

 M 2020

  
FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA  
UNIVERSIDADE DO PORTO

# TRATAMENTO SELETIVO DE UM EFLUENTE INDUSTRIAL POR ADSORÇÃO

**RITA TEIXEIRA ALMEIDA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA

À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM  
ENGENHARIA QUÍMICA



**Mestrado Integrado em Engenharia Química**

***Tratamento seletivo de um efluente industrial  
por adsorção***

**Dissertação de Mestrado**

de

**Rita Teixeira Almeida**

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

**CIRES - Companhia Industrial de Resinas Sintéticas, Lda.**

**LSRE - Laboratory of Separation and Reaction Engineering**



**Orientador na FEUP:**

Dr. Alexandre Ferreira

**Coorientadores na FEUP:**

Dr. Nuno Graça

Dr.<sup>a</sup> Ana Mafalda Ribeiro

Professor Alírio Rodrigues

**Coordenador na CIRES:**

Dr. Arnaldo Tomás



**outubro de 2020**



## **Agradecimentos**

Em primeiro lugar, quero agradecer aos meus pais, à minha irmã e ao Carlos por todo o apoio, pelas palavras de coragem, por acreditarem em mim. Obrigada por estarem sempre do meu lado, por fazerem os possíveis e os impossíveis por mim e, principalmente, obrigada por nunca me deixarem cair. Um obrigada do tamanho do mundo!

Aos meus orientadores na FEUP, Dr. Alexandre Ferreira, Dr. Nuno Graça e Dr.<sup>a</sup> Ana Mafalda Ribeiro, um agradecimento especial. Obrigada por serem tão pacientes comigo, por me ajudarem a qualquer hora e por se mostrarem sempre tão disponíveis.

Ao Dr. Arnaldo Tomás, orientador na CIRES, um forte agradecimento por toda a disponibilidade demonstrada e por todo o apoio.

Ao Professor Alírio Rodrigues, por disponibilizar os laboratórios e todo o equipamento necessário para o desenvolvimento da minha dissertação.

Não poderia deixar de agradecer aos que estiverem sempre do meu lado e que nunca duvidaram de mim. Um agradecimento especial à Teresa, à Eliana e ao Velho. Vocês são incríveis.

Este trabalho foi financiado pela CIRES, Companhia Industrial de Resinas Sintéticas.



## Resumo

O poli(cloreto de vinilo) - PVC - é um polímero altamente versátil que, pelas suas propriedades e baixo custo relativo, representa o terceiro polímero em termos de consumo mundial. Uma vez que a sua produção industrial exige a utilização de elevadas quantidades de água, surge, intrinsecamente, a necessidade de procura de estratégias para a reutilização deste recurso, promovendo a redução do impacto ambiental e a melhoria da sustentabilidade e eficiência do processo.

O principal objetivo deste trabalho foi o estudo de processos de adsorção no tratamento seletivo de um efluente industrial líquido diluído, proveniente da produção de PVC em suspensão na empresa CIRES, Lda., tendo em vista a sua reutilização e conseqüente redução do consumo de água no processo industrial.

Avaliaram-se dois materiais adsorventes (carvão ativado BPL e resina Dowex 50WX2) com base na capacidade de adsorção do composto de interesse (4-hidroxi-TEMPO) em adsorvedor descontínuo e no comportamento adsorvato-adsorvente em ensaios dinâmicos. Nesse sentido, realizaram-se medições de equilíbrio de adsorção a 293, 313 e 333 K e ensaios de leito fixo a 293 e 313 K com os dois adsorventes.

As isotérmicas de equilíbrio de adsorção experimentais foram ajustadas pelo modelo de Sips, no caso do carvão ativado, e pelo modelo de Henry, no caso da resina. A análise dos resultados de equilíbrio indicou que o carvão apresenta maior capacidade de adsorção do que a resina para concentrações inferiores a  $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Os ensaios de leito fixo indicaram a possível existência de adsorção química no carvão ativado e permitiram, ainda, a validação do modelo matemático de leito fixo nas experiências com este adsorvente. No entanto, concluiu-se que o modelo proposto não previa satisfatoriamente a adsorção em leito fixo na resina.

Por fim, simulou-se o processo de bombagem paramétrica com variação de temperatura no *software* gPROMS® com os dois adsorventes. Os resultados provaram a potencialidade desta tecnologia na purificação contínua da corrente contaminada, evitando a utilização de regenerantes químicos.

**Palavras-Chave:** Adsorção; 4-Hidroxi-TEMPO; Bombagem paramétrica.



## Abstract

Polyvinyl chloride - PVC - is a highly versatile polymer due to its properties and low relative cost and represents the third polymer in terms of world consumption. Its industrial production requires the use of large amounts of water so a significant need for new strategies in order to reuse this resource arises, reducing the environmental impact and improving the sustainability and efficiency of the process.

The main purpose of this project was the study of adsorption processes in the selective treatment of a diluted liquid industrial effluent, from the production of PVC in suspension at the company CIRES, aiming to reuse the water stream and, consequently, to reduce the amount used in the industrial process.

Two adsorbents (BPL activated carbon and Dowex 50WX2 resin) were evaluated based on the adsorption capacity of the compound of interest (4-hydroxy-TEMPO) in batch experiments and adsorbate-adsorbent behavior in dynamic experiments. Being so, measurements of the adsorption equilibrium at 293, 313 and 333 K and fixed bed experiments at 293 and 313 K were carried out with both adsorbents.

The experimental adsorption equilibrium isotherms were fitted by the Sips model, in the case of activated carbon, and by the Henry model, in the case of the resin. The analysis of the equilibrium results showed that the first one had a higher adsorption capacity than the latter at concentrations below  $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Fixed bed experiments showed the existence of strong adsorption sites, possibly chemisorption, on the activated carbon and allowed the validation of the fixed bed mathematical model for this adsorbent. However, it was concluded that the used model does not accurately predict fixed bed adsorption on the resin.

Lastly, the parametric pumping process with temperature variation was simulated in gPROMS® software with the two adsorbents. The results proved the potential of this technology in the continuous purification of the contaminated stream, avoiding the usage of chemicals.

**Keywords:** Adsorption; 4-Hydroxy-TEMPO; Parametric pumping.



## Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Porto, 21 de setembro de 2020

Rita Teixeira Almeida

---

(Rita Teixeira Almeida)



# Índice

<b>1</b>	<b>Introdução.....</b>	<b>1</b>
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto .....	1
1.2	Apresentação da Empresa .....	2
1.3	Contributos da autora para o trabalho.....	2
1.4	Organização da Tese .....	2
<b>2</b>	<b>Contexto e Estado da Arte .....</b>	<b>3</b>
2.1	Poli(cloreto de vinilo) .....	3
2.1.1	Processo industrial de produção de poli(cloreto de vinilo) em suspensão .....	3
2.2	Tratamento de efluentes líquidos e sustentabilidade de processos.....	6
2.3	Adsorção .....	6
2.3.1	Adsorventes.....	7
2.3.2	Equilíbrio de adsorção.....	8
2.3.3	Processos cíclicos de adsorção no tratamento de efluentes industriais diluídos .....	10
<b>3</b>	<b>Materiais e Métodos .....</b>	<b>12</b>
3.1	Materiais .....	12
3.1.1	Inibidor .....	12
3.1.2	Adsorventes.....	13
3.2	Métodos .....	14
3.2.1	Ensaio de adsorção em adsorvedor descontínuo .....	14
3.2.2	Ensaio de adsorção em leito fixo .....	14
3.2.3	Experiências de marcador .....	15
3.2.4	Modelo matemático de adsorção em leito fixo .....	17
3.2.5	Modelo matemático da bombagem paramétrica por modelação da temperatura .....	20
3.2.6	Métodos instrumentais de análise .....	23
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussão.....</b>	<b>27</b>
4.1	Equilíbrio de adsorção .....	27
4.2	Experiências de leito fixo .....	29

---

4.2.1	Carvão ativado .....	29
4.2.2	Resina.....	35
4.3	Simulações de bombagem paramétrica por modelação da temperatura .....	39
5	Conclusões .....	45
6	Avaliação do trabalho realizado.....	46
6.1	Objetivos realizados.....	46
6.2	Limitações e Trabalho futuro.....	46
6.3	Apreciação final .....	47
7	Referências .....	48
	Apêndice A - Experiências de marcador.....	51
	Apêndice B - Perda de capacidade no carvão ativado .....	52
	Apêndice C - Isotérmicas de adsorção reversíveis.....	53
	Apêndice D - Análise paramétrica .....	54
	Apêndice D.1 - Dessorção em leito fixo com o carvão ativado.....	54
	Apêndice D.2 - Adsorção e dessorção em leito fixo com a resina .....	55

## Lista de Figuras

<b>Fig. 1</b> - Representação esquemática do processo de produção de PVC em suspensão.....	4
<b>Fig. 2</b> - Representação esquemática de um sistema aberto de bombagem paramétrica com variação de temperatura. ....	11
<b>Fig. 3</b> - Adsorventes utilizados neste projeto.....	13
<b>Fig. 4</b> - Esquema da instalação utilizada nos ensaios de adsorção em leito fixo. ....	15
<b>Fig. 5</b> - Resposta experimental do espectrofotómetro UV na análise de eluição do marcador a $3,28 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ com a coluna empacotada com a resina. ....	16
<b>Fig. 6</b> - Espectros de absorção obtidos para soluções de diferente concentração. ....	24
<b>Fig. 7</b> - Curva de calibração de 4-hidroxi-TEMPO para o comprimento de onda de 302 nm, válida entre $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e $5000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . ....	25
<b>Fig. 8</b> - Curva de calibração de 4-hidroxi-TEMPO para o comprimento de onda de 430 nm, válida entre $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . ....	25
<b>Fig. 9</b> - Curva de calibração para o inibidor obtida por cromatografia gasosa válida até $2000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . .	26
<b>Fig. 10</b> - Isotérmicas de equilíbrio de adsorção de 4-hidroxi-TEMPO no carvão ativado às temperaturas de 293, 313 e 333 K. ....	27
<b>Fig. 11</b> - Isotérmicas de equilíbrio de adsorção de 4-hidroxi-TEMPO na resina às temperaturas de 293, 313 e 333 K.....	28
<b>Fig. 12</b> - Comparação entre os resultados experimentais e o comportamento previsto pelo modelo para as isotérmicas de equilíbrio de adsorção do inibidor em cada um dos adsorventes às temperaturas de 293, 313 e 333 K.....	29
<b>Fig. 13</b> - Efeito da temperatura na adsorção, em ensaios de leito fixo com o carvão ativado.. ....	29
<b>Fig. 14</b> - Comparação entre as curvas de rutura e dessorção experimentais e as curvas simuladas com as isotérmicas de equilíbrio obtidas com carvão fresco e as isotérmicas de equilíbrio reversível às temperaturas de 293 K e 313 K. ....	30
<b>Fig. 15</b> - Comparação entre a isotérmica de equilíbrio de adsorção determinada com carvão fresco e os 3 pontos repetidos com carvão não fresco, a 293 K. ....	32
<b>Fig. 16</b> - Estudo paramétrico através da variação dos coeficientes de transferência de massa, individualmente, na adsorção em leito fixo a 293 K e 313 K. ....	34
<b>Fig. 17</b> - Efeito da temperatura na adsorção, em ensaios de leito fixo com a resina.....	35
<b>Fig. 18</b> - Comparação dos resultados experimentais de leito fixo obtidos com a resina com as curvas previstas pelo modelo descrito na secção 3.2.4 às temperaturas de 293 K e 313 K.....	36

**Fig. 19** - Comparação dos resultados experimentais de leito fixo obtidos com a resina com as curvas previstas pelo modelo descrito na secção 3.2.4 e com as curvas obtidas por simulação após o estudo paramétrico, às diferentes temperaturas.. ..... 37

**Fig. 20** - Efeito da variação do caudal nas curvas de ruptura e de dessorção em leito fixo com a resina.38

**Fig. 21** - Influência do caudal do semiciclo frio no volume tratado e histórias de concentração à saída da coluna para três dos caudais estudados.. ..... 41

**Fig. 22** - Influência do volume deslocado na concentração da solução obtida no reservatório de base, nas simulações de bombagem paramétrica com o carvão ativado..... 42

**Fig. 23** - Concentrações dos reservatórios de base e topo normalizadas em função do tempo nas simulações do sistema aberto de bombagem paramétrica em modo recuperativo com o carvão ativado, considerando o equilíbrio de adsorção obtido com adsorvente fresco e o equilíbrio de adsorção reversível. .... 43

**Fig. 24** - Concentrações dos reservatórios de base e topo normalizadas em função do tempo nas simulações do sistema aberto de bombagem paramétrica em modo recuperativo com a resina..... 44

---

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1</b> - Receita típica de polimerização em suspensão de VCM. ....	4
<b>Tabela 2</b> - Propriedades do inibidor utilizado na CIRES. ....	12
<b>Tabela 3</b> - Propriedades físicas dos adsorventes estudados. ....	13
<b>Tabela 4</b> - Parâmetros determinados pelo ajuste dos modelos de Sips e de Henry aos dados experimentais de equilíbrio de adsorção no carvão e na resina, respetivamente. ....	28
<b>Tabela 5</b> - Condições experimentais dos ensaios de adsorção e dessorção com o carvão às temperaturas de 293 K e 313 K. ....	30
<b>Tabela 6</b> - Comparação entre a quantidade adsorvida de 4-hidroxi-TEMPO prevista pela isotérmica e a observada no ensaio de adsorção em leito fixo. ....	31
<b>Tabela 7</b> - Condições iniciais e de equilíbrio do ensaio em adsorvedor descontínuo para confirmação do equilíbrio de leito fixo. ....	32
<b>Tabela 8</b> - Parâmetros utilizados no modelo matemático descrito na secção 3.2.4, para o carvão ativado. ....	34
<b>Tabela 9</b> - Condições experimentais dos ensaios de adsorção e dessorção com a resina às temperaturas de 293 K e 313 K. ....	35
<b>Tabela 10</b> - Parâmetros utilizados no modelo matemático descrito na secção 3.2.4 para a resina. ....	38
<b>Tabela 11</b> - Características do leito, propriedades térmicas do fluido e do sólido e parâmetros energéticos utilizados nas simulações de bombagem paramétrica. ....	40

## Notação e Glossário

$A$	absorvância	
$A_p$	área do pico	$V \cdot \text{min}$
$a_w$	área específica da parede da coluna	$\text{m}^{-1}$
$b$	percurso ótico	$\text{cm}$
$C$	concentração da solução de 4-hidroxi-TEMPO	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
$C_0$	concentração inicial da solução de 4-hidroxi-TEMPO	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
$C_{BP}$	concentração no reservatório de base	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
$C_e$	concentração da solução de 4-hidroxi-TEMPO no equilíbrio	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
$C_{\text{feed}}$	concentração da solução de alimentação de 4-hidroxi-TEMPO	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
$C_{TP}$	concentração no reservatório de topo	$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
$C_{pf}$	capacidade calorífica específica da água	$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$C_{ps}$	capacidade calorífica específica do adsorvente	$\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$D_{ax}$	dispersão axial	$\text{m}^2 \cdot \text{min}^{-1}$
$d_c$	diâmetro da coluna	$\text{m}$
$D_m$	difusividade molecular do 4-hidroxi-TEMPO em água	$\text{m}^2 \cdot \text{min}^{-1}$
$d_p$	diâmetro das partículas de adsorvente	$\text{m}$
$D_{pe}$	difusividade efetiva nos poros	$\text{m}^2 \cdot \text{min}^{-1}$
$h$	humidade	$\%$
$h_w$	coeficiente global de transferência de calor na parede da coluna	$\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$K_{ae}$	condutividade térmica efetiva axial	$\text{kJ} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$k_f$	coeficiente de transferência de massa no filme	$\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$
$K_i$ ( $i = H, L, F, S$ )	constante da isotérmica $i$	
$K_i^\infty$ ( $i = H, L, F, S$ )	constante de equilíbrio de adsorção da isotérmica $i$	
$k_{LDF}$	constante cinética da Força Motriz Linear	$\text{min}^{-1}$
$k_s$	coeficiente global de transferência de massa	$\text{min}^{-1}$
$L_c$	comprimento da coluna	$\text{m}$
$M$	massa molar do solvente	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
$m_i$	massa de adsorvente antes da secagem	$\text{g}$
$m_s$	massa de adsorvente seco	$\text{g}$
$m_{\text{ads}}$	massa de adsorvente dentro da coluna de leito fixo	$\text{g}$
$n$	expoente de Freundlich	
$n_{\text{ciclos}}$	número de ciclos	
$Pe$	número de Péclet para a transferência de massa	
$Pe_h$	número de Péclet para a transferência de calor	
$q_{\text{ads}}$	quantidade de 4-hidroxi-TEMPO adsorvido	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
$Q_{cc}$	caudal do semiciclo frio	$\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
$Q_e$	entalpia de adsorção	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
$q_e$	quantidade de 4-hidroxi-TEMPO adsorvido no equilíbrio	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
$Q_{\text{feed}}$	caudal de alimentação	$\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
$Q_{hc}$	caudal do semiciclo quente	$\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
$q_m$	capacidade máxima de adsorção	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
$Q(\pi/\omega)$	volume deslocado	$\text{m}^3$
$\langle q \rangle$	concentração média de soluto adsorvida na partícula	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
$q^*$	quantidade de 4-hidroxi-TEMPO adsorvido no equilíbrio num determinado tempo	$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
$R$	constante dos gases ideais	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$Re$	número de Reynolds	
$r_p$	raio das partículas de adsorvente	$\text{m}$

$Sh$	número de Sherwood	
$Sc$	número de Schimdt	
$T$	temperatura absoluta	K
$t$	tempo	min
$T_{amb}$	temperatura ambiente	K
$T_{hc}$	temperatura da solução alimentada à coluna durante o semiciclo quente	K
$T_{cc}$	temperatura da solução alimentada à coluna durante o semiciclo frio	K
$T_r$	transmitância	
$t_{cc}$	tempo do semiciclo frio	min
$t_{hc}$	tempo do semiciclo quente	min
$t_{st}$	tempo estequiométrico	min
$\bar{t}_r$	tempo médio de residência	min
$u_0$	velocidade superficial	$m \cdot min^{-1}$
$V$	volume da solução de 4-hidroxi-TEMPO	L
$V_{BP}$	volume de solução no reservatório de base	$m^3$
$V_{cl}$	volume de efluente tratado	$m^3$
$V_m$	volume molar de 4-hidroxi-TEMPO	$cm^3 \cdot mol^{-1}$
$V_{TP}$	volume de solução no reservatório de topo	$m^3$
$z$	posição axial ao longo da coluna	m

### Letras gregas

$\alpha$	parâmetro relacionado com a dependência de $n$ com a temperatura	
$\Delta H$	parâmetro entálpico ou entalpia de adsorção	$J \cdot mol^{-1}$
$\Delta V$	diferença de potencial	mV
$\varepsilon$	absortividade molar	$dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$
$\varepsilon_b$	porosidade do leito	
$\varepsilon_p$	porosidade da partícula	
$\theta$	taxa de recobrimento	
$\lambda$	comprimento de onda	nm
$\mu$	viscosidade da água	Pa·s
$\rho_{ap}$	massa volúmica aparente do adsorvente em base seca	$g \cdot L^{-1}$
$\rho_f$	massa volúmica da água	$kg \cdot m^{-3}$
$\tau$	fator de tortuosidade	
$\phi_B$	fração de $Q(\pi/\omega)$ retirada como produto de base	
$\phi_T$	fração de $Q(\pi/\omega)$ retirada como produto de topo	
$\varphi$	fator de associação do solvente	
$\Omega$	constante para partículas esféricas	

### Lista de Siglas

CIRES	Companhia Industrial de Resinas Sintéticas
LDF	Força Motriz Linear
PVC	Poli(cloreto de vinilo)
S-PVC	Poli(cloreto de vinilo) produzido por polimerização em suspensão
VCM	Monómero de cloreto de vinilo



# 1 Introdução

## 1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

Os anos 30 do séc. XX testemunharam o desenvolvimento de um dos termoplásticos que ainda hoje constitui um importante pilar da indústria de polímeros: o poli(cloreto de vinilo) [1].

O poli(cloreto de vinilo) - PVC - é um polímero altamente versátil que, pelas suas propriedades e baixo custo relativo, representa o terceiro polímero em termos de consumo mundial, imediatamente após o poli(etileno) e o poli(propileno) [2].

A produção industrial de PVC exige a utilização de elevadas quantidades de água. Assim, surge, intrinsecamente, a necessidade de procura de novas estratégias para a reutilização deste recurso, tendo em conta uma perspetiva da redução do impacto ambiental e da melhoria da sustentabilidade e eficiência do processo. A reutilização da água no processo de produção de PVC implica o tratamento do efluente de forma a reduzir a concentração de qualquer composto que possa interferir no processo. De entre os diversos métodos físicos, químicos e biológicos de tratamento de água, a adsorção é um dos processos mais utilizados, em particular na remoção ou reciclagem de compostos orgânicos [3, 4].

O presente trabalho tem como objetivo principal o estudo de processos de adsorção no tratamento seletivo de um efluente industrial líquido com baixas concentrações de contaminantes, proveniente da produção de PVC em suspensão (S-PVC), na empresa CIREs, Lda.. Este estudo surge da necessidade da redução do consumo de água no processo de produção de S-PVC, tendo em vista a reutilização do efluente, contribuindo para a sustentabilidade e viabilidade económica do processo industrial.

Serão avaliados dois adsorventes distintos (carvão ativado BPL e resina Dowex 50WX2) com base na capacidade de adsorção do composto de interesse (4-hidroxi-TEMPO) em adsorvedor descontínuo e no comportamento adsorvato-adsorvente em ensaios dinâmicos. Nesse sentido, serão realizadas medições de equilíbrio de adsorção e ensaios de adsorção e dessorção em leito fixo. Adicionalmente, e uma vez que existe uma preocupação crescente com a problemática ambiental, avaliar-se-á, através de simulações no *software* gPROMS®, a potencialidade do processo cíclico de bombagem paramétrica com variação de temperatura, que permite a purificação contínua da corrente contaminada, evitando a utilização de regenerantes químicos.

## 1.2 Apresentação da Empresa

A Companhia Industrial de Resinas Sintéticas, CIRES, Lda. é uma empresa do setor químico especializada no fabrico de polímeros vinílicos, fundada em 1960 e pioneira no fabrico de polímeros termoplásticos em Portugal. Atualmente, a empresa é detida na totalidade pela Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. e dispõe de duas linhas de produção de homopolímeros de cloreto de vinilo por dois processos distintos: suspensão (S-PVC) e emulsão (E-PVC). Contudo, o processo de polimerização em suspensão é responsável por mais de 90 % da produção anual de PVC.

Ademais, a CIRES, Lda. detém a certificação de qualidade (ISO 9000), a certificação ambiental (ISO 14001) e a certificação de segurança e saúde ocupacional (OHSAS 18001).

## 1.3 Contributos da autora para o trabalho

Todo o trabalho apresentado neste documento foi realizado unicamente pela autora, sob supervisão e orientação, nos laboratórios do LSRE, no Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. As amostras do inibidor utilizado foram fornecidas pela CIRES. Os procedimentos ou resultados não obtidos pela autora estão devidamente indicados e citados.

## 1.4 Organização da Tese

Este trabalho encontra-se dividido em seis segmentos principais.

Após um breve enquadramento e apresentação do projeto na Introdução, segue-se o **Contexto e Estado da Arte**, no Capítulo 2. Neste capítulo, é detalhado o processo de produção do poli(cloreto de vinilo) em suspensão e identificada a corrente de efluente a tratar. Associado à temática de tratamento de efluentes diluídos, é, ainda, detalhado o processo de adsorção e a bombagem paramétrica adsortiva.

No Capítulo 3, **Materiais e Métodos**, são descritos os procedimentos aplicados nos ensaios de equilíbrio de adsorção e nos ensaios de leito fixo e são apresentados os modelos matemáticos utilizados nas simulações de leito fixo e de bombagem paramétrica com variação da temperatura.

Nos **Resultados e Discussão**, Capítulo 4, são apresentadas as isotérmicas de equilíbrio, as curvas de rutura e dessorção e os resultados das simulações de bombagem paramétrica.

Seguem-se as **Conclusões**, no Capítulo 5, onde são destacados os principais resultados do trabalho e as principais conclusões retiradas.

Por fim, no Capítulo 6, **Avaliação do trabalho realizado**, será realizada uma apreciação final do projeto, analisando os objetivos cumpridos e apresentando sugestões para trabalhos futuros.

## 2 Contexto e Estado da Arte

### 2.1 Poli(cloreto de vinilo)

O poli(cloreto de vinilo) [CAS 9002-86-2], vulgarmente designado por PVC, é produzido a partir da polimerização de adição do cloreto de vinilo [CAS 75-01-01] por radicais livres [5, 6]. É um polímero termoplástico altamente versátil que, pelas suas propriedades e baixo custo relativo, representa o terceiro polímero em termos de consumo mundial, imediatamente após o poli(etileno) e o poli(propileno) [2].

A sua elevada versatilidade deve-se à compatibilidade com diversos aditivos, incluindo plastificantes, estabilizantes térmicos e cargas, resultado da estrutura amorfa do polímero e da presença dos átomos polares de cloro na sua estrutura molecular [7]. Assim, o PVC encontra aplicações em campos que variam desde as indústrias de construção, da embalagem, do calçado e automóvel até à do mobiliário.

Apesar do poli(cloreto de vinilo) ser o terceiro polímero mais utilizado mundialmente, menos de 1,5 % em massa é encontrado nos resíduos sólidos urbanos. Isto deve-se ao facto de os produtos de PVC apresentarem um tempo de vida útil elevado, acoplado à possibilidade de serem reciclados ou incinerados (como forma de valorização e recuperação energética) [8].

Existem quatro métodos fundamentais para a obtenção desta macromolécula: suspensão, emulsão, massa e solução. Industrialmente, a polimerização em suspensão destaca-se com uma produção mundial de cerca de 80 %, seguida da polimerização em emulsão com cerca de 12 % e a polimerização em massa com 8 % [9, 10].

A CIREs dispõe de duas linhas de produção de homopolímeros de cloreto de vinilo por dois processos distintos: suspensão e emulsão. No entanto, o presente trabalho centra-se apenas na produção de PVC em suspensão (S-PVC), sendo este processo detalhado seguidamente.

#### 2.1.1 Processo industrial de produção de poli(cloreto de vinilo) em suspensão

O método de polimerização em suspensão utiliza a água como fase contínua. Quando a esta é adicionado o monómero de cloreto de vinilo (VCM), ocorre a dispersão do monómero em gotículas sob a ação de forte agitação. A estabilização das gotículas de VCM é conseguida através da adição de agentes de suspensão e a reação de polimerização dá-se com a presença de iniciadores solúveis na fase orgânica [9-11].

Na Tabela 1 é apresentada uma receita típica de polimerização em suspensão de VCM onde se verifica a necessidade de utilização de elevadas quantidades de água como meio dispersante.

Tabela 1 - Receita típica de polimerização em suspensão de VCM [11].

Item	Quantidade (relativamente ao VCM) (m/m)
VCM	100 %
Água (desionizada)	(100-120) %
Agentes de suspensão	(0,05-0,10) %
Iniciadores	(0,03-0,16) %
Temperatura de reação	(45-75) °C
Conversão final (PVC/VCM)	(85-95) %

O processo industrial de produção de PVC em suspensão encontra-se esquematizado na Fig. 1.

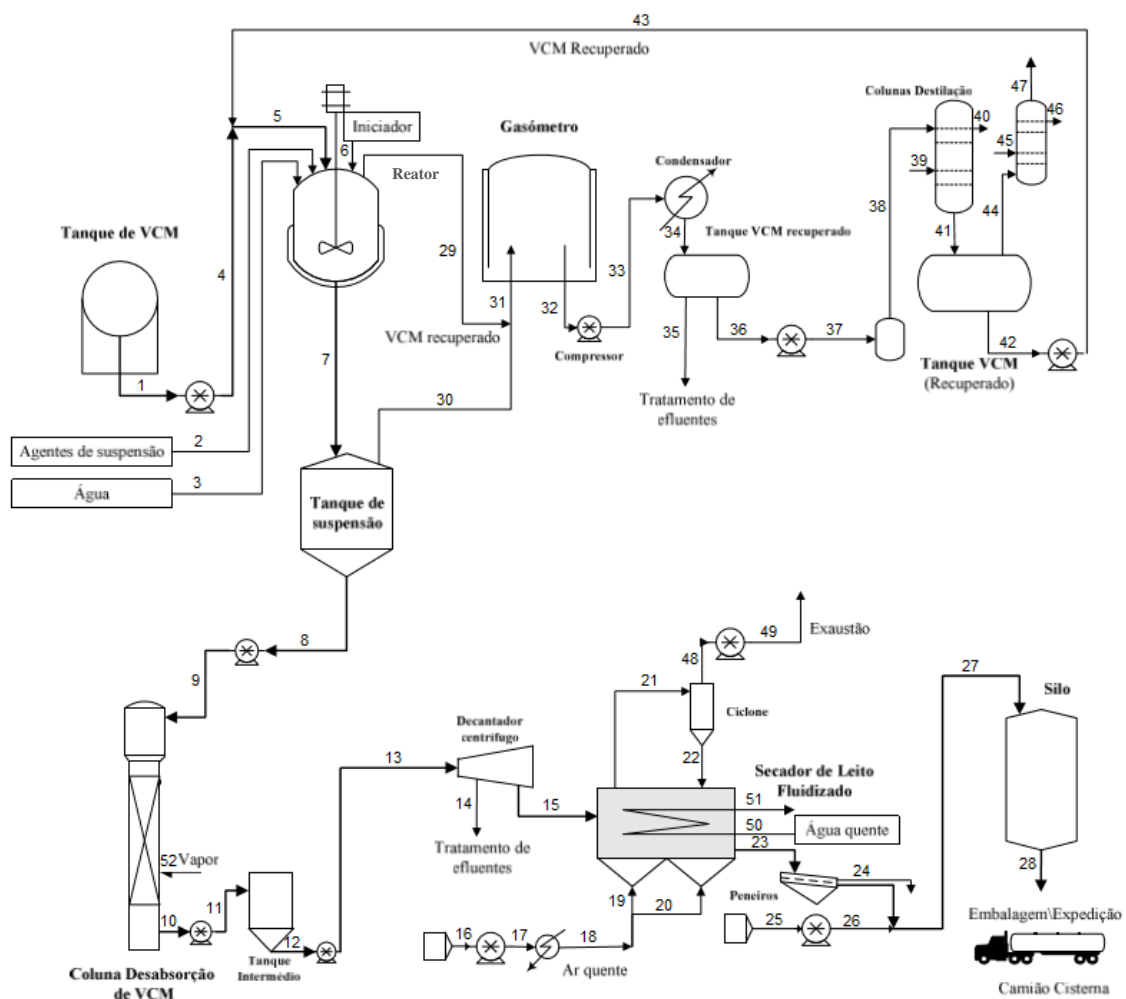


Fig. 1 - Representação esquemática do processo de produção de PVC em suspensão [11]. (adaptado)

O processo de polimerização inicia-se com a carga no reator de todas as matérias-primas: água, agentes de suspensão, monómero e iniciadores. Seguem-se a mistura destas matérias-primas através de um agitador e o aquecimento do reator até à temperatura de polimerização especificada na receita de polimerização. A dissociação térmica dos iniciadores e a consequente reação de iniciação e propagação geram elevadas quantidades de calor que é removido através de equipamentos de transferência de calor existentes no reator para o efeito [6, 9].

A reação decorre até se observar uma diminuição na pressão interna do reator. Atingido um valor específico de pressão de subsaturação, a reação é travada com a adição de um inibidor e/ou simplesmente despressurizando o reator. Não obstante, a continuação da reação após a queda de pressão no reator provoca a diminuição da qualidade do PVC, alterando características como a cor e a estabilidade térmica do produto. Por este motivo, é privilegiada a utilização do inibidor para terminar a reação [12, 13].

O monómero que não reagiu é recuperado e a suspensão é descarregada do reator para o tanque de suspensão. Este último permite que o tratamento subsequente da suspensão de PVC passe a operação contínua, com uma operação de desadsorção do VCM residual, uma etapa de centrifugação para aumento da concentração em sólidos (com o auxílio de um decantador centrífugo) e, por último, a secagem do polímero com a separação de aglomerados (peneiração). O produto final é constituído por partículas sólidas com um diâmetro médio que pode variar entre (100-200)  $\mu\text{m}$ . A fase final do processo consiste no transporte do polímero para a área de armazenagem, embalagem e expedição [11]. Adicionalmente, o VCM recuperado, após recolha e tratamento, será novamente direcionado para a zona de alimentação do reator para posterior reutilização.

O processo de produção de S-PVC executado na CIRES é bem representado pelo processo de suspensão esquematizado na Fig. 1. Neste contexto, o efluente do decantador centrífugo representado pela corrente 14 é composto maioritariamente por água, contendo ainda uma percentagem residual de inibidor utilizado no término da reação de polimerização. A presença do inibidor nesta corrente, ainda que em pequenas quantidades (entre 2 a 5 ppm em massa), impede a reutilização da água no reator para a função de meio dispersante, uma vez que esta substância tem a capacidade de cessar na totalidade a polimerização através da sua reação com os radicais de iniciação e propagação [14]. Esta problemática, associada ao facto de ser inevitável a utilização de elevadas quantidades de água no reator, fez emergir a necessidade do tratamento deste efluente líquido com o propósito de reduzir o impacto ambiental, melhorando a sustentabilidade e a viabilidade económica do processo de produção de poli(cloreto de vinilo). Atualmente, na CIRES parte deste efluente já é tratado recorrendo-se a processos de separação físicos (filtração e decantação) que permitem a remoção de partículas suspensas na corrente. Contudo, o inibidor não é eliminado com estes processos existentes.

## 2.2 Tratamento de efluentes líquidos e sustentabilidade de processos

O crescimento populacional mundial, o crescimento do setor agrícola e o desenvolvimento económico levou, e continuará a levar, ao aumento do consumo de água e à sua escassez [15].

A reutilização da água é cada vez mais considerada como uma solução viável no que toca à gestão da água e à prática da economia circular. Deste modo, existe uma contribuição para a proteção ambiental e uma redução de custos no tratamento de água.

A nível industrial, verifica-se que a integração de sistemas de água minimiza o consumo de água e o volume de efluentes a tratar, contribuindo não só para uma indústria mais sustentável, mas também para a viabilidade económica de processos [16, 17].

A chave para a reutilização da água é ter ao dispor uma pluralidade de tecnologias eficientes e capazes de remover contaminantes perigosos ou indesejáveis das correntes em questão [18].

Existem diversos métodos convencionais químicos, físicos e biológicos, como a sedimentação, a coagulação, a filtração, a ozonação e a adsorção, que podem ser empregues no tratamento de água [19, 20]. Os processos de adsorção são amplamente escolhidos para este efeito, sendo uma alternativa significativa em termos industriais, em particular na remoção ou reciclagem de compostos orgânicos [4].

## 2.3 Adsorção

A adsorção define-se como um processo no qual moléculas, átomos ou iões presentes num gás ou líquido, se difundem para a superfície de um sólido, onde se ligam covalentemente com esta superfície ou se mantêm na sua vizinhança através do estabelecimento de ligações intermoleculares fracas (forças de van der Waals) com a mesma. Isto é, a adsorção pode ser química ou física, dependendo do tipo de interações estabelecidas entre o adsorvato e o adsorvente [21, 22]. O soluto adsorvido é designado por adsorvato enquanto o material sólido é designado por adsorvente.

O processo de separação por adsorção baseia-se em 3 mecanismos distintos: estérico, de equilíbrio e cinético. No primeiro mecanismo, o sólido poroso deve conter poros com uma dimensão tal que só permita a entrada das moléculas de interesse. O mecanismo de equilíbrio consiste na capacidade que o sólido apresenta para acomodar diferentes espécies. Por último, o mecanismo cinético assenta nas diferentes velocidades de difusão de diferentes espécies dentro dos poros [23, 24].

Assim sendo, o sólido poroso de um dado processo de adsorção é uma variável determinante. O sucesso do processo depende do desempenho do sólido tanto no equilíbrio como em termos

cinéticos, isto é, um bom adsorvente caracteriza-se pela sua elevada capacidade adsorptiva e pela elevada cinética.

### 2.3.1 Adsorventes

Os quatro adsorventes com maior aplicação industrial são o carvão ativado, os zeólitos, a sílica-gel e a alumina [23].

Do ponto de vista do tratamento de efluentes líquidos diluídos, o carvão ativado é o mais utilizado. Contudo, a reduzida capacidade de remoção de compostos hidrofílicos, o elevado consumo de energia na regeneração e a baixa velocidade de adsorção, levaram à procura de alternativas. As resinas poliméricas foram sugeridas como uma alternativa eficaz devido à sua elevada porosidade e centros ativos acessíveis, à sua significativa capacidade de adsorção e à sua estabilidade química [25, 26].

#### Carvão ativado

O carvão ativado é o material adsorvente mais aplicado e pode ser produzido a partir de materiais carbonáceos de origem vegetal e animal, como ossos, carvão, cascas de noz e madeira. O processo de produção do carvão ativado divide-se em duas fases. A primeira consiste na carbonização da matéria-prima, i.e., na remoção de subprodutos indesejados da matéria-prima. A segunda fase caracteriza-se pela ativação do material. A seleção da matéria-prima e o controlo das condições de carbonização e ativação determinam a distribuição do tamanho de poros e, conseqüentemente, as propriedades do adsorvente [24, 27].

A estrutura do carvão ativado é complexa e compreende microcristalites de grafite orientadas aleatoriamente. Além disso, este tipo de adsorvente é apolar e organofílico, uma vez que a superfície do carvão é apolar. Como resultado, os carvões ativados são amplamente utilizados na adsorção de compostos orgânicos na descoloração do açúcar, purificação da água e na adsorção de vapores de gasolina em automóveis [28].

#### Resinas poliméricas

As resinas poliméricas são constituídas por cadeias poliméricas, com ou sem ligações cruzadas, que apresentam estrutura tridimensional, insolúvel e porosa. Tipicamente, são esferas sintéticas obtidas pela polimerização de estireno e divinilbenzeno e pela polimerização de estéres acrílicos, apesar da existência de outros tipos de matrizes poliméricas. As propriedades da resina, como a área superficial interna e a distribuição do tamanho de poros, são ajustáveis através da variação das condições de polimerização [22, 26]. Atualmente, encontram-se diversos tipos de resinas disponíveis comercialmente, as quais podem ser catiónicas, aniónicas ou apolares [29].

A implementação de resinas poliméricas parece ser uma alternativa promissora ao carvão ativado no tratamento de efluentes líquidos diluídos devido aos seus baixos custos de operação [25], à possibilidade de regeneração sem a formação de subprodutos adversos [30], à potencial recuperação dos compostos de interesse durante a regeneração [31] e à possibilidade do desenvolvimento de materiais para atingir compostos específicos, a partir de modificações da superfície e utilização de grupos funcionais específicos [25].

### 2.3.2 Equilíbrio de adsorção

A avaliação do sistema adsorvente-soluto é, habitualmente, realizada a partir de dois tipos de experiências: experiências de equilíbrio de adsorção em adsorvedor descontínuo e experiências de adsorção em leito fixo. Os ensaios de adsorção em adsorvedor descontínuo são utilizados para a obtenção dos dados de equilíbrio de adsorção [32].

O equilíbrio de adsorção é representado através das isotérmicas de adsorção que correspondem à representação gráfica da quantidade de soluto adsorvido na fase sólida no equilíbrio ( $q_e$ ) em função da concentração de soluto na fase líquida no equilíbrio ( $C_e$ ), a uma determinada temperatura [23, 28].

Diferentes modelos de isotérmicas de equilíbrio podem ser utilizados para descrever os dados experimentais obtidos nos ensaios em adsorvedor descontínuo, como por exemplo, os modelos de Henry, Langmuir, Freundlich e Sips. É importante encontrar os modelos que melhor se ajustam aos resultados experimentais obtidos no sentido de avaliar a eficácia do adsorvente utilizado para o posterior desenvolvimento de sistemas de adsorção à escala industrial [32].

A quantidade de soluto adsorvida na fase sólida no equilíbrio,  $q_e$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ), é calculada através da equação (1),

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{m_s} \quad (1)$$

Em que  $C_0$  é a concentração inicial da solução ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração de soluto na fase líquida no equilíbrio ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $V$  é o volume de solução (L) e  $m_s$  é a massa seca de adsorvente (g). A massa seca de adsorvente é determinada tendo em conta o teor de humidade do sólido, equação (2).

$$h (\%) = \frac{m_i - m_s}{m_i} \times 100 \quad (2)$$

Em que  $h$  é a humidade (%),  $m_i$  (g) e  $m_s$  (g) são as massas de adsorvente antes e após secagem, respetivamente.

Numa superfície uniforme a diluição infinita, a relação de equilíbrio entre a concentração de soluto na fase líquida e a concentração de soluto na fase sólida será linear [24]. Esta relação é comumente referida como lei de Henry e é expressa pela equação (3):

$$q_e = K_H C_e \quad (3)$$

Em que  $q_e$  e  $C_e$  são as concentrações do soluto no equilíbrio nas fases sólida ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) e líquida ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), respetivamente, e  $K_H$  é a constante de Henry ( $\text{L}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

A isotérmica de Langmuir, equação (4), assume que a adsorção ocorre em monocamada numa superfície que contém um número finito de centros ativos de energia de adsorção uniforme, sem interação lateral entre moléculas [24, 33],

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

Em que  $q_e$  e  $C_e$  são as concentrações do soluto no equilíbrio nas fases sólida ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) e líquida ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), respetivamente,  $q_m$  é a capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) e  $K_L$  é a constante de Langmuir. Este último é o parâmetro de afinidade de adsorção e está relacionado com a energia de adsorção ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ ).

O modelo de Freundlich, representado pela equação (5), considera adsorção em superfícies heterogéneas e a energia requerida para adsorção variável [23, 33].

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

Em que  $q_e$  e  $C_e$  são as concentrações do soluto no equilíbrio nas fases sólida ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) e líquida ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), respetivamente,  $K_F$  é um parâmetro da isotérmica de Freundlich ( $\text{L}^{1/n} \cdot \text{mg}^{(n-1)/n} \cdot \text{g}^{-1}$ ) e  $n$  é o expoente de Freundlich.

A isotérmica de Sips considera, tal como a de Freundlich, a heterogeneidade do sistema. No entanto, apresenta um limite finito de saturação quando a concentração é suficientemente elevada [23]. Este modelo é descrito pela equação (6),

$$q_e = \frac{q_m K_S C_e^{1/n}}{1 + K_S C_e^{1/n}} \quad (6)$$

Em que  $q_e$  e  $C_e$  são as concentrações do soluto no equilíbrio nas fases sólida ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) e líquida ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), respetivamente,  $q_m$  é a capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ),  $K_S$  é um parâmetro da isotérmica de Sips ( $\text{L}^{1/n} \cdot \text{mg}^{-1/n}$ ) e  $n$  é o expoente de Freundlich.

Os parâmetros  $K_H$ ,  $K_L$ ,  $K_F$  e  $K_S$  são calculados pela equação de van't Hoff [28] - equação (7):

$$K_i = K_i^\infty \exp\left(-\frac{\Delta H}{R T}\right); \quad i = H, L, F, S \quad (7)$$

Em que  $K_i$  e  $K_i^\infty$  são o parâmetro relacionado com a energia de adsorção e a constante de equilíbrio de adsorção para as isotérmicas apresentadas anteriormente, respetivamente, e  $i$  simboliza o modelo selecionado;  $\Delta H$  ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) é um parâmetro entálpico que no caso das isotérmicas de Henry e de Langmuir corresponde à entalpia de adsorção [23],  $R$  é a constante dos gases ideais ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) e  $T$  é a temperatura absoluta (K).

As experiências de adsorção em leito fixo permitem a determinação de parâmetros requeridos no projeto de colunas de adsorção à escala industrial [34]. A adsorção em leito fixo pode ser simulada com o recurso a um modelo matemático descrito por um conjunto de equações diferenciais parciais incluindo o balanço de massa na fase líquida, a isotérmica de equilíbrio entre as fases líquida e sólida e a transferência de massa entre as duas fases [31, 33].

### 2.3.3 Processos cíclicos de adsorção no tratamento de efluentes industriais diluídos

Os processos de adsorção são geralmente operados ciclicamente [35]. Com base no método de regeneração do adsorvente e no tipo de instalação, foram desenvolvidos diferentes processos cíclicos e combinações dos mesmos [36].

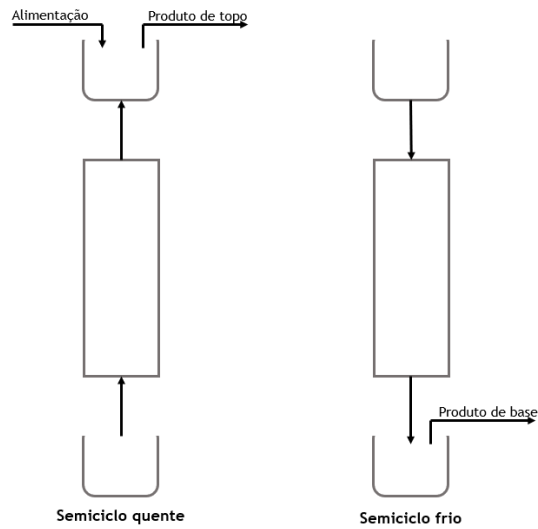
A bombagem paramétrica é um processo cíclico de adsorção baseado na oscilação do equilíbrio de adsorção com a alteração cíclica de uma variável termodinâmica (temperatura, pressão, pH). Apesar de existirem diferentes tipos de operação da bombagem paramétrica, o mais estudado é a bombagem paramétrica por modelação da temperatura. Neste caso, o adsorvente encontra-se numa coluna de leito fixo e quando se varia a temperatura o sentido do fluido que percorre a coluna é invertido. Ou seja, o fluido move-se da base da coluna para o topo a uma temperatura superior e do topo para a base a uma temperatura inferior, como se mostra na Fig. 2. Uma vez que o adsorvente adsorve menor quantidade de soluto a temperaturas superiores, espera-se que a concentração de soluto na fase sólida aumente com a diminuição da temperatura [37].

Existem dois modos de operação da bombagem paramétrica com variação da temperatura: o modo direto e o modo recuperativo. No primeiro, a variação de temperatura é imposta diretamente na parede da coluna enquanto que, no segundo, o fluido é aquecido ou arrefecido ao entrar na coluna.

Um sistema aberto de bombagem paramétrica requer um reservatório para a alimentação e dois reservatórios para recolher o produto de topo e de base e, sob condições apropriadas, o enriquecimento de soluto ocorre no reservatório de topo e a solução quase livre de soluto é obtida no reservatório de base.

No que toca ao tratamento de efluentes líquidos industriais, o facto da bombagem paramétrica não necessitar de agentes de regeneração químicos, permite, igualmente, a reciclagem da

corrente concentrada no processo industrial, contribuindo para a sustentabilidade ambiental [31].



**Fig. 2** - Representação esquemática de um sistema aberto de bombeamento paramétrica com variação de temperatura.

Assim, o presente trabalho tem como objetivo o estudo de processos de adsorção no tratamento seletivo da corrente 14 do processo de produção de S-PVC da CIRES, com vista à remoção do composto inibidor utilizado no término da reação de polimerização. A remoção do inibidor permitirá a reutilização da água no processo, contribuindo para a sustentabilidade e a viabilidade económica do processo de produção de poli(cloreto de vinilo).

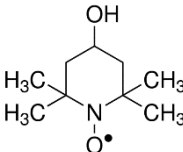

## 3 Materiais e Métodos

### 3.1 Materiais

#### 3.1.1 Inibidor

O inibidor utilizado na terminação da reação de polimerização de cloreto de vinilo em suspensão na CIRES é o 4-hidroxi-TEMPO. Este composto, de estrutura heterocíclica, é um radical livre estável com diversas aplicações ao nível industrial e da saúde [38]. As suas propriedades encontram-se sumarizadas na Tabela 2.

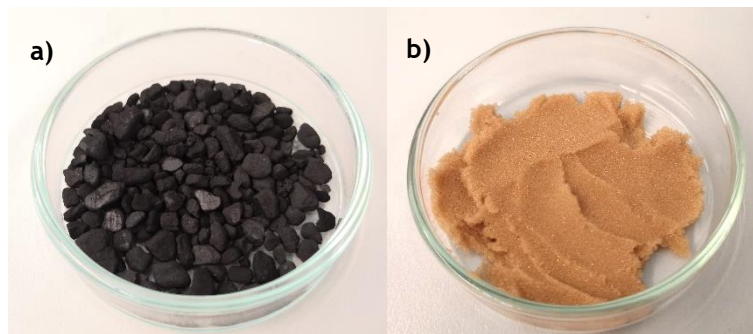
Tabela 2 - Propriedades do inibidor utilizado na CIRES [39-41].

Sinónimos	TEMPOL 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil
Estrutura molecular	
Fórmula molecular	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> NO <sub>2</sub>
Cor	laranja
Massa molar / g·mol <sup>-1</sup>	172,3
Massa volúmica / g·cm <sup>-3</sup>	1,127
pH (a 20 °C, 20 g·L <sup>-1</sup> sol. aq.)	8,20
pKa (a 20 °C)	5,07
Temperatura de ebulição (a 1 atm) / °C	260,2
Pictogramas de perigo	

As soluções aquosas necessárias para o trabalho experimental foram preparadas através da diluição em água desionizada de uma solução comercial de 4-hidroxi-TEMPO fornecida pela CIRES contendo 10 % em massa. Contudo, a calibração do cromatógrafo gasoso foi realizada com soluções padrão preparadas a partir da dissolução de cristais de 4-hidroxi-TEMPO (pureza de 97 %) adquiridos da Sigma-Aldrich, em água ultrapura.

### 3.1.2 Adsorventes

Os dois adsorventes estudados foram o carvão ativado comercial BPL 4x10 (Chemviron Carbon) e a resina catiónica Dowex® 50WX2 hydrogen form (Sigma-Aldrich) - Fig. 3.



**Fig. 3** - a) Carvão ativado granular BPL tal como fornecido pela Chemviron Carbon.  
b) Resina Dowex 50WX2 tal como adquirida da Sigma-Adrich.

A escolha destes adsorventes teve por base os estudos previamente efetuados por Marta Sousa na sua dissertação de mestrado [42] e as suas propriedades físicas encontram-se na Tabela 3.

Antes da sua utilização, a resina e o carvão foram lavados várias vezes com água desionizada e filtrados até que a água obtida da filtração fosse incolor.

**Tabela 3** - Propriedades físicas dos adsorventes estudados.

	Carvão ativado BPL	Resina Dowex 50WX2
<b>Matriz</b>	Carvão ativado granular à base de carvão betuminoso	Estireno-divinilbenzeno com grupos funcionais de ácido sulfónico
<b>Diâmetro das partículas / mm</b>	0,420-1,180 <sup>a</sup>	0,037-0,074 <sup>c</sup>
<b>Massa volúmica aparente seca / g·dm<sup>-3</sup></b>	690 <sup>b</sup>	271
<b>Porosidade da partícula</b>	0,381 <sup>b</sup>	0,810 <sup>d</sup>
<b>Área específica / m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup></b>	1,56×10 <sup>3</sup> <sup>b</sup>	-

<sup>a</sup> Dimensão das partículas utilizadas em todos os ensaios após redução do tamanho das partículas fornecidas pela Chemviron Carbon.

<sup>b</sup> Valores retirados de Sousa [42].

<sup>c</sup> Indicado pelo fornecedor.

<sup>d</sup> Valor retirado de [43].

## 3.2 Métodos

### 3.2.1 Ensaios de adsorção em adsorvedor descontínuo

As isotérmicas de equilíbrio de adsorção de 4-hidroxi-TEMPO em solução aquosa foram determinadas para o carvão ativado BPL e para a resina Dowex a três temperaturas diferentes - 293 K, 313 K e 333 K - através de ensaios em adsorvedor descontínuo.

No caso do carvão ativado, prepararam-se amostras, em duplicado ou triplicado, com diferentes massas de adsorvente húmido fresco ( $h = 58,2\%$ ), as quais foram colocadas em contacto com 20 mL de solução de 4-hidroxi-TEMPO com aproximadamente  $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  em balões Erlenmeyer fechados e encamisados. A temperatura correspondente a cada ensaio foi conseguida com recurso a um banho termostático (HUBER, CC-K6). As amostras foram colocadas num agitador a 150 rpm até que o equilíbrio de adsorção fosse atingido. Este foi atingido após dois dias. A percentagem de humidade contida no adsorvente foi determinada através da secagem de uma pequena porção de adsorvente a 333 K durante 24 h na estufa.

O procedimento empregue para a resina foi semelhante ao descrito acima. No entanto, recorreu-se a uma incubadora com agitação (Jeio Tech SI-300R) ao invés do banho termostático e do agitador e neste caso a agitação foi de 250 rpm. O equilíbrio de adsorção foi igualmente atingido em dois dias. A percentagem de humidade da resina utilizada na preparação das amostras foi de 84,0 %. Ainda, na preparação das quatro amostras com maior massa de adsorvente foi utilizada uma solução com cerca de metade da concentração inicial,  $5\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Após os dois dias, as suspensões foram filtradas e analisadas num espectrofotómetro UV-Vis (Spectroquant Prove 300) a 302 nm e 430 nm.

### 3.2.2 Ensaios de adsorção em leito fixo

Realizaram-se ensaios dinâmicos de adsorção com os dois adsorventes seleccionados com recurso a uma coluna encamisada à escala laboratorial.

Nas experiências com o carvão ativado, o diâmetro do leito utilizado foi de 1,5 cm e a massa de adsorvente seco colocada na coluna foi de 7,2 g, resultando numa altura de leito igual a 10,2 cm. Nas experiências com a resina, o diâmetro foi o mesmo, porém, a massa de adsorvente seco colocada na coluna foi de 3,3 g, resultando numa altura de leito igual a 11,6 cm.

As experiências foram executadas a duas temperaturas (293 K e 313 K), sendo estas garantidas por um banho termostático (HUBER, CC-K6). Não foram realizadas experiências a 333 K devido a limitações de operação da coluna à escala laboratorial.

Uma solução de 4-hidroxi-TEMPO com cerca de  $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  foi alimentada à coluna a um caudal de  $3,51 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (coluna empacotada com carvão ativado) ou de  $3,28 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (coluna empacotada com resina) com recurso a uma bomba de deslocamento positivo (Gilson 306). À saída da coluna foram recolhidas repetidamente amostras para a sua posterior análise num cromatógrafo gasoso com detetor de ionização de chama (Shimadzu, GC 2010-Plus).

A Fig. 4 representa esquematicamente os ensaios de adsorção em leito fixo.

Foram ainda efetuados ensaios de dessorção com as mesmas condições de caudal e temperatura dos ensaios de adsorção, mas com a diferença de que era bombeada água desionizada e degaseificada ao invés da solução de 4-hidroxi-TEMPO.

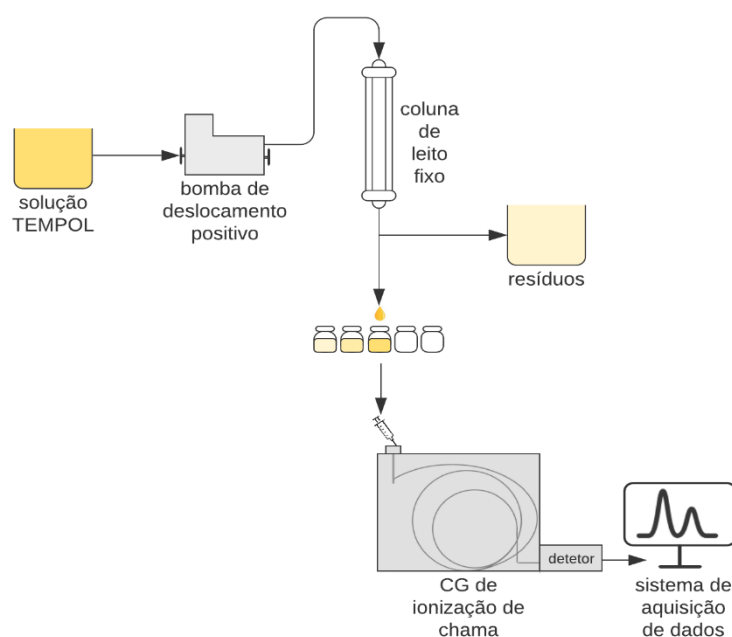


Fig. 4 - Esquema da instalação utilizada nos ensaios de adsorção em leito fixo.

### 3.2.3 Experiências de marcador

As experiências de marcador utilizam substâncias que não modificam a hidrodinâmica da coluna e que são facilmente detetáveis, tendo como objetivo a avaliação da natureza do escoamento do fluido no interior da coluna.

Estas experiências, através da teoria da distribuição dos tempos de residência (DTR), permitem a determinação de parâmetros como a porosidade do leito ( $\varepsilon_b$ ) e a dispersão axial ( $D_{ax}$ ).

A instalação experimental utilizada é semelhante à descrita nos ensaios de leito fixo, contudo, a solução à saída da coluna foi continuamente analisada num espectrofotómetro UV. O marcador utilizado foi o blue dextran 2000, o qual foi detetado no comprimento de onda de 300 nm. A solução de blue dextran 2000 apresentava uma concentração de  $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

As experiências iniciaram-se com a alimentação de água desionizada e degaseificada à coluna através do seu bombeamento pela bomba de deslocamento positivo Gilson 306, a  $3,51 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (carvão ativado) ou a  $3,28 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (resina), ambas à temperatura ambiente. Depois de deixar estabilizar o sistema (e já com a lâmpada do espectrofotômetro ligada) injetou-se um volume de  $200 \mu\text{L}$  da solução de blue dextran e iniciou-se a aquisição de dados.

Os resultados obtidos nas experiências com o carvão ativado indicaram que o blue dextran conseguia aceder a alguns poros do adsorvente, provocando um aumento do valor da porosidade do leito determinada. Esta hipótese foi comprovada pela comparação entre a verdadeira quantidade de adsorvente colocada na coluna ( $7,2 \text{ g}$ ) e a quantidade que estaria na coluna se o valor de  $\varepsilon_b$  fosse o obtido pela experiência de marcador ( $4,1 \text{ g}$ ). Além disso, a configuração da curva comprova que existe entrada de marcador nos poros, uma vez que é assimétrica, isto é, apresenta uma cauda para tempos elevados (ver Apêndice A, onde se encontra a curva obtida na experiência de marcador com o carvão ativado). Assim, os resultados da experiência de marcador com o carvão ativado não foram tidos em consideração neste trabalho.

O resultado da experiência de marcador com a coluna empacotada com a resina encontra-se na Fig. 5.

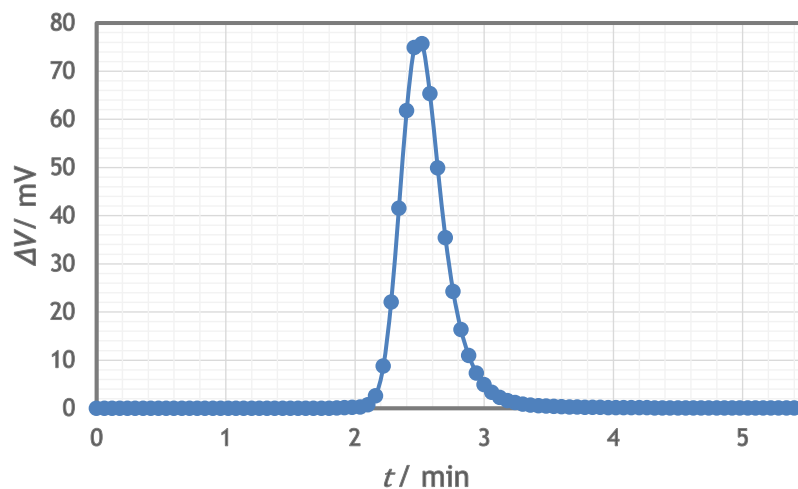


Fig. 5 - Resposta experimental do espectrofotômetro UV na análise de eluição do marcador a  $3,28 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  com a coluna empacotada com a resina.

A partir da distribuição de tempos de residência determina-se o tempo médio de residência ( $\bar{t}_r$ ) e o número de Péclet ( $Pe$ ). Com o tempo médio de residência calcula-se a porosidade do leito e a dispersão axial - equações (8) e (9).

$$\bar{t}_r = \frac{\varepsilon_b L_c}{u_0} \quad (8)$$

Em que  $\bar{t}_r$  é o tempo médio de residência dentro da coluna (min),  $u_0$  é a velocidade superficial ( $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ ),  $L_c$  é o comprimento do leito (m) e  $\varepsilon_b$  é a porosidade do leito.

$$Pe = \frac{u_0 L_c}{\varepsilon_b D_{ax}} \quad (9)$$

Em que  $u_0$  é a velocidade superficial ( $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ ),  $L_c$  é o comprimento do leito (m),  $\varepsilon_b$  é a porosidade do leito e  $D_{ax}$  é a dispersão axial ( $\text{m}^2\cdot\text{min}^{-1}$ ).

### 3.2.4 Modelo matemático de adsorção em leito fixo

O modelo matemático utilizado para simular a adsorção em leito fixo de 4-hidroxi-TEMPO nos dois adsorventes acima referidos inclui um balanço de massa, a isotérmica de equilíbrio de adsorção e uma equação que descreve a transferência de massa no interior das partículas (modelo da força motriz linear - LDF). As hipóteses consideradas neste modelo são:

1. Processo isotérmico;
2. Queda de pressão na coluna desprezável;
3. Escoamento pistão difusional;
4. Soluções diluídas ( $u_0$  constante);
5. Equilíbrio não instantâneo entre a fase líquida e a fase sólida.

#### Balanço de massa

O balanço de massa a um elemento de volume da coluna é expresso pela seguinte equação - equação (10):

$$D_{ax} \frac{\partial^2 C(z, t)}{\partial z^2} - \frac{u_0}{\varepsilon_b} \frac{\partial C(z, t)}{\partial z} = \frac{\partial C(z, t)}{\partial t} + \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \rho_{ap} \frac{\partial \langle q(z, t) \rangle}{\partial t} \quad (10)$$

Em que  $z$  é a posição axial ao longo da coluna (m),  $t$  é a variável tempo (min),  $D_{ax}$  é a dispersão axial ( $\text{m}^2\cdot\text{min}^{-1}$ ),  $u_0$  é a velocidade superficial ( $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ ),  $\varepsilon_b$  é a porosidade do leito,  $\rho_{ap}$  é a massa volúmica aparente em base seca do adsorvente ( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $C$  é a concentração da solução no leito ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) e  $\langle q \rangle$  é a concentração média de soluto adsorvida na partícula ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ).

A dispersão axial é determinada pela seguinte correlação empírica [44] - equação (11):

$$\frac{u_0 d_p}{D_{ax}} = 0,2 + 0,011 \text{Re}^{0,48} \quad 10^{-3} < \text{Re} < 10^3 \quad (11)$$

Em que  $d_p$  é o diâmetro das partículas de adsorvente (m) e  $\text{Re}$  é o número de Reynolds definido pela equação (12).

$$\text{Re} = \frac{\rho_f u_0 d_p}{\mu \times 60} \quad (12)$$

Em que  $\rho_f$  e  $\mu$  correspondem à massa volúmica ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) e à viscosidade ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ) da água, respetivamente.

### Isotérmica de equilíbrio de adsorção

O equilíbrio de adsorção é descrito pela isotérmica de Sips no caso do carvão ativado e pela isotérmica de Henry para o caso da resina, ambas especificadas anteriormente nas equações (6) e (3).

### Transferência de massa nas partículas

A força motriz linear (LDF) é utilizada para descrever a transferência de massa para e nas partículas, considerando um coeficiente LDF efetivo global - equação (13):

$$\frac{\partial \langle q(z, t) \rangle}{\partial t} = k_s (q^*(z, t) - \langle q(z, t) \rangle) \quad (13)$$

Em que  $k_s$  é o coeficiente global de transferência de massa ( $\text{min}^{-1}$ ) e  $q^*$  é a concentração de soluto na fase sólida em equilíbrio com a concentração no leito ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ).

O coeficiente global de transferência de massa considera resistências no filme e interna e foi estimado pela correlação apresentada na equação (14) [45, 46].

$$\frac{1}{k_s} = \frac{r_p}{3 k_f} \rho_{ap} \frac{dq^*}{dC} + \frac{\rho_{ap} r_p^2}{\Omega D_{pe}} \frac{dq^*}{dC} = \frac{r_p}{3 k_f} \rho_{ap} \frac{dq^*}{dC} + \frac{1}{k_{LDF}} \quad (14)$$

Em que  $k_f$  é o coeficiente de transferência de massa no filme ( $\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$ ),  $r_p$  é o raio da partícula de adsorvente (m),  $\frac{dq^*}{dC}$  é o declive da isotérmica de equilíbrio de adsorção ( $\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $\Omega$  é uma constante que é igual a 15 para partículas esféricas,  $D_{pe}$  é a difusividade efetiva nos poros ( $\text{m}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ ) e  $k_{LDF}$  é a constante cinética da LDF ( $\text{min}^{-1}$ ) que é calculada pela equação (15).

$$k_{LDF} = \frac{\Omega D_{pe}}{\rho_{ap} r_p^2 \frac{dq^*}{dC}} \quad (15)$$

O coeficiente de transferência de massa no filme  $k_f$  é obtido pela correlação de Ranz-Marshall [36]- equação (16).

$$\text{Sh} = \frac{k_f d_p}{D_m} = 2,0 + 0,6 \left( \frac{\mu \times 60}{\rho_f D_m} \right)^{1/3} \left( \frac{\rho_f u_0 d_p}{\mu \times 60} \right)^{1/2} = 2,0 + 0,6 \text{Sc}^{1/3} \text{Re}^{1/2} \quad (16)$$

Em que Sh e Sc são os números de Sherwood e Schimdt, respetivamente e  $D_m$  é a difusividade molecular do 4-hidroxi-TEMPO em água ( $\text{m}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ ). Esta última foi estimada pelo método de Wilke-Chang [33], equação (17).

$$D_m = \left( 7,4 \times 10^{-8} \frac{T \sqrt{\varphi M}}{\mu \times 10^3 \times V_m^{0,6}} \right) \times 60 \times 10^{-4} \quad (17)$$

Em que  $T$  é a temperatura absoluta (K),  $\varphi$  é o fator de associação do solvente estabelecido como 2,6 para a água,  $M$  é a massa molar do solvente ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) e  $V_m$  é o volume molar do soluto

à temperatura normal de ebulição ( $144,93 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) e  $(\mu \times 10^3)$  é a viscosidade da água em cP.

A difusividade efetiva nos poros,  $D_{pe}$ , é calculada pela equação (18).

$$D_{pe} = \frac{\varepsilon_p D_m}{\tau} \quad (18)$$

Em que  $\varepsilon_p$  é a porosidade da partícula e  $\tau$  é o fator de tortuosidade cujo valor é 2,0.

### Condições fronteira

As condições fronteira para o balanço de massa são as de Danckwerts - equações (19) e (20).

$$z = 0, \quad D_{ax} \left. \frac{\partial C(z, t)}{\partial z} \right|_{z=0} = \frac{u_0}{\varepsilon_b} [C(0, t) - C_{feed}] \quad (19)$$

$$z = L_c, \quad \left. \frac{\partial C(z, t)}{\partial z} \right|_{z=L_c} = 0 \quad (20)$$

Em que  $C_{feed}$  é a concentração da solução de 4-hidroxi-TEMPO a ser alimentada à coluna ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

### Condições iniciais

As condições iniciais dependem do estado de regeneração do adsorvente, i.e., se o adsorvente se encontra completamente regenerado ou se ainda contém soluto adsorvido, no início dos ensaios de leito fixo. Uma vez que nas experiências realizadas o adsorvente não se encontrava completamente regenerado, as condições iniciais são as apresentadas nas equações (21) e (22).

$$C(z, 0) = C_0 \quad (21)$$

$$\langle q(z, 0) \rangle = q^*(z, 0) \quad (22)$$

Em que  $C_0$  é a concentração da solução que se encontra dentro da coluna no início da experiência ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

Este modelo é igualmente válido para simular as experiências de dessorção em leito fixo.

O modelo matemático descrito pelas equações (10) a (22) foi resolvido utilizando o *software* gPROMS®. O método numérico utilizado foi o método das diferenças finitas centradas (CFDM) de segunda ordem com uma matriz uniforme de 300 intervalos e uma tolerância absoluta de  $1 \times 10^{-5}$ .

### 3.2.5 Modelo matemático da bombagem paramétrica por modelação da temperatura

Avaliou-se, ainda, a potencialidade da aplicação da bombagem paramétrica por modelação da temperatura na purificação da corrente de interesse que contém 4-hidroxi-TEMPO a uma concentração de  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , utilizando os dois adsorventes, através de simulações do processo cíclico no gPROMS®.

Considerou-se um sistema aberto de bombagem paramétrica a operar em modo recuperativo cujo leito possui 80 cm de altura e 9 cm de diâmetro. Cada ciclo é dividido em um semiciclo quente e um semiciclo frio e o número de ciclos,  $n_{\text{ciclos}}$ , é definido no início do processo. O processo inicia-se com a coluna em equilíbrio com a solução de alimentação à temperatura do semiciclo frio e com esta solução contida no reservatório de base. No semiciclo quente a solução desloca-se do reservatório de base até ao reservatório de topo. Simultaneamente é retirado o produto de topo e é alimentada nova solução ao reservatório de topo. No semiciclo frio a solução desloca-se do reservatório de topo até ao reservatório de base e durante este semiciclo é retirado o produto de base.

O volume de solução que se desloca do reservatório de topo para o de base durante o semiciclo frio denomina-se volume deslocado,  $Q(\pi/\omega)$ , e corresponde ao volume de solução que se deslocaria na coluna se o sistema fosse fechado, ou seja, o produto do caudal de solução no sistema fechado ( $Q$ ) pela duração de um semiciclo ( $\pi/\omega$ ), onde  $\omega$  é a frequência de mudança de temperatura [37].

A temperatura da solução alimentada à coluna durante o semiciclo quente é 333 K e durante o semiciclo frio é 293 K.

As equações do modelo incluem, para além do balanço de massa (equação (10), adaptada a cada semiciclo), da isotérmica de equilíbrio correspondente ao adsorvente em causa (equações (3) ou (6)) e da transferência de massa nas partículas (equação (13)) descritas anteriormente, um balanço energético e equações de balanço aos reservatórios.

Ademais, assume-se [37]:

1. Um modelo pseudo-homogéneo unidimensional para a transferência de calor;
2. Propriedades físicas do fluido e do sólido constantes;
3. Efeito desprezável do regime transiente de temperatura nos parâmetros de transferência de calor e massa;
4. Reservatórios de topo e base perfeitamente agitados.

### Balço energético

O balanço energético na coluna é descrito pela equação (23) [47]:

$$\left[ \rho_f C_{p_f} \varepsilon_b + \rho_{ap} C_{p_s} (1 - \varepsilon_b) \right] \frac{\partial T(z, t)}{\partial t} = K_{ae} \frac{\partial^2 T(z, t)}{\partial z^2} \pm \rho_f C_{p_f} u_0 \frac{\partial T(z, t)}{\partial z} - h_w a_w (T - T_{amb}) + (-\Delta H) \times 10^{-3} \times \frac{\partial \langle q(z, t) \rangle}{\partial t} \quad (23)$$

Em que  $C_{p_f}$  e  $C_{p_s}$  são as capacidades caloríficas específicas da água e do adsorvente ( $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ), respetivamente,  $K_{ae}$  é a condutividade térmica efetiva axial ( $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ),  $h_w$  é o coeficiente global de transferência de calor na parede da coluna ( $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ),  $a_w$  é a área específica da parede da coluna ( $\text{m}^{-1}$ ),  $T_{amb}$  é a temperatura ambiente (K) e  $\Delta H$  é a entalpia de adsorção ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Considerando  $z = 0$  na base da coluna e  $z = L_c$  no topo, no termo  $\pm \rho_f C_{p_f} u_0 \frac{\partial T(z, t)}{\partial z}$  o sinal “+” corresponde ao semiciclo frio e o sinal “-” corresponde ao semiciclo quente.

A condutividade térmica efetiva axial,  $K_{ae}$ , relaciona-se com o número de Péclet para a transferência de calor,  $Pe_h$ , pela equação (24).

$$Pe_h = \frac{u_0 \rho_f C_{p_f} L_c}{\varepsilon_b K_{ae}} \quad (24)$$

### Balços aos reservatórios

- Semiciclo quente

As equações de balanço ao reservatório de topo apresentam-se nas equações (25) e (26).

$$\frac{dV_{TP}}{dt} = Q_{hc} + \phi_B \frac{Q(\pi/\omega)}{t_{hc}} \quad (25)$$

$$\frac{dC_{TP}}{dt} = \frac{Q_{hc}}{V_{TP}} (C(L_c, t) - C_{TP}) + \frac{(\phi_B + \phi_T)}{V_{TP}} \frac{Q(\pi/\omega)}{t_{hc}} (C_{feed} - C_{TP}) \quad (26)$$

Em que  $V_{TP}$  é o volume de solução no reservatório de topo ( $\text{m}^3$ ),  $Q_{hc}$  é o caudal do semiciclo quente ( $\text{m}^3\cdot\text{min}^{-1}$ ),  $Q(\pi/\omega)$  é o volume deslocado ( $\text{m}^3$ ),  $t_{hc}$  é o tempo do semiciclo quente (min),  $C_{TP}$  e  $C_{feed}$  são as concentrações no reservatório de topo e a concentração de alimentação ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), respetivamente, e  $\phi_B$  e  $\phi_T$  são as frações do volume deslocado,  $Q(\pi/\omega)$ , que são retiradas como produtos de base e topo.

As equações de balanço ao reservatório de base apresentam-se nas equações (27) e (28).

$$\frac{dV_{BP}}{dt} = -Q_{hc} \quad (27)$$

$$\frac{dC_{BP}}{dt} = 0 \quad (28)$$

Em que  $V_{BP}$  é o volume de solução no reservatório de base ( $m^3$ ) e  $C_{BP}$  é a concentração no reservatório de base ( $mg \cdot L^{-1}$ ).

- Semiciclo frio

As equações de balanço ao reservatório de topo apresentam-se nas equações (29) e (30).

$$\frac{dV_{TP}}{dt} = -Q_{cc} \quad (29)$$

$$\frac{dC_{TP}}{dt} = 0 \quad (30)$$

Em que  $Q_{cc}$  é o caudal do semiciclo frio ( $m^3 \cdot min^{-1}$ ).

As equações de balanço ao reservatório de base apresentam-se nas equações (31) e (32).

$$\frac{dV_{BP}}{dt} = Q_{cc} - \phi_B \frac{Q(\pi/\omega)}{t_{cc}} \quad (31)$$

$$\frac{dC_{BP}}{dt} = \frac{Q_{cc}}{V_{BP}} (C(0, t) - C_{BP}) \quad (32)$$

Em que  $t_{cc}$  é o tempo do semiciclo frio (min).

### Condições fronteira

As condições fronteira para as equações incluídas no modelo da bombagem paramétrica estão detalhas nas equações (33) a (40).

- Semiciclo quente

$$z = 0, \quad C(0, t) = C_{BP} \quad (33)$$

$$T = T_{hc} \quad (34)$$

$$z = L_c, \quad \frac{dC(z, t)}{dz} = 0 \quad (35)$$

$$\frac{dT(z, t)}{dz} = 0 \quad (36)$$

- Semiciclo frio

$$z = 0, \quad \frac{dC(z, t)}{dz} = 0 \quad (37)$$

$$\frac{dT(z, t)}{dz} = 0 \quad (38)$$

$$z = L_c, \quad C(L_c, t) = C_{TP} \quad (39)$$

$$T = T_{cc} \quad (40)$$

Em que  $T_{hc}$  e  $T_{cc}$  são as temperaturas da solução alimentada à coluna durante o semiciclo quente e o semiciclo frio (K), respetivamente.

### Condições iniciais

As condições iniciais para as equações incluídas no modelo estão apresentadas nas equações (41) a (47).

$$C(z, 0) = C_{\text{feed}} \quad (41)$$

$$\langle q(z, 0) \rangle = q^*(z, 0) \quad (42)$$

$$T(z, 0) = T_{\text{cc}} \quad (43)$$

$$V_{\text{TP}} = 0 \quad (44)$$

$$V_{\text{BP}} = (1 - \phi_B) Q(\pi/\omega) \quad (45)$$

$$C_{\text{TP}} = 0 \quad (46)$$

$$C_{\text{BP}} = C_{\text{feed}} \quad (47)$$

Os tempos dos semiciclos frio e quente são calculados tendo por base as definições dos caudais de cada um dos semiciclos - equações (48) e (49), respetivamente.

$$Q_{\text{cc}} = \frac{Q(\pi/\omega)}{t_{\text{cc}}} \quad (48)$$

$$Q_{\text{hc}} = \frac{(1 - \phi_B) Q(\pi/\omega)}{t_{\text{hc}}} \quad (49)$$

O caudal de alimentação,  $Q_{\text{feed}}$  ( $\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ), é determinado tendo em consideração a quantidade de produto de topo e de base retiradas - equação (50).

$$Q_{\text{feed}} = \frac{(\phi_T + \phi_B) Q(\pi/\omega)}{t_{\text{hc}}} \quad (50)$$

### 3.2.6 Métodos instrumentais de análise

#### Espetrofotometria

A espectrofotometria é um método instrumental de análise que mede a interação da radiação eletromagnética com os materiais [48]. Quando uma radiação incide numa substância, parte da energia é refletida, outra é dispersa e a restante é transmitida. A razão entre as intensidades dos feixes à entrada da célula e à saída da célula é denominada de transmitância,  $T_r$ .

A absorvância,  $A$ , está relacionada com a transmitância de acordo com a equação (51).

$$A = -\log T_r \quad (51)$$

O conhecimento da absorvância permite a determinação da concentração de soluções através da lei de Lambert-Beer [49] - equação (52).

$$A = \varepsilon b C \quad (52)$$

Em que  $C$  é a concentração da solução ( $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ),  $\varepsilon$  é a absorvidade molar ( $\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) e  $b$  é o percurso ótico (cm).

O espectrofotómetro utilizado na determinação da absorvância de amostras neste trabalho foi o Spectroquant Prove 300, que permite análises na gama ultravioleta-visível.

De modo a seleccionar o(s) comprimentoo(s) de onda a que se deve(m) analisar as amostras, traçaram-se os espectros de absorção para soluções padrão de diferentes concentrações, utilizando uma célula de 10 mm. Estas soluções foram preparadas a partir de sucessivas diluições da solução de 4-hidroxi-TEMPO fornecida pela CIRES ( $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Preparou-se ainda uma solução de  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  com os cristais adquiridos da Sigma-Aldrich (pureza de 97 %) de forma a garantir que os comprimentos de onda correspondentes aos valores absorvância máximos correspondiam ao 4-hidroxi-TEMPO.

Os espectros de absorção para as diferentes soluções encontram-se traçados na Fig. 6, bem como a respetiva identificação da concentração da solução.

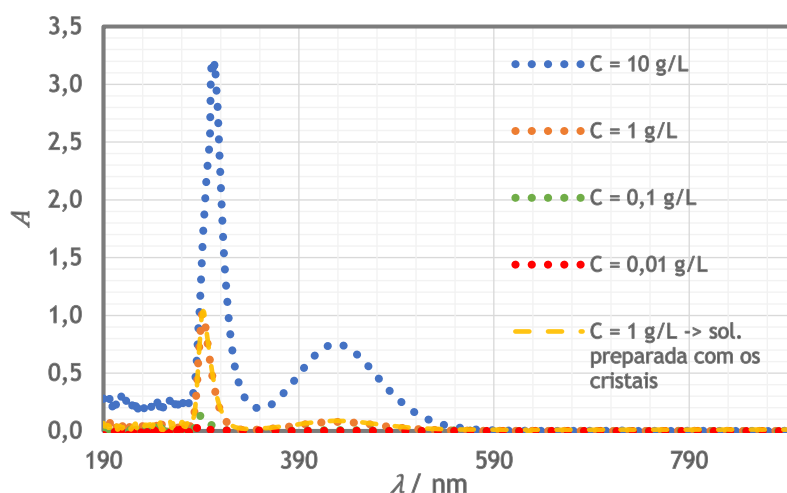


Fig. 6 - Espectros de absorção obtidos para soluções de diferente concentração.

A fim de obter o máximo de sensibilidade seleccionou-se o comprimento de onda de absorvância máxima em cada uma das zonas do espectro. No caso da zona ultravioleta, o comprimento de onda seleccionado para o método de análise foi 302 nm. Enquanto que na zona visível o comprimento de onda seleccionado foi 430 nm.

Tendo os comprimentos de onda definidos, obtiveram-se as correspondentes retas de calibração através da medição da absorvância de soluções padrão preparadas a partir de sucessivas diluições da solução de 4-hidroxi-TEMPO fornecida pela CIRES. Estas retas de calibração permitem a determinação da concentração de uma solução de 4-hidroxi-TEMPO através da medição da sua absorvância.

A reta de calibração obtida para o comprimento de onda de 302 nm é válida para concentrações entre os 100 mg·L<sup>-1</sup> e os 5000 mg·L<sup>-1</sup>, e está representada na Fig. 7. A reta de calibração para o comprimento de onda de 430 nm está representada na Fig. 8 e é válida para concentrações entre os 5 g·L<sup>-1</sup> e os 40 g·L<sup>-1</sup>.

A espectrofotometria continua a ser uma técnica comumente utilizada devido à sua simplicidade, rapidez de análise, precisão e exatidão [50]. No entanto, a cromatografia gasosa é caracterizada por apresentar maior sensibilidade, tendo sido por isso selecionada como método de análise para amostras de concentrações inferiores a 100 mg·L<sup>-1</sup> e para as amostras recolhidas durante as experiências de leito fixo.

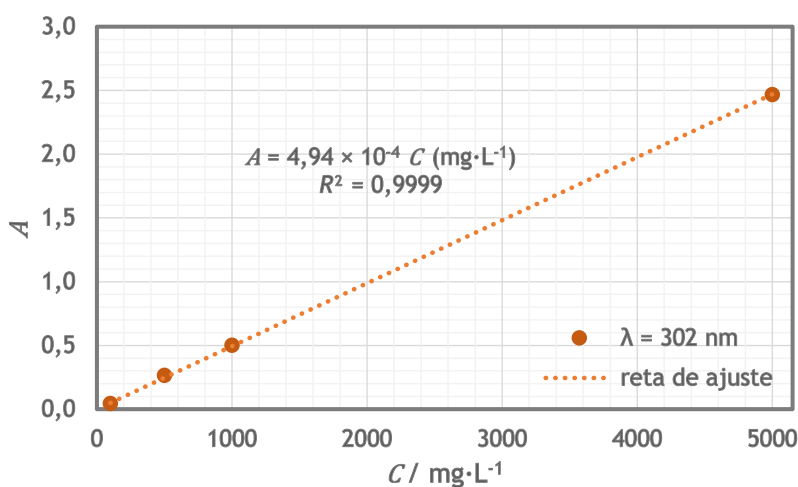


Fig. 7 - Curva de calibração de 4-hidroxi-TEMPO para o comprimento de onda de 302 nm, válida entre 100 mg·L<sup>-1</sup> e 5000 mg·L<sup>-1</sup>.

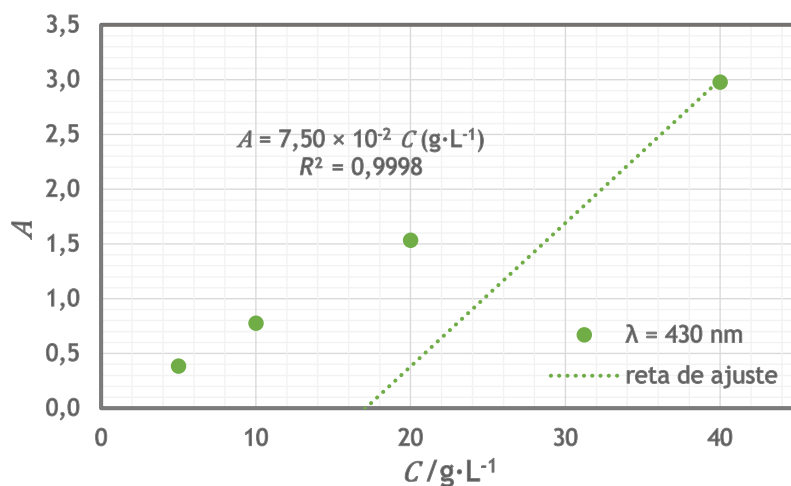


Fig. 8 - Curva de calibração de 4-hidroxi-TEMPO para o comprimento de onda de 430 nm, válida entre 5 g·L<sup>-1</sup> e 40 g·L<sup>-1</sup>.

#### Cromatografia gasosa com detetor de ionização de chama

A cromatografia é uma técnica de separação que permite separar, identificar e quantificar componentes numa mistura. Os componentes a ser separados são distribuídos entre duas fases, uma fase estacionária na qual é possível o estabelecimento de relações de afinidade com os componentes da amostra e uma fase móvel que transporta a amostra a analisar [51].

O tipo de cromatografia aplicada neste trabalho foi a cromatografia gás-sólido através da utilização do cromatógrafo gasoso Shimadzu (GC 2010-Plus) com detetor de ionização de chama. Neste caso, a fase móvel (gás de arraste) é o hélio e a fase estacionária é um filme de 5 % fenil / 95 % metil polisilfenileno-siloxano no interior de uma coluna capilar BPX5 (SGE). A coluna tem um comprimento igual a 30 m, um diâmetro de 0,25 mm e espessura de filme de 0,25  $\mu\text{m}$ .

As condições operatórias deste método de análise foram conseguidas após otimização do método de análise já definido por Sousa [42] e são as seguintes:

- Caudal do gás de arraste: 1  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ;
- Volume de injeção: 1  $\mu\text{L}$ ;
- Split: 5;
- Temperatura do injetor e do detetor: 573 K;
- Perfil de temperatura no forno: 403 K durante 15 minutos, seguido de um aumento de 313  $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$  até atingir a temperatura de 553 K, mantendo esta temperatura durante 5 min.

O tempo de retenção do 4-hidroxi-TEMPO é, aproximadamente, 10 min.

Após definição do método, determinou-se a reta de calibração através da análise de soluções padrão de diferentes concentrações preparadas a partir de sucessivas diluições de uma solução mãe de 2000  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  obtida pela dissolução dos cristais de 4-hidroxi-TEMPO adquiridos da Sigma-Aldrich.

A reta de calibração para a cromatografia gasosa está representada na Fig. 9 e é válida até 2000  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

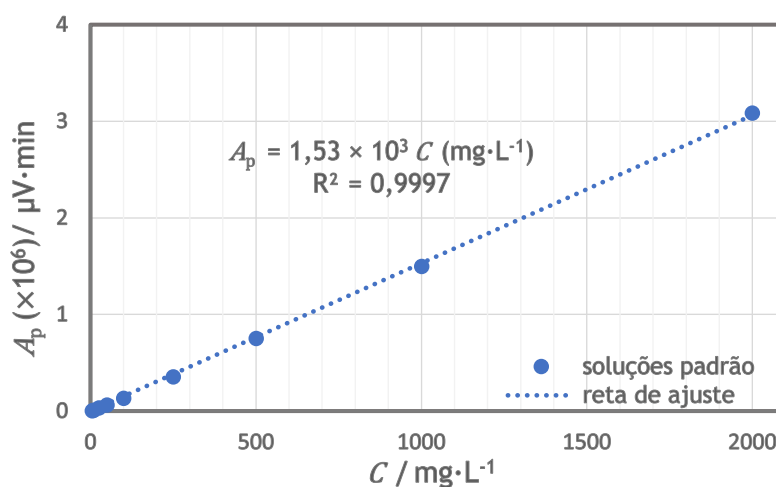


Fig. 9 - Curva de calibração, área do pico ( $A_p$ ) vs concentração ( $C$ ), de 4-hidroxi-TEMPO válida até 2000  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

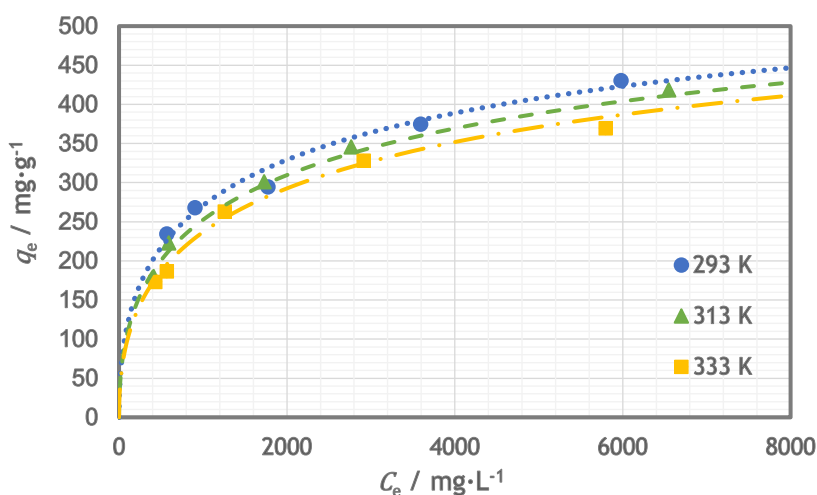
## 4 Resultados e Discussão

### 4.1 Equilíbrio de adsorção

Os resultados experimentais do equilíbrio de adsorção foram ajustados pelo modelo de Sips no caso do carvão ativado e pelo modelo linear no caso da resina. Os parâmetros dos dois modelos foram obtidos pela minimização da soma dos quadrados dos resíduos, recorrendo à ferramenta Solver do Microsoft Excel e encontram-se na Tabela 4.

As isotérmicas de equilíbrio de adsorção experimentais do 4-hidroxi-TEMPO no carvão ativado foram ajustadas não só pelo modelo de Sips, mas também pelos modelos de Langmuir e Freundlich. No entanto, com base no somatório dos quadrados dos resíduos, concluiu-se que o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais é o modelo de Sips. Por outro lado, para a resina, os dados experimentais sugeriram uma relação linear entre a concentração da solução e a concentração de equilíbrio no adsorvente, tendo sido por isso ajustados pelo modelo linear.

Na Fig. 10 encontram-se as isotérmicas de equilíbrio de adsorção experimentais do 4-hidroxi-TEMPO no carvão ativado às temperaturas de 293, 313 e 333 K.



**Fig. 10** - Isotérmicas de equilíbrio de adsorção de 4-hidroxi-TEMPO no carvão ativado às temperaturas de 293, 313 e 333 K. Os símbolos representam os pontos experimentais e as linhas o ajuste pelo modelo de Sips.

Na Fig. 11 estão representadas as isotérmicas de equilíbrio de adsorção experimentais do 4-hidroxi-TEMPO na resina às temperaturas de 293, 313 e 333 K.

Em ambos os casos, verifica-se que com o aumento da temperatura a quantidade de 4-hidroxi-TEMPO adsorvida na fase sólida diminui, o que é o expectável uma vez que a adsorção é um processo exotérmico.

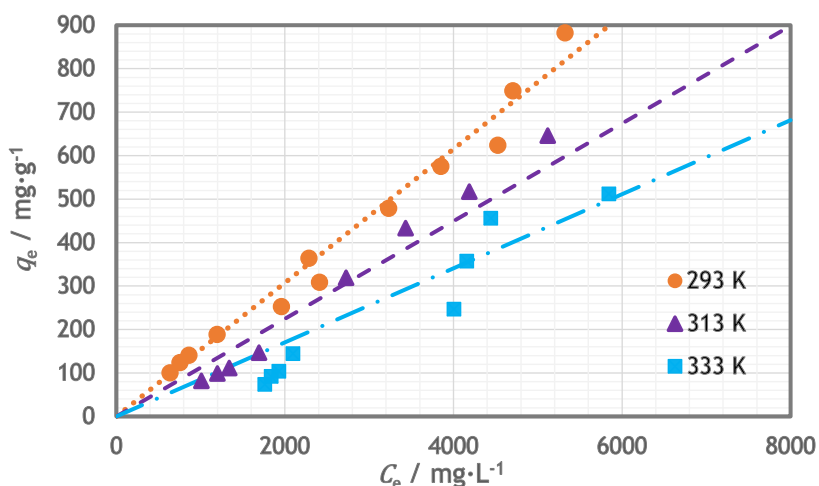
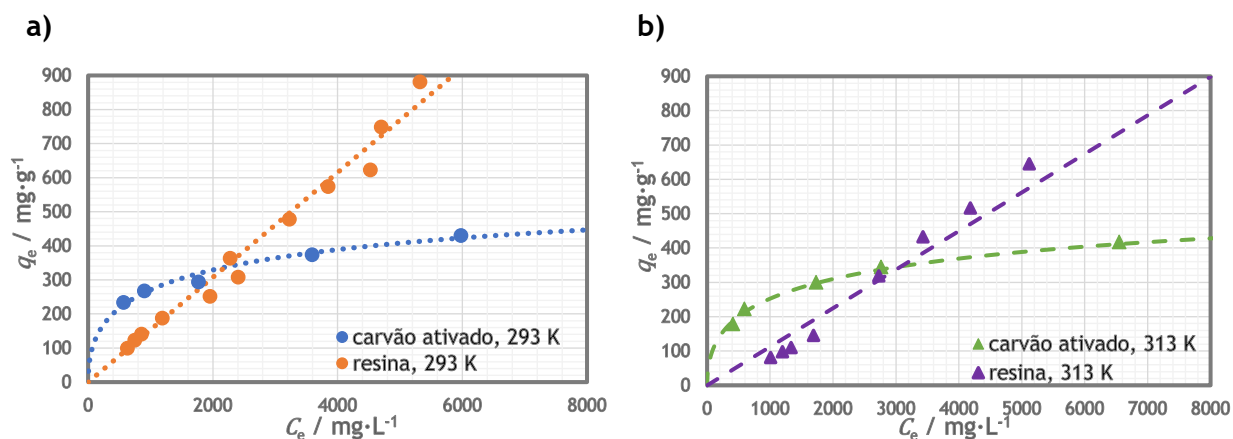


Fig. 11 - Isotérmicas de equilíbrio de adsorção de 4-hidroxi-TEMPO na resina às temperaturas de 293, 313 e 333 K. Os símbolos representam os pontos experimentais e as linhas o ajuste pelo modelo de Henry.

Tabela 4 - Parâmetros determinados pelo ajuste dos modelos de Sips e de Henry aos dados experimentais de equilíbrio de adsorção no carvão e na resina, respectivamente.

Carvão ativado BPL	Modelo de Sips	$q_m / \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	709,36
		$n$	2,05
		$K_S^\infty / \text{L}^{1/2,05} \cdot \text{mg}^{-1/2,05}$	$3,73 \times 10^{-3}$
		$-\Delta H / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	4,3
Resina Dowex 50WX2	Modelo de Henry	$K_H^\infty / \text{L}\cdot\text{g}^{-1}$	$1,13 \times 10^{-3}$
		$-\Delta H / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	12,0

A Fig. 12 compara os resultados experimentais do equilíbrio de adsorção obtidos com o carvão e com a resina às três temperaturas estudadas. Estas representações gráficas permitem constatar que o carvão ativado apresenta maior capacidade de adsorção em relação à resina até  $C_e \approx 2500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  à temperatura de 293 K,  $C_e \approx 3000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  à temperatura de 313 K e  $C_e \approx 4000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  à temperatura de 333 K.



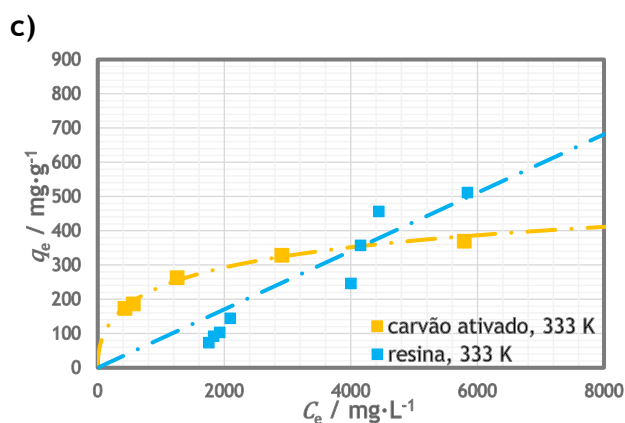


Fig. 12 - Comparação entre os resultados experimentais (pontos) e o comportamento previsto pelo modelo (linhas) para as isotérmicas de equilíbrio de adsorção do inibidor em cada um dos adsorventes estudados, às temperaturas de: a) 293 K; b) 313 K e c) 333 K.

## 4.2 Experiências de leito fixo

### 4.2.1 Carvão ativado

As curvas de rutura de 4-hidroxi-TEMPO obtidas a partir das experiências de leito fixo com o carvão ativado bem como as curvas experimentais de dessorção a 293 K e a 313 K encontram-se representadas na Fig. 13.

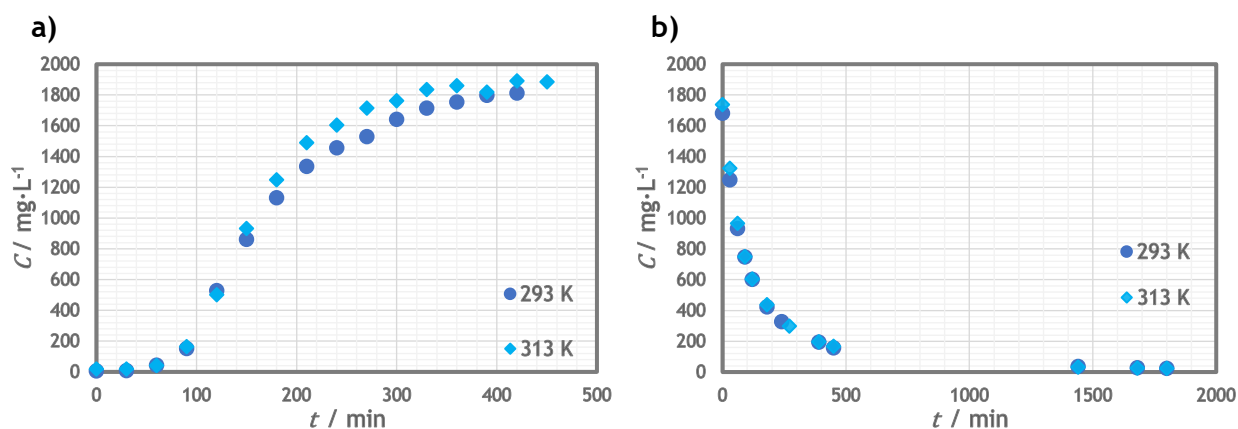


Fig. 13 - Efeito da temperatura na adsorção, em ensaios de leito fixo com o carvão ativado: a) adsorção; b) dessorção.

O efeito da temperatura é verificado pela saturação mais rápida à temperatura de 313 K, uma vez que a temperaturas mais elevadas a capacidade de adsorção é menor. O mesmo seria de esperar na etapa de dessorção, no entanto, devido a efeitos dispersivos, a diferença entre as duas curvas experimentais não é visível.

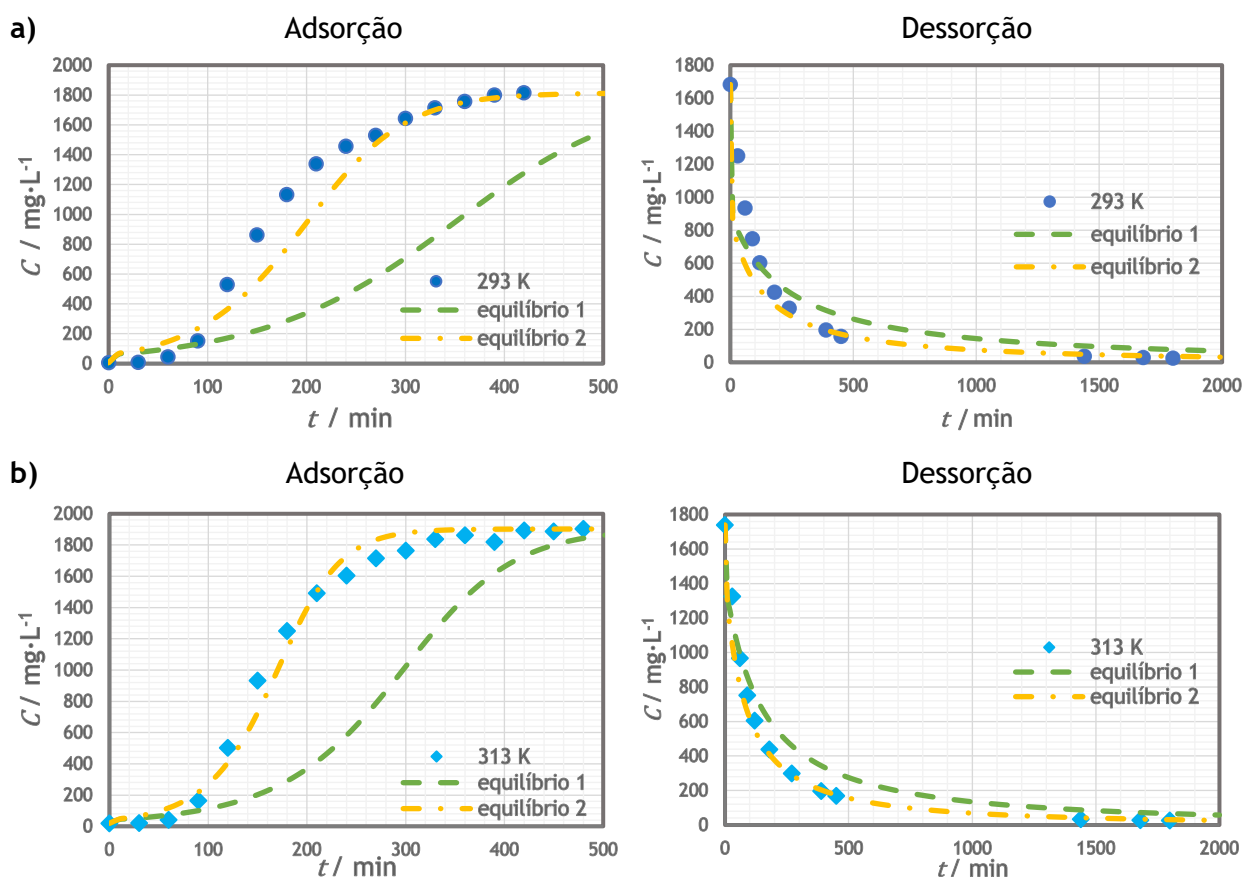
As condições iniciais da coluna,  $C_0$ , a concentração da solução de alimentação de 4-hidroxi-TEMPO,  $C_{feed}$ , o caudal de alimentação,  $Q$ , e a porosidade do leito,  $\varepsilon_b$ , para cada um dos ensaios, estão sumarizados na Tabela 5. No início dos ensaios de adsorção o adsorvente não se encontrava completamente regenerado, tendo-se tido em consideração esse aspeto nas simulações da adsorção em leito fixo.

**Tabela 5** - Condições experimentais dos ensaios de adsorção e dessorção com o carvão às temperaturas de 293 K e 313 K.

			$C_{\text{feed}}$ / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$C_0$ / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$Q$ / $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	$\epsilon_b$
Carvão ativado	Adsorção	$T = 293 \text{ K}$	1814	6	3,51	0,4
		$T = 313 \text{ K}$	1902	19		
	Regeneração	$T = 293 \text{ K}$	0	1683		
		$T = 313 \text{ K}$	0	1739		

O modelo matemático anteriormente descrito foi utilizado para prever as curvas de rutura e de dessorção e compará-las com as curvas obtidas experimentalmente, recorrendo ao gPROMS®.

Na Fig. 14 são comparadas as curvas de rutura e de dessorção experimentais obtidas com o carvão ativado, às temperaturas de 293 e 313 K, com as curvas previstas pelo modelo matemático detalhado na secção 3.2.4, considerando os parâmetros da isotérmica indicados na Tabela 4 (- - equilíbrio 1).



**Fig. 14** - Comparação entre as curvas de rutura e dessorção experimentais e as curvas simuladas com as isotérmicas de equilíbrio obtidas com carvão fresco (- - equilíbrio 1) e as isotérmicas de equilíbrio reversível (- · - equilíbrio 2), às temperaturas: a) 293 K; b) 313 K.

A análise desta representação gráfica permite constatar que a quantidade adsorvida de 4-hidroxi-TEMPO prevista pelo modelo é superior à quantidade adsorvida observada experimentalmente, o que evidencia a existência de uma falha no modelo de equilíbrio de adsorção apresentado anteriormente ou no próprio ensaio de leito fixo. De facto, comparando a quantidade adsorvida de 4-hidroxi-TEMPO na experiência de leito fixo a 293 K, equação (53), com a quantidade adsorvida prevista pela isotérmica de equilíbrio a 293 K para a mesma concentração de equilíbrio, confirma-se que esta última é cerca do dobro da primeira, como se verifica na Tabela 6.

$$q_{\text{ads}} = Q \times 10^{-3} \times \frac{1}{m_{\text{ads}}} \times \int_0^{\infty} (C_{\text{feed}} - C) dt \quad (53)$$

Em que  $q_{\text{ads}}$  é a quantidade de 4-hidroxi-tempo adsorvida no carvão ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ),  $Q$  é o caudal da solução de alimentação ( $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ),  $m_{\text{ads}}$  é a massa de adsorvente dentro da coluna de leito fixo (g) e  $C_{\text{feed}}$  é a concentração da solução de alimentação ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

**Tabela 6** - Comparação entre a quantidade adsorvida de 4-hidroxi-TEMPO prevista pela isotérmica e a observada no ensaio de adsorção em leito fixo.

Isotérmica de Sips a 293 K		Ensaio de adsorção em leito fixo a 293 K	
$C_e / (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$q_e / (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$C_{\text{feed}} / (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$q_{\text{ads}} / (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$
1814	321	1814	151

Assim, de modo a identificar a origem desta desigualdade, realizou-se uma experiência em adsorvedor descontínuo com o carvão ativado a 293 K.

Sabendo a concentração de equilíbrio que se pretendia atingir e sabendo a quantidade adsorvida no equilíbrio pela isotérmica e pela curva de rutura, determinou-se a concentração inicial da solução que deveria ser utilizada em cada um dos casos, através de um balanço de massa ao adsorvedor fechado no equilíbrio. Considerando a média dessas concentrações iniciais, preparou-se uma solução com essa concentração e colocou-se 100 mL da mesma num gobelé com 1 g de adsorvente seco não fresco. O restante procedimento foi igual ao descrito na secção 3.2.1.

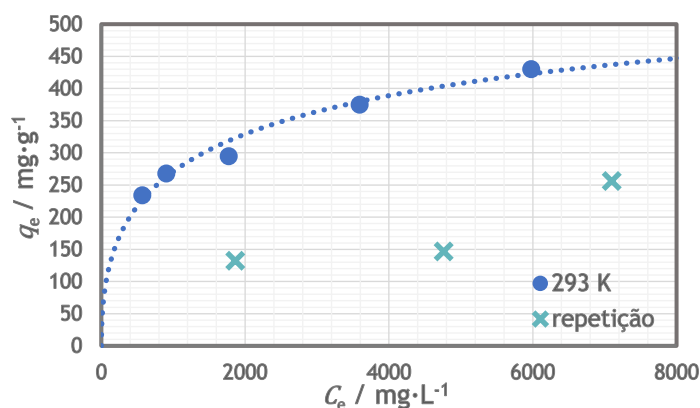
Na Tabela 7 encontram-se as condições iniciais e as condições de equilíbrio deste ensaio. Os resultados obtidos permitem aferir que a quantidade adsorvida de 4-hidroxi-TEMPO se aproxima da quantidade adsorvida obtida no ensaio de adsorção em leito fixo, eliminando a hipótese do erro se encontrar nos ensaios de leito fixo.

**Tabela 7** - Condições iniciais e de equilíbrio do ensaio em adsorvedor descontínuo para confirmação do equilíbrio de leito fixo.

Condições iniciais			Condições de equilíbrio	
$C_0 / \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$m_s / \text{g}$	$V / \text{mL}$	$C_e / (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$q_e / (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$
3825	1,0	100	2574	124

A origem da discrepância observada encontra-se, conseqüentemente, nas isotérmicas de equilíbrio de adsorção determinadas. Começou-se por analisar os procedimentos aplicados na determinação das isotérmicas e nos ensaios de adsorção em leito fixo, tendo-se notado a seguinte diferença entre os dois procedimentos: no primeiro, as isotérmicas de equilíbrio foram determinadas com adsorvente fresco enquanto que, no segundo, as curvas de ruptura (apresentadas na Fig. 13) foram obtidas com adsorvente previamente utilizado. Este facto, aliado à perda de capacidade do adsorvente verificada na Fig. 14, indica que poderá existir fisissorção (adsorção física) forte ou até mesmo adsorção química de 4-hidroxi-TEMPO no carvão ativado, para além de adsorção física. Isto é, existe uma fração de adsorvato que interage fortemente com a superfície do adsorvente e que não é possível desorver apenas com água, provocando uma perda de capacidade do adsorvente, que neste caso se verificou ser apenas do primeiro para o segundo ciclo de utilização (ver Apêndice B).

A confirmação desta hipótese foi obtida através da repetição da determinação de três pontos da isotérmica de equilíbrio, a 293 K, com carvão ativado não fresco. A Fig. 15 apresenta os 3 pontos repetidos juntamente com os pontos da isotérmica de equilíbrio de adsorção determinados com carvão fresco a 293 K (apresentados anteriormente na Fig. 10). A perda de capacidade observada com o carvão ativado não fresco (43 %) comprova a possível existência de adsorção química ou, pelo menos, uma fisissorção forte dificilmente regenerável com água. No entanto, serão necessárias experiências à microescala para indagar a verdadeira natureza da adsorção.



**Fig. 15** - Comparação entre a isotérmica de equilíbrio de adsorção determinada com carvão fresco (●) e os 3 pontos repetidos com carvão não fresco (×), a 293 K. Os símbolos representam os pontos experimentais e a linha o ajuste pelo modelo de Sips.

Posto isto, determinaram-se as hipotéticas isotérmicas de equilíbrio de adsorção reversíveis através do produto da quantidade adsorvida prevista pela isotérmica de Sips com o carvão fresco (Fig. 10) por um fator de perda de capacidade de 0,57. As isotérmicas obtidas encontram-se representadas no Apêndice C e foram utilizadas para descrever o equilíbrio de adsorção de 4-hidroxi-TEMPO no carvão ativado em todas as restantes simulações.

As simulações da adsorção de 4-hidroxi-TEMPO no carvão ativado em leito fixo foram refeitas tendo em consideração o equilíbrio de adsorção reversível e encontram-se igualmente representadas na Fig. 14 (--- equilíbrio 2).

A análise da curva correspondente à simulação cujo equilíbrio considerado é reversível (--- equilíbrio 2) permite concluir que o modelo representa satisfatoriamente os fenómenos de adsorção e dessorção em leito fixo. No entanto, prevê uma resistência à transferência de massa ligeiramente superior àquela observada experimentalmente. Face a este problema, realizou-se um estudo paramétrico no qual foram alterados individualmente os parâmetros de transferência de massa do modelo, mantendo os restantes constantes, com o objetivo de aproximar os resultados previstos pelo modelo aos experimentais.

Na Fig. 16 apresentam-se os resultados do estudo paramétrico na adsorção em leito fixo a 293 e 313 K para o coeficiente de transferência de massa no filme,  $k_f$ , e para o coeficiente de transferência de massa interna,  $k_{LDF}$ . A variação dos parâmetros foi feita através da multiplicação ou divisão dos valores obtidos através da correlação descrita na secção 3.2.4, para o respetivo coeficiente de transferência de massa, por diferentes fatores, como mostra a Fig. 16. Os resultados deste estudo mostram que o produto do valor de  $k_f$  determinado pela correlação descrita na secção 3.2.4 - equação (16) - por um fator de 5, mantendo os restantes parâmetros do modelo constantes, permite aproximar a adsorção em leito fixo simulada dos resultados experimentais. Por outro lado, o produto por um fator de 2 do valor de  $k_{LDF}$  determinado pela correlação descrita na secção 3.2.4 - equação (15) também permite aproximar a adsorção em leito fixo simulada dos resultados experimentais. Os resultados do estudo à temperatura de 313 K indicaram que os parâmetros previstos pelo modelo eram os que melhor se ajustavam aos dados experimentais.

Os resultados do estudo paramétrico na dessorção em leito fixo a 293 K e 313 K encontram-se no Apêndice D.1. As conclusões retiradas do estudo paramétrico efetuado na adsorção em leito fixo são igualmente aplicáveis para a dessorção.

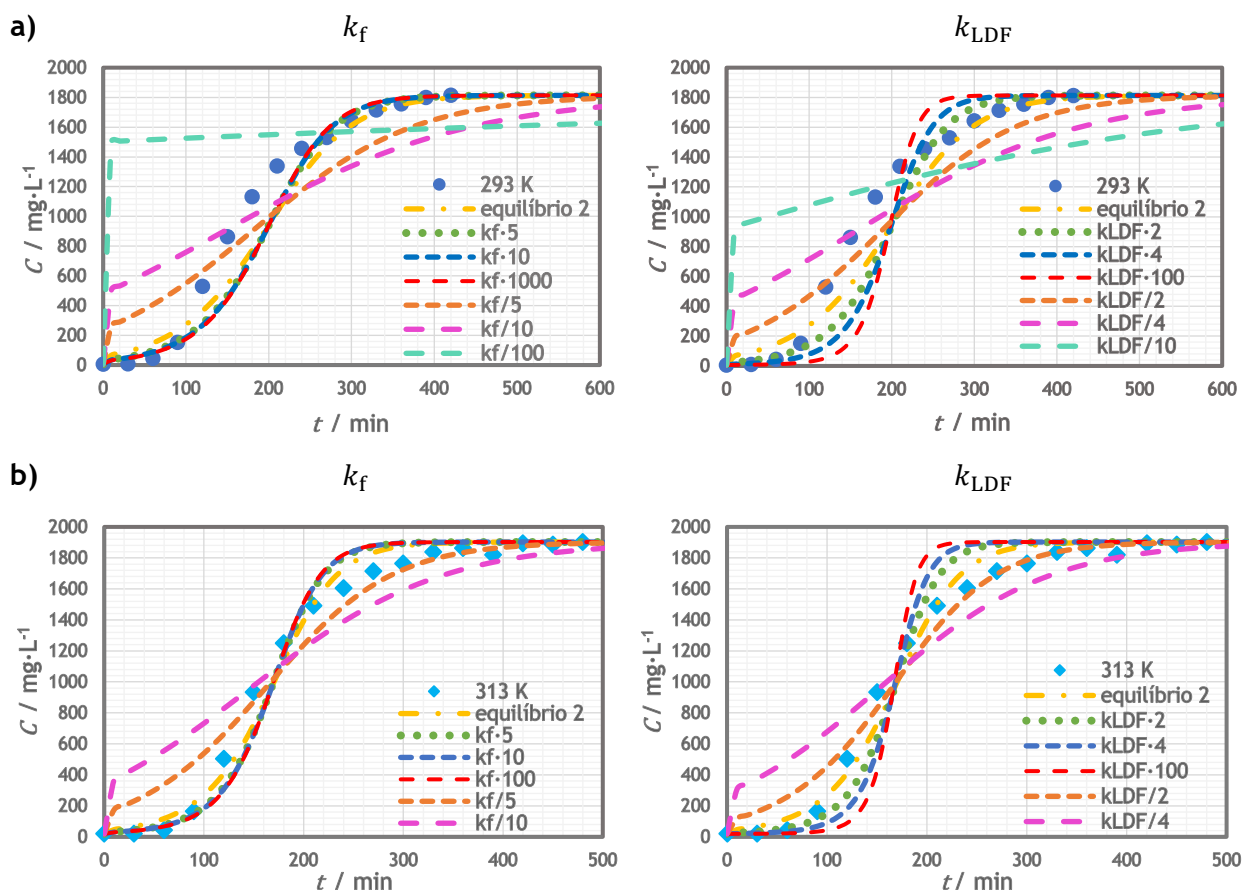


Fig. 16 - Estudo paramétrico através da variação dos coeficientes de transferência de massa, individualmente, na adsorção em leito fixo com carvão ativado a: a) 293 K; b) 313 K.

Os valores dos parâmetros do modelo matemático, difusividade molecular, difusividade efetiva nos poros, dispersão axial, coeficiente de transferência de massa no filme e constante cinética da LDF usados para prever as curvas de ruptura e de dessorção estão sumarizados na Tabela 8. O valor de  $k_{LDF}$  foi estimado para o instante inicial.

Tabela 8 - Parâmetros utilizados no modelo matemático descrito na secção 3.2.4, para o carvão ativado.

		$D_m$ / $m^2 \cdot \text{min}^{-1}$	$D_{pe}$ / $m^2 \cdot \text{min}^{-1}$	$D_{ax}$ / $m^2 \cdot \text{min}^{-1}$	$k_f$ / $m \cdot \text{min}^{-1}$	$k_{LDF} / \text{min}^{-1}$	
						Adsorção	Dessorção
Carvão ativado	$T = 293 \text{ K}$	$4,19 \times 10^{-8}$	$7,98 \times 10^{-9}$	$7,81 \times 10^{-5}$	$2,57 \times 10^{-4}$	$7,10 \times 10^{-4}$	$3,75 \times 10^{-2}$
	$T = 313 \text{ K}$	$6,87 \times 10^{-8}$	$1,31 \times 10^{-8}$	$7,78 \times 10^{-5}$	$3,99 \times 10^{-4}$	$2,50 \times 10^{-3}$	$6,19 \times 10^{-2}$

#### 4.2.2 Resina

As curvas experimentais de adsorção e dessorção de 4-hidroxi-TEMPO em leito fixo obtidas com a resina às temperaturas de 293 K e 313 K estão representadas na Fig. 17. O efeito da temperatura é verificado tanto na adsorção como na dessorção, uma vez que à temperatura mais elevada a saturação ocorre mais cedo devido à menor capacidade do adsorvente.

As condições iniciais da coluna,  $C_0$ , a concentração da solução de alimentação de 4-hidroxi-TEMPO,  $C_{\text{feed}}$ , o caudal de alimentação,  $Q$ , e a porosidade do leito,  $\varepsilon_b$ , para cada um dos ensaios, estão sumarizados na Tabela 9.

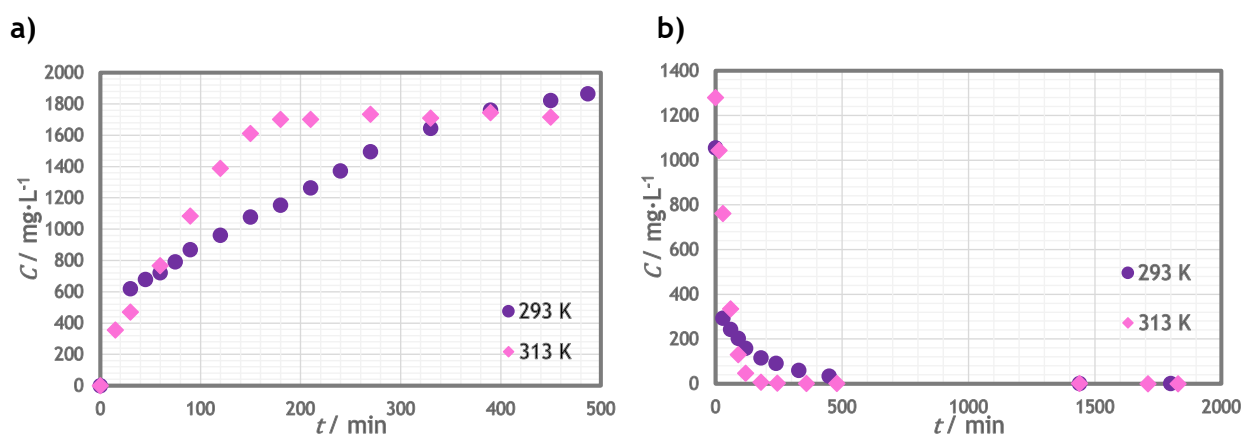
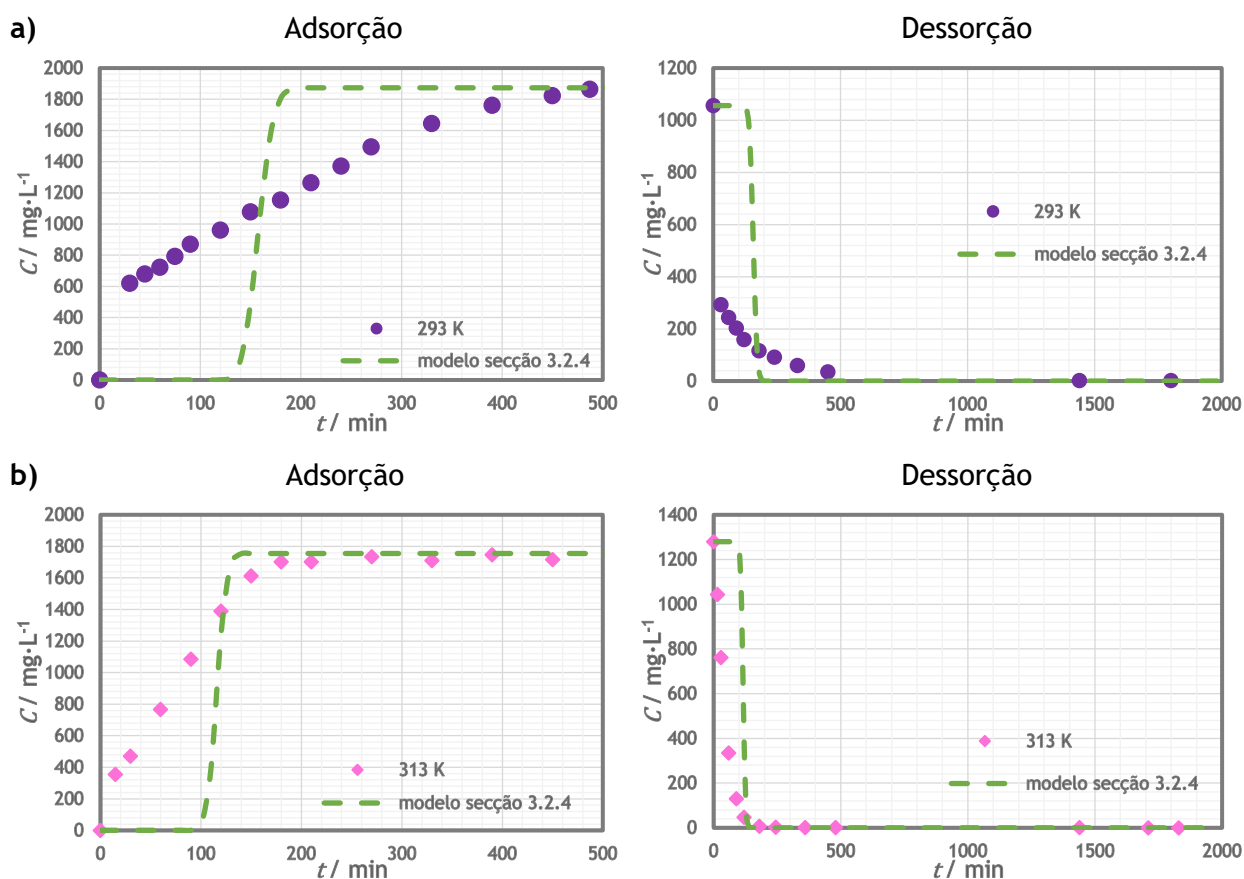


Fig. 17 - Efeito da temperatura na adsorção, em ensaios de leito fixo com a resina: a) adsorção; b) dessorção.

Tabela 9 - Condições experimentais dos ensaios de adsorção e dessorção com a resina às temperaturas de 293 K e 313 K.

			$C_{\text{feed}}$ / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$C_0$ / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$Q$ / $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	$\varepsilon_b$
Resina	Adsorção	$T = 293 \text{ K}$	1873	0	3,28	0,4
		$T = 313 \text{ K}$	1757	1		
	Regeneração	$T = 293 \text{ K}$	0	1056		
		$T = 313 \text{ K}$	0	1280		

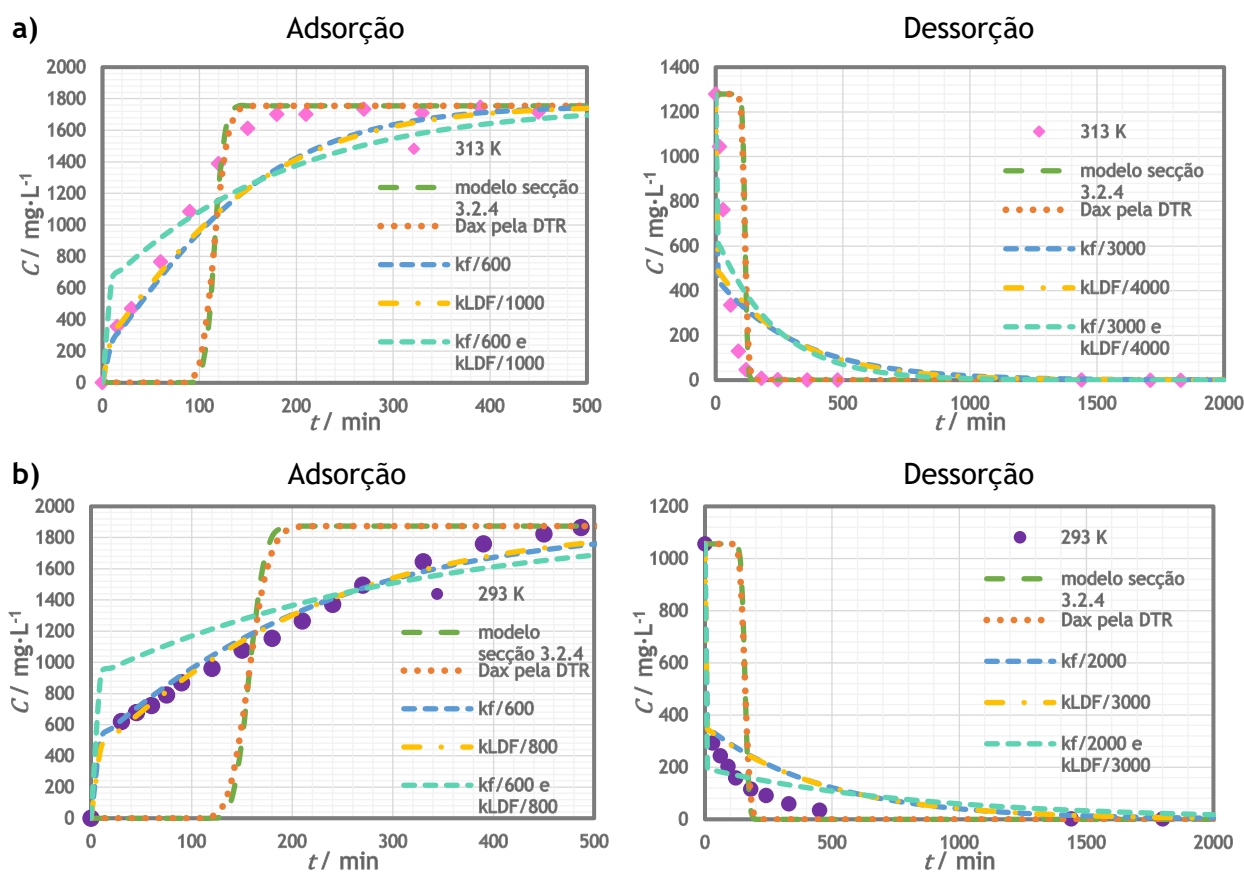
O modelo detalhado na secção 3.2.4 foi igualmente utilizado para prever as curvas de rutura e de dessorção e compará-las com os resultados experimentais. Nesse sentido, na Fig. 18 são comparadas as curvas de rutura e de dessorção experimentais obtidas com a resina às temperaturas de 293 e 313 K com as curvas previstas pelo modelo matemático detalhado na secção 3.2.4 (- -).



**Fig. 18** - Comparação dos resultados experimentais de leito fixo obtidos com a resina com as curvas previstas pelo modelo descrito na secção 3.2.4 às temperaturas de: a) 293 K e b) 313 K.

A análise destas curvas permitiu concluir que o modelo não descreve adequadamente a adsorção e dessorção de 4-hidroxi-TEMPO na resina em leito fixo, prevendo um regime em que as resistências à transferência de massa não são significativas, quando, na realidade, os resultados experimentais evidenciam que estas resistências são dominantes.

Por outro lado, realizou-se uma análise paramétrica semelhante à descrita para a adsorção e dessorção de 4-hidroxi-TEMPO no carvão ativado em leito fixo (ver Apêndice D.2). Na Fig. 19 são apresentados alguns dos resultados do estudo paramétrico.



**Fig. 19** - Comparação dos resultados experimentais de leito fixo obtidos com a resina com as curvas previstas pelo modelo descrito na secção 3.2.4 e com as curvas obtidas por simulação após o estudo paramétrico, às temperaturas de: a) 293 K e b) 313 K.

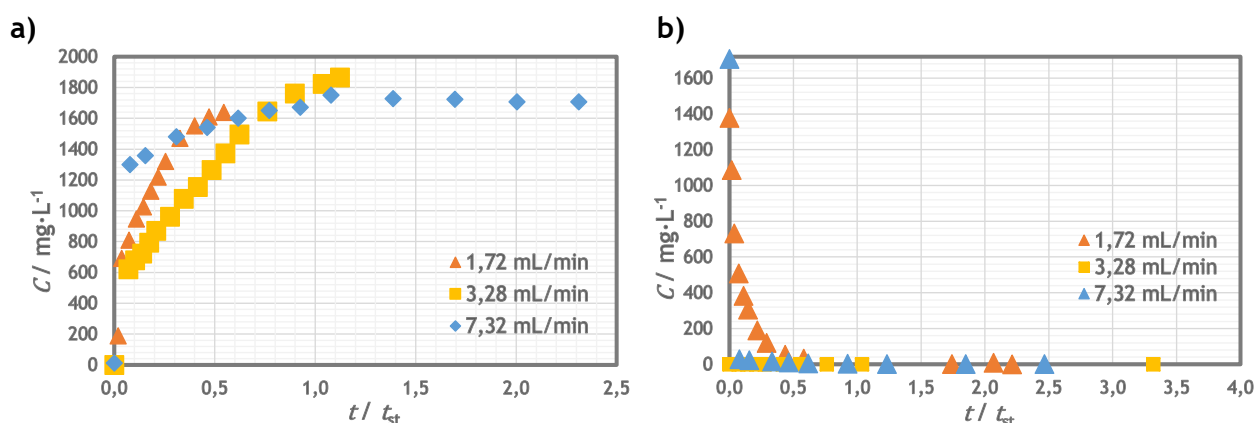
Começando por avaliar a validade da correlação utilizada para calcular a dispersão axial no modelo, comparou-se a simulação do modelo descrito na secção 3.2.4 com uma simulação na qual o valor da dispersão axial utilizado foi o determinado pela teoria da distribuição dos tempos de residência (••••), sendo, neste caso, de  $1,73 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ . Concluiu-se que a correlação previa satisfatoriamente o valor da dispersão axial no caso da resina.

Tendo em conta que o modelo prevê menor resistência à transferência de massa do que aquela observada, foram avaliados os dois parâmetros de transferência de massa do modelo individualmente e em conjunto. Começou-se por aumentar a resistência à transferência de massa no filme. Dividindo  $k_f$ , que é calculado pela equação (16), por um fator de 600 na adsorção a 293 K e 313 K, por 2000 na dessorção a 293 K e por 3000 na dessorção a 313 K, as curvas obtidas (--) aproximam-se dos resultados experimentais. Do mesmo modo, diminuindo a transferência de massa no interior das partículas, dividindo  $k_{LDF}$  (calculada pela equação (15)) por um fator de 800 na adsorção a 293 K, por 3000 na dessorção a 293 K, por 1000 na adsorção a 313 K e por 4000 na dessorção a 313 K, as simulações (-.-) aproximam-se dos resultados experimentais.

Quando os parâmetros  $k_f$  e  $k_{LDF}$  são alterados simultaneamente (---), dividindo cada um dos parâmetros pelos fatores acima indicados, as curvas obtidas começam a afastar-se dos resultados experimentais apresentando resistências muito elevadas à transferência de massa.

Uma vez que tanto a variação de  $k_f$  como a variação de  $k_{LDF}$  permite aproximar o modelo aos dados obtidos experimentalmente, realizaram-se dois ensaios de leito fixo adicionais a dois caudais distintos daquele utilizado nos ensaios analisados anteriormente, a  $1,72 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e a  $7,32 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , a 293 K, de modo a verificar a influência do caudal nas curvas de rutura e de dessorção.

Na Fig. 20 encontram-se as curvas de rutura e de dessorção obtidas para os caudais  $1,72 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $3,28 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e  $7,32 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . No caso de a resistência à transferência de massa dominante ser a do filme, esperar-se-ia que com o aumento do caudal a dispersão na curva, indicativa de resistência à transferência de massa, diminuísse. No entanto, tal não se verifica o que indica que a resistência no interior das partículas é a dominante.



**Fig. 20** - Efeito da variação do caudal nas curvas de rutura (a) e de dessorção (b) em leito fixo com a resina. O tempo encontra-se normalizado pelo tempo estequiométrico,  $t_{st}$ .

Assim, a correlação utilizada para o cálculo do coeficiente de transferência de massa interna pode não ser a mais indicada para representar este sistema.

Os valores da difusividade molecular, difusividade efetiva nos poros, dispersão axial, coeficiente de transferência de massa no filme e constante cinética da LDF utilizados no modelo matemático para prever as curvas de rutura e de dessorção, estão sumarizados na Tabela 10. O valor de  $k_{LDF}$  foi estimado para o instante inicial.

**Tabela 10** - Parâmetros utilizados no modelo matemático descrito na secção 3.2.4 para a resina.

		$D_m$ / $\text{m}^2\cdot\text{min}^{-1}$	$D_{pe}$ / $\text{m}^2\cdot\text{min}^{-1}$	$D_{ax}$ / $\text{m}^2\cdot\text{min}^{-1}$	$k_f$ / $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$	$k_{LDF}$ / $\text{min}^{-1}$	
						Adsorção	Dessorção
Resina	$T = 293 \text{ K}$	$4,19 \times 10^{-8}$	$1,70 \times 10^{-8}$	$5,13 \times 10^{-6}$	$2,07 \times 10^{-3}$	7,85	
	$T = 313 \text{ K}$	$6,87 \times 10^{-8}$	$2,78 \times 10^{-8}$	$5,12 \times 10^{-6}$	$3,31 \times 10^{-3}$	17,61	

### 4.3 Simulações de bombagem paramétrica por modelação da temperatura

Por fim, simulou-se o processo cíclico de bombagem paramétrica com variação da temperatura utilizando a resina e o carvão como adsorventes, com o objetivo de aferir a potencialidade da implementação deste processo no tratamento da corrente de efluente industrial da CIRES com  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de 4-hidroxi-TEMPO.

O primeiro passo foi a avaliação da influência do caudal do semiciclo frio no volume de efluente tratado ( $V_{cl}$ ) através de uma simulação de adsorção em leito fixo numa coluna com as mesmas características da que será utilizada nas simulações de bombagem paramétrica. Este estudo permitiu encontrar uma boa estimativa inicial para o caudal do semiciclo frio a atribuir no modelo de bombagem paramétrica.

O modelo aplicado foi o descrito na secção 3.2.4, incluindo-se também o balanço energético descrito na equação (23). O balanço energético inclui na sua equação a entalpia de adsorção,  $(-\Delta H)$ , cujo valor é conhecido no caso da resina, uma vez que a isotérmica é linear. No caso do carvão ativado, a isotérmica é a de Sips e, portanto, apenas se conhece o parâmetro entálpico que está relacionado com a entalpia de adsorção pela equação (54) [23].

$$Q_e = (-\Delta H) - (\alpha R T_0) n^2 \ln\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \quad (54)$$

Em que  $Q_e$  é a entalpia de adsorção ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $(-\Delta H)$  é o parâmetro entálpico ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $R$  é a constante dos gases ideais ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ),  $n$  é o expoente de Freundlich,  $\alpha$  é um parâmetro relacionado com a dependência de  $n$  com a temperatura e  $\theta$  é a taxa de recobrimento.

Desta equação verifica-se que o parâmetro entálpico é igual à entalpia de adsorção quando a taxa de ocupação é de 0,5. No entanto, como simplificação, no balanço energético com a coluna empacotada com o carvão ativado considerou-se o valor do parâmetro entálpico igual à entalpia de adsorção. Esta simplificação foi igualmente considerada na simulação da bombagem paramétrica.

Os resultados das simulações da secção 4.2.2 mostraram que o modelo descrito anteriormente para o leito fixo com a resina não previa adequadamente os resultados experimentais. Nesse sentido, todas as simulações realizadas nesta secção com a coluna empacotada com resina tiveram em conta a divisão do parâmetro  $k_{LDF}$ , calculado pela respetiva correlação, por um fator de 800.

Ainda nesta simulação, o equilíbrio de adsorção considerado no carvão ativado foi o determinado com o adsorvente fresco. Considerou-se uma solução de alimentação de  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  a 293 K e a temperatura ambiente a 298 K. As características do leito (altura, diâmetro e

porosidade), as propriedades térmicas da água e dos adsorventes e os parâmetros utilizados no balanço energético encontram-se sumarizados na Tabela 11.

**Tabela 11** - Características do leito, propriedades térmicas do fluido e do sólido e parâmetros energéticos utilizados nas simulações de bombagem paramétrica.

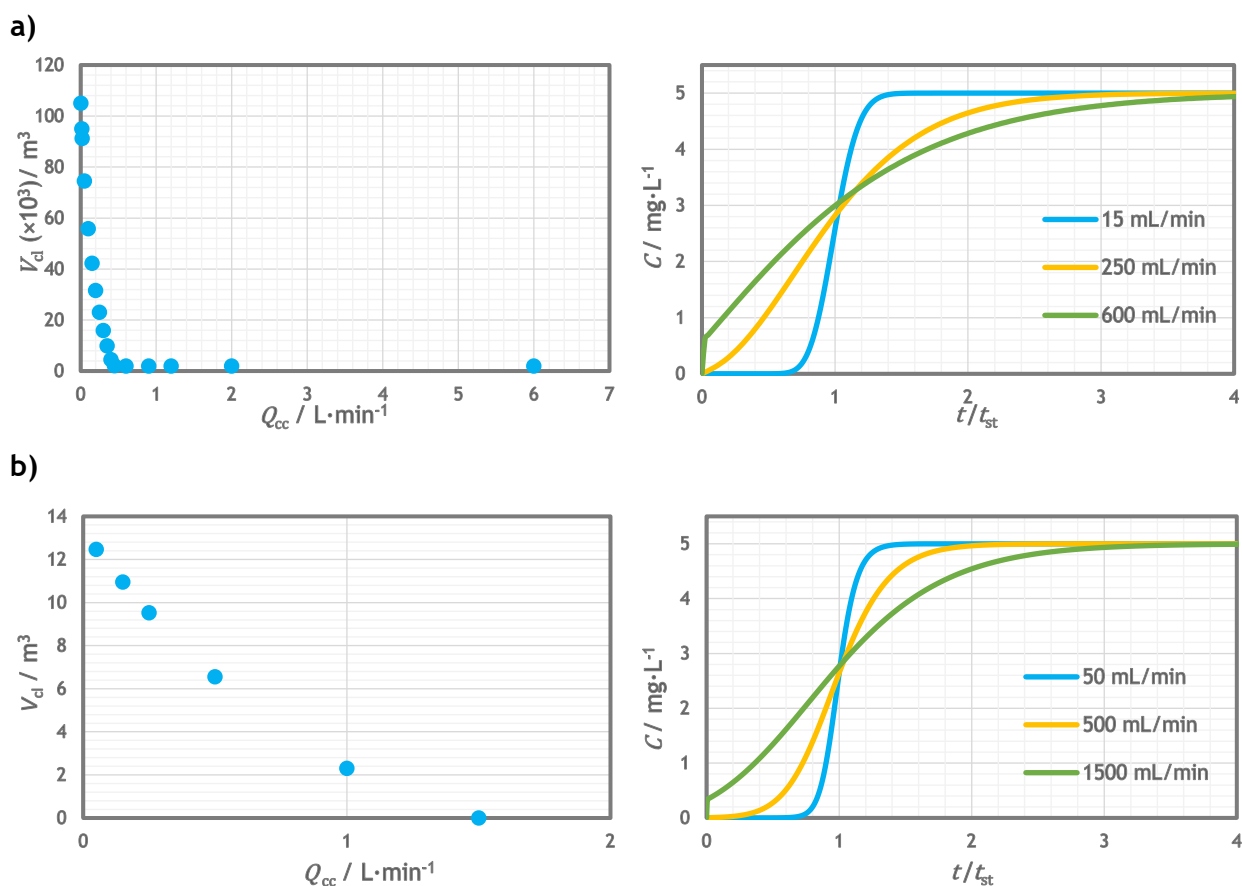
Propriedades térmicas do fluido e do sólido	$C_{p_f} / \text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$		4,177
	$C_{p_s} / \text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	Carvão ativado	0,930 <sup>a</sup>
		Resina	1,464 <sup>b</sup>
Características do leito	$L_c / \text{m}$		0,80
	$d_c / \text{m}$		0,09
	$\epsilon_b$		0,4
Parâmetros energéticos	$h_w / \text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$		0,852 <sup>c</sup>
	$Pe_h$		100 <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Valor de [52].

<sup>b</sup>Valor de [53].

<sup>c</sup>Valor de [47].

Na Fig. 21 encontram-se representados os resultados deste estudo para os dois adsorventes considerados. O volume de efluente tratado correspondente a cada caudal foi determinado tendo por base o tempo a que a concentração à saída da coluna atingia 5 % da concentração da solução de alimentação (tempo de quebra). Na Fig. 21 são ainda apresentadas as histórias de concentração à saída da coluna para três caudais distintos.



**Fig. 21** - Influência do caudal do semiciclo frio no volume tratado e histórias de concentração à saída da coluna para três dos caudais estudados quando a coluna se encontrava empacotada com: **a)** carvão ativado; **b)** resina.

A análise da influência do caudal do semiciclo frio no volume tratado permitiu concluir que neste sistema a resistência à transferência de massa dentro das partículas poderá ser a dominante, dado que o volume de efluente tratado decresce continuamente com o aumento do caudal. Este facto é comprovado pelas histórias de concentração à saída da coluna, onde se verifica, pela configuração da curva, o aumento da resistência à transferência de massa interna com o aumento do caudal.

Tendo em consideração a tendência do volume de efluente tratado com o caudal do semiciclo frio, pode-se constatar que o caudal selecionado não deve ser muito elevado para garantir um volume de efluente tratado significativo.

Assim, definiram-se os caudais dos semiciclos quente e frio iguais a  $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e iniciaram-se as simulações da bombagem paramétrica.

Começou-se por considerar um sistema fechado de bombagem paramétrica ( $\phi_B$  e  $\phi_T$  nulos) em modo recuperativo, a operar às temperaturas 293 K e 333 K, nos semiciclos frio e quente, respetivamente, com o objetivo de definir o volume deslocado,  $Q(\pi/\omega)$ . As características da coluna, do adsorvente em causa, e os parâmetros energéticos utilizados são os apresentados na Tabela 11.

No caso do carvão ativado, com os caudais dos semiciclos iguais a  $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e definindo um número de ciclos igual a 30, variou-se o volume deslocado,  $Q(\pi/\omega)$ , de modo a determinar um valor de  $Q(\pi/\omega)$  que permitisse atingir uma concentração relativamente baixa no reservatório de base. Os resultados deste estudo encontram-se na Fig. 22.

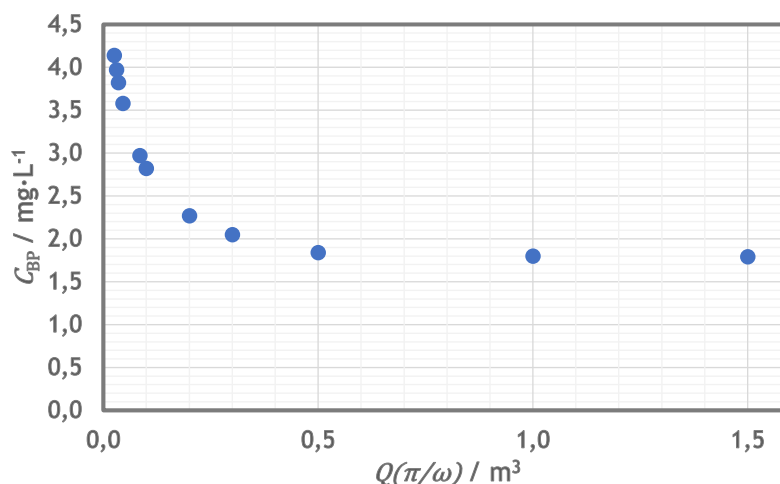


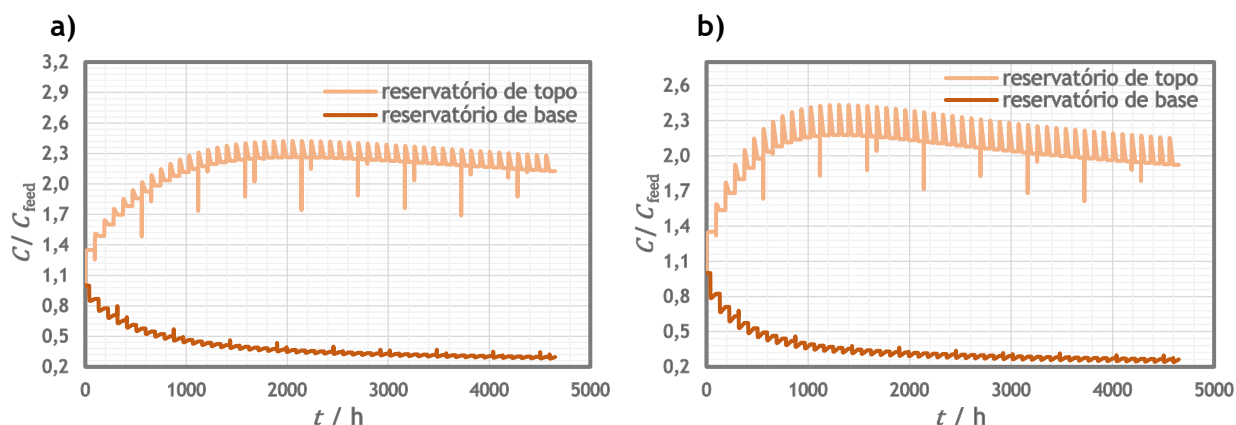
Fig. 22 - Influência do volume deslocado na concentração da solução obtida no reservatório de base, nas simulações de bombagem paramétrica com o carvão ativado.

Desta representação gráfica pode-se constatar que se atinge um mínimo de concentração no reservatório de base,  $1,8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , para  $Q(\pi/\omega)$  igual a  $500 \text{ L}$ . Contudo, uma vez que a diminuição do caudal do semiciclo frio beneficia a separação obtida (maior tempo de contacto entre a fase líquida e a fase sólida durante a etapa de adsorção, aproxima o sistema do equilíbrio), definiu-se  $Q_{hc}$  igual a  $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e  $Q_{cc}$  igual a  $150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  para um volume deslocado de  $500 \text{ L}$ . A concentração obtida no reservatório de base no sistema fechado de bombagem paramétrica com estas condições foi de  $1,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Finalmente, simulou-se o sistema aberto de bombagem paramétrica a operar em modo recuperativo tal como descrito na secção 3.2.5, utilizando o carvão ativado como adsorvente, mantendo  $Q_{hc}$  igual a  $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e  $Q_{cc}$  igual a  $150 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $Q(\pi/\omega)$  igual a  $500 \text{ L}$ , atribuindo o valor de 0,1 a  $\phi_B$  e  $\phi_T$ , e definindo 50 como o número de ciclos,  $n_{\text{ciclos}}$ . O resultado desta simulação encontra-se na Fig. 23 (a).

Ao fim de 50 ciclos, obteve-se uma concentração no reservatório de base de  $1,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e no reservatório de topo de  $10,6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . O tempo de um semiciclo frio,  $t_{cc}$ , foi de 55,5 h e de um semiciclo quente,  $t_{hc}$ , foi de 37,5 h. Já o caudal da corrente de alimentação,  $Q_{\text{feed}}$ , foi de  $44,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . A análise da Fig. 23 permite constatar que o sistema ainda não atingiu o estado estacionário cíclico ao fim 50 ciclos.

Simulou-se novamente o sistema aberto de bombagem paramétrica com as mesmas características indicadas acima, porém com o equilíbrio de adsorção obtido com o carvão ativado não fresco. O resultado encontra-se representado na Fig. 23 (b).



**Fig. 23** - Concentrações dos reservatórios de base e topo normalizadas em função do tempo nas simulações do sistema aberto de bombagem paramétrica em modo recuperativo com o carvão ativado, considerando: **a)** equilíbrio de adsorção obtido com adsorvente fresco; **b)** equilíbrio de adsorção obtido com carvão ativado não fresco.

Quando foi considerado o equilíbrio de adsorção reversível, ao fim de 50 ciclos, a concentração no reservatório de base foi de  $1,3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e no reservatório de topo foi de  $9,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Este resultado prova que o facto da capacidade do adsorvente ser inferior (devido à possível ocorrência de adsorção química) não prejudica a separação obtida.

No caso da resina, com base nos resultados apresentados na Fig. 21, realizou-se um estudo semelhante ao descrito para o carvão ativado num sistema fechado de bombagem paramétrica, considerando, de igual forma, os caudais dos semiciclos quente e frio iguais a  $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , de modo a determinar um volume deslocado,  $Q(\pi/\omega)$ , que permitisse atingir uma concentração relativamente baixa no reservatório de base. Constatou-se que a variação de  $Q(\pi/\omega)$  não afetava significativamente a concentração da solução no reservatório de base. Consequentemente, testou-se  $Q_{hc}$  igual a  $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e  $Q_{cc}$  igual a  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  para um volume deslocado de 30 L. A concentração obtida no reservatório de base no sistema de bombagem paramétrica fechado com estas condições foi de  $0,8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Esta informação permitiu simular o sistema aberto de bombagem paramétrica a operar em modo recuperativo tal como descrito na secção 3.2.5, utilizando a resina como adsorvente, mantendo  $Q_{hc}$  igual a  $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $Q_{cc}$  igual a  $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $Q(\pi/\omega)$  igual a 30 L, atribuindo os valores de 0,1 e 0,2 a  $\phi_B$  e  $\phi_T$ , respetivamente, e definindo 50 como o número de ciclos,  $n_{\text{ciclos}}$ . O resultado desta simulação encontra-se na Fig. 24.

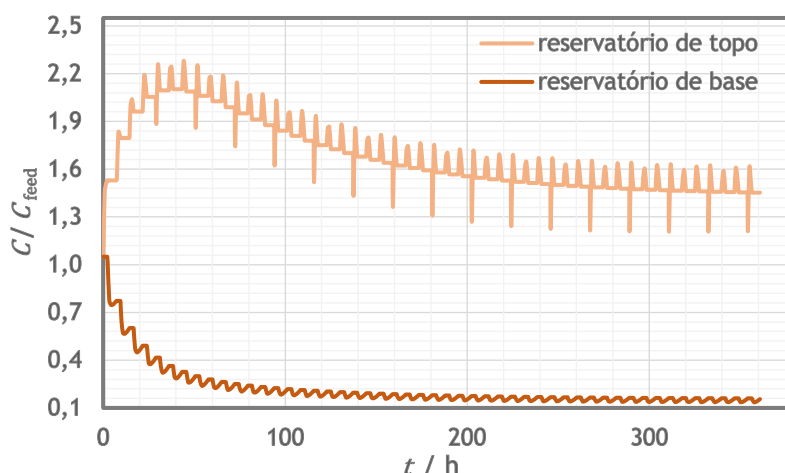


Fig. 24 - Concentrações dos reservatórios de base e topo normalizadas em função do tempo nas simulações do sistema aberto de bombagem paramétrica em modo recuperativo com a resina.

A análise da Fig. 24 permite concluir que, ao fim de 50 ciclos, se obtém uma concentração no reservatório de base de  $0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e no reservatório de topo de  $7,0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Nesta simulação, o tempo de um semiciclo frio,  $t_{cc}$ , foi de 5,0 h e de um semiciclo quente,  $t_{hc}$ , foi de 2,3 h. Já o caudal da corrente de alimentação,  $Q_{feed}$ , foi de  $66,9 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Assim, os resultados obtidos indicam que a separação por bombagem paramétrica com variação da temperatura é um processo promissor no tratamento do efluente da CIRES com  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de 4-hidroxi-TEMPO, utilizando tanto o carvão ativado como a resina como adsorventes. A identificação do melhor adsorvente, do ponto de vista da separação obtida, depende da realização de um estudo paramétrico mais detalhado de forma a encontrar as condições ótimas do processo.

## 5 Conclusões

O principal objetivo deste trabalho foi o estudo de processos de adsorção no tratamento seletivo de um efluente industrial líquido diluído, proveniente da produção de PVC em suspensão na empresa CIREs, Lda., tendo em vista a sua reutilização e consequente redução do consumo de água no processo industrial.

Iniciou-se este estudo com a medição de isotérmicas de equilíbrio de adsorção de 4-hidroxi-TEMPO no carvão ativado e na resina a 293, 313 e 333 K. As isotérmicas experimentais determinadas foram ajustadas pelos modelos de Sips e de Henry para o carvão e para a resina, respetivamente. Os resultados do equilíbrio demonstraram uma capacidade de adsorção superior no carvão ativado para concentrações inferiores a  $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Realizaram-se ensaios de adsorção e dessorção em leito fixo, a 293 K e 313 K, com os dois adsorventes e com soluções de alimentação de 4-hidroxi-TEMPO de cerca de  $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Com base na quantidade adsorvida prevista pela isotérmica de equilíbrio e a quantidade efetivamente adsorvida experimentalmente em leito fixo, identificou-se a possível existência de adsorção química de 4-hidroxi-TEMPO no carvão ativado. Esta hipótese foi testada através da repetição de três pontos de equilíbrio com carvão ativado não fresco, no entanto, serão necessárias experiências à microescala para indagar a verdadeira natureza da adsorção. O modelo matemático de leito fixo proposto previu satisfatoriamente a adsorção em leito fixo com o carvão ativado, no entanto, o mesmo não foi verificado com a resina, uma vez que o modelo previa menor resistência à transferência de massa do que a observada experimentalmente.

Por fim, avaliou-se a aplicação do processo de bombagem paramétrica com variação da temperatura na purificação do efluente proveniente da CIREs com  $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de 4-hidroxi-TEMPO, através de simulações no *software* gPROMS®. As temperaturas dos semiciclos consideradas foram 293 K para o frio e 333 K para o quente. No caso do carvão ativado, considerando o equilíbrio de adsorção reversível, verificou-se que ao fim de 50 ciclos, com um volume deslocado de 500 L e caudais dos semiciclos frio e quente iguais a 150 e 200  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , respetivamente, atingia-se uma concentração no reservatório de base de  $1,3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Por outro lado, com a resina verificou-se que ao fim de 50 ciclos, com um volume deslocado de 30 L e caudais dos semiciclos frio e quente iguais a 100 e 200  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , respetivamente, se atingia uma concentração no reservatório de base de  $0,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Os resultados deste estudo demonstraram a potencialidade desta tecnologia no tratamento do efluente de interesse, tanto com a resina como com o carvão ativado, evitando o uso de regenerantes químicos e contribuindo para a sustentabilidade ambiental.

## 6 Avaliação do trabalho realizado

### 6.1 Objetivos realizados

O principal objetivo deste trabalho foi o estudo de processos de adsorção no tratamento seletivo de um efluente industrial líquido diluído proveniente da produção de S-PVC. A concretização desse objetivo envolvia a determinação de isotérmicas de equilíbrio de adsorção de 4-hidroxi-TEMPO no carvão ativado e na resina, a realização de ensaios de leito fixo para avaliar o comportamento do sistema adsorvato-adsorvente em estado transiente e o estudo do processo de bombagem paramétrica adsortiva.

As isotérmicas de equilíbrio de adsorção foram determinadas com sucesso com os dois adsorventes propostos, assim como a realização dos ensaios de leito fixo, pelo que os dois primeiros objetivos foram cumpridos em pleno. Estes últimos ensaios permitiram validar o modelo matemático proposto nos ensaios com o carvão ativado.

Por fim, realizaram-se as simulações do processo de bombagem paramétrica com cada um dos adsorventes. Estas demonstraram o potencial desta tecnologia no tratamento de efluentes líquidos, contudo, devido ao curto período estipulado para o desenvolvimento da dissertação, não foram determinadas as condições ótimas de cada processo.

### 6.2 Limitações e Trabalho futuro

A principal limitação deste trabalho está diretamente relacionada com a falta de informação sobre a utilização do composto radicalar em processos de adsorção. Esta escassez de dados dificultou a identificação da possível existência de adsorção química do inibidor no carvão ativado, provocando alterações de índole experimental e teórica ao trabalho e tornando-o mais moroso e complicado do que o esperado.

Futuramente, seria interessante estudar as interações entre o composto radicalar e os adsorventes, como forma de melhor compreender o comportamento adsorvato-adsorvente. Adicionalmente, seria útil realizar medições do equilíbrio de adsorção com carvão ativado não fresco e proceder a um estudo detalhado do processo de bombagem paramétrica com variação da temperatura com o objetivo de determinar qual dos adsorventes apresenta um melhor desempenho. Por último, a elaboração de ensaios experimentais que validem os resultados obtidos por simulação também é uma hipótese a considerar.

### **6.3 Apreciação final**

O desenvolvimento deste projeto permitiu, para além da consolidação de conhecimentos importantes sobre processos de separação, em particular sobre aqueles que envolvem adsorção, uma aproximação com ambas as vertentes de investigação e empresarial da engenharia química.

O balanço global do projeto é muito positivo, tendo contribuído não só para o crescimento académico como também para o crescimento pessoal.

## 7 Referências

- [1] - M.E. Callapez, *História do PVC em Portugal: CIRES - Um Caso de Sucesso*. Escolar Editora, 1ª ed., 2010.
- [2] - M. Sonnenschein, *Polyurethanes: Science, Technology, Markets, and Trends*. Wiley, 1<sup>st</sup> ed., 2014.
- [3] - G. Newcombe, *Adsorption from Aqueous Solutions Water Purification*. Elsevier Science, p. 679-709, 2008.
- [4] - E. Worch, *1.2.4 Hybrid Processes in Water Treatment*, in *Adsorption Technology in Water Treatment - Fundamentals, Processes, and Modeling*. De Gruyter. p. 5-7, 2012.
- [5] - M. Chanda and S.K. Roy, *Industrial polymers, specialty polymers, and their applications*. CRC Press, 1<sup>st</sup> ed., 2008.
- [6] - *Poly(Vinyl Chloride)*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. p. 1-30, 2000.
- [7] - J. Leadbitter, J. A. Day, and J.L. Ryan, *PVC - Compounds, Processing and Applications*. Rapra Review Reports, 2<sup>nd</sup> ed., 1997.
- [8] - *Vinyl Chloride Polymers*, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 2000.
- [9] - Y. Saeki and T. Emura, *Technical progresses for PVC production*. Progress in Polymer Science, 27. p. 2055-2131, 2002.
- [10] - R.H. Burgess, *Manufacture and Processing of PVC*. Essex, UK: Applied Science Publishers LTD, 1<sup>st</sup> ed., 1982.
- [11] - A. Tomás, *Polimerização de Cloreto de Vinilo em Fase Dispersa: Desenvolvimento e Caracterização de Novos Produtos e Optimização do Processo*. Tese de Doutoramento, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, 2009.
- [12] - M. Allsopp and G. Vianello, *Poly(Vinyl Chloride)*, 2000.
- [13] - Wiley-VCH, *Ullmann's Polymers and Plastics - Products and Processes*. 1<sup>st</sup> ed., Vol. 1. 2016.
- [14] - Y.Y. Munmaya K. Mishra, *Handbook of Vinyl Polymers: Radical Polymerization, Process, and Technology*. CRC Press, 2<sup>nd</sup> ed., 2008.
- [15] - Y. Wada, L.P.H. van Beek, C.M. van Kempen, J.W.T.M. Reckman, S. Vasak, and M.F.P. Bierkens, *Global depletion of groundwater resources*. 37, 2010.
- [16] - P.M. de Aquim, É. Hansen, and M. Gutterres, *Water reuse: An alternative to minimize the environmental impact on the leather industry*. Journal of Environmental Management, 230. p. 456-463, 2019.
- [17] - C. Valhondo and J. Carrera, *Chapter 1 - Water as a finite resource: From historical accomplishments to emerging challenges and artificial recharge*, in *Sustainable Water and Wastewater Processing*, C.M. Galanakis and E. Agrafioti, Editors. Elsevier. p. 1-17, 2019.
- [18] - M.K. Hasan, A. Shahriar, and K.U. Jim, *Water pollution in Bangladesh and its impact on public health*. Heliyon, 5. 2019.
- [19] - R. Ameta, M.S. Solanki, S. Benjamin, and S.C. Ameta, *Chapter 6 - Photocatalysis*, in *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*, S.C. Ameta and R. Ameta, Editors. Academic Press. p. 135-175, 2018.
- [20] - C. VanGuilder. *Wastewater Management*, in *Hazardous Waste Management - An Introduction*. Mercury Learning and Information, 2<sup>nd</sup> ed., 2018.
- [21] - M. Thommes, K. Kaneko, A. Neimark, J. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, and K. Sing, *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*. Pure and Applied Chemistry, 87, 2015.
- [22] - J. D. Seader and E.J. Henley, *Separation Process Principles*. Wiley, 2<sup>nd</sup> ed., 2006.
- [23] - D. D. Do, *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*. Imperial College Press, 1<sup>st</sup> ed., Vol. 2, 1998.
- [24] - D. M. Ruthven, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. Wiley, 1<sup>st</sup> ed., 1984.
- [25] - M. Haddad, C. Oie, S. Vo Duy, S. Sauvé, and B. Barbeau, *Adsorption of micropollutants present in surface waters onto polymeric resins: Impact of resin type and water matrix on performance*. Science of The Total Environment, 660: p. 1449-1458, 2019.
- [26] - B. Pan, W. Zhang, L. Lv, Q. Zhang, and S. Zheng, *Development of polymeric and polymer-based hybrid adsorbents for pollutants removal from waters*. Chemical Engineering Journal, 151: p. 19-29, 2009.

- [27] - D.R. Kammerer, J. Kammerer, and R. Carle, *Chapter 11 - Resin Adsorption and Ion Exchange to Recover and Fractionate Polyphenols*, in *Polyphenols in Plants*, R.R. Watson, Editor. Academic Press: San Diego. p. 219-230, 2014.
- [28] - J. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, K.S.W. Sing, and F. Rouquerol, *Adsorption by Powders and Porous Solids : Principles, Methodology and Applications*. London, UK: Elsevier Science & Technology, 2013.
- [29] - J. Kammerer, D.R. Kammerer, and R. Carle, *Impact of saccharides and amino acids on the interaction of apple polyphenols with ion exchange and adsorbent resins*. *Journal of Food Engineering*, 98. p. 230-239, 2010.
- [30] - E.J. McAdam and S.J. Judd, *Biological treatment of ion-exchange brine regenerant for re-use: A review*. *Separation and Purification Technology*, 62. p. 264-272, 2008.
- [31] - M. Otero, M. Zabkova, and A.E. Rodrigues, *Phenolic wastewaters purification by thermal parametric pumping: Modeling and pilot-scale experiments*. *Water Research*, 39. p. 3467-3478, 2005.
- [32] - R.K. Gautam and M.C. Chattopadhyaya, *Chapter 5 - Kinetics and Equilibrium Isotherm Modeling: Graphene-Based Nanomaterials for the Removal of Heavy Metals From Water*, in *Nanomaterials for Wastewater Remediation*, R.K. Gautam and M.C. Chattopadhyaya, Editors. Butterworth-Heinemann: Boston. p. 79-109, 2016.
- [33] - M.P.S. Santos and A.E. Rodrigues, *Adsorption Equilibrium and Fixed Bed Adsorption of Aniline onto Polymeric Resin and Activated Carbons*. *Separation Science and Technology*, 49. p. 335-344, 2014.
- [34] - H.D.S.S. Karunarathne and B.M.W.P.K. Amarasinghe, *Fixed Bed Adsorption Column Studies for the Removal of Aqueous Phenol from Activated Carbon Prepared from Sugarcane Bagasse*. *Energy Procedia*, 34. p. 83-90, 2013.
- [35] - A. E. Rodrigues, M.D. LeVan and D. Tondeur, *Adsorption: Science and Technology*. Springer Netherlands, 1<sup>st</sup> ed., 1989.
- [36] - R.T. Yang, *Gas Separation by Adsorption Processes*. Butterworths, 1<sup>st</sup> ed., 1987.
- [37] - L.M. Ferreira and A.E. Rodrigues, *Adsorptive separation by thermal parametric pumping part I: Modeling and simulation*. *Adsorption*, 1. p. 213-231, 1995.
- [38] - R. Amorati, G.F. Pedulli, D.A. Pratt, and L. Valgimigli, *TEMPO reacts with oxygen-centered radicals under acidic conditions*. *Chemical Communications*, 46. p. 5139-5141, 2010.
- [39] - National Center for Biotechnology Information. *PubChem Compound Summary for CID 137994, Tempol*. [Acedido a 11 de março de 2020]; [pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Tempol](http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Tempol).
- [40] - ChemSpider. *4-Hydroxy-TEMPO*. [Acedido a 11 de março de 2020]; [www.chemspider.com/Chemical-Structure.121639.html](http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.121639.html).
- [41] - ECHA. *4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinoxyl*. [Acedido a 2 de julho de 2020]; [www.echa.europa.eu/lt/web/guest/registration-dossier/-/registered-dossier/13868/4/22](http://www.echa.europa.eu/lt/web/guest/registration-dossier/-/registered-dossier/13868/4/22).
- [42] - M. Sousa, *Tratamento seletivo de um efluente industrial por adsorção*. Tese de Mestrado, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, 2019.
- [43] - J. Guilera, E. Ramírez, C. Fité, M. Iborra, and J. Tejero, *Thermal stability and water effect on ion-exchange resins in ethyl octyl ether production at high temperature*. *Applied Catalysis A: General*, 467. p. 301-309, 2013.
- [44] - S.O. Rastegar and T. Gu, *Empirical correlations for axial dispersion coefficient and Peclet number in fixed-bed columns*. *Journal of Chromatography A*, 1490. p. 133-137, 2017.
- [45] - M. Otero, M. Zabkova, C.A. Grande, and A.E. Rodrigues, *Fixed-bed adsorption of salicylic acid onto polymeric adsorbents and activated charcoal*. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44. p. 927-936, 2005.
- [46] - S. Farooq and D.M. Ruthven, *Heat Effects in Adsorption Column Dynamics. 1. Comparison of One- and Two-Dimensional Models*. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 29. p. 1076-1084, 1990.
- [47] - M. Otero, M. Zabkova, and A.E. Rodrigues, *Adsorptive purification of phenol wastewaters: Experimental basis and operation of a parametric pumping unit*. *Chemical Engineering Journal*, 110. p. 101-111, 2005.

- [48] - T.A. Germer, J.C. Zwinkels, and B.K. Tsai, *Chapter 2 - Theoretical Concepts in Spectrophotometric Measurements*, in *Experimental Methods in the Physical Sciences*, T.A. Germer, J.C. Zwinkels, and B.K. Tsai, Editors. Academic Press. p. 11-66, 2014.
- [49] - H. Itagaki, *Chapter 3 - Fluorescence Spectroscopy*, in *Experimental Methods in Polymer Science*, T. Tanaka, Editor. Academic Press: Boston. p. 155-260, 2000.
- [50] - Y. Yamini and M. Ghambarian, *3.33 - Environmental Applications of Cloud-Point Extraction*, in *Comprehensive Sampling and Sample Preparation*, J. Pawliszyn, Editor. Academic Press: Oxford. p. 657-680, 2012.
- [51] - E. Stauffer, J.A. Dolan, and R. Newman, *CHAPTER 8 - Gas Chromatography and Gas Chromatography—Mass Spectrometry*, in *Fire Debris Analysis*, E. Stauffer, J.A. Dolan, and R. Newman, Editors. Academic Press: Burlington. p. 235-293, 2008.
- [52] - A.A. Askalany, B.B. Saha, M.S. Ahmed, and I.M. Ismail, *Adsorption cooling system employing granular activated carbon–R134a pair for renewable energy applications*. International Journal of Refrigeration, 36. p. 1037-1044, 2013.
- [53] - L.M. Ferreira and A.E. Rodrigues, *Adsorptive separation by thermal parametric pumping part II: Experimental study of the purification of aqueous phenolic solutions at pilot scale*. Adsorption, 1. p. 233-252, 1995.

## Apêndice A - Experiências de marcador

O resultado da experiência de marcador realizada com a coluna empacotada com carvão ativado encontra-se representada na Fig. A.1.

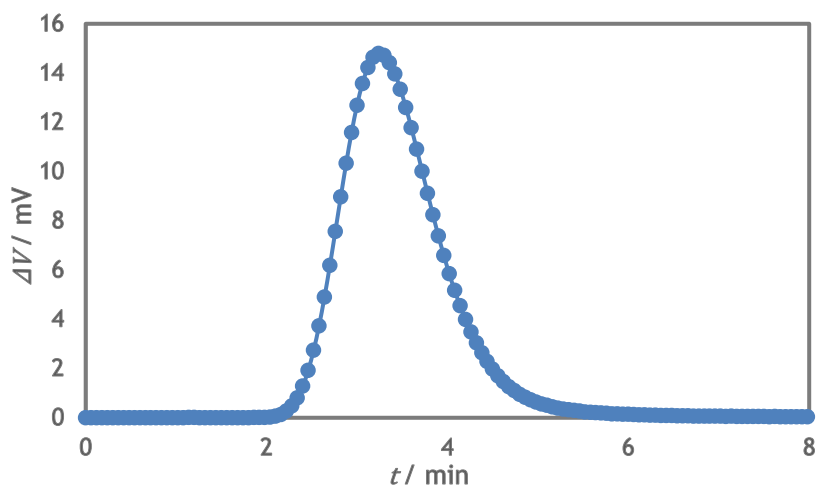


Fig. A.1 - Resultado da experiência de marcador com o blue dextran 2000 a  $3,51 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  com a coluna empacotada com o carvão ativado.

## Apêndice B - Perda de capacidade no carvão ativado

Verificou-se que a perda de capacidade observada no carvão ativado ocorria apenas do primeiro para o segundo ciclo de utilização através da repetição do ensaio de leito fixo a 293 K. No primeiro ensaio, o adsorvente já tinha sido utilizado anteriormente num ensaio teste em tudo semelhante (que corresponde ao primeiro ciclo de utilização do carvão ativado), tendo ocorrido a perda de capacidade neste último ensaio, i.e., no ensaio teste. A repetição do ensaio de leito fixo, correspondente à terceira utilização do carvão ativado, sugere que não ocorreu perda de capacidade do segundo para o terceiro ciclo de utilização uma vez que os resultados obtidos, quando comparados com os do primeiro ensaio, são reproduzíveis, como se verifica na Fig. B.1.

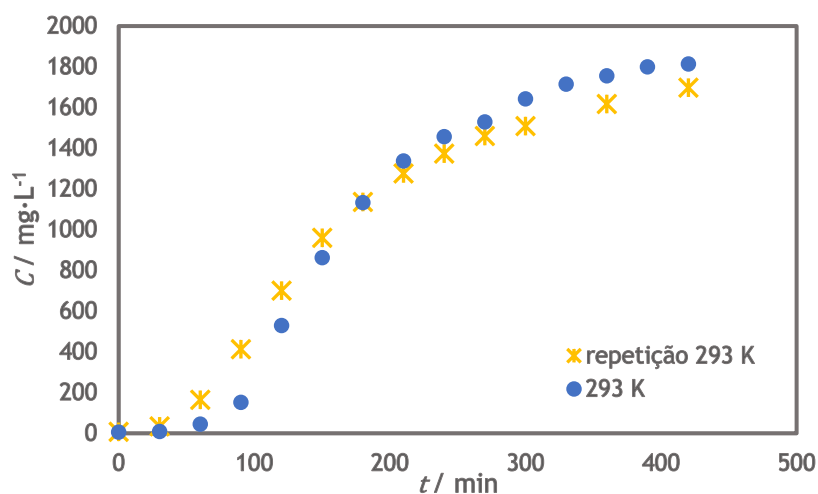


Fig. B.1 - Comparação entre os resultados obtidos no primeiro ensaio de leito fixo com o carvão ativado a 293 K e os resultados obtidos na repetição desse ensaio.

## Apêndice C - Isotérmicas de adsorção reversíveis

As hipotéticas isotérmicas de adsorção reversíveis, a 293, 313 e 333 K, foram obtidas através do produto da quantidade adsorvida prevista pela isotérmica de Sips com o carvão fresco por um fator de perda de capacidade de 0,57 e encontram-se representadas na Fig. C.1.

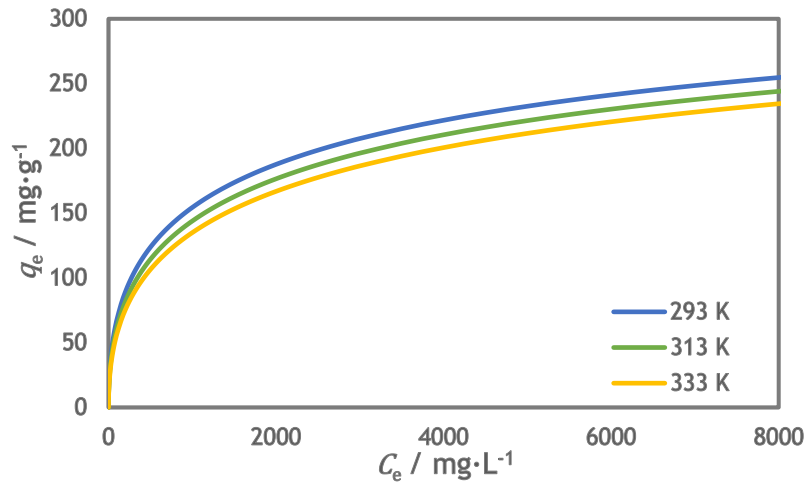
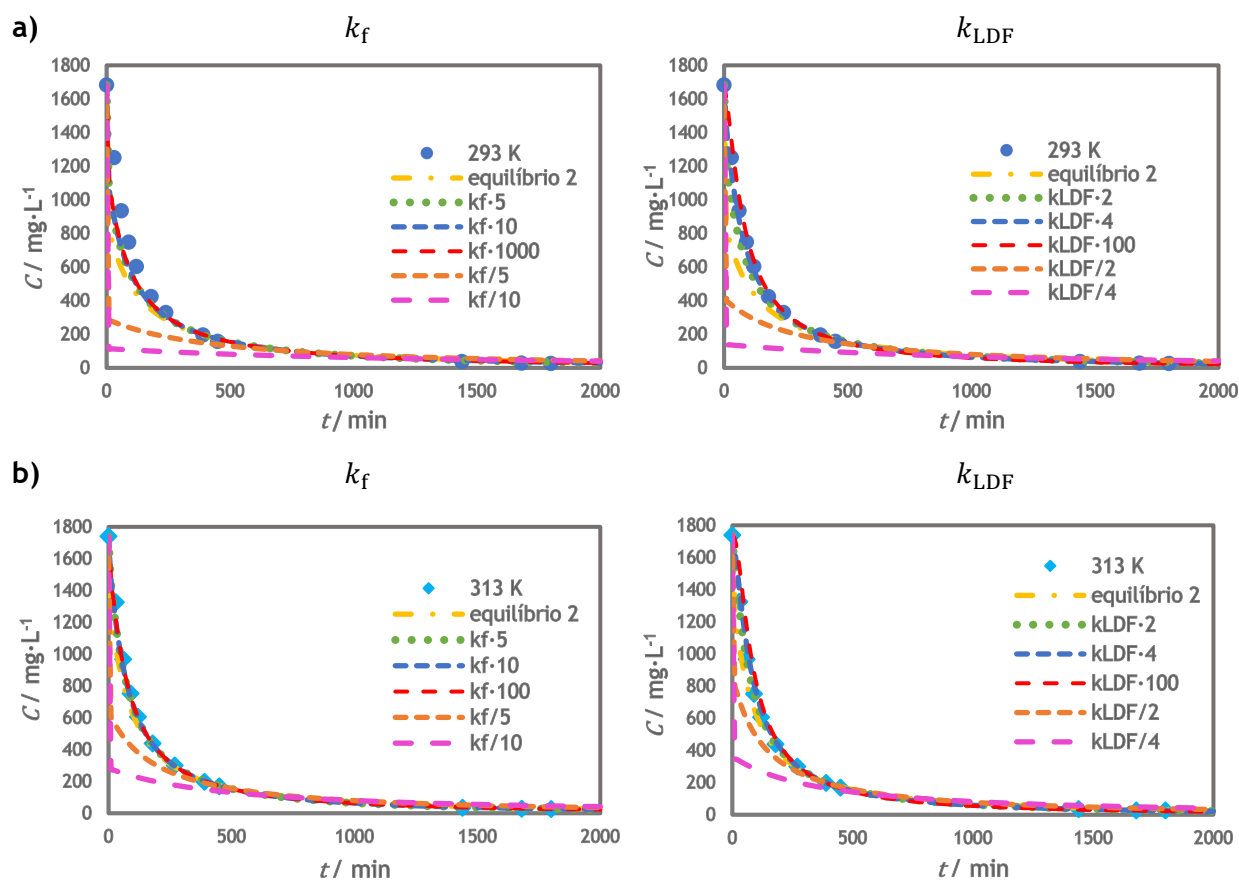


Fig. C.1 - Isotérmicas de equilíbrio de adsorção reversíveis a 293 K, 313 K e 333 K.

## Apêndice D - Análise paramétrica

### Apêndice D.1 - Dessorção em leito fixo com o carvão ativado

Os resultados do estudo paramétrico na dessorção em leito fixo com o carvão ativado, a 293 K e 333 K, encontram-se representados na Fig. D.1.



**Fig. D.1** - Estudo paramétrico através da variação dos coeficientes de transferência de massa, individualmente, na dessorção em leito fixo com o carvão ativado a: a) 293 K; b) 333 K.

## Apêndice D.2 - Adsorção e dessorção em leito fixo com a resina

Os resultados do estudo paramétrico na adsorção e dessorção em leito fixo com a resina a 293 K encontram-se representados na Fig. D.2.

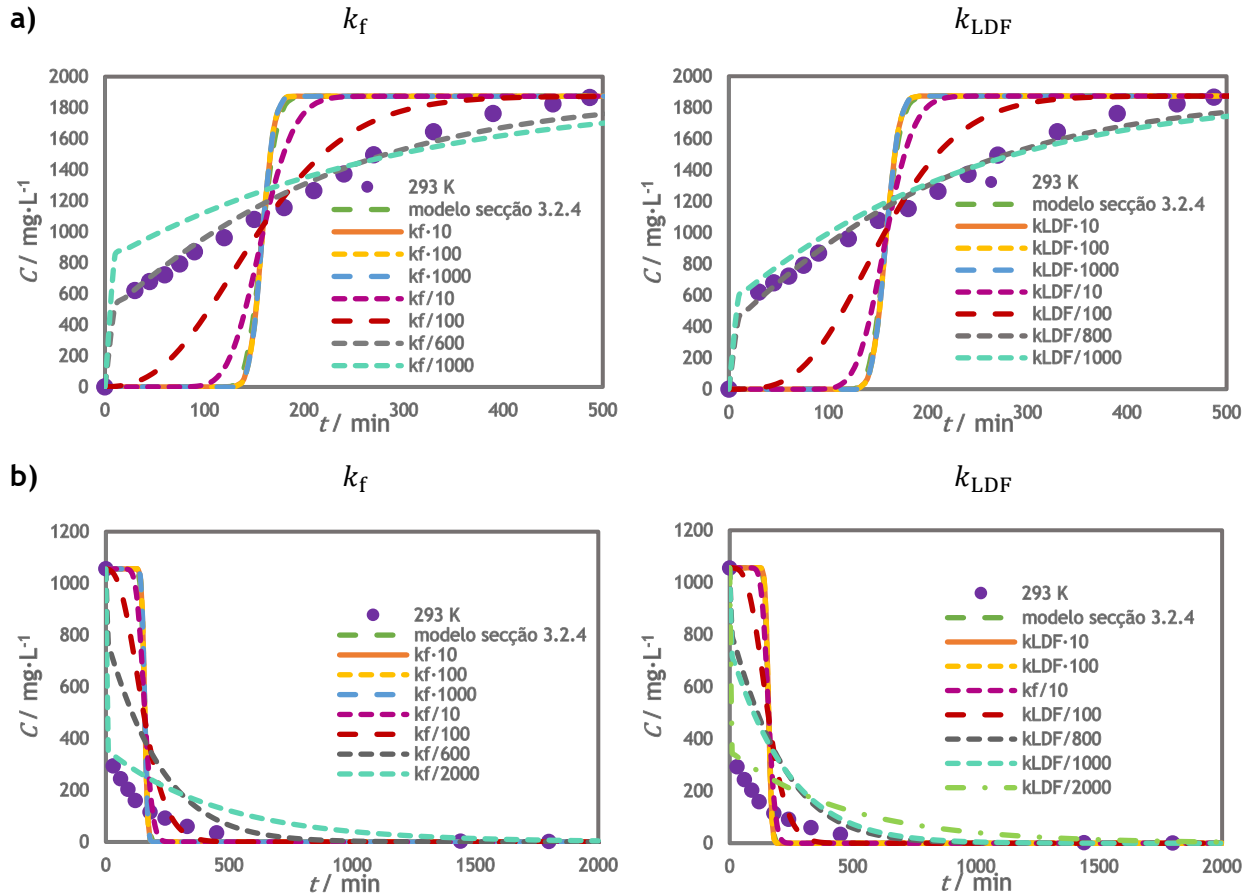


Fig. D.2 - Estudo paramétrico através da variação dos coeficientes de transferência de massa, individualmente, a 293 K na: a) adsorção; b) dessorção.

Os resultados do estudo paramétrico na adsorção e dessorção em leito fixo com a resina a 313 K encontram-se representados na Fig. D.3.

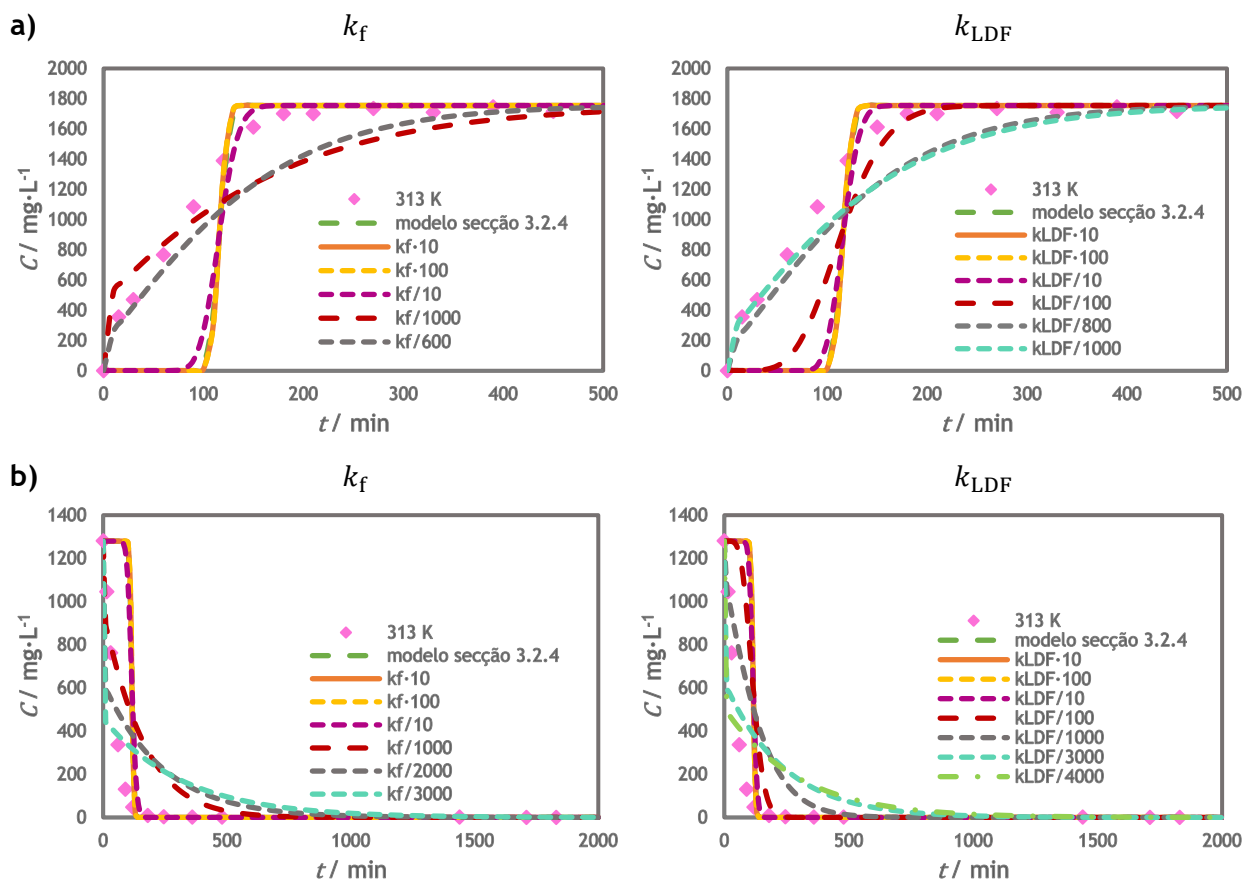


Fig. D.3 - Estudo paramétrico através da variação dos coeficientes de transferência de massa, individualmente, a 313 K na: a) adsorção; b) dessorção.