



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS –

UFAL

CAMPUS A. C. SIMÕES

UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA – CTEC

GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LUCAS LUAN ILDEFONSO DA SILVA

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE ADSORÇÃO EM LEITO
EMPACOTADO USANDO FLUIDODINÂMICA COMPUTACIONAL**

MACEIÓ

2020

LUCAS LUAN ILDEFONSO DA SILVA

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE ADSORÇÃO EM LEITO EMPACOTADO USANDO FLUIDODINÂMICA COMPUTACIONAL

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Centro de Tecnologia da Universidade Federal de Alagoas como parte integrante dos requisitos para obtenção do título de Engenheiro Químico.

Orientador: Prof. Msc. Leonardo Mendonça Tenório de Magalhães Oliveira

Coorientador: Prof. Dr. Lucas Meili

MACEIÓ

2020

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecária: Taciana Sousa dos Santos - CRB-4 - 2062

S586p Silva, Lucas Luan Ildfonso da.
Modelagem e simulação de adsorção em leito empacotado usando fluidodinâmica computacional / Lucas Luan Ildfonso da Silva. – 2020.
71 f. : il. ; figs. ; tabs. color.

Orientador: Leonardo Mendonça Tenório de Magalhães Oliveira.
Coorientador: Lucas Meili.
Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Graduação em Engenharia Química. Maceió, 2020.

Bibliografia: f. 51-55.
Anexo: f. 56-71.

1.Adsorção em coluna. 2. Leito fixo. 3. Modelagem. 4. Fluidodinâmica computacional.

CDU: 544.723



LUCAS LUAN ILDEFONSO DA SILVA

*Modelagem e Simulação de Adsorção em Leito Empacotado Usando
Fluidodinâmica Computacional*

BANCA EXAMINADORA

Leonardo Mendonça Tenório de Magalhães Oliveira

Prof. Dr. Leonardo Mendonça Tenório de Magalhães Oliveira – Orientador

Lucas Meili

Prof. Dr. Lucas Meili – Coorientador

Wagner Roberto de Oliveira Pimentel

Prof. Dr. Wagner Roberto de Oliveira Pimentel

José Leandro da Silva Duarte

Prof. Dr. José Leandro da Silva Duarte

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por tudo.

Aos meus pais, Zenildo e Neide, pela coragem e amor com que me ajudaram durante a minha vida.

À minha esposa, Mirelly, por todo o apoio, amor e dedicação na minha vida.

A Santa Igreja Católica, em especial os meus irmãos da Legião de Maria.

Aos meus orientadores, pela grande paciência.

A todos os professores do curso de engenharia química.

“O que eu vejo ao meu redor me deixaria louco, se eu não soubesse que, não importa o que aconteça, Deus sempre tem a última palavra”.

Ancião Paisios do Monte Athos

RESUMO

O uso da adsorção para a remoção de contaminantes tem sido apontado como uma solução proeminente. Dentro do contexto industrial, a adsorção em leito empacotado é a que atrai maior interesse devido a ser um processo contínuo e de fácil operação. Por conseguinte, trabalhos que estudem o comportamento dos fenômenos de transporte envolvidos na adsorção são imprescindíveis, principalmente através da modelagem e simulação para que sejam desenvolvidos processos mais eficientes. Dentro desse contexto, a fluidodinâmica computacional mostra-se como uma opção eminente. Diante disso, o objetivo principal do trabalho elaborado é modelar e simular a adsorção em leito empacotado empregando técnicas de fluidodinâmica computacional por intermédio do *software* ANSYS ICEM e ANSYS CFX. O modelo elaborado foi verificado através de dados experimentais obtidos da literatura. Ainda, o modelo foi submetido as condições experimentais de um trabalho da literatura cujo adsorvente foi o carvão ativado e o adsorvato (CO_2) era componente de uma mistura gasosa binária com um inerte (He), sendo avaliado o efeito da temperatura e da fração molar. Foram obtidas curvas de ruptura com a forma esperada, porém, concordando satisfatoriamente com os experimentos testados. Nas simulações, considerou-se o resíduo RMS, erro médio quadrático, de 0,0001 como critério de convergência. Foi estudada a influência de parâmetros importantes para o processo como a concentração inicial do adsorvato e temperatura de operação, além da influência das considerações de simplificação do modelo. Assim, obteve-se com esse trabalho um modelo transiente em 3 D, diferente dos comumente encontrado na literatura com 1 ou 2 D, que conseguiu descrever o processo adsorvativo coerentemente com ênfase no transporte de massa.

Palavras-chave: Adsorção em coluna; modelagem; transferência de massa; CFD.

ABSTRACT

The use of adsorption to remove contaminants has been suggested as a prominent solution. Within the industrial context, packed bed adsorption is the one that attracts the most interest due to its continuous and easy operation process. Therefore, studies that study the behavior of the transport phenomena involved in adsorption are essential, mainly through modeling and simulation in order to develop more efficient processes. Within this context, computational fluid dynamics is an eminent option. Therefore, the main objective of the work is to model and simulate the adsorption in packed bed using computational fluid dynamics techniques through the software ANSYS ICEM and ANSYS CFX. The model developed was verified through experimental data obtained from the literature. In addition, the model was subjected to experimental conditions in a literature study whose adsorbent was activated carbon and the adsorbent (CO_2) was a component of a binary gas mixture with an inert (He), being evaluated the effect of temperature and molar fraction. . Breaking curves with the expected shape were obtained, however, satisfactorily agreeing with the tested experiments. In the simulations, the RMS residue, root mean square, of 0.0001 was considered as a convergence criterion. The influence of important parameters for the process was studied, such as the initial concentration of the adsorbate and operating temperature, in addition to the influence of simplification considerations of the model. Thus, a 3 D transient model was obtained with this work, different from those commonly found in the literature with 1 or 2 D, which managed to describe the adsorptive process consistently with an emphasis on mass transport.

Keywords: Adsorption in column; modeling; mass transference; CFD.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Tipos de isothermas segundo a forma da curva	10
Figura 2. Etapas 1, 2, 3 e 4 do mecanismo de transferência de massa próprio a adsorção	14
Figura 3. Curva de ruptura junto com zona de transferência de massa	21
Figura 4. Elementos de malhas 2D e 3D	25
Figura 5. (a) Exemplo de malha estruturada e (b) Exemplo de malha não-estruturada	26
Figura 6. Resumo da metodologia aplicada.....	28
Figura 7. Aparato experimental utilizado por Dantas, Moreira e Rodrigues (2009).....	30
Figura 8. Geometria da coluna de adsorção construída no ANSYS ICEM.....	35
Figura 9. Malha tetraédrica não estruturada	36
Figura 10. Curvas de ruptura de adsorção de CO ₂ em leito fixo de carvão ativado para Y _{CO2} =0,2 e T =28°C	41
Figura 11. Curvas de ruptura de adsorção de CO ₂ em leito fixo de carvão ativado para Y _{CO2} =0,1 e T =28°C	42
Figura 12. Curvas de ruptura de adsorção de CO ₂ em leito fixo de carvão ativado para Y _{CO2} =0,2 e T =50°C	42
Figura 13. Curvas de ruptura de adsorção de CO ₂ em leito fixo de carvão ativado para Y _{CO2} =0,1 e T =50°C	43
Figura 14. Curvas de ruptura de adsorção de CO ₂ em leito fixo de carvão ativado para Y _{CO2} =0,2 e T =100°C	43
Figura 15. Curvas de ruptura de adsorção de CO em leito fixo de carvão ativado para Y _{CO2} =0,1 e T =100°C	44
Figura 16. Curvas de ruptura de adsorção de CO ₂ em leito fixo de carvão ativado para Y _{CO2} =0,2 e T =150°C	44
Figura 17. Curvas de ruptura de adsorção de CO ₂ em leito fixo de carvão ativado para Y _{CO2} =0,1 e T =150°C	45
Figura 18. Perfil de saturação da coluna para o experimento Y _{CO2} =0,2 e T =150°C.....	45
Figura 19. Temperatura ao longo da coluna para caso T=100°C e Y _{CO2} =0,1	47
Figura 20. Pressão ao longo da coluna para caso T=100°C e Y _{CO2} =0,1	48

LISTA DE ABREVIATURAS

CFD – Fluidodinâmica Computacional -

TCC – Trabalho de Conclusão de Curso

D – Dimensão do Espaço

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

pH – Potencial Hidrogeniônico

PCZ – Ponto de Carga Zero

LDF – Linear Driving Force

EDP – Equação Diferencial Parcial

EDO – Equação Diferencial Ordinária

CR – Curva de Ruptura

ZTM – Zona de Transferência de Massa

PPR – Primeiro Ponto de Ruptura

RMS – Root Mean Square

FPM – Full Porous Model

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Características da adsorção física e da adsorção química	7
Tabela 2. Modelos de isotermas com mais de dois parâmetros.....	12
Tabela 3. Condições Experimentais do Estudo de Caso	29
Tabela 4. Estatística da malha da coluna modelada	36
Tabela 5. Propriedades calculadas para o fluido gasoso	39
Tabela 6. Parâmetros cinéticos para os microporos	39
Tabela 7. Dados para cálculo de k_{1df}	40

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	4
2. OBJETIVOS	5
2.1 Objetivos Gerais	5
2.2 Objetivos Específicos	5
3. REVISÃO DA LITERATURA	6
3.1 Adsorção.....	6
3.1 Adsorventes	7
3.1.2 Fatores que influenciam na adsorção.....	9
3.2 Equilíbrio de Adsorção - Isotermas	9
3.2.1 As Isotermas de Langmuir e Freundlich	11
3.2.3 Isotermas com mais de dois parâmetros	12
3.3 Cinética de Adsorção.....	13
3.3.1 Tipos de Difusão em Meios Porosos	16
3.3.2 Modelos cinéticos lineares.....	18
3.3.4 Modelo Cinético <i>Linear Driving Force</i> (LDF)	19
3.4 Adsorção em Colunas de Leito empacotado	20
3.4.1 A Modelagem de uma Coluna de Leito Empacotado.....	22
3.5.1 Método dos Volumes Finitos.....	24
3.5.2 Etapas de Resolução de um problema CFD	24
3.6 Estado da Arte	26
4. METODOLOGIA.....	28
4.1 Definição do Problema	28
4.2 Modelagem da Coluna de Leito Empacotado	30
4.3 Pré-processamento.....	35
4.3.1 Geometria e Malha	35

4.3.2 Configurações e Condições de Contorno	36
4.4 Processamento (Solver)	37
5. RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÕES	39
5.2 Curvas de Ruptura obtidas.....	40
6. CONCLUSÃO.....	49
REFERÊNCIAS	51
ANEXO – CFX COMMAND LANGUAGE FOR RUN PARA A CONDIÇÃO $Y_{CO_2} = 0,1$ E $T = 150^{\circ}C$	56

1. INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento tecnológico e industrial, o mundo passou a enfrentar o grave problema da poluição. Compostos orgânicos e inorgânicos obtidos como subprodutos tanto da atividade industrial como doméstica passaram a se tornar uma crescente preocupação mundial devido a seu caráter tóxico não apenas para os ecossistemas como também para a saúde dos seres humanos. Assim, os países estão criando legislações mais firmes e com menos tolerância frente à presença de contaminantes em corpos hídricos, no solo e na atmosfera (ROSA et al., 2015).

Dentre os diversos processos de separação existentes na literatura, a adsorção tem se destacado, principalmente, por ser capaz de eliminar pequenas quantidades de substâncias poluentes, algo que metodologias clássicas disponíveis tendem a falhar. Há, ainda, um crescente interesse no emprego de adsorventes provenientes de biomassa residual como alternativa a adsorventes clássicos como o carvão ativado (FRANGUELLI; TANNOUS, 2018).

Diante dos diversos sistemas de adsorção que podem ser usados, as colunas de leito empacotado (leito fixo) são consideradas uma das melhores formas de aplicar a adsorção devido a seu caráter contínuo de baixo custo de instalação, facilidade de operação, além da flexibilidade de arranjos que permite a operação sem interrupções para a regeneração (TAVARES; SOUZA; SOUZA, 2007; MAIA; VIEIRA, 2017).

A modelagem e simulação de processos é uma ferramenta indispensável para o estudo de processos. Entre as técnicas de modelagem e simulação encontra-se a fluidodinâmica computacional (CFD) que tem sido uma metodologia aplicada com sucesso para descrever processos adsorptivos e também prever parâmetros inerentes ao leito fixo, tais como distribuição de porosidade, velocidades das fases, queda de pressão, perfis de concentração entre outros (SANTOS; BARROZO; MURATA, 2008; JRIBI et al., 2016)

Diante disso, o presente TCC tem como objetivo modelar e simular uma coluna de adsorção em leito empacotado utilizando o *software* ANSYS ICEM e ANSYS CFX, de forma a obter parâmetros importantes, além de disponibilizar uma ferramenta que pode ser empregada para a otimização deste tipo de processo.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

Modelar e simular a adsorção em leito empacotado empregando técnicas de fluidodinâmica computacional através do *software* ANSYS ICEM e ANSYS CFX.

2.2 Objetivos Específicos

- Estudar e acoplar os diferentes modelos descritos na literatura relacionando a termodinâmica, a cinética e a fluidodinâmica para descrever a adsorção em leito empacotado (leito fixo);
- Definir condições de contorno adequadas, além da escolha de correlações;
- Desenvolver geometria e malhas com refinamento adequado em 3D para modelar o fenômeno da adsorção no ANSYS ICEM;
- Acoplar os modelos escolhidos no ANSYS CFX junto com as equações já disponíveis no *software*;
- Obter dados fluidodinâmicos importantes à adsorção em leito empacotado, tais como a perda de carga e as curvas de ruptura;
- Avaliar o modelo obtido com dados da literatura.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Adsorção

A adsorção é um fenômeno de transferência de massa em que há a concentração seletiva de uma ou mais espécies químicas componentes de um fluido na superfície de um sólido, isto é, o acúmulo ocorre na interface fluido-sólido. Logo, a adsorção é um fenômeno de superfície que acarreta na separação dos componentes de uma solução fluida. O termo adsorvente é usado para o sólido com capacidade adsorvativa, e o termo adsorvato para a espécie química que se acumula na superfície (RUTHVEN, 1984).

Devido ao seu alto potencial de uso como um processo de separação, a adsorção tem sido estudada com maior afinco, principalmente para o tratamento de água e tratamento de efluentes aquosos. Nos últimos anos, diversos bem-sucedidos processos industriais foram desenvolvidos para purificação e grandes separações de misturas gasosas e líquidas. Dando aos processos baseados na adsorção competitividade frente a processos clássicos como a destilação. Um aspecto importante neste desenvolvimento é a descoberta de novos materiais com grande potencial adsorvativo como as zeólitas (TIEN, 2019).

Comumente duas metodologias podem ser empregadas para aplicar a adsorção. A primeira refere-se aos leitos fixos em que o fluido contendo o adsorvato permeia uma coluna de leito empacotado contendo o adsorvente continuamente, enquanto nos processos em batelada, uma quantidade definida de adsorvente é adicionada a um reator em que um volume fixo de fluido que contém o adsorvato é adicionada. A vantagem dos leitos empacotados é que o fluido deixa a coluna com uma concentração nula de adsorvato em fluxo contínuo, esse estado só muda quando a coluna satura, ao passo que na batelada o adsorvente entra em equilíbrio com o fluido contendo o adsorvato, sendo o fluido que sai do processo dificilmente sairá com concentração nula, sendo os leitos empacotados amplamente usados na indústria de refino de petróleo e na indústria química (DICHIARA; WEINSTEIN; ROGERS, 2015).

A depender dos tipos de forças envolvidas, a adsorção pode ser dividida em duas categorias bastante distintas conhecidas como adsorção química (quimiossorção) e adsorção física (fisiossorção). A primeira caracteriza-se pela formação de ligações químicas entre o adsorvato e a superfície do adsorvente, ao passo que a segunda envolve forças intermoleculares relativas fracas (forças de van der Waals) suplementadas por contribuições eletrostáticas. Nem sempre a adsorção se encaixa perfeitamente em uma dessas categorias, havendo condições intermediárias entre as duas citadas (INGLEZAKIS; POULOPOULOS, 2006; RUTHVEN, 2008).

A alta seletividade da adsorção química combinada com a baixa capacidade dos adsorventes fazem com que este tipo de adsorção seja empregado usualmente para a remoção de impurezas com baixas concentrações. Distintamente, a aplicação usual da adsorção física se apresenta processos de separação. No contexto de processos catalíticos, os dois tipos são observados (RUTHVEN, 2008).

Na tabela 1 encontram-se organizadas as características próprias de cada um dos tipos de adsorção.

Tabela 1. Características da adsorção física e da adsorção química

Adsorção Física	Adsorção Química
Baixo calor de adsorção (de 1 a 1,5 vezes o calor latente de evaporação)	Alto calor de adsorção (superior a 1,5 vezes o calor de evaporação)
Não específica e não localizada	Altamente específica e localizada
Monocamada ou multicamada	Apenas monocamada
Sem dissociação entre as espécies adsorvidas	Pode envolver dissociação
Significante apenas em temperaturas baixas	Possível dentro de uma grande faixa de temperaturas
Rápida, não-ativada e reversível	Pode ser lenta, ativada e irreversível
Sem transferência de elétrons, porém pode ocorrer polarização do adsorvato	Transferência de elétrons característica da formação de ligação química entre adsorvato e superfície

Fonte: Ruthven (1984) & Nascimento et al. (2014)

3.1 Adsorventes

Para que a adsorção seja tecnicamente viável para aplicações, diversos fatores internos e externos ao adsorvente devem ser considerados. Observando inicialmente o adsorvente, temos que, por ser um fenômeno de superfície, é importante que este possua uma grande área superficial. Assim, sólidos porosos são comumente empregados como bons adsorventes. Os materiais adsorventes podem ser feitos com áreas superficiais específicas variando de 100 m²/g a 3000 m²/g, mas na prática, os que são utilizados localizam-se no intervalo 300-1200 m²/g (CRITTENDEN; THOMAS, 1998).

Contudo, na maioria dos adsorventes, os diâmetros dos poros variam. Caso, a distribuição dos diâmetros de poro tenda para valores pequenos, a adsorção é desfavorecida, visto que boa parte da área superficial de um adsorvente poroso é constituída pela área de superfície interna dos poros. Com os baixos valores de diâmetro de poro, o acesso das moléculas do adsorvato ao interior do poro é impossibilitado, diminuindo a capacidade de adsorção. Poros pequenos são comuns quando altas áreas superficiais são observadas em partículas com volume limitado (SUZUKI, 1990; CRITTENDEN; THOMAS, 1998).

Os poros dos materiais adsorventes podem ser classificados em três categorias a depender do tamanho do poro conforme especificado pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC). Ultramicroporos são poros com diâmetros menor que 0,7 nm, Microporos são poros com diâmetros menores que 2 nm, mesoporos constituem poros com diâmetros entre 2 e 50 nm e macroporos são poros com diâmetro acima de 50 nm. Em alguns materiais como as aluminas são observadas complexas redes dos três tipos de poros interconectados, já em outros materiais como a zeólita os poros possuem dimensões mais precisas (INGLEZAKIS; POULOPOULOS, 2006; ROQUE-MALHERBE, 2018).

Portanto, outras propriedades dos adsorventes devem ser consideradas, como a distribuição dos tamanhos de poro, porosidade, volume específico de poro, densidade do adsorvente e distribuição dos grupos funcionais na superfície do adsorvente. Ainda, é importante que o adsorvente possua adequadas propriedades mecânicas como força e resistência ao atrito, boas propriedades cinéticas e aspectos econômicos favoráveis. Outra propriedade importante é referente à regeneração do adsorvente, já que o material precisará ser regenerado após alcançar a sua saturação. A regeneração é esperada para qualquer uso prático, e deve ser suficientemente eficiente e não causar danos ao adsorvente (CRITTENDEN; THOMAS, 1998; TIEN, 2019).

Por fim, uma outra propriedade conhecida como polaridade superficial indica a afinidade com substâncias polares ou apolares. Adsorventes ditos polares ou hidrofílicos possuem afinidade com substâncias polares. Neste tipo de adsorvente as forças eletrostáticas são muito importantes, ao passo que as forças de van der Waals são típicas em adsorventes apolares ou hidrofóbicos que têm afinidade com substâncias apolares. Exemplos do primeiro tipo são as zeólitas ricas em alumínio e a sílica gel e do segundo tipo é o carvão ativado e zeólitas com alta porcentagem de sílica. Os adsorventes mais empregados são os carvões ativados, zeólitas, sílica gel, alumina ativada, resinas poliméricas entre outros (RUTHVEN, 2008).

3.1.2 Fatores que influenciam na adsorção

Os fatores que afetam a adsorção referentes ao material usado como adsorvente foram discutidos no item anterior. Os outros fatores consistem nas propriedades do adsorvato e sua concentração e do solvente, a temperatura do sistema, pH, além das condições operacionais intrínsecas de cada sistema adsorvativo adotado (FAUST ALY, 1987; CARNEIRO; TAKESHITA; YAMAMOTO, 2014; NASCIMENTO et al., 2014;).

Quanto às propriedades do adsorvato, pode-se citar o tamanho das espécies químicas quando o processo de adsorção necessita de transporte intraparticular pelos poros e a polaridade do adsorvato, haja vista que a interação entre a superfície do adsorvente e o adsorvato é essencial no processo adsorvativo. Desse modo, a característica dos grupos funcionais do adsorvato deve ser considerada no caso de adsorvatos orgânicos e a carga no caso de íons (NASCIMENTO et al., 2014).

A temperatura é um fator capital na adsorção, visto que afeta diversos parâmetros, como a taxa de difusão do adsorvato tanto na camada limite externa quanto interna aos poros, afetando a viscosidade da solução e a energia cinética do adsorvato. Outro ponto importante a ser visto é a termodinâmica envolvida, já que a adsorção é geralmente um processo exotérmico, e altas temperaturas desfavorecem a adsorção (NASCIMENTO et al., 2014; CARNEIRO; TAKESHITA; YAMAMOTO, 2014).

O pH do meio se relaciona com outra propriedade importante na adsorção que é o ponto de carga zero (PCZ) que avalia a tendência de uma superfície tornar-se negativa ou positiva em função do pH. No pH do PCZ a superfície se encontra com uma carga líquida nula, valores inferiores de pH levam a superfície a apresentar uma carga líquida positiva e valores superiores a ter uma carga líquida negativa. A importância do PCZ é visualizada com maior intensidade na adsorção de íons (FAUST; ALY, 1987; NASCIMENTO et al., 2014;).

3.2 Equilíbrio de Adsorção - Isotermas

A adsorção em meios aquosos é caracterizada pela concentração do adsorvato (soluto) sob a superfície de um sólido, com o decorrer do processo, parte do adsorvato tende a desorver. No equilíbrio, a quantidade de material adsorvido é igual a que se desorve. Neste estado, não são observadas mudanças na concentração do soluto na superfície do adsorvente e no seio da solução. Um estado de equilíbrio alcançado será devido a todas as características do sistema em estudo como pH, temperatura, propriedades da solução de adsorvato e se há competição entre adsorvatos em sistemas multicomponentes. As informações de equilíbrio são fundamentais para

a escolha do material adsorvente e para projetar reatores de adsorção (FAUST; ALY, 1987; TIEN, 2019).

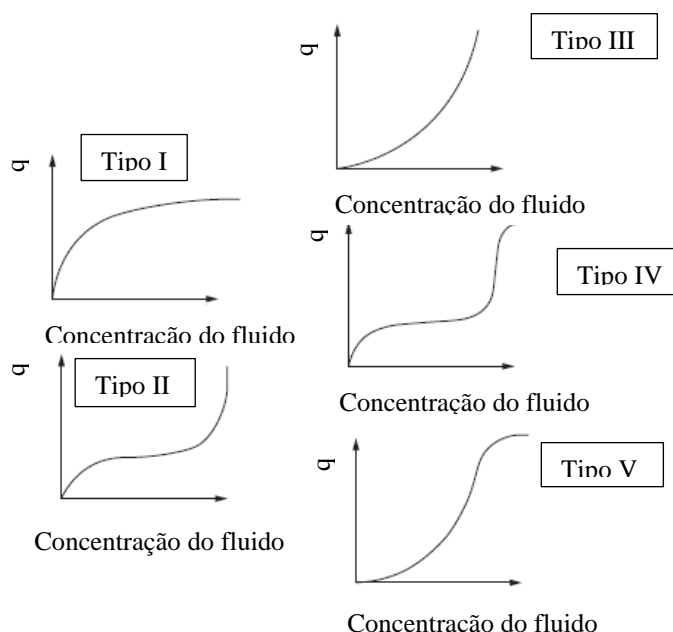
A relação de equilíbrio da quantidade de soluto adsorvido por unidade de adsorvente (q) é, para soluções líquidas, uma função da concentração e da temperatura. Portanto, estudos realizados em temperatura constante geram uma relação entre q e a concentração, que é chamada de isoterma. Para fluidos gasosos pode ser empregada também a pressão no lugar da concentração (WORCH, 2012; TIEN, 2019).

Há diversos modelos matemáticos que se propõem a descrever a isoterma e não há na literatura um modelo universal. Neste trabalho serão estudados isotermas para sistemas de adsorção cuja solução apresenta apenas um soluto (WORCH, 2012; TIEN, 2019).

A maioria dos modelos de isotermas são expressos em termos de pressão por conta das suas origens, visto que os modelos foram obtidos de experimentos com gases. Todavia, o uso da concentração substitui a pressão, e alguns autores classificam as isotermas de forma prática através do número de parâmetros que precisam ser definidos através dos dados experimentais.

Em geral quanto maior o número de parâmetros, maior a qualidade do ajuste de curva a ser feito, mas muitos parâmetros aumentam consideravelmente a complexidade e dificultam a sua aplicação prática. Já Faust e Aly (1987) e Tien (2019) e Levan e Carta (2008), baseando-se no trabalho de Brunauer, Deming e Teller (1940) abordam uma classificação baseada na forma das isotermas. A figura 1 demonstra esta classificação.

Figura 1. Tipos de isotermas segundo a forma da curva



Fonte: Adaptado de Tien (2019)

De forma objetiva, o tipo I está ligado a sistemas em que a adsorção ocorre em monocamada, já outros tipos envolvem a formação de multicamada. O tipo I aplica-se a adsorventes com microporos e visto como favorável é comum a isothermas do tipo de Langmuir. O comportamento observado nos tipos II e III é comum a uma grande faixa de tamanho de poros, como exposto, podem envolver formação de multicamada e condensação capilar. O tipo III é visto como desfavorável. As isothermas do tipo IV sugerem a formação de duas camadas e a V é desfavorável para adsorção de vapor de água em carvão ativado (FAUST; ALY, 1987; LEVAN; CARTA, 2008; TIEN, 2019).

3.2.1 As Isothermas de Langmuir e Freundlich

A isoterma de Langmuir proposta por autor de mesmo nome em (1918) é uma isoterma de dois parâmetros ajustáveis que se baseia nas seguintes considerações segundo Franguelli e Tannous (2018):

- a) As moléculas encontram-se adsorvidas em sítios definidos na superfície do adsorvente;
- b) Cada sítio comporta apenas uma camada (monocamada);
- c) Cada sítio possui uma área fixa e definida apenas pela geometria de superfície;
- d) A energia ligada à adsorção é a mesma para todos os sítios;
- e) Não há migração das moléculas adsorvidas através da superfície e nem interação entre as moléculas adsorvidas.

A equação 1 abaixo representa o modelo de isoterma de Langmuir em que q_e é a quantidade de adsorvato adsorvida pela massa de adsorvente (mg.g^{-1}), k_L é a constante de equilíbrio de adsorção (L.mg^{-1}), q_m é a quantidade de soluto máxima adsorvida na formação da monocamada (mg.g^{-1}) e C_e é a concentração no equilíbrio (g.L^{-1}) (MAIA; VIEIRA, 2017; FRANGUELLI; TANNOUS, 2018).

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (1)$$

A isoterma de Langmuir pode ser linearizada de diversas maneiras, contudo este tópico não é de interesse desta pesquisa. O fator de separação (R_L) equação 2, resume todos os parâmetros da equação 1 e indica a favorabilidade do processo. Em que C_0 é a concentração inicial de adsorvato (MAIA; VIEIRA, 2017; FRANGUELLI; TANNOUS, 2018).

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_0} \quad (2)$$

Caso $R_L > 1$ indica que o equilíbrio é desfavorável, já se $R_L = 1$ é linear, se estiver dentro do intervalo, $0 < R_L < 1$, temos equilíbrio favorável e por fim, se $R_L = 0$, o equilíbrio é irreversível.

Assim como a isoterma de Langmuir, a isoterma de Freundlich (FREUNDLICH, 1926) é uma isoterma de dois parâmetros. É a isoterma mais empregada para sistemas aquosos. Ela se baseia na adsorção ocorrendo em superfícies energeticamente heterogêneas, não prevê a saturação dos sítios e considera a adsorção em multicamadas. Sua forma é dada pela equação 3, em que k_f é a constante de adsorção de Freundlich, C_e é a concentração do soluto no equilíbrio e n é a constante relacionada a intensidade de adsorção, o seu inverso é visto como fator de heterogeneidade (MAIA; VIEIRA, 2017; FAUST; ALY, 1987, FRANGUELLI; TANNOUS, 2018).

Pode-se linearizar facilmente a equação empregando logaritmos.

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad (3)$$

3.2.3 Isotermas com mais de dois parâmetros

Conforme Worch (2012), as isotermas de três parâmetros podem ser derivadas da isoterma de Langmuir pela adição de um expoente n , similar ao expoente $1/n$ da isoterma de Freundlich. Como a isoterma de Langmuir-Freundlich desenvolvida por Sips (1948) que combinou os modelos de Langmuir e Freundlich em um único modelo. A Isoterma de Redlich-Peterson, baseada no trabalho de Redlich e Peterson (1959), também combina as isotermas de Langmuir e Freundlich. Os modelos se encontram resumidos na tabela 2.

Tabela 2. Modelos de isotermas com mais de dois parâmetros

Equação	Autores	Modelo	Parâmetros
4	(SIPS, 1948)	$q_e = \frac{q_m (k_s C_e)^{n_s}}{1 + (k_s C_e)^{n_s}}$	n_s é a constante de sips e k_s é a constante de adsorção de Sips
5	(REDLICH; PETERSON, 1959)	$q_e = \frac{k_{RP} C_e}{1 + \alpha_{RP} C_e^{\beta_{RP}}}$	α_{RP} é o coeficiente de afinidade, β_{RP} é o parâmetro de heterogeneidade ($0 < \beta \leq 1$)

6 (TOTH, 1971)

$$q_e = q_{t0} \left(\frac{b_{t0} C_e}{1 + (b_{t0} C_e)^n} \right)^{1/n}$$

q_{t0} é a quantidade máxima adsorvida de soluto, b_{t0} é a constante de Toth, n é o parâmetro de heterogeneidade ($0 < n_T < 1$)

Fonte: Worch (2012) & Franguelli e Tannous (2018)

A Isoterma de Toth (1971) foi desenvolvida considerando a teoria potencial e é muito empregado para sistemas gás-sólido, principalmente quando a isoterma de Langmuir falha. Os parâmetros b_{t0} e n são específicos para cada par adsorvato-adsorvente, constituindo n uma medida da heterogeneidade do sólido. Como visto na tabela 2, essa é uma isoterma de três parâmetros que se torna a isoterma de Langmuir quando $n=1$ (DO, 1998; FRANGUELLI; TANNOUS, 2019; TIEN, 1994).

3.3 Cinética de Adsorção

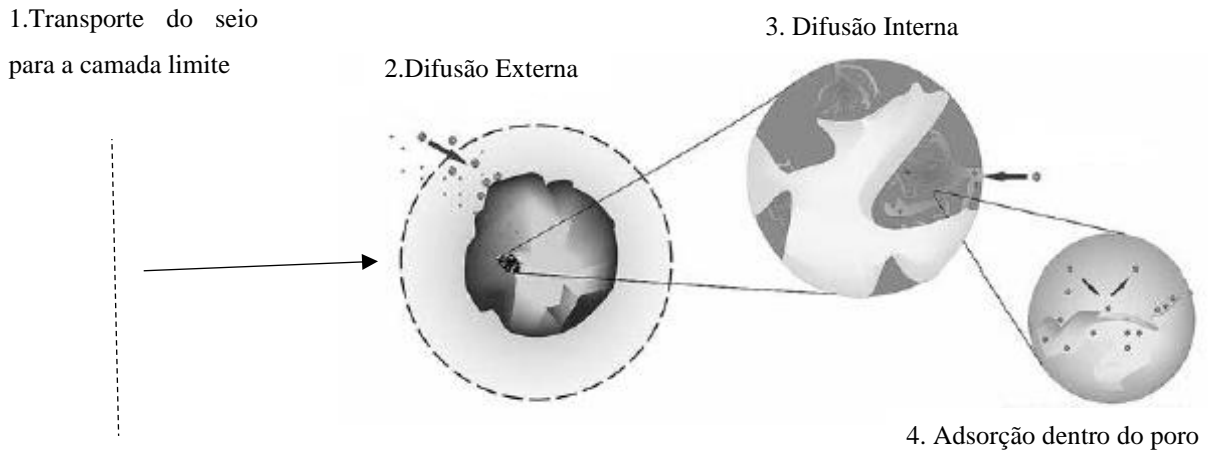
A cinética de adsorção é o progresso do processo adsorptivo em relação ao tempo, expressando a taxa de remoção do adsorvato do fluido temporalmente. O equilíbrio de um processo de adsorção não é alcançado de forma instantânea, principalmente para materiais adsorventes porosos. O processo de transferência de massa do adsorvato da solução para sítios de adsorção pode ser limitado por diferentes resistências que são encontradas em cada etapa da adsorção. O estudo da cinética é fundamental para determinar as etapas limitadoras, mecanismos de transferência de massa e para a determinação dos parâmetros envolvidos na transferência de massa. Muitos processos são comumente limitados a processos difusivos externos a superfície do adsorvente como também a difusão nos poros. A cinética somada aos dados de equilíbrio são imprescindíveis para o *design* de colunas de leito fixo (WORCH, 2012; NASCIMENTO et al., 2014).

Os mecanismos de transferência de massa são caracterizados por quatro etapas consecutivas conforme exposto por Worch (2012) para adsorção de líquidos, mas que pode ser estendida para gases, as quatro podem ser visualizadas na Figura 2:

1. Transporte do adsorvato do seio do líquido para a camada limite hidrodinâmica estabelecida próxima à partícula de adsorvente;
2. Difusão externa ou difusão no filme, caracterizada pelo transporte através da camada limite mencionada na etapa anterior para a superfície externa do adsorvente;

3. Difusão interna ou intrapartícula, definida pelo transporte do adsorvato para o interior da partícula de adsorvente por difusão no líquido do poro combinada (difusão no poro) e/ou por difusão da molécula adsorvida ao longo da superfície interna (difusão superficial);
4. Interação energética estabelecida entre o adsorvato e os sítios de adsorção final.

Figura 2. Etapas 1, 2, 3 e 4 do mecanismo de transferência de massa próprio a adsorção



Fonte: Adaptado de Nascimento et al. (2014)

É corrente considerar que as etapas 1 e 4 são muito rápidas, conseqüentemente a adsorção é controlada pela etapa 2 e/ou pela etapa 3 que acontecem em série. Dessa forma, a etapa mais lenta controlará a cinética de adsorção. De maneira básica, a difusão externa depende da concentração de soluto, seu gradiente ao longo da camada limite é considerado a força motriz e, depende das condições hidrodinâmicas, tais como a velocidade de agitação em reatores de lama e velocidade de fluxo para leitos fixos, visto que, aumentos nesses parâmetros levam a diminuir a espessura da camada limite levando ao aumento da taxa de difusão no filme. Todavia, a difusão interna independe desses parâmetros. O raio das partículas do adsorvente afeta as etapas 2 e 3, em virtude da mudança na área superficial e nos caminhos de difusão (LEVAN; CARTA, 2008; WORCH, 2012; NASCIMENTO et al., 2014).

Como visto, a etapa de difusão interna pode acontecer por duas possíveis difusões, logo, a transferência de massa ocorre geralmente estando as duas difusões em paralelo, de modo que a mais lenta controlará a taxa total de transporte. Entretanto, a discriminação da contribuição individual de cada uma é muito difícil de ser realizada, assim, é usual considerar que um desses mecanismos de difusão intrapartícula seja dominante, principalmente, no que tange à modelagem da cinética (FAUST; ALY, 1987; WORCH, 2012).

A determinação das curvas cineticamente por meios experimentais é realizada adicionando um volume conhecido de solução (V_L) contendo o adsorvato com concentração inicial c_0 a uma massa conhecida de adsorvente (m_A), e as mudanças na concentração são acompanhadas em relação ao tempo. Os resultados experimentais designarão uma equação em que a concentração será dada em função do tempo ($c(t)$). A curva cinética pode ser avaliada pela concentração ou mais comumente pela quantidade de adsorvato adsorvida por massa de adsorvente ($q(t)$) definida pela equação 7 (WORCH, 2012).

$$q(t) = \frac{V_L}{m_A} [c_0 - c(t)] \quad (7)$$

Os dados experimentais obtidos podem ser empregados aplicando ajuste de curvas para a determinação do melhor modelo cinético e seus respectivos coeficientes, com prévias considerações acerca dos mecanismos de transporte. É importante apontar que coeficientes de transferência de massa obtidos para a difusão externa são específicos para as condições experimentais selecionadas, não podendo ser estendidas para outros arranjos experimentais. Para experimentos com leito fixo, a difusão no filme molda, até certo ponto, a forma da curva de ruptura, em vista disso, esta etapa deve ser considerada para a determinação do modelo da curva de ruptura. Para este fim, lança-se mão de correlações empíricas para estimar os parâmetros de transferência de massa através de parâmetros fluidodinâmicos (LEVAN; CARTA, 2008; WORCH, 2012).

Em contrapartida, a difusão interna independe de condições hidrodinâmicas, logo, os parâmetros de transferência de massa determinados podem ser estendidos para outras condições de processo. Devido a isso, experimentos para determinação da cinética de adsorção focam nos parâmetros da terceira etapa. Isto é alcançado em condições experimentais que façam a difusão externa ser muito rápida e, portanto, ignoradas, o que facilita a obtenção dos parâmetros intrínsecos à etapa três. Reatores do tipo de *slurry batch*, cesta (reator de Carberry) e de coluna diferencial em batelada são empregados para os fins experimentais da cinética (INGLEZAKIS; POULOPOULOS, 2006; WORCH, 2012).

Segundo Worch (2012), os modelos cinéticos constituem a base para elaborar modelos para leito fixo, além de serem usados para estimar coeficientes de transferência de massa dos modelos cinéticos. De forma ampla, qualquer modelo cinético deve considerar equações de transferência de massa, relações de equilíbrio e o balanço de massa do reator usado.

Temperatura constante, solução perfeitamente misturada, transferência de massa para dentro do adsorvente ocorrendo por difusão, a ligação do adsorvato com a superfície do adsorvente mais rápida que os processos difusivos e o adsorvente ser esférico e isotrópico são considerações necessárias para a elaboração dos modelos cinéticos. Finalmente, deve-se ter em mãos dados de equilíbrio, pois a cinética depende do equilíbrio da adsorção. É necessário, conhecer a isoterma antes de seguir para os dados cinéticos. Além das considerações do equilíbrio dada pelas isotermas, tipo de reator, e condições de contorno (LEVAN; CARTA, 2008; TIEN, 2019).

Por fim, Nascimento et al. (2014) mostra a equação de cinética baseada na lei de Fick que para uma partícula de adsorvente homogênea e esférica em contato com um só adsorvato (equação 8). Que como pode-se ver é uma equação diferencial parcial.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (D_e r^2 \frac{\partial q}{\partial r}) \quad (8)$$

Em que D_e é a difusividade efetiva, r é o raio e t é o tempo.

3.3.1 Tipos de Difusão em Meios Porosos

A transferência de massa que acontece em meios porosos pode conter a contribuição de três resistências: a resistência à difusão no filme, resistência à difusão no macroporo e a resistência à difusão no microporo, sendo as duas últimas responsáveis pela resistência à difusão no poro. Como citado anteriormente a difusão intrapartícula pode ser dividida em difusão no poro e superficial. A difusão no poro pode ser: difusão molecular, difusão de Knudsen e fluxo “Poiseuille” ou fluxo viscoso típicas dos macroporos e ainda a difusão configuracional que ocorrem nos microporos (DO, 1998; HWANG; LEE, 1994; RUTHVEN, 1984).

A difusão molecular acontece em poros grandes, cuja influência das superfícies das paredes do poro é pequena. Como o diâmetro dos macroporos são maiores que o caminho livre médio das moléculas do adsorvato, as colisões entre moléculas são mais frequentes do que as colisões entre as moléculas e a paredes. Essa forma de difusão está diretamente relacionada com as colisões entre as moléculas, dessa forma, ela depende da temperatura e pressão dos gases (DO, 1998).

No contexto da difusão de misturas de gases binárias, pode-se utilizar a equação de Chapman-Enskog (equação 9) que foi concebida dentro de uma teoria cinética dos gases rigorosa em que os coeficientes de transporte foram obtidos por meio da energia potencial (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 2006).

$$D_{AB}=0,0018583 \sqrt{T^3 \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right) \frac{1}{P\sigma_{AB}^2\Omega_{AB}}} \quad (9)$$

Onde D_{AB} é dado em cm^2/s , T é a temperatura absoluta em kelvin, M_A e M_B são as massas moleculares dos gases em g/mol , P a pressão total em atm, σ_{AB} é o diâmetro de colisão médio em angstrom e Ω_{AB} é a integral de colisão.

A difusão de Knudsen ocorre quando as colisões das moléculas com as paredes do poro acontecem com mais intensidade do que com as outras moléculas, assim, as moléculas se difundem mais livremente em relação a outras moléculas. Essa difusão tende a ocorrer quando o diâmetro do poro se torna cada vez menor ou quando o caminho livre médio da molécula aumenta, de tal forma que o diâmetro do poro se encontra na mesma ordem de grandeza do caminho livre médio da molécula. Esse fenômeno também é visualizado em pressões suficientemente baixas. O coeficiente de difusão de Knudsen pode ser calculado através da equação 10, em que D_K é dado em cm^2/s e r_p em cm (CREMASCO, 1998; ROQUE-MALHERBE, 2018).

$$D_K=9700 r_p \sqrt{\frac{T}{M_A}} \quad (10)$$

A equação de Bosanquet conforme citado por Bird et al., (1960, *apud* DANTAS, 2009) é uma maneira de encontrar a difusividade efetiva no macroporo (D_p), juntando a influência das difusividade molecular e a de Knudsen e relacionando com a tortuosidade do meio poroso, como pode ser verificado na equação 11. É importante frisar que nas situações em que temos condições intermediárias de pressão e diâmetro de poro, já que em altas pressões e diâmetro de poro grande há a tendência de predominância da difusão molecular ao passo que em pressões menores e diâmetros pequenos há o predomínio da difusão pelo mecanismo de Knudsen (DO, 1998).

$$D_p = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_K} \right)^{-1} \quad (11)$$

O fluxo de Poiseuille é observado em poros grandes onde a força motriz é um gradiente de pressão. O parâmetro que caracteriza o fluxo é a viscosidade do fluido. O perfil de velocidade do fluxo é parabólico com regime laminar de fluxo (DO, 1998; NASCIMENTO et al., 2014).

A difusão na superfície é observada quando as energias dos sítios de adsorção são maiores do que a energia térmica das moléculas e há movimentação das moléculas de um sítio para outro. Para explicar esse tipo de difusão há alguns mecanismos, entre os quais, o mais apropriado para a maioria dos sistemas de adsorção de gases é o mecanismo de salto, em que as moléculas obtêm energia suficiente para saltar de um sítio para outro (DO, 1998).

No caso da difusão no microporo ou difusão configuracional, o diâmetro dos poros é da mesma ordem que os das moléculas difundentes, o que faz com que não haja moléculas na forma livre, o que significa que há apenas moléculas adsorvidas nos microporos (DO, 1998; CREMASCO, 1998).

3.3.2 Modelos cinéticos lineares

Não obstante, apresenta-se aqui modelos cinéticos lineares comuns na literatura que são o modelo de pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem, modelo de difusão intrapartícula, modelo cinético de Boyd e equação de Elovich.

O modelo de pseudoprimeira ordem foi desenvolvido por Lagergren (1898), e descreve a cinética na interface sólido líquido sendo baseada na capacidade dos sólidos. É definida pela equação 12.

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q(t)) \quad (12)$$

Em que q_e é a quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio e k_1 é a constante da taxa da adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1}). Integrando a equação 12 e tendo as condições de contorno como $q_e = q(t)$, em $t = t_e$ no equilíbrio e $q(t) = 0$ para $t = 0$ é possível encontrar a solução para a EDO (FRANGUELLI; TANNOUS, 2018).

O modelo de pseudosegunda ordem foi proposto por Blanchard e colaboradores, mas difundido por Ho e McKay (1999). Com k_2 é a constante de pseudosegunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$). Integrando a equação sob as mesmas condições com a equação 12 pode-se resolver a equação 13.

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q(t))^2 \quad (13)$$

O modelo de difusão intrapartícula foi proposto por Weber e Morris (1963). O modelo considera que a adsorção ocorre em três etapas que possuem representações lineares que são (I) referentes à resistência externa e adsorção na superfície seguido por (II) em que ocorre a difusão intrapartícula nos poros e/ou difusão superficial acompanhado por (III) em que há diminuição da difusão justificada pela saturação e diminuição da concentração do adsorvato. A equação 14 define o modelo (FRANGUELLI; TANNOUS, 2018; NASCIMENTO et al., 2014).

$$q(t)=k_d t^{0.5}+C \quad (14)$$

Em que k_d é o coeficiente de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$) e C é uma constante relacionada com a resistência a difusão (mg g^{-1}). Este modelo apresenta a desvantagem de não considerar a porosidade e raio da partícula. Se C difere de zero o mecanismo que controla o processo é a difusão intrafilme (NASCIMENTO et al., 2014).

3.3.4 Modelo Cinético *Linear Driving Force* (LDF)

Independentemente do tipo de difusão que seja escolhido para modelar um sistema adsorativo, torna-se necessário resolver equação diferencial parcial (EDP) do tipo da equação 8, mas para evitar o grande esforço computacional advindo da resolução desses modelos, surgem como alternativa modelos de parâmetros agrupados como é o caso do modelo *Linear Driving Force* (LDF), em tradução livre, força motriz linear, que foi primeiramente proposto por Glueckauf e Coates (1947) (TIEN, 2019).

Este modelo pode ser visto como uma aproximação para o mais complexo modelo baseado na Lei de Fick e a sua expressão indica que a taxa de transferência de massa (dq/dt) é diretamente proporcional a diferença entre a concentração do adsorvato na superfície do adsorvente no equilíbrio (q_e) e a concentração atual de adsorvato média na superfície do adsorvente (\bar{q}), conforme podemos ver na equação 15. Vale notar que, originalmente, o modelo LDF constituía-se como uma EDO com relação apenas ao tempo, isto é, q sendo uma função do tempo, todavia, diversos autores como Hwang e Lee (1994) a apresentam como uma EDP em que além do tempo é considerada as dimensões do espaço (TIEN, 2019).

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k_{ldf}(q_e - \bar{q}) \quad (15)$$

Onde k_{ldf} é o coeficiente de transferência de massa do modelo, cuja unidade é dada como $[\text{tempo}]^{-1}$.

3.4 Adsorção em Colunas de Leito empacotado

Estudar a adsorção em colunas de leito empacotado é o mesmo que estudar o processo em colunas de leito fixo, haja vista que na adsorção em leito fixo a solução de alimentação a ser tratada tende a passar por uma coluna onde o material adsorvente encontra-se empacotado. Este tipo de sistema de operação de adsorção é o mais comum e apresenta grandes vantagens quando aplicado em escala industrial, tais como operação fácil, baixo custo de instalação e mais eficazes. O uso de sistemas em batelada é de difícil controle e operação, sendo sua aplicação uma tarefa difícil. Estão presentes variáveis como tamanho das partículas, velocidade do fluido e dimensões do leito determina a queda de pressão, o que é importante para a análise energética para a determinação de custo, entre outros aspectos (RUTHVEN, 1984; CRITTENDEN; THOMAS, 1998; TIEN, 2019).

Convencionalmente, o sistema de adsorção em leito empacotado é composto por uma coluna recheada com o adsorvente que é limitado por telas ou por esferas de materiais cerâmicos. A coluna pode ser alimentada em fluxo ascendente ou descendente. O perfil de concentração tanto na fase sólida (adsorvente) quanto na fase fluida muda tanto no espaço quanto no tempo (NASCIMENTO et al., 2014).

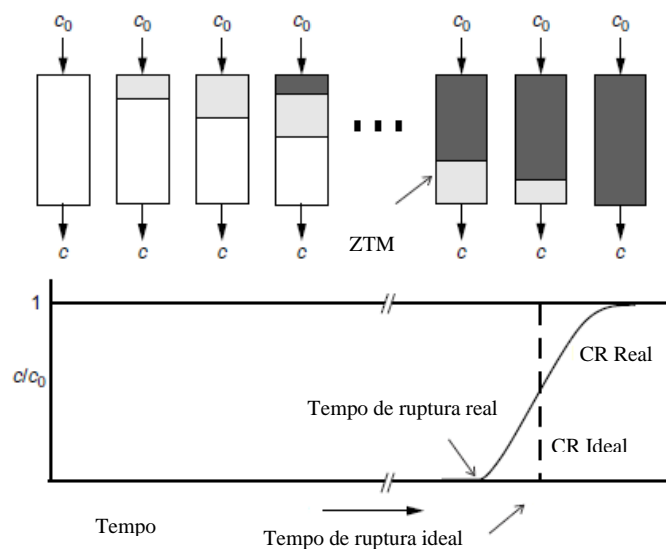
As colunas de leito empacotado trabalham em ciclos de adsorção, constituído por carga, saturação e regeneração, sendo a última obtida pela dessorção. O emprego de colunas em paralelo torna o processo atrativo para aplicações industriais. A análise das curvas de ruptura (CR) são a fonte primária de estudo da adsorção em leito fixo que são curvas obtidas a partir dos gráficos da concentração de adsorvato em função tempo. Muitos autores preferem empregar a concentração relativa que é o quociente entre a concentração da corrente de saída (C) e a concentração de entrada (C_0). São parâmetros importantes para a adsorção em leito fixo, também o volume processado e o tempo de operação da coluna até a saturação do leito (ALMEIDA; JUNIOR; YAMAMOTO, 2012; CARNEIRO; TAKESHITA; YAMAMOTO, 2014).

À medida que a solução contendo o adsorvato percola a coluna, uma zona de transferência de massa é formada pelo processo contínuo de adsorção no leito. As primeiras camadas começam a saturar e assim entram com a solução, exaurindo aquele seguimento do leito. Caso o fluxo seja descendente, abaixo da zona que está saturada há uma segunda zona onde a

adsorção está ocorrendo, esta faixa é conhecida como zona de transferência de massa (ZTM) (FAUST; ALY, 1987; WORCH, 2012).

De certa maneira, a curva de ruptura reflete a ZTM e a sua altura reflete as resistências química e físicas à transferência de massa. A ZTM move-se ao longo da coluna até chegar ao seu final. Nesse momento, a coluna chega a exaustão e a concentração da corrente de saída alcança rapidamente a de entrada, vale notar que até então a concentração de saída é muito próxima de zero. O primeiro ponto de ruptura (PPR) é considerado por muitos autores como o tempo em que a concentração relativa é de 0,05 (5%), mas de forma geral, é quando ocorre a mudança de inclinação da curva. A Figura 3 mostra a ZTM e a curva de ruptura para o processo explicitado (FAUST; ALY, 1987; WORCH, 2012).

Figura 3. Curva de ruptura junto com zona de transferência de massa



Fonte: Adaptado de Worch (2012)

Note que na figura 3 temos uma curva de ruptura ideal, esta ocorreria caso não houvesse resistências à transferência de massa. A altura da ZTM depende de diversos fatores como as características do adsorvente e do adsorvato, além de fatores mais amplos como os fatores termodinâmicos, fluidodinâmicos e cinéticos (TAVARES; SOUZA; SOUZA, 2007; ALMEIDA; JÚNIOR; YAMAMOTO, 2012).

Os fatores termodinâmicos estão ligados a distribuição do soluto entre as fases, o que é sintetizado nas isotermas. Os fatores fluidodinâmicos determinam a dispersão, incluindo os regimes de escoamento, queda de pressão, geometria, entre outros. E os fatores cinéticos que

define as taxas de transferência de massa que se encontram equacionados nos modelos cinéticos (TAVARES; SOUZA; SOUZA, 2007; ALMEIDA; JUNIOR; YAMAMOTO, 2012).

3.4.1 A Modelagem de uma Coluna de Leito Empacotado

A equação do balanço material de uma coluna de leito empacotado com uma espécie de adsorvato com padrão de escoamento sendo pistonado axialmente disperso, e com respeito apenas às variações espaciais numa única dimensão espacial (axial), tem-se a equação 16 apresentada por Ruthven (1984).

$$-D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{\partial(vC)}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial t} + \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right) \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = 0 \quad (16)$$

Em que C é a concentração que se constitui em função da altura do leito (z) e do tempo (t), ε é a porosidade, v é a velocidade superficial, (\bar{q}) quantidade média de adsorvato por massa de adsorvente e D_L é o coeficiente de dispersão axial.

Todavia, a equação 16 trata-se de um modelo balanço de massa simplificado considerando apenas a influência do coordenada espacial axial da direção do fluxo. Zheng et al., (2017) traz as equações de conservação de massa para um meio poroso considerando as três dimensões do espaço, as equações foram corrigidas com base em Zheng e Liu e Liu (2010). As equações 17 e 18 são respectivamente a equação de conservação de massa de meio poroso para um componente i e o balanço de massa global, respectivamente. A equação 19 é uma propriedade que permite obter a equação 20 e, finalmente, a equação 8 é o termo fonte de transferência de massa.

$$\frac{\partial(\varepsilon \rho_f Y_i)}{\partial t} + \nabla(\varepsilon \rho_f \vec{v} Y_i) - \nabla(\varepsilon \rho_f D_{i,m} \nabla Y_i) = S'_i \quad (17)$$

$$\frac{\partial(\varepsilon \rho_f)}{\partial t} + \nabla(\varepsilon \vec{v} \rho_f) = S'_m \quad (18)$$

$$S'_m = \sum_{i=1}^n S'_i \quad (19)$$

$$S'_m = -\left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right) \rho_p \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \quad (20)$$

Em que \vec{v} é o vetor velocidade superficial e S'_m é o termo fonte de massa correspondente ao adsorvato no adsorvente (equação 19), ε é a porosidade do adsorvente, Y_i é a fração mássica do componente i , ρ_p é a densidade do adsorvente e ρ_f é a densidade do fluido.

A equação 21 e 22 correspondem a equação de conservação do momento. Em que p é a pressão estática, τ é o tensor de tensão, \vec{F} é o termo fonte de momento para um meio homogêneo poroso, α e C_2 são coeficientes da equação de Ergun (ZHENG; LIU; LIU, 2010).

$$\frac{\partial(\vec{v})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_f \vec{v} \vec{v}) = -\nabla p + \nabla \cdot \bar{\tau} + \rho_f \vec{g} + \vec{F} \quad (21)$$

$$F = -\frac{\mu}{\alpha} \vec{v} - \frac{1}{2} \rho_f C_2 |\vec{v}| v_i + \varepsilon S_m \vec{v} \quad (22)$$

A equação 23 é a equação de conservação de energia de um meio poroso. Em que E_f (kJ kg⁻¹) é a energia total do fluido, E_p é a energia total das partículas porosas (kJ kg⁻¹), S_h é o termo fonte de calor que corresponde ao liberado no processo de adsorção (equação 24), ΔH é o calor de adsorção para o par adsorvato/adsorvente (ZHENG; LIU; LIU, 2010).

$$\frac{\partial}{\partial t} [\varepsilon \rho_f E_f + (1-\varepsilon) \rho_p E_p] + \nabla \cdot [\vec{v} (\rho_f E_f + p)] = \nabla \cdot (k_{ef} \nabla T + (\bar{\tau} \cdot \vec{v})) + S_h \quad (23)$$

$$S_h = (1 - \varepsilon) \rho_p \Delta H = -\Delta H \varepsilon S_m \quad (24)$$

3.5 A Fluidodinâmica Computacional (CFD)

A fluidodinâmica computacional ou *Computational Fluid Dynamics* (CFD) é um campo de estudo em que se resolve numericamente modelos relacionados a escoamento de fluidos, transporte de calor e massa, transformações químicas, entre outros. Seu uso atrela três grandes áreas do conhecimento humano que são a engenharia, a matemática e a ciência da computação. Sua vantagem está na redução de custos e tempo depreendido para análise de projetos. O uso do CFD tem-se evidenciado na área da engenharia. Pacotes comerciais e livres trazem em si modelos clássicos de transporte, permitindo obter soluções para problemas de alta

complexidade como sistemas reacionais e sistemas multifásicos (SANTOS; BARROZO; MURATA, 2008; SILVA JUNIOR; MORI, 2015).

Essencialmente, a técnica de fluidodinâmica computacional permite resolver as equações de conservação de momento, massa e energia na sua forma dinâmica que não possuem solução analítica. Assim, aplicando o método de discretização de volume de controle em volumes finitos (método dos volumes finitos), todavia é necessária a validação dos modelos com o emprego de dados experimentais (SILVA; NUNHEZ; PRADA, 2017).

3.5.1 Método dos Volumes Finitos

Devido a impossibilidade de resolver as equações diferenciais parciais de forma analítica, há diversos *softwares* comerciais e livres que aplicam os métodos numéricos para encontrar soluções aproximadas. Em suma, os métodos numéricos transformam as EDP em equações algébricas que podem ser resolvidas por meio de iterações. Dessa forma, trabalha-se com domínios discretos, logo só podemos obter soluções para um número discreto de pontos, quanto maior o número de pontos melhor será o entendimento do fenômeno e maior também será o esforço computacional. Para a solução de EDP tem-se disponível alguns métodos numéricos, sendo um deles o método de volumes finitos (MALISKA, 2004).

No método dos volumes finitos, tem-se a divisão do domínio, que desejamos resolver, em volumes de controle. Dessa forma, podemos discretizar as equações diferenciais de conservação, sempre respeitando a conservação para cada um dos volumes de controles gerados. As principais características são a simplicidade de derivação e o fato de que as equações discretizadas são compreensivelmente interpretáveis fisicamente. Por usar, a forma diferencial das equações de conservação, o método pode ser usado em sistemas de coordenadas generalizadas, o que faz com que seja possível aplicá-lo em geometrias irregulares (MUNIZ, 1995; SILVA; NUNHEZ; PRADA, 2017).

3.5.2 Etapas de Resolução de um problema CFD

Ao aplicar-se a técnica de CFD deve-se passar por três etapas elementares que são o pré-processamento, o processamento dos dados (solver) e pós-processamento. Na primeira etapa, define-se a geometria, gera-se a malha e configura-se os modelos e parâmetros a serem usados. A segunda compreende a etapa de resolução computacional. Por fim, na terceira etapa há a análise dos dados (SILVA JUNIOR; MORI, 2015; SILVA; NUNHEZ; PRADA, 2017).

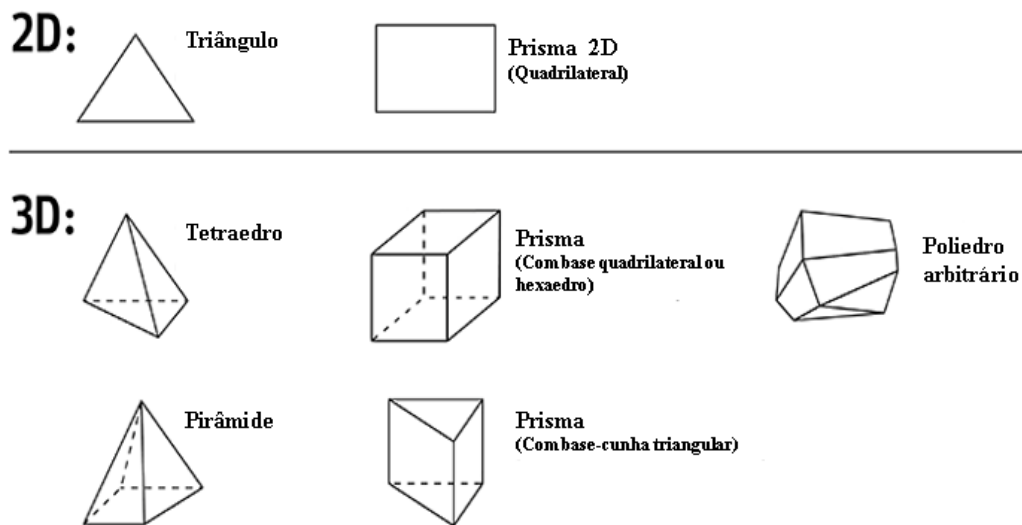
Dentre os pacotes comerciais disponíveis, destaca-se o *software* ANSYS ICEM e ANSYS CFX. O primeiro *software* permite a definição da geometria e malha e no ANSYS CFX completa-se o pré-processamento e é onde ocorre a resolução e o pós-processamento. O ANSYS CFX resolve as equações através do método dos volumes finitos (SILVA JUNIOR; MORI, 2015).

3.5.2.1 Malhas

As malhas constituem a discretização de um domínio geométrico em um arranjo de diversos elementos pontuais que se sobrepõem a geometria. O estudo das técnicas numéricas de resolução do CFD levou ao desenvolvimento de todo um conhecimento acerca de malhas. Uma malha bem construída levará a soluções corretas, enquanto que se uma malha de má qualidade for empregada nas simulações a acurácia será diminuída (TU; YEOH; LIU, 2018).

A figura 4 mostra os elementos constituintes de malhas em 2D e 3D.

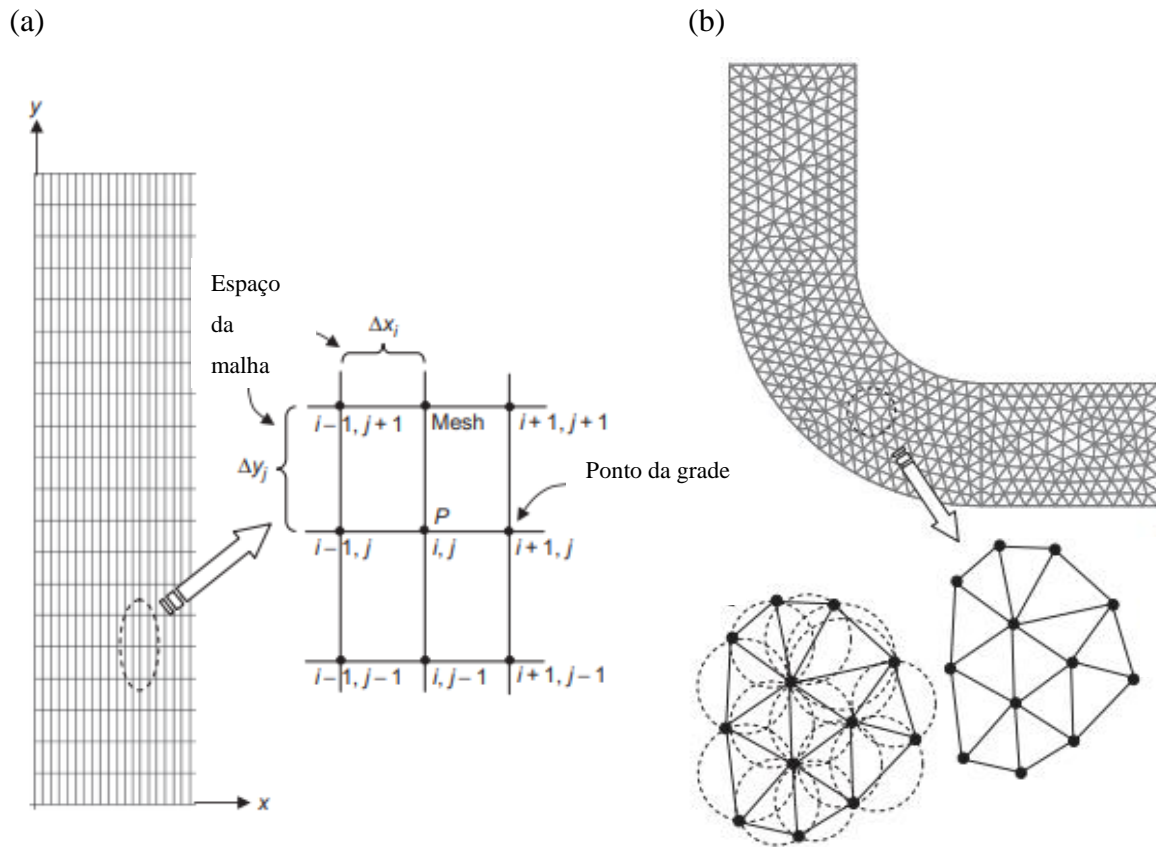
Figura 4. Elementos de malhas 2D e 3D



Fonte: (ANSYS MESHING SOLUTIONS, 2020)

As malhas podem ser divididas em malhas estruturadas e malhas não-estruturadas. A utilização de malhas estruturadas é a técnica mais simples e são empregadas quando se busca linhas de grades alinhadas com os eixos do sistema de coordenadas, ao passo que malhas não estruturadas são capazes de realizar um preenchimento mais natural das geometrias mais diversas, levando a uma maior facilidade e flexibilidade. Os dois tipos estão contidos na figura 5 (TU; YEOH; LIU, 2018).

Figura 5. (a) Exemplo de malha estruturada e (b) Exemplo de malha não-estruturada



Fonte: (TU; YEOH; LIU, 2018)

3.6 Estado da Arte

Diversos trabalhos da literatura recente utilizaram a fluidodinâmica computacional para simular processos de adsorção. Jribi et al. (2016) realizou simulações com o auxílio da técnica de CFD para um sistema de adsorção para sistemas de resfriamento com o par etanol e carvão ativado, dois modelos cinéticos foram usados, um baseado na lei de Fick e outro baseado no modelo de força motriz linear (LDF) isotérmico. Os resultados obtidos com estes modelos não foram satisfatórios. Ao usar um modelo LDF não isotérmico, toda modelagem foi validada. Os autores afirmaram que o modelo obtido pode ser empregado para o processo.

O trabalho realizado por Rosa et al. (2015) investigou através de simulação por CFD, a adsorção de chumbo numa coluna de leito empacotado empregando betonita como adsorvente. A técnica foi usada para encontrar padrões de escoamento e perfis de concentração do chumbo durante o processo de adsorção. Foram obtidos excelentes resultados que foram validados com dados experimentais obtidos pelos autores em diferentes vazões. O *software* utilizado para aplicar a técnica CFD foi o ANSYS FLUENT v.6.

De maneira similar, Zheng et al. (2017) usou um modelo 2D para escoamento em meios porosos por meio do CFD para modelar uma coluna de leito fixo utilizada para remover um contaminante do óleo diesel. Foram estudados diversos parâmetros como a concentração da alimentação, vazão de entrada e altura da coluna. O contorno de distribuição do componente e as taxas de transferência de massa foram empregadas para analisar mais a transferência de massa. Como o modelo obtido foi validado, o algoritmo genético foi usado para otimizar a altura do leito, a concentração de entrada e a vazão. Foi usado o ANSYS Fluent.

A técnica CFD foi empregada por Verbruggen et al. (2016) para extrair parâmetros importantes na adsorção do gás acetaldeído em uma coluna. Foram investigados não apenas condições em estado estacionário, mas também transiente. Com a simulação, encontrou-se diversos parâmetros dependes da localização e do tempo não só para o fluido, mas também para o sólido. Tais dados não poderiam ser encontrados através métodos analíticos. Para o CFD foi empregado o *software* COMSOL *Multiphysics* v.4.4.

Lavich et al. (2003) empregou a técnica de CFD para simular uma coluna de adsorção em leito fixo usada para remover contaminantes da indústria de petróleo e gás. Foram obtidas curvas de ruptura e o perfil tridimensional dos campos de velocidade e concentração no interior da coluna para diferentes temperaturas. Comparando os dados simulados com valores da literatura, concluiu-se que o modelo apresentou uma boa concordância com os dados experimentais com erro inferior a 13%. Foi empregado o ANSYS CFX na investigação.

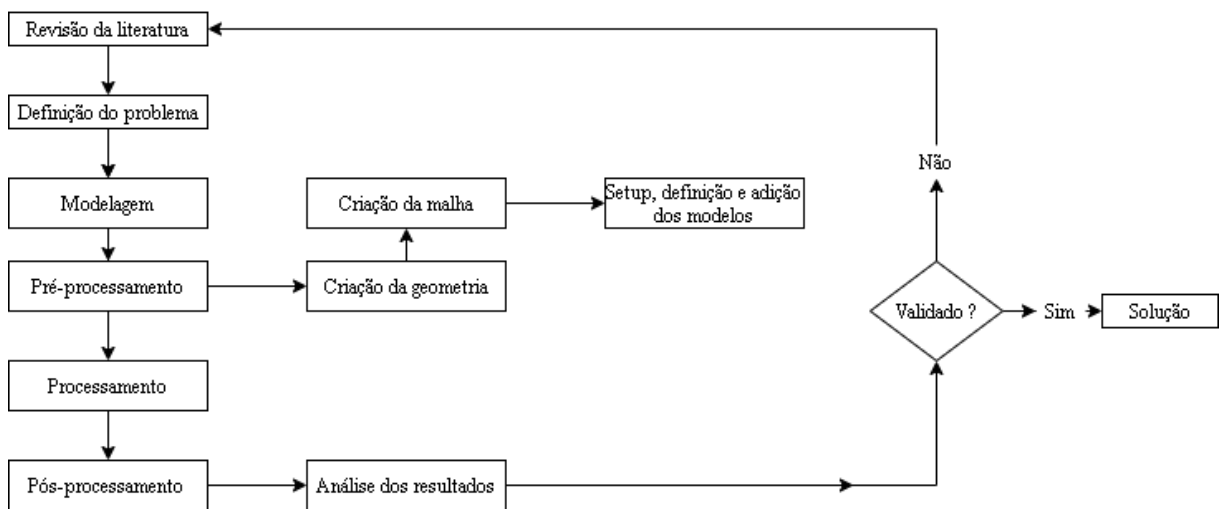
Almeida, Junior e Yamamoto (2012) utilizaram o software COMSOL *Multiphysics* para modelar o fenômeno de adsorção de leito fixo. O modelo foi avaliado empregando dois trabalhos da literatura, o primeiro aplicava adsorção de corante em fase líquida e outro com adsorção de CO₂ numa mistura gasosa binária. Bons resultados para as curvas de ruptura foram obtidos e encontram que o coeficiente de dispersão mecânica possui grande influência sobre o fenômeno.

4. METODOLOGIA

No presente trabalho foi estudado a transferência de massa e momento através da metodologia do CFD de uma coluna de leito empacotado envolvendo a adsorção de um gás. Foi empregado dois *softwares* da ANSYS em sua versão 18.2: ANSYS ICEM e ANSYS CFX.

A figura 6 apresenta um resumo esquemático do procedimento seguido para que o presente trabalho fosse conduzido e finalizado. As etapas do processo de resolução de um problema de fluidodinâmica foram previamente discutidas na seção 3.5.2.

Figura 6. Resumo da metodologia aplicada



Fonte: Autor (2020)

4.1 Definição do Problema

O problema a ser modelado é o de uma coluna de leito empacotado em que o adsorvente é um sólido poroso com propriedades adsorptivas. Uma mistura gasosa binária permeia o leito, sendo apenas um dos gases adsorvido e o outro componente é um gás inerte. A ênfase deste trabalho foi estudar a transferência de massa do adsorvato saindo da fase gasosa e, sendo adsorvida à fase sólida, em adição à resolução das equações que envolvem o estudo da quantidade de movimento que são típicas da temática do CFD. Buscando-se, dessa forma, obter curvas de ruptura coerentes com as esperadas da literatura, conforme discutido na seção 3.4.

Para avaliar o modelo foram utilizados dados de uma coluna de leito empacotado com adsorção de CO₂ presente numa mistura binária com o gás hélio (inerte) em carvão ativado, conforme exposto no trabalho de Dantas, Moreira e Rodrigues (2009). Foram realizados oito experimentos, divididos em dois grupos. Em um grupo foram realizados quatro experimentos para quatro temperaturas distintas (28°C, 50°C, 100°C e 150°C), tendo como corrente de

entrada, a mistura de hélio e dióxido de carbono, estando o último com fração molar de 0,2. No outro aplicou-se as mesmas condições do grupo anterior, exceto a fração molar de dióxido de carbono que foi fixada em 0,1. As condições experimentais estão resumidas na Tabela 3.

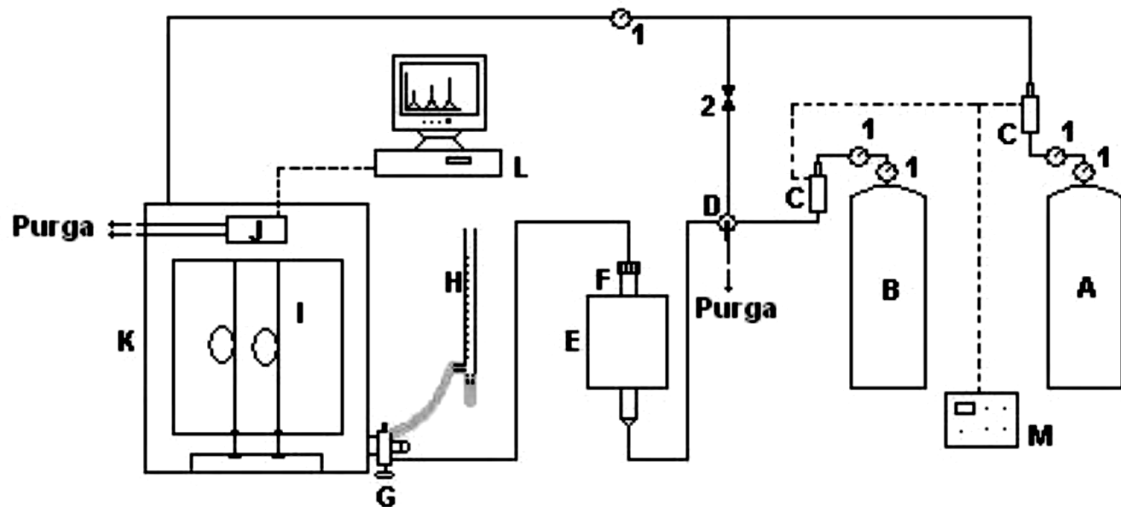
Tabela 3. Condições Experimentais do Estudo de Caso

Adsorvato	CO ₂
Adsorvente	Carvão Ativado
Comprimento do leito, L (cm)	17,11
Diâmetro do leito, d _c (cm)	2,20
Diâmetro da partícula de adsorvente, d _{ad} (cm)	0,38
Diâmetro médio do poro, d _p (nm)	2,46
Porosidade do leito, ε	0,52
Porosidade da partícula de adsorvente. ε _p	0,37
Vazão de entrada, Q (mL.min ⁻¹)	30
Pressão, P (bar)	1,02
Fração Molar de CO ₂ , y	0,1 e 0,2
Temperatura, T (°C)	28, 50, 100 e 150

Fonte: Dantas, Moreira e Rodrigues (2009)

O aparato utilizado para realizar o experimento pode ser visualizado na Figura 7, em que (A) cilindro de hélio; (B) cilindro de mistura padrão; (C) controladores de vazão; (D) válvula de 4 vias; (E) forno com controle de temperatura; (F) coluna de adsorção; (G) válvula de injeção; (H) medidor de bolha; (I) coluna Porapak; (J) detector de condutividade térmica; (K) cromatógrafo a gás para análise dos gases na saída do sistema; (L) microcomputador; (M) matriz dos controladores de fluxo; (1) manômetro de Bourdon; (2) válvula. O sistema foi considerado adiabático por ter o forno e a coluna isolados (DANTAS; MOREIRA; RODRIGUES, 2009).

Figura 7. Aparato experimental utilizado por Dantas, Moreira e Rodrigues (2009)



Fonte: Dantas, Moreira e Rodrigues (2009)

4.2 Modelagem da Coluna de Leito Empacotado

O modelo proposto para descrever o fenômeno foi baseado em equações nativas dos *softwares* (ANSYS ICEM e ANSYS CFX) e equações extraídas da literatura. Para meios porosos, o CFX dispõe de duas opções para incluir a contribuição da porosidade.

A primeira usa um modelo com perdas de momento, em que a porosidade tem seus efeitos adicionados apenas a esse termo de perda, entretanto, as outras equações governantes não são afetadas. Essa abordagem é denominada “formulação da velocidade superficial”.

Enquanto a segunda opção emprega um modelo implementado, intitulado, *Full Porous Model* (FPM) que em tradução livre significa, Modelo Poroso Completo ou pode ser ainda chamado de “Formulação de velocidade verdadeira”. Nessa opção, a porosidade modifica todas as equações governantes, suportando também, a adição de modelos de sólidos e de interação entre fluido e parte sólidas. No presente trabalho foi empregada esta abordagem.

O FPM é um modelo baseado numa generalização das equações de Navier-Stokes e da Lei de Darcy, comumente aplicada para meios porosos. No que concerne à sua derivação, é assumido volumes de controle infinitesimais e a área das superfícies são grandes em comparação com os espaços intersticiais do meio poroso, mas são pequenas em relação à escala em que se quer resolver. Dessa maneira, assume-se que as células e as superfícies de controle contêm sólido e fluido. Antes de prosseguirmos iremos definir o tensor de porosidade de área ($K = (K^{ij})$) que é um tensor simétrico de segunda ordem dado pela equação 25.

$$\vec{A}' = K \cdot \vec{A} \quad (25)$$

Em que \vec{A}' corresponde ao vetor área à disposição para o fluxo, através de uma superfície de controle plana dada pelo vetor A. Vale lembrar que para o produto interno de um tensor simétrico por vetor é um vetor e que o CFX considera K como isotrópico, logo, podemos escrever a equação 26 e 27, respectivamente.

$$K \cdot A^i = K^{ij} A_j \quad (26)$$

$$K^{ij} = \varepsilon \delta^{ij} \quad (27)$$

Em que δ^{ij} é a matriz identidade A equação de advecção-difusão para uma variável escalar genérica, Φ ([M L⁻³]), é dada pela equação 28, ao passo que as equações 29 e 30 representam as equações de conservação de massa e momento, respectivamente.

$$\frac{\partial(\varepsilon \rho_f \Phi)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_f K \cdot \vec{v} \Phi) - \nabla \cdot (\Gamma K \cdot \nabla \Phi) = E_s \quad (28)$$

$$\frac{\partial(\varepsilon \rho_f)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_f K \cdot \vec{v}) = 0 \quad (29)$$

$$\frac{\partial(\varepsilon \rho_f \vec{v})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_f (K \cdot \vec{v}) \times \vec{v}) - \nabla \cdot \left(\left(\mu_e K \cdot (\nabla \vec{v} + (\nabla \vec{v})^T - \frac{2}{3} \delta \nabla \cdot \vec{v}) \right) \right) = \varepsilon S_M - \varepsilon \nabla p \quad (30)$$

Onde \vec{v} é a velocidade verdadeira, μ_e é a viscosidade efetiva (pode ser a viscosidade laminar ou turbulenta), Γ é a difusividade, S_M é o termo fonte que contém entre outros termos importante ao transporte de momento, o termo $-R \cdot \vec{v}$, em que $R=(R^{ij})$, caracteriza a resistência ao fluxo advindo da natureza porosa do meio, constituindo um tensor de segunda ordem positiva e simétrico, que tem a possibilidade de abarcar anisotropias.

No caso especial de estarmos no limite de uma grande resistência, devemos ter um grande gradiente de pressão para contrabalançar a resistência, nesse contexto, podemos simplificar a equação 30 pode ser simplificada para obter a equação 31.

$$\vec{v} = -R^{-1} \cdot \nabla p \quad (31)$$

Um caso importante tratado no manual da ANSYS que deve ser examinado, visto que versa-se sobre a equação que aborda a fração mássica, dado que a equação da conservação de massa não pode ser usada para esse fim, uma vez que seu termo fonte só pode ser adicionado a uma fase, como a mistura gasosa constitui uma única fase foi necessário usar da possibilidade dada pelo *software* de adicionar um termo fonte a equação que envolve-se com a fração mássica e foi com essa abordagem que o presente trabalho foi realizado. A equação 32 trata-se de uma equação de transporte padrão de uma variável adicional, considerando como variável adicional a fração mássica que já existe por padrão no *software*, teremos a seguinte equivalência: $\Phi = Y_i$. Note que desta forma a semelhança entre a equação obtida da literatura específica para adsorção em leito empacotado citada anteriormente, equação 17 e, por conseguinte, podemos replicar o que foi feito para obter tal como na equação 18 a equação 29.

$$\frac{\partial(\varepsilon \rho_f Y_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_f \mathbf{K} \cdot \vec{v} Y_i) - \nabla \cdot (\Gamma \mathbf{K} \cdot \nabla Y_i) = S_m \quad (32)$$

Dessa forma temos um modelo em 3D para representar o fenômeno de adsorção em leito empacotado, diferentemente da autora do trabalho original, Dantas, Moreira e Rodrigues (2009), que utilizou um modelo em 1 D para a transferência de massa, similar a equação 16.

As considerações adotadas pelo presente trabalho foram:

- A. Cinética de transferência de massa descrita pelo modelo LDF, considerado apenas para a fase fluida, pela dificuldade em implementar a transferência de massa para o sólido, logo, o termo fonte adotado contabilizou a massa do adsorvato que sumia da fase fluida;
- B. Comportamento ideal dos gases na fase gasosa;
- C. As propriedades termodinâmicas e de transporte das misturas foram calculadas aplicando a regra da mistura, isto é, avaliadas através das frações mássicas de cada componente;
- D. Relações de equilíbrio previstas pela isoterma de Toth;
- E. Meio poroso considerado isotópico;
- F. Antes do início do experimento não havia dióxido de carbono adsorvido ou na fase fluida dentro da coluna;
- G. Sistema considerado adiabático e isotérmico nas relações do sólido, fluido e paredes da coluna, encontrando-se em equilíbrio térmico;

Como termo fonte de massa da equação 32, empregou-se a equação 20, visto que a equação 17 e 32 são semelhantes. Para determinar a taxa $\frac{\partial \bar{q}}{\partial t}$ empregou-se o modelo LDF,

definido matematicamente pela equação 15. Para simplificar a adição do LDF considerou-se \bar{q} como função de duas variáveis dependentes, tempo e uma coordenada espacial, o eixo (coordenada Z) que foi propositalmente escolhido, devido à facilidade das condições de contorno que estão resumidas nas equações 33 e 34.

$$\bar{q}=f(t=0, z=Z)=0 \quad (33)$$

$$\bar{q}=f(t=t_e, z=Z)=q_e \quad (34)$$

Na equação 33 temos que no tempo zero, a quantidade adsorvida em qualquer altura da coluna é 0, o que é evidente. Já a equação 34, temos que num tempo (t_e) o sistema irá chegar ao equilíbrio, em qualquer cota, isto é, $\bar{q}=q_e$. Estas condições foram empregadas para resolver a EDP que representa o modelo cinético LDF, para isso foi empregado o *software* Wolfram *Mathematica* 11.3, após o processamento, encontrou-se a equação 35, que pode ser derivada parcialmente em relação ao tempo gerando a equação 36 que pode ser usada no lugar da equação 15, o que simplifica sua resolução numérica no CFX solver, já que o valor de \bar{q} não foi encontrado na literatura, este procedimento não foi visto na literatura consultada por esse trabalho até o momento da sua escrita.

$$\bar{q}(z,t)=q_e(1-e^{-k_{ldf}t}) \quad (35)$$

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k_{ldf}q_e e^{-k_{ldf}t} \quad (36)$$

O valor de q_e foi predito pela isoterma de Toth (equação 6) segundo dados obtidos por Dantas, Moreira e Rodrigues (2009), que estimou os parâmetros de duas isotermas, a de Langmuir Multisítio e a de Toth, o último foi escolhido por representar melhor o fenômeno e por ser mais fácil sua implementação computacional.

O parâmetro de transferência de massa do modelo LDF foi calculado empregando a correlação proposta por Farooq e Ruthven (1990) para modelo de transferência de massa com uma dimensão espacial. A correlação é apresentada na equação 37. Nesta correlação são consideradas as contribuições das resistências no filme externo, no macroporo e no microporo, a mesma correlação foi usada por Dantas, Moreira e Rodrigues (2009), entretanto, os valores estimados foram diferentes dos encontrados por Dantas, Moreira e Rodrigues (2009).

$$\frac{1}{k_{ldf}} = \frac{r_p q_0}{3k_f c_0} + \frac{r_p^2 q_0}{15\epsilon_p D_p c_0} + \frac{r_c^2}{15D_c} \quad (37)$$

Onde r_p é o raio da partícula, q_0 é o valor de equilíbrio com c_0 (concentração de adsorvato na alimentação na temperatura de alimentação, T_0), D_p foi calculado através da equação 11, que por sua vez teve seus valores calculados pelas equações 9 e 10, cujos valores para cálculos da difusão molecular foram encontrados em Bird, Stewart e Lightfoot (2006). c_0 foi estimado pela equação dos gases ideais (equação 38), em que R é a constante universal dos gases, e, q_0 foi calculado empregando a isoterma de Toth. O termo $\frac{r_c^2}{15D_c}$ foi calculado usando os valores obtidos por Cavenati, Grande e Rodrigues (2006), visto que segundo Dantas, Moreira e Rodrigues (2009), as características dos microporos são similares aos relatados por esses autores.

$$c = \frac{P}{RT} \quad (38)$$

Já o parâmetro k_f foi obtido pelo número de Sherwood (Sh), dado pela equação 39, que por sua vez foi estimado pela correlação expressa na equação 40 proposta por Seguin et al. (1996), que é própria para baixos valores do número de Reynolds (Re) calculado pela equação 41. Por fim, foi necessário estimar o número de Schmidt (Sc), equação 42.

$$Sh = \frac{k_f d_p}{D_m} \quad (39)$$

$$Sh = 1,09 Re^{0,27} Sc^{\frac{1}{3}}; \quad Re \leq 3,7 \quad (40)$$

$$Re = \frac{\rho_f v d_p}{\mu_f} \quad (41)$$

$$Sc = \frac{\mu_f}{\rho_f D_m} \quad (42)$$

Os valores da viscosidade (μ_f) e da massa específica (ρ_f) do fluido foram obtidos pelo *software* de cálculo de propriedades do *National Institute of Standards and Technology* (NIST) dos Estados Unidos da América, cuja referência sugerida é Lemmon, McLinden e Friend (2017).

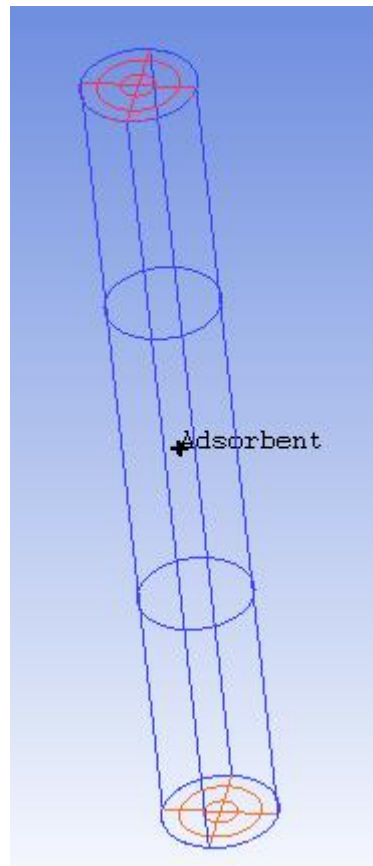
4.3 Pré-processamento

Nas seções subsequentes serão descritas com mais detalhes as etapas necessárias para a resolução do problema proposto seguindo o esquema da Figura 4.

4.3.1 Geometria e Malha

A geometria da coluna foi construída utilizando o *software* ANSYS ICEM. A coluna foi dividida em *Wall* (Parede), *In* (entrada), *Out* (Saída) e *Adsorbent* (Adsorvente), sendo o último um corpo que representa o adsorvente. A Figura 8 traz a geometria da coluna.

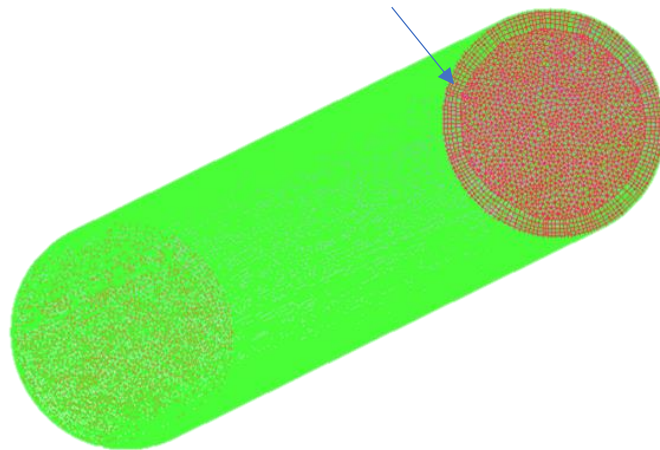
Figura 8. Geometria da coluna de adsorção construída no ANSYS ICEM



Fonte: Autor (2020)

A malha foi gerada pelo mesmo *software*. A malha é do tipo não estruturada com elementos tetraédricos, todavia, nas arestas da coluna a malha apresentava má qualidade. Para resolver esse problema foi gerada uma nova com as mesmas características da anterior, porém com a adição de uma faixa de elementos prismáticos (prismatóide) que resolveu problema da malha. Essa faixa pode ser vista em destaque junto com o restante da malha na Figura 9.

Figura 9. Malha tetraédrica não estruturada



Fonte: Autor (2019)

As estatísticas da malha foram dispostas na tabela 4.

Tabela 4. Estatística da malha da coluna modelada

Número de nós	205239
Número de elementos	807124
Número de tetraedros	628174
Número de cunhas (tipo de prismatóide)	178950

Fonte: Autor (2020)

4.3.2 Configurações e Condições de Contorno

Em adição às condições listadas na seção 4.2, outras considerações foram feitas diretamente no *software* ANSYS CFX por constituírem opções disponíveis na sua interface e estão resumidas abaixo:

- a) *No Slip Wall* e *Smooth Wall*: o primeiro termo é comumente usada nas condições de fronteiras de paredes em CFD e nesta condição o fluido imediatamente próximo à parede assume a velocidade da parede, isto é, zero por padrão e foi adotado neste trabalho. O segundo termo, significa que a superfície da parede é lisa.

- b) Na saída foi empregada a velocidade normal ($0,0013154 \text{ ms}^{-1}$) à condição de contorno, calculada em cima do valor da vazão volumétrica e da equação da continuidade. Também foi colocado o regime de fluxo como subsônico.
- c) Na entrada da coluna foi configurada a condição de contorno como Pressão Total (Estável) e empregou-se o valor de 1,02bar. Com a direção de fluxo normal a condição de contorno. Também foi adicionado o valor para a fração mássica de CO_2 , calculada a partir do valor das frações molares definidas nos experimentos. Por fim, também considerou o regime de fluxo como subsônico.
- d) A configuração do domínio de considerar o fluido como contínuo e sua composição como uma mistura de composição variável e o domínio foi acertado como poroso. Configuração de transferência de calor para o fluido foi considerado isotérmico. Tendo como modelo de turbulência o modelo K-Épsilon. O dióxido de carbono foi configurado para ter equação de transporte e o hélio foi colocado como restrição, isto é, seus valores definidos como o valor total da propriedade menos o correspondente ao dióxido de carbono. A área de porosidade foi definida como isotópica, a porosidade volumétrica definida como 0,52. Foi definida como perda, a perda isotópica com a velocidade superficial. As condições iniciais foram definidas como velocidade inicial zero em todas as coordenadas espaciais, pressão inicial de 1,02 bar e fração mássica inicial de CO_2 nula.
- e) Foi criado um subdomínio que abarcou o volume ocupado pelo adsorvente na coluna para que fosse possível adicionar o termo fonte de massa do CO_2 .

As simulações foram realizadas em regime transiente com o tempo iniciando em 0 minuto e terminando no tempo específico de término de cada experimento, observado quando a concentração inicial se igualava à final, com passo igual a 1 minuto. Foram realizadas oito simulações conforme condições descritas na seção 4.1.

4.4 Processamento (Solver)

Todo o processo de solução foi realizado no CFX-Solver. Foi usado como critério de convergência o resíduo RMS (*Root Mean Square*) que teve sua tolerância configurada em 1.10^{-4} . Para cada passo de tempo foi estabelecido um valor mínimo de 1 iteração e máximo de 10 iterações. Foi utilizado como esquema implícito de escalonamento de tempo o esquema de segunda ordem retroativo de Euler (*Second Order Backward Euler*) que é padrão do CFX.

4.5 Pós-processamento

O pós-processamento foi realizado no CFD-POST, onde é possível observar a malha e os valores calculados de formas diversas, a exemplo da criação de planos, pontos, gráficos, visualização de vetores, cálculo de propriedades em qualquer ponto do espaço em que foi simulado. Para avaliar a curva de ruptura foi criado um ponto na saída da coluna localizado no meio o círculo formado por esse plano. Os valores da concentração em relação ao tempo foram encontrados e exportados para o Excel, onde foram tratados e plotados com dados experimentais de Dantas, Moreira e Rodrigues (2009) obtidos no trabalho de Almeida, Junior e Yamamoto (2012) que empregaram os valores experimentais e os disponibilizaram em seu trabalho.

5. RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÕES

5.1 Valores de parâmetros e números adimensionais de transferência de massa

Com os dados de densidade e viscosidade foi possível calcular os valores dessas propriedades para o fluido gasoso, conforme exposto na seção 4.2, em que se empregou a regra das misturas. A Tabela 5 possui os resultados obtidos.

Tabela 5. Propriedades calculadas para o fluido gasoso

Y_{CO_2}	T (°C)	μ_f (Pa.s)	ρ_f (kg.m ⁻³)
0,2	28	1,949E-05	0,327
	50	2,049E-05	0,304
	100	2,269E-05	0,263
	150	2,480E-05	0,232
0,1	28	1,949E-05	0,327
	50	2,049E-05	0,304
	100	2,269E-05	0,263
	150	2,480E-05	0,232

Fonte: Autor (2020)

A Tabela 6 traz os valores da contribuição da difusão nos microporos, em que D_c/r_c^2 foi calculado através do trabalho de Cavenati, Grande e Rodrigues (2006).

Tabela 6. Parâmetros cinéticos para os microporos

T (°C)	D_c/r_c^2 (s)	$r_c^2/15D_c$ (s ⁻¹)
28	0,00081	82,3118
50	0,00162	41,0484
100	0,00581	11,4582
150	0,01541	4,32464

Fonte: Autor (2020)

Na Tabela 7 encontram-se organizados os valores encontrados para os números adimensionais necessários para o cálculo de k_f e os dados exigidos para adquirir os valores de k_{ldf} .

Tabela 7. Dados para cálculo de k_{ldf}

Y_{CO_2}	T (°C)	C_0 (mol.m ⁻³)	q_0 (mol.m ⁻³)	Sc	Sh	Re	k_f (m.s ⁻¹)	k_{ldf} (s ⁻¹)
0,2	28	8,151	836,75	0,655	0,534	0,12	0,008	0,0018
	50	7,596	502,73	0,658	0,509	0,1	0,009	0,0029
	100	6,578	185,82	0,663	0,481	0,08	0,011	0,0077
	150	5,800	84,05	0,669	0,446	0,06	0,012	0,0163
0,1	28	4,076	460,69	1,009	0,553	0,08	0,009	0,0016
	50	3,798	268,91	1,011	0,534	0,07	0,009	0,0028
	100	3,289	96,11	1,016	0,513	0,06	0,011	0,0075
	150	2,900	42,86	1,022	0,460	0,04	0,013	0,0160

Fonte: Autor (2020)

Finalmente, na tabela 8, tem-se os valores de k_{ldf} calculados neste trabalho e os valores da tese de Dantas, Moreira e Rodrigues (2009) representado por K_{ldf} .

Tabela 8. Valores do coeficiente do modelo LDF comparados com

Y_{CO_2}	T (°C)	k_{ldf} (s ⁻¹)	K_{ldf} (s ⁻¹)
0,2	28	0,0018	0,0027
	50	0,0029	0,0043
	100	0,0077	0,0125
	150	0,0163	0,0259
0,1	28	0,0016	0,0027
	50	0,0028	0,0043
	100	0,0075	0,0125
	150	0,0160	0,0259

Fonte: (DANTAS; MOREIRA; RODRIGUES, 2009; AUTOR, 2020)

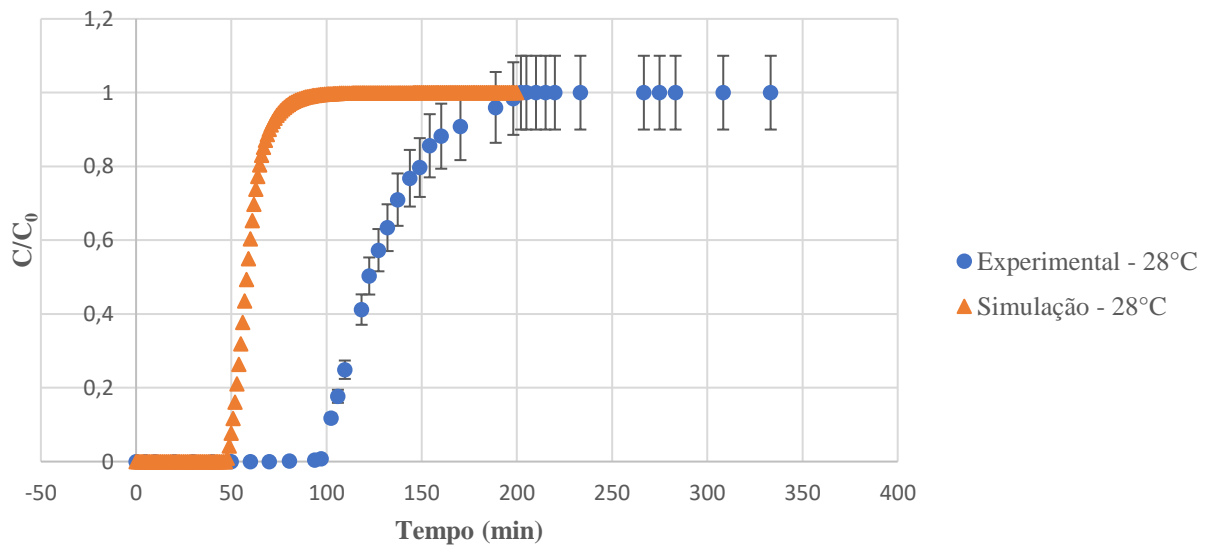
5.2 Curvas de Ruptura obtidas

Ao se comparar os valores encontrados para o coeficiente de transferência de massa (k_{ldf}) com os obtidos por Dantas, Moreira e Rodrigues (2009) percebe-se que eles são maiores que os calculados por este trabalho. Durante a discussão dos resultados no que se referem as curvas de ruptura, observa-se três características: o primeiro ponto de ruptura (PPR) comentado na seção 3.4, a inclinação da curva de ruptura e, o tempo de exaustão (quando CR = 1).

As simulações realizadas com os dados de Dantas, Moreira e Rodrigues (2009) revelaram que elas resultam em curvas de rupturas que não são coerentes com os dados experimentais, ao contrário do que mostrou o trabalho de Dantas, Moreira e Rodrigues (2009), o qual obteve excelente concordância entre as curvas de ruptura simuladas e os valores experimentais. Isso pode indicar que a correlação empregada por este trabalho e por Dantas, Moreira e Rodrigues (2009) seja incompatível com modelos que considerem as três dimensões do espaço.

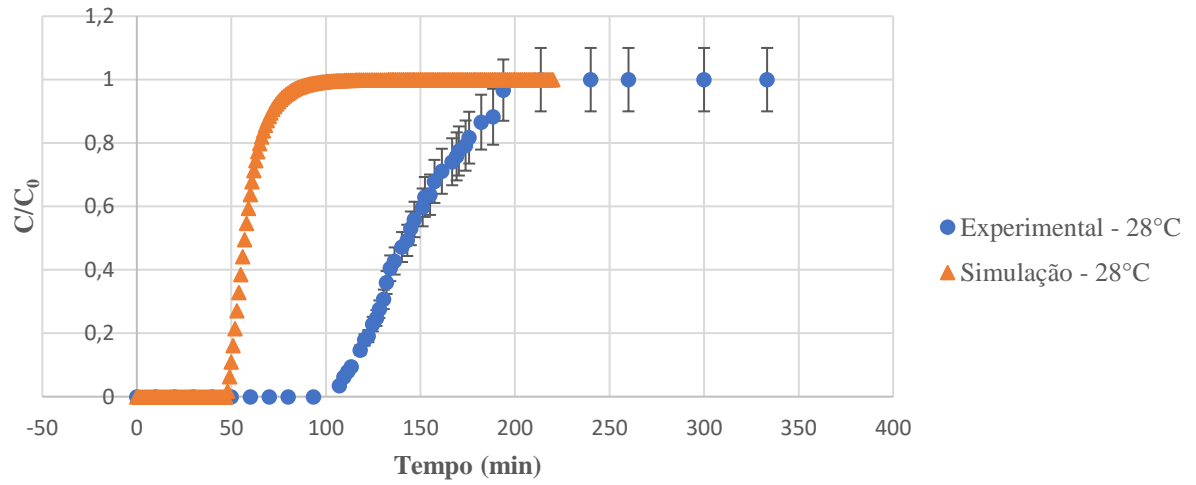
As figuras 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16 e 17 trazem as curvas de ruptura obtidas via simulação no CFX. Para melhorar a visualização das figuras, alguns valores experimentais com ordenada igual a 1 para grandes valores de tempo foram omitidos. Adicionou-se às curvas de ruptura experimentais, barras de erros, como, os dados de Dantas, Moreira e Rodrigues (2009), não continham valores em duplicatas ou dados estatísticos de medição de dispersão, adotou-se para a construção das barras de erro, o valor clássico de erro percentual de 10%.

Figura 10. Curvas de ruptura de adsorção de CO₂ em leito fixo de carvão ativado para $Y_{CO_2}=0,2$ e $T=28^{\circ}C$



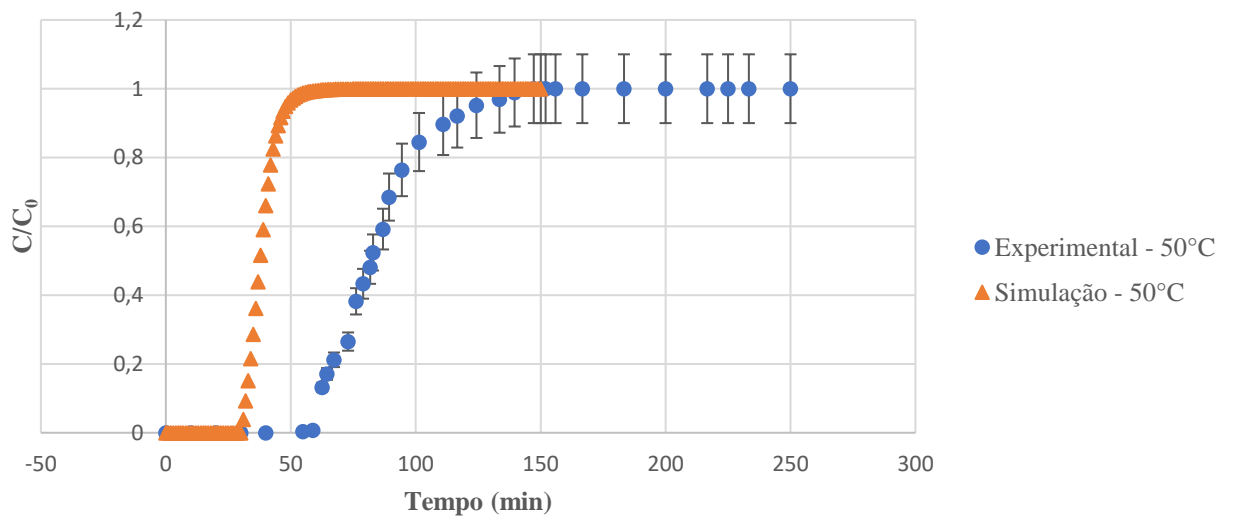
Fonte: Autor (2020)

Figura 11. Curvas de ruptura de adsorção de CO₂ em leito fixo de carvão ativado para $Y_{CO_2}=0,1$ e $T=28^\circ C$



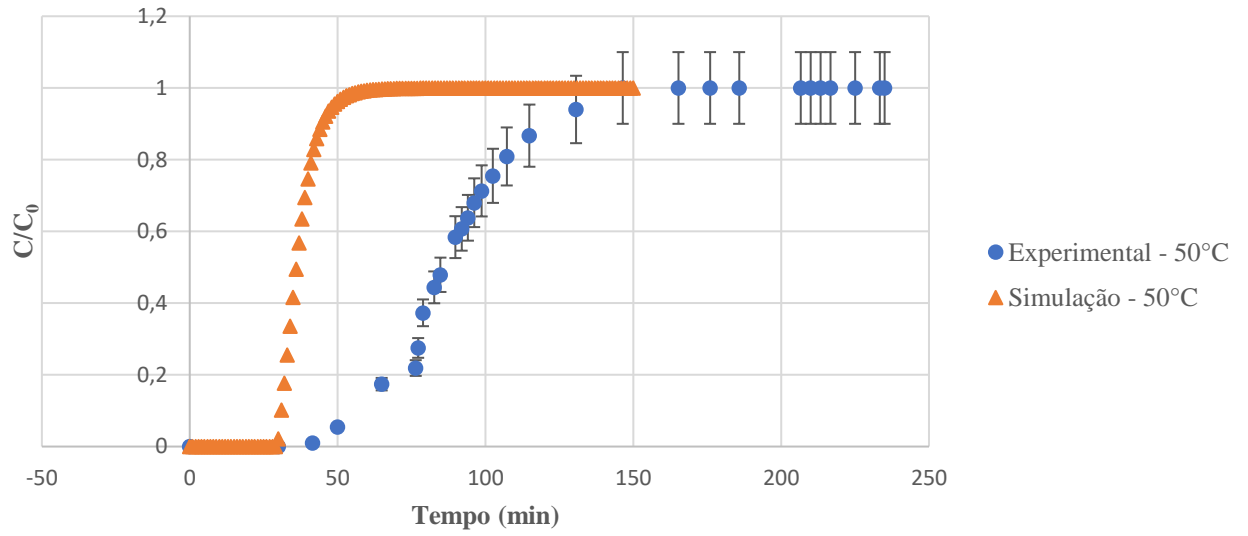
Fonte: Autor (2020)

Figura 12. Curvas de ruptura de adsorção de CO₂ em leito fixo de carvão ativado para $Y_{CO_2}=0,2$ e $T=50^\circ C$



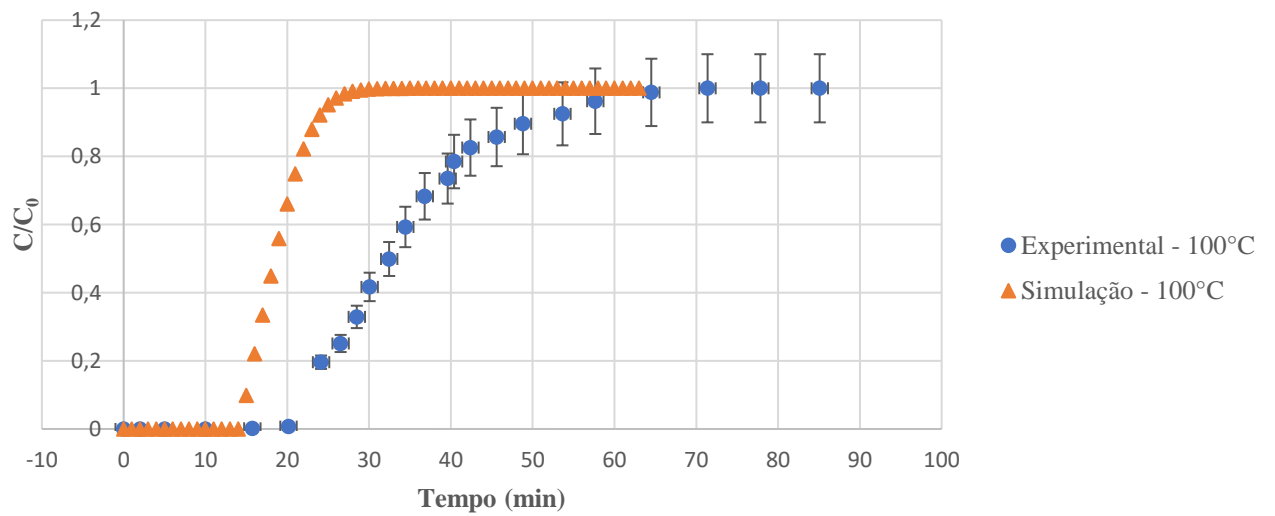
Fonte: Autor (2020)

Figura 13. Curvas de ruptura de adsorção de CO₂ em leito fixo de carvão ativado para $Y_{CO_2}=0,1$ e $T=50^\circ C$



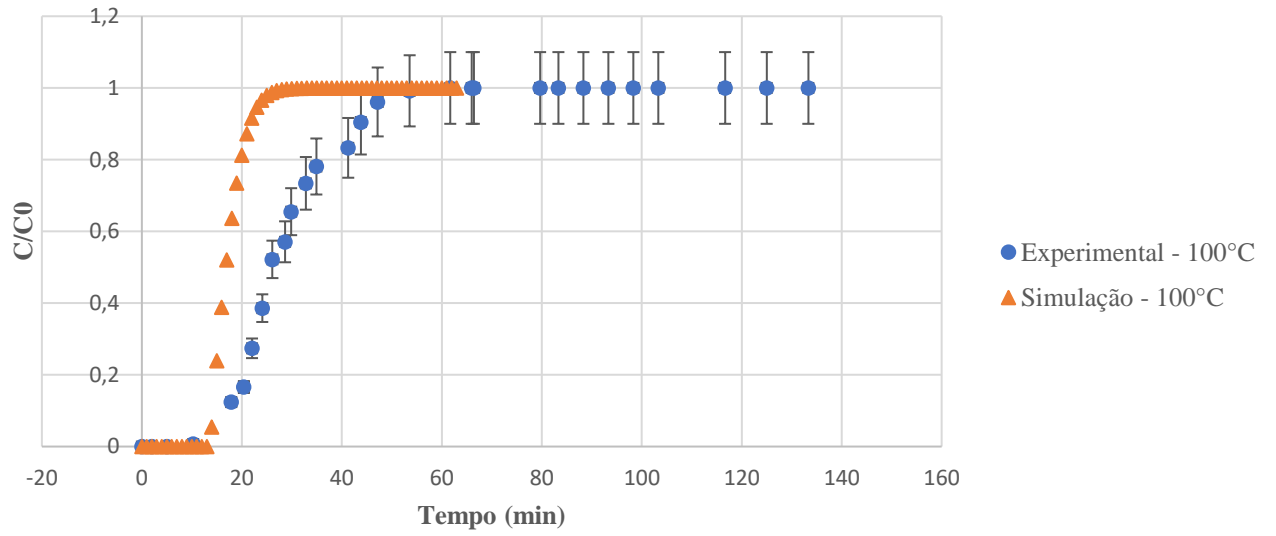
Fonte: Autor (2020)

Figura 14. Curvas de ruptura de adsorção de CO₂ em leito fixo de carvão ativado para $Y_{CO_2}=0,2$ e $T=100^\circ C$



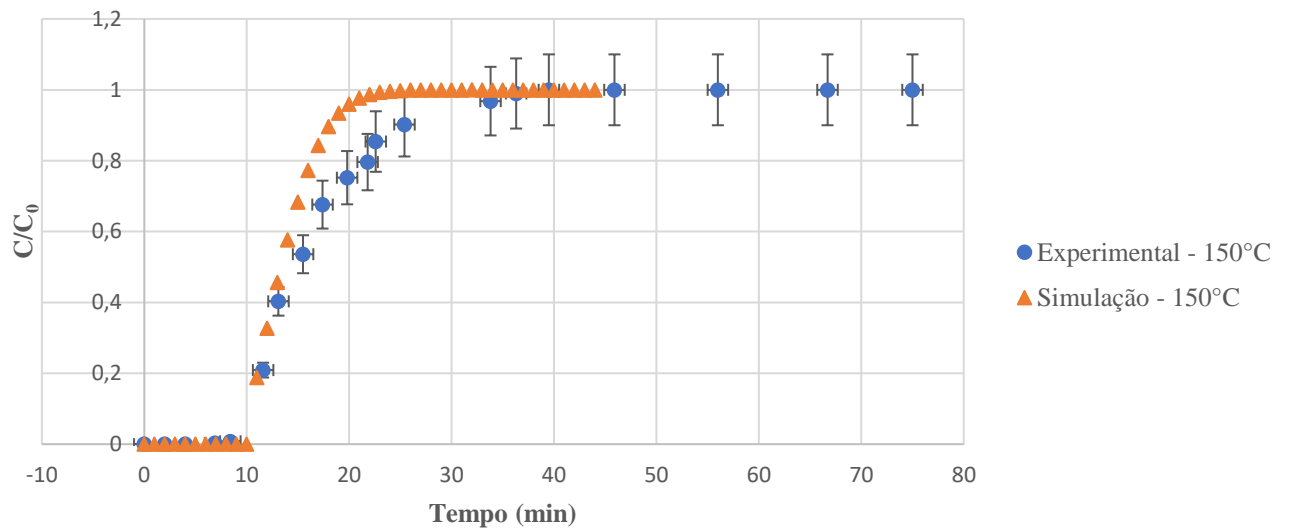
Fonte: Autor (2020)

Figura 15. Curvas de ruptura de adsorção de CO em leito fixo de carvão ativado para $Y_{CO_2}=0,1$ e $T=100^\circ C$



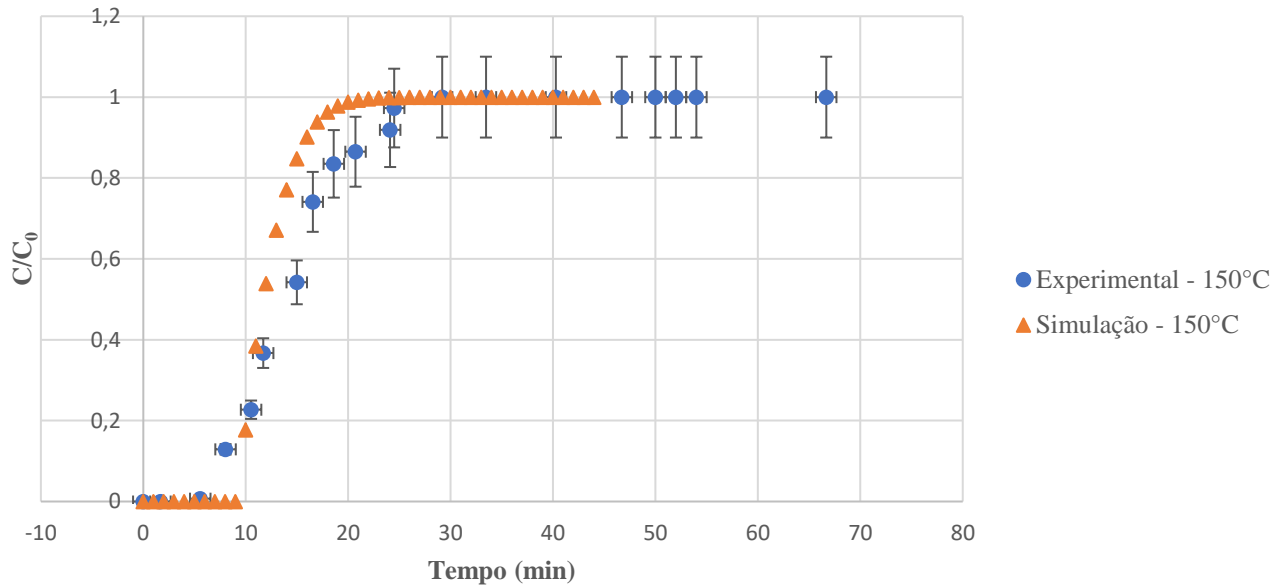
Fonte: Autor (2020)

Figura 16. Curvas de ruptura de adsorção de CO₂ em leito fixo de carvão ativado para $Y_{CO_2}=0,2$ e $T=150^\circ C$



Fonte: Autor (2020)

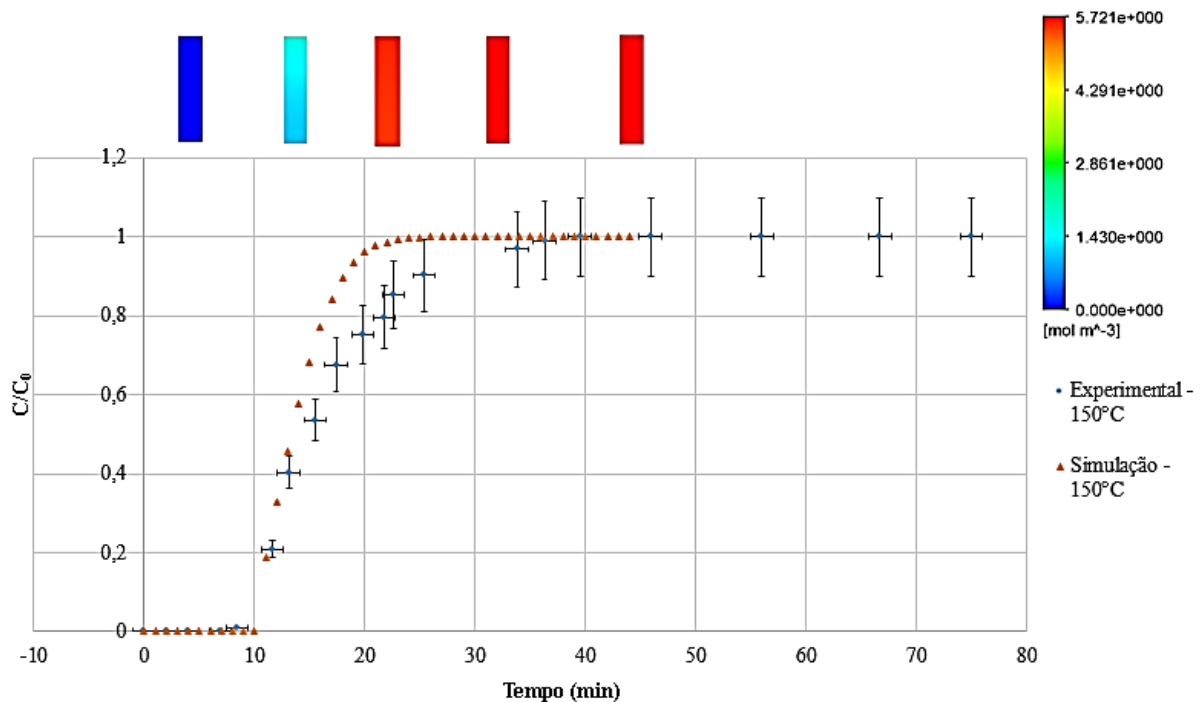
Figura 17. Curvas de ruptura de adsorção de CO₂ em leito fixo de carvão ativado para $Y_{CO_2}=0,1$ e $T=150^\circ C$



Fonte: Autor (2020)

Na figura 18, encontra-se o gráfico da curva de ruptura em conjunto com o perfil de saturação da coluna obtido por meio do CFD-Post, de forma similar ao encontrado na figura 3.

Figura 18. Perfil de saturação da coluna para o experimento $Y_{CO_2}=0,2$ e $T=150^\circ C$



Fonte: Autor (2020)

No presente trabalho, outras correlações foram usadas para estimar o coeficiente de transferência de massa, a exemplo da citada por Rindt e Gaastra-Nedea (2015), mas estas

retornaram valores maiores que os obtidos na tabela 7, logo, iriam gerar curvas de ruptura com o PPR inferior ao observado experimentalmente.

Note que a modelagem sugerida por esse trabalho foi possível alcançar curvas de ruptura com a forma típica do que é encontrado comumente na literatura, demonstrando que o modelo representa um sistema de adsorção de leito empacotado, não obstante, os resultados também mostram que as curvas construídas não representaram de forma satisfatória as obtidas experimentalmente em sua totalidade, conforme é possível observar no padrão associado a temperatura e a adequação do modelo com os dados experimentais.

Não é difícil observar que as curvas que mais se afastaram da tendência experimental foram as realizadas em temperaturas mais baixas (28 e 50°C), ao passo que as obtidas em temperaturas mais altas (100 e 150°C) se adequaram de forma razoável às experimentais, indicando que as condições escolhidas para a modelagem são mais satisfeitas em altas temperaturas. Entre estas condições podemos citar a condição de gás ideal da mistura gasosa, isto é, baixa pressão e altas temperaturas.

Uma melhor análise das curvas de ruptura seria possível se estivesse disponível valores de dispersão estatísticos. Todavia, a barra de erro adotada dá uma ideia do quão aproximados estão os valores simulados do experimental.

Outras possibilidades para explicar a concordância dos dados experimentais com o simulado é levantado por Unuabonah, Omorogie e Oladoja (2019) que citam que variáveis como topografia de superfície, rugosidade do adsorvente e variação de velocidade ao longo matriz porosa que são importantes para a transferência de massa não são considerados nas correlações que estimamos seus parâmetros ou nos próprios modelos cinéticos, além de não especificaram as condições de aplicação.

No caso específico do LDF, Unuabonah, Omorogie e Oladoja (2019) apontam que o modelo desconsidera difusões radiais e axiais, o que é uma de suas fraquezas. Para este trabalho foi desconsiderado para o modelo LDF, a influência das difusões radiais, sendo acrescentadas a axial.

O trabalho de Almeida, Junior e Yamamoto (2012) parece ir na mesma direção desta observação, já que estudaram a influência da dispersão mecânica na adsorção em leito fixo para um modelo em 3D considerando a fluidodinâmica computacional, o que não foi realizado por Dantas, Moreira e Rodrigues (2009). Os autores encontraram que a dispersão mecânica afeta

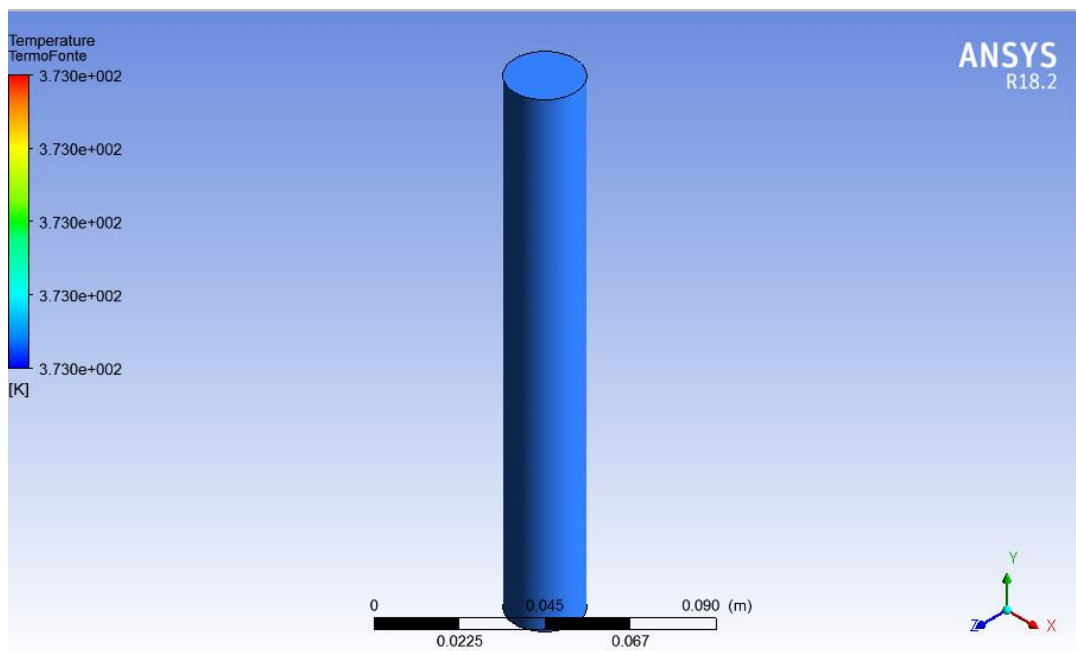
principalmente a inclinação da curva de ruptura. É importante citar que a dispersão mecânica agrupa o efeito das variações de velocidade de forma local do fluido devido aos poros.

O breve estudo realizado pelo autor deste trabalho seguindo as bases de Almeida, Junior e Yamamoto (2012), não revelou grandes variações na forma das curvas de ruptura, porém, recomenda um estudo mais aprofundado que poderia ser feito com a disposição de melhores recursos computacionais, visto que demanda diversas simulações devido as possibilidades de variações do coeficiente de dispersão mecânica.

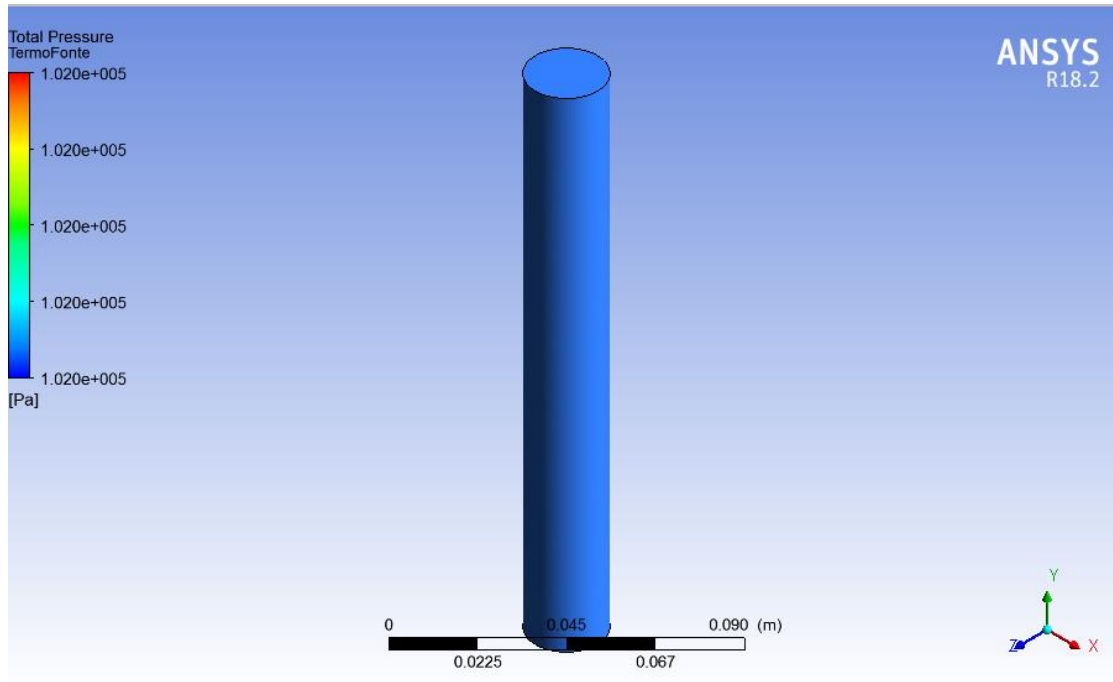
5.3 Perda de carga e gradientes de temperatura

Os resultados da simulação não indicaram gradientes de temperatura ao longo do tempo nem ao longo do espaço da coluna, satisfazendo a condição estipulada no modelo. Todavia, conforme predito por Dantas, Moreira e Rodrigues (2009) não houve a formação de gradiente de pressão ao longo da coluna nem do tempo, isto sendo devido à baixa concentração do adsorvato na corrente gasosa e condição de parede lisa. Pode-se exemplificar o comportamento isotérmico e a perda de carga desprezível, respectivamente com as figuras 19 e 20.

Figura 19. Temperatura ao longo da coluna para caso $T=100^{\circ}\text{C}$ e $Y_{\text{CO}_2}=0,1$



Fonte: Autor (2020)

Figura 20. Pressão ao longo da coluna para caso $T=100^{\circ}\text{C}$ e $Y_{\text{CO}_2}=0,1$ 

Fonte: Autor (2020)

6. CONCLUSÃO

No presente trabalho, foi possível realizar a modelagem de uma coluna de leito empacotado em regime transiente considerando as três dimensões do espaço, contendo um adsorvente sólido poroso que é permeado por uma mistura gasosa, em que um dos componentes é adsorvido. Foram levados em consideração os aspectos fluidodinâmicos e de transferência de massa envolvidos. Para tanto, empregou-se EDPs, correlações, números adimensionais, tensores, entre outros ferramentais de modelagem matemática. As equações foram resolvidas numericamente pelo método dos volumes finitos.

Para realizar a simulação empregou-se o ANSYS ICEM e CFX, para construir a geometria, malhas adequadas, além da configuração e resolução das equações e análise dos resultados adquiridos. Como resultado principal, obteve-se curvas de ruptura de forma similar ao esperado, conforme a literatura consultada.

Para melhor avaliar a modelagem foi selecionado um trabalho da literatura com valores experimentais, de modo a comparar os experimentos com as simulações. Todavia, os resultados, em relação à PPR, diferiram em relação aos seus respectivos valores experimentais. Foi possível observar uma relação entre temperatura do experimento e a concordância da simulação com os experimentos, sendo que altas temperaturas levaram a resultados mais próximos do experimental. Já temperaturas menores não foram bem representadas nas simulações.

Os erros do modelo foram provavelmente devido a maior sensibilidade de um modelo 3D transiente a fatores geralmente negligenciados nos modelos cinéticos como a dispersão mecânica. Não houve perda de carga e obteve-se um perfil de temperatura isotérmico. Assim obteve-se um modelo em que é possível estudar a relação entre os fenômenos de transporte de momento e massa, integrando os conhecimentos de estudo da engenharia química.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Diante dos resultados obtidos, pode-se fazer algumas sugestões para melhorar o modelo, tais como, buscar inserir equações para gases reais, incluir a influência das paredes rugosas da coluna, testar modelos cinéticos diferentes e buscar por melhores correlação para o k_{ldf} levando em conta as três dimensões espaciais, adicionar a influência da equação da conservação da energia.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, A. M. de; LUZ JÚNIOR, L. F. de L.; YAMAMOTO, C. I.. Estudo numérico de colunas de adsorção de leito fixo. 2012. 127 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Eng. Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.
- ANSYS INC.. **ANSYS CFX-Solver Theory Guide**. Canonsburg: Ansys, Inc., 2017.
- ANSYS MESHING SOLUTIONS. **Ansys Meshing Solutions**. Disponível em: <https://www.ansys.com/products/platform/ansys-meshing>. Acesso em: 15 maio 2020.
- BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Transport Phenomena**, Revised 2nd Edition. 2. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, 2006.
- CARNEIRO, E. F.; TAKESHITA, E. V.; YAMAMOTO, C. I.. Modelagem e Simulação de Coluna de Adsorção de Leito Fixo para Dessulfurização do Óleo Diesel. 2014. 145 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Eng. Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.
- CAVENATI, S.; GRANDE, C. A.; RODRIGUES, A. E. Separation of CH₄ / CO₂ / N₂ mixtures by layered pressure swing adsorption for upgrade of natural gas. **Chemical Engineering Science**, v. 61, n. 12, p. 3893–3906, 1 jun. 2006.
- CREMASCO, M. A.. Fundamentos de transferência de massa. Campinas: Unicamp, 1998.
- CRITTENDEN, B.; THOMAS, W. J. Adsorption Technology and Design. S.i: Elsevier Science & Technology Books, 1998.
- DANTAS, T. L. P.; MOREIRA, R. F. P. M.; RODRIGUES, A. E.. Separação de dióxido de carbono por adsorção a partir de misturas sintéticas do tipo gás de exaustão. 2009. 172 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, **Universidade Federal de Santa Catarina**, Florianópolis, 2009.
- DICHIARA, A. B.; WEINSTEIN, S. J.; ROGERS, R. E.. On the Choice of Batch or Fixed Bed Adsorption Processes for Wastewater Treatment. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s.l.], v. 54, n. 34, p. 8579-8586, 20 ago. 2015. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.iecr.5b02350>.
- DO, D. D. Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. [s.l: s.n.].

FAROOQ, S.; RUTHVEN, D. M. Heat Effects in Adsorption Column Dynamics. 2. Experimental Validation of the One-Dimensional Model. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 29, n. 6, p. 1084–1090, 1990.

FAUST, S. D.; ALY, O. M. Adsorption processes for water treatment. Stoneham: Butterworth Publishers, 1987.

FRANGUELLI, F. P.; TANNOUS, K. Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solutions using raw coconut fiber as a natural adsorbent. **Chemical Engineering Communications**, 2019.

FRANGUELLI, F. P.; TANNOUS, K. Potencial e Cinética de Adsorção de Cromo Hexavalente por Fibra de Coco In Natura (*Cocos nucifera*). 2018. 137 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Eng. Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - Sp, 2018.

HO, Y.S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, [s.l.], v. 34, n. 5, p.451-465, jul. 1999. Elsevier BV.

HWANG, K. S.; LEE, W. K. The Adsorption and Desorption Breakthrough Behavior of Carbon Monoxide and Carbon Dioxide on Activated Carbon. Effect of Total Pressure and Pressure-Dependent Mass Transfer Coefficients. **Separation Science and Technology**, 1994.

INGLEZAKIS, V. J.; POULOPOULOS, S. G. Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications. **Elsevier Science B V**, p. 602, 2006.

JRIBI, S. et al. Corrected adsorption rate model of activated carbon–ethanol pair by means of CFD simulation. *International Journal Of Refrigeration*, [s.l.], v. 71, p.60-68, nov. 2016. Elsevier BV.

LAGERGREN, S. Zurtheorie der sogenannten adsorption geloster stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar*, v. 24, p. 1-39, 1898. Apud: HO, Y.S. Citations review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics*, v. 59, p. 171-177, 2004.

LAVICH, R. R. et al. Simulação de Uma Coluna de Adsorção Em Leito Fixo para a Remoção de Poluentes da Indústria de Petróleo e Gás. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 2., 2003, Rio de Janeiro. *Proceedings*. Rio de Janeiro: Própria do Evento, 2003. p. 1 - 6.

LEMMON, E. W.; MCLINDEN, M. O.; FRIEND, AND D. G. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database. [s.l.: s.n.].

- LEVAN, M. D.; CARTA, Giorgio (Ed.). Adsorption and Ion Exchange. In: GREEN, Don W.; PERRY, Robert H.. Perry's Chemical Engineers' Handbook. 8. ed. S.i: Mcgraw-hill, 2008. p. 1788-1858.
- MAIA, G. S.; VIEIRA, M. G. A.. Adsorção de diclofenaco de sódio em material argiloso. 2017. 104 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Eng. Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - Sp, 2017.
- MALISKA, C. R. Transferência de calor e mecânica dos fluidos computacional. 2. ed. [s.l.] Livros Tecnicos e Cientificos, 2004.
- MUNIZ, L. A. R. Metodo dos volumes finitos aplicados a problemas de escoamentos bidimensionais na região de entrada de dutos cilindricos. Campinas: [s.n.], 1995.
- NASCIMENTO, R. F. do et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.
- NASCIMENTO, R. F. et al. Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais. [s.l: s.n.].
- REDLICH, O.; PETERSON, D. L. A useful adsorption isotherm Journal of Physical Chemistry American Chemical Society, 1959.
- RINDT, C. C. M.; GAASTRA-NEDEA, S. V. Modeling thermochemical reactions in thermal energy storage systems. In: Advances in Thermal Energy Storage Systems: Methods and Applications. [s.l.] Elsevier Inc., 2015. p. 375–415.
- ROQUE-MALHERBE, R. M.a.. Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials 2.ed. Nova York: Taylor & Francis Group, Llc, 2018.
- ROSA, C. A. da et al. Study of Pb²⁺ adsorption in a packed bed column of bentonite using CFD. Applied Clay Science, [s.l.], v. 104, p.48-58, fev. 2015. Elsevier BV.
- RUTHVEN, D. M. (Ed.). Fundamentals of Adsorption Equilibrium and Kinetics in Microporous Solids. In: KARGE, Hellmut G.; WEITKAMP, Jens. Adsorption and Diffusion. Berlin: Springer-verlag Berlin Heidelberg, 2008. Cap. 1. p. 1-45. (Molecular Sieves).
- RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. S.i: John Wiley & Sons, Inc., 1984.
- SANTOS, K. G. dos; BARROZO, M. A. de S.; MURATA, V. V.. Estudo da Fluidodinâmica do Leito de Jorro por CFD com Malhas Tridimensionais. 2008. 128 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Eng. Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2008

SEGUIN, D. et al. Liquid-solid mass transfer in packed beds of variously shaped particles at low Reynolds numbers: Experiments and model. *Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal*, v. 63, n. 1, p. 1–9, 1 jul. 1996.

SILVA JÚNIOR, J. L. da; MORI, M.. Modelagem e Simulação Fluidodinâmica de Sistemas Gás-líquido-sólido Em Leitos de Lama Usando CFD: Síntese de Metanol. 2015. 248 f. Tese (Doutorado) - Curso de Eng. Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP, 2015.

SILVA, M. P. M. DA. Obtenção de uma correlação para o número de Nusselt com o uso da Fluidodinâmica Computacional (CFD) para um tanque de mistura com serpentinas helicoidais agitado por dois impelidores tipo Rushton. Campinas: [s.n.], 2017.

SILVA, M. P. M. da; NUNHEZ, J. R.; PRADA, R. J.. Obtenção de Uma Correlação para o Número de Nusselt Com o Uso da Fluidodinâmica Computacional (CFD) para Um Tanque de Mistura Com Serpentinas Helicoidais Agitado por Dois Impelidores Tipo Rushton. 2017. 110 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Eng. Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - Sp, 2017.

SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. *The Journal of Chemical Physics*, v. 16, n. 5, p. 490–495, 22 maio 1948.

SUZUKI, Motoyuki. *Adsorption Engineering*. Tóquio: Elsevier Science, 1990.

TAVARES, J. K.; SOUZA, A. A. U. de; SOUZA, S. M. A. Guelli Ulson de. Remoção de Compostos Btex de Soluções Aquosas por Adsorção. 2007. 104 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Eng. Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2007.

TIEN, C. *Adsorption calculations and modeling*. [s.l.] Butterworth-Heinemann, 1994.

TIEN, C. *Introduction to Adsorption: Basics, Analysis, and Applications*. Oxford: Elsevier, 2019.

TOTH, J. State Equations of Solid-Gas Interface Layers. *Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae*, v. 69, n. 3, p. 311-, 1971.

UNUABONAH, E. I.; OMOROGIE, M. O.; OLADOJA, N. A. Modeling in Adsorption: Fundamentals and Applications. In: *Composite Nanoadsorbents*. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 85–118.

TU, J.; YEOH, G.; LIU, C.. CFD Mesh Generation: a practical guideline. : A Practical Guideline. **Computational Fluid Dynamics**, [s.l.], p. 125-154, 2018. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-08-101127-0.00004-0>.

VERBRUGGEN, S. W. et al. CFD modeling of transient adsorption/desorption behavior in a gas phase photocatalytic fiber reactor. *Chemical Engineering Journal*, [s.l.], v. 292, p.42-50, maio 2016. Elsevier BV.

WEBER, W. J.; MORRIS, J.C. Kinetics of adsorption on carbon from solutions. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, v. 89, p. 31-60, 1963.

WORCH, E.. *Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling*. Berlin: Walter de Gruyter GmbH & Co. Kg, 2012.

ZHENG, M. et al. Combination of adsorption-diffusion model with CFD for study of desulfurization in fixed bed. *Journal Of Environmental Chemical Engineering*, [s.l.], v. 5, n. 4, p.4141-4150, ago. 2017. Elsevier BV.

ZHENG, M. et al. Combination of adsorption-diffusion model with CFD for study of desulfurization in fixed bed. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 5, n. 4, p. 4141–4150, 1 ago. 2017.

ZHENG, X.; LIU, Y.; LIU, W. Two-dimensional modeling of the transport phenomena in the adsorber during pressure swing adsorption process. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 49, n. 22, p. 11814–11824, 17 nov. 2010.

**ANEXO – CFX COMMAND LANGUAGE FOR RUN PARA A CONDIÇÃO $\tilde{Y}_{CO_2} = 0,1$
E $T = 150^\circ C$**

LIBRARY:

CEL:

EXPRESSIONS:

$$Sm = -(((1-volpor)/volpor)*roP*dq)*fc$$

$$dH = -21.84 \text{ [kJ mol}^{-1}\text{]}$$

$$dq = k1*qe*e^{(-k1*t)}$$

$$fc = 0.04401 \text{ [kg mol}^{-1}\text{]}$$

$$k0 = 7.62e-5 \text{ [bar}^{-1}\text{]}$$

$$k1 = 0.007465 \text{ [s}^{-1}\text{]}$$

$$keq = k0*e^{-(dH/(R*T))}$$

$$n = 0.68 \text{ []}$$

$$pp = 0.102 \text{ [bar]}$$

$$qe = qm*keq*pp/(1+(keq*pp)^n)^{1/n}$$

$$qm = 10.05 \text{ [mol kg}^{-1}\text{]}$$

$$roP = 1140 \text{ [kg m}^{-3}\text{]}$$

END

END

MATERIAL: ADSOR

Material Group = User

Option = Pure Substance

Thermodynamic State = Solid

PROPERTIES:

Option = General Material

EQUATION OF STATE:

Density = 464.1 [kg m⁻³]

Molar Mass = 12 [g mol⁻¹]

Option = Value

END

SPECIFIC HEAT CAPACITY:

Option = Value

Specific Heat Capacity = 1375 [J kg⁻¹ K⁻¹]

END

REFERENCE STATE:

Option = Automatic

END

THERMAL CONDUCTIVITY:

Option = Value

Thermal Conductivity = 0.2 [W m⁻¹ K⁻¹]

END

END

END

MATERIAL: CO₂ Ideal Gas

Material Description = Carbon Dioxide CO₂ Ideal Gas (0 C and 1 atm)

Material Group = Calorically Perfect Ideal Gases

Option = Pure Substance

Thermodynamic State = Gas

PROPERTIES:

Option = General Material

EQUATION OF STATE:

Molar Mass = 44.01 [kg kmol⁻¹]

Option = Ideal Gas

END

SPECIFIC HEAT CAPACITY:

Option = Value

Specific Heat Capacity = 0.869482259 [J g⁻¹ K⁻¹]

Specific Heat Type = Constant Pressure

END

REFERENCE STATE:

Option = Specified Point

Reference Pressure = 1 [atm]

Reference Specific Enthalpy = 0 [J kg⁻¹]

Reference Specific Entropy = 0 [J kg⁻¹ K⁻¹]

Reference Temperature = 0 [C]

END

DYNAMIC VISCOSITY:

Dynamic Viscosity = 1.8475E-05 [Pa s]

Option = Value

END

THERMAL CONDUCTIVITY:

Option = Value

Thermal Conductivity = 0.0229 [W m⁻¹ K⁻¹]

END

END

END

MATERIAL: He Ideal Gas

Material Description = Helium He Ideal Gas (0 C and 1 atm)

Material Group = Calorically Perfect Ideal Gases

Option = Pure Substance

Thermodynamic State = Gas

PROPERTIES:

Option = General Material

EQUATION OF STATE:

Molar Mass = 4.00 [kg kmol⁻¹]

Option = Ideal Gas

END

SPECIFIC HEAT CAPACITY:

Option = Value

Specific Heat Capacity = 5.192356 [J g⁻¹ K⁻¹]

Specific Heat Type = Constant Pressure

END

REFERENCE STATE:

Option = Specified Point

Reference Pressure = 1 [atm]

Reference Specific Enthalpy = 0 [J kg⁻¹]

Reference Specific Entropy = 0 [J kg⁻¹ K⁻¹]

Reference Temperature = 0 [C]

END

DYNAMIC VISCOSITY:

Dynamic Viscosity = 0.025257 [centipoise]

Option = Value

END

THERMAL CONDUCTIVITY:

Option = Value

Thermal Conductivity = 1415E-04 [W m⁻¹ K⁻¹]

END

ABSORPTION COEFFICIENT:

Absorption Coefficient = 1.0 [m⁻¹]

Option = Value

END

SCATTERING COEFFICIENT:

Option = Value

Scattering Coefficient = 0.0 [m⁻¹]

END

REFRACTIVE INDEX:

Option = Value

Refractive Index = 1.0 [m m⁻¹]

END

END

END

MATERIAL: Mix

Material Group = User

Materials List = CO2 Ideal Gas,He Ideal Gas

Option = Variable Composition Mixture

Thermodynamic State = Gas

MIXTURE PROPERTIES:

Option = Ideal Mixture

EQUATION OF STATE:

Option = Ideal Mixture

END

SPECIFIC HEAT CAPACITY:

Option = Ideal Mixture

END

END

END

END

FLOW: Flow Analysis 1

SOLUTION UNITS:

Angle Units = [rad]

Length Units = [m]

Mass Units = [kg]

Solid Angle Units = [sr]

Temperature Units = [K]

Time Units = [s]

END

ANALYSIS TYPE:

Option = Transient

EXTERNAL SOLVER COUPLING:

Option = None

END

INITIAL TIME:

Option = Automatic with Value

Time = 0 [min]

END

TIME DURATION:

Option = Total Time

Total Time = 70 [min]

END

TIME STEPS:

Option = Timesteps

Timesteps = 1 [min]

END

END

DOMAIN: Default Domain

Coord Frame = Coord 0

Domain Type = Porous

Location = ADSORBENT

BOUNDARY: In

Boundary Type = INLET

Location = IN

BOUNDARY CONDITIONS:

COMPONENT: CO2 Ideal Gas

Mass Fraction = 0.5788

Option = Mass Fraction

END

FLOW DIRECTION:

Option = Normal to Boundary Condition

END

FLOW REGIME:

Option = Subsonic

END

MASS AND MOMENTUM:

Option = Total Pressure

Relative Pressure = 1.02 [bar]

END

TURBULENCE:

Option = Medium Intensity and Eddy Viscosity Ratio

END

END

END

BOUNDARY: Out

Boundary Type = OUTLET

Location = OUT

BOUNDARY CONDITIONS:

FLOW REGIME:

Option = Subsonic

END

MASS AND MOMENTUM:

Normal Speed = 0.0013154 [m s⁻¹]

Option = Normal Speed

END

END

END

BOUNDARY: Wall

Boundary Type = WALL

Location = WALL

BOUNDARY CONDITIONS:

MASS AND MOMENTUM:

Option = No Slip Wall

END

WALL ROUGHNESS:

Option = Smooth Wall

END

END

END

DOMAIN MODELS:

BUOYANCY MODEL:

Option = Non Buoyant

END

DOMAIN MOTION:

Option = Stationary

END

MESH DEFORMATION:

Option = None

END

REFERENCE PRESSURE:

Reference Pressure = 0 [bar]

END

END

FLUID DEFINITION: fluid

Material = Mix

Option = Material Library

MORPHOLOGY:

Option = Continuous Fluid

END

END

FLUID MODELS:

COMBUSTION MODEL:

Option = None

END

COMPONENT: CO2 Ideal Gas

Option = Transport Equation

END

COMPONENT: He Ideal Gas

Option = Constraint

END

HEAT TRANSFER MODEL:

Fluid Temperature = 373 [K]

Option = Isothermal

END

THERMAL RADIATION MODEL:

Option = None

END

TURBULENCE MODEL:

Option = k epsilon

END

TURBULENT WALL FUNCTIONS:

Option = Scalable

END

END

INITIALISATION:

Option = Automatic

INITIAL CONDITIONS:

Velocity Type = Cartesian

CARTESIAN VELOCITY COMPONENTS:

Option = Automatic with Value

$U = 0 \text{ [m s}^{-1}\text{]}$

$V = 0 \text{ [m s}^{-1}\text{]}$

$W = 0 \text{ [m s}^{-1}\text{]}$

END

COMPONENT: CO2 Ideal Gas

Mass Fraction = 0

Option = Automatic with Value

END

STATIC PRESSURE:

Option = Automatic with Value

Relative Pressure = 1.02 [bar]

END

TURBULENCE INITIAL CONDITIONS:

Option = Medium Intensity and Eddy Viscosity Ratio

END

END

END

POROSITY MODELS:

AREA POROSITY:

Option = Isotropic

END

LOSS MODEL:

Loss Velocity Type = Superficial

Option = Isotropic Loss

ISOTROPIC LOSS MODEL:

Option = Permeability and Loss Coefficient

END

END

VOLUME POROSITY:

Option = Value

Volume Porosity = 0.52

END

END

SUBDOMAIN: TermoFonte

Coord Frame = Coord 0

Location = ADSORBENT

SOURCES:

EQUATION SOURCE: CO2 Ideal Gas.mf

Multiply by Porosity = Off

Option = Source

Source = Sm

END

END

END

END

OUTPUT CONTROL:

RESULTS:

File Compression Level = Default

Option = Standard

END

TRANSIENT RESULTS: Transient Results 1

File Compression Level = Default

Option = Standard

Output Equation Residuals = All

OUTPUT FREQUENCY:

Option = Every Timestep

END

END

END

SOLVER CONTROL:

Turbulence Numerics = First Order

ADVECTION SCHEME:

Option = High Resolution

END

CONVERGENCE CONTROL:

Maximum Number of Coefficient Loops = 10

Minimum Number of Coefficient Loops = 1

Timescale Control = Coefficient Loops

END

CONVERGENCE CRITERIA:

Residual Target = 1.E-4

Residual Type = RMS

END

TRANSIENT SCHEME:

Option = Second Order Backward Euler

TIMESTEP INITIALISATION:

Option = Automatic

END

END

END

END

COMMAND FILE:

Version = 18.2

Results Version = 18.2

END

SIMULATION CONTROL:

EXECUTION CONTROL:

EXECUTABLE SELECTION:

Double Precision = No

Large Problem = No

END

INTERPOLATOR STEP CONTROL:

Runtime Priority = Standard

MEMORY CONTROL:

Memory Allocation Factor = 1.0

END

END

PARALLEL HOST LIBRARY:

HOST DEFINITION: lucasildefonso

Host Architecture String = winnt-amd64

Installation Root = C:\Program Files\ANSYS Inc\v%v\CFX

END

END

PARTITIONER STEP CONTROL:

Multidomain Option = Automatic

Runtime Priority = Standard

MEMORY CONTROL:

Memory Allocation Factor = 1.0

END

PARTITION SMOOTHING:

Maximum Partition Smoothing Sweeps = 100

Option = Smooth

END

PARTITIONING TYPE:

MeTiS Type = k-way

Option = MeTiS

Partition Size Rule = Automatic

END

END

RUN DEFINITION:

Run Mode = Full

Solver Input File = F:\TCC - \

TESTES\Simulados\y01t100\y01t100transient2.def

Solver Results File = F:\TCC - \

TESTES\Simulados\y01t100\y01t100transient2_002.res

END

SOLVER STEP CONTROL:

Runtime Priority = Standard

MEMORY CONTROL:

Memory Allocation Factor = 1.0

END

PARALLEL ENVIRONMENT:

Number of Processes = 1

Start Method = Serial

END

END

END

END