupos ácidos (0,148 mEq/g), onde 0,048 mEq/g são compostos por grupos carboxílicos, 0,022 mEq/g são grupos lactônicos e 0,078 mEq/g são grupos fenólicos. Já foi demonstrado na literatura que a adsorção depende diretamente das propriedades de superfície do carvão, sendo que estas são influenciadas pelo pH (ALBADARIN *et al.*, 2017; BABIĆ *et al.*, 1999). Com sua superfície predominantemente básica, o carvão terá maior eficiência na adsorção de compostos presentes em soluções ácidas (BOEHM, 1994).

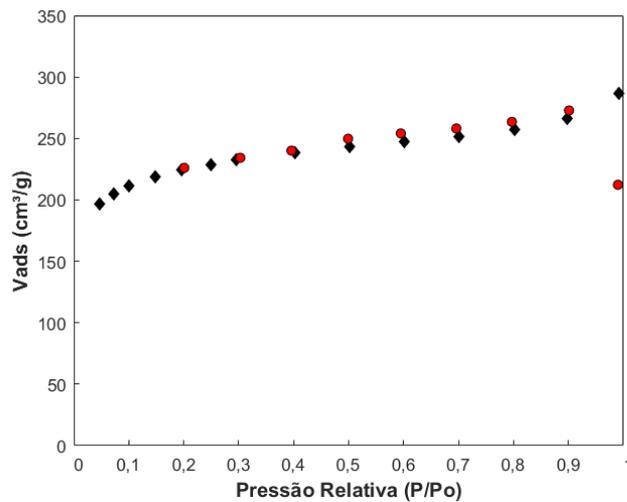
Tabela 10 – Propriedades físicas do carvão ativado Norit® GAC 300.

<b>Parâmetro</b>	<b>Valores</b>
<b>Densidade aparente (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	1,28
<b>Densidade real (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	1,92
<b>pH<sub>pcz</sub></b>	9,12
<b>Área BET (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	643,5
<b>Volume total do poro (cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	0,44
<b>Diâmetro do poro (nm)</b>	1,82
<b>Umidade (% base seca)</b>	0,04
<b>Materiais voláteis (%base seca)</b>	1,33
<b>Teor de cinzas (%base seca)</b>	95,48
<b>Diâmetro médio (cm)</b>	0,078

Fonte: Autor (2022).

A isoterma de adsorção e dessorção de  $N_2$  é de tipo I, este tipo de isoterma é característico de sistemas em fisissorção, e em conjunto com a distribuição do tamanho de poros e a área específica superficial conclui-se que o carvão ativado empregado é microporoso, a Figura 15, mostra o perfil obtido através da adsorção, nota-se que não há histerese entre os processos de adsorção e dessorção (CONDON, 2006).

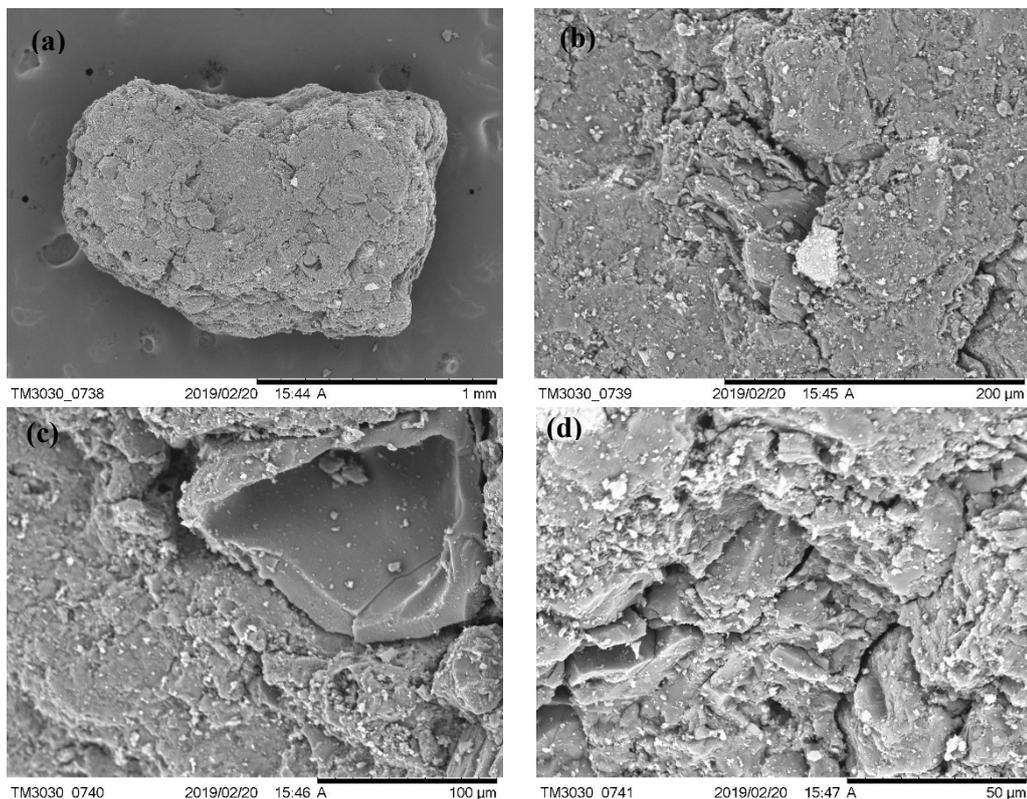
Figura 15 – Isoterma de adsorção e dessorção de  $N_2$  a 77 K para o carvão ativado Norit® GAC 300.



Fonte: Autor (2022).

A Figura 16 mostra a superfície do adsorvente analisada morfologicamente através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), sendo possível observar irregularidades e poros da superfície do adsorvente.

Figura 16 – Micrografia do carvão ativado Norit® GAC 300 com ampliação de (a) 80 x, (b) 500 x (c) 600 x, (d) 1200 x.



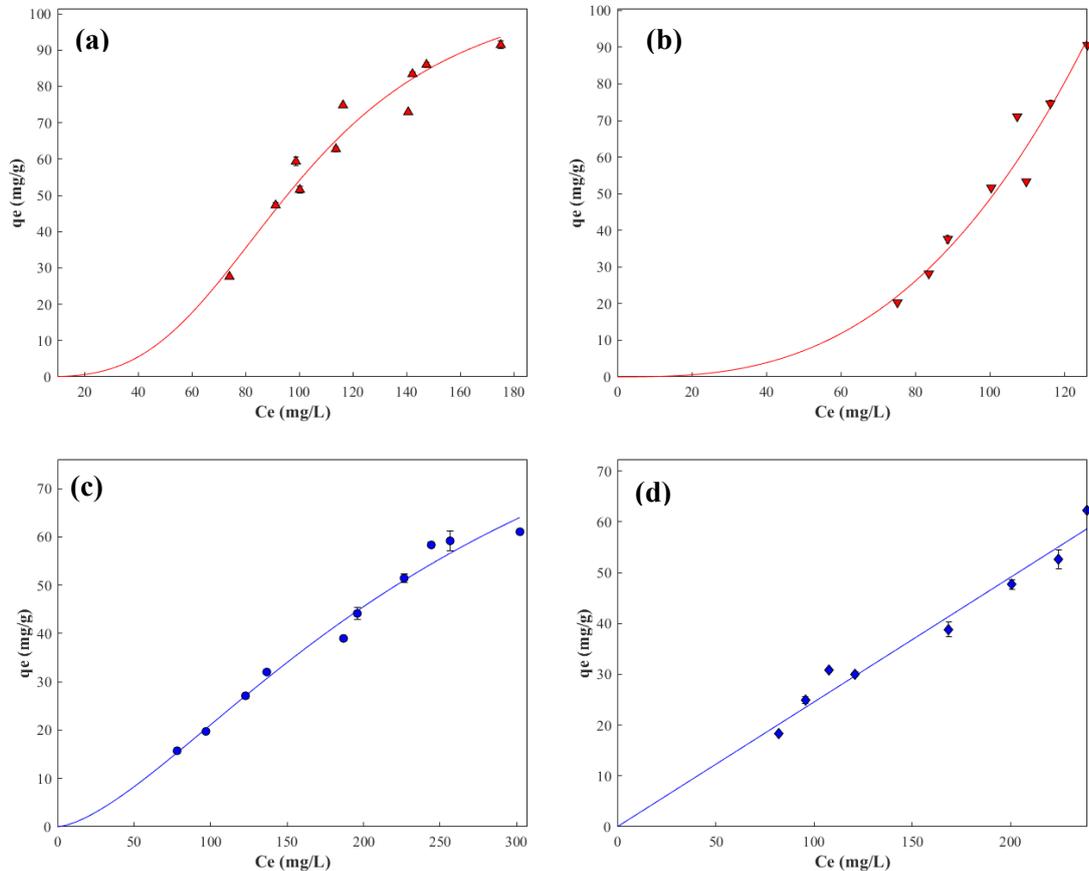
Fonte: Autor (2022).

### 5.3 ADSORÇÃO EM BATELADA

#### 5.3.1 Isotermas de adsorção

As informações das isotermas de adsorção são vitais para o prosseguimento da modelagem e simulação do processo de adsorção, uma vez que fornecem o ponto de conclusão termodinâmico do sistema. O equilíbrio de adsorção do sistema foi avaliado em dois valores de pH (4 e 8) e duas temperaturas distintas (25 e 60 °C), conforme apresentado na Figura 17. Observa-se que, na faixa de concentração estudada, a quantidade de ácido naftênico adsorvida é praticamente linear com a concentração, além disso, observa-se que a adsorção é favorecida em pH 4.

Figura 17 – Isotermas de adsorção do ácido ciclohexanocarboxílico, (a) pH 4 e temperatura = 25 °C (▲), (b) pH 4 e temperatura = 60 °C (▼), (c) pH 8 e temperatura = 25 °C (●), (d) pH 8 e temperatura = 60 °C (◆). Condições experimentais: dose de adsorvente 4 g/L, 150 rpm, por 24 h. Dados experimentais (pontos) e dados do modelo (linha).



Fonte: Autor (2022).

A Tabela 11 contém os valores dos parâmetros obtidos através da aplicação dos modelos de equilíbrio de Langmuir (Equação 3), Freundlich (Equação 4), Henry (Equação 5) e Langmuir-Freundlich (Equação 6). É possível notar uma maior tendência a linearidade das isotermas realizadas em pH 8, estas são descritas satisfatoriamente pela isoterma de Henry. A eficiência da adsorção para este valor de pH é inferior, isto pode ser explicado pela repulsão entre o ácido ciclohexanocarboxílico presente majoritariamente na forma desprotonada e a superfície básica do adsorvente, resultando em uma menor quantidade de AN adsorvida (HENDGES *et al.*, 2021). Sendo possível concluir que a adsorção, neste pH, de uma molécula acontece de forma independente das moléculas vizinhas, este tipo de comportamento é raro e acontece no limite de solução diluída ( $c \rightarrow 0$ ) (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; FOO; HAMEED, 2010).

Para as isotermas realizadas em pH 4, nota-se uma menor linearidade nos dados, a isoterma de Langmuir-Freundlich representa adequadamente este sistema. Este modelo consiste na modificação da equação tradicional de Langmuir e, embora não tenha bagagem teórica em sua fundamentação, pode ser utilizado na modelagem de sistemas, mas sempre com adequada cautela (RUTHVEN, 1984). Este modelo, possui elevada robustez, sendo capaz de representar sistemas heterogêneos, aproximando-se do modelo de Freundlich para baixas concentrações e ao modelo de Langmuir na faixa de maior concentração, dessa forma, pode representar sistemas de adsorção desfavorável ou favorável (PAULETTO; DOTTO; SALAU, 2020). Sistemas de adsorção favorável tem parâmetro  $0 < 1/n < 1$  e quando  $1/n > 1$  a adsorção no sistema é desfavorável (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020).

Em todos os modelos cinéticos aplicados foi necessária a aplicação dos parâmetros obtidos nas isotermas para a previsão do equilíbrio do sistema, em pH 8 e pH 4 utilizou-se os resultados da isoterma de Langmuir-Freundlich, já que este modelo apresentou um melhor ajuste sobre todo o conjunto de dados experimentais, em contraste ao modelo de Henry que apresentou um bom ajuste condicionado apenas ao pH 8.

Tabela 11 – Parâmetros obtidos nos modelos de equilíbrio para a adsorção de ácido ciclohexanocarboxílico.

Modelo	Parâmetros	25 °C		60 °C	
		pH 4	pH 8	pH 4	pH 8
Freundlich	$K_F [(mg/g) \cdot (L/mg)^{1/n}]$	0,21	0,19	$1,46 \cdot 10^{-04}$	0,27
	$n$	0,84	0,97	0,36	1,02
	$R^2$	0,89	0,98	0,94	0,97
Henry	$F_{OBJ} (mg/L)$	7,86	1,34	4,35	1,46
	$K_h (L/g)$	0,54	0,22	0,48	0,24
	$R^2$	0,89	0,98	0,67	0,97
Langmuir	$F_{OBJ} (mg/L)$	9,55	1,39	38,38	1,48
	$q_{max} (mg/g)$	200,00	200,00	200,00	200,00
	$K_L (L/mg)$	$3,91 \cdot 10^{-3}$	$1,40 \cdot 10^{-3}$	$3,05 \cdot 10^{-3}$	$1,54 \cdot 10^{-3}$
Langmuir-Freundlich	$R^2$	0,79	0,96	0,62	0,94
	$F_{OBJ} (mg/L)$	18,97	3,67	47,94	2,58
	$q_{max} (mg/g)$	107,39	118,92	200,00	199,98
Langmuir-Freundlich	$K_{LF} (L/mg)^{1/n}$	$2,70 \cdot 10^{-7}$	$1,91 \cdot 10^{-4}$	$1,31 \cdot 10^{-8}$	$5,74 \cdot 10^{-4}$
	$n$	0,30	0,65	0,27	0,84
	$R^2$	0,94	0,98	0,94	0,96
	$F_{OBJ} (mg/L)$	3,05	0,84	4,09	1,54

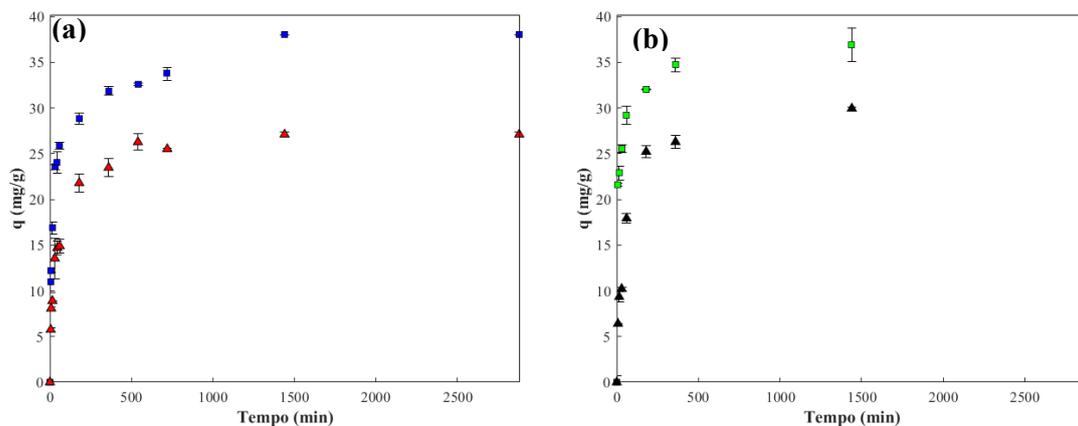
Fonte: Autor (2022).

### 5.3.2 Cinética de adsorção

O estudo da cinética de adsorção do sistema ajuda a revelar quais mecanismos de transferência de massa são determinantes no processo, bem como o tempo necessário para que o sistema alcance o equilíbrio. A Figura 18 mostra a evolução na quantidade de ácido ciclohexanocarboxílico adsorvida, para pH 4 e pH 8 a 25 °C e 60 °C, para uma concentração inicial de 250 mg/L. O tempo necessário para atingir o equilíbrio está em torno de 24 h, com uma capacidade de adsorção de 37,12 e 27,1 mg/g para pH 4 e 8 e 37,56 e 30,91 mg/g para pH 4 e 8, para 25 e 60 °C, respectivamente.

Ao avaliar a influência do pH no processo de adsorção, pode-se perceber que houve um aumento de 15 % na capacidade de adsorção quando o pH é reduzido para 4, resultados semelhantes podem ser encontrados na literatura para outros ácidos naftênicos modelo, Niasar *et al.* (2019) atribuiu como mecanismo predominante, as interações hidrofóbicas entre a superfície do carvão e a forma protonada do ácido naftênico, forma mais abundante para  $\text{pH} < 4$ . Pode-se observar também que não houve mudança expressiva na capacidade de adsorção com o aumento da temperatura. Segundo Dabrowski *et al.* (2005) para maiores temperaturas há uma tendência de desaparecimento da influência dos grupos funcionais de superfície, para esta situação, a maior influência sobre o processo de adsorção se torna a estrutura porosa do carvão.

Figura 18 – Cinéticas de adsorção do ácido ciclohexanocarboxílico obtida em: (a) temperatura = 25 °C, pH 4 (■) e 8 (▲) e (b) temperatura = 60 °C, pH 4 (■) e 8 (▲). Condições experimentais:  $\text{AN}_0 = 250 \text{ mg/L}$ , 4 g/L de adsorvente e 150 rpm.

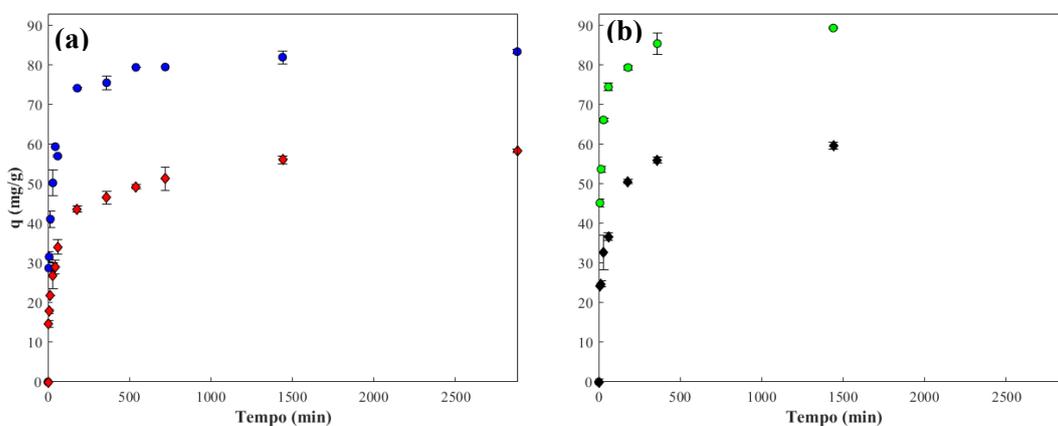


Fonte: Autor (2022).

Avaliou-se, igualmente, a cinética de adsorção para uma concentração inicial de ácido ciclohexanocarboxílico de 500 mg/L (Figura 19) com o objetivo de entender a influência da

concentração inicial no processo, para os mesmos valores de pH e temperatura. O processo de adsorção demonstrou as mesmas tendências, isto é, não houve aumento expressivo na capacidade de adsorção quando a temperatura subiu de 25 para 60 °C, e para a variação de pH foi obtido um aumento de 30 % na capacidade de adsorção, com uma capacidade de adsorção de 82,9 e 56,8 mg/g para pH 4 e 8 e 90,6 e 60,3 mg/g para pH 4 e 8, para 25 e 60 °C, respectivamente. É possível notar um claro aumento na capacidade de adsorção para uma concentração inicial de solução mais elevada, isto acontece devido ao aumento força motriz associada ao processo de adsorção, representada pela Equação 22, pois há um incremento na disponibilidade de ácido naftênico em solução, fazendo com que os sítios ativos disponíveis para adsorção sejam preenchidos para um menor requisito energético, esta elevação em capacidade somente será observada caso existam mais sítios ativos que possam receber o adsorbato, caso contrário, só será observado um aumento na taxa de adsorção (ALBADARIN *et al.*, 2017).

Figura 19 – Cinéticas de adsorção do ácido naftênico ciclohexanocarboxílico obtida em: (a) temperatura = 25 °C, pH 4 (●) e 8 (◆) e (b) temperatura = 60 °C, pH 4 (●) e 8 (◆). Condições experimentais:  $AN_0 = 500$  mg/L, 4 g/L de adsorbente e 150 rpm.



Fonte: Autor (2022).

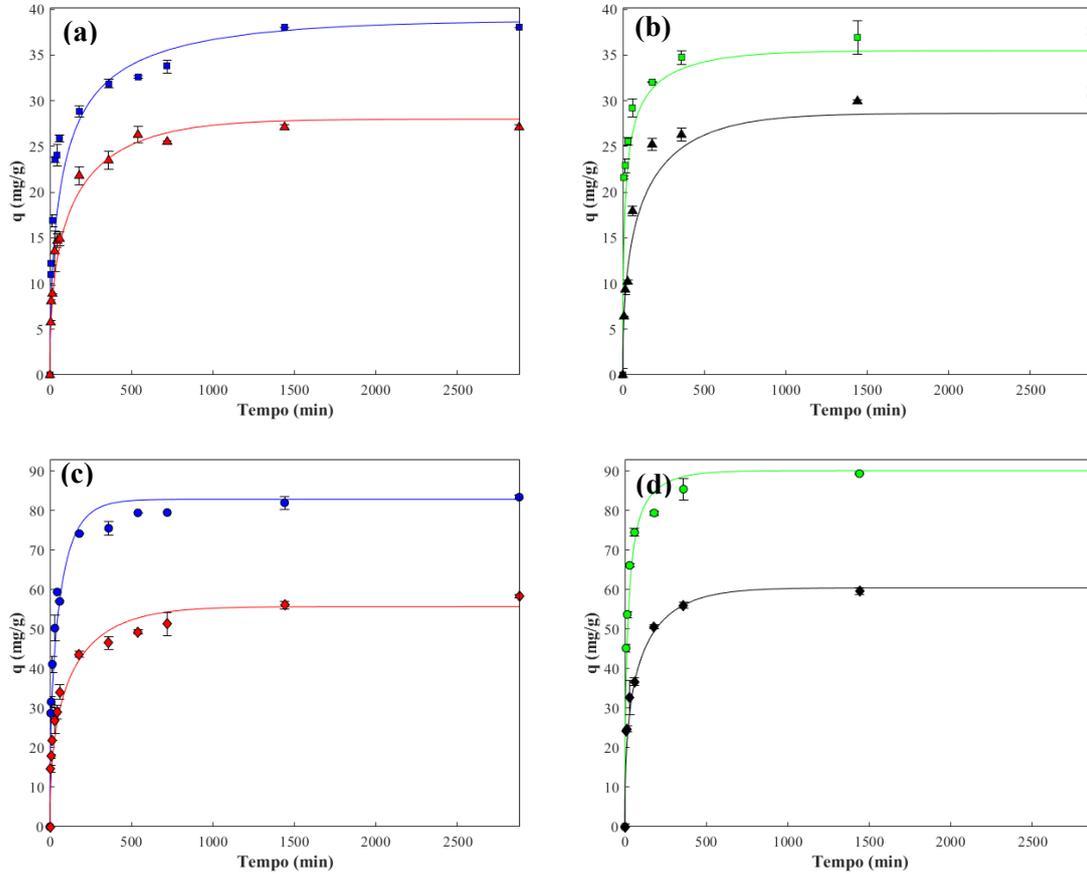
A Tabela 12 possui os parâmetros cinéticos para os modelos teóricos, LDF, HSDM e PVSDM. Observa-se que o modelo HSDM descreve a cinética adsorção de maneira apropriada para a maioria dos sistemas testados. Contudo, a melhor correlação geral para todos os sistemas foi o modelo de difusão superfície-poro (PVSDM), Figura 20. Nota-se, também, um aumento do coeficiente de difusão na superfície, para maiores concentrações iniciais, isto acontece devido ao aumento da força motriz do processo de difusão (gradiente de concentração) (PAULETTO; DOTTO; SALAU, 2020).

Tabela 12 – Parâmetros cinéticos ajustados para a adsorção de ácido ciclohexanocarboxílico.

Parâmetros					$AN_0 = 500 \text{ mg/L}$			
	T 25°C		T 60°C		T 25°C		T 60°C	
	pH 4	pH 8	pH 4	pH 8	pH 4	pH 8	pH 4	pH 8
LDF								
$k_s$ (m/s)	$2,15 \cdot 10^{-08}$	$2,11 \cdot 10^{-08}$	$2,79 \cdot 10^{-08}$	$2,14 \cdot 10^{-08}$	$3,80 \cdot 10^{-08}$	$2,71 \cdot 10^{-08}$	$4,76 \cdot 10^{-08}$	$3,16 \cdot 10^{-08}$
F <sub>OBJ</sub> (mg/L)	52,65	11,86	19,16	4,01	71,11	27,14	64,65	21,89
R <sup>2</sup>	0,784	0,902	0,882	0,966	0,859	0,871	0,889	0,883
HSDM								
$D_s$ (m <sup>2</sup> /s)	$2,96 \cdot 10^{-13}$	$5,48 \cdot 10^{-13}$	$6,18 \cdot 10^{-13}$	$6,86 \cdot 10^{-13}$	$2,25 \cdot 10^{-12}$	$9,05 \cdot 10^{-13}$	$1,22 \cdot 10^{-12}$	$9,53 \cdot 10^{-13}$
F <sub>OBJ</sub> (mg/L)	13,67	1,97	2,22	3,32	14,07	4,63	11,23	1,73
R <sup>2</sup>	0,937	0,984	0,987	0,972	0,978	0,978	0,982	0,989
PVSDM								
$D_s$ (m <sup>2</sup> /s)	$1,75 \cdot 10^{-13}$	$4,00 \cdot 10^{-13}$	$4,48 \cdot 10^{-13}$	$4,75 \cdot 10^{-13}$	$1,50 \cdot 10^{-12}$	$6,25 \cdot 10^{-13}$	$9,15 \cdot 10^{-13}$	$7,58 \cdot 10^{-13}$
$D_{ep}$ (m <sup>2</sup> /s)	$3,22 \cdot 10^{-11}$	$3,22 \cdot 10^{-11}$	$3,22 \cdot 10^{-11}$	$3,22 \cdot 10^{-11}$				
F <sub>OBJ</sub> (mg/L)	13,67	1,97	2,22	3,32	14,06	4,63	11,23	1,73
R <sup>2</sup>	0,960	0,984	0,991	0,967	0,992	0,985	0,992	0,992

Fonte: Autor (2022).

Figura 20 – Ajuste do modelo cinético PVSDM aos dados experimentais das cinéticas de adsorção do ácido naftênico ciclohexanocarboxílico obtidas em: (a)  $AN_0 = 250$  mg/L, temperatura = 25 °C, pH 4 (■) e 8 (▲) e (b)  $AN_0 = 250$  mg/L, temperatura = 60 °C, pH 4 (■) e 8 (▲). (c)  $AN_0 = 500$  mg/L, temperatura = 25 °C, pH 4 (●) e 8 (◆). (d)  $AN_0 = 500$  mg/L, temperatura = 60 °C, pH 4 (●) e 8 (◆). Condições experimentais: 4 g/L de adsorvente e 150 rpm. Dados experimentais (pontos) e dados do modelo (linha).



Fonte: Autor (2022).

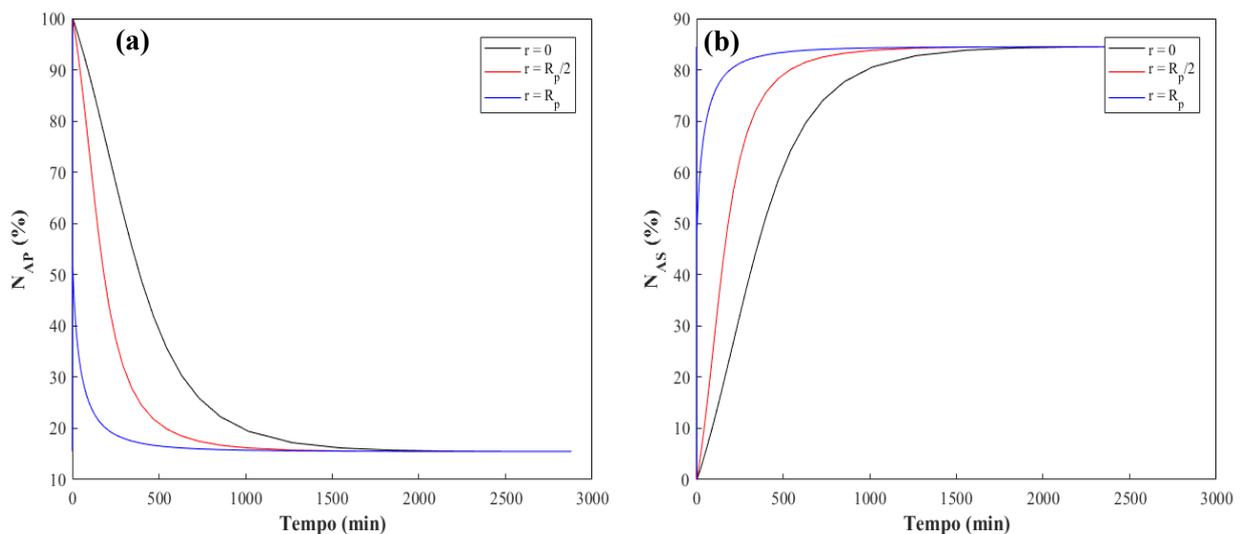
A contribuição relativa de cada mecanismo de difusão intrapartícula pode ser avaliada individualmente, pelos fluxos difusivos dentro da partícula. Esta relação é definida pela Equação 101 (PAULETTO; DOTTO; SALAU, 2020; PAULETTO *et al.*, 2021). Esta equação define a contribuição relativa do fluxo difusivo no volume do poro do adsorvente e na superfície.

$$N_{AS} (\%) = 100 \frac{D_s \rho_p \partial q / \partial r}{D_p \partial C_r / \partial r + D_s \rho_p \partial q / \partial r} \quad (\text{Eq. 101})$$

A Figura 21 mostra o resultado gráfico da avaliação da Equação 101, uma vez que os fluxos dependem da posição radial dentro da partícula, é possível avaliar como estas derivadas

para evoluem com o tempo, em diferentes pontos no leito. Nota-se que a difusão no volume interno dos poros tem grande influência no início do processo de adsorção, onde maior parte da massa já foi movida da fase líquida para a fase sólida, entretanto, esta difusão cai vertiginosamente, levando a um domínio da adsorção na superfície. Na superfície do adsorvente, diferença dos fluxos diminui mais rapidamente, e a difusão superficial domina a partir de  $t = 41$  s, por outro lado, ao centro da partícula esta mudança ocorre somente para  $t = 6$  h. Para avaliar a contribuição global dos dois processos, é necessário calcular a média temporal do processo, fornecendo  $\bar{N}_{AS}$  (%) igual a 72,86, 78,56 e 83,30, para os raios de 0,  $R/2$  e  $R$ , respectivamente, demonstrando, assim, a influência majoritária da difusão superficial.

Figura 21 – Contribuições dos mecanismos de difusão, (a) volume do poro, (b) superfície do adsorvente sobre a adsorção de ácido ciclohexanocarboxílico. Condições experimentais: 4 g/L de adsorvente, 150 rpm,  $NA_0 = 250$  mg/L, temperatura = 25 °C.



Fonte: Autor (2022).

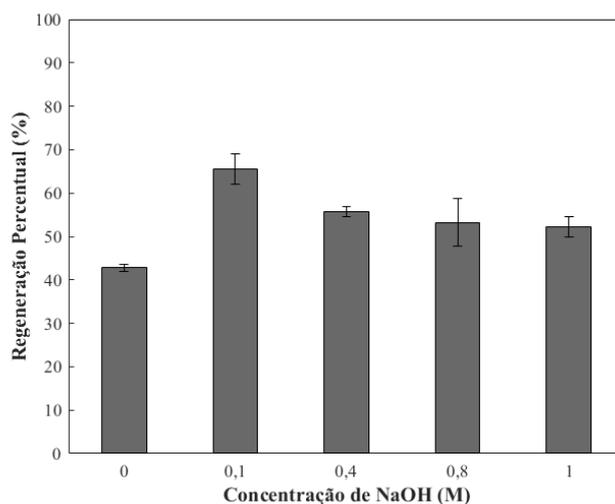
#### 5.4 DESSORÇÃO EM BATELADA

Para a dessorção do ácido ciclohexanocarboxílico, estudou-se a utilização de dois eluentes distintos, água e metanol puros, em diferentes concentrações de hidróxido de sódio. Em sequência foram testadas diferentes misturas desses eluentes, visando a economia do processo de eluição. Estes eluentes foram selecionados pois possuem pequeno tamanho de partícula, podendo adentrar os microporos do carvão e possuem boa interação com o ácido ciclohexanocarboxílico em valores básicos de pH, uma vez que estes são fatores essenciais na escolha de um bom solvente (SALVADOR *et al.*, 2015).

### 5.4.1 Seleção do eluente

A utilização de água pura não foi satisfatória para o processo de eluição, uma vez que todas as condições testadas, concentração de NaOH de variando entre 0 e 1 M, 0 resultaram em nula recuperação do ácido. Contudo, a utilização de metanol, como mostrado pela Figura 22, implicou em recuperações satisfatórias, chegando a 65 % para uma pequena concentração de NaOH (0,1 M). Este método de recuperação por solvente baseia-se na maior solubilidade do adsorbato pelo metanol e pode ser explicado pelo deslocamento do adsorbato associado ao carvão para o seio de fluido (SALVADOR *et al.*, 2015).

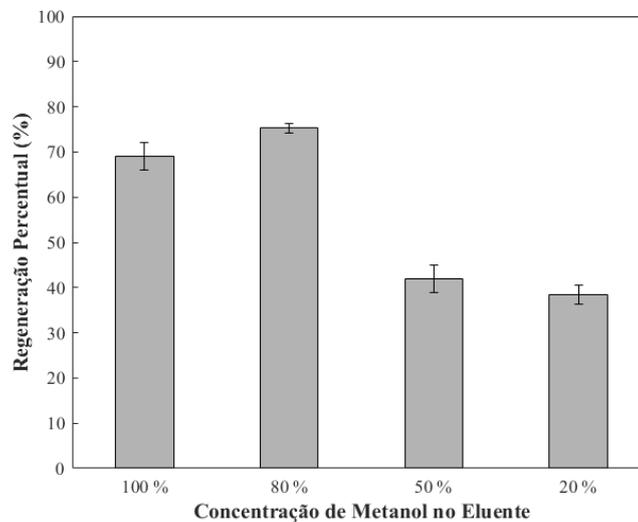
Figura 22 – Percentual eluição utilizando metanol contendo diferentes concentrações de NaOH. Condições experimentais: temperatura = 25° C, dose de adsorvente = 4g/L, tempo = 24 h e agitação = 150 rpm.



Fonte: Autor (2022).

Tendo selecionado o metanol como eluente (metanol contendo 0,1 M de NaOH), a eluição com diluições em água também foi estudada, uma vez que estas misturas podem ser economicamente e ambientalmente melhores para o processo. Como ilustra a Figura 23, três misturas de metanol/água foram testadas, e com relação ao experimento original, foram obtidas regenerações de 75 % para a mistura contendo 20 % de água. Esta maior capacidade de dessorção pode ser explicada pela diminuição da molhabilidade do solvente puro, quando comparado com a mistura, entretanto, este efeito tem um limite, uma vez que a água não é um eluente adequado, sendo em grandes quantidades dela na mistura passam a dificultar o processo de dessorção (LU *et al.*, 2011). A mistura metanol-água (80/20 v/v) foi utilizada para o sistema leito fixo, na eluição do carvão ativado.

Figura 23 – Percentual eluição utilizando misturas de metanol e água contendo 0,1 M de NaOH. Condições experimentais: temperatura = 25° C, dose de adsorvente = 4g/L, tempo = 24 h e agitação = 150 rpm.

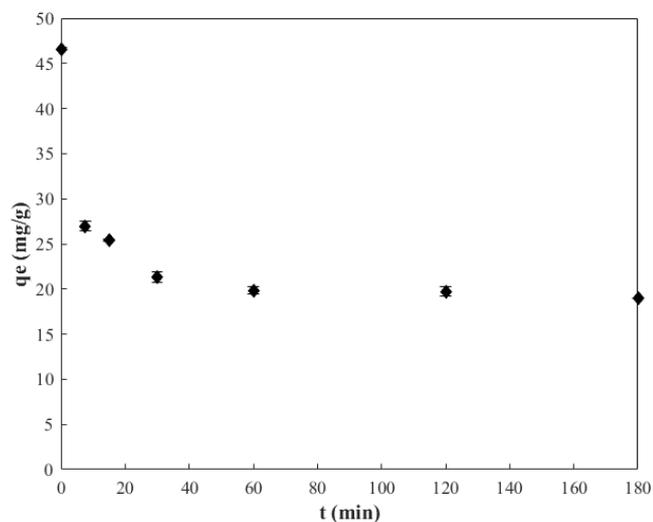


Fonte: Autor (2022).

#### 5.4.2 Cinética de dessorção

A cinética de dessorção foi estudada utilizando um adsorvente previamente saturado com uma solução de ácido ciclohexanocarboxílico de 500 mg/L e pH 4, utilizando metanol puro e 0,1 M de NaOH como eluente. A recuperação ocorreu em um curto período, apenas 1 h de contato foram necessárias para a obtenção de 65 % de dessorção do ácido naftênico, Figura 24. A eficiência moderada pode ser explicada pela forte interação entre as moléculas do adsorvente e adsorbato, sugerindo que existe quimisorção, isto é, parte do adsorbato está fortemente ligado ao adsorvente, dificultando a remoção total com o eluente.

Figura 24 – Cinética de dessorção do ácido ciclohexanocarboxílico utilizando metanol puro contendo 0,1 M de NaOH como eluente. Condições experimentais: temperatura = 25° C, dose de adsorvente = 4g/L, tempo = 3 h e agitação = 150 rpm.

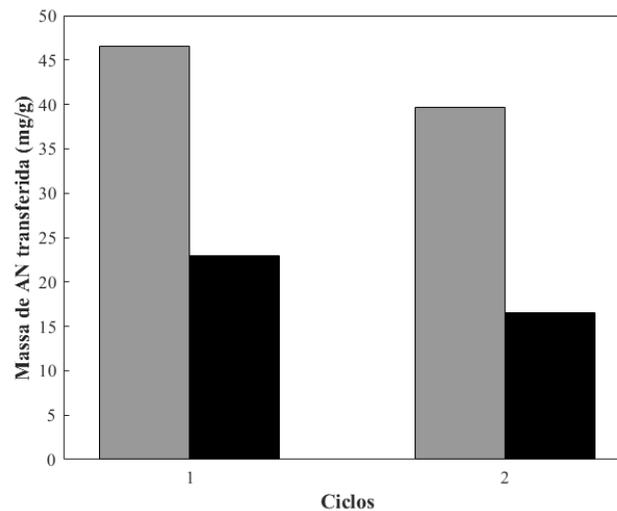


Fonte: Autor (2022).

## 5.5 REÚSO DO ADSORVENTE

O estudo do reúso do adsorvente foi analisado para determinar a aplicação efetiva do adsorvente em um processo cíclico e contínuo. Utilizou-se 0,2 g um carvão ativado saturado com 9,3 mg de ácido ciclohexanocarboxílico. Nota-se, através da Figura 25, que após o primeiro ciclo adsorção/dessorção, a capacidade de recuperação do adsorbato é reduzida drasticamente, o carvão sofreu uma redução em 40 % da sua capacidade de eluição. Embora os dois primeiros ciclos de adsorção tenham sido igualmente eficientes na remoção a eluição não satisfatória para a irreversibilidade do processo de adsorção deste ácido naftênico no carvão Norit<sup>®</sup> GAC 300, isto é, a superfície do adsorvente atrai favoravelmente o adsorbato, dificultando a regeneração.

Figura 25 – Ciclos de adsorção e dessorção do ácido ciclohexanocarboxílico em carvão ativado. ■ Adsorção, ■ Dessorção. Condições experimentais: adsorvente = 4g/L e agitação 150 rpm.



Fonte: Autor (2022).

## 5.6 COLUNA DE LEITO FIXO ADSORÇÃO EM SISTEMA CONTÍNUO

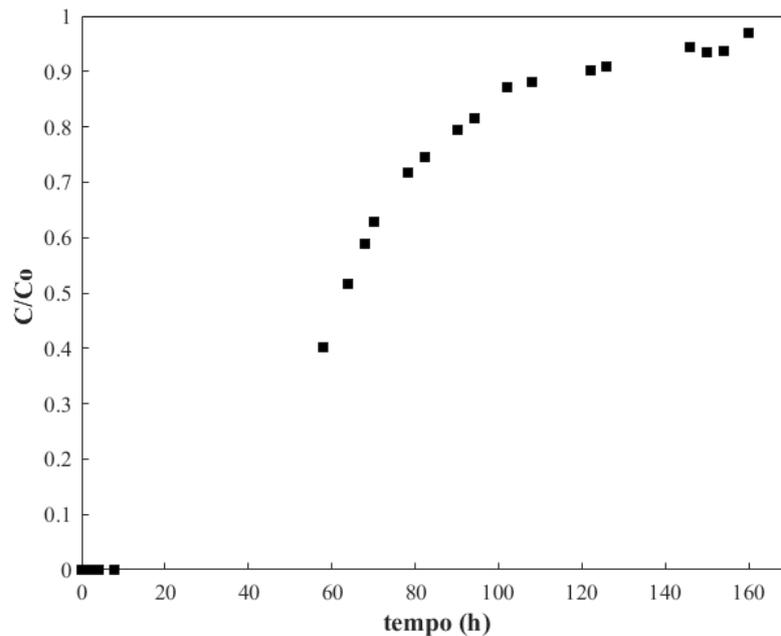
### 5.6.1 Saturação

O estudo da saturação do ácido ciclohexanocarboxílico no adsorvente Norit® GAC 300 em coluna de leito fixo foi realizado sobre uma condição de vazão e comprimento, para isto, empacotou-se 50,6 g de adsorvente em uma altura de leito de 20 cm. Os parâmetros geométricos  $L/D = 8,3$ ,  $D/dp = 17,8$ ,  $L/dp = 148$  estão de acordo com os valores recomendados na literatura ( $L/D \geq 5$ ,  $D/dp \geq 12 - 30$ ,  $L/dp \geq 50 - 150$ ) para um bom comportamento hidrodinâmico tanto em unidades de laboratório quanto em escala real, evitando assim distribuição incorreta do fluxo durante o escalonamento (INGLEZAKIS; ZORPAS, 2012).

Previamente ao início do experimento, água destilada foi alimentada na coluna por 24 h, a fim de verificar se existiam vazamentos ou formação de bolhas ao longo do processo. A Figura 26 dispõe o experimento de saturação, o leito saturou completamente depois de 160 h de operação, tendo capacidade máxima de adsorção calculada de 287 mg/g, correspondendo a adsorção de 14 g de ácido ciclohexanocarboxílico. O início da ruptura não foi detectado, por estar abaixo do limite inferior de detecção do ácido ciclohexanocarboxílico pelo método de quantificação em FTIR. Entretanto, é possível observar que a curva de ruptura apresentou a forma típica de *S*, indicando resistência à transferência de massa. O comprimento da zona de transferência de massa ( $L_{MTZ}$ ) foi de 18,3 cm, para um leito de 20 cm, isto implica

em um desenvolvimento completo da zona de transferência de massa, uma vez que o  $L_{MTZ}$  calculado está contido dentro da altura do leito, refletindo em uma fração de leito não utilizado razoável ( $f_{LUB} = 45\%$ ).

Figura 26 – Curva de ruptura experimental do ácido ciclohexanocarboxílico. Condições experimentais:  $AN_0 = 537$  mg/L, massa de adsorvente = 50,6 g, altura de leito = 20 cm, vazão de alimentação = 7,5 mL/min.



Fonte: Autor (2022).

A Tabela 13 resume os parâmetros utilizados na modelagem numérica da coluna de leito fixo, a simulação do experimento de saturação foi feita com 50 pontos na malha da fase fluida e com 50 pontos na malha da fase sólida,  $\Delta t$  utilizado na integração temporal foi igual a 0,1 segundos, uma vez que estabilidade do método numérico não foi uma preocupação, pois o método completamente implícito é incondicionalmente estável, os intervalos e tamanhos de malha selecionados foram escolhidos para diminuir a difusão numérica (MOUKALLED; MANGANI; DARWISH, 2016).

Tabela 13 – Parâmetros utilizados na modelagem numérica da curva de ruptura do ácido ciclohexanocarboxílico.

Parâmetro	Valor experimental
$AN_0$ (mg/L)	537,1
$v$ (m/s)	$2,74 \cdot 10^{-4}$
$L$ (m)	0,2
$R$ (m)	$3,92 \cdot 10^{-4}$
$\varepsilon_P$	0,46
$\varepsilon_L$	0,55
$D_L$ (m <sup>2</sup> /s)	$1,17 \cdot 10^{-6}$
$k_F$ (m/s)	$1,33 \cdot 10^{-5}$
$D_{AB}$ (m <sup>2</sup> /s)	$8,27 \cdot 10^{-10}$
$D_{eP}$ (m <sup>2</sup> /s)	$3,22 \cdot 10^{-11}$
$\rho_p$ (g/L)	1037

Fonte: Autor (2022).

Os resultados para os ajustes dos modelos cinéticos são apresentados na Tabela 14. É possível notar, que para este processo, e condições operacionais, todos os modelos (LDF, HSDM e PVSDM) descrevem de modo satisfatório a adsorção em sistema contínuo. O ajuste para os três processos foi semelhante, fornecendo resultados estatísticos, um  $R^2$  e função de otimização, também semelhantes. Embora a concentração no tempo de ruptura não tenha sido detectável, a concordância entre as curvas modeladas e os valores experimentais, fornecem segurança na previsão do tempo para a ruptura. A capacidade operacional obtida no ciclo de saturação foi de 170,95 mg AN/g de carvão ativado, obtendo tempo para a ruptura ( $t_{bp}$ ) de 36 h e tratando 16,2 L ( $V_{bp}$ ) de efluente até o ponto de ruptura de 29 mg/L. Esse valor de concentração utilizado como ponto de ruptura é o limite de lançamento de TOG no mar, estipulado pela Resolução CONAMA 393 (2007).

Tabela 14 – Parâmetros ajustados para a curva de ruptura.

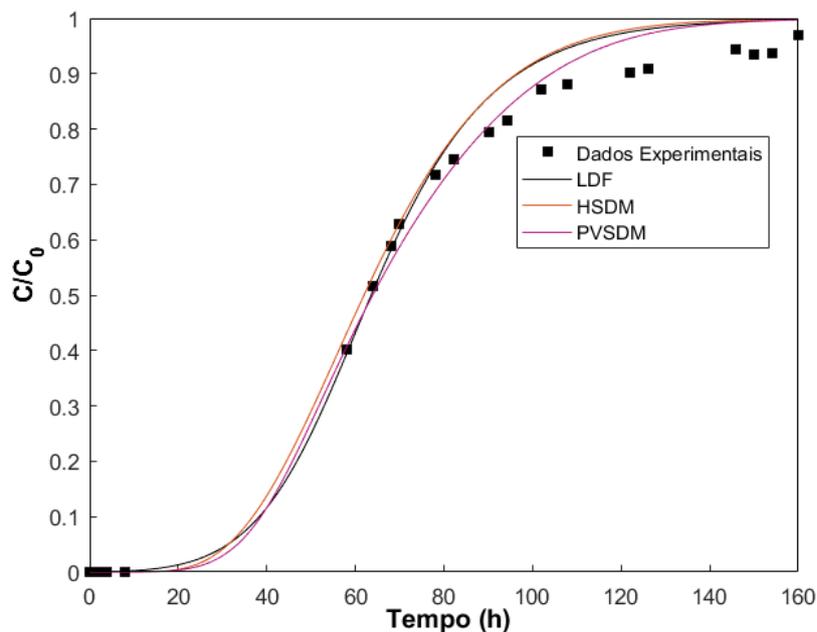
Parâmetros	Modelo LDF	Modelo HSDM	Modelo PVSDM
$k_s^*$ (1/s)	$1,15 \cdot 10^{-5}$	-	-
$D_s$ (m <sup>2</sup> /s)	-	$3,08 \cdot 10^{-13}$	$8,01 \cdot 10^{-14}$
$F_{OBJ}$	0,013	0,013	0,021
$R^2$	0,992	0,994	0,990

Fonte: Autor (2022).

A Figura 27 mostra o ajuste dos três modelos aplicados, sendo possível observar que as curvas de ruptura modeladas ficaram localizadas na mesma região. Os três modelos descrevem a difusão dentro da partícula de adsorvente, entretanto, no sistema contínuo a contribuição da difusão no filme fluido, também exerce grande influência no perfil da curva de ruptura. Como a difusão no filme e dentro da partícula são processos consecutivos, o processo mais lento determina a velocidade global do processo de adsorção. Uma forma de determinar a etapa controladora do processo é pelo número de Biot (Bi), dado na Equação 102. Para  $Bi < 1$  o controle do processo é dado pela difusão no filme fluido, e para  $Bi > 50$  o controle acontece na difusão superficial (WORCH, 2012). O número de Bi calculado para esta coluna é 26, sendo assim, existe um controle intermediário, nem a difusão na superfície nem a difusão no filme fluido controlam completamente o processo.

$$Bi = \frac{(1 - \varepsilon_L) RC_0 k_F}{\varepsilon_L \rho_p q_0 D_s} \quad (\text{Eq. 102})$$

Figura 27 – Curva de ruptura do ácido ciclohexanocarboxílico. Dados experimentais (pontos) e dados do modelo (linha).

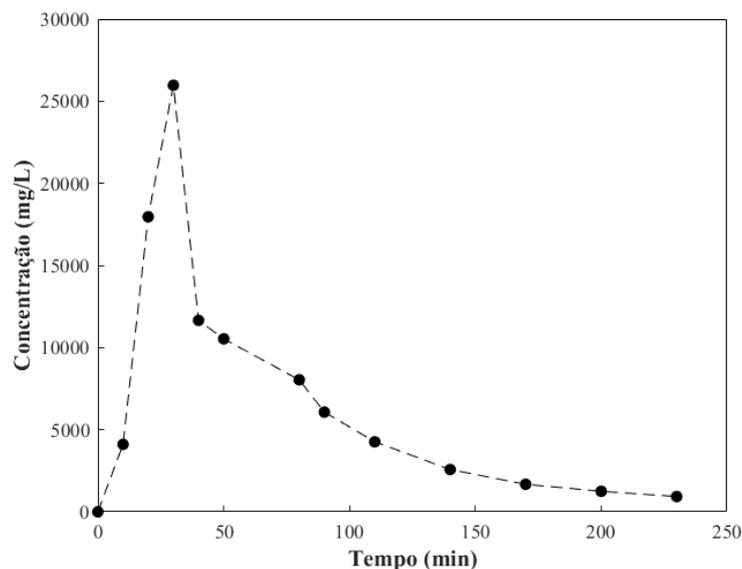


Fonte: Autor (2022).

### 5.6.2 Eluição

O teste de eluição, teve como objetivo avaliar a recuperação de ácido ciclohexanocarboxílico em regime contínuo. O experimento foi feito em fluxo descendente, fluxo contrário ao da saturação, de forma a favorecer a eluição (MAZUR *et al.*, 2017). A Figura 28 mostra que a curva de eluição apresentou um pico de concentração de  $25 \cdot 10^3$  mg/L. A recuperação obtida para esta eluição foi 8 g de ácido ciclohexanocarboxílico, resultando em uma recuperação percentual de 55 %. Indicando uma ineficácia no processo quando comparado com os resultados obtidos em batelada (75% de eluição), isto pode ser observado durante a operação da coluna, visto que ocorreu a formação de bolhas dentro do sistema e por consequência, a formação de caminhos preferenciais que dificultaram a transferência de massa entre as fases fixa e móvel, evidenciados pela cauda alongada no perfil de eluição, ao invés de um único pico estreito. A evolução de gases foi consequência da liberação de ar causada pela mistura de dois solventes (metanol e água), solventes que se encontravam saturados em relação ao ar atmosférico. Devido a diferença de solubilidade dos gases atmosféricos nos dois solventes, a mistura resultante esteve supersaturada, consequentemente, as bolhas formadas foram bombeadas para dentro da coluna causando caminhos preferenciais. Para evitar este efeito seria necessário desgaseificar o a mistura de solventes antes da utilização (LIU *et al.*, 2005; SNYDER, 1980).

Figura 28 – Curva de eluição em fluxo descendente utilizando uma mistura de metanol/água (80/20 v/v) e 0,1 M de NaOH como eluente.

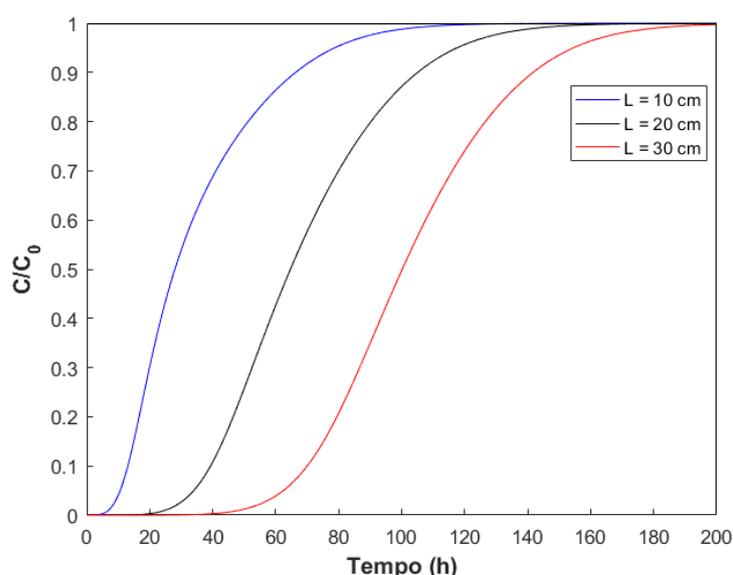


Fonte: Autor (2022).

### 5.6.3 Análise numérica

Além da validação dos modelos numéricos estudados, o modelo PVSDM foi destacado para uma análise numérica de sensibilidade. Para isto, apenas uma variável de processo foi variada enquanto todas as outras variáveis foram mantidas constantes. A Figura 29 contém os resultados do estudo da influência da altura de leito no perfil da curva de ruptura. Com aumento da altura do leito, haverá uma maior quantidade de adsorvente dentro da coluna (mantendo o mesmo  $bulk\ density = 0,559\ g/cm^3$ ), um aumento do tempo de residência da solução de ácido ciclohexanocarboxílico e uma maior possibilidade do desenvolvimento completo da zona de transferência de massa (MAZUR *et al.*, 2016). A simulação realizada considerando uma altura de leito de 10 cm revelou que este comprimento da coluna é insuficiente para o desenvolvimento completo da  $L_{MTZ}$ , uma vez que este é maior que o comprimento do leito, levando a um  $f_{LUB} = 61,1\ \%$  (Tabela 15), sugerindo que esta condição de operação resultaria em efluente deixando a coluna antes que o equilíbrio fosse alcançado (MAZUR *et al.*, 2017). Por outro lado, para a altura do leito igual a 20 cm ou 30 cm, a coluna é operada sob condições adequadas, com  $L_{MTZ}$  menor que o comprimento do leito, onde a condição de 30 cm representou um aumento superior a 80 % no tempo de ruptura e do volume de efluente tratado quando comparado com a altura de leito de 20 cm.

Figura 29 – Efeito da altura de leito no perfil da curva de ruptura de acordo com as previsões do modelo de transferência de massa PVSDM.



Fonte: Autor (2022).

Tabela 15 – Resultados obtidos nas simulações numéricas das curvas de ruptura do ácido ciclohexanocarboxílico em diferentes condições operacionais.

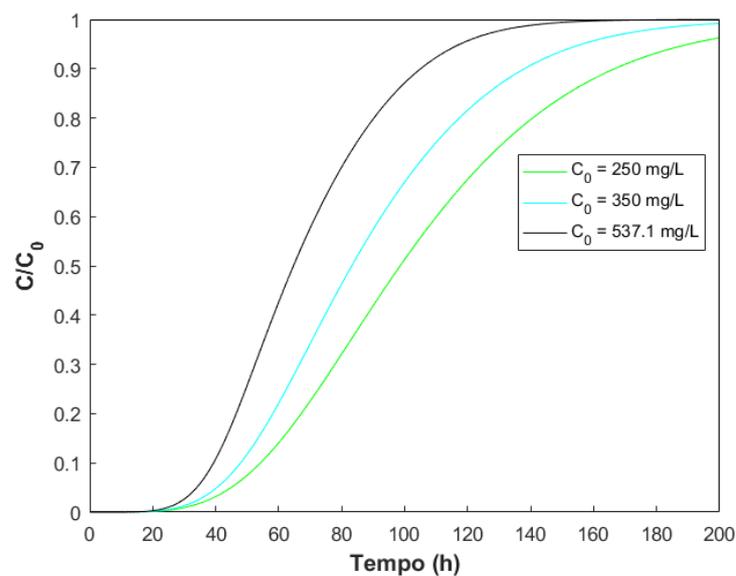
AN <sub>0</sub> (mg/L)	<i>L</i> (cm)	<i>m</i> (g)	<i>L/D</i>	<i>L/dp</i>	<i>Q</i> (mL/min)	<i>t<sub>bp</sub></i> (h)	<i>V<sub>bp</sub></i> (L)	<i>f<sub>LUB</sub></i> (%)	<i>LMTZ</i> (cm)
537	10	25,3	4,2	74	7,5	11,3	5,1	61,1	12,2
<b>537</b>	<b>20</b>	<b>50,6</b>	<b>8,3</b>	<b>148</b>	<b>7,5</b>	<b>36,1</b>	<b>16,2</b>	<b>45,8</b>	<b>18,3</b>
537	30	75,9	12,5	222	7,5	66,0	29,7	36,0	21,6
250	20	50,6	8,3	148	7,5	59,6	26,8	41,6	16,6
350	20	50,6	8,3	148	7,5	48,0	21,6	44,3	17,7
537	20	50,6	8,3	148	5,0	62,7	18,8	39,4	15,8
537	20	50,6	8,3	148	10,0	23,6	14,2	50,8	20,3

**Em negrito:** Resultados obtidos experimentalmente.

Fonte: Autor (2022).

A Figura 30 destaca a influência da concentração inicial no perfil da curva de ruptura. Para todos os casos, o comprimento da zona de transferência de massa foi menor que o comprimento do leito, fornecendo um aproveitamento aprimorado do adsorvente,  $f_{UB}$  de 41, 44 e 45 % para as concentrações de 250, 350 e 537,1 mg/L, respectivamente. Nota-se também que o aumento da concentração na entrada do leito gera um deslocamento da curva para a esquerda. Isto acontece pois, em maiores concentrações, os sítios ativos saturam mais rapidamente, levando a uma diminuição no tempo de ruptura (Tabela 15). Ou seja, um maior volume de solução é tratado quando alimenta-se a coluna com soluções mais diluídas, este comportamento ocorre, pois, a diminuição do gradiente de concentração resulta em uma diminuição da taxa de transferência de massa (DÍAZ-BLANCAS *et al.*, 2020). Estes resultados demonstram que este processo é robusto, uma vez que este adsorvente, nestas condições operacionais, pode ser capaz de tratar efluentes com diferentes concentrações iniciais. Destaca-se ainda, que a aplicação de diferentes estratégias de tratamento pode ser agregada à adsorção, na forma de processos combinados, para a obtenção de um efluente com menor concentração inicial, prorrogando o tempo de ruptura e aumentando o volume de solução tratada. Já que adsorção é uma operação unitária muito utilizada na etapa de polimento, isto é, possui capacidade de tratamento de efluentes mesmo em baixas concentrações (JIMÉNEZ *et al.*, 2018; NIASAR *et al.*, 2019).

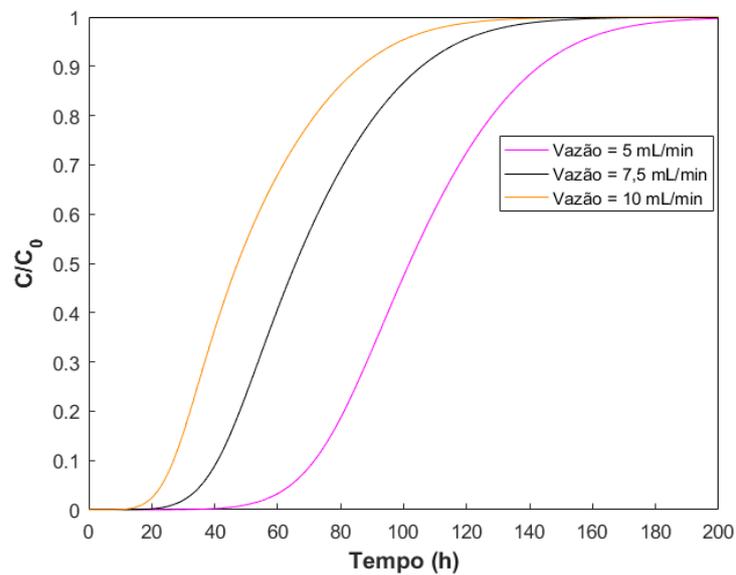
Figura 30 – Efeito da concentração inicial no perfil da curva de ruptura de acordo com as previsões do modelo de transferência de massa PVDSM.



Fonte: Autor (2022).

A vazão de alimentação da coluna também oferece uma influência no comportamento da zona de transferência de massa, ilustrado pela Figura 31, o aumento na vazão provocou um deslocamento da curva de ruptura para a esquerda. Uma vez que, para maiores vazões, o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorbato será reduzido, pela diminuição do tempo de residência, e menos ácido naftênico será adsorvido (JIANG; YANG; YU, 2020). Isto resulta em menores tempos de ruptura, tal como apresentado na Tabela 15.

Figura 31 – Efeito da vazão de alimentação no perfil da curva de ruptura de acordo com as previsões do modelo de transferência de massa PVDSM.



Fonte: Autor (2022).

## 6 CONCLUSÕES

A remoção do ácido ciclohexanocarboxílico por adsorção em carvão ativado Norit® GAC 300 foi estudada para condições distintas de temperatura e pH. As melhores remoções percentuais foram obtidas em pH 4, sendo que esta variável influenciou de forma pronunciada a remoção, um incremento de 50% foi observado entre os sistemas de pH 4 e pH 8. Por outro lado, a temperatura não influenciou consideravelmente a remoção do ácido ciclohexanocarboxílico por adsorção em carvão ativado.

Para o estudo detalhado da cinética de adsorção em regime contínuo e descontínuo, os modelos LDF (força motriz linear), HSDM (difusão superficial homogênea) e PVSDM (difusão no volume do poro e superfície), foram desenvolvidos, discretizados e avaliados segundo o método de volumes finitos com malhas estruturadas e função de interpolação CDS, para a difusão na partícula e WUDS para o fluxo da fase fluida através do leito. A validação foi feita com dados de adsorção obtidos na literatura, tanto para os sistemas de batelada e leito fixo, demonstrando que a metodologia e os algoritmos numéricos descrevem adequadamente o processo de adsorção de ácido naftênico em carvão ativado.

A análise da cinética a partir dos perfis obtidos numericamente demonstrou a capacidade do modelo PVSDM em descrever o processo de adsorção em batelada do ácido naftênico em carvão ativado. Demonstrou-se que o coeficiente de difusão intraparticular tem uma relação com o aumento da concentração, logo, com o aumento da força motriz do processo de adsorção. Revelou-se que a influência da difusão superficial sobre a difusão no volume poroso é superior a 70 %, dominando a transferência de massa intraparticular. O modelo HSDM também se mostrou uma alternativa viável para a modelagem da adsorção, sendo este um modelo de formulação numérica mais simples, permitindo que a solução seja alcançada com menor esforço computacional, pois não é sujeito à rigidez numérica inerente ao modelo PVSDM.

Dentre os modelos de equilíbrio aplicados, o modelo de Langmuir-Freundlich apresentou os melhores ajustes, sendo capaz de descrever de forma adequada este processo de adsorção em pH 4. Entretanto, para pH 8 demonstrou-se que a adsorção segue a lei de Henry e a aplicação deste modelo linear torna-se a melhor escolha para os passos seguintes de modelagem e simulação numérica. Utilizou-se o modelo de Langmuir-Freundlich na modelagem da cinética em todas as condições de pH e temperatura, uma vez que ele representou bem todo o conjunto de dados experimentais.

Ao avaliar o reuso deste adsorvente, notou-se uma boa recuperação de ácido ciclohexanocarboxílico, utilizando metanol puro com adição de NaOH na concentração de 0,1 M e uma mistura de metanol e água (80/20 v/v) com NaOH na concentração de 0,1 M, fornecendo recuperações percentuais de 65 e 75 %, respectivamente. A cinética de dessorção do sistema foi um processo rápido quando comparado com a adsorção, onde 1 h é necessário para que seja atingido o equilíbrio do sistema eluente – adsorvente. Por outro lado, a aplicação em ciclos consecutivos de adsorção-dessorção não mostrou resultados satisfatórios, já que grande parte do adsorbato associado ao adsorvente não pôde ser recuperado. Um percentual de 60% foi recuperado no primeiro ciclo, e apenas 37 % foi recuperado no segundo ciclo de dessorção, mostrando que estudos mais exaustivos com outros eluentes ou tipos diferentes de recuperação sejam necessários.

O leito contínuo de adsorção apresentou a saturação completa de 160 h e um tempo de ruptura de 34 h, nas condições experimentais estudadas. A operação da coluna forneceu uma capacidade de adsorção estimada de 287 mg/g, que equivale a 14 g de ácido naftênico. O comprimento da zona de transferência de massa foi de 18,3 cm, estando contida dentro do comprimento do leito, 20 cm, revelando um desenvolvimento completo da MTZ, que resultou em uma fração de leito não utilizado foi de 45 %. Os três modelos cinéticos aplicados foram capazes de ajustar-se aos dados experimentais e descrever o processo de adsorção. A qualidade estatística equivalente dos três modelos pode ser explicada pela inexistência de controle unilateral pela difusão no filme, difusão superficial ou difusão no volume poroso, nenhum destes processos limita a taxa de adsorção, de forma predominante sobre os outros processos.

A eluição em leito contínuo não ocorreu de forma satisfatória, a mistura metanol/água utilizada foi capaz de recuperar apenas 8 g de ácido ciclohexanocarboxílico, representando uma recuperação de 55 %, em contraste 75 % de eluição obtido por este eluente em regime descontínuo. Sendo notável a influência da formação de bolhas e caminhos preferenciais dentro da coluna, que impossibilitaram a recuperação de forma otimizada.

A análise numérica revelou a influência de diferentes variáveis de operação e processo sobre o tratamento de efluente. Observou-se que a diminuição da concentração inicial, elevação do comprimento do leito e a diminuição da vazão de entrada, são estratégias adequadas para o aumento do volume tratado, adiando o tempo de ruptura e diminuindo a fração de leito não utilizado. Os dados obtidos e metodologias desenvolvidas através das simulações permitem uma eventual aplicação em *scale-up* de processo, evidenciando a importância da aplicação de uma metodologia baseada no rigor teórico das equações fundamentais de conservação.

## 7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista os resultados obtidos por meio do presente trabalho, a complementação e continuação deste estudo pode ser realizada em diversas frentes, sendo assim, sugere-se para trabalhos futuros:

- Desenvolver modelos matemáticos de maior robustez, que considerem o efeito da variação da difusividade com o preenchimento dos sítios ativos.
- Realizar estudos mais detalhados da eluição dos compostos adsorvidos do carvão ativado, com a utilização de distintos eluentes, em diferentes temperatura e aplicação de outras técnicas de regeneração, como a térmica e microbiológica.
- Analisar o equilíbrio de dessorção do processo, uma vez que isto permitirá modelar a dessorção em coluna de leito fixo.
- Realizar um estudo econômico detalhado, considerando a quantidade de insumos e os custos de operação, para a evolução da TRL e conseqüentemente a aplicação em escala industrial.

## REFERÊNCIAS

- AHER, Ashish *et al.* Naphthenic acids removal from high TDS produced water by persulfate mediated iron oxide functionalized catalytic membrane, and by nanofiltration. **Chemical engineering journal (Lausanne, Switzerland : 1996)**, [s. l.], v. 327, p. 573–583, 2017.
- AL-GHOUTI, Mohammad A. *et al.* Produced water characteristics, treatment and reuse: A review. **Journal of Water Process Engineering**, [s. l.], v. 28, p. 222–239, 2019.
- AL-GHOUTI, Mohammad A.; DA'ANA, Dana A. **Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review**. [S. l.]: Elsevier B.V., 2020.
- AL-KAABI, Maryam A. *et al.* **Adsorptive batch and biological treatments of produced water: Recent progresses, challenges, and potentials**. [S. l.]: Academic Press, 2021.
- ALBADARIN, Ahmad B. *et al.* Activated lignin-chitosan extruded blends for efficient adsorption of methylene blue. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 307, p. 264–272, 2017.
- ALOTHMAN, Zeid A. A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. **Materials 2012, Vol. 5, Pages 2874-2902**, [s. l.], v. 5, n. 12, p. 2874–2902, 2012. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/5/12/2874/htm>. Acesso em: 5 mar. 2022.
- BABIĆ, B. M. *et al.* Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth. **Carbon**, [s. l.], v. 37, n. 3, p. 477–481, 1999.
- BAHRUDIN, N. N.; NAWI, M. A.; LELIFAJRI. Kinetics and isotherm modeling of phenol adsorption by immobilizable activated carbon. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, [s. l.], v. 126, n. 1, p. 61–82, 2019.
- BANSAL, Roop Chand; GOYAL, Meenakshi. **Activated Adsorption Carbon**. [S. l.: s. n.], 2005-. ISSN 16121112.v. 3
- BOEHM, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. **Carbon**, [s. l.], v. 32, n. 5, p. 759–769, 1994.
- BROWN, Lisa D.; ULRICH, Ania C. Oil sands naphthenic acids: A review of properties, measurement, and treatment. **Chemosphere**, [s. l.], v. 127, p. 276–290, 2015. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653515001046>.
- CAPELO-NETO, Jose; SILVA BUARQUE, Neuma Maria. Simulation of saxitoxins adsorption in full-scale GAC filter using HSDM. **Water Research**, [s. l.], v. 88, p. 558–565, 2016.
- CERUTTI, Myriam L.M.Navarro *et al.* Copper-exchanged Y zeolites for gasoline deep-desulfurization. **Adsorption**, [s. l.], v. 25, n. 8, p. 1595–1609, 2019.
- CHENG, Min *et al.* Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 284, p. 582–598, 2016. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S138589471501236X>.

CLEMENTE, Joyce S.; FEDORAK, Phillip M. A review of the occurrence, analyses, toxicity, and biodegradation of naphthenic acids. **Chemosphere**, [s. l.], v. 60, n. 5, p. 585–600, 2005.

CONDON, James B. Surface area and porosity determinations by physisorption : measurements and theory. [s. l.], p. 274, 2006.

CRITTENDEN, John C. *et al.* **MWH's Water Treatment**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2012. *E-book*. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/9781118131473>.

DĄBROWSKI, A. *et al.* Adsorption of phenolic compounds by activated carbon—a critical review. **Chemosphere**, [s. l.], v. 58, n. 8, p. 1049–1070, 2005.

DERISZADEH, Ali; HARDING, Thomas G.; HUSEIN, Maen M. Improved MEUF removal of naphthenic acids from produced water. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 326, n. 1, p. 161–167, 2009. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738808008788>.

DÍAZ-BLANCAS, V. *et al.* Evaluation of mass transfer mechanisms involved during the adsorption of metronidazole on granular activated carbon in fixed bed column. **Journal of Water Process Engineering**, [s. l.], v. 36, p. 101303, 2020.

DOTTO, Guilherme L.; MCKAY, Gordon. Current scenario and challenges in adsorption for water treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 8, n. 4, p. 103988, 2020.

DURASAMY, T. Rangarajan; HEYDARI, Ali; HENNI, Amr. State of the Art Treatment of Produced Water. *In*: WATER TREATMENT. [S. l.]: InTech, 2013.

EL-HENDAWY, Abdel Nasser A.; SAMRA, S. E.; GIRGIS, B. S. Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 180, n. 3, p. 209–221, 2001.

EPE. **Plano decenal de expansão de energia 2030**. [S. l.: s. n.], 2021. *E-book*. Disponível em: [www.epe.gov.br](http://www.epe.gov.br).

ESCUADERO, Carlos; POCH, Jordi; VILLAESCUSA, Isabel. Modelling of breakthrough curves of single and binary mixtures of Cu(II), Cd(II), Ni(II) and Pb(II) sorption onto grape stalks waste. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 217, p. 129–138, 2013.

FAKHRU'L-RAZI, Ahmadun *et al.* Review of technologies for oil and gas produced water treatment. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 170, n. 2–3, p. 530–551, 2009.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. **Insights into the modeling of adsorption isotherm systems**. [S. l.]: Elsevier, 2010.

FRÖHLICH, A. C. *et al.* Three-dimensional mass transfer modeling of ibuprofen adsorption on activated carbon prepared by sonication. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 341, p. 65–74, 2018.

FURUSAWA, Takehiko; SMITH, J. M. Fluid—Particle and Intraparticle Mass Transport Rates in Slurries. **Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals**, [s. l.], v. 12, n. 2, p. 197–203, 1973.

GAYATHIRI, Muniandy *et al.* Activated carbon from biomass waste precursors: Factors affecting production and adsorption mechanism. **Chemosphere**, [s. l.], v. 294, p. 133764, 2022. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/35093418>. Acesso em: 22 fev. 2022.

GLUECKAUF, E. Theory of chromatography: Part 10. - Formula for diffusion into spheres and their application to chromatography. **Transactions of the Faraday Society**, [s. l.], v. 51, p. 1540–1551, 1955.

GUNAWAN, Yetty; NEMAT, Mehdi; DALAI, Ajay. Biodegradation of a surrogate naphthenic acid under denitrifying conditions. **Water Research**, [s. l.], v. 51, p. 11–24, 2014. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135413010154>.

GUO, Xuan; WANG, Jianlong. A general kinetic model for adsorption: Theoretical analysis and modeling. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 288, p. 111100, 2019.

HEADLEY, John V.; MCMARTIN, Dena W. A Review of the Occurrence and Fate of Naphthenic Acids in Aquatic Environments. <https://doi.org/10.1081/ESE-120039370>, [s. l.], v. 39, n. 8, p. 1989–2010, 2007. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1081/ESE-120039370>. Acesso em: 30 jan. 2022.

HENDGES, Letiane Thomas *et al.* Adsorption and desorption of water-soluble naphthenic acid in simulated offshore oilfield produced water. **Process Safety and Environmental Protection**, [s. l.], v. 145, p. 262–272, 2021.

HOLLOWENKO, Fervone M.; MACKINNON, Michael D.; FEDORAK, Phillip M. Characterization of naphthenic acids in oil sands wastewaters by gas chromatography-mass spectrometry. **Water Research**, [s. l.], v. 36, n. 11, p. 2843–2855, 2002.

HUSEIN, Maen M.; DERISZADEH, Ali; HARDING, Thomas G. Experimental and modeling study of MEUF removal of naphthenic acids. **Desalination**, [s. l.], v. 273, n. 2–3, p. 352–358, 2011. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0011916411000579>.

INGLEZAKIS, Vassilis J.; ZORPAS, Antonis. Fundamentals of ion exchange fixed-bed operations. *In: ION EXCHANGE TECHNOLOGY I: THEORY AND MATERIALS*. [S. l.]: Springer Netherlands, 2012. p. 121–161. *E-book*. Disponível em: <https://pureportal.strath.ac.uk/en/publications/fundamentals-of-ion-exchange-fixed-bed-operations>. Acesso em: 8 abr. 2022.

ISRAELACHVILI, Jacob N. **Intermolecular and Surface Forces**. [S. l.]: Elsevier, 2011. *E-book*. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/C20090215601>.

JEPPU, Gautham P.; CLEMENT, T. Prabhakar. A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects. **Journal of Contaminant Hydrology**, [s. l.], v. 129–130, p. 46–53, 2012.

JIANG, Huixiong; YANG, Ying; YU, Jianguo. Application of concentration-dependent HSDM to the lithium adsorption from brine in fixed bed columns. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 241, p. 116682, 2020.

JIMÉNEZ, S. *et al.* **State of the art of produced water treatment**. [S. l.: s. n.], 2018. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653517317241>.

KIM, S. H.; SHON, H. K.; NGO, H. H. Adsorption characteristics of antibiotics trimethoprim

on powdered and granular activated carbon. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s. l.], v. 16, n. 3, p. 344–349, 2010.

KLEMZ, Ana Caroline *et al.* Oilfield produced water treatment by liquid-liquid extraction: A review. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, [s. l.], v. 199, p. 108282, 2021.

LEYVA-RAMOS, R.; GEANKOPLIS, C. J. Model simulation and analysis of surface diffusion of liquids in porous solids. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], v. 40, n. 5, p. 799–807, 1985.

LIFTON, Joseph John *et al.* On the uncertainty of porosity measurements of additively manufactured metal parts. **Measurement**, [s. l.], v. 188, p. 110616, 2022. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0263224121014871>. Acesso em: 16 jan. 2022.

LIMOUSIN, G. *et al.* **Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement**. [S. l.]: Elsevier Ltd, 2007.

LIU, Yiqian *et al.* A review of treatment technologies for produced water in offshore oil and gas fields. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 775, p. 145485, 2021.

LIU, Frances *et al.* Liquid chromatography–mass spectrometry studies of St. John’s wort methanol extraction: active constituents and their transformation. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, [s. l.], v. 37, n. 2, p. 303–312, 2005. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0731708504005606>.

LU, Pei Jen *et al.* Chemical regeneration of activated carbon used for dye adsorption. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [s. l.], v. 42, n. 2, p. 305–311, 2011.

LUZ, A. D. D. **Aplicação de coluna de adsorção em leito fixo para a remoção de compostos BTX multicomponentes presentes em efluentes petroquímicos**. 2012. - Universidade Federal de Santa Catarina, [s. l.], 2012.

LUZ, Adriana Dervanoski *et al.* Multicomponent adsorption and desorption of BTX compounds using coconut shell activated carbon: Experiments, mathematical modeling, and numerical simulation. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 52, n. 23, p. 7896–7911, 2013.

MAYFIELD, P. L.J.; DO, D. D. Measurement of the single-component adsorption kinetics of ethane, butane and pentane onto activated carbon using a differential adsorption bed. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 30, n. 6, p. 1262–1270, 1991. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ie00054a029>. Acesso em: 2 abr. 2022.

MAZUR, Luciana P. *et al.* Cation exchange prediction model for copper binding onto raw brown marine macro-algae *Ascophyllum nodosum*: Batch and fixed-bed studies. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 316, p. 255–276, 2017.

MAZUR, Luciana P. *et al.* Design of a fixed-bed ion-exchange process for the treatment of rinse waters generated in the galvanization process using *Laminaria hyperborea* as natural cation exchanger. **Water Research**, [s. l.], v. 90, p. 354–368, 2016.

MOREIRA, A. M. *et al.* Adsorptive desulfurization of heavy naphthenic oil: Equilibrium and kinetic studies. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], v. 172, p. 23–31, 2017.

MOTTA, Albérico Ricardo Passos da *et al.* Tratamento de água produzida de petróleo para

remoção de óleo por processos de separação por membranas: revisão. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [s. l.], v. 18, n. 1, p. 15–26, 2013. Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1413-41522013000100003&lng=pt&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-41522013000100003&lng=pt&tlng=pt).

MOUKALLED, F.; MANGANI, L.; DARWISH, M. **The Finite Volume Method in Computational Fluid Dynamics**. Cham: Springer International Publishing, 2016. (Fluid Mechanics and Its Applications). v. 113 *E-book*. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-16874-6>. Acesso em: 31 mar. 2022.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do *et al.* **Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária UFC, 2014.

NASIRI, Masoud; JAFARI, Iman; PARNIANKHOY, Behdad. **Oil and Gas Produced Water Management: A Review of Treatment Technologies, Challenges, and Opportunities**. [S. l.]: Taylor and Francis Ltd., 2017.

NEFF, Jerry; LEE, Kenneth; DEBLOIS, Elisabeth M. Produced Water: Overview of Composition, Fates, and Effects. **Produced Water**, [s. l.], p. 3–54, 2011.

NIASAR, Hojatallah Seyedy *et al.* Continuous column adsorption of naphthenic acids from synthetic and real oil sands process-affected water (OSPW) using carbon-based adsorbents. **Chemosphere**, [s. l.], v. 214, p. 511–518, 2019.

NIASAR, Hojatallah Seyedy *et al.* Surface amination of activated carbon and petroleum coke for the removal of naphthenic acids and treatment of oil sands process-affected water (OSPW). **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 293, p. 189–199, 2016.

PAULETTO, P.S. *et al.* Novel biochar and hydrochar for the adsorption of 2-nitrophenol from aqueous solutions: An approach using the PVSDM model. **Chemosphere**, [s. l.], v. 269, p. 128748, 2021. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653520329465>.

PAULETTO, P. S.; DOTTO, G. L.; SALAU, N. P.G. Diffusion mechanisms and effect of adsorbent geometry on heavy metal adsorption. **Chemical Engineering Research and Design**, [s. l.], v. 157, p. 182–194, 2020.

PENG, H. *et al.* Application on to nanofiltration to water management options for oil sands operation. **Desalination**, [s. l.], v. 170, n. 2, p. 137–150, 2004. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0011916404800055>.

PETROVA, Radostina. **Finite Volume Method - Powerful Means of Engineering Design**. [S. l.]: InTech, 2012. *E-book*. Disponível em: <https://www.intechopen.com/books/2141>. Acesso em: 28 mar. 2022.

PIAZZOLI, Andrea; ANTONELLI, Manuela. Application of the Homogeneous Surface Diffusion Model for the prediction of the breakthrough in full-scale GAC filters fed on groundwater. **Process Safety and Environmental Protection**, [s. l.], v. 117, p. 286–295, 2018.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. p. **The properties of gases and liquids**. 5. ed. [S. l.]: McGraw-Hill, 2000.

PORTO, Nathália de Aguiar *et al.* Profiling naphthenic acids in produced water using hollow

fiber liquid-phase microextraction combined with gas chromatography coupled to Fourier transform Orbitrap mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, [s. l.], v. 1655, p. 462485, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.462485>. Acesso em: 28 jan. 2022.

QIU, Hui *et al.* Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University-SCIENCE A** 2009 10:5, [s. l.], v. 10, n. 5, p. 716–724, 2009. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1631/jzus.A0820524>. Acesso em: 23 fev. 2022.

QUINLAN, Patrick James; TAM, Kam Chiu. Water treatment technologies for the remediation of naphthenic acids in oil sands process-affected water. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 279, p. 696–714, 2015.

RAITHBY, G. D.; TORRANCE, K. E. Upstream-weighted differencing schemes and their application to elliptic problems involving fluid flow. **Computers & Fluids**, [s. l.], v. 2, n. 2, p. 191–206, 1974.

RASTEGAR, Seyed Omid; GU, Tingyue. Empirical correlations for axial dispersion coefficient and Peclet number in fixed-bed columns. **Journal of Chromatography A**, [s. l.], v. 1490, p. 133–137, 2017.

RIAHI, S.; POURHOSSEIN, P.; GANJALI, M. R. Removal of naphthenic acids from liquid petroleum: Theoretical study. **Petroleum Science and Technology**, [s. l.], v. 28, n. 1, p. 68–78, 2010.

RODRIGUES, Alirio E.; SILVA, Carlos Manuel. What's wrong with Lagergreen pseudo first order model for adsorption kinetics? **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 306, p. 1138–1142, 2016.

RUTHVEN, Douglas M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. John Wileyed. New York (USA): [s. n.], 1984.

SALVADOR, Francisco *et al.* Regeneration of carbonaceous adsorbents. Part II: Chemical, Microbiological and Vacuum Regeneration. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 202, n. C, p. 277–296, 2015.

SCHÖNHERR, Jan *et al.* Boehm Titration Revisited (Part II): A Comparison of Boehm Titration with Other Analytical Techniques on the Quantification of Oxygen-Containing Surface Groups for a Variety of Carbon Materials. **C** 2018, Vol. 4, Page 22, [s. l.], v. 4, n. 2, p. 22, 2018. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2311-5629/4/2/22/htm>. Acesso em: 19 out. 2021.

SHAMPINE, Lawrence F.; REICHEL, Mark W. The MATLAB ODE Suite. **SIAM Journal on Scientific Computing**, [s. l.], v. 18, n. 1, p. 1–22, 1997. Disponível em: <https://epubs.siam.org/doi/epdf/10.1137/S1064827594276424>. Acesso em: 30 mar. 2022.

SILVA, Juliana P. *et al.* Carboxylic acid removal from model petroleum fractions by a commercial clay adsorbent. **Fuel Processing Technology**, [s. l.], v. 112, p. 57–63, 2013.

SNYDER, Lloyd R. GRADIENT ELUTION. *In*: HIGH-PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY. [S. l.]: Elsevier, 1980. p. 207–316. *E-book*. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780123122018500098>.

SOUZA, P. R.; DOTTO, G. L.; SALAU, N. P.G. Detailed numerical solution of pore volume and surface diffusion model in adsorption systems. **Chemical Engineering Research and Design**, [s. l.], v. 122, p. 298–307, 2017.

SUZUKI, M. **Adsorption Engineering**. Kodanshaed. Tokyo,: [s. n.], 1990.

TREYBAL, Robert Ewald. **Mass-transfer Operations**. [S. l.]: McGraw-Hill, 1980. (Chemical engineering series).

VERSTEEG, H. K.; MALALASEKERA, W. **An Introduction to Computational Fluid Dynamics: The Finite Volume Method**. Seconded. Essex, England: Pearson Education Limited, 2007-. ISSN 02104806.v. M Disponível em: <http://www.mie.utoronto.ca/labs/mussl/cfd20.pdf>. Acesso em: 28 mar. 2022.

WAKAO, N.; FUNAZKRI, T. Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid mass transfer coefficients in packed beds. Correlation of sherwood numbers. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], v. 33, n. 10, p. 1375–1384, 1978. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0009250978851203>. Acesso em: 30 mar. 2022.

WANG, Chengjin *et al.* Comparison of UV/hydrogen peroxide, potassium ferrate(VI), and ozone in oxidizing the organic fraction of oil sands process-affected water (OSPW). **Water Research**, [s. l.], v. 100, p. 476–485, 2016.

WILKE, C. R.; CHANG, Pin. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. **AIChE Journal**, [s. l.], v. 1, n. 2, p. 264–270, 1955. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/aic.690010222>. Acesso em: 27 abr. 2020.

WORCH, Eckhard. **Adsorption technology in water treatment: Fundamentals, processes, and modeling**. [S. l.]: De Gruyter, 2012.

XU, Chenglong *et al.* Adsorption of heavy metal ions by iron tailings: Behavior, mechanism, evaluation and new perspectives. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 344, p. 131065, 2022. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652622006989>.

XU, Xiyan *et al.* An overview on the application of advanced oxidation processes for the removal of naphthenic acids from water. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 47, n. 15, p. 1337–1370, 2017.

XU, Zhe; CAI, Jian-guo; PAN, Bing-cai. Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems. **Journal of Zhejiang University SCIENCE A**, [s. l.], v. 14, n. 3, p. 155–176, 2013. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1631/jzus.A1300029>.

YANG, R. T. **Gas separation by adsorption processes**. Butterworthed. New York, NY: [s. n.], 1987.

ZHANG, Lei; ZHANG, Yanyan; GAMAL EL-DIN, Mohamed. Degradation of recalcitrant naphthenic acids from raw and ozonated oil sands process-affected waters by a semi-passive biofiltration process. **Water Research**, [s. l.], v. 133, p. 310–318, 2018. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135418300010>.

ZHOU, Jingwei *et al.* Modeling of breakthrough curves of single and quaternary mixtures of ethanol, glucose, glycerol and acetic acid adsorption onto a microporous hyper-cross-linked resin. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 143, p. 360–368, 2013.

ZOROUFCHI BENIS, Khaled; SOLTAN, Jafar; MCPHEDRAN, Kerry N. A novel method for fabrication of a binary oxide biochar composite for oxidative adsorption of arsenite: Characterization, adsorption mechanism and mass transfer modeling. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 356, p. 131832, 2022. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652622014421>.

ZUBOT, Warren *et al.* Petroleum coke adsorption as a water management option for oil sands process-affected water. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 427–428, p. 364–372, 2012.