

## MODELAGEM TERMODINÂMICA DA ADSORÇÃO DE DERIVADOS DO PETRÓLEO EM BAGAÇO DE CANA

Marcelo Luiz Lourenço Morais<sup>(1)(a)</sup>; Thauane Brenda Alves Olivério<sup>(1)(b)</sup>, Sarah Arvelos<sup>(2)</sup>.

<sup>(1)</sup> Graduando em Engenharia Química - Centro Universitário de Patos de Minas - UNIPAM. <sup>(a)</sup>

[marcelotado2@hotmail.com](mailto:marcelotado2@hotmail.com), <sup>(b)</sup> [thauaneoliverio@hotmail.com](mailto:thauaneoliverio@hotmail.com).

<sup>(2)</sup> Professor do curso de Engenharia Química - Centro Universitário de Patos de Minas – UNIPAM.

[saraha@unipam.edu.br](mailto:saraha@unipam.edu.br).

### 1. INTRODUÇÃO

A poluição das águas por derivados do petróleo é um dos grandes problemas da sociedade atual, pois contamina as fontes de água potável, envenena os animais e as plantações. Como forma de tratamento desse tipo de efluente e/ou mananciais contaminados em derramamentos, os processos adsortivos se destacam. Dentro da pesquisa nesta área de processos, a busca por matrizes porosas de baixo custo têm sido aprofundada (Rubio *et al.*, 2003).

O bagaço de cana é um material de produção abundante no Brasil. Diversos autores já investigaram a sua influência na remoção de componentes orgânicos de águas residuais Brandão *et al.* (2010). O processo de adsorção é uma forma de incorporar valor ao bagaço de cana, pois este seria um produto que seria descartado pela indústria do açúcar e do álcool. Além disso, o bagaço de cana com material residual da adsorção teria uma aplicação prática industrial concomitante que enriquecimento energético do bagaço para sua posterior utilização como combustível em caldeiras.

Na literatura disponível, o que se nota é um forte apelo da operação unitária de adsorção para processos de purificação de água com modelagem por isothermas simples como as de Langmuir e Freundlich. Contudo, conhecer, a nível molecular, a interação química dos adsorvatos se faz importante a fim de se estabelecer como ocorre o fenômeno físico dentro do sólido. Logo, faz-se necessário o desenvolvimento de modelos que tenham em sua fundamentação teórica a descrição de fenômenos complexos.

Existe na literatura, uma gama de modelos para representação da adsorção de gases, contudo, este campo de estudo fortemente desenvolvido, tem sido escassamente aplicado para a adsorção de líquidos. Logo, o objetivo do presente trabalho foi avaliar a viabilidade de se adaptar certas isothermas classicamente empregadas para adsorção de fase fluida gasosa para a fase fluida líquida.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

Escolheu-se trabalhar com os modelos de Langmuir (ML), Fowler-Guggenheim (MFG), Ocupação de Múltiplos Sítios (MSOM) e Langmuir de Múltiplos Sítios (MSL) (Arvelos e Romanielo, 2011). O modelo de Langmuir já é amplamente utilizado para adsorção de líquidos na literatura, contudo, os demais são utilizados apenas para gases. Os modelos abaixo apresentados que se referem à adsorção de gases podem ser representados para adsorção de líquidos, substituindo a pressão parcial pela a concentração do adsorvato uma vez que estas duas grandezas representam a força motriz para que haja a adsorção na fase líquida e gasosa, respectivamente. Nos modelos adaptados, o coeficiente de fugacidade da fase fluida ( $\phi_i^g$ ) foi considerado unitário.

Os modelos para gases são apresentados na Tabela 1, sendo  $P$  a pressão,  $y_i$  a fração molar do componente  $i$ ,  $K_i$  a constante de Henry.  $R$  representa a constante dos gases,  $T$  a temperatura e  $u$  o parâmetro de interação lateral.  $r_i$  é o número de sítios ocupados pela molécula,  $M$  representa a saturação da monocamada. A fração de cobertura ( $\theta_i$ ) é dada por  $\theta_i = q_i/q_{max}$  para o ML em que  $q_{max}$  é a quantidade máxima adsorvida,  $\theta_i = b_i q_i$ , em que  $b_i$  é o co-volume no MFG;  $\theta_i = r_i \cdot q_i / M$  no MSOM. Particularidades sobre o desenvolvimento teórico e fenômenos representados em cada modelo são explicitados na Tabela 2.

Obtidas as isotermas modificadas, o *software* utilizado para regressão dos parâmetros foi o *Statistica* versal Trial 7, tendo por base a minimização dos resíduos quadrados utilizando o método Quasi-Newton. Os dados experimentais estudados estão listados na Tabela 3.

Tabela 1 – Representação matemática dos modelos avaliados

$y_i PK_i \phi_i^g = \frac{\theta_i}{\left(1 - \sum_k \theta_k\right)} \quad (\text{ML})$	$y_i PK_i \phi_i^g = \frac{\theta_i}{\left(1 - \sum_k \theta_k\right)} \exp\left(-\sum_k \theta_k \frac{u_{ik}}{RT}\right) \quad (\text{MFG})$
$y_i PK_i \phi_i^g r_i = \frac{\theta_i}{\left(1 - \sum_k \theta_k\right)^{r_i}} \quad (\text{MSL})$	$y_i PK_i \phi_i^g r_i = \frac{\theta_i}{\left(1 - \sum_k \theta_k\right)^{r_i}} \exp\left(-r_i \sum_k \theta_k \frac{u_{ik}}{RT}\right) \quad (\text{MSOM})$

Tabela 2 – Modelos estudados e a capacidade de representa a interação lateral e a adsorção em múltiplos sítios

	ML	MFG	MSOM	MSL
Adsorção em múltiplos sítios	Não	Não	Sim	Sim
Interação Lateral	Não	Sim	Sim	Não

Tabela 3 – Dados experimentais modelados

Adsorvato	Referências	Temperatura	Adsorvente
<b>Hexano</b>	Romanielo <i>et al.</i> (2008)	25°C	Bagaço de cana de açúcar
<b>n-Heptano</b>	Brandão <i>et al.</i> (2010)	25°C	Cana de Açúcar
<b>Octano</b>	Romanielo <i>et al.</i> (2008)	25°C	Bagaço de cana de açúcar
<b>Duodecano</b>	Romanielo <i>et al.</i> (2008)	25°C	Bagaço de cana de açúcar
<b>Diesel</b>	Vasconcelos <i>et al.</i> (2008)	25°C	Cana de Açúcar imatura
<b>Diesel</b>	Vasconcelos <i>et al.</i> (2008)	25°C	Cana de Açúcar Tratada
<b>Gasolina</b>	Brandão <i>et al.</i> (2010)	25°C	Cana de Açúcar

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 4 apresenta os parâmetros obtidos para cada regressão realizada. A Figura 1 apresenta quantitativamente os resultados.

Tabela 4 - Parâmetros obtidos na modelagem para os modelos ML, MSF, MSOM e MSL

Parâmetros	Hexano	Heptano	Octano	Duodecano	Gasolina	Diesel <sup>a</sup>	Diesel <sup>b</sup>
<b>ML</b>							
$k$ [mL/mL]	84,27	317,41	83,06	42,33	3,71	273,49	136,02
$q_{max}$ [mL/g]	55,24	3,47	19,26	12,87	21,10	3,46	5,35
<b>MFG</b>							
$k$ [mL/mL]	90,69	298,09	98,50	50,60	3,58	301,51	115,51
$b$ [g/mL]	0,02	0,21	0,05	0,07	0,04	0,21	0,19
$u$ [K <sup>-1</sup> ]	300,66	-356,77	98,57	-100,69	-60,69	-200,55	125,68
<b>MSOM</b>							
$k$ [mL/mL]	86,66	320,58	120,55	51,55	4,01	301,60	150,55
$r$ [-]	1,10	1,01	1,11	1,19	1,08	1,01	1,08
$M$ [mL/g]	62,99	3,65	24,99	15,91	32,70	3,79	6,31
$u$ [K <sup>-1</sup> ]	320,69	-130,55	-350,55	-40,66	-489,66	-256,80	-350,55
<b>MSL</b>							
$k$ [mL/mL]	92,69	250,80	95,77	36,90	4,58	250,66	157,66
$r$ [-]	1,03	1,15	1,01	1,17	1,16	1,03	1,25
$M$ [mL/g]	58,66	3,99	22,56	18,60	25,77	3,57	7,50

<sup>a</sup> – Adsorção em bagaço sem tratamento, <sup>b</sup> – Adsorção em bagaço com tratamento

A Tabela 5 explicita o desvio médio relativos dos dados preditos em relação aos experimentais de cada isoterma. Nota-se que o MSOM (adsorção representada com interação literal e em múltiplos sítios) representa melhor, em geral, todos os sistemas estudados.

### 4. CONCLUSÕES

- (i) Os modelos ML, MSOM, MFG e MSL podem ser adaptados para a representação do equilíbrio de adsorção em fase líquida;
- (ii) Dentre os modelos estudados, o MSOM apresentou melhor capacidade preditiva dentre os modelos estudados.

Figura 1 – Comparação entre as isotermas experimentais e modeladas

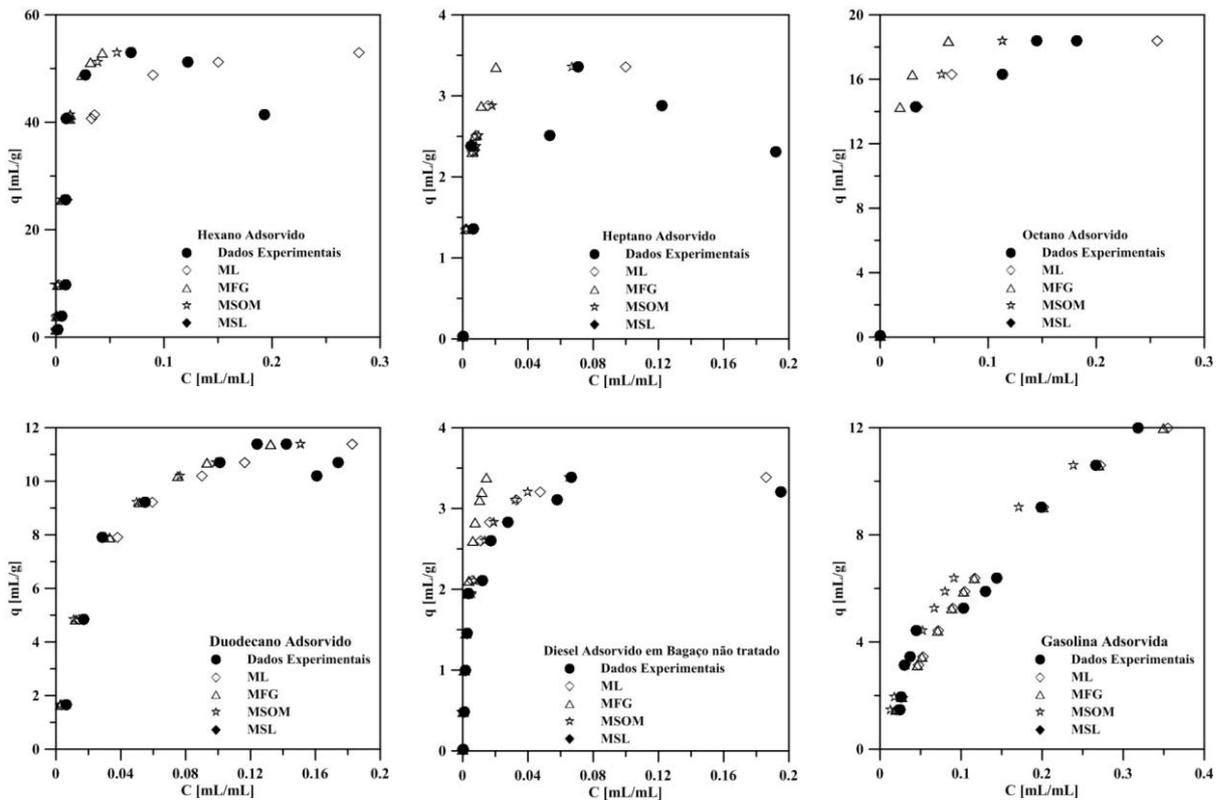


Tabela 5 – Desvios obtidos na modelagem realizada

Modelo	DMR						
	Hexano	Heptano	Octano	Duodecano	Gasolina	Diesel <sup>a</sup>	Diesel <sup>b</sup>
ML	1,26	0,72	0,41	0,30	0,23	0,54	0,74
MFG	0,59	0,76	0,58	0,25	0,22	0,62	0,70
MSOM	0,56	0,69	0,36	0,27	0,21	0,39	0,64
MSL	0,87	0,99	0,62	0,45	0,27	0,50	0,74

## REFERÊNCIAS

- ARVELOS, S.; ROMANIELO, L. L. **Modelagem do equilíbrio de adsorção de mistura de metano, nitrogênio e hidrogênio em carvão ativado.** Anais 9º EBA, Recife, 2011.
- BRANDÃO, P. C. **Avaliação do Uso do Bagaço de Cana como adsorvente para remoção de contaminantes, derivados de petróleo, de efluentes.** Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, fevereiro de 2006.
- ROMANIELO, L. L., MARQUES, M. G. P., SILVA, F. L., **Adsorção de Hidrocarbonetos em Soluções Aquosas Utilizando Bagaço de Cana,** Anais do 7 EBA, Campina Grande, 2008.
- RUBIO, J; RIBEIRO, T. H.; SMITH, R. W. **A Dried Hydrophobic Aquaphyte as an Oil Filter for Oil/Water Emulsions.** *Spill Science & Technology Bulletin*, Great Britain, Vol. 8, n. 5-6, p.483-489, 2003.
- VASCONCELOS, S. P.; VASCONCELOS, C. F. **Análise do comportamento estratégico em preços no mercado de gasolina brasileiro: modelando volatilidade.** *Revista Análise Econômica*, Porto Alegre, v. 26, n. 50, p. 207-222 setembro de 2008.