

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DE CORANTES E FENOL EM XISTO

R. Stachiw¹; F. Neves Júnior¹, L.V.R. de Arruda¹, C.C. Valério¹, L.M. Assis²

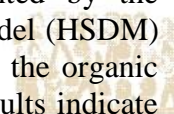
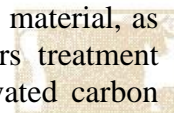
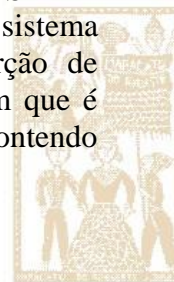
¹Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial, ² Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais – UTFPR: Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Av. Sete de Setembro, 3165, Rebouças, CEP: 80230-901, Curitiba-PR-Brasil, CEP: 80230-901, Fax (41) 3310-4683,

Telefone: (41) 3310-4707 – Fax: (41) 3310-4683 – E-mail: rosalvo_stachiw@yahoo.com.br

RESUMO – O presente trabalho visou estudar o uso de material adsorvedor de baixo custo, como o xisto retornado, um abundante subproduto industrial, no tratamento de efluentes líquidos contendo compostos orgânicos, em substituição ao carvão ativado em pó comercial (CAP) em um processo de adsorção. Os testes de equilíbrio foram representados pelo modelo de adsorção de Freundlich. O modelo matemático (HSDM - *Homogeneous Surface Diffusion Model*) aliado ao comportamento hidráulico do sistema adsorvedor foi utilizado para simular a eficiência do processo de adsorção de compostos orgânicos (fenol e corantes) em xisto e CAP. Os resultados indicam que é possível usar o xisto como material adsorvedor no tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos. A simulação realizada mostrou a boa qualidade do modelo.

PALAVRAS-CHAVE: HSDM; Modelagem e Simulação; Xisto; Freundlich.

ABSTRACT –The present work aimed at studying the use of low cost adsorbent material, as the pyrolyzed oil shale, an abundant industrial by-product, in the wastewaters treatment containing organic compounds, in substitution to the industrial powdered activated carbon (PAC) in an adsorption process. The adsorption equilibrium was represented by the Freundlich adsorption isotherm model. The Homogeneous Surface Diffusion Model (HSDM) by considering the adsorbent systems hydraulic behavior was used for simulate the organic compounds adsorption process (phenol and dyes) on oil shale and PAC. The results indicate that is possible to use the oil shale adsorbent in the wastewater treatment containing organic compounds and the accomplished simulation had good adherence to the real data.



1. INTRODUÇÃO

A preocupação com a qualidade ambiental enfatiza a importância da sustentabilidade nas atividades industriais. Um baixo desempenho ambiental traduz-se em perdas de matérias-primas, energia, água e outros insumos, representando aumentos de custos, que impactam a competitividade de toda a cadeia de valor.

Os grandes complexos industriais, tais como as refinarias de petróleo, que utilizam grandes volumes de água em seus processos produtivos, têm investido no reuso, fazendo adequações aos padrões para uso industrial. Dentre os métodos de tratamento de efluentes líquidos, a adsorção em carvão ativado tem sido a tecnologia de maior potencial de aplicação e comprovadamente uma das melhores técnicas para remoção de compostos orgânicos de líquidos (Sleiko, 1985; Metcalf e Eddy, 2003). Apesar disso, sua utilização no tratamento de efluentes líquidos industriais ainda tem sido pequena, devido ao custo elevado do material.

A pesquisa por materiais alternativos, com características adequadas e baixo custo têm incentivado estudos sobre a utilização de subprodutos industriais como insumos para a produção de adsorventes não convencionais, o que também contribuirá para o reaproveitamento destes resíduos, conferindo-lhes maior valor econômico e uma posterior destinação. Tais produtos potencialmente poderão ser empregados como substitutos do carvão ativado comercial utilizado nos processos de adsorção (Panday et al., 1985; Zhu et al., 1995; Denizli et al., 2002).

Neste contexto, o presente artigo estuda o uso de materiais adsorvedores de baixo custo, em especial o xisto retornado, em substituição ao carvão ativado comercial. Para isso, um

simulador computacional foi desenvolvido composto por três modelos:

- Modelo do processo de adsorção de compostos orgânicos, baseado em equação diferencial de difusão em superfície homogênea, o qual é conhecido na literatura como modelo HSDM (*Homogeneous Surface Diffusion Model*);
- Modelo de otimização numérica para determinar o valor do Coeficiente Difusional, obtido a partir da minimização do erro entre os dados medidos (teste laboratorial) e os dados calculados pelo modelo HSDM;
- Modelo do comportamento hidráulico do sistema adsorvedor, associado ao tipo de reator utilizado.

A partir destes três modelos, o simulador calcula a eficiência do processo de adsorção, permitindo analisar o desempenho do sistema, com diferentes adsorventes e adsorvatos. A validação dos modelos e do simulador foi obtida através de uma comparação com dados experimentais obtidos em laboratórios para 4 adsorventes (Finos de Xisto, Xisto Retornado, Xisto Retornado com dosagem de Pneu (cerca de 5%) e Carvão Ativado em Pó comercial) e 3 efluentes sintéticos (corante Azul de Metileno, corante Azul Reativo 5G e Fenol).

O benefício direto deste simulador computacional é apresentar uma ferramenta útil à engenharia de planejamentos na avaliação do melhor tipo de projeto a ser desenvolvido para o tratamento de efluentes líquidos industriais utilizando o xisto retornado como material adsorvedor. O simulador permite prever os limites operacionais em função do adsorvedor empregado, da qualidade dos efluentes líquidos a serem tratados e dos padrões e condições do lançamento destes tratadas (CONAMA nº 357, 2005). Como vantagem adicional, a ferramenta pode ser utilizada no treinamento de operadores

de sistemas que utilizam o processo de adsorção no tratamento de efluentes líquidos.

2. METODOLOGIA

O desenvolvimento de modelos de reatores contínuos para processos de adsorção requer uma representação matemática própria, que relaciona o material a ser adsorvido (adsorvato) e o material adsorvente, em um estado de equilíbrio. Esta relação pode ser dada pela isoterma de adsorção segundo o modelo de Freundlich (Equação 1), a qual foi empregada neste trabalho para descrever a relação de equilíbrio entre a quantidade de material adsorvido e a concentração deste material na solução.

$$q = KC^n \quad (1)$$

Onde C é a concentração do adsorvato remanescente na fase líquida na condição de equilíbrio, q é a concentração em equilíbrio do adsorvato na fase sólida (material adsorvedor). K e n são as constantes do modelo de Freundlich, que dependem de diversos fatores experimentais, e se relacionam com a capacidade máxima de adsorção do adsorvente e com a distribuição dos sítios ativos, respectivamente. A partir de dados experimentais, e da linearização da Equação 1, um gráfico $\log q$ versus $\log C$ foi construído para representar as isotermas do modelo de Freundlich. As constantes de adsorção foram então calculadas a partir da equação da reta obtida, através do coeficiente linear, sendo igual à $\log K$ e angular, sendo igual a $1/n$.

2.1 Modelo HSDM

Quando um adsorvente é colocado em contato com uma solução aquosa, o equilíbrio

entre adsorvente e o adsorvato não é imediato, pois as moléculas do adsorvato precisam ser transportadas desta solução aquosa para superfície do adsorvente e, a partir daí, ao longo dos poros até sua superfície interna.

O desenvolvimento de modelos matemáticos para a descrição da cinética do processo de adsorção parte de hipóteses simplificadoras tais como as apresentadas por Sontheimer et al. (1988):

- (i) o processo de adsorção ocorre sob condições isotérmicas e é um processo reversível;
- (ii) os mecanismos de transferência de massa na camada limite que circunda o adsorvente e, em seu interior, podem ser descritos através de processos difusivos;
- (iii) a etapa de adsorção propriamente dita é mais rápida que os mecanismos de transporte interparticular e intraparticular.

Dois mecanismos são atuantes no processo de adsorção: o mecanismo de transferência externa de massa e o mecanismo de transferência interna de massa (Skelland, 1974; Crittenden, 1976 e Sontheimer et al., 1988). De acordo com as hipóteses simplificadoras de Sontheimer et al. (1988) pode-se considerar apenas o mecanismo de transferência interna de massa, e neste caso, utilizado no Modelo de Difusão por Superfície Homogênea (HSDM: *Homogeneous Surface Diffusion Model*).

O modelo foi obtido partindo-se da primeira Lei de Fick, considerando-se o mecanismo de transferência interna de massa no adsorvente por difusão superficial. Este modelo pode ser representado por uma equação diferencial de segunda ordem em relação ao espaço e de primeira ordem em relação ao tempo (Equação 2). Assim, são necessárias uma condição inicial (Equação 3) e duas condições de

contorno (equações 4 e 5) para a sua correta resolução.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_s \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (2)$$

$$t = 0, 0 \leq r \leq R, q = 0 \quad (3)$$

$$r = 0, t \geq 0, \frac{\partial q}{\partial r} = 0 \quad (4)$$

$$r = R, q = K \cdot C_{ef}^n \quad (5)$$

A Equação 2 descreve a taxa de mudança da concentração na superfície q com tempo t a uma distância qualquer r do centro da partícula do adsorvente durante a adsorção. O coeficiente difusional D_s representa a taxa de difusão do adsorvato em estudo ao longo da superfície do adsorvente (Skelland, 1974). O complemento necessário para a equação do modelo HSDM é fornecido pelo comportamento hidráulico do sistema adsorvedor associado com o tipo de reator a ser utilizado.

2.2 Reator CSTR

A geometria de um reator determina o percurso do fluido e as características dos sistemas a serem misturados (pH, temperatura, pressão, tempo, etc.), e a distribuição da alimentação, do material e do calor envolvido nas reações. (Metcalf e Eddy, 2003). O Reator contínuo de mistura completa (CSTR: *Continuous-Stirred Tank Reactor*) é operado de forma contínua e muito utilizado industrialmente. Tal aparato geralmente é modelado como não possuindo variações espaciais na concentração, temperatura ou velocidade da reação através do tanque. Este foi o reator utilizado neste trabalho.

Caso o transporte externo de massa possa ser desprezado, por ser mais rápido do que o transporte interno de massa por difusão superficial, a concentração efluente do reator CSTR será igual à concentração do adsorvato na superfície externa do adsorvente.

Admitindo-se que o equilíbrio entre o adsorvato na fase sólida e fase líquida na superfície externa do adsorvente seja imediato, a concentração de ambos poderá ser relacionada através de uma isoterma. Assim sendo, considerando unicamente o transporte interno de massa por difusão superficial, a Equação (2) e a condição inicial (Equação 2) e as de contorno dadas nas equações (4-5) poderão ser utilizadas para a correta modelagem deste reator.

Crank (1967) e Skelland (1974) desenvolveram, a partir da Equação 2, uma equação não-linear relacionando a massa total do adsorvato presente na superfície do material adsorvedor qt para um tempo de contato específico t sem limite de difusão na camada superficial do material adsorvedor. Esta equação não-linear pode ser generalizada numa equação não-dimensional (Equação 6):

$$\gamma = \frac{q_t}{q_{inf}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{i=1}^{\infty} \left\{ \frac{1}{i^2 (1 + \pi^2 i^2 \lambda)} \right\} \quad (6)$$

Em que q_{inf} é a massa adsorvida por massa do material adsorvedor em contato em uma solução aquosa, num tempo suficientemente longo para alcançar o equilíbrio. A relação $\lambda = tD_s / R^2$ é um parâmetro adimensional e foi utilizado neste trabalho para traçar um gráfico de γ (gama) versus tempo. O valor de gama relaciona assim, a eficiência do processo levando-se em consideração a capacidade de adsorção do adsorvente utilizado.

A Equação 6 pode ser utilizada para descrever o desempenho, em estado estacionário, de um reator CSTR para qualquer combinação de

parâmetros físicos (qt e R), parâmetros de equilíbrio (K e n) e coeficiente difusional D_s . A equação de Freundlich (Equação 1) pode ser usada para calcular o valor de q_{inf} ($q_{inf} = q$).

Najm et al. (1991) mostraram que a série infinita na Equação 6 converge rapidamente com os primeiros três a cinco termos para um valor finito. Um procedimento mais complexo é comumente envolvido para estimar o valor de D_s , entretanto, neste trabalho é utilizada a técnica de otimização numérica para determinar o valor do coeficiente difusional, minimizando o erro entre o dado medido (teste laboratorial) e o dado calculado (usando a solução HSDM). Neste estudo, a expansão da Equação 6 é limitada aos 10 termos como mostrado pela Equação 7.

$$\gamma = 1 - \frac{6}{\pi^2} \left[\left\{ \frac{1}{1^2(1+\pi^2 1^2 \lambda)} \right\} + \dots + \left\{ \frac{1}{10^2(10+\pi^2 10^2 \lambda)} \right\} \right] \quad (7)$$

Para cada série de dados, todos os valores dos parâmetros são conhecidos exceto D_s . Então para cada relação qt/q_{inf} de um dado adsorvente, foi calculado um D_s médio e a partir de então, um procedimento iterativo foi realizado para o cálculo geral, considerando todas as relações qt/q_{inf} (7 pontos verificados) do material adsorvedor. O algoritmo de otimização foi implementado no software LINGO® em um computador pessoal Pentium 4, 2.4 GHz, 1GB RAM.

2.3 Parte Experimental

Os adsorventes usados nesse estudo foram obtidos da SIX/PETROBRAS: (XC) Finos de Xisto; (XR) Xisto Retortado (subproduto do processo SIX); (XRP) Xisto Retortado com dosagem de Pneu (cerca de 5%) e CAP (Carvão Ativado em Pó comercial).

Os efluentes sintéticos utilizados foram preparados com reagentes analíticos diluindo-se as soluções padrões, contendo os adsorvatos de interesse: corante Azul de Metileno (AM), corante Azul Reativo 5G (AR) e Fenol (F). A escolha destes adsorvatos teve como critério a similaridade do seu tamanho molecular em relação aos compostos orgânicos encontrados em refinarias de petróleo. Para os testes de adsorção as concentrações preparadas, a partir da solução padrão, foram: AM = 2-60mg/L; AR = 2-30mg/L; F = 2-30mg/L.

Os experimentos para determinar as constantes de adsorção foram realizados usando 50 mL de efluente sintético em frascos erlenmeyers, contendo o adsorvente na concentração de 0 a 1 g/L. Os frascos foram agitados continuamente por 24h a 120 rpm e 25°C. A medida da concentração remanescente, após o estado de equilíbrio ser atingido, foi realizada em um espectrofotômetro visível UV-Cary 50, marca Shimadzu.

Os experimentos cinéticos de adsorção em batelada foram realizados usando 1L de efluente sintético a 25 °C. As doses de adsorvente foram de 0 a 10 g/L, sendo a velocidade do agitador mantida a 120 rpm. As amostras foram colocadas em contato com o adsorvente em um reator do tipo batelada, e a concentração dos adsorvatos foram determinadas para diferentes tempos de contato (0 a 1440 minutos).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As constantes de adsorção, obtidas com a equação de Freundlich (Equação 1) linearizada e o coeficiente difusional, determinado a partir da Equação 7, obtido dos ensaios cinéticos em reator CSTR estão listados na Tabela 1.

Os resultados da simulação da eficiência do processo de adsorção para todos os adsorvatos

em função do material adsorvedor empregado são mostrados na Figuras 1.

A Tabela 1 mostra que os adsorventes de xisto (XC, XR e XRP) possuem uma boa capacidade de adsorção, verificados pela constante de adsorção de Freundlich K . O fato de um adsorvente apresentar maior ou menor capacidade de adsorção em relação a um adsorvato está ligado às relações de compatibilidade existentes entre adsorvato/adsorvente (tamanho de poros, área superficial, etc.) (Moreno-Castilla, 2004). No caso do XC, pode-se verificar nos dados da Tabela 1 que não houve uma boa relação com os adsorvatos corante azul reativo 5G e Fenol.

A constante n , que indica a intensidade do processo de adsorção, deve ser sempre maior que 1, e quanto mais próximo de 10 for este valor, mais favorável será o processo, deste modo, verifica-se que os adsorventes de xisto apresentaram maior n do que o CAP para o azul de metileno. Para o azul reativo 5G o XR apresentou o maior n , seguido pelo CAP e XR, já para o Fenol, o CAP apresentou maior valor.

Tabela 1 – Constantes resultantes da adsorção em equilíbrio e cinética

	Material adsorvedor	Modelo de Freundlich		$D_s \cdot 10^{-7}$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$)
		K (mg/g)	n	
AM	XC	24,90	6,98	2,266
	XR	5,82	4,41	0,095
	XRP	5,89	5,36	0,624
	CAP	24,01	1,91	0,892
AR	XC	*_*	*_*	*_*
	XR	0,63	2,49	1,560
	XRP	0,58	3,44	0,764
	CAP	10,08	3,15	0,054
Fenol	XC	*_*	*_*	*_*
	XR	0,13	2,11	1,648
	XRP	0,10	1,72	1,533
	CAP	36,96	3,05	1,232

_ dado não representativo

O desempenho do HSDM é fortemente dependente do cálculo do valor do D_s

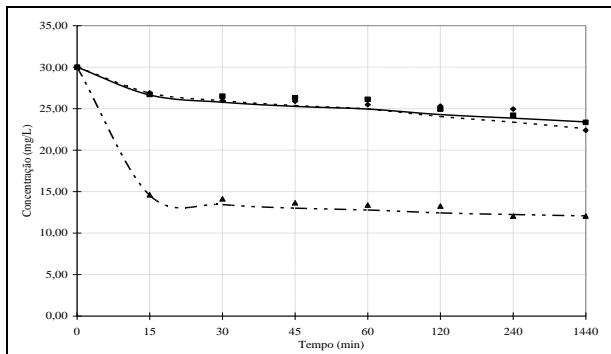
correspondente aos dados reais. Como pode ser visto na Figura 1, houve boa aderência dos dados simulados aos reais conseguida neste trabalho graças ao algoritmo de otimização utilizado, o qual assegura que o valor calculado para D_s é o que minimiza o erro entre os dados medidos no laboratório e os dados obtidos como o modelo HSDM.

Os dados da Figura 2 mostram que o carvão ativado comercial (CAP) é o mais eficiente na remoção de Fenol (Figura 1a), atingindo 90% de sua eficiência em um tempo consideravelmente menor (30 minutos) do que os adsorventes de Xisto, que mostraram eficiências semelhantes (85-90%) no tempo igual a 240 minutos.

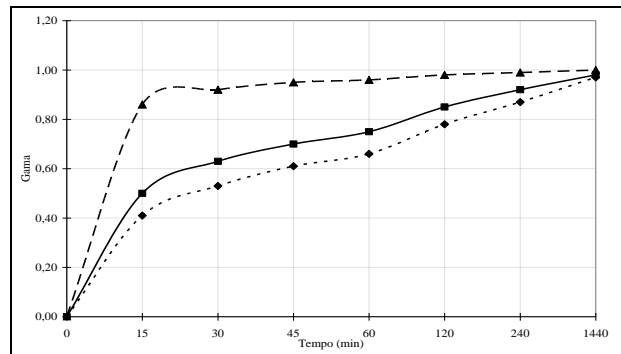
A Figura 2(b) mostra que houve uma lenta melhora na eficiência para todos os materiais adsorvedores, sendo que os adsorvedores de xisto mostram-se ser mais eficientes no processo de remoção em relação à máxima capacidade. O corante azul reativo 5G é o maior adsorvato entre os pesquisados neste trabalho. Acredita-se que a lenta obtenção de maiores eficiências foi devido a grande dificuldade desta macromolécula em atingir o estado de equilíbrio entre o seu material adsorvedor.

O aspecto apresentado na eficiência da remoção do corante azul de metileno (Figura 2(c)) foi muito parecido ao da Figura 2(b), sendo o desempenho do XRP praticamente o mesmo. O CAP teve o melhor desempenho, acompanhado pelo XC. O XR apresentou baixa eficiência nesta remoção, mesmo para tempos de contato longos.

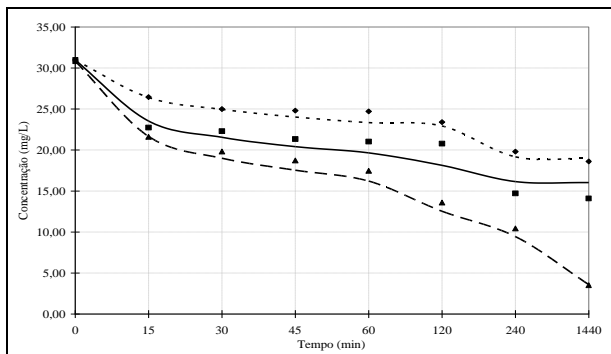
A eficiência do processo de adsorção para o fenol mostrou-se maior do que quando comparado com os demais adsorvatos, isto devido à demora no estado de equilíbrio entre adsorvatos relativamente grandes, como são os casos dos corantes, e os materiais adsorvedores.



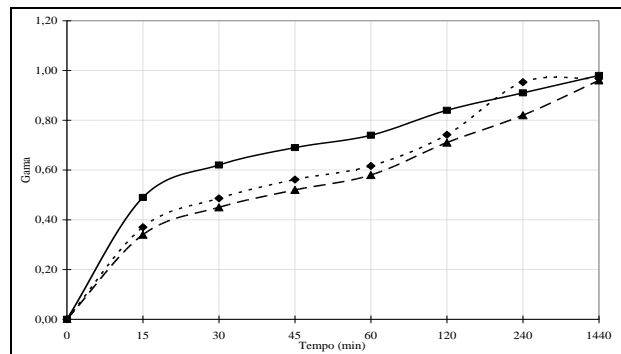
(a)



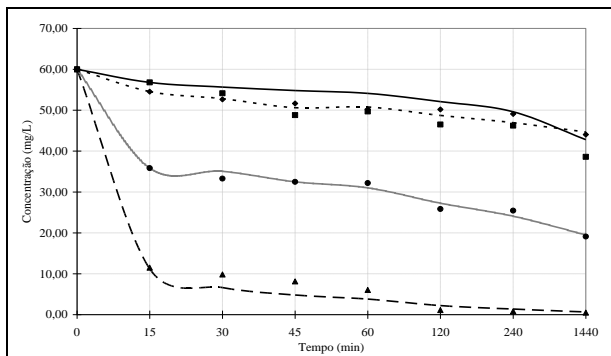
(a)



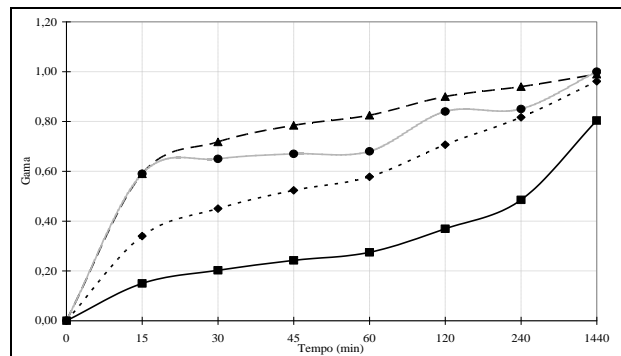
(b)



(b)



(c)



(c)



Figura 1 – Resultado experimental da validação do HSDM: (a) Fenol; (b) Corante Azul Reativo 5G; (c) Corante Azul de Metileno.

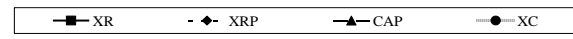


Figura 2 – Resultado experimental da eficiência do processo de adsorção em relação ao tempo de contato: (a) Fenol; (b) Corante Azul Reativo 5G; (c) Corante Azul de Metileno.

Em resumo, os resultados da adsorção e cinética indicam que há possibilidade de uso desses materiais adsorvedores no tratamento de efluentes contendo poluentes orgânicos.

4. CONCLUSÕES

Este trabalho desenvolveu um modelo para análise de eficiência do processo de adsorção utilizado em tratamento de efluentes

líquidos. O modelo permite analisar o desempenho do sistema, com diferentes adsorventes e adsorvatos.

A principal contribuição do trabalho, foi a utilização de um modelo de otimização numérica para cálculo do coeficiente difusional o qual permitiu combinar de forma eficiente um modelo HSDM com o comportamento hidráulico baseado no modelo CSTR. O modelo proposto apresentou boas propriedades preditoras quando comparado com os dados experimentais.

Os resultados apresentados mostraram que existe um potencial de aplicação dos materiais adsorventes. O software de simulação baseado no modelo matemático está em fase de conclusão. Esta ferramenta pode dar suporte à implantação de unidades de tratamento em refinarias, especialmente aquelas usando o xisto como material adsorvedor no processo de adsorção.

Outros modelos alternativos estão sob investigação e podem melhorar a simulação do software.

5. AGRADECIMENTOS

Este trabalho recebeu o apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo (ANP) e da Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) através do programa de desenvolvimento de recursos humanos para o setor de petróleo e gás natural - UTFPR/PRH10.

6. REFERÊNCIA

CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de Março de 2005. Brasília, 23p, 2005

CRANK, J. *The Mathematics of Diffusion*. Oxford University Press, 2nd edition, Oxford, 1967.

CRITTENDEN, J.C. *Mathematical Modeling of Adsorber Dynamics: Single Components and Multicomponents*, Doctoral thesis, Ann Arbor, University of Michigan, 1976.

DENIZLI, A.; OKAN, G.; UCAR, M. Dye-Affinity Microbeads for Removal of Phenols and Nitrophenols from Aquatic Systems. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 83, p. 2411-2418, 2002.

METCALF; EDDY. *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, McGraw-Hill, 4th edição, Boston, 2003.

MORENO-CASTILLA C. Adsorption of Organic Molecules from Aqueous Solutions on Carbon Materials. *Carbon*, v. 42, p. 83-94, 2004.

NAJM, I.N.; SNOEYINK, V.L.; GALVIN, T.L. *Control of Organic Compounds with Powdered Activated Carbon*. American Water Works Association Research Foundation and American Water Works Association, Denver, Colorado, 1991.

PANDAY, K.K.; PRASAD, G.; SINGH, V.N. Copper (II) Removal from Aqueous Solutions by Fly Ash. *Water Research*, v. 19, p. 869-873, 1985.

SKELLAND, A.H.P. *Diffusional Mass Transfer*, John Wiley & Sons, Nova York, 1974.

SLEIKO, F.L. *Adsorption Technology*, Marcel Decker, New York, 1985.

SONTHEIMER, H.; CRITTENDEN, J.C.; SUMMER, R.S. *Activated Carbon for Water Treatment*. 2nd edition, Karlsruhe, DVGW-Forschungsstelle, 1988.

ZHU, S.; BELL, P.R.F.; GREENFIELD, P.F. Quinoline Adsorption onto Combusted Rundle Spent Shale in Dilute Aqueous Solution at the Natural pH 8. *Water Resources*, v. 29, p. 1393-1400, 1995.