



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE  
ALIMENTOS

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL  
SEÇÃO CIRCULANTE

**ESTUDO DO PROCESSO DE DESTERPENAÇÃO DO  
ÓLEO ESSENCIAL DE LARANJA POR ADSORÇÃO:  
SELEÇÃO DE ADSORVENTES E MODELAGEM DO  
PROCESSO.**

Fabiana Queiroz Ferrua  
Engenheira de Alimentos, 1989  
Mestre Eng. Alimentos, FEA, 1993

Orientadora: Profa. Dra. Maria Angela de Almeida Meireles

PARECER

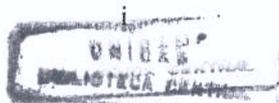
Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por Fabiana Queiroz Ferrua, aprovada pela Comissão Julgadora em 02 de abril de 2001.

Campinas, 02 de abril de 2001

  
Prof. Dra. Maria Angela A. Meireles  
Presidente da Banca

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Doutor em Engenharia de Alimentos

Campinas – SP - 2001



UNIDADE Be  
 N.º CHAMADA:  
TIUNICAMP  
F418e  
 V. \_\_\_\_\_ Ex. \_\_\_\_\_  
 TOMBO BC/ 45253  
 PROC. 16-392101  
 C  D   
 PREC. R\$ 11,00  
 DATA 11/07/09  
 N.º CPD \_\_\_\_\_

CM00157762-8

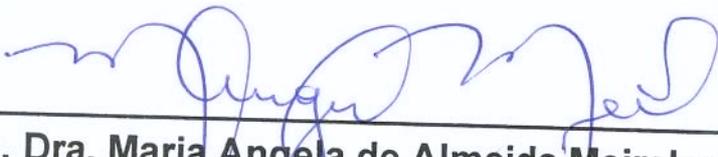
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
 BIBLIOTECA DA F.E.A. - UNICAMP

F418e Ferrua, Fabiana Queiroz  
 Estudo do processo de desterpenação do óleo essencial de laranja por adsorção: seleção de adsorventes e modelagem do processo / Fabiana Queiroz Ferrua. – Campinas, SP: [s.n.], 2001.

Orientador: Maria Angela de Almeida Meireles  
 Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas.  
 Faculdade de Engenharia de Alimentos.

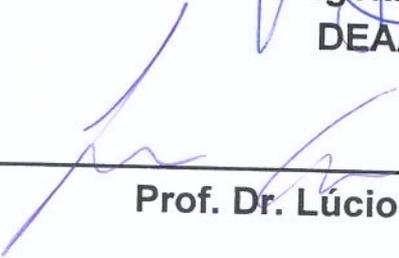
1. Adsorção. 2. Modelagem matemática. 3. Análise paramétrica. I. Meireles, Maria Angela de Almeida.  
 II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos. III. Título.

## Membros da Banca Examinadora



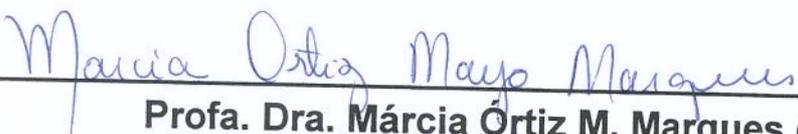
---

**Profa. Dra. Maria Angela de Almeida Meireles (Orientadora)**  
**DEA/FEA/UNICAMP**



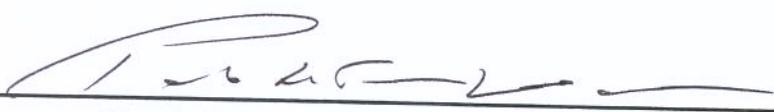
---

**Prof. Dr. Lúcio Cardozo Filho (Membro)**  
**DEQ/UEM**



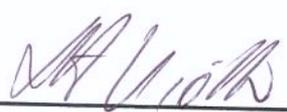
---

**Profa. Dra. Márcia Ortiz M. Marques (Membro)**  
**Lab. de Prod. Naturais/IAC**



---

**Prof. Dr. Paulo de Tarso Vieira e Rosa (Membro)**  
**DEA/FEA/UNICAMP**



---

**Prof. Dr. Luiz Antonio Viotto (Membro)**  
**DEA/FEA/UNICAMP**

---

**Prof. Dr. Carlos R. Ferreira Grosso (Suplente)**  
**DEQ/**

---

**Profa. Dra. Maria Izabel Rodrigues (Suplente)**  
**DEA/FEA/UNICAMP**

*Este trabalho é dedicado:*

*À minha querida irmã Rita, que  
Deus permita que vença na sua  
luta.*

*Ao Javier, Javierzinho e Luisa  
que tornam a minha vida tão  
especial.*

*Agradeço:*

*Ao meu companheiro Javier, pelo amor,  
pela presença e auxílio em todos esses  
anos.*

*Aos meus pais Humberto e Aurora, e  
minha sogra Hilda, que cuidaram com  
carinho dos meus filhos quando precisei.*

*Aos meus sapequinhas Javierzinho e Luisa  
pela compreensão e carinho ao longo  
desses anos.*

## Agradecimentos

- A Profa Maria Angela de Almeida Meireles pela orientação e constante incentivo, e pela compreensão e todas as facilidades que me foram concedidas na realização deste trabalho.
- Aos membros da banca pelas sugestões, em especial ao Prof. Paulo de Tarso pela leitura cuidadosa e correções sugeridas.
- A todos os colegas do Laboratório de Separações Físicas, pelo convívio agradável, amizade, ajuda nos momentos difíceis e discussões, em especial a Vera que sempre nos socorre.
- Aos professores e funcionários da FEA pelo convívio e ensinamentos.
- Ao CNPq pela bolsa de doutorado.
- À FAPESP pelo apoio financeiro que permitiram a execução deste trabalho (Projeto FAPESP – 1995/5262-3) e o auxílio concedido para impressão dos bonecos desta tese e da versão final desta (Projeto FAPESP – 199/01962-1).

## Tese de Doutorado

Autor: FABIANA QUEIROZ FERRUA

Título: Estudo do processo de desterpenação do óleo essencial de laranja por adsorção: seleção de adsorventes e modelagem do processo.

Orientadora: Maria Angela de Almeida Meireles, Ph.D.

Depart. de Engenharia de Alimentos - FEA - UNICAMP - março/2001

## RESUMO

Os óleos essenciais de cítricos são compostos por uma fração terpênica, da qual o d-limoneno é o seu principal componente, e uma fração de compostos oxigenados, onde estão presentes aldeídos, álcoois, cetonas, éteres e ésteres. O processo de desterpenação consiste em concentrar a fração de compostos oxigenados do óleo essencial, que são os responsáveis pelo sabor agradável deste, reduzindo a fração terpênica, que se degrada facilmente formando compostos de gosto e aroma desagradáveis. Uma das técnicas em estudo para a desterpenação do óleo essencial de cítricos é a adsorção dos compostos oxigenados em adsorventes de caráter hidrofílicos, com posterior eluição empregando-se um solvente adequado. Este trabalho estudou a etapa de adsorção desta técnica. Diferentes adsorventes de caráter hidrofílico foram avaliados na adsorção dos compostos oxigenados do óleo essencial de laranja, a temperatura de 25°C. Foram comparados os resultados empregando-se os seguintes adsorventes: sílica-gel e alumina ativada (ambos em dois níveis de teor de umidade), amborsorb 572 e a zeólita NaX. Neste estudo empregou-se a técnica de adsorção em sistema em batelada, sendo analisado a influência de dois fatores, tipo de adsorvente em seis níveis (TA) e razão da massa da solução-massa do adsorvente em dois níveis (RM). Com relação ao TA, a sílica gel e alumina com níveis de teor de umidade diferentes foram tratados como tipos de adsorventes diferentes. Empregou-se como método analítico à cromatografia gasosa, utilizando-se a técnica de padronização interna, com o tolueno como padrão interno. Os melhores resultados foram obtidos empregando-se a sílica-gel.

A obtenção das isotermas de adsorção para os componentes do óleo essencial de laranja empregando-se a técnica de banho finito não forneceu bons resultados. A partir deste resultado insatisfatório, considerou-se os compostos oxigenados como um pseudocomponente, obtendo-se a isoterma deste a partir do ajuste de um modelo matemático selecionado aos dados experimentais da adsorção em leito fixo do óleo essencial de laranja pela sílica-gel a temperatura de 36°C publicados por Marques (1997). Para simular os dados experimentais foi adotado o modelo de difusão nos poros com fluxo disperso (MDPFD), sendo os parâmetros cinéticos do modelo (coeficiente de difusão nos poros, coeficiente de transferência de massa no filme da fase fluida e coeficiente de dispersão axial) obtidos por correlações apresentadas na literatura. Para a resolução do sistema de equações diferenciais obtidas a partir do modelo empregou-se o método numérico de diferenças finitas explícito, e para a otimização dos parâmetros da isoterma o método Complex. Dos modelos de isoterma testados, a isoterma de Freundlich forneceu o melhor ajuste.

Avaliou-se através de simulações em computador a influência dos mecanismos de transferência de massa que influenciam a taxa de adsorção e promovem o alargamento da zona de transferência de massa em função dos grupos adimensionais Biot (Bi), Peclet (Pe) e Stanton (St) e de relações entre estes. Esta análise permite dar uma idéia dos mecanismos que controlam a taxa de adsorção em leito fixo para o sistema estudado a partir das condições a serem empregadas na execução dos experimentos.

Estudou-se através de análises paramétrica e de sensibilidade as influências dos parâmetros do modelo empregado na simulação do processo. Verificou-se que o inverso do expoente da isoterma de Freundlich foi o parâmetro que teve maior influência sobre a eficiência da coluna e eficiência de recuperação do soluto.

---

Palavras-chave: desterpenação, óleo essencial de laranja, adsorção, modelagem matemática, análise paramétrica.

## DOCTORATE THESIS

Author: FABIANA QUEIROZ FERRUA

Title: Studying of the process of deterpenation of the essential oil of orange for adsorption: adsorbents selection and mathematical model.

Major Professor: Maria Angela de Almeida Meireles, Ph.D.

Department of Food Engineering - FEA - UNICAMP - november/2001

## SUMMARY

The essential oils of citric fruits are composed by a terpene fraction, of the which d-limonene is its main component, and a fraction of oxygenated compositions, which contains aldehydes, alcohols, cetones, ethers and esters. The deterpenation process consists of concentrating the fraction of oxygenated compositions of the essential oil, that are the responsible for its flavour, reducing the terpene fraction, that degrades easily and forms undesirable compounds which unpleaseant flavors and aromas. One of the techniques in study for the deterpenation of the essential oil of citric fruits is the adsorption of the compositions oxygenated in adsorbent of hydrophilic character, and elution being used as an appropriate solvent. This work studied the stage of adsorption of this technique. Different adsorbents of hidrophilic character were appraised in the adsorption of the oxygenated compositions of the orange essence oil at 25°C. They were compared the following adsorbents: silica gel and aluminates activated (both in two levels of humidity), ambersorb 572 and the zeolite NaX. In this study the technique of adsorption was used in system in batch, analyzing the influence of two factors, the adsorbent type in six levels (TA) and the ratio of the mass of the solution-mass of the adsorbent in two levels (RM). Relating to TA, the silica gel and aluminate with different humidity text levels were treated as types of different adsorbents. As analytic method served the gas chromatography, utilizing the technique of internal standardization, with the tolueno as internal standard. The best results were obtained using it with silica gel.

The obtaining of the isotherms of adsorption for the components of the orange essence oil using the technique of finite bath didn't supply good results.

Because of this unsatisfactory result, the oxygenated compositions were considered as pseudocompound, obtaining the isotherm of this starting from the adjustment of a mathematical model selected to the experimental data of the adsorption in a fixed bed of the orange essence oil, using silica gel, the temperature of 36°C published by Marques (1997). To simulate the experimental data the diffusion model was adopted in the pores with dispersed flow (MDPFD), being the kinetic parameters of the model (diffusion coefficient in the pores, film transfer coefficient and coefficient of axial dispersion) obtained by correlations presented in the literature. For the resolution of the system of equations differential obtained starting from the model the explicit numeric method of finite differences was used, and for the optimization of the parameters of the isotherm the method Complex. Of the tested isotherm models, the isotherm of Freundlich supplied the best adjustment.

It was evaluated through computer simulations the influence of the mechanisms of mass transfer that have effect on the enlargement of the zone of mass transfer, in function of the dimensionless parameters Biot (Bi), Peclet (Pe) and Stanton (St) and of their relation. This analyzes allows to give an idea of the mechanisms that control the rate of adsorption in fixed bed for the system studied starting from the conditions that are being used in the execution of the experiments.

The influences of the parameters in the process were studied through parametrics analyses and parameter sensitivity. It was verified that the inverse of the exponent of the isotherm of Freundlich was the parameter that had larger influence on the efficiency of the column and efficiency of recovery of the soluto.

## ÍNDICE

RESUMO.....	vi
ABSTRACT.....	viii
NOMENCLATURA.....	xv
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	7
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	9
3.1. O óleo essencial de laranja, seus tipos, processos de extração, composição e suas aplicações.....	9
3.2. Estudos e Processos de desterpenação do óleo essencial de laranja.....	15
3.3. Adsorção.....	22
3.3.1 Introdução.....	22
3.3.2 Materiais adsorventes.....	23
3.3.3 Isotermas de adsorção.....	26
3.3.4 Cinética de adsorção.....	32
3.4. Parâmetros Cinéticos da Transferência de Massa.....	48
3.4.1. Difusividade molecular.....	48
3.4.2. Coeficiente de transferência de massa na fase fluida.....	59
3.4.3. Coeficiente de dispersão axial.....	61
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	67
4.1. Introdução.....	67
4.2. Material.....	67
4.2.1. Óleo essencial de laranja.....	67
4.2.2. Materiais adsorventes.....	67
4.2.2.1. Especificação.....	67

4.2.2.2. Caracterização.....	68
4.2.2.3. Preparação.....	70
4.3. Análise quantitativa do óleo essencial de laranja.....	73
4.3.1. Preparo das curvas de calibração e das amostras a serem injetadas.....	74
4.4. Equipamento e condições operacionais utilizadas para as análises cromatográficas.....	76
4.5. Procedimento cromatográfico empregado.....	79
4.6. Procedimento experimental da adsorção em sistemas em batelada agitado..	82
4.7. Estudo da adsorção dos componentes do óleo essencial de laranja empregando diferentes adsorventes - Planejamento fatorial.....	83
4.8. Determinação das isotermas de adsorção do óleo essencial de laranja no(s) adsorvente(s) selecionado(s).....	86
4.9. Determinação das concentrações das fases líquida e adsorvida.....	89
4.10. Análise dos resultados considerando relações lineares entre RA x RM.....	91
4.11. Análise estatística dos resultados.	95
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	97
5.1. Componentes do óleo essencial de laranja identificados e quantificados.....	97
5.2. Materiais adsorventes: caracterização e preparação.....	102
5.3. Resultados e discussão do estudo da adsorção dos componentes $\beta$ -mirceno, butirato de etila, nonanal, hexanal e $\alpha$ -terpineol do óleo essencial de laranja empregando diferentes adsorventes para as variáveis respostas selet, $M_i$ e $\Gamma_i$ .....	104
5.3.1. Efeito do tipo de adsorvente.....	104
5.3.2. Efeito da razão de massa.....	110

5.4.	Resultados e discussão do estudo da adsorção dos componentes do óleo essencial de laranja empregando diferentes adsorventes considerando relações lineares entre RA x RM.....	116
5.4.1	Efeito do tipo de Adsorvente.....	117
5.4.2	Efeito da razão de massa.....	121
5.5.	Isoterma de adsorção de alguns dos componentes do óleo essencial de laranja na sílica gel.....	128
6.	MODELAGEM MATEMÁTICA DA ADSORÇÃO DE SISTEMAS MULTICOMPONENTES EM LEITO FIXO.....	135
6.1.	Introdução.....	135
6.2.	Modelo matemático.....	138
6.2.1	Balanço de massa na fase móvel.....	138
6.2.2	Equação do balanço de massa na fase estacionária (intrapartícula).....	144
6.3.	Adimensionalização do MDPFD.....	145
7.	SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DE COMPOSTOS OXIGENADOS NA SÍLICA-GEL EM LEITO FIXO.....	151
7.1.	Introdução.....	151
7.2.	Método numérico empregado para simulação. Método de diferenças finitas explícito.....	155
7.2.1.	Aplicação do método de diferenças finitas explícito ao problema da adsorção em leito fixo empregando o MDPFD.....	155
7.3.	Método numérico de otimização de parâmetros.....	165
7.4.	Agrupamento dos componentes do óleo essencial em pseudocomponentes.....	164

7.5.	Calculo dos parâmetros cinéticos de transferência de massa.....	172
7.5.1	Coeficiente de difusividade.....	173
7.5.2.	Coeficiente de difusão efetivo.....	174
7.5.3.	Coeficiente de transferência de massa na fase fluida.....	175
7.5.4.	Coeficiente de dispersão axial.....	176
7.6.	Resultados dos ajustes dos parâmetros de isotermas de adsorção considerando um pseudocomponente.....	177
7.6.1.	Isoterma linear.....	181
7.6.2.	Isoterma de Freundlich.....	186
7.6.3.	Isoterma de Langmuir.....	190
7.7.	Investigação da influência dos mecanismos de transferência de massa.....	191
7.8.	Análise paramétrica do processo.....	225
7.9.	Análise da sensibilidade dos parâmetros.....	247
8.	CONCLUSÕES.....	251
9.	SUGESTÕES.....	257
10.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	259
Apêndice 3.1.	Estruturas químicas dos principais componentes do óleo essencial de laranja.....	269
Apêndice 4.1.	Termos utilizados para descrever os materiais adsorventes.....	273
Aêndice 4.2.	Curvas de calibração.....	275
A4.2.1.	Curvas de calibração realizadas para experimentos do estudo da adsorção dos componentes do óleo essencial de laranja empregando diferentes adsorventes.....	275
A4.2.2.	Curvas de calibrações empregadas para a construção das isotermas de adsorção dos componentes do óleo essencial de laranja na sílica-gel.....	284

Apêndice 4.3. Curva de calibração do medidor de fluxo digital.....	293
Apêndice 4.4. Densidade do óleo essencial de laranja por picnometria.....	295
Apêndice 5.1. Análise estatística do planejamento fatorial para o estudo da adsorção dos componentes quantificados do óleo essencial de laranja empregando diferentes adsorventes.....	297
Apêndice 5.1.1. Análises de variâncias do planejamento fatorial para o estudo da adsorção do $\beta$ -mirceno, butirato de etila, nonanal, hexanal e $\alpha$ -terpineol do óleo essencial de laranja empregando diferentes adsorventes empregando as variáveis respostas seletividades destes componentes em relação ao $\beta$ -mirceno, massas destes componentes adsorvidas, e as concentrações destes componentes na fase adsorvida.....	321
Apêndice 5.2. Comparação dos resultados empregando curvas de calibrações e considerando relações lineares entre RA x RM para os componentes quantificados do óleo essencial de laranja.....	335
Apêndice 5.3. Análise estatística dos resultados considerando relações lineares entre RAxRM para os componentes analisados.....	341
Apêndice 5.3.1. Análises de variâncias do planejamento fatorial para o estudo da adsorção dos componentes do óleo essencial de laranja empregando diferentes adsorventes considerando relações lineares entre RA x RM.....	379
Apêndice 6. Modelagem matemática do processo de adsorção de sistemas multicomponentes em batelada.....	403
Apêndice 7.1. Propriedades Físicas do óleo essencial de laranja.....	425

## NOMENCLATURA

- $a$  : Parâmetro ajustável, empregado nas equações 3.4.21, 3.4.22.
- $A$  : Área da superfície específica do adsorvente [ $L^2M^{-1}$ ].
- $A_d$  : Parâmetro ajustável, empregado na equação 3.4.19.
- $a_i$  : Parâmetro da Isotherma de Langmuir para o componente  $i$ , definido por  
 $a_i = \Gamma_i^{sat} K_i$  [ $L^3/M$ ].
- $A_i$  : Área do componente  $i$  registrada num cromatograma de uma amostra.
- $A_t$  : Área da seção transversal da coluna, [ $L^2$ ].
- $b$  : Parâmetro ajustável, empregado nas equações 3.4.21, 3.4.22.
- $Bi_i$  : Número de Biot, definido por  $Bi_i = \frac{K_{fi} R_p}{\varepsilon_p D_{fpi}}$  [adimensional].
- $c$  : Parâmetro ajustável, empregado nas equações 3.4.21, 3.4.22
- $C_i$  : Concentração do componente  $i$  na fase fluida expressa em moles do componente  $i$  por unidade de volume da fase fluida [ $NL^{-3}$ ].
- $C_{i\infty}$  : Concentração de equilíbrio do  $i$ -ésimo componente na fase fluida em equilíbrio com  $\Gamma_{i\infty}$ , expressa em termos de moles do componente  $i$  por volume da solução [ $NL^{-3}$ ].
- $C_i^{**}$  : Concentração do  $i$ -ésimo componente na fase fluida no estado de componente simples, correspondente a pressão de espalhamento  $\Pi_i$  no equilíbrio, expressa em termos de moles do componente  $i$  por volume da solução [ $NL^{-3}$ ].
- $C_{fpi}^*(t, r, z)$  : Concentração molar do componente  $i$  na fase fluida por unidade de volume da fase macro-mesoporos [ $ML^{-3}$ ].

$C_i^*(F_o^*, \bar{z})$  : Concentração adimensional do componente i na fase fluida no leito fixo definido por  $C_i^*(F_o^*, \bar{z}) = \frac{C_{mi}(F_o^*, \bar{z})}{C_{mi}^0}$  [adimensional].

$C_{mi}^0$  : Concentração molar inicial do componente i, onde para o processo em leito fixo corresponde a concentração de alimentação do componente i na fase fluida [ $NL^{-3}$ ].

$c_i^*(F_o^*, \bar{r}, \bar{z})$  : Concentração adimensional do componente i na fase fluida dentro dos macro-mesoporos no leito fixo definido por  $c_i^*(F_o^*, \bar{r}, \bar{z}) = \frac{C_{fpi}^*(F_o^*, \bar{r}, \bar{z})}{C_{mi}^0}$  [adimensional].

$C_T$  : Concentração total da fase fluida, expressa em termos de moles totais por volume da solução [ $NL^{-3}$ ].

DIC : Detector de ionização de chama.

$D_{12}$  : Coeficiente de difusão binário [ $L^2T^{-1}$ ].

$D_c$  : Diâmetro da coluna

$D_{mec}$  : Coeficiente de dispersão mecânica [ $L^2T^{-1}$ ].

$D_m$  : Coeficiente de dispersão axial [ $L^2T^{-1}$ ].

$D_{mol}$  : Coeficiente de difusão molecular [ $L^2T^{-1}$ ].

$d$  : Diâmetro de um poro cilíndrico [L].

div : Divergente

$d_p$  : Diâmetro da partícula do adsorbente [L].

$E_d$  : Parâmetro ajustável, empregado na equação 3.4.19

ESC : Extração Supercrítica.

$F_c$  : Fluxo do gás de arraste na coluna [ $L^3T^{-1}$ ]

$f_i, f_{PI}$  : Fator de resposta para o componente  $i$  e PI num cromatograma, respectivamente [adimensional].

$f_{ri}$  : Corresponde a relação  $f_i/f_{PI}$  [adimensional].

$Fo^*$  : Número de Fourier para sistemas em leito fixo, definido por  $Fo^* = \frac{\bar{V}_m t}{L}$  [adimensional].

$F_s$  : Fluxo do gás de arraste no split [ $L^3/T$ ]

$\Delta G$  : Variação da energia livre na adsorção [ $ML^2/T$ ]

$\Delta H$  : Variação da entalpia na adsorção [ $ML^2/T$ ]

$\bar{j}_i^t$  : vetor densidade de fluxo mássico total do componente  $i$  na fase particulada, corresponde a massa do componente  $i$  transportada por unidade de tempo por unidade de área da partícula [ $M/L^2T$ ].

$\bar{J}_i^t$  : Vetor densidade de fluxo molar total do componente  $i$  na fase particulada [ $M/L^2T$ ].

$\bar{j}_{\alpha i}$  : Vetor densidade de fluxo mássico do componente  $i$  no interior da fase  $\alpha$ , relativo um eixo movendo-se com a velocidade  $\bar{V}_\alpha$ , o vetor velocidade média mássica da mistura na fase  $\alpha$  [ $ML^{-2}T^{-1}$ ].

$K_i$  : Constante de equilíbrio de isoterma linear [ $L^3N^{-1}$ ]; constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir [ $L^3N^{-1}$ ]; constante de equilíbrio de adsorção de Freundlich [ $(L^3/N)^{1/n}$ ].

$k_{12}^{en}$  : Parametro binário ajustável para a correlação da energia.

$k_{12}^d$  : Parâmetro binário ajustável para a correlação com parâmetro do diâmetro de interação.

$L$  : Comprimento da coluna [L].

MDPFD : Modelo de difusão nos poros fluxo disperso.

- $m_{ads}$  : Massa do adsorvente [M].
- $m_{d\ lim}$  : Massa do D-limoneno na fase fluida [M].
- $m_{d\ lim\ ads}$  : Massa do D-limoneno adsorvido [M].
- $M_f^0$  : Massa inicial da fase fluida [M].
- $M_i$  : Peso molecular do componente i [ $MN^{-1}$ ].
- $M_{12}$  : Peso reduzida do sistema calculada pela equação 3.4.14 [ $MN^{-1}$ ].
- $m_{it}$  : Massa total do componente i no sistema [M].
- $C_i$  : Massa do componente i adsorvido [M].
- $m_{if}$  : Massa do componente i na fase fluida [M].
- $n$  : Inverso do expoente da isoterma de Freundlich [adimensional].
- $NC$  : número de componentes presentes na fase fluida, correspondendo o NC-ésimo componente o D-limoneno.
- $N_a$  : Constante de Avogadro [ $N^{-1}$ ]
- $\bar{n}_{\alpha i}$  : Vetor densidade de fluxo mássico do componente i no interior da fase  $\alpha$ , relativo a eixos fixos [ $ML^{-2}T^{-1}$ ];
- $P_c$  : Pressão crítica [ $M/T^2L$ ]
- $Pe$  : Número de Peclet, baseado na dispersão axial, definido por  $Pe = \frac{\bar{V}_m d_p}{D_m}$  [adimensional].
- $Pe_d$  : Número de Peclet da difusão molecular, definido por  $Pe_d = \frac{\bar{V}_m d_p}{D_{mol}} = Re.Sc$  [adimensional]
- $Pe_\infty$  : Número de Peclet limite, quando  $Re \rightarrow \infty$  [adimensional]

$\bar{Q}_{pi}^*(t,z)$  : Concentração média molar do componente i na fase intrapartícula, expressa por mol de i por unidade de volume da partícula do adsorvente [ $\text{NL}^{-3}$ ].

$q_i$  : Quantidade injetada do componente i [M].

$Q_{\text{óleo}}$  : Vazão mássica do óleo [ $\text{M/L}^3$ ].

$R$  : Constante dos gases ideais [ $\text{L}^2/\theta^2$ ].

$\bar{r}$  : Posição radial adimensional, definido por  $\bar{r} = \frac{r}{R_p}$  [adimensional].

$RC_i$  : Razão das concentrações do componente i e do padrão interno [adimensional].

$\dot{r}_{\alpha i}$  : Taxa de produção de massa do componente i por unidade de volume da fase  $\alpha$  [ $\text{M/L}^3\text{T}$ ].

$Re$  : Número de Reynolds, definido por  $Re = \frac{\rho \bar{v}_s d_p}{\mu_2}$  [adimensional]

$R_p$  : Raio da partícula [L].

$RS$  : Razão de Split (RS), definido por  $RS = \frac{F_c + F_s}{F_c}$  [adimensional].

$RTM$  : Resistência a transferência de massa.

$\Delta S$  : Variação da entropia na adsorção [ $\text{ML}^2/\text{T}\theta$ ]

$Sc$  : Número de Schmidt, definido por  $Sc = \frac{\mu_2}{\rho_2 D_{\text{mol}}}$  [adimensional]

$Sh$  : Número de Sherwood definido por  $Sh = \frac{2.R_p K_f}{D_{\text{mol}}}$  [adimensional].

$St_i$  : Número de Stanton para o componente i, definido por  $St = \frac{K_{fi} L (1 - \epsilon_m)}{R \epsilon_m \bar{V}_m}$   
[adimensional]

$T$  : Temperatura absoluta [ $\theta$ ]

$t$  : Tempo [ $T$ ].

$T_{11}^*$  : Temperatura reduzida definida por  $T_{11}^* = \frac{T}{\varepsilon_{11}^L/k}$  [adimensional].

$T_0^*$  : Parâmetro ajustável empregado na equação 3.4.5

$T_c$  : Temperatura crítica [ $\theta$ ].

$T_d$  : Parâmetro ajustável, empregado na equação 3.4.19

$V_f$  : Volume da fase fluida [ $L^3$ ].

$V_i$  : Volume molar do componente  $i$  na sua temperatura normal de ebulição [ $L^3N^{-1}$ ].

$\bar{V}_{mi}$  : Vetor velocidade média local do componente  $i$  no interior da fase  $m$ , em relação a eixos fixos, [ $LT^{-1}$ ].

$\bar{V}_m$  : Vetor velocidade média local da fase  $m$  no interior do leito (velocidade intersticial) [ $LT^{-1}$ ].

$\bar{V}_\alpha$  : vetor velocidade média local da fase  $\alpha$  com relação a eixos fixos (velocidade intersticial) [ $L/T$ ].

$\bar{V}_s$  : Velocidade superficial [ $L/T$ ].

$\underline{V}_{\text{macro/meso}}$  : Volume específico dos macro/meso poros [ $L^3M^{-1}$ ].

$k_{12}^d$  : Volume específico dos microporos [ $L^3M^{-1}$ ].

$\underline{V}_{\text{partic}}$  : Volume específico das partículas [ $L^3M^{-1}$ ].

$\underline{V}_{\text{poros}}$  : Volume específico dos poros [ $L^3M^{-1}$ ].

$V_{\text{micr}}^{\text{ads}}$  : Volume dos microporos do material adsorvente [ $L^3$ ].

$W_{if}$  : Concentração do componente  $i$  na fase fluida expressa em massa do componente  $i$  por unidade de volume da fase fluida [ $ML^{-3}$ ].

$x_i$  : Fração molar do  $i$ -ésimo componente na fase fluida após o sistema ter atingido o equilíbrio [adimensional].

$z$  : Coordenada axial [L].

$\bar{z}_i$  : Posição axial adimensional, definido por  $\bar{z} = \frac{z}{L}$  [adimensional].

$z_i$  : Fração molar do  $i$ -ésimo componente na fase adsorvida após o sistema ter atingido o equilíbrio [adimensional].

ZTM : Zona de transferência de massa.

## Termos gregos:

- $\phi$  : Constante empírica da equação 3.4.2.
- $\alpha_0^*$  : Parâmetro ajustável empregado na equação 3.4.5.
- $\beta$  : Constante empírica da equação 3.4.2.
- $\varepsilon_m$  : Porosidade do leito [adimensional]
- $\varepsilon_{\text{microp}}$  : Porosidade dos microporos [adimensional].
- $\varepsilon_p$  : Porosidade macro/meso poros [adimensional].
- $\varepsilon_p^t$  : Porosidade total da partícula [adimensional]
- $\rho_{11}^*$  : Densidade reduzida, calculado pela equação 3.4.9 [adimensional].
- $\rho_{\text{apar}}$  : Densidade aparente ou efetiva do adsorvente [ $\text{ML}^{-3}$ ]
- $\rho_{\text{bulk}}$  : Densidade "bulk" do adsorvente [ $\text{ML}^{-3}$ ].
- $\rho_f^0$  : Densidade inicial da fase fluida [ $\text{M/L}^3$ ].
- $\bar{\rho}_{pi}$  : Concentração média mássica do componente i na fase intrapartícula, expressa por massa de i por unidade de volume da partícula do adsorvente [ $\text{M/L}^3$ ].
- $\rho_{\alpha i}$  : Concentração mássica do componente i por unidade de volume da fase  $\alpha$  [ $\text{M/L}^3$ ];
- $\rho_{mi}$  : Concentração mássica do componente i por unidade de volume da fase m (móvel), [ $\text{ML}^{-3}$ ].
- $\Gamma_i$  : Concentração na fase adsorvida do componente i expressa em termos da moles totais do componente i adsorvido por massa do adsorvente [ $\text{NM}^{-1}$ ].

- $\Gamma^{\text{sat}}$  : Capacidade de carga adsorvida pelo adsorvente (parâmetro da isoterma de Langmuir)  $[\text{NM}^{-1}]$ .
- $\Gamma_T$  : Concentração na fase adsorvida total (expresso em termos de moles totais adsorvido por massa do adsorvente  $[\text{NM}^{-1}]$ .
- $\Gamma_{\alpha i}$  : Concentração do i-ésimo componente na fase adsorvida em equilíbrio com  $C_i^0$ .
- $\Gamma_i^{**}$  : Concentração do i-ésimo componente na fase adsorvida fluida no estado de componente simples, em equilíbrio com  $C_i^{**}$  (expresso em termos de moles totais adsorvido por massa do adsorvente)  $[\text{NM}^{-1}]$ .
- $\varepsilon_p^i$  : Concentração do i-ésimo componente na fase adsorvida, em equilíbrio com  $C_{i\infty}$   $[\text{M}/\text{M}]$ .
- $\Gamma_i^*(t,r,z)$  : Concentração molar do componente i na fase adsorvida expressa em termos de moles do componente i adsorvido por unidade de massa do adsorvente, para sistemas em leito fixo  $[\text{NM}^{-1}]$ .
- $\overline{\Gamma}_i^*(F_o^*, \bar{r}, \bar{z})$ : Concentração adimensional da fase adsorvida do componente i no leito fixo definido por  $\overline{\Gamma}_i^*(F_o^*, \bar{r}, \bar{z}) = \frac{\Gamma_i^*(F_o^*, \bar{r}, \bar{z})}{\Gamma_i^{**}}$  [adimensional].
- $\Gamma_i^{*0}$  : Concentração molar do componente i na fase adsorvida expressa em termos de moles do componente i adsorvido por unidade de massa do adsorvente, no leito fixo, em equilíbrio com  $C_i^{*0}$   $[\text{NM}^{-1}]$ .
- $\phi_i$  : Fração de cobertura da superfície do adsorvente pela espécie do componente i, [adimensional]

- $\phi$  : Fator de associação do solvente [adimensional]
- $\mu_i$  : Viscosidade do componente i [ $ML^{-1}\theta^{-1}$ ].
- $\Pi, \Pi_i$ : Tensão interfacial ou pressão de espalhamento (“spreading”) da mistura e do componente i respectivamente [ $MT^{-2}$ ].
- $\sigma_{11}^*$  : Diâmetro esfera rígida efetivo de Boltzmann reduzido calculado pela equação 3.4.6 [adimensional].
- $\sigma_{11}^{LJ}, \sigma_{12}^{LJ}$  : Diâmetro de colisão de Lennard-Jones [L].
- $\sigma_{11}^{ef}$  : Diâmetro da esfera rígida efetivo [L].
- $\gamma_1$  : Parâmetro relacionado com a tortuosidade do leito empregado na equação 3.4.25 [adimensional].
- $\% \Delta_i$  : Percentagem de variação do componente i na fase fluida
- $\underline{\% \Delta}_i$  : Percentagem de variação do componente i na fase fluida por unidade de massa do adsorvente
- $v_\alpha$  : Fração volumétrica da fase  $\alpha$ , corresponde ao volume da fase  $\alpha$  pelo volume de controle [adimensional].
- $\vec{\nabla}$  : Gradiente

Sub e superescrito:

"0" : Estado inicial.

"eq" : Estado de equilíbrio.

m : Fase móvel

fp : Fase fluida nos macro/meso poros da partícula

"T<sub>j</sub>" : Indica que corresponde ao tratamento j.

\*\* : Estado de componente simples, sistema em equilíbrio.

1 : Solute

2 : Solvente

11, 22 : Indicam medidas para o componente puro.

12 : Indicam medidas para mistura binária

\* : Refere-se as propriedades reduzidas, ou refere-se a medidas de concentração realizadas no leito fixo.

C : Refere-se a propriedades críticas.

Sat : Saturação

## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

Na década de 60, motivada com a forte geada ocorrida na Flórida-EUA, iniciou-se no país o surto da industrialização de sucos cítricos. Hoje o Brasil é um dos maiores produtores mundiais de frutos cítricos sendo que quase a sua totalidade é exportada. Na safra 1998/1999, o Brasil foi responsável por 29,66% da produção mundial de laranja. No estado de São Paulo, maior produtor de laranja do país, 84,5% de sua produção foi processada e apenas 15,45% destinada ao mercado interno (fonte IEA/ABECITRUS).

O óleo essencial obtido por prensagem a frio e do fracionamento dos vapores recuperados no processo de evaporação do suco tem encontrado crescente uso, como fontes de isolados e derivados de aromatizantes, devido principalmente ao incentivo do uso de substâncias naturais em produtos alimentícios.

Os cítricos representam mais de 40% do total de óleos essenciais usados na indústria alimentícia, sendo o Brasil o maior produtor mundial. Estes são utilizados na indústria alimentícia na fabricação de sorvetes, licores, balas, caramelos e similares, biscoitos doces, bombons, pós para refrescos e refrigerantes (Kiefer, 1985).

Uma das dificuldades de reincorporar o óleo essencial de laranja ao suco de laranja concentrado, para melhorar a qualidade sensorial deste, é a ocorrência da degradação da fração terpênica do óleo que leva a formação de um sabor indesejável, diminuindo a aceitabilidade do suco. A oxidação do d-limoneno (principal componente do óleo essencial de laranja) é o principal problema comercial do uso deste óleo em bebidas com sabor de laranja. Além disso, o uso da fração terpênica em produtos lípidos tais como perfumes e bebidas é indesejável, pois o d-limoneno é insolúvel em solventes polares (Huet, 1991), dando um aspecto turvo ao produto.

A desterpenação do óleo essencial de laranja, que consiste na separação e ou concentração da fração dos componentes oxigenados, maiores responsáveis pelo sabor do suco de laranja, do d-limoneno é uma preocupação da indústria cítrica. Esta separação permite a adição da fração oxigenada em bebidas e outros alimentos minimizando o problema da formação do sabor indesejável formados devido à oxidação do d-limoneno. Muitos dos métodos utilizados atualmente possuem baixos rendimentos, além de favorecerem degradações térmicas dos componentes. Marques (1997) e Meireles & Nikolov (1994) obtiveram ótimos resultados concentrando os compostos oxigenados do óleo essencial de laranja por meio de adsorção com sílica gel e dessorção fracionada com dióxido de carbono comprimido.

No estudo do processo de adsorção com objetivos de uma futura aplicação industrial é importante conhecer o efeito das variáveis que interferem no processo, o modelo matemático que descreve a dinâmica do processo e determinar os parâmetros necessários à solução do modelo. Esses dados são essenciais para elaborar o projeto do equipamento a ser utilizado industrialmente e definir as condições ótimas de operação do mesmo.

É de consenso que na convalidação de um modelo matemático empregando-se dados experimentais, os parâmetros do modelo devem ser obtidos por experimentos independentes e não por ajuste do modelo aos dados experimentais. Assim na área de adsorção é uma prática comum a determinação dos coeficientes de difusão intraparticular (seja difusão nos poros ou difusão na superfície) e da isoterma de adsorção empregando como procedimento experimental a adsorção em sistemas em batelada. Sendo estes parâmetros posteriormente empregados no modelo matemático selecionado para descrever a adsorção em leito fixo verificando a capacidade de predição deste. Seguindo esta linha, tinha-se por objetivo inicial neste projeto, após a seleção do material adsorvente (mais efetivo na adsorção dos compostos oxigenados do óleo essencial de laranja), a determinação do coeficiente de difusão intrapartícula e da

isoterma de adsorção empregando-se a técnica de adsorção em banho finito. Devido ao elevado erro analítico obtido no emprego da cromatografia gasosa para as análises quantitativas das amostras, este procedimento tornou-se inviável. Além do erro analítico, o fato de considerar-se inicialmente um sistema com multicomponentes (que eleva consideravelmente o número de parâmetros a serem ajustados) não se obtendo um grau de liberdade adequado para o ajuste destes parâmetros.

Com a experiência adquirida ao longo da realização deste trabalho verificamos que a determinação da isoterma de adsorção para um sistema multicomponente não é um procedimento simples. Isothermas empíricas cujos parâmetros são ajustados a partir de dados experimentais corresponde a uma técnica adequada apenas para sistemas idealizados com até no máximo três componentes, sendo os resultados considerados satisfatórios como citado por Liapis & Litchfield (1980). A aplicação e validade de outros modelos semi-empíricos, como a isoterma de Langmuir para sistemas multicomponentes, inicialmente requer um estudo para os sistemas mais simples envolvendo todas as combinações de solvente-solutos, e a partir da análise destes resultados, se adequados, então se estuda o comportamento para sistemas mais complexos, verificando a viabilidade do emprego desta para diferentes sistemas multicomponentes.

No projeto inicial deste trabalho, a isoterma de Langmuir foi proposta para descrever o equilíbrio termodinâmico de adsorção para sistemas multicomponentes, empregando uma solução real (óleo essencial de laranja), onde muitos dos componentes do óleo não foram identificados. Ao ajustar o modelo da isoterma aos dados experimentais considerando apenas os principais componentes presentes no óleo, a possível influência dos demais componentes não considerados ficariam embutidos nos parâmetros ajustados do modelo. Com este procedimento, os resultados obtidos não foram satisfatórios, devido à

quantidade reduzida de componentes cuja quantificação foi viável, sendo agravado pelo erro envolvido na quantificação destes.

O procedimento amplamente empregado na literatura para determinação de isotermas para sistemas multicomponentes é a teoria da solução adsorvida ideal que fornece um método prático e consistente termodinamicamente para a predição do equilíbrio para sistemas multicomponentes usando apenas dados das isotermas dos componentes simples, sendo geralmente empregados os modelo de isoterma de Langmuir ou de Freundlich para o sistema simples. Este procedimento fornece bons resultados principalmente para sistemas diluídos, sendo muito empregado para descrever a isoterma de adsorção de componentes estranhos presentes na água em carvão ativo.

Diante destas dificuldades experimentais ocasionadas pelo erro analítico e o número de componentes presentes no óleo, não se obtendo sucesso no ajuste dos dados experimentais dos parâmetros termodinâmicos (isotermas de adsorção) e dos parâmetros cinéticos (coeficiente de difusão intrapartícula) obtidos por adsorção em sistemas em batelada verificou-se a necessidade de alterar os objetivos iniciais do projeto de forma a adaptar-se as condições e dados experimentais disponíveis.

Os objetivos iniciais, a determinação experimental dos parâmetros termodinâmicos (isoterma de adsorção para sistemas multicomponentes) e cinéticos (coeficiente de difusão intrapartícula), que posteriormente seriam empregados para a simulação e otimização do processo de adsorção em leito fixo, não foram alcançados sendo proposto um procedimento alternativo para o estudo do processo de adsorção. Neste procedimento foram empregados dados fornecidos na literatura da curva de ruptura dos componentes do óleo essencial de laranja adsorvidos numa coluna em leito fixo de sílica gel (Marques, 1997), que dispunha também de outras informações necessárias a uma simulação do processo. De posse das informações experimentais apresentadas por Marques (1997) pode-se obter os parâmetros cinéticos (coeficiente de difusão

intrapartícula, coeficiente de transferência de massa na fase fluida, coeficiente de dispersão axial) envolvidos na transferência de massa na coluna de leito fixo por meio de correlações apresentadas na literatura. Adotou-se o modelo de difusão nos poros com fluxo disperso para descrever matematicamente o processo de adsorção na coluna de leito fixo. Assim a única informação não disponível refere à isoterma de adsorção para os componentes do óleo essencial de laranja. Deste modo empregou-se os dados experimentais de Marques (1997), juntamente com os parâmetros cinéticos obtidos por correlações empíricas e o modelo adotado, para ajustar a isoterma de adsorção.

Foram testados três modelos para a isoterma de adsorção, isoterma de adsorção linear, de Freundlich e de Langmuir, sendo os componentes oxigenados do óleo essencial de laranja, considerados um pseudocomponente.

Após a seleção do modelo da isoterma que melhor descreve os dados experimentais, procedeu-se através de simulações uma análise paramétrica e estudou-se a sensibilidade do modelo em relação aos seus parâmetros. Essa análise permite uma avaliação da importância dos diferentes parâmetros do modelo empregado e determina a necessidade ou não da precisão destes parâmetros.

Empregando-se a isoterma de Freundlich para o pseudocomponente foi realizada uma análise da influência dos mecanismos de transferência de massa responsáveis pelo alargamento da zona de transferência de massa (ZTM) da curva de ruptura em função dos grupos adimensionais Biot (Bi), Stanton (St), Peclet (Pe) e relações destes.

## CAPÍTULO 2

### OBJETIVOS

Propôs-se este trabalho estudar a desterpenação do óleo essencial de laranja por meio de adsorção do óleo essencial, selecionar um material adsorvente para o processo, e estudar a dinâmica do processo em leito fixo. Neste trabalho realizaram-se as seguintes etapas:

- 1- O estudo do emprego de diferentes adsorventes para a etapa de adsorção dos compostos oxigenados.
- 2- Estudar a eficácia da determinação da isoterma de adsorção para sistemas multicomponentes complexos, empregando-se o método de adsorção em banho finito.
- 3- Desenvolver a modelagem matemática do processo de adsorção em leito fixo considerando o modelo de difusão nos poros, fluxo disperso, e a resistência à transferência de massa no filme da fase fluida (modelo denominado MDPFD), através de balanço de massa diferencial.
- 4- Selecionar a isoterma de adsorção para o pseudocomponente oxigenado na sílica gel e determinar seus parâmetros, através do ajuste do MDPFD aos dados experimentais da literatura (Marques, 1997). Analisar a influência dos demais parâmetros cinéticos, obtidos por correlações da literatura, na curva de ruptura e verificar a confiabilidade do emprego deste método para a obtenção da isoterma de adsorção.
- 5- Determinar os números adimensionais que caracterizam o MDPFD, e estudar a grandeza destes nos quais os diferentes mecanismos de transferência de massa influenciam ou controlam a taxa de adsorção.

- 6- Analisar a influência da variação dos parâmetros e da sensibilidade destes, sob a eficiência da coluna e eficiência de recuperação do adsorbato.

## CAPÍTULO 3

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. O óleo essencial de laranja, seus tipos, processos de extração, composição e suas aplicações.

Os óleos essenciais pertencem à categoria de produtos aromatizantes naturais que é definida pela Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos como um preparado concentrado de composição complexa, obtida a partir de matérias-primas aromatizantes naturais, através de processos físicos adequados. Segundo a ISO (International Standart Organization), os óleos essenciais são produtos aromáticos obtidos por destilação com corrente de vapor de produtos vegetais de origem botânica específica, por compressão mecânica do pericarpo de frutas cítricas, e por separação da fase aquosa por processos físicos (Bick, 1986).

Os óleos cítricos estão presentes em pequenas glândulas ductais do flavedo (parte que se encontra entre a epiderme celulósica e o albedo) correspondendo às porções coloridas da casca da laranja e outros frutos. Uma pequena quantidade de óleo está contida nas bolsas do suco da fruta. Este óleo do suco é similar, em composição, mas não idêntico, ao óleo da casca. O suco de laranja livre do óleo da casca contém aproximadamente 0,005% de óleo (Shaw, 1977). Além desse óleo, no processo de extração do suco nos sistemas mais utilizados comercialmente (FMC e BROW), ocorre a contaminação do suco com o óleo presente na casca, sendo que o teor de óleo da casca transferido ao suco corresponde entre 0,04 a 0,08% do suco (Marques, 1997).

No processamento do suco concentrado de laranja obtém-se diferentes frações de óleos contendo compostos responsáveis pelo sabor e aroma característico da fruta, que são:

● Óleo essencial de laranja extraído a frio: Obtido da filtração e centrifugação da água empregada para lavagem da casca da laranja durante o processo de

extração do suco, onde ocorre a ruptura das glândulas de óleo do flavedo e sua liberação. Este óleo conhecido comercialmente como óleo de laranja extraído a frio (“cold pressed citrus oil”), não recebe nenhum tratamento térmico e contém antioxidantes naturais (tocoferóis) que aumentam sua estabilidade frente a oxidações.

☉ Óleo essencial de laranja destilado: Óleo recuperado dos evaporadores de energia residual da fábrica de bagaço de laranja desidratado, onde a casca é seca juntamente com os rejeitos do processo de clarificação do óleo prensado a frio. Este óleo é considerado um óleo menos nobre devido ao tratamento térmico severo ao qual é submetido.

☉ Óleo essencial de laranja: Corresponde a uma das frações obtidas da condensação e concentração dos vapores removidos dos sucos durante o processo de concentração destes em evaporadores. No processo de concentração do suco, praticamente todos os componentes do sabor são removidos no primeiro estágio do evaporador, onde ocorre cerca de 25% da evaporação da água do suco. Os vapores removidos durante este processo são passados através de uma unidade de essência (unidade de fracionamento equipada com uma série de condensadores) e os componentes de sabor natural são recuperados. Estes componentes do sabor após concentrados são transferidos para tanques onde ocorre a separação em duas fases: uma fase oleosa, que corresponde ao óleo essencial de laranja e uma fase aquosa conhecida como essência aquosa. (Johnson & Vora, 1983; Marques, 1997).

☉ Essência aquosa: Fração aquosa obtida dos vapores condensados e concentrados na unidade de essência.

Destas frações citadas, o óleo essencial de laranja é o que tem maior valor comercial devido à presença de compostos responsáveis pelo aroma e sabor do suco em maior concentração. Porém este, por ser também um óleo destilado não contém antioxidantes naturais (tocoferóis e carotenóides), compostos de elevado peso molecular, sendo mais susceptíveis a reações de oxidações.

Os óleos de citros contêm grandes quantidades de terpenos, sendo o d-limoneno o principal componente desta fração. Os terpenos não contribuem muito para o sabor ou fragrância do óleo, atuando apenas como carregadores dos compostos oxigenados, estes sim responsáveis pelo aroma e gosto do suco cítrico.

Como os terpenos são insaturados, estes são instáveis ao calor e luz, oxidando-se rapidamente na presença do ar e decompondo-se em compostos indesejáveis. De fato a oxidação do óleo de laranja é atribuída principalmente à oxidação do d-limoneno resultando na formação da carvona e carveol, compostos responsáveis pelos sabores indesejáveis do óleo. Outras reações de oxidações indesejadas que ocorrem são: do valenceno a noticatona e, do terpineno em neral e p-cimeno (ver figura 3.1.1). O limoneno em meio ácido pode sofrer reações de hidratação-desidratação transformando-se em  $\alpha$ -terpineol (figura 3.1.2) (Huet, 1991).

São os compostos oxigenados que fornecem muitos dos sabores característicos dos óleos cítricos. Esta fração do sabor consiste de aldeídos (decanal, octanal, citronelal, dodecanal, neral, geranial, undecanal, nonanal, perilaldeído,  $\alpha$  e  $\beta$  sinensal), álcoois (linalol,  $\alpha$ -terpineol, 1-octanol) e cetonas (noticatona) para o óleo prensado a frio (Temelli et al., 1986).

Segundo Johnson & Vora (1983), entre os componentes mais importantes para o sabor do óleo essencial de laranja estão: acetato de etila, acetaldeído, butirato de etila, hexanal, trans-2-hexenal, octanal, decanal, neral e geranial. O maior componente do óleo essencial de laranja é o d-limoneno. Valenceno é o sesquiterpeno em maior quantidade presente no óleo essencial de laranja. Esta alta concentração de valenceno no óleo essencial de laranja comparado com o óleo prensado a frio fornece uma diferença notável entre estes dois tipos de óleo.

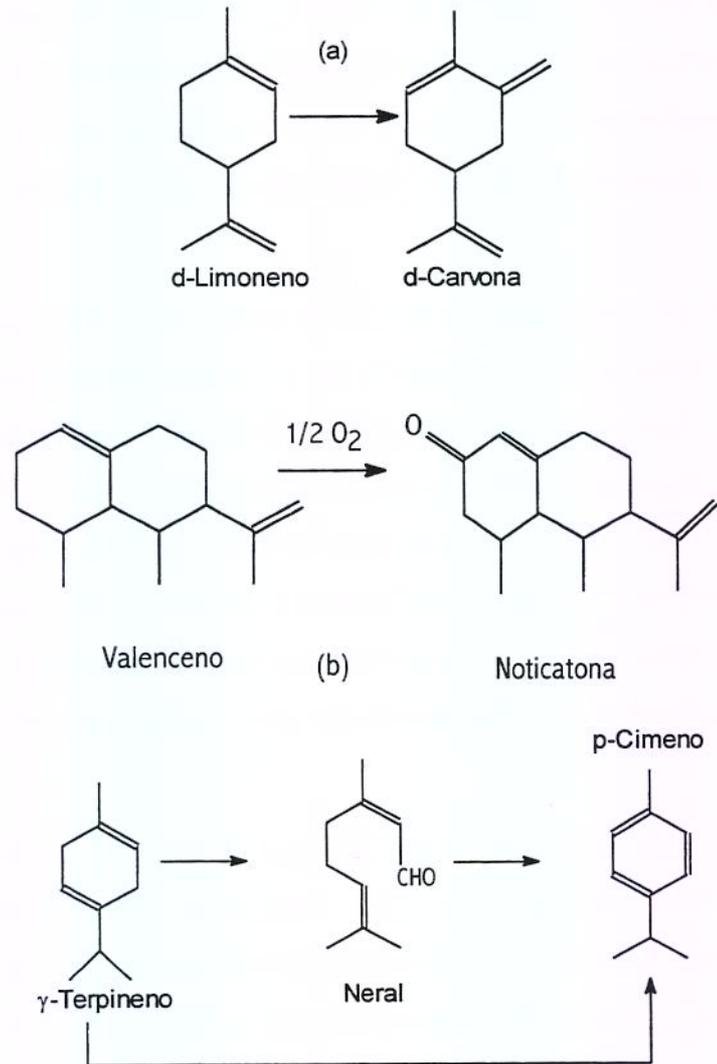


Figura 3.1.1: Reação de oxidação do: (a) d-limoneno; (b) valenceno e (c) terpineno (HUET, 1991).

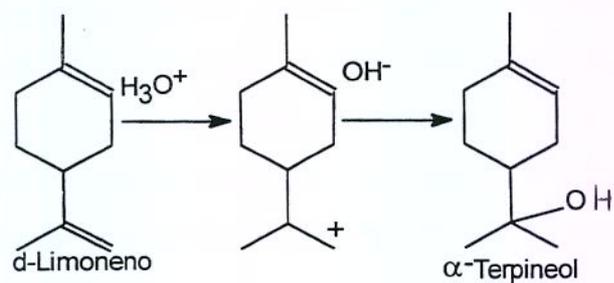


Figura 3.1.2: Reação de hidratação-desidratação do d-limoneno em meio ácido (Huet, 1991).

De acordo com Pino (1982) outras diferenças entre os dois óleos, o óleo prensado a frio e o óleo essencial, são: a razão aldeído/éster é maior no óleo prensado a frio (a porcentagem de éster no óleo essencial é maior); elevado conteúdo de acetaldeído (15,13%) no óleo essencial, enquanto o óleo prensado a frio apresenta apenas traços e, presença do butirato de etila no óleo essencial. Segundo o autor estas três diferenças contribuem para o sabor característico do suco da fruta.

A tabela 3.1.1 apresenta a composição do óleo essencial de laranja prensado a frio (Dugo et al., 1995) e do óleo essencial de laranja (Meireles & Nikolov (1994) e Marques (1997)). As estruturas químicas dos principais componentes do óleo essencial de laranja identificados em Marques (1997) encontram-se no apêndice A3.1.

A influência da reincorporação do óleo essencial na estabilidade do suco de laranja concentrado durante o armazenamento sob refrigeração foi estudada por Lafuente et al. (1980). Os autores verificaram que a adição do óleo essencial ao suco de laranja concentrado repercute desfavoravelmente em sua qualidade, diminuindo sua aceitação sensorial, e uma diminuição significativa no conteúdo de d-limoneno e aumento de terpinoleno e  $\alpha$ -terpineol com o tempo de armazenamento.

Os óleos essenciais de frutas cítricas são uma das fontes mais baratas de terpenos naturais (d-limoneno), produto bastante procurado pelas indústrias químicas. Devido ao seu caráter adstringente o d-limoneno é utilizado em produtos industriais tais como solventes para tintas, fabricação de resinas e plásticos, inseticidas, como solvente industrial e intermediário de compostos químicos. O limoneno é útil como um solvente para resinas ácido-acoólicas, produtos oleorresinosos e ceras. Limpadores de mão, não aquosos, de ambos os tipos loção e gel têm sido produzidos usando limoneno. Tem sido sugerido também seu uso como um aditivo da gasolina. Como um composto químico

intermediário, o limoneno pode ser usado para a síntese de carvona, um substituto natural do óleo de hortelã (Swisher & Swisher, 1977).

Tabela 3.1.1: Quantidades (em %) dos componentes do óleo essencial de laranja prensado a frio identificado por Dugo et al. (1995) e do óleo essencial de laranja identificado por Meireles & Nikolov (1994) e Marques (1997).

Composto	Óleo prensado a frio	Óleo essencial (Meireles & Nikolov)	Óleo essencial (Marques)
Monoterpenos	96,61		
- $\alpha$ -Thujeno	0,01		
- $\alpha$ -Pineno	0,98	0,479	2,71
- Sabineno + $\beta$ -pineno	1,57	0,233 <sup>a</sup>	
- Mirceno	3,36	2,014 <sup>b</sup>	1,04
- Limoneno	90,56	94,690	95,15 <sup>d</sup>
- Terpineno	0,09		
- Terpinoleno	0,04		
Aldeídos alifáticos	1,04		
- Octanal	0,50	<sup>b</sup>	2,18
- Nonanal	0,10	0,550 <sup>c</sup>	0,356
- Decanal	0,38	0,259	2,12
- Undecanal	0,02		
- Trans-2-hexanal			0,05
- Dodecanal	0,04		0,23
Aldeídos terpênicos	0,38		
- Citronelal	0,05	0,046	0,36
- Neral	0,10	0,075	0,36
- Geranial	0,15	0,078	0,89
- $\beta$ -sinensal	0,05	0,018	0,12
- $\alpha$ -sinensal	0,03	0,008	0,16
Álcoois	0,77		
- Etanol			1,93
- octanol		0,024	
- Linalol	0,68	<sup>c</sup>	4,26
- Terpinen-4-ol	0,01		
- $\alpha$ -Terpineol	0,07	0,055	0,40
- Geraniol	0,01		
Éster			
- Butirato de etila		0,028	0,55
Sesquiterpenos	0,21		
- $\alpha$ -Copaeno	0,02		
- Cariofileno	0,02		
- $\alpha$ -Cadineno	0,03		
- Valenceno	0,11	0,485	3,29
- $\delta$ Cadineno	0,03		

<sup>a</sup> Porcentagem correspondente ao pico do sabineno sozinho.

<sup>b</sup> Porcentagem correspondente aos picos do octanal e mirceno.

<sup>c</sup> Porcentagem correspondente aos picos do nonanal e linalol.

<sup>d</sup> Inclui a porcentagem dos componentes não identificados.

Os óleos de citros são largamente empregados nas indústrias de alimentos, farmacêutica e de cosméticos como substâncias incrementadoras de sensações organolépticas (aroma e gosto), devido ao incentivo ao uso de substâncias naturais nestes setores, principalmente no alimentício. Os citros representam mais de 40% do total de óleos essenciais usados na indústria alimentícia, sendo empregados na fabricação de sorvetes, licores, balas, caramelos, biscoitos doces, bombos, pós para refrescos, refrigerantes, além de serem reincorporados nos sucos cítricos concentrados.

O problema técnico da reincorporação do óleo essencial ao suco de laranja concentrado, cujo objetivo inicial é melhorar sua qualidade sensorial, é a ocorrência da degradação da fração terpênica do óleo, quimicamente instável, e que leva a formação de um sabor e aroma indesejável, diminuindo sua aceitabilidade. Além disso o uso da fração terpênica em produtos límpidos tais como perfumes e bebidas tem como inconveniente o fato do d-limoneno ser insolúvel em solventes polares (tais como a água e álcoois), prejudicando a qualidade visual destes produtos.

O desenvolvimento de processos para a obtenção de frações oleosas mais concentradas em compostos oxigenados, economicamente viáveis, objetiva aumentar a estabilidade destas frações oleosas e minimizar os problemas citados anteriormente. Isso ocorre devido à necessidade do uso de pequenas quantidades destas frações concentradas (óleo desterpenado) uma vez que estes possuem um alto potencial de sabor. O aumento da estabilidade destas frações oleosas eleva a vida de prateleira dos produtos que os utilizam.

### **3.2. Estudos e processos de desterpenação do óleo essencial de laranja.**

Diversos são os processos citados na literatura para promover a desterpenação de óleos essenciais de citros. Entre estes, podemos citar alguns processos tradicionais como:

☉ Destilação: Baseia-se na diferenças dos pontos de ebulição entre os hidrocarbonetos e compostos oxigenados: 433-453 K contra 483-523 K, para a

pressão ambiente. Os sesquiterpenos possuem temperaturas de ebulição mais elevadas 563-573 K. A destilação fracionada é realizada sob vácuo, permitindo operar a temperaturas mais baixas, mas tem as desvantagens da perda de alguns compostos oxigenados junto com a fração terpênica e o efeito deletério do aquecimento prolongado a que são submetidos os compostos de interesse que permanecem no reoferverdor da coluna (Marques, 1997).

☉ Extração líquido-líquido: Emprega-se como solvente geralmente uma mistura hidroalcoólica (por ex. etanol). A solução alcoólica retém a maior parte dos compostos oxigenados. As principais desvantagens desta técnica são os baixos rendimentos alcançados e a necessidade do emprego de um processo posterior para a remoção do solvente utilizado, como a destilação à vácuo. Owusu-Yaw et al. (1986) realizaram um estudo do efeito da concentração da solução de água-etanol e da razão volumétrica do óleo essencial prensado a frio/solvente. A solução alcoólica que contém a maioria dos compostos oxigenados do sabor foi destilada utilizando-se um evaporador flash a baixas pressões. A massa do destilado corresponde à massa de álcool usado, eliminando-se o álcool presente inicialmente. A solução remanescente (água, álcool residual e extrato do óleo) é tratada com cloreto de sódio, para auxiliar na separação das fases, mantendo-se em repouso para separação da água e do extrato (camada do topo).

☉ Cromatografia sólido-líquido. O óleo essencial de citros é alimentado numa coluna contendo um material adsorvente (geralmente a sílica gel) que adsorve preferencialmente os compostos oxigenados (mais polares). Após a saturação da coluna é promovida dessorção e eluição dos compostos adsorvidos empregando-se um solvente. Na literatura são citados os empregos dos seguintes solventes: acetato de etila e hexano (Kirchner & Miller (1952); Van Der Lijn & Lifshitz (1969) ambos citados por Marques (1997)); solução de etanol (Ferrer & Matheus, 1987).

Recentemente tem-se estudado o emprego do dióxido de carbono supercrítico como dessorvente. A eluição com dióxido de carbono supercrítico com diferentes poderes de solvatação permite o fracionamento da fração

adsorvida na sílica gel além da obtenção de frações isentas de solventes. As desvantagens que estes processos tradicionais apresentam, e que prejudicam a qualidade do óleo desterpenado, aliado ao seu elevado valor no mercado, tem motivado a pesquisa de processos alternativos para a desterpenação de óleos essenciais de citros. Grande ênfase tem sido dada ao estudo do processo de desterpenação e fracionamento do óleo essencial de citros empregando a extração supercrítica. Os primeiros estudos nesta área foram realizados a partir da década de 80. Diversos processos de desterpenação e fracionamento do óleo essencial de citros aplicando a extração supercrítica tem sido descritos na literatura nos últimos anos, estes podem ser divididos em:

☉ Extração supercrítica em modo semicontínuo e contínuo: Os estudos realizados para a desterpenação do óleo essencial de citros empregando o método semicontínuo são caracterizados pela alimentação do óleo essencial do citro no fundo da coluna de fracionamento no início do processo, com a alimentação contínua do dióxido de carbono no fundo da coluna e saída do extrato pelo topo. O óleo desterpenado corresponde à fração oleosa que permanece no fundo da coluna após o fracionamento, isto é o refinado do processo. Trabalhos foram realizados empregando a coluna de fracionamento a temperatura constante (Sato et al. (1995); Melo (1997)) e com gradiente de temperatura ao longo da coluna, aumentando esta do fundo para o topo da coluna (Sato et al., 1995). Este gradiente de temperatura ao longo da coluna promove a formação de um refluxo interno rico nos componentes menos solúveis no dióxido de carbono melhorando a separação do processo. Os resultados obtidos empregando-se o sistema semicontínuo não são atrativos devido à incompatibilidade das condições de altas solubilidades e altas seletividades. O fracionamento do óleo essencial de citros empregando sistema contínuo em contracorrente foi estudado por Sato et al. (1997a).

☉ Extração Supercrítica acoplado a adsorção em sílica gel operando em modo semicontínuo ou contínuo. No processo de fracionamento do óleo essencial de

citros no modo semicontínuo a etapa de adsorção dos componentes oxigenados do óleo essencial de laranja numa matriz sólida (material adsorvente) é realizada através da percolação deste pelo material adsorvente a pressões próximas à ambiente, seguido por uma etapa de dreno do material retido nos espaços vazios da sílica gel e dessorção dos compostos adsorvidos empregando dióxido de carbono supercrítico com elevado poder de solvatação (Marques, 1997; Shen et al., 1997). Em ambos trabalhos após a etapa de dessorção, verificaram-se ainda a retenção de compostos adsorvidos na sílica gel.

No trabalho realizado por Marques (1997) procedeu-se a etapa de adsorção até atingir a capacidade de adsorção desta (adotada como o momento em que ocorre a equivalência de concentração entre o permeado e o óleo do primeiro componente oxigenado do grupo dos aldeídos, o decanal). Após a etapa de adsorção este obteve três frações: a fração do permeado, rico em d-limoneno; a fração adsorvida, rica em compostos oxigenados, e uma fração de resíduo correspondente ao óleo presente no volume dos vazios do leito, sendo esta drenada com N<sub>2</sub> gasoso. A fração adsorvida é fracionada empregando-se a eluição com dióxido de carbono comprimido. Este fracionamento é realizado utilizando o dióxido de carbono em condições operacionais tais que dessorva seletivamente os terpenos (fração A) e posterior aumento do poder de solvatação do dióxido de carbono possibilitando a dessorção dos compostos oxigenados (fração B). Na Tabela 3.2.1 encontram-se as condições operacionais empregadas por Marques (1997) para a dessorção e fracionamento do óleo adsorvido.

Verificou-se na fração do óleo essencial adsorvido na sílica gel a retenção de 76 a 88,6 % dos aldeídos alifáticos, de 67 a 86 % dos álcoois, além da presença de monoterpenos (d-limoneno,  $\alpha$ -pineno e  $\beta$ -mirceno) e de sequiterpenos (cariofileno e valenceno). Esta fração adsorvida contém aproximadamente 11,4 % de compostos oxigenados e 85 % de d-limoneno.

Tabela 3.2.1: Condições operacionais testadas por Marques (1997) para desterpenação do óleo essencial de laranja.

Teste	Etapa A			Etapa B		
	P (bar)	T (K)	Tempo (min)	P (bar)	T (K)	Tempo (min)
1	80	313,15	180	150	300,15	490
2	90	313,15	700	150	300,15	285
3	120	313,15	120	150	300,15	130
4	80	287,15	120	150	300,15	60

Segundo Marques (1997) com a utilização das condições operacionais do teste 3, obtém-se na etapa A a extração de uma grande quantidade de aldeídos alifáticos e éster (butirato de etila) juntamente com a fração terpênic, não se obtendo um bom fracionamento dos compostos oxigenados e fração terpênic. Com o uso da pressão de 80 bar (teste 4) na etapa A obteve-se ótimos resultados, obtendo-se o fracionamento do óleo, observando-se uma pequena extração de aldeídos alifáticos nesta etapa. A fração B obtida neste teste possui elevado teor de aldeídos alifáticos, sendo o éster (butirato de etila) extraído nos 30 minutos iniciais e os álcoois e aldeídos terpênicos principalmente após 120 minutos de extração.

Segundo Dugo et al. (1995) que estudaram a desterpenação de óleos essenciais (óleo essencial da casca da laranja ("orange sweet") e do limão) utilizando extração com dióxido de carbono supercrítico combinado com o uso de sílica gel como adsorvente, a sílica gel retém os compostos oxigenados, que são mais polares, favorecendo a eluição dos hidrocarbonetos terpênicos apolares utilizando-se o dióxido de carbono com baixo poder de solvatação. Pelo aumento da pressão e temperatura, e conseqüentemente do poder de solvatação do dióxido de carbono, após um tempo definido é possível eluir os componentes oxigenados da fração volátil. O método de desterpenação empregado consistiu em adicionar 50 µl da amostra do óleo essencial numa célula extratora contendo 1,57 g de sílica gel e extração com dióxido de carbono supercrítico em duas

etapas (etapa A:  $T = 313,15 \text{ K}$ ,  $P = 122 \text{ bar}$ , tempo = 20 minutos; etapa B:  $T = 333,15 \text{ K}$ ,  $P = 405 \text{ bar}$ , tempo = 100 minutos) obtendo-se duas frações diferentes do óleo, frações A e B.

Segundo os autores na desterpenação do óleo essencial de laranja prensado a frio obtiveram uma fração A com 99,21 % de hidrocarbonetos (sendo 93,94 % de d-limoneno) e 0,02 % de compostos oxigenados e a fração B com 27,76 % de hidrocarbonetos (23,66 % de d-limoneno) e 59,53 % de compostos oxigenados. A fração B, que corresponde ao produto desterpenado apresentou uma composição qualitativa e razões quantitativas entre os compostos oxigenados próximo ao óleo original, mantendo o sabor e aroma característico do óleo inicial.

Além da sílica gel, adsorvente que obteve os melhores resultados, Dugo et al. (1995) testaram para a desterpenação do óleo essencial de laranja o uso de outros adsorventes como: areia de grau cromatográfico, sulfato de magnésio anidro, celite e sulfato de cálcio granular anidro.

Farias (1999) estudou a desterpenação do óleo essencial de bergamota e eliminação do bergapteno adsorvido em sílica gel empregando-se dióxido de carbono supercrítico. A extração supercrítica do óleo previamente adsorvido na sílica gel foi realizada em duas etapas. Na primeira etapa, realizada para a retirada do d-limoneno adsorvido, foi empregado o  $\text{CO}_2$  com baixo poder de solvatação, e na segunda etapa, realizada para extração da fração oxigenada (linalol, acetato de linalila) foi realizada com o  $\text{CO}_2$  com elevado poder de solvatação. Os resultados obtidos indicaram que a melhor condição para a primeira etapa é de 333 K e 82 bar; onde se obteve uma maior recuperação do d-limoneno com menor perda de compostos oxigenados, e para a segunda etapa de 323K e 151 bar.

Estudo similar foi realizado por Coelho (1998) que estudou a desterpenação do óleo essencial de limão siciliano previamente adsorvido em sílica gel com dióxido de carbono supercrítico realizado também em duas etapas.

Os resultados obtidos indicaram que a melhor condição para a realização da primeira etapa, de recuperação do d-limoneno, foi de 343 K e 120 bar, e para a segunda etapa, de recuperação do citral, 323 K e 270 bar. Coelho (1998) não obteve sucesso ao tentar fracionar uma mistura de d-limoneno e citral (razão 1:1) e do óleo essencial de limão empregando CO<sub>2</sub> supercrítico sem o uso da sílica gel.

O processo de extração supercrítica (ESC) com sílica gel em modo contínuo, estudado por Sato et al. (1997b), emprega três colunas, uma coluna de mistura em contracorrente, e duas colunas tipo leito fixo contendo o material adsorvente, onde enquanto numa coluna ocorre a adsorção dos compostos oxigenados da mistura dióxido de carbono-óleo essencial, na outra está sendo realizado a etapa de dessorção empregando como eluente o dióxido de carbono a elevadas pressões, além do emprego de quatro separadores. A etapa de mistura do dióxido de carbono com óleo essencial em contracorrente é realizada a pressão moderada (88 bar), esta mistura é alimentada na coluna de adsorção operada a mesma pressão, onde ficam retidos os compostos oxigenados, enquanto na outra coluna (coluna de dessorção) é feita a alimentação com dióxido de carbono puro a elevadas pressões (194 bar) para eluição dos compostos adsorvidos na sílica gel. Antes da coluna de adsorção ser submetida à etapa de dessorção é feita uma lavagem com dióxido de carbono puro a pressão moderada (88,8 bar) para retirada da mistura retida nos espaços vazios do adsorvente, permanecendo na coluna apenas o material adsorvido. No trabalho apresentado por Sato et al. (1997b) todas as etapas foram realizadas a temperatura de 313 K. Neste trabalho obtiveram-se fatores de concentração dos compostos oxigenados superiores a 25, porém a recuperação dos compostos oxigenados obtidos foi baixa, sendo grande a quantidade de compostos oxigenados que ainda permaneceram no leito no final da etapa de dessorção.

Podemos concluir que os trabalhos que empregam o processo de adsorção acoplado a extração supercrítica para desterpenação do óleo essencial de citros

apresentam como desvantagem a baixa recuperação dos compostos oxigenados adsorvidos. Isso indica a necessidade de maiores estudos e otimização das condições de operação (temperatura, pressão, vazão do solvente, emprego ou não de um co-solvente) da etapa de dessorção, assim como da etapa de adsorção com a determinação das faixas de temperaturas mais adequadas a operação, tendo por finalidade operar em condições as quais a capacidade de adsorção do material seja otimizada.

### **3.3. Adsorção.**

#### **3.3.1. Introdução.**

A adsorção é a transferência de um ou mais constituintes (adsorvatos) de uma fase fluida (o adsorptivo) para a superfície de uma fase sólida (o adsorvente). No processo de adsorção as moléculas presentes na fase fluida movem-se para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente. As forças envolvidas na adsorção física incluem as forças de van der Waals (repulsão e dispersão) e interações eletrostáticas compreendendo as interações de polarização, dipolo e quadrupolo. As contribuições de van der Waals estão sempre presentes enquanto as contribuições eletrostáticas são significantes apenas no caso de adsorventes tais como as zeólitas que possuem uma estrutura iônica (Ruthven, 1984).

O processo de separação por adsorção é baseado no fato que alguns componentes são atraídos mais do que outros na superfície de um dado adsorvente. Deste modo nas vizinhanças da superfície do adsorvente ocorre uma mudança das propriedades da fase fluida, sendo esta região tratada como uma fase diferente termodinamicamente cuja localização da fronteira é incerta. Em contrapartida, o processo inverso no qual a quantidade do adsorvato diminui é denominado dessorção.

É conveniente considerar a camada interfacial como compreendendo de duas regiões: a camada da superfície do adsorvente (chamada simplesmente de superfície do adsorvente) e o espaço de adsorção no qual o enriquecimento do

adsorptivo pode ocorrer. Esse conceito de área superficial não se aplica aos microporos dos cristais das zeólitas, pois nestes o espaço total de adsorção é ocupado pelo adsorvato, não ocorrendo à adsorção em camadas e sim o enchimento dos poros com o adsorvato num estado condensado.

A adsorção é um fenômeno de superfície. Na adsorção há uma diminuição da energia livre superficial do sistema, sendo, portanto um processo espontâneo, isto é  $\Delta G < 0$ . Por outro lado, há uma diminuição do número de graus de liberdade do sistema, pois as moléculas do adsorvido só podem se deslocar sobre a superfície, isto é  $\Delta S < 0$ . Como  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ ,  $\Delta H$  será negativo, ou seja, a adsorção é um processo exotérmico (Ruthven, 1984).

### 3.3.2. Materiais adsorventes.

Como a adsorção é um fenômeno de interface, uma das principais características de um adsorvente é possuir uma elevada área superficial, sendo estes na sua maioria materiais porosos. Outras características desejáveis dos adsorventes são: alta capacidade de adsorção, seletividade, ser barato e possuir uma vida útil longa. Os adsorventes podem ser amorfos, sem possuir uma estrutura cristalina ordenada, possuindo poros de diâmetro variável e não uniformes. Estes adsorventes são denominados de tradicionais e como exemplo temos o carvão ativo, sílica gel, resinas de troca iônica e alumina ativada. A distribuição dos diâmetros dos poros dentro destas partículas adsorventes seguem uma curva de Gauss, podendo variar numa faixa estreita ou dentro de uma grande faixa. Por esses poros podem penetrar moléculas de diferentes tamanhos dificultando o seu uso para separações mais específicas. Os adsorventes conhecidos como peneiras moleculares possuem estrutura cristalina, sendo seus poros de tamanhos uniformes determinados unicamente pela estrutura unitária do cristal (Ruthven, 1984). A figura 3.3.1 mostra a distribuição do diâmetro dos poros em adsorventes tradicionais e em peneiras moleculares (Breck, 1974).

De acordo com a IUPAC (Sing et al., 1985) os poros classificam-se em três tipos em função do seu tamanho ( $d$ , diâmetro de um poro cilíndrico ou largura de uma fenda) em:

- (i) microporos:  $d < 20 \text{ \AA}$
- (ii) mesoporos:  $20 \text{ \AA} < d < 500 \text{ \AA}$
- (iii) macroporos:  $d > 500 \text{ \AA}$

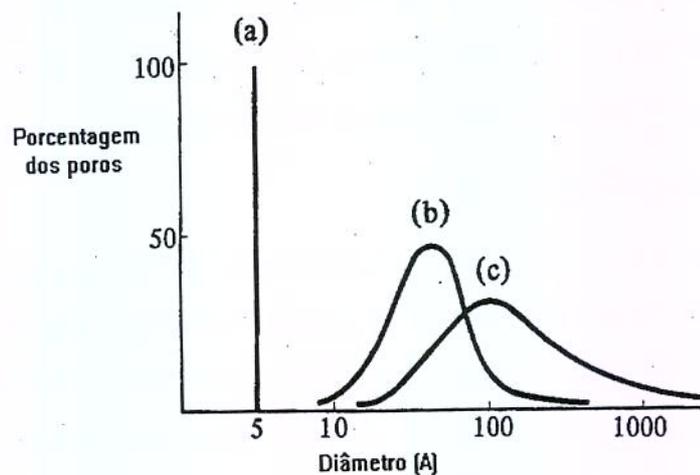


Figura 3.3.1: Distribuição do diâmetro dos poros para alguns adsorventes: (a) zeólita desidratada, tipo A; (b) sílica gel e (c) carvão ativo (Breck, 1974).

A base desta classificação é que a cada grupo corresponde um comportamento característico na adsorção e no mecanismo de difusão que controla o transporte dentro dos poros. Estes limites de divisão são um pouco arbitrários, pois são baseados na diferença entre os tipos de força que controlam o comportamento de adsorção nas diferentes faixas de tamanho. Estas forças são dependentes da forma do poro e influenciadas pelas propriedades do adsorptivo e pelas interações adsorvente-adsorvato. Esta classificação é apropriada para moléculas de adsorvatos gasosas e pequenas, mas para moléculas maiores o regime de microporos pode ser ajustado para tamanhos de poros bem maiores (Everett, 1988).

Na faixa de microporos, as forças de superfície são dominantes e a molécula adsorvida nunca escapa do campo de forças da superfície, mesmo quando se encontra no centro do poro. Nos mesoporos as forças capilares tornam-se importantes e a adsorção física ocorre em dois estágios mais ou menos distintos (adsorção em monocamada-multicamada e condensação capilar). Na adsorção em monocamada todas as moléculas adsorvidas estão em contato com a camada superficial do adsorvente. Já na adsorção em multicamadas o espaço de adsorção acomoda mais do que uma camada de moléculas de tal modo que não são todas as moléculas adsorvidas que estão em contato com a camada superficial do adsorvente. Já os macroporos contribuem muito pouco para a capacidade de adsorção embora tenham um papel importante nas propriedades de transporte do adsorvente (mecanismos de difusão) (Karger & Ruthven, 1992; Sing et al., 1985).

Os adsorventes geralmente apresentam-se na forma de pó ou de partículas peletizadas. A peletização tem por finalidade formar partículas maiores com porosidade adequada de modo a diminuir a perda de carga do fluido que escoar pelas partículas num leito fixo. A peletização consiste em agregar partículas pequenas, frequentemente com a adição de um material ligante (geralmente inerte) formando um pelete de tamanho adequado. Quando a peletização é realizada com pequenas partículas microporosas (zeólitas ou peneiras moleculares) forma-se um pelete macroporoso com uma distribuição de tamanho de poros bimodal de tal modo que a distinção microporos e meso/macroporos é bem definida (figura 3.3.2b). Já em materiais tais como a sílica gel ou alumina ativada (figura 3.3.2a) existe uma grande distribuição de tamanho de poros, sem existir uma distinção clara entre microporos e meso/macroporos. Em tais adsorventes somente é possível medir experimentalmente uma difusividade média sendo difícil de determinar a contribuição relativa dos poros de diferentes tamanhos (Karger & Ruthven, 1992).

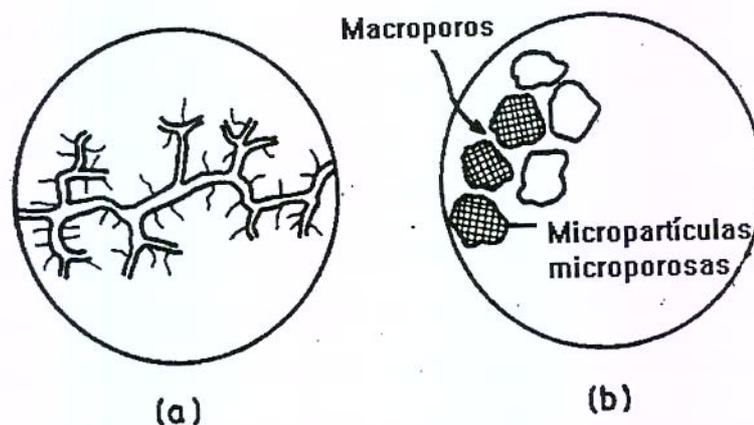


Figura 3.3.2: Dois tipos comuns de adsorventes: (a) partícula homogênea com uma grande faixa de distribuição de tamanho de poro; (b) pelete composto formado por micropartículas de microporos formando uma distribuição bimodal de tamanho de poro bem definida (Kärger & Ruthven, 1992).

### 3.3.3. Isotermas de adsorção.

A relação termodinâmica entre uma solução contendo espécies adsorvíveis e o adsorvente em contato com a solução no equilíbrio é a isoterma de adsorção. Esta relata as concentrações dos componentes na fase da solução com as concentrações destes na fase adsorvida, quando o sistema encontra-se em equilíbrio, ou seja, a taxa de adsorção e de dessorção são iguais para todos os componentes. As isotermas de adsorção são geralmente apresentadas na forma de modelos matemáticos cujos parâmetros são obtidos por ajuste a dados experimentais.

As curvas de adsorção que são convexas para cima (tipo I na classificação de Brunauer) são as favoráveis a adsorção do soluto, e as que são côncavas para cima (tipo II na classificação de Brunauer) são as desfavoráveis à fixação do soluto. Estas denominações de favorável e desfavorável referem-se a etapa de adsorção. A denominação oposta vale para a etapa de dessorção, assim a eluição é desfavorável para um componente com isoterma favorável (Perry & Chilton; 1973).

A seguir são apresentados os modelos matemáticos de isotermas para sistemas com um componente adsorvido, que foram empregados no presente trabalho.

☉ Isoterma de Langmuir:

Aplica-se a adsorção numa superfície homogênea, onde todos os sítios são energeticamente equivalentes, cada sítio mantém apenas uma molécula adsorvida, e as interações entre as moléculas adsorvidas são desprezíveis. Esta equação é obtida igualando-se as taxas de adsorção e dessorção do adsorvato, onde a taxa de adsorção é proporcional a concentração deste na fase fluida e ao número de sítios livres (fração da área descoberta) e a taxa de dessorção é proporcional ao número de sítios ocupados (fração da área coberta), obtendo-se:

$$\Gamma_i = \frac{\Gamma^{\text{sat}} K_i C_i}{1 + K_i C_i} \quad (3.3.1)$$

em que:

$K_i$ : Razão da taxa de adsorção pela taxa de dessorção do adsorvato [ $L^3 N^{-1}$ ].

$\Gamma^{\text{sat}}$ : Capacidade de carga adsorvida pelo adsorvente (parâmetro da isoterma de Langmuir) [ $N M^{-1}$ ].

$\Gamma_i$ : Concentração na fase adsorvida do componente  $i$  expressa em termos de moles totais do componente  $i$  adsorvido por massa do adsorvente [ $N M^{-1}$ ].

$C_i$ : Concentração do componente  $i$  na fase fluida expressa em moles do componente  $i$  por unidade de volume da fase fluida [ $N L^{-3}$ ].

Para a isoterma de adsorção de Langmuir descrever uma isoterma do tipo II (desfavorável) é necessário que  $1 < K_i C_i^{\text{ref}} < 0$ , onde  $C_i^{\text{ref}}$  corresponde a concentração da fase fluida mais elevada (Perry & Chilton, 1973).

### ☉ Isoterma de Freundlich:

Esta equação é considerada ser empírica. É possível interpretá-la teoricamente em termos de uma adsorção numa superfície energeticamente heterogênea. Esta isoterma não fornece um limite a capacidade de adsorção do material adsorvente, e é largamente empregada para pequenas faixas de concentrações e particularmente em soluções diluídas. A isoterma de Freundlich é dada por:

$$\Gamma_i = K_i C_i^{1/n} \quad (3.3.2)$$

Para  $n > 1$  obtém-se isotermas de adsorção favoráveis e para  $n < 1$  isotermas desfavoráveis.

### ☉ Isoterma Linear:

A relação de equilíbrio entre as concentrações da fase fluida e a da fase adsorvida será linear quando a adsorção ocorre numa superfície uniforme em concentrações suficientemente baixas de modo que todas as moléculas estejam isoladas de suas vizinhas mais próximas. Esta relação é expressa por:

$$\Gamma_i = K_i C_i \quad (3.3.3)$$

em que  $K_i$  representa a constante de proporcionalidade ou a constante de Henry sendo uma função da temperatura (Ruthven, 1984).

Diversos modelos matemáticos são dados na literatura para a obtenção das isotermas de adsorção para sistemas multicomponentes, entre os mais empregados pode-se citar:

### ☉ Isoterma de adsorção Langmuir para multicomponentes (Tondeur, 1995).

A isoterma de Langmuir, similar a sistemas com um componente adsorvido, é obtida quando se assume que a taxa de dessorção da espécie  $i$  é proporcional a fração coberta da superfície para aquela espécie ( $\phi_i = \frac{\Gamma_i}{\Gamma_{sat}}$ ), e que

a taxa de adsorção é proporcional à concentração na fase fluida  $K_i$  e a fração de área não coberta  $(1 - \sum \phi_j)$ . Considerando a igualdade destas taxas obtém-se:

$$K_i C_i = \frac{\phi_i}{(1 - \sum \phi_j)} \quad (3.3.4)$$

em que  $K_i$  representa a razão da taxa de adsorção pela taxa de dessorção da espécie  $i$ . Rearranjando esta equação obtém-se:

$$\Gamma_i = \frac{\Gamma_i^{\text{sat}} K_i C_i}{1 + \sum K_j C_j} \quad (3.3.5)$$

Esta equação assume que a capacidade máxima de adsorção  $\Gamma_i^{\text{sat}}$  é a mesma para todos os componentes, despreza as interações entre as moléculas adsorvidas e a heterogeneidade da superfície.

A relação de Langmuir para sistemas multicomponentes composto de solutos que individualmente seguem a isoterma de Langmuir fornece estimativas razoáveis quando emprega dados das isotermas da adsorção obtidos da adsorção de seus constituintes individualmente. Isto ocorre quando os diferentes componentes da mistura possuem valores próximos da capacidade de saturação, indicando que estes componentes ocupam quantidades semelhantes da área superficial do adsorvente. Este procedimento foi adotado por Santacesaria et al. (1982b) que empregou dados das isotermas de adsorção para os sistemas simples p-xileno/n-octano, m-xileno/n-octano, o-xileno/n-octano e tolueno/n-octano para descrever a isoterma de adsorção para a mistura destes componentes. A correlação de Langmuir não fornece previsões precisas para adsorventes com superfícies não homogêneas, como é o caso do carvão ativo.

#### ☉ Emprego da teoria da solução adsorvida ideal (TSAI)

A teoria da solução adsorvida para soluções líquidas diluídas (Radke & Prausnitz, 1972) fornece um método prático e consistente termodinamicamente

para a predição do equilíbrio para sistemas multicomponentes usando apenas dados das isotermas dos componentes simples.

A TSAI é baseada em duas relações chaves para o cálculo do equilíbrio de adsorção multicomponentes, que são obtidas das suposições dadas por:

✓(1) Quando as espécies adsorvem-se simultaneamente de uma solução diluída a uma temperatura e pressão de espalhamento constante a fase adsorvida forma uma fase ideal. Nestas condições a uma temperatura e pressão de espalhamento constante, a concentração na fase adsorvida total é uma função apenas da composição da fase adsorvida e da adsorção do soluto simples a mesma temperatura e pressão de espalhamento, ou seja:

$$\frac{1}{\Gamma_T} = \sum_{i=1}^n \frac{z_i}{\Gamma_i^{**}} \quad (T \text{ e } \Pi \text{ constantes}) \quad (3.3.6)$$

em que:

$\Gamma_T$ : Concentração na fase adsorvida total (expresso em termos de moles totais adsorvido por massa do adsorvente)  $[\text{NM}^{-1}]$ .

$\Gamma_i^{**}$ : Concentração do i-ésimo componente na fase adsorvida em equilíbrio com  $C_i^{**}$  (expresso em termos de moles totais adsorvido por massa do adsorvente)  $[\text{NM}^{-1}]$ .

$z_i$ : Fração molar do i-ésimo componente na fase adsorvida após o sistema ter atingido o equilíbrio [adimensional].

✓(2) Assumindo que as fases fluida e adsorvida em contato estejam em equilíbrio, o potencial químico em ambas fases devem ser iguais para todos os componentes. A partir desta consideração obtém-se a segunda relação da TSAI para o cálculo do equilíbrio de multicomponentes, dada por:

$$C_{i\infty} = C_i^{**}(\Pi)z_i \quad (T \text{ constante}) \quad (3.3.7)$$

ou:

$$C_T x_i = C_i^{**}(\Pi) z_i \quad (T \text{ constante}) \quad (3.3.8)$$

em que:

$C_T$ : Concentração total da fase fluida expressa em termos de moles totais por volume da solução [ $\text{NL}^{-3}$ ].

$C_{i_{\infty}}$ : Concentração de equilíbrio do  $i$ -ésimo componente na fase fluida em equilíbrio com  $\Gamma_{i_{\infty}}$ , expressa em termos de moles do componente  $i$  por volume da solução [ $\text{NL}^{-3}$ ].

$C_i^{**}$ : Concentração do  $i$ -ésimo componente na fase fluida no estado de componente simples, correspondente a pressão de espalhamento  $\Pi_i$  no equilíbrio, expressa em termos de moles do componente  $i$  por volume da solução [ $\text{NL}^{-3}$ ].

$x_i$ : Fração molar do  $i$ -ésimo componente na fase fluida após o sistema ter atingido o equilíbrio [adimensional].

Para o emprego das equações (3.3.6) e (3.3.7) no cálculo do equilíbrio de multicomponentes empregando a TSAI a pressão de espalhamento deve ser conhecida para os vários solutos simples adsorvidos. A pressão de espalhamento é um equivalente bidimensional da pressão, definida como a diferença entre a tensão interfacial da interface solvente puro-sólido e aquela da interface solução-sólido na mesma temperatura (Radke & Prausnitz, 1972). A pressão de espalhamento é calculada pela equação:

$$\Pi_i(C_i^{**}) = \frac{RT}{A} \int_0^{C_i^{**}} \frac{\Gamma_i^{**}}{C_i^{**}} dC_i^{**} \quad (T \text{ constante, } i=1, \dots, n) \quad (3.3.9)$$

em que:

$\Pi_i$ : Tensão interfacial ou pressão de espalhamento ("spreading") do componente  $i$  [ $\text{MT}^{-2}$ ].

$A$ : Área da superfície específica do adsorvente [ $\text{L}^2\text{M}^{-1}$ ].

R: Constante dos gases ideais ( $L^2MT^{-2}\theta^{-1}N^{-1}$ ).

T: Temperatura absoluta ( $\theta$ ).

As variáveis  $\Gamma_i^{**}$  e  $C_i^{**}$  já foram definidas anteriormente.

Desde que as concentrações dos componentes simples ( $C_i^{**}$ ) são definidas na mesma pressão de espalhamento da mistura tem se:

$$\Pi_1(C_1^{**}) = \Pi_2(C_2^{**}) = \dots = \Pi \quad (T \text{ constante}) \quad (3.3.10)$$

As concentrações dos i-ésimos componentes simples na fase adsorvida em equilíbrio com  $C_i^{**}$  são obtidas a partir do conhecimento da isoterma de adsorção do componente simples, ou seja:

$$\Gamma_i^{**} = f_i(C_i^{**}) \quad (T \text{ constante, } i=1, \dots, n) \quad (3.3.11)$$

Deste modo para dados valores de  $C_T$  e  $x_i$  (ou seu equivalente  $C_{i\infty}$ ,  $i=1, \dots, n$ ) empregando-se as equações anteriores pode-se obter os valores das variáveis desconhecidas, ou seja:  $\Pi$ ,  $z_i$ ,  $C_i^{**}$ . Onde por definição:

$$\sum_i z_i = 1 \quad (i=1, \dots, n) \quad (3.3.12)$$

As concentrações  $\Gamma_{i\infty}$  (em equilíbrio com  $C_{i\infty}$ ) são obtidas empregando-se as equações:

$$\Gamma_{i\infty} = \Gamma_T z_i \quad (i=1, \dots, n) \quad (3.3.13)$$

### 3.3.4. Cinética de adsorção.

Para que uma molécula possa ser adsorvida, ela tem que estar próxima aos sítios de adsorção do adsorvente de modo as forças atrativas não compensadas da superfície deste possam interagir com as moléculas. O percurso das moléculas, inicialmente no seio da fase fluida, até atingirem os sítios de adsorção contidos no interior do adsorvente, é composto por uma série de etapas de resistências à transferência de massa. Para um adsorvente na forma de peletes, que possui uma distribuição de poros bimodais, isto é os macroporos e os

os microporos, pode-se identificar as seguintes etapas de transferência de massa envolvidas no processo de adsorção:

**(1) Transferência de massa externa à partícula:** A molécula (o adsorvato) está no meio da fase fluida e flui em direção à superfície externa do adsorvente. Este fluxo está relacionado com o coeficiente de transferência de massa da fase fluida e a diferença de concentração do adsorvato entre o seio da fase fluida e a interface.

Esta etapa ocorre na fase fluida, sendo que as demais ocorrem dentro da partícula do adsorvente. O mecanismo de transferência de massa dentro da partícula é considerado, em geral, como um processo puramente difusivo. Isto é, não existe escoamento do fluido dentro da partícula e todo fluxo de massa dentro da partícula é devido à difusão, um fluxo espontâneo causado pela diferença entre os potenciais químicos das substâncias.

**(2) Difusão nos macroporos.**

**(3) Barreira na superfície dos cristais do adsorvente.** Citado por alguns autores correspondendo a uma resistência à transferência de massa na superfície externa dos cristais, sendo possivelmente devida às condições do pré-tratamento hidrotérmico.

**(4) Adsorção na superfície.** É tratada como uma pseudo-reação ou um equilíbrio de fases.

**(5) Difusão nos microporos.**

A figura 3.3.3 mostra estas etapas para uma partícula de adsorvente peletizada e as formas dos perfis de concentrações internos. Geralmente assume-se que a resistência no filme externo é pequena. Nesta figura os perfis (1) e (2) correspondem aos casos de resistências difusionais pequenas e grandes nos macroporos e, os perfis a, b, e c nas micropartículas, correspondem à resistência nos microporos desprezíveis, significantes e o caso de resistência à transferência de massa na superfície, respectivamente.

Para adsorventes utilizados na forma de pós ou cristais a etapa 2 não existirá. Geralmente a etapa 4 é desprezada na adsorção, pois a taxa de adsorção na superfície é tão alta que a taxa global de adsorção é quase sempre controlada pela resistência à transferência de massa ou de calor.

#### 3.3.4.1. Adsorção em sistemas em batelada.

A aplicação da adsorção para sistemas em fase líquida iniciou-se posteriormente aos sistemas gasosos. Um dos primeiros trabalhos nesta área data de 1950; Eagle & Scott estudaram a adsorção em fase líquida de misturas binárias em sistemas em batelada apresentando dados de equilíbrio de adsorção, na forma de isotermas de fração volumétrica do componente na fase líquida *versus* fração volumétrica do componente no poro (volume de B adsorvido/massa de adsorvente x volume do poro) em equilíbrio. Além dos dados de equilíbrio, apresentaram dados cinéticos em experimentos de contradifusão, calculando o coeficiente de difusão efetivo dentro das partículas do adsorvente através do ajuste dos dados experimentais à solução da equação de difusão não estacionária em esferas (Crank, 1975), utilizada para situações onde a concentração na superfície permanece constante; o que não ocorreu naqueles experimentos. Portanto seus dados de difusividade são suspeitos, pois além de não considerar a variação da concentração da fase fluida, o que ocorre em banhos finitos, não levou em conta o efeito da variação de temperatura observada no decorrer dos experimentos.

Na década de 70, Satterfield, Katzer e colaboradores (Satterfield & Cheng, 1972a; Satterfield & Cheng, 1972b; Moore & Katzer, 1972) realizaram diversos estudos de adsorção de hidrocarbonetos líquidos em zeólitas de poros grandes (12 anéis) como a zeólita X, Y e mordenita. Basicamente realizaram dois tipos de experimentos para a medida do coeficiente de difusão (componente puro) e contradifusão. Para a determinação do coeficiente de difusão eram realizadas medidas da "taxa de uptake" de hidrocarbonetos líquidos puros em cristais das zeólitas evacuados, sendo a quantidade adsorvida medida pela variação do nível

do líquido num capilar graduado. A segunda classe de experimentos envolveu medidas de contradifusão realizadas num sistema líquido em batelada bem agitado. Estas medidas de contradifusão foram feitas observando a taxa de desaparecimento de um hidrocarboneto A por adsorção de uma solução diluída de A num hidrocarboneto B em cristais da zeólita inicialmente saturados com B, medida de adsorção; ou observando a taxa de aumento de B numa solução líquida de A quando colocada em contato com a zeólita previamente saturado com B, medida de dessorção. A variação da composição da fase fluida foi acompanhada por meio de cromatografia gasosa.

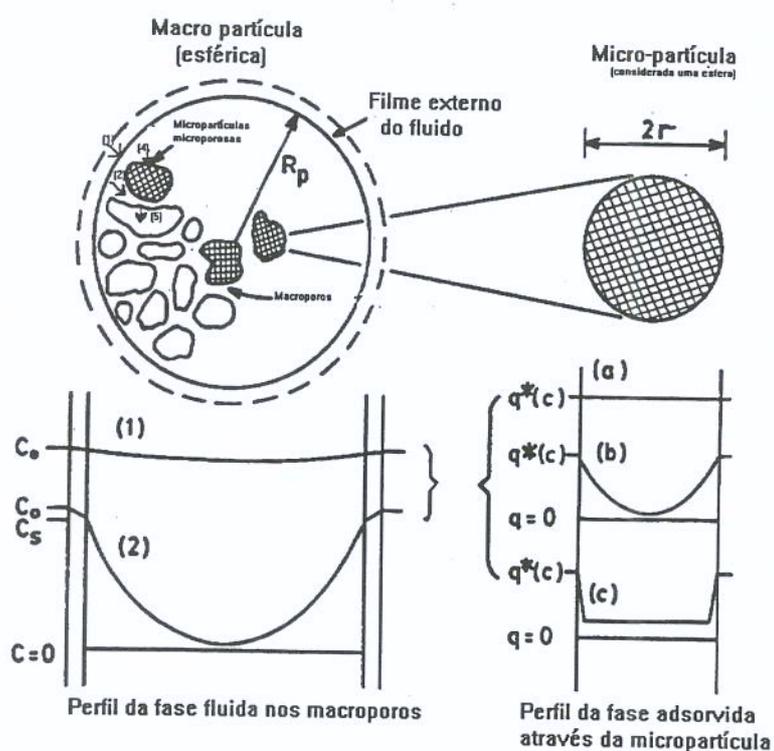


Figura 3.3.3: Principais mecanismos de transferência de massa e perfis de concentração transientes através de um adsorvente peletizado biporoso (Kärger & Ruthven, 1992).

Satterfield & Cheng (1972a) determinaram o equilíbrio de sorção de misturas binárias de hidrocarbonetos, observando que compostos aromáticos são seletivamente adsorvidos em relação a parafinas e naftalenos, e compostos

aromáticos pequenos são adsorvidos preferencialmente aos compostos aromáticos grandes em NaY e HY. Como regra geral, os resultados obtidos indicam que o componente que interage mais fortemente com a zeólita é seletivamente adsorvido. Para a determinação do fator de separação consideraram que a capacidade de sorção da zeólita Y para hidrocarbonetos líquidos era constante e igual a 0,25 ml de líquido por grama de adsorvente seco. Em outro trabalho, onde estudam a cinética de adsorção, Satterfield & Cheng (1972b) concluem que para um mesmo adsorvato e zeólita o coeficiente efetivo de difusão sobre condições de contradifusão é menor do que em difusão unidirecional devido a interações molécula-molécula entre as espécies contradifusoras e a interação molécula-zeólita. Para experimentos de contradifusão do sistema cumeno-hexano em NaY a difusividade efetiva obtida de medidas de dessorção são maiores do que as medidas de adsorção. Observam que o potencial da força motriz na medida de dessorção é sempre maior do que nas medidas de adsorção.

Segundo Moore & Katzer (1972) existe uma correlação entre o diâmetro da maior espécie difusora e o coeficiente de difusão efetivo e quanto maior a interação molécula-zeólita, menor é a taxa de difusão desta. Para os sistemas estudados (benzeno/cumeno em NaY e cumeno/1-metil naftaleno em SK-500) os coeficientes de difusão efetiva para a medida de adsorção foram no mínimo uma ordem de grandeza maior do que para a dessorção. Isto é devido ao fato da taxa de difusão ser maior para o processo de adsorção do que para o processo de dessorção, ainda que o gradiente de concentração ou força motriz seja menor.

Nos trabalhos citados anteriormente a difusividade efetiva foi obtida pelo ajuste da etapa inicial da curva de adsorção experimental a solução da equação de difusão no estado não estacionário em esferas, considerando a variação da composição da fase fluida com o tempo descrita por Crank (1975).

Em 1977, Liapis & Rippin publicam um artigo que propõe um modelo matemático mais rigoroso para descrever o processo de adsorção de

multicomponentes em sistemas em batelada com banho finito. O modelo matemático desenvolvido considera a resistência do filme externo e a resistência difusional dentro da partícula (difusão nos poros e/ou difusão no sólido). Eles assumiram que existe um equilíbrio local entre as fases sólida e do fluido dentro dos poros em cada ponto deste, sendo este descrito por uma relação de equilíbrio não linear. O modelo matemático foi resolvido numericamente pelo método de colocação ortogonal, utilizando dados experimentais de adsorção de butanol-2 e álcool t-amílico em carvão ativo. A partir dos dados de parâmetros cinéticos (difusividade) e de equilíbrio obtidos dos experimentos realizados em batelada os pesquisadores simularam o processo em leito fixo (Liapis & Rippin, 1978), obtendo bons resultados comparados aos dados experimentais.

Ma & Lee (1976) e Lee (1978) descreveram um modelo matemático para a cinética de sorção em partículas adsorventes bimodais em sistemas em batelada, bem agitados (resistência à transferência de massa externa desprezível), isotermas lineares e difusividades constantes em ambos macro e microporos. Apresentaram uma solução analítica para o modelo matemático aplicando transformada de Laplace.

Caro et al. (1980) estudaram a adsorção do n-decano diluído em solventes líquidos não adsorvidos (ciclohexano, etil e butilbenzeno) em adsorventes 5A, em sistemas em batelada. Concluíram que a taxa de sorção do n-decano em 5A depende da natureza do solvente não adsorvido. As moléculas do solvente etil e butil-benzeno têm um efeito bloqueador na abertura dos poros devido a forte interação com a superfície externa do cristal da zeólita, afetando a taxa de sorção. Já as moléculas do ciclohexano interagem mais fracamente com a superfície externa do cristal, influenciando menos a taxa de sorção do n-decano em 5A.

Santacesaria et al. (1982a) estudaram a separação de isômeros aromáticos com oito carbonos (m, o, p-xileno, etilbenzeno e tolueno) utilizando KY como adsorvente e n-octano como solvente inerte, em experimentos em banho

finito com agitação suficiente para eliminar a resistência à transferência de massa externa. Apresentaram resultados experimentais do equilíbrio de adsorção para componentes simples e misturas e utilizaram o modelo proposto por Liapis & Rippin (1977) para estimativa do coeficiente de difusão efetivo intercrystalino, resolvendo-o numericamente pelo método de colocação ortogonal.

Em 1985, Costa & Rodrigues apresentaram um artigo onde descreveram os quatro modelos básicos de difusão dentro de uma partícula macrorreticular que são: modelo homogêneo, modelo de difusão nos poros, modelo em paralelo e o modelo em série. Os autores apresentaram as equações matemáticas para os quatro modelos para adsorvedores em batelada e reator de mistura. Estes modelos foram resolvidos pelo método de colocação ortogonal e o coeficiente de difusão obtido pelo ajuste do modelo aos dados experimentais. O modelo de difusão nos poros foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais para a adsorção do fenol em adsorvente macrorreticular (Duolite ES86).

Leyva-Ramos & Geankoplis (1985) estudaram o efeito da contribuição dos diferentes mecanismos de transferência de massa (difusão na superfície, difusão nos poros e a transferência de massa externa) para o modelo matemático de difusão em paralelo na taxa de adsorção em sólidos porosos num banho finito. O modelo é aplicado para o caso de adsorção de um monossoluto numa fase líquida, sendo considerado o acúmulo do soluto na fase líquida nos poros e isoterma de adsorção não linear.

Do (1986) propôs um modelo matemático para a adsorção em sistemas em batelada empregando isoterma de adsorção retangular. O modelo supõe que a adsorção ocorra rapidamente e irreversivelmente de modo que se forma uma frente de adsorção, separando a partícula em duas regiões uma exterior completamente saturada e outra constituída de um núcleo livre de adsorvato que se retrai com o tempo. A velocidade da frente de adsorção é controlada pela taxa de difusão do soluto através da camada exterior saturada, no qual o fluxo do adsorvato é constante. Utilizando-se este modelo pode-se obter de maneira

simples os parâmetros de transporte, difusividade efetiva intrapartícula e coeficiente de transferência de massa. Este modelo foi aplicado para adsorção de compostos orgânicos de soluções aquosas com carvão ativo e foi assumido que as espécies adsorvidas não se difundiram na superfície sólida.

Um modelo matemático semelhante ao proposto por Do (1986) é descrito por Ruthven (1984) para adsorção em peletes bimodais de compostos que apresentam isothermas retangulares, onde a capacidade de adsorção se encontra dentro das micropartículas microporosas (por ex., os cristais da zeólita) e a resistência à transferência de massa dominante dentro dos peletes é devido à difusão nos macroporos. Assume-se que a difusão intracristalina é suficientemente rápida, sendo a concentração de adsorvato dentro das micropartículas uniformes e em equilíbrio com a concentração do adsorvato no macroporo. Assim à frente de adsorção penetra na partícula, separando uma região livre de adsorvato ("sorbate free core") no qual o adsorvato ainda não penetrou, de uma região externa saturada na qual a concentração da fase adsorvida é uniforme e saturada sendo que a adsorção ocorre na interface entre as duas regiões.

O modelo matemático utilizado por Teo & Ruthven (1986) para descrever a adsorção da água de uma solução de etanol aquoso utilizando zeólita 3A, que possui uma isoterma retangular, é o modelo de redução do núcleo livre de adsorvato ("shrinking sorbate free core") cujas considerações foram citadas anteriormente (Ruthven, 1984). A principal vantagem da desidratação do etanol usando a zeólita 3A, segundo Teo & Ruthven (1986), é devido às aberturas dos poros da zeólita 3A serem tão pequenas que somente as moléculas da água conseguem penetrar, sendo adsorvidas, enquanto que as moléculas do etanol não penetram por eles (adsorção não competitiva devido ao efeito de peneira molecular). A cinética de adsorção foi estudada realizando-se experimentos de adsorção em banho utilizando o método de circulação, variando a taxa de circulação e o tamanho da partícula e em leito fixo, onde se variou o comprimento

do leite e a vazão do fluido (ver resultados no item 2-2-3-2). Os resultados dos experimentos em batelada confirmaram o domínio da resistência difusional nos poros, sendo que as constantes do tempo mostraram uma dependência esperada com o raio da partícula do pelete.

Em 1987, Do & Rice apresentaram um artigo no qual a partir do modelo geral de adsorção, considerando as resistências difusionais dentro da partícula (difusão nos poros e difusão na superfície) atuando em paralelo, foi reduzido através do uso de dois parâmetros-chave, em modelos simplificados, frequentemente encontrados na literatura. Estes dois parâmetros são:  $\phi$ , a raiz quadrada da razão entre a taxa de adsorção e a taxa de difusão nos poros, e  $\gamma$ , a razão entre a taxa de difusão na superfície e a taxa de difusão nos poros. Através da análise dos valores destes dois parâmetros é possível analisar a influência das taxas do processo intrapartícula; difusão nos poros, difusão na superfície e adsorção na superfície, determinando quais taxas controlam a taxa global. Apresentam sete modelos:

- (1) Modelo de difusão superfície-poro com cinética de adsorção não linear, que é o modelo geral a partir do qual os demais são obtidos por simplificações.
- (2) Modelo de difusão superfície-poro com equilíbrio de adsorção não linear ( $\phi \gg 1$ ).
- (3) Modelo de difusão nos poros com cinética de adsorção não linear ( $\gamma \ll 1$ ).
- (4) Modelo de difusão nos poros com equilíbrio de adsorção não linear ( $\gamma \ll 1$  e  $\phi \gg 1$ ).
- (5) Modelo de difusão na superfície com cinética de adsorção não linear ( $\gamma \gg 1$ ).
- (6) Modelo de difusão na superfície com equilíbrio de adsorção não linear ( $\gamma \gg 1$  e  $\phi^2/\gamma \gg 1$ ).
- (7) Modelo da cinética de adsorção não linear ( $\phi \ll 1$ ).

Esses modelos são apresentados para a adsorção em sistemas em batelada, contínuo e em leito fixo.

Calleja et al. (1993) estudam a cinética de adsorção em banho finito de fenol e p-nitrofenol em solução aquosa usando carvão ativo como adsorvente, considerando no modelo matemático do processo que os mecanismos de difusão intrapartículas, difusão nos poros na fase líquida que enche os poros e a difusão na superfície, agem em paralelo. Comparam os resultados obtidos ao simplificar o modelo geral (modelo de difusão em paralelo) obtendo-se os modelos: modelo de resistência externa simples, modelo linear (sem resistência externa à transferência de massa) e o modelo de difusão nos poros (considerando a resistência à transferência de massa externa). Nos dois primeiros modelos assumiram uma isoterma de adsorção linear e no modelo de difusão nos poros o equilíbrio é descrito pela equação de Prausnitz (Radke & Prausnitz, 1972). O modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de difusão nos poros. Segundo os autores a resistência à transferência de massa externa não pode ser eliminada mesmo em condições de altas velocidades de agitação, embora nestas condições seja apenas significativa para o período inicial. Observaram que a faixa de validade do modelo de difusão externa é maior para o adsorvato que possui uma capacidade e velocidade de adsorção maior, isto é para o p-nitrofenol.

Krings et al. (1993) selecionaram entre 31 materiais adsorventes os melhores para a recuperação de compostos aromatizantes gerados durante o processo de fermentação, realizando estudos de equilíbrio e cinética de adsorção para os adsorventes mais efetivos.

Jain & Gupta (1994) estudaram a desidratação da solução aquosa do álcool isopropílico utilizando peletes das zeólitas 4A em banho finito. Estudos de equilíbrio mostraram que esse sistema apresenta uma isoterma retangular. A cinética de adsorção foi estudada utilizando-se o modelo de adsorção em série, desprezando a resistência à transferência de massa externa.

### 3.3.4.2. Adsorção em leitos fixos.

Geralmente na indústria os processos de adsorção são realizados por meio de um fluido escoando continuamente por uma coluna empacotada com o adsorvente e não em sistemas em bateladas. Sendo assim é importante o estudo da dinâmica de uma coluna de adsorção em leito fixo. Dois aspectos principais do projeto e operação de colunas são o equilíbrio de adsorção e a taxa do processo.

Ao contrário do caso de adsorção isotérmica de sistemas contendo apenas um componente adsorvível mais um solvente (carregador) inerte, ou dois componentes adsorvíveis (sem o carregador inerte) que são caracterizados pela formação de um perfil de concentração apresentando apenas uma zona de transferência de massa, a adsorção de multicomponentes é caracterizada pela formação de  $n-1$  zonas de transferência de massa, onde  $n$  é o número de componentes da mistura.

Os princípios gerais que governam o comportamento de sistemas com adsorção de multicomponentes são similares aos que governam o comportamento de sistema com um componente adsorvível. Na adsorção de sistemas multicomponentes podemos considerar duas situações. A primeira é o caso de sistemas isotérmicos diluídos infinitamente em um carregador inerte (não adsorvido), onde todas as espécies adsorvíveis estão presentes em baixas concentrações dentro da região onde a lei de Henry pode ser usada. Nesta situação a extensão da análise de adsorção de um componente para multicomponentes é trivial, pois nestas condições a relação de equilíbrio para cada componente não é afetada pela presença dos outros componentes e o sistema é linear e não acoplado, podendo-se aplicar o princípio de superposição. A resposta da adsorção de multicomponentes consiste então da soma das respostas individuais para cada componente, para as mesmas condições iniciais e de contorno. Esta é a situação que prevalece em cromatografia linear e é nesta base que uma calibração cromatográfica, determinada pela injeção de amostra individuais, pode ser usada para a análise de uma mistura multicomponentes. A

segunda situação, onde os adsorvatos encontram-se a altas concentrações e para sistemas não isotérmicos, este simples modelo de comportamento não pode ser aplicado, pois para esta situação a lei de Henry não é adequada, o equilíbrio de adsorção para qualquer componente é afetado por todos os outros componentes presentes, assim como pela temperatura. Essa interferência ou acoplamento e os efeitos competitivos envolvendo os vários componentes adsorvíveis caracterizam a análise de sistemas de adsorção de multicomponentes (Ruthven, 1984).

Estes efeitos, interferência e efeito competitivo, podem-se manifestar de dois modos, através de uma competição no processo de transferência de massa (dentro e nas vizinhanças do adsorvente) e deslocamento do adsorvente das espécies possuindo menores afinidades de adsorção em favor daquelas com valores maiores (Hsieh et al., 1977).

A isoterma de equilíbrio influencia o comportamento de uma frente de concentração. A resposta de uma perturbação na composição de alimentação envolve a criação de uma zona de transferência de massa ou frente de concentração que se propaga através da coluna com uma velocidade característica determinada pela isoterma de equilíbrio. As isotermas classificam-se de acordo com o seu comportamento de equilíbrio em isoterma favorável, linear e desfavorável. Se uma isoterma é favorável para a adsorção será desfavorável para a dessorção. Apenas no caso de uma isoterma linear a adsorção e dessorção são processos simetricamente equivalentes.

Para sistemas onde a isoterma de equilíbrio é linear ou desfavorável a zona de transferência expande-se continuamente enquanto a frente propaga-se pela coluna. Tal comportamento é conhecido como modelo dispersivo ou proporcional, uma vez que a extensão de zona de transferência de massa aumenta em proporção direta à distância percorrida através da coluna. Quando a isoterma é favorável é observado um comportamento diferente. Na região inicial a zona de transferência de massa expande-se, mas após alguma distância atinge

uma forma constante e avança pela coluna sem qualquer alteração na forma, sendo denominado de modelo constante (Ruthven, 1984).

Em geral, os modelos relatando o comportamento dinâmico dos processos de sorção em leitos fixos podem ser classificados em duas categorias: aqueles baseados na teoria do equilíbrio e nos baseados na teoria do não equilíbrio. A teoria do equilíbrio assume a existência de um equilíbrio local entre a fase fluida e a fase do adsorvente, sendo os efeitos da transferência de massa dentro e fora do adsorvente eliminados (Hsieh et al., 1977). Esse modelo não é real, mas serve como um parâmetro para conhecer o desempenho de uma coluna.

A seguir será apresentada uma revisão dos principais trabalhos na área de adsorção em fase líquida multicomponentes, que utilizam a teoria do não equilíbrio, ou seja, que consideram separadamente ou combinados os efeitos da resistência à transferência de massa na fase líquida (filme líquido externo à partícula) e da fase sólida (intrapartícula).

Na literatura não existem soluções analíticas para os modelos que consideram adsorção de multicomponentes. Em Ruthven (1984) e Karger & Ruthven (1992) encontram-se resumidas as condições em que é possível obter uma solução analítica para o modelo matemático de adsorção e as soluções analíticas destes.

Em 1977 foram publicados dois importantes trabalhos estudando a adsorção de uma fase líquida de multicomponente, considerando os efeitos da transferência de massa dentro e fora da partícula. Um destes trabalhos é o artigo de Liapis & Rippin, 1977 citado no item 3.3.4.1, que descreve matematicamente os modelos de difusão no poro, difusão na superfície e difusão em paralelo. O outro trabalho, Hsieh et al., 1977, estuda a adsorção em leito fixo, considerando separadamente ou em combinação os efeitos da transferência de massa na fase líquida e ou na fase sólida. No seu modelo matemático considera o escoamento empistonado e despreza o efeito da dispersão axial, assume que o equilíbrio

ocorre na interface fluido-partícula e aplica a teoria da força motriz linear para descrever o transporte de massa dentro e fora das partículas, simplificando a resolução numérica em relação aos modelos que consideram os mecanismos individuais de transferência de massa dentro da partícula. Os valores dos coeficientes de transferência de massa da fase líquida e fase sólida, para cada componente, são obtidos de correlações e, os dados do coeficiente de difusão nos poros, ou na fase sólida, para cada componente obtidos de experimentos em banho finito. As soluções numéricas do modelo proposto para três situações: controles do filme da fase líquida, da fase sólida e de ambas fases combinadas foram obtidas utilizando-se o método numérico das características de terceira ordem.

Liapis & Rippin (1978) utilizaram os dados de difusividade em poro, avaliados de experimentos em banho finito, para modelar a dinâmica de adsorção de multicomponentes com isotermas não lineares em leito fixo. O modelo utilizado considera o coeficiente de dispersão axial constante, escoamento empistonado e a resistência no filme líquido e dentro da partícula. Os resultados simulados foram comparados com os dados experimentais da adsorção de 2-butanol e álcool t-amílico em partículas de carbono. Esse mesmo modelo foi utilizado por Liapis & Litchfield (1980) para modelar a adsorção ternária de misturas aquosas de butanol-2, álcool t-amílico I e fenol em leito fixo de carvão ativo. Os valores da difusividade efetiva nos poros para os três componentes foram obtidos pelo ajuste do modelo aos dados experimentais.

Santacesaria et al. (1982b) estudaram a separação dos isômeros do xileno (m-xileno, p-xileno, tolueno e etilbenzeno) empregando-se a zeólita Y. Foram utilizadas soluções com um, dois ou quatro componentes adsorvíveis e n-octano como inerte. A coluna foi dessorvida com uma solução de n-octano e tolueno e regenerada com circulação de n-octano puro. Para descrever o balanço de massa diferencial na partícula do adsorvente utilizaram o modelo de difusão nos poros, o qual considera duas resistências ao processo de transferência de

massa na adsorção de um componente: transferência de massa no filme líquido externo à partícula e difusão no poro dentro da partícula do adsorvente. Objetivando reduzir a complexidade numérica, os parâmetros cinéticos foram agrupados (coeficiente de transferência de massa no filme líquido e difusividade no poro), como proposto por Hsieh et al. (1977). Com relação ao modelo matemático adotado para a coluna (obtido do balanço de massa na fase fluida da coluna) considerou escoamento empistonado ideal com dispersão axial no leito. Em outro trabalho, Morbidelli et al. (1982) utilizaram a metodologia adotada por Santacesaria et al. (1982b), incluindo o efeito da variação da velocidade superficial da fase fluida ao longo da coluna no modelo matemático.

Biscaia & Andrade (1986) compararam a resolução numérica do modelo matemático da dinâmica de uma coluna de adsorção multicomponentes em leito fixo, considerando o efeito da dispersão axial e escoamento empistonado ideal, comparando o efeito do acoplamento do modelo de difusão nos poros proposto por Liapis & Rippin (1977) e do modelo de agrupamento de parâmetros cinéticos ( $K_{if}$  e  $K_{is}$ ) proposto por Morbidelli et al. (1982) que considera a resistência a transferência de massa intrapartícula descrita também pelo modelo de difusão nos poros. Para comparar os dois procedimentos, utilizaram os dados experimentais de Santacesaria et al. (1982a) obtidos em banho finito.

O aumento da poluição dos recursos hídricos, nos últimos anos, levou a regulamentações severas, impostas sobre as descargas de efluentes industriais, assim como padrões de qualidade para a água de consumo. Nesse contexto, ampliou-se o estudo de métodos efetivos e viáveis economicamente na descontaminação da água. A adsorção começou a ser aplicada como um tratamento terciário para a purificação da água, removendo os compostos orgânicos que não foram retirados nos tratamentos precedentes (biológico e físico-químicos) utilizando-se adsorventes com caráter hidrofóbico (Kuennen et al., 1989). Atualmente, os principais trabalhos apresentados na literatura considerando-se adsorção de sistemas multicomponente referem-se a processos

de purificação de água. Estes processos, geralmente realizados em leito fixos, têm se mostrados viáveis tecnicamente e economicamente desde de que corretamente projetados. Os principais objetivos dos trabalhos publicados nesta área referem-se a obtenção dos parâmetros necessários ao projeto de adsorvedores, que consistem na obtenção dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio e do modelo matemático que descreva o processo de adsorção. O adsorvente mais empregado nos estudos de adsorção de contaminantes da água é o carvão ativo. Os trabalhos publicados que utilizam carvão ativo como adsorvente, consideram na elaboração do modelo matemático que descreve o processo de transferência de massa interno a partícula que os dois mecanismos difusionais intrapartículas (difusão nos poros e difusão na superfície) agem em paralelo, sendo que dos dois mecanismos, o com maior taxa controlará o processo global. Quando a taxa de difusão na superfície é desprezível em comparação com a taxa de difusão nos poros, tem-se o modelo de difusão nos poros, para a situação contrária, onde a taxa de difusão nos poros é desprezível obtém-se o modelo de difusão na superfície. Para condições onde os dois mecanismos são importantes obtém-se o modelo de difusão em paralelo.

Kuennen et al. (1989) estudaram a adsorção de compostos orgânicos da água onde foram selecionados 14 compostos químicos para representar as classes dos contaminantes mais comuns da água, utilizando-se como adsorvente o carvão ativo granular num leito fixo. Foram determinadas as isotermas de adsorção para os 14 compostos separadamente, ajustando-se os dados experimentais a isoterma de Freundlich, e utilizando a teoria do potencial de adsorção de Polanyi para corrigir o efeito da temperatura. A predição das curvas de ruptura para os componentes da mistura no leito fixo foi realizada usando-se o modelo de difusão nos poros e o modelo de difusão na superfície homogênea, considerando a teoria da solução adsorvida ideal (TSAI). Os resultados obtidos foram bons, sendo que o modelo de difusão nos poros obteve os melhores ajustes aos perfis de ruptura para os experimentos realizados com um soluto e com multicomponentes. Com os resultados da capacidade de adsorção foi possível

predizer corretamente a ordem relativa de ruptura de 12 dos 14 compostos da mistura.

Segundo Bohra et al. (1994) a perda de compostos oxigenados de óleos essenciais durante o processo de destilação a vapor, leva a um baixo rendimento do processo e diminuição da qualidade do óleo. Eles testaram três materiais adsorventes (Amberlite XAD-2, XAD-4 e XAD-7) com o objetivo de recuperar compostos oxigenados de soluções aquosas. Os estudos de adsorção foram realizados utilizando soluções aquosas de álcool etil fenil, linalol e eugenol além de misturas binárias aquosas destes. O etanol foi empregado como dessorvente.

Lin & Hsu (1995) compararam os resultados da adsorção de compostos orgânicos (acetona, álcool isopropil, fenol e tetra-hidro-furano) de solução aquosa utilizando carvão ativo granular e fibras de carvão ativo.

Netrabukkana et al. (1996) determinaram a difusividade efetiva de glucose-água e glucitol-água em catalisadores (HY, "aluminun pillared montmorillonite", peneiras moleculares mesoporosas (Na-MCM-20 e Na-MCM-40), sílica gel 60 e sílica gel 100) empregando cromatografia líquida.

### **3.4. Parâmetros Cinéticos da Transferência de Massa.**

#### **3.4.1. Difusividade ou coeficiente de difusão binário em sistemas líquidos.**

A difusividade representa a mobilidade do soluto no meio governada pela interação soluto/meio (Cremasco, 1998), correspondendo a constante de proporcionalidade entre o fluxo difusional de um soluto e seu potencial de difusão. Quando o potencial de difusão corresponde ao seu gradiente de concentração (ou potencial químico) tem-se a difusão ordinária e para estes casos o coeficiente de difusão pode ser estimado empregando-se correlações teóricas, empíricas ou semi-empíricas, de acordo com o estado físico do sistema (gás, líquido, fluido supercrítico, sólido).

Um conhecimento dos coeficientes de difusão de solutos em solventes é necessário para projeto de equipamentos, otimização e desenvolvimento de processos que envolvam transferência de massa. Assim, é importante ser capaz

de estimar os coeficientes de difusão para diferentes sistemas soluto-solvente e/ou para condições onde dados experimentais não estão disponíveis (He, 1998). Deste modo, é grande o número de correlações apresentadas na literatura para estimar o coeficiente de difusão, as quais muitas são para sistemas específicos, sendo que outras possuem uma aplicação mais ampla. É de grande interesse o estudo e comparação do emprego das diferentes correlações preditivas do coeficiente de difusão para avaliar quais correlações são mais indicadas em determinadas condições e sistemas, e em quais extensões estas podem ser aplicadas com segurança e quais suas precisões.

Para aplicação em projetos as correlações de propriedades de transporte devem ser simples evitando-se o uso de propriedades dos fluidos que não são disponíveis ou de difícil cálculo, e de preferência que não necessitem de informações experimentais.

As teorias descrevendo a transferência de massa difusional em líquidos e gases densos são menos desenvolvidas do que em gases diluídos e sólidos, devido à irregularidade de seu arranjo molecular (Liu et al., 1997). As moléculas no estado líquido encontram-se densamente empacotadas e são fortemente afetadas pelo campo de forças das moléculas vizinhas, ou seja, as moléculas no estado líquido encontram-se muito próximas e as forças intermoleculares são intensas. As teorias do estado líquido para calcular coeficientes de difusão são muito idealizadas, e nenhuma é satisfatória em fornecer relações para calcular coeficientes de difusão. Porém, em diversas situações a forma da equação teórica fornece a estrutura para diversos métodos de predição (Reid et al. 1987).

Este é o caso da equação de Stokes-Einstein geralmente conhecida como teoria hidrodinâmica a que fornece uma interpretação física da difusividade de partículas de soluto esféricas que são grandes comparadas ao solvente no qual estas se movem, sob a condição de diluição infinita. Pode-se citar entre as correlações mais empregadas na literatura que são baseadas na equação de Stokes-Einstein as seguintes: correlação de Wilke-Chang, Tyn Calus, He (1998), entre outras.

A equação de Wilke-Chang corresponde a uma modificação empírica da equação de Stokes-Einstein, onde foram correlacionados dados experimentais para muitas soluções aquosas e não aquosas. Esta equação tem uma ampla aplicação, porém não deve ser usada quando o soluto for água. Além de ser empregada para prever difusividade em sistemas líquidos, vem sendo largamente utilizada para sistemas com fluidos supercríticos, onde não existe uma unanimidade sobre a validade ou não de seu emprego. Enquanto alguns pesquisadores relatam bons resultados aplicando esta equação para alguns sistemas (Ferreira, 1996; Silva & Macedo, 1998), seu uso é criticado por outros (Dariva et al, 1997).

A equação de Wilke-Chang para cálculo da difusividade em misturas líquidas binárias à diluição infinita é dada por (Reid et al., 1988):

$$D_{12} = \frac{7,4 \times 10^{-8} (\phi M_2)^{1/2} T}{\mu_2 V_1^{0,6}} \quad (3.4.1)$$

em que:

$D_{12}$ : Coeficiente de difusão binário ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ).

$M_2$ : Massa molecular do solvente (componente 2) ( $\text{g/mol}$ ).

$T$ : Temperatura absoluta (K).

$\mu_2$ : Viscosidade do solvente (componente 2) (cP).

$\sigma_{12}^L$ : Volume molar do soluto (componente 1) na sua temperatura normal de ebulição ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ).

$\phi$ : Fator de associação do solvente, adimensional ( $\phi=2,6$  para a água,  $\phi=1,9$  para o metanol,  $\phi=1,5$  para o etanol e  $\phi=1,0$  para solventes não associados).

Segundo He (1998) uma das razões para que a maioria das correlações propostas para estimar o coeficiente de difusão em solventes líquidos fornecerem melhores resultados a baixas temperaturas ( $T < 298\text{K}$ ), obtendo-se resultados piores a elevadas temperaturas, pode ser devido ao fato do efeito da densidade do

solvente ser desprezado. He (1998) propôs uma equação para predição de difusividade em líquidos a elevadas temperaturas ( $T_r > 0,7$ ) e fluidos supercríticos. O modelo proposto é baseado na equação de Stokes-Einstein, adicionando um termo para correção do efeito da densidade, onde as constantes do modelo foram obtidas por ajuste a dados experimentais (banco de dados com 113 sistemas binários, e 1332 pontos experimentais). Os resultados obtidos por esta correlação são comparados com as seguintes correlações: Lai-Tan, Catchpole-King; ambas desenvolvidas para fluidos supercríticos, e TLSM (equação 3.4.13). Ao comparar a correlação proposta com as citadas anteriormente (empregando o banco de dados utilizado para o ajuste dos parâmetros do modelo proposto), esta foi a que obteve o melhor ajuste, apresentando um desvio absoluto médio de 7,8%; a correlação de Lai-Tan, analisada apenas para sistemas cujo solvente empregado foi o  $\text{CO}_2$ , obteve bons resultados quando os solutos empregados possuíam massas moleculares baixas; a correlação de Catchpole-King obteve bons resultados para faixas de densidade reduzidas maiores que 1; a correlação de TLSM apresentou um desvio médio absoluto de 14,2%, apesar de obter-se resultados piores do que o modelo proposto por He, esta mostrou-se capaz de predizer valores de difusividade para todas condições e sistemas soluto-solvente empregados no estudo.

Funazukuri et al (1994) mediram o coeficiente de difusão de compostos orgânicos em hexano, dodecano e ciclohexano a pressões de 160 bar. Foram correlacionados os resultados experimentais a uma equação preditiva para o coeficiente de difusão na forma:

$$D_{12} = \alpha T \mu_2^\beta \quad (3.4.2)$$

em que as constantes  $\alpha$  e  $\beta$  foram correlacionadas com o volume molar do soluto ( $V_1$ ), empregando-se os dados experimentais, obtendo-se:

$$\alpha = 3,718 \times 10^{-19} V_1^{-1,246} \quad (3.4.3)$$

$$\beta = -1,981 V_1^{0,1072} \quad (3.4.4)$$

e  $\mu_2$  corresponde a viscosidade do solvente, T a temperatura absoluta (K).

Os resultados experimentais foram comparados com valores preditos por outras correlações tais como: Wilke-Chang (8,5%), Scheibel (27,7%), Reddy-Doraiswamy (21,7%), Lysis-Ratcliff (9,9%), Nakanishi (6,1%), Hayduk-Minhas (19,7%), Chen-Chen (13,3%), Wong-Hayduc (15,5%) e o modelo proposto (5,2%); onde entre parênteses são informados os valores dos desvios médio absoluto obtidos empregando a respectiva correlação. Observa-se aqui os resultados satisfatórios obtidos empregando-se a correlação de Wilke-Chang a pressões elevadas.

Além da teoria hidrodinâmica, na qual se baseiam diversas correlações para o cálculo da difusividade no estado líquido ou supercrítico, algumas das quais citadas anteriormente, existem outras teorias para a modelagem da difusão em líquidos que se baseiam na teoria cinética, teoria da taxa absoluta de Eyring, teoria do volume livre, mecânica estatística e outros conceitos (Reid et al., 1987; Liu et al., 1997).

De acordo com diversos pesquisadores (citado por Dariva et al., 1997) a teoria hidrodinâmica não correlaciona as difusividades bem quando as partículas dos soluto não são muito maiores em tamanho do que as moléculas do solvente, condição onde a suposição do movimento Browniano da equação de Stokes-Einstein é inaplicável. Nestas condições, diversos estudos indicam que a teoria cinética de Enskog para fluidos de esferas rígidas tem sido o mais útil. Dentre os grupos de pesquisas que estudam o emprego da teoria cinética dos gases para a obtenção de correlações de coeficientes de autodifusividade e de difusividade em sistemas binários a diluição infinita nos estados líquido ou de fluido supercrítico, serão abordados os resultados obtidos por Macedo e colaboradores e Oliveira e colaboradores.

Em vista do crescente interesse da aplicação da teoria do diâmetro da esfera rígida corrigida verificado nos últimos 20 anos, Silva et al. (1998a) publicaram um trabalho onde é realizada uma análise e comparação das expressões mais importantes apresentadas na literatura para o cálculo deste

parâmetro utilizado na predição do coeficiente de autodifusividade. Dentre as expressões analíticas analisadas pelos pesquisadores, os melhores resultados foram obtidos empregando-se diâmetro da esfera rígida efetiva-Boltzmann cuja expressão analítica foi derivada por Ben, Amotz e Herschbach (1990) (BEHSD-BAH) (dependente da temperatura) e o diâmetro da esfera dura efetiva de Weeks-Chanler-Anderson modificado por Lado (dependente de ambos temperatura e densidade), cuja expressão analítica foi proposta também por Ben, Amotz e Herschbach (1990) (Lado WCA EHSD-BAH) (citado por Silva et al., 1998a). Estas expressões analíticas apresentam a seguinte forma geral:

$$\sigma_{11}^*(T_{11}^*) = \alpha_0^* \left[ 1 + \left( \frac{T_{11}^*}{T_0^*} \right)^{1/2} \right]^{-1/6} \quad (3.4.5)$$

em que:

$$\sigma_{11}^* = \frac{\sigma_{11}^{ef}(T_{11}^*)}{\sigma_{11}^{LJ}} : \text{Diâmetro esfera rígida efetiva de Boltzmann reduzido.} \quad (3.4.6)$$

$$T_{11}^* = \frac{T}{\varepsilon_{11}^{LJ}/k} : \text{Temperatura reduzida.} \quad (3.4.7)$$

$\sigma_{11}^{LJ}$  : Diâmetro de colisão de Lennard-Jones

onde os parâmetros  $\alpha_0^*$  e  $T_0^*$  dependem da expressão analítica empregada. Assim:

⇒ BEHSD-BAH

- $\alpha_0^* = 1,1532$

- $T_0^* = 1/1.3229$

⇒ Lado WCA EHSD-BAH

- $\alpha_0^* = 1,115$

- $(T_0^*)^{-1/2} = 0,73454 + 0,1025\rho_{11}^* - 0,1296\rho_{11}^{*2} + 0,15976\rho_{11}^{*3} \quad (3.4.8)$

$$\bullet \rho_{11}^* = \rho(\sigma_{11}^{ef})^3 = \frac{N_a}{V_{11}} (\sigma_{11}^{ef})^3 : \text{Densidade reduzida.} \quad (3.4.9)$$

em que:

$V_{11}$ : Volume molar ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ).

$N_a$ : Constante de Avogadro.

Segundo os autores a dependência do diâmetro da esfera rígida efetiva com a temperatura, é mais pronunciada e significativa, sendo que a dependência da densidade torna-se apreciável apenas a densidades elevadas, o que justifica o emprego da correlação proposta por BEHSD-BAH, principalmente quando se opera com sistemas na fase líquida.

Liu et al. (1998) propõe o seguinte modelo para o coeficiente de autodifusão de um fluido de Lennard-Jones (modelo LSM, Liu-Silva-Macedo):

$$D_{11} = 21,16 \left( \frac{1000RT}{M_{11}} \right)^{1/2} \frac{V_{11}}{N_a (\sigma_{11}^{ef})^2} \exp \left( - \frac{0,75\rho_{11}^*}{1,2588 - \rho_{11}^*} - \frac{0,27862}{T_{11}^*} \right) \quad (3.4.10)$$

em que,  $M_{11}$  é a peso molecular ( $\text{g/gmol}$ ) e  $\rho_{11}^*$  (densidade reduzida),  $T_{11}^*$  (temperatura reduzida) e  $\sigma_{11}^{ef}$  (diâmetro da esfera rígida efetivo) são calculadas empregando-se as equações (3.4.9), (3.4.7) e (3.4.5).

Este modelo contém dois parâmetros, as constantes  $\sigma_{11}^{LJ}$  e  $\epsilon_{11}^{LJ}/k$ , que foram estimadas a partir de dados experimentais de autodifusividade pelo ajuste destes ao modelo de LSM, equação (3.4.10). Este procedimento foi adotado para todas as substâncias do banco de dados empregados (40 substâncias), sendo estes valores apresentados em Liu et al. (1998). Para outras substâncias estes parâmetros podem ser estimados pelas correlações:

$$\frac{\epsilon_{11}^{LJ}}{k} = 0,774T_c \quad (3.4.11)$$

$$\sigma_{11}^{LJ} = 10^{-8} \left[ 0,17791 + 11,779 \frac{T_c}{P_c} - 0,049029 \left( \frac{T_c}{P_c} \right)^2 \right]^{1/3} \quad (3.4.12)$$

em que a temperatura crítica ( $T_c$ ) é dada em K e a pressão crítica ( $P_c$ ) em bar.

Liu et al. (1997) baseados nos resultados deste trabalho anterior (Liu et al. (1998), porém publicados em 1998) propõe três novos modelos para correlação e predição de difusividades de traços de solutos em líquidos e fluidos supercríticos. Estes modelos propostos baseiam-se na extensão do modelo de LSM para predição do coeficiente de autodifusividade (equação 3.4.10) empregando-se regras de misturas adequadas, sendo o coeficiente de difusão do soluto (1) no solvente (2) dado por:

$$D_{12} = 21,16 \left( \frac{1000RT}{M_{12}} \right)^{1/2} \frac{V_{22}}{N_a (\sigma_{12}^{ef})^2} \exp \left( - \frac{0,75\rho_{22}^*}{1,2588 - \rho_{22}^*} - \frac{0,27862}{T_{12}^*} \right) \quad (3.4.13)$$

onde  $T_{12}^*$  e  $\sigma_{12}^{ef}$  são calculados empregando-se as equações (3.4.7) e (3.4.5), definidas em termos dos parâmetros binários de Lennard-Jones  $\sigma_{12}^{LJ}$  e  $\sigma_{12}^{LJ}$  e  $M_{12}$  corresponde ao peso reduzido do sistema calculado por:

$$M_{12} = \frac{2M_{11}M_{22}}{M_{11} + M_{22}} \quad (3.4.14)$$

O primeiro modelo é puramente preditivo sendo denominado modelo TLSM (tracer Liu-Silva-Macedo), onde é proposta uma nova regra de mistura para o cálculo da combinação de energia, cujo objetivo é reduzir a interação da energia. Esta regra proposta é dada pela equação:

$$\frac{\epsilon_{12}^{LJ}}{k} = \frac{\left[ (\sigma_{11}^{LJ})^3 (\epsilon_{11}^{LJ}/k) (\sigma_{22}^{LJ})^3 (\epsilon_{22}^{LJ}/k) \right]^{1/2}}{(\sigma_{12}^{LJ})^3} \quad (3.4.15)$$

em que, para o cálculo de  $\sigma_{12}^{LJ}$  pode ser empregada a regra descrita na literatura:

$$\sigma_{12}^{LJ} = \frac{\sigma_{11}^{LJ} + \sigma_{22}^{LJ}}{2} \quad (3.4.16)$$

O segundo modelo denominado TLSM<sub>en</sub>, corresponde ao modelo de correlação com parâmetro de energia de interação. Neste modelo a regra

empregada para o cálculo da energia combinada (equação 3.4.15) é modificada introduzindo-se um parâmetro binário ajustável ( $k_{12}^{en}$ ), sendo dada por:

$$\frac{\varepsilon_{12}^{LJ}}{k} = (1 - k_{12}^{en}) \frac{\left[ (\sigma_{11}^{LJ})^3 (\varepsilon_{11}^{LJ}/k) (\sigma_{22}^{LJ})^3 (\varepsilon_{22}^{LJ}/k) \right]^{1/2}}{(\sigma_{12}^{LJ})^3} \quad (3.4.17)$$

onde  $\sigma_{12}^{LJ}$  é calculado empregando-se a equação (3.4.16).

O terceiro modelo denominado TL $SM_d$ , corresponde ao modelo de correlação com parâmetro do diâmetro de interação. Neste caso a regra de combinação para o cálculo de  $\sigma_{12}^{LJ}$  é modificada introduzindo-se um parâmetro binário ajustável ( $k_{12}^d$ ), sendo dada por:

$$\sigma_{12}^{LJ} = (1 - k_{12}^d) \frac{\sigma_{11}^{LJ} + \sigma_{22}^{LJ}}{2} \quad (3.4.18)$$

e  $\varepsilon_{12}^{LJ}/k$ , calculado empregando-se a equação (3.4.15), e o valor de  $\sigma_{12}^{LJ}$  empregado-se a equação (3.4.16).

Para o ajuste dos parâmetros binários Liu et al (1997) empregaram um banco de dado composto por 77 sistemas binários, perfazendo 1033 dados de pontos experimentais. O emprego de ambos os modelos de correlações TL $SM_{en}$  e TL $SM_d$  fornecem resultados semelhantes, sendo melhores que os resultados obtidos empregando se o modelo TL $SM$ .

Segundo Silva et al. (1998b) a correlação LSM para estimativa do coeficiente de autodifusividade (equação (3.4.10)) proposta por Liu et al. (1998) não é indicada para ser empregada com solventes que formam pontes de hidrogênio, sendo neste caso necessário para predições exatas o emprego de uma correlação com no mínimo quatro parâmetros. É então proposta a seguinte correlação para solventes que formam pontes de hidrogênio;

$$D_{LJ4} = 21,16 \frac{A_d}{\rho \sigma_{ef}^2} \sqrt{\frac{1000RT}{M}} \exp \left\{ -\frac{0,75\rho^*}{1,2588 - \rho^*} - \frac{E_d}{RT} \right\} \quad (3.4.19)$$

em que o diâmetro da esfera rígida efetiva é calculada pela equação (3.4.5) com:

$$\alpha_0^* = 2^{1/6}$$

$$T_0^* = T_d$$

esta correlação engloba quatro parâmetros ( $A_d, \sigma_{LJ}, E_d, T_d$ ) que foram ajustados para 40 substâncias empregando um banco de dados formados por 2471 pontos experimentais. Porém o emprego desta correlação fica limitado a estas substâncias uma vez que não foram apresentadas correlações para estimar estes parâmetros.

Silva & Macedo (1988) determinaram experimentalmente o coeficiente de difusão de esteres (éter dietílico, éter diisopropil e tetrahydro furano) em dióxido de carbono supercrítico. Estes pesquisadores compararam os resultados experimentais com os preditos pelas correlações de Wilke-Chang, Tyn-Calus, Dymond (expressão do tipo volume livre) e Catchpole-King (equação preditiva para fluidos próximos ao ponto crítico) e modelo de TLSM. Os resultados obtidos indicaram: em geral a equação de Wilke-Chang apresentou os melhores resultados (após a equação de Dymond); a equação de Tyn Calus superestimou os valores de difusividade principalmente na região de densidades mais baixas; a equação de Dymond forneceu os melhores resultados, porém estes resultados bons deve se ao fato que dois parâmetros do modelo foram otimizados pelo ajuste aos dados experimentais; os resultados obtidos pelo modelo de TLSM foram considerados satisfatórios, sendo para esse caso os parâmetros do modelo ( $\phi$  e  $\epsilon^{LJ}$ ) obtidos por métodos preditivos conforme recomendado por Liu et al. (1997) (equações (3.4.11) e (3.4.12)). A correlação de Catchpole-King forneceu os piores resultados.

Os trabalhos, publicados pelo grupo de pesquisa de Oliveira, estudaram a predição do coeficiente de autodifusividade e de difusividade em sistemas binários em elevadas pressões (Dariva et al., 1997) e sistemas líquidos (Rocha et al., 1997) empregando a teoria da esfera rígida suave com diâmetros calculados pela teoria da perturbação de Weeks-Chandler-Anderson (WCA). Nestes trabalhos foram analisados os resultados obtidos da predição de coeficiente de difusão

empregando-se correlações baseadas na teoria cinética dos fluidos de esfera rígida; sendo testadas as correlações: (a) correlação de teoria de Enskog para fluidos densos empregando-se a função de correlação aos pares de Carnahan-Starling, (b) a correlação semiempírica proposta por Speedy e (c) a correlação semi-empírica proposta por Harris. Na resolução destas equações é empregado no lugar do diâmetro da esfera rígida o diâmetro da esfera rígida efetivo de WCA (Weeks-Chandler-Anderson) empregando a expressão analítica proposta por Souza e Ben-Amotz que considera a influência da densidade e da temperatura. Nestes trabalhos os diâmetros da esfera rígida para os componentes em estudo foram obtidos do ajuste de dados de autodifusividade aos modelos empregados, sendo usados os valores dos parâmetros de energia de Lennard-Jones dos componentes estudados apresentados na literatura. Segundo os autores estes parâmetros são insensíveis aos dados experimentais de autodifusividade. De acordo com os resultados apresentados pelos autores para os sistemas: benzeno-dióxido de carbono, tolueno-dióxido de carbono (Dariva et al., 1997) obtém-se melhores resultados empregando-se a teoria cinética de Enskog com a correção de Carnahan e Starling para a função de correlação aos pares e a correlação proposta por Speedy do que o método de Wilke-Chang (cujas estimativas são superestimadas). Na predição de dados de autodifusividades para os compostos acima considerados os autores obtiveram em geral resultados equivalentes para as correlações propostas por Speedy e Harris, sendo estes resultados melhores que os obtidos pela teoria de Enskog com a correção de Carnahan e Starling para a função de correlação aos pares. Para os sistemas líquidos binários e ternários envolvendo nove componentes (clorofórmio, tetracloreto de carbono, n-pentano, n-hexano, n-heptano, ciclohexano, benzeno, tolueno, acetona) Rocha et al. (1997) verificaram que com as correlações de Speedy e Harris se obtém em média resultados semelhantes sendo melhor que os obtidos empregando-se a correção de Carnahan e Starling, sendo que os três métodos apresentaram melhores resultados do que a correlação de Guo e Kee (teoria do volume livre). Na metodologia adotada por estes pesquisadores são necessários dados experimentais de autodifusividade para os componentes, empregados no ajuste

do diâmetro da esfera rígida, além das informações das densidades dos componentes puros, sendo que estes pesquisadores não sugerem nenhum procedimento ou correlação a ser adotado quando não se dispõe de dados experimentais de autodifusividade para os componentes.

#### 3.4.2. Coeficiente de transferência de massa na fase fluida.

A resistência à transferência de massa no filme fluido externo as partículas é determinado pelas condições hidrodinâmicas (Rutheven, 1984). O grupo adimensional que caracteriza a transferência de massa neste filme é o número de Sherwood (Sh), definido por:

$$Sh = \frac{2.R_p K_f}{D_{mol}} \quad (3.4.20)$$

Algumas correlações propostas na literatura para correlacionar o Sh com outros números adimensionais apresentam a forma:

$$Sh = 2,0 + a Re^b Sc^c \quad (3.4.21)$$

Estas correlações predizem um valor limite de 2,0 para o Sh a velocidades da fase fluida baixas, valor este obtido para o caso de convecção para uma esfera isolada cercada por um fluido estagnado. A correlação proposta por Ranz & Marshal, válidas para líquidos e gases propõe os seguintes valores para os parâmetros da correlação anterior:  $a = 0,6$ ;  $b = 0,5$ ;  $c = 1/3$  (citado por Wakao & Kaguei, 1982). No calculo do valor de  $K_f$  experimental, empregado para ajustar os dados experimentais a correlação acima, não foi considerado a influência da dispersão axial, considerando-se um escoamento empistonado ideal. Wakao & Funazkri (citado por Wakao & Kaguei, 1982) corrigiram dados experimentais disponíveis na literatura recalculando o valor de  $K_f$ , considerando o efeito da dispersão axial, obtendo os seguintes parâmetros para a correlação dada pela equação (3.4.21):  $a = 1,1$ ;  $b = 0,6$ ;  $c = 1/3$ . Esta correlação é válida para líquidos e gases na faixa de Re de 3 a 10000. Segundo Wakao & Kaguei (1982) a correlação proposta por Wakao & Funazkri reduz-se a correlação proposta por Ranz & Marshal quando o coeficiente de dispersão axial é desprezível.

Para números de Re baixos pode-se obter valores de Sh menores que o valor limite de 2,0 (predito por correlações dadas pela equação (3.4.21)) (Ruthven, 1984). Assim diversas correlações do tipo  $Sh=f(Re, Sc)$  são empregadas para o ajuste de dados experimentais de transferência de massa dadas por:

$$Sh = a Re^b Sc^c \quad (3.4.22)$$

Poucas são as correlações apresentadas na literatura que são válidas para número de Re baixos. Wilson & Geankoplis (citado por Ruthven, 1984) ajustaram dados experimentais a correlação dada pela equação (3.4.22) obtendo:

$$Sh = \frac{1,09}{\varepsilon_m} Re^{1/3} Sc^{1/3} \quad (3.4.23)$$

em que:

$\varepsilon_m$  : Porosidade do leito [adimensional].

Esta correlação é válida para gases e líquidos, para  $0,0016 < Re < 55$ ;  $0,35 < \varepsilon_m < 0,75$  e  $165 < Sc < 70600$ . Segundo Wakao & Kaguei (1982) esta correlação também desprezou o efeito da dispersão axial.

Coélet (1976) (citado por Seguin et al, 1996) propõe a correlação:

$$Sh = 5,4 Re^{1/3} Sc^{1/4} \quad (3.4.23)$$

válida para  $0,04 < Re < 30$  e  $\varepsilon_m = 0,41$ , sendo considerado em seu estudo o efeito da dispersão axial.

Seguin et al. (1996) propõe a seguinte correlação para partículas esféricas, valores de Re baixos e  $0,26 < \varepsilon_m < 0,48$ :

$$Sh = \frac{1,13}{\varepsilon_m} Re^{1/3} Sc^{1/3} \quad (3.4.24)$$

onde no cálculo do  $K_f$  experimental é considerado o efeito do coeficiente de dispersão axial.

### 3.4.3. Coeficiente de dispersão axial em leitos empacotados.

Nos processos de separação por adsorção, quando a mistura a ser fracionada escoar através de um leito empacotado existe uma tendência para ocorrer uma mistura axial. Esta mistura axial é indesejável, pois promove uma redução da eficiência de separação, promovendo um alargamento da curva de ruptura das espécies adsorvidas. Deste modo, principalmente quando o fator de separação é pequeno, a minimização do coeficiente de dispersão é um dos principais objetivos de um projeto de adsorção (Ruthven, 1984). Quando o escoamento dentro de uma coluna pode ser descrito pelo modelo de escoamento empistonado com dispersão axial, todos os mecanismos que contribuem para a dispersão axial são agrupados juntos no coeficiente de dispersão axial ( $D_m$ ).  $D_m$  consiste de dois mecanismos principais, que são: difusão molecular e a dispersão causada pelo escoamento do fluido (dispersão mecânica), podendo ser representado por:

$$D_m = \gamma_1 D_{mol} + D_{mec} \quad (3.4.25)$$

em que:

$D_{mol}$ : coeficiente de difusão molecular [ $L^2T^{-1}$ ].

$D_{mec}$ : coeficiente de dispersão mecânica [ $L^2T^{-1}$ ].

$\gamma_1$ : parâmetro relacionado com a tortuosidade do leito [adimensional].

Bear (1972) (citado por Yu et al., 1999) sugere que coeficientes de dispersão para solos arenosos podem ser divididos em três regiões de acordo com o valor do número de Peclet da difusão molecular ( $Pe_d$ ) definido por:

$$Pe_d = \frac{\bar{V}_m d_p}{D_{mol}} = \frac{Re.Sc}{\epsilon_m} \quad (3.4.26)$$

em que:

$\bar{v}_m$ : Velocidade intersticial do fluido na coluna [ $LT^{-1}$ ].

$d_p$ : Diâmetro da partícula [L].

$D_{mol}$ : Difusividade molecular do componente [ $L^2T^{-1}$ ].

As três regiões são:

- (1) Região 1: Para valores baixos de  $Pe_d$  ( $<0,4$ ), onde domina o efeito da difusão molecular como causador da dispersão axial.
- (2) Região 2: Para valores de  $Pe_d$  entre 0,4-5, onde a contribuição da difusão molecular e dispersão mecânica são da mesma ordem de magnitude, devendo ambas serem consideradas na estimativa do coeficiente de dispersão axial.
- (3) Região 3: Valores de  $Pe_d >5$ , a dispersão mecânica torna-se predominante, sendo sugerida a seguinte relação para a dispersão nesta região:

$$D_m = \alpha D_{mol} Pe_d^\beta \quad (3.4.27)$$

onde  $\alpha$  e  $\beta$  são constantes empíricas que dependem da faixa de  $Pe_d$ .

Segundo Edwards & Richardson (1968) (citado por Yu et al., 1999) para sistemas líquidos com valores do número de Peclet baseado na dispersão (definido por  $Pe = \frac{\bar{v}_m d_p}{D_m}$ ) entre 0,3 e 3, dependendo do tamanho da partícula, apresenta valores da dispersão axial que são relativamente independente da velocidade para  $\frac{Re}{\epsilon_m}$  entre 0,03 e 1000, sendo nesta faixa desprezível a contribuição da difusão molecular a dispersão. Para gases, a contribuição da difusividade molecular é significativa mesmo a velocidades intersticiais relativamente altas. Esta diferença na contribuição da difusividade molecular para sistemas líquidos e gasosos deve-se a diferença de aproximadamente  $10^4$  na difusividade moleculares entre estas fases.

Em geral, coeficientes de dispersão em fluidos supercríticos são maiores que para sistemas líquidos, e menores que os de sistemas gasosos, estando mais próximos em magnitude dos valores obtidos nos sistemas líquidos, aproximação esta que se eleva conforme aumenta a pressão (Yu et al., 1999).

O conhecimento do efeito do tamanho da partícula sobre a dispersão axial é de grande importância, pois a vantagem de trabalhar-se sob condições onde a resistência à transferência de massa intrapartícula é reduzida, obtido com a diminuição do tamanho do adsorvente pode ser facilmente compensado pelo aumento do coeficiente de dispersão axial, caso esteja-se operando numa região onde a diminuição do tamanho de partícula promove uma diminuição do número de Pe e conseqüentemente aumento do coeficiente de dispersão axial.

Para sistemas gasosos isto é observado para partículas de raio menores que 0,15 cm, onde o valor de  $Pe_{\infty} \approx 3,35R_p$ , onde  $Pe_{\infty}$  corresponde ao valor limite de Pe quando  $Re \rightarrow \infty$ . Para partículas com raio maiores que 0,15 cm os valores de  $Pe_{\infty}$  tendem a ser próximos ao valor teórico esperado de 2,0. Este comportamento é explicado pela tendência das partículas pequenas manter-se unidas formando aglomerados ("clusters") que atuam efetivamente como uma partícula simples em seu efeito sobre o escoamento do fluido. Segundo Rutheven (1984) este comportamento complexo observado para sistemas gasosos não tem sido reportados para sistemas líquidos.

Segundo o mesmo autor, em sistemas líquidos para valores de Re elevados o Pe aproxima-se do valor teórico limite de 2,0, observando-se que para valores de Re baixos ( $<1,0$ ) a dispersão é maior para líquidos do que para gases. Este fato deve-se ao efeito do grande "hold-up" do líquido na camada de contorno laminar vizinhas as partículas, que combinado com pequenas flutuações aleatórias no fluxo podem levar a uma grande mistura axial.

Yu et al. (1999) trabalhando com sistemas a elevadas pressões observaram que experimentos realizados com partículas maiores (0,033 cm de diâmetro) apresentaram coeficientes de dispersão axial três vezes maiores que aqueles realizados com partículas menores (0,015 cm de diâmetro). Efeito

semelhante foi observado também em trabalhos realizados por Tan & Liu (1989) que trabalharam em sistemas a elevadas pressões e partículas com diâmetros de 0,05, 0,1 e 0,2 cm (citado por Yu et al., 1999). Os resultados obtidos por Yu et al. (1999) indicam que o efeito do tamanho da partícula desaparece para velocidades intersticiais menores, quando o mecanismo de difusão começa a dominar. Verificou que em condições supercríticas a dispersão mecânica domina sobre a difusão molecular em condições de taxa de escoamento elevadas ( $\frac{Re}{\epsilon_m} > 0,4$  e  $Pe_d > 0,4$ ), e para taxas de escoamento baixas ( $\frac{Re}{\epsilon_m} < 0,1$  e  $Pe_d < 0,4$ ) observou-se a predominância do efeito da difusividade molecular sobre a dispersão mecânica no coeficiente de dispersão axial.

Os resultados de medidas de coeficientes de dispersão são representados na forma gráfica pelos números adimensionais  $Pe \times \frac{Re}{\epsilon_m}$ . Estes gráficos geralmente são caracterizados por uma etapa inclinada que corresponde a região onde a difusividade molecular domina (valores de  $Re$  menores), e uma etapa plana que corresponde a condições dominadas pela convecção. Na primeira etapa, a dispersão não é afetada pela velocidade e os valores de  $Pe$  e  $Re$  aumentam com o aumento da velocidade, na segunda etapa a dispersão é diretamente proporcional à velocidade, e o valor de  $Pe$  permanece levemente constante com a elevação de  $Re$  (Yu et al., 1999).

Yu et al. (1999) trabalhando em regiões de transição da dispersão dominada pela difusão molecular para a convecção, ajustou para as condições supercríticas a equação:

$$\frac{D_m}{D_{mol}} = \beta_0 + \beta_1 \left( \frac{Pe_d}{1 + \beta_2 / Pe_d} \right) \quad (3.4.28)$$

em que:  $\beta_0 = 0,58$ ;  $\beta_1 = 1,65$ ;  $\beta_2 = 1,0$

Wakao & Kaguei (1982) demonstram que para sistemas operando com valores de  $Re$  baixos, os efeitos da adsorção (ou reação) forte e rápida dentro das partículas que geram perfis de concentrações intrapartículas assimétricos, podendo levar a uma contribuição adicional significativa a dispersão axial (citado por Ruthven, 1984). Este efeito, a contribuição da difusão intrapartícula para a dispersão axial é significativa principalmente para gases escoando em valores de  $Re$  baixos.

A literatura apresenta poucas correlações para valores baixos de  $Pe_d$ . Fried (1975) propôs a seguinte correlação válida para  $6 < Pe_d = Re.Sc < 260$  (citado por Crittenden et al., 1986):

$$D_m = 0,67D_{mol} + 0,5(Re.Sc)^{1,2} \quad (3.4.29)$$

Butt (1980), citado por Santacesaria et al. (1982a), desenvolveu uma correlação válida para líquidos em leito empacotado, dada por:

$$\epsilon_m Pe = 0,2 + 0,011 \left( \frac{Re}{\epsilon_m} \right)^{0,48} \quad (3.4.30)$$

Observa-se que a correlação proposta por Butt (1980) (citado por Santacesaria et al., 1986a) não considera o efeito da difusividade molecular, e descreve um comportamento de aumento do coeficiente de dispersão axial com a elevação do diâmetro da partícula. Este primeiro fato está de acordo com a informação dada por Ruthven (1984) de que os valores das difusividades moleculares de líquidos são muito baixos para contribuírem significativamente para a dispersão axial, mesmo para valores de  $Re$  baixos.

## CAPÍTULO 4

### MATERIAIS E MÉTODOS.

#### 4.1. Introdução.

Apresenta-se neste capítulo, a especificação do óleo essencial de laranja e dos materiais adsorventes utilizados neste trabalho, o procedimento para ativação destes materiais adsorventes, a metodologia envolvida na determinação experimental da isoterma de adsorção na temperatura de 298,15 K e o procedimento analítico adotado para a análise das diferentes amostras (cromatografia gasosa).

#### 4.2. Material.

##### 4.2.1. Óleo essencial de laranja.

O óleo essencial de laranja<sup>1</sup> utilizado neste estudo foi doado pela Sucocítrico Cutrale Ltda em março de 1999. Este óleo foi armazenado em galões de plástico de 10 litros em freezer a temperatura de 255,15 K. Para a realização dos experimentos, era transferida para um recipiente de vidro fechado uma quantidade de amostra suficiente, retornando o restante do óleo a refrigeração.

##### 4.2.2. Materiais adsorventes: especificação, caracterização e preparação.

###### 4.2.2.1. Especificação.

Diferentes adsorventes foram testados neste estudo, como mostra a tabela 4.2.1, que contém informações sobre os fornecedores e o tipo destes. Todos os adsorventes empregados possuem um caráter hidrofílico, sendo a princípio adequados para a adsorção dos compostos oxigenados do óleo essencial de laranja.

---

<sup>1</sup> No item 3.1, p.10 é descrito o processo de obtenção do óleo essencial de laranja.

Tabela 4.2.1: Materiais adsorventes a serem testados nos experimentos em batelada.

Adsorvente	Fornecedor	Tipo	Área superficial <sup>1</sup> (m <sup>2</sup> /g)	Tamanho do poro (°A)	Tamanho da partícula (mesh) <sup>1</sup>
Ambersorb 572	Supelco	Carbonáceo	1100	-	20-50
Alumina ativada F-1	Supelco	Óxido de Alumina	240		60-80
Sílica gel Grade 60	Aldrich Chemical Company	Ácido silícico coloidal	550	60 <sup>1,2</sup>	70-230
Zeólita 13X	Doação - IPT- Dr. João Posso	Alumino silicato	-	10	-

<sup>1</sup>Dados fornecidos pelo fabricante.

<sup>2</sup>Tamanho de poro médio.

#### 4.2.2.2. Caracterização.

No apêndice 4.1 são definidos os termos empregados neste item.

Os materiais adsorventes empregados foram caracterizados de acordo com:

##### ✓ Densidade aparente do adsorvente (densidade efetiva) - $\rho_{\text{apar}}$ :

Foi determinada experimentalmente empregando a técnica de picnometria de hélio. Estas análises foram realizadas no Instituto de Química da UNICAMP sendo empregado o equipamento Micromeritics Multivolume pynometer 1305.

##### ✓ Densidade "bulk" do adsorvente - $\rho_{\text{bulk}}$ :

Determinada experimentalmente empregando os resultados obtidos das análises de porosimetria de mercúrio das partículas. Estas análises foram realizadas no Instituto de Química da UNICAMP sendo empregado um porosímetro de mercúrio Micromeritics - Pore Sizer 9320. Para obter a  $\rho_{\text{bulk}}$  a partir dos resultados da porosimetria de mercúrio dividiu-se a diferença entre o volume do penetrômetro vazio e o volume do mercúrio no penetrômetro (em presença da amostra) pela massa do adsorvente empregado.

✓ Porosidade total da partícula:

Foi calculada empregando a seguinte correlação:

$$\varepsilon_p^t = 1 - \frac{\rho_{\text{bulk}}}{\rho_{\text{apar}}} \quad (4.2.1)$$

✓ Volume específico dos poros.

Calculado pela correlação:

$$\underline{V}_{\text{poros}} = \frac{\varepsilon_p^t}{\rho_{\text{bulk}}} \quad (4.2.2)$$

✓ Volume específico de macro/meso poros - Porosidade macro/meso poros:

Os volumes dos macro/mesos poros foram determinados pôr porosimetria de mercúrio. A porosidade dos macro/mesoporos foi calculada por:

$$\varepsilon_p = \frac{\underline{V}_{\text{macro/meso}}}{\underline{V}_{\text{part}}} \quad (4.2.3)$$

em que:

$\underline{V}_{\text{macro/meso}}$ : Volume específico dos macro/mesoporos [ $L^3M^{-1}$ ].

$\varepsilon_p$ : Porosidade dos macro/mesoporos [adimensional].

✓ Volume específico dos microporos - Porosidade dos microporos:

O volume específico dos microporos foi calculado pela diferença entre o volume específico dos poros e o volume específico dos macro-mesoporos. A porosidade dos microporos foi calculada pela relação:

$$\varepsilon_{\text{microp}} = \frac{\underline{V}_{\text{microp}}}{\underline{V}_{\text{partic}}} \quad (4.2.4)$$

em que:

$\varepsilon_{\text{microp}}$ : Porosidade dos microporos [adimensional].

$\underline{V}_{\text{microp}}$ : Volume específico dos microporos [ $L^3M^{-1}$ ].

$V_{\text{partic}}$  : Volume específico da partículas; corresponde a  $\frac{1}{\rho_{\text{bulk}}}$  [ $L^3M^{-1}$ ].

#### ✓ Área superficial de BET:

Análises da área superficial BET foram realizadas no Instituto de Química da UNICAMP empregando um Micromeritics Instrument Corporation FlowSorb 2300 para os seguintes materiais adsorventes: ambersorb 572, alumina ativada e sílica gel (mesh 200/250).

#### ✓ Classificação granulométrica e diâmetro médio das partículas.

Foi realizado uma classificação granulométrica das partículas da sílica gel empregando o método de peneiramento em peneiras de "tyler mesh". O diâmetro médio de um lote das partículas foi determinado de acordo com o mesh da peneira empregada. Escolheu-se trabalhar com o lote de partículas de 200/250 mesh para os experimentos para o estudo da adsorção dos componentes do óleo essencial de laranja empregando diferentes adsorventes e determinação da isoterma de adsorção<sup>2</sup>.

#### 4.2.2.3. Preparação.

Antes da utilização dos adsorventes, estes foram ativados. Para cada tipo de adsorvente empregou-se um processo de ativação específico. Os tratamentos térmicos de todos os materiais foram realizados dentro de pesa-filtro. Após a pesagem dos adsorventes dentro dos pesa-filtros, previamente tarados com as tampas, estes foram submetidos ao tratamento térmico específico, com os pesa-filtros abertos. Após o tratamento térmico os pesa-filtros com o material adsorvente eram retirados da estufa e colocados abertos em dessecadores para resfriamento por 15 minutos, sendo então fechados e pesados, determinando-se a perda de água sofrida pelo material. O pesa-filtro fechado foi armazenado em dessecadores sob vácuo contendo sílica gel até sua utilização.

<sup>2</sup> Os lotes com tamanho de partículas maiores da sílica gel seriam reservados para experimentos do estudo da cinética de adsorção e determinação dos parâmetros cinéticos, os quais não foram realizados como citado na introdução. O emprego das partículas de tamanho menores para a determinação da isoterma permite com que o equilíbrio do sistema seja atingido mais rapidamente (transferência de massa é mais rápida).

A seguir são descritos os procedimentos de ativação empregados, e a tabela 4.2.2 apresenta um resumo dos tratamentos térmicos aplicados para cada tipo de material. O tempo de ativação térmica empregado para cada material, foi suficiente para obter-se o peso praticamente constante do material.

➔ Ambersorb 572: Foi submetido apenas ao tratamento térmico para sua ativação, de 8 horas a 323,15 K, numa estufa a vácuo FANEN, Mod. 099EV (27 pol Hg). Segundo o fornecedor a temperatura máxima que o ambersorb 572 pode ser submetido corresponde a 333,13 K. Devido à pequena perda de água sofrida pelo ambersorb quando submetido a este tratamento térmico (ver tabela 5.2.2) optou-se por não adicionar água após sua ativação.

➔ Alumina F-1: Foi submetida a um tratamento térmico de 20 horas a 398,15 K, numa estufa a vácuo FANEN, Mod. 099EV (27 pol Hg). Segundo informação do fornecedor a temperatura máxima de operação da alumina corresponde a 573,15 K. Após o tratamento térmico realizou-se um controle do teor de umidade da alumina, em dois níveis diferentes, 2 e 5% de umidade em base seca. O controle do teor de umidade do material foi realizado com a adição de água numa quantidade pré-determinada, de acordo com o nível desejado. A água foi adicionada, com o auxílio de uma microsseringa, ao adsorvente dentro do pesa-filtro, sendo este fechado e agitado até o desaparecimento de todos os aglomerados da alumina úmida. O pesa-filtro foi armazenado num dessecador submetido ao vácuo, por um período de no mínimo 24 h, tempo necessário para completar o equilíbrio da água adsorvida, sendo retirado apenas para seu uso.

➔ Sílica gel: Inicialmente foi realizado a padronização do tamanho da partícula empregando-se um peneirador vibratório (Granutest Tyler series, Brasil). Foram empregadas peneiras de mesh 80, 100, 150, 170, 200 e 250. Cada 100 gramas de amostra (sílica gel Aldrich-Merck grade 60, mesh 70-230) foram peneiradas no nível 10 por 15 minutos, em duas etapas. Na primeira etapa foram utilizadas as peneiras de mesh 80, 100 e 150. As partículas da sílica gel que atravessavam a peneira de mesh 150 foram submetidas então a uma segunda etapa de peneiramento, onde se empregou as peneiras de mesh 170, 200 e 250.

Após a padronização granulométrica do lote da amostra, optou-se por trabalhar com partículas de 200/250 mesh nos experimentos para o estudo da adsorção dos componentes do óleo essencial de laranja empregando diferentes adsorventes e para a determinação da isoterma de adsorção, de modo que o equilíbrio do sistema fosse atingido num menor tempo. O lote, antes de ser empregado foi submetido à ativação térmica. O tratamento térmico aplicado foi de 16 horas a 383,15 K na estufa a vácuo FANEN, Mod. 099EV (27 pol Hg). Após o tratamento térmico foi feito um controle do teor de umidade do material para aos níveis 2 e 5% de umidade em base seca. O método de controle do teor de umidade aplicado foi semelhante ao empregado para a alumina, descrito anteriormente.

➔ Zeólita 13X: Antes de proceder ao tratamento térmico destes materiais foi realizado uma troca iônica, para remover sítios de defeitos de sódio. A troca iônica foi realizado na proporção de 20 gramas da amostra da zeólita para cada 2 litros da solução preparada (1 litro de NaOH de 0,01 M e 1 litro de NaCl de 0,01M). A amostra da zeólita dissolvida na solução anterior permaneceu sob agitação por 24 horas, à temperatura ambiente. Após este período procedeu-se então a sucessivas filtrações da solução e lavagens do filtrado com água deionizada, até que a reação da água de lavagem com nitrato de prata não apresentasse precipitado de AgCl. A filtração da solução foi realizada num kitassato de 2 l empregando-se um funil de buchner, papel de filtro da Whatman-grade 42, e trompa de água para gerar um vácuo no interior do kitassato aumentando a velocidade de filtração da solução. Após a troca iônica, a amostra da zeólita retida no filtro foi seca numa estufa de circulação forçada a 323,15 K por 5 horas, sendo posteriormente submetida ao tratamento térmico para sua ativação. O tratamento térmico foi realizado numa estufa a vácuo FANEN, Mod. 099EV (27 pol Hg) a 383,15 K por 20 horas, com um aquecimento gradual nas quatro primeiras horas (1 hora a 335,15 K, 1 hora a 345,15 K, 2 horas a 360,15 K).

Tabela 4.2.2: Condições empregadas nos tratamentos térmicos<sup>1</sup> de ativação dos materiais adsorventes.

Adsorvente	Temperatura (K)	Tempo (h)
Ambersorb 572	323,15	8
Alumina ativada	398,15	20
Sílica gel	383,15	16
Zeólita 13 X	335,15	1
	345,15	1
	360,15	2
	383,15	16

<sup>1</sup>Tratamento térmico realizado em estufa a vácuo FANEN, Mod. 099EV a 27 pol Hg

### 4.3. Análise quantitativa do óleo essencial de laranja.

O óleo essencial de laranja é uma mistura complexa, contendo mais de 200 componentes. Devido à dificuldade operacional de acompanhar as variações das concentrações deste elevado número de componentes do óleo essencial de laranja das amostras retiradas durante os experimentos, foram selecionados alguns componentes, para o estudo da influência de diferentes materiais adsorventes na adsorção do óleo essencial de laranja. Esta seleção foi feita considerando os componentes mais importantes do óleo essencial de laranja, a obtenção da separação destes componentes empregando a coluna cromatográfica disponível (DB225 e DB-WAX), além da disponibilidade do padrão puro do componente, necessário para sua identificação e posterior quantificação.

O método adotado para a quantificação foi de cromatografia gasosa com coluna capilar, devido sua alta eficiência de separação. Nos experimentos realizados para o estudo de diferentes materiais adsorventes na adsorção do óleo essencial de laranja foi utilizado uma coluna capilar DB225, e na análise das amostras dos demais experimentos foi empregado uma coluna DB-WAX. Foi empregado um detector de ionização de chama devido a suas características tais como: resposta a praticamente todos os compostos orgânicos com grosseiramente a mesma intensidade, não responde a impurezas comuns aos gases de arraste como o dióxido de carbono, é pouco dependente dos efeitos de

alteração de vazão ou temperatura, permite uma linha base muito estável se acoplado a um bom sistema eletrônico, tem uma faixa de linearidade que pode ir a  $10^8$  (Valente, 1984).

Na análise quantitativa é relacionado a área do pico de cada componente de uma amostra com a concentração deste. Esta relação é feita por meio de curvas de calibrações, as quais envolvem quantidades conhecidas cromatografadas de componentes a serem analisados e as medidas das áreas dos picos destes.

Neste trabalho, foi empregado para a construção das curvas de calibrações a técnica de padronização interna. Esta técnica não necessita do conhecimento exato do tamanho da amostra sendo independente da precisão da injeção, necessitando da disponibilidade de padrões de grau cromatográfico.

Geralmente, quando se emprega um detector de ionização de chama (DIC) com padronização interna de compostos orgânicos hidrogenados usando como padrão interno uma substância similar cromatograficamente com a amostra obtém-se um comportamento do parâmetro razão das áreas (entre analito e padrão interno) *versus* a razão das concentrações (entre analito e padrão interno) linear (Valente, 1984).

#### 4.3.1. Preparo das curvas de calibração e das amostras a serem injetadas

Foram construídas curvas de calibração empregando o método de padronização interna para alguns dos componentes do óleo essencial de laranja selecionados. O d-limoneno foi empregado como solvente, e como padrão interno foi empregado o tolueno para as amostras analisadas empregando a coluna DB225, e o acetato de butila para as amostras analisadas empregando a coluna DB-WAX.

O método de padronização interna consiste na preparação de soluções padrões de concentrações conhecidas, as quais adiciona-se quantidade conhecida de um padrão interno. Após análise dessas soluções, constrói-se um gráfico relacionando a razão de áreas (área do analito a ser quantificado/área do padrão interno) *versus* a razão de concentrações destes. Na amostra a ser

analisada é adicionada a mesma quantidade conhecida do padrão interno. Através da razão das áreas obtida no cromatograma obtém-se a concentração do analito na amostra empregando o gráfico construído anteriormente (COLLINS & BRAGA, 1988).

Na preparação das soluções com composição(ões) conhecida(s) para cada componente (ou para misturas dos componentes) selecionado(s) a ser empregado na construção(ões) das curvas de calibrações, adotou-se o seguinte procedimento:

- 1- Preparou-se uma solução inicial (SI) para cada componente (ou para uma mistura de dois componentes) no solvente (d-limoneno) com concentração correspondente ao dobro do valor da concentração inicial deste(s) componente(s) no óleo essencial de laranja de acordo com dados da literatura (MARQUES, 1997). Esta solução inicial foi preparada pesando-se a(s) massa(s) do(s) componente(s) num balão volumétrico de 5 ml aferido e previamente tarado utilizando-se uma balança analítica A&D Company, HR Series - HR200, com precisão de 0,0005 g. Esta massa foi dissolvida no d-limoneno até a marca do balão volumétrico, obtendo-se a solução inicial.
- 2- A partir da solução inicial (SI), preparou-se as demais soluções (S1, S2...) por diluições sucessivas, adotando-se o método de adicionar volumes iguais da solução e do solvente com uma seringa Hamilton de  $100,0 \pm 0,1 \mu\text{l}$ . As soluções diluídas foram preparadas a partir da diluição da solução inicial com diferentes volumes do solvente (d-limoneno) (por ex: a S4 corresponde a  $100 \mu\text{l}$  da solução SI com  $400 \mu\text{l}$  de solvente); ou pela diluição da solução anterior com o mesmo volume do solvente (por ex: a solução S5 corresponde a  $100 \mu\text{l}$  da solução S4 com  $100 \mu\text{l}$  de solvente). As soluções SI, S1, S2, S3,... são denominadas de soluções de partida.
- 3- A cada  $100 \mu\text{l}$  de cada uma das soluções de partida são adicionados  $100 \mu\text{l}$  de uma solução de padrão interno de concentração conhecida, obtendo-se as soluções SP1, SP2, ... que foram empregadas para a obtenção das curvas de calibrações RA (razão de áreas) *versus* RC (razão de concentrações) entre o

componente a ser quantificado e o padrão interno. A SI do padrão interno foi preparada de maneira similar a SI dos componentes a serem quantificados, pesando-se a quantidade apropriada do padrão interno num balão volumétrico de 5 ml. aferido e previamente tarado e posteriormente diluindo-se em d-limoneno.

No apêndice 4.2 encontram-se descritas as soluções empregadas para as construções das curvas de calibrações e se estas foram preparadas empregando-se um componente ou uma mistura de dois componentes.

Antes das amostras dos diferentes experimentos serem analisadas por cromatografia é necessário a preparação destas com a adição do padrão interno. Esta preparação era feita misturando-se 100  $\mu$ l da amostra a ser analisada e 100  $\mu$ l da solução inicial do padrão interno, sendo essa mistura analisada no cromatógrafo.

#### **4.4. Equipamento e condições operacionais utilizadas para as análises cromatográficas.**

Foram utilizados dois cromatógrafos gasosos para as análises das amostras. O cromatógrafo Varian 3000, empregado na análise das amostras dos experimentos realizados para o estudo da adsorção dos componentes do óleo essencial de laranja empregando diferentes adsorventes e o cromatógrafo Varian 3400 empregado na análise dos demais experimentos (isoterma de adsorção). A seguir são descritos ambos equipamentos e as condições operacionais utilizadas.

##### **a) Cromatógrafo Varian 3000 (equipamento utilizado na UFLA).**

O cromatógrafo Varian 3000 empregou um detector de ionização de chama estando acoplado a um integrador Data Station Modelo 4270 marca Intralab. O cromatógrafo operou com uma coluna DB-225 (J&W Scientific) de 30 metros com diâmetro interno de 0,25 mm com filme de (50% - Cianopropilfenil)-metilpolisiloxane com espessura de 0,25  $\mu$ m.

Foram utilizados, também:

- Seringa Hamilton de 10  $\mu$ l, série 7000, para injeção das amostras.

- Seringa Hamilton de 100  $\mu$ l, série 700, para preparação das soluções utilizadas para construção das curvas de calibração e preparo das amostras a serem injetadas.

Estas seringas foram empregadas também para colocar as amostras dos componentes a serem quantificados dentro do balão volumétrico para pesagem.

- Balão volumétrico com junta esmerilhada de 5 ml previamente calibrados, empregados para preparação das soluções iniciais dos componentes a serem quantificados e da solução do padrão interno.

- Seringa hipodérmica com agulha, empregada para colocar o solvente (d-limoneno) dentro do balão volumétrico na preparação das soluções iniciais.

A calibração das vazões dos gases de arraste na torre do detector e no split, do hidrogênio, do make-up e do ar sintético era realizada diariamente. As vazões destes gases foram medidos empregando-se um medidor de vazão digital (Intelligent Digital Flowmeter, marca Varian), calibrado com um bolhómetro (ver apêndice 4.3).

As condições empregadas para as análises cromatográficas foram:

- Gás de arraste: Nitrogênio com vazão na faixa de 0,68 a 0,76 ml/min.

- Hidrogênio: Vazão de aproximadamente 29,4 ml/min.

- Make-up: Vazão de aproximadamente 30.1 ml/min.

- Ar sintético: Vazão de aproximadamente 330 ml/min.

- Fluxo no Split: Variou entre 76,67 a 78,1 ml/min

- Razão de Split (RS): 108 (Calculado utilizando a correlação:  $\epsilon_p^t = 1 - \frac{P_{bulk}}{P_{apar}}$ , onde

$F_c$  e  $F_s$  correspondem as vazões na coluna e no split, respectivamente, empregando a mediana das vazões na coluna e no split.)

- Temperatura do injetor: 523,15 K

- Temperatura do detector: 573,15 K

- Volume da amostra injetada: 0,2  $\mu$ l
- Atenuação: 2
- Programação da temperatura:
  - 313,15 K por 5 minutos
  - Aquecimento de 313,15 a 333,15 K a 2 K/min
  - Aquecimento de 333,15 a 393,15 K a 3 K/min
  - Aquecimento de 393,15 K a 473,15 K a 4 K/min
  - 473,15 K por 5 minutos.

b) Cromatógrafo Varian 3400 (equipamento utilizado no Lasefi/UNICAMP).

O cromatógrafo Varian 3400, com detector de ionização de chama estando acoplado a um integrador Varian 4400. O cromatógrafo operou com uma coluna DB-WAX (J&W Scientific) de 30 metros com diâmetro interno de 0,25 mm com filme de Polietilenoglicol com espessura de 0,25  $\mu$ m.

Foram utilizados os mesmos acessórios empregados utilizando o cromatógrafo Varian 3000, com exceção da microsseringa para injeção da amostra, sendo empregado:

- Seringa Hamilton de 1  $\mu$ l, série 7001.

As condições empregadas para as análises cromatográficas foram:

- Gás de arraste: Hidrogênio vazão de 1 ml/min.
- Hidrogênio: Vazão de 30 ml/min.
- Make-up: Vazão de 30 ml/min.
- Ar sintético: Vazão 300 ml/min.
- Vazão no Split: 60 ml/min
- Razão de Split (RS): 61
- Temperatura do injetor: 523,15 K

- Temperatura do detector: 573,15 K
- Volume da amostra injetada: 0,38  $\mu$ l
- Atenuação: 1
- Programação da temperatura:

313,15 K por 5 minutos

Aquecimento de 313,15 K a 493,15 K a 4 K/min

493,15 K por 3 minutos.

As vazões dos gases foram medidos empregando-se um bolhometro.

#### **4.5. Procedimento cromatográfico empregado.**

A seguir é descrito o procedimento cromatográfico empregado para definir as condições de operação e identificação dos componentes da amostra para os dois cromatógrafos empregados.

##### **a- Cromatógrafo Varian 3000, coluna capilar DB225.**

Inicialmente foi selecionado um padrão interno, que eluisse separadamente dos componentes presentes na amostra do óleo essencial de laranja na coluna DB-225 e definidas as condições operacionais (programação de temperatura e vazão do gás de arraste) a serem empregadas para as análises das amostras. Foram testados como padrão interno o acetato de butila, hexano e tolueno, devido a disponibilidade destes compostos em graus analíticos e serem substâncias mais similares aos componentes da amostra do óleo essencial de laranja. Foi selecionado o tolueno, por eluir separadamente de todos os picos dos componentes da amostra, o hexano eluia próximo ao etanol (componente da amostra) e a acetona (solvente empregado na limpeza da seringa) e o acetato de butila eluia muito próximo ao pico do butirato de etila, não se obtendo uma boa separação deste.

Depois de definidas as condições de operação foi realizada a identificação dos principais picos da amostra do óleo essencial de laranja empregando o método "spiking", de injeção de padrões dos compostos da amostra em injeções

sucessivas. A aplicação deste método foi facilitada devido ao conhecimento dos principais componentes da amostra do óleo essencial de laranja citado por Marques (1997) e a disponibilidade destes padrões<sup>3</sup>. Foram feitas análises cromatográficas dos padrões dos componentes do óleo essencial de laranja empregando as mesmas condições cromatográficas, para comparação de seus tempos de retenção e determinação da pureza destes. A tabela 4.2.3 apresenta os componentes identificados na ordem de eluição destes na coluna DB-225 e a pureza destes compostos expressos em termos de % de área. Este valor da pureza do componente expresso em termos de % de área foi posteriormente empregado para corrigir a massa de cada componente empregado na preparação das curvas de calibração. Por exemplo, ao construir a curva de calibração para o  $\beta$ -mirceno, foram pesadas 0,2071 g do padrão interno disponível, sendo considerado para o cálculo das concentrações a massa real de 0,1261 g, que corresponde ao produto da massa pesada (0,2071 g) pela pureza do componente (60,90%). Substâncias que nas condições ambientais apresentavam-se no estado sólido foram diluídas em etanol (solvente polar) antes de serem cromatografadas. No cálculo da pureza destes componentes era eliminado a área do pico do solvente (etanol).

Para cada amostra do óleo essencial de laranja submetido aos tratamentos especificados na tabela 4.7.1 a ser analisada eram preparadas duas misturas contendo cada uma 100  $\mu$ l da amostra e 100  $\mu$ l da solução inicial do padrão interno (tolueno). Cada uma destas misturas preparadas eram injetadas uma vez, caso não fosse verificado nenhum problema com o cromatograma obtido, tais como pico não detectado ou picos próximos, reconhecidos como um único pico.

---

<sup>3</sup> Os padrões empregados foram doados pela Cutrale, sendo as especificações destes citadas por Marques (1997).

Tabela 4.2.3: Componentes do óleo essencial de laranja identificados e respectivas % de Áreas, por ordem de eluição na coluna DB-225.

Nº do pico	Substância	%Áreas
1	Etanol	99,9
2	$\alpha$ -Pinoeno	85,77
3	Butirato de etila	97,48
4	Hexanal	73,88
5	Trans-2-hexenal	64,70
6	$\Delta^3$ -Careno	92,36
7	$\beta$ -Mirceno	60,90
8	Limoneno	99,66
9	Octanal	86,29
10	Nonanal <sup>1</sup>	92,3
11	Octanol	97,98
12	Linalol	88,07
13	Citronelal	80,82
14	Decanal <sup>1</sup>	95,16
15	$\alpha$ -Terpineol <sup>1</sup>	97,10
16	Neral	28,13
17	Valenceno	72,02
18	Geranial	54,57
19	Dodecanal <sup>1</sup>	57,13

<sup>1</sup>Substâncias sólidas a temperaturas próximas ao ambiente. Estas substâncias foram dissolvidas em etanol PA antes de serem injetadas.

#### b- Cromatógrafo Varian 3400, coluna capilar DB-WAX.

Foi empregado como padrão interno o acetato de butila, que apresentou uma boa separação dos componentes da amostra do óleo essencial de laranja empregando-se a coluna DB-WAX, e de acordo com trabalho realizado por Marques (1997) que empregou a mesma fase estacionária da DB-WAX, e obteve curvas de calibrações lineares para os componentes mais importantes da amostra do óleo essencial de laranja.

Depois de definidas as condições de operação (programação de temperatura e vazões dos gases) a serem empregadas para as análises das

amostras foram realizadas as identificações dos principais picos da amostra do óleo essencial de laranja empregando o método "spiking", como citado anteriormente.

#### **4.6. Procedimento experimental da adsorção em sistemas em batelada agitado.**

Experimentos de adsorção em sistemas em batelada agitado foram realizados para o estudo da adsorção dos compostos oxigenados empregando diferentes adsorventes e para a determinação das isotermas de adsorção empregando a sílica gel. Neste item será descrito o procedimento experimental adotado para estes estudos.

O adsorvente ativado foi pesado numa balança analítica, dentro da célula de adsorção, de massa previamente conhecida. Foi empregado como célula de adsorção frascos erlemeyers de 25 e 50 ml com tampa esmerilhada. Após a pesagem, a célula era imediatamente fechada com a tampa de vidro esmerilhada e colocada num dessecador. O óleo essencial de laranja a ser empregado nos experimentos era previamente acondicionado num banho de refrigeração a temperatura de operação. Procedia-se então a pesagem do óleo essencial de laranja dentro de um balão volumétrico, previamente tarado. O balão volumétrico fechado com uma tampa de vidro esmerilhada era armazenado no banho, juntamente com a célula de adsorção por 10 minutos, tempo suficiente para atingir a temperatura de operação. Após este período iniciava-se o experimento, o óleo era introduzido na célula de adsorção pela boca do erlemeyer iniciando-se a contagem do tempo do experimento. Os balões volumétricos empregados para pesagem do óleo assim como a célula de adsorção eram recobertos com papel alumínio para evitar a incidência da luz solar. Determinando-se a massa do balão volumétrico vazio, previamente seco por fora e armazenado por 2 horas em dessecador pode-se calcular a quantidade de óleo utilizada no experimento. A célula de adsorção, após a adição do óleo, era imediatamente fechada e colocada sob agitação. O sistema empregado para a agitação foi um shaker com banho termostático (modelo: Dubnoff, marca: Tecnal) que permitia a realização de um

maior número de experimentos num mesmo intervalo de tempo. Em experimentos preliminares realizados sob agitação magnética observou-se a danificação mecânica ou degradação de alguns materiais adsorventes (ambersorb e alumina). Após o sistema óleo essencial-adsorvente permanecer sob contato por um tempo suficientemente longo para atingir o equilíbrio prático (o tempo de equilíbrio prático adotado para todos os experimentos foi de 24 horas<sup>4</sup>) para cada tratamento, era retirada uma amostra da solução líquida com seringa hipodérmica de vidro (5 ml), sendo posteriormente filtrada em unidade filtrante Millex 13 mm em polietileno com membrana PTFE (politetrafluoretileno), 0,22  $\mu$  de poro (Millipore) para a separação das partículas do adsorvente da fase fluida. Estas amostras filtradas foram armazenadas em freezer (T = 255,15 K) em frascos de vidro com rosca (cobertos com filme de PVC antes de serem fechados), até serem realizadas as análises cromatográficas. As análises cromatográficas foram realizadas utilizando o método de padrão interno conforme descrito no item 4.3.1.

#### **4.7. Estudo da adsorção dos componentes do óleo essencial de laranja empregando diferentes adsorventes - Planejamento fatorial.**

A primeira etapa deste trabalho consistiu em estudar o efeito de diferentes materiais adsorventes no processo de desterpenação do óleo essencial de laranja. Esta parte experimental foi realizada na Universidade Federal de Lavras. Estes experimentos foram realizados empregando sistema de adsorção em batelada agitado, a temperatura de 298,15 K, cujo procedimento experimental está descrito no item 4.2.1. Dos materiais selecionados (tabela 4.2.1), apenas a sílica gel e alumina apresentam dados de literatura sob seus empregos em processos de desterpenação do óleo essencial de laranja.

O teor de umidade de um material adsorvente hidrofílico influencia sua capacidade de adsorção, verifica-se que quanto maior o teor de umidade deste, menor é sua capacidade de adsorção. Para adsorventes que tenham sítios ativos que possam provocar reações indesejáveis com os componentes da mistura a

---

<sup>4</sup> Em duas oportunidades foram realizados testes para determinar o tempo de equilíbrio para cada material, porém as amostras destes experimentos foram perdidas devido a evaporações das soluções. Por motivos econômicos (falta de material) e de tempo, optou-se por definir o tempo de 24 h para a realização destes

qual estão em contato pode ser vantajoso operar com um teor de umidade do material mais elevado, de modo que a água ocupe todos os sítios ativos. Assim, apesar da perda da capacidade de adsorção do material evita-se as reações indesejáveis.

Na adsorção de compostos oxigenados de óleos cítricos diversos pesquisadores relatam a ocorrência de reações de isomerização de alguns dos componentes quando se emprega sílica gel e alumina como adsorventes (citado por Marques, 1997). No estudo de processos alternativos de desterpenação de óleos cítricos a qualidade do produto obtido (óleo desterpenado) é o fator principal que deve ser considerado. Assim para estes dois adsorventes: sílica gel e alumina foi estudado a influência do teor de umidade nos níveis de 2 e 5 %.

Na elaboração do planejamento experimental do presente estudo foi considerado a influência de dois fatores, tipo de adsorvente (TA) e razão da massa da solução/massa do adsorvente (RM). Com relação ao tipo de adsorvente, a sílica gel e alumina com níveis de teor de umidade diferentes foram tratados como tipos de adsorventes diferentes.

O emprego do fator razão de massa da solução-massa do adsorvente (RM) tinha por objetivo avaliar a capacidade de adsorção do material.

Estes experimentos foram realizados aplicando um planejamento fatorial 6x2 completamente aleatorizado em duplicata, onde o fator tipo de adsorvente foi estudado empregando 6 níveis e o fator razão de massa da solução-massa do adsorvente (RM) em dois níveis, como especificado na tabela 4.7.1. As respostas analisadas foram a seletividade dos compostos oxigenados em relação a compostos terpênicos (neste estudo foi adotado o mirceno como composto terpênico de referência), a massa dos componentes do óleo essencial adsorvida e a concentração dos componentes do óleo essencial na fase adsorvida expresso em termos de moles do componente por massa do adsorvente.

Para o cálculo da seletividade de um componente *i* em relação ao mirceno empregou-se a correlação:

$$selet_i = \left( \frac{\Gamma_i}{\Gamma_{\beta\text{-mirceno}}} \right) \left( \frac{C_{\beta\text{-mirceno}}}{C_i} \right) \quad (4.7.1)$$

Tabela 4.7.1: Planejamento fatorial 6x2 aplicado aos experimentos para seleção do material adsorvente.

nº do Teste	Tipo de Adsorvente (TA)	Razão massa da solução-massa do adsorvente (RM)
1	0	-1
2	0	+1
3	1	-1
4	1	+1
5	2	-1
6	2	+1
7	3	-1
8	3	+1
9	4	-1
10	4	+1
11	5	-1
12	5	+1

Fator	Tipo de Adsorvente (TA)						(RM)	
Nível	0	1	2	3	4	5	-1	+1
	Ambersorb	Alumina TU=1,94%	Alumina TU=5%	Sílica gel TU=2,05%	Sílica gel TU=4,95%	Zeólita 13 X	$\frac{10}{1}$	$\frac{10}{2,5}$

Numa primeira tentativa, este planejamento experimental foi realizado empregando RM elevadas (nos níveis de 50/1 e 50/2). A seleção destes níveis de RM teve os seguintes objetivos:

- ✓ Realização dos experimentos sob condições tais que possibilitassem desprezar a variação do volume da fase fluida durante o processo de adsorção, ou seja, a variação do volume da fase fluida durante a adsorção seria muito menor que o volume da fase fluida inicial. Tal simplificação é útil na determinação das concentrações dos componentes na fase fluida e adsorvida obtidos por meio de balanço de massa. No caso desta aproximação não ser viável, como no emprego de baixas RM, pode ser considerado que a variação

do volume da fase fluida é aproximadamente igual ao volume dos microporos do material adsorvente empregado, hipótese adotada neste trabalho.

✓ O emprego de uma pequena quantidade de material adsorvente permite uma melhor avaliação de sua capacidade de adsorção uma vez que estaria operando-se com o sistema em estudo em regiões mais próximas a de saturação (final da curva de adsorção). Este estudo seria feito através da análise do efeito dos níveis de RM sob a variável resposta quantidade de massa de cada componente adsorvido por massa de adsorvente ( $\Gamma_i$ ).

Ao serem analisadas por cromatografia gasosa as amostras destes experimentos empregando os níveis de RM de 50 e 25 observou-se que a variação da composição da fase fluida era pequena em comparação a composição do óleo essencial de laranja sem tratamento, estando dentro da faixa do erro experimental do cromatógrafo, dificultando uma conclusão sob o efeito dos diferentes tratamentos. Assim apesar do emprego de níveis de RM elevados serem mais adequados para o estudo do efeito dos diferentes tratamentos como citado, estes níveis tiveram que serem alterados para valores menores, como mostra a tabela 4.7.1.

#### **4.8. Determinação das isotermas de adsorção do óleo essencial de laranja na sílica gel.**

O método adotado para determinar as isotermas experimentais dos componentes do óleo essencial de laranja na sílica gel foi o de adsorção em sistemas batelada agitado descrito no item 4.6. Estes experimentos foram realizados em duplicadas e aleatorizados, sendo que para cada célula de adsorção foram adicionadas 3 gramas do adsorvente previamente ativado, variando a quantidade do óleo essencial adicionado a cada célula, obtendo-se diferentes níveis de RM (massa do óleo/massa de adsorvente). O emprego de vários níveis de RM tem por objetivo variar as composições finais no equilíbrio das fases líquida e adsorvida dos componentes do óleo. As concentrações dos componentes na fase fluídas são determinadas por um método analítico (sendo empregado nesta etapa do trabalho a cromatografia gasosa usando a coluna DB-

WAX), e as concentrações destes na fase adsorvida foram obtidas por meio de um balanço de massa global após o sistema ter atingido o equilíbrio (ver item 4.9). Foram empregados os seguintes níveis de RM para a construção da isoterma de adsorção a 298,15 K: 15,6; 9,9; 7,4; 4,9; 3,7 e 2,4. A razão solução/adsorvente será variada de célula a célula com o objetivo de variar a composição final no equilíbrio das fases líquida e adsorvida.

Com o objetivo de descrever matematicamente a isoterma de adsorção para o sistema multicomponente tentou-se ajustar os dados experimentais a equação da isoterma de Langmuir para adsorção de multicomponentes, dada pela equação 3.3.5:

$$\Gamma_i = \frac{\Gamma_i^{\text{sat}} K_i C_{\text{fpi}}}{1 + \sum_{j=1}^n K_j C_{\text{fpj}}} \quad (3.3.5)$$

em que  $a_i, K_i$  são constantes.

Os parâmetros destas equações serão determinados pelos ajustes destas aos dados experimentais  $(\Gamma_i, C_{\text{fpi}})$  utilizando o procedimento NLIN do SAS (regressão não linear).

Diante das dificuldades encontradas para ajustar os dados experimentais a esta isoterma de adsorção para multicomponentes (abordadas no item 5), tentou-se também ajustar os dados experimentais de equilíbrio para cada um dos componentes empregando isotermas para simples componentes. Numa tentativa de que nos parâmetros ajustados estaria expresso a influência da competição e interação com outros componentes. É claro que esta isoterma não permite descrever o equilíbrio da adsorção para o simples componente, pois esta embutido nos parâmetros ajustados a influência dos demais componentes da amostra. Foram testadas as seguintes correlações para a adsorção de simples componentes.

✓ Isoterma de Langmuir (equação 3.3.1):

$$\Gamma_i = \frac{\Gamma_i^{\text{sat}} K_i C_{\text{fpi}}}{1 + K_i C_{\text{fpi}}} = \frac{a_i C_{\text{fpi}}}{1 + K_i C_{\text{fpi}}} \quad (3.3.1)$$

✓ Isoterma de Freundlich (equação 3.3.3):

$$\Gamma_i = K_i C_{\text{fpi}}^{1/n_i} \quad (3.3.3)$$

Para determinar os parâmetros destas equações adotou-se dois procedimentos:

- 1- Ajuste não linear dos dados experimentais as equações nas formas (3.3.1) e (3.3.2), empregando o procedimento NLIN do SAS.
- 2- Ajuste dos dados experimentais através de uma regressão linear empregando as formas linearizadas das equações de Langmuir e Freundlich dadas respectivamente por:

$$\frac{C_{\text{fpi}}}{\Gamma_i} = \frac{1}{a_i} + \frac{K_i}{a_i} C_{\text{fpi}} \quad (4.8.1)$$

$$\log(C_{\text{fpi}}) = \log\left(\frac{1}{k_i^n}\right) + n_i \log(\Gamma_i) \quad (4.8.2)$$

O ajuste linear foi realizado empregando o procedimento GLM do SAS.

Diante da dificuldade de ajustar os dados experimentais de equilíbrio da fase fluida e fase adsorvida aos modelos das isotermas de adsorção, especificados acima, devido ao alto erro analítico e o grande número de componentes a serem considerados optou-se por utilizar dados experimentais disponíveis na literatura na forma de curvas de ruptura dos principais componentes do óleo essencial de laranja adsorvidos na sílica gel apresentados por Marques (1997). No procedimento adotado todos os componentes oxigenados foram representados por um pseudocomponente, cuja isoterma foi obtida pelo ajuste do modelo de adsorção selecionado (MDFDDP) aos dados experimentais. Foram testados os modelos de isoterma linear, isoterma de Freundlich e isoterma de Langmuir para o pseudocomponente. O procedimento para obtenção da

isoterma e os resultados obtidos, empregando esta metodologia esta descrito no item 7.6.

#### 4.9. Determinação das concentrações das fases líquida e adsorvida.

O balanço de massa para um sistema fechado na ausência de reação química é dado por (Gubulin, 1990):

$$m_{it} = m_{iads} + m_{if} = cte \quad (4.9.1)$$

sendo:  $m_{if} = W_{if} V_f$

em que:

$m_{it}$ : Massa total do componente i na fase fluida [M].

$m_{iads}$ : Massa do componente i adsorvido [M].

$m_{if}$ : Massa do componente i na fase fluida [M].

$W_{if}$ : Concentração do componente i na fase fluida expressa em massa do componente i por unidade de volume da fase fluida [ML<sup>-3</sup>].

$V_f$ : Volume da fase fluida [L<sup>3</sup>].

No instante inicial o adsorvente não contém material adsorvido, sendo colocado na presença do óleo essencial de laranja de composição  $W_{1f}, W_{2f}, \dots, W_{nf}$ , onde n é o número de componentes da fase fluida, na temperatura e pressão do sistema. Este sistema ao atingir o equilíbrio, terá uma concentração uniforme na fase fluida externa as partículas e na fase fluida intrapartícula não adsorvida, deste modo obtém-se:

$$m_{iads} = m_{if}^0 - m_{if} = W_{if}^0 V_f^0 - W_{if}^{eq} V_f^{eq} \quad (4.9.2)$$

onde os superescritos "0" e "eq" denotam valores no estado inicial e no equilíbrio, respectivamente.

As concentrações para os (NC-1) componentes na fase fluida são determinadas experimentalmente através de análises cromatográficas da fase

fluida, onde o NC componente é o d-limoneno. A determinação do  $V_f^0$  e do  $V_f^{eq}$  serão calculados de forma indireta, como segue:

$$V_f^0 = M_f^0 / \rho_f^0 \quad (4.9.3)$$

e

$$V_f^{eq} = V_f^0 - \Delta V_f \quad (4.9.4)$$

em que:

$M_f^0$ : Massa inicial da fase fluida (massa do óleo essencial de laranja empregado no experimento de adsorção) [M].

$\rho_f^0$ : Densidade inicial da fase fluida (densidade do óleo essencial de laranja empregado no experimento de adsorção) [ML<sup>-3</sup>].

A  $\rho_f^0$  foi determinada experimentalmente a temperatura de operação (298,15 K) empregando a técnica de picnometria, descrito no apêndice 4.4.

A  $\Delta V_f$  foi aproximada como sendo o produto do volume específico dos microporos ( $V_{microp}$ ) do material adsorvente e a massa deste empregada, cálculo descrito no item 4.2.2.2.

Assim a equação (4.9.2) pode ser escrita como:

$$m_{iads} = (W_{if}^0 - W_{if}^{eq})V_f^0 + W_{if}^{eq}V_{micr}^{ads} \quad (4.9.5)$$

A concentração do componente i adsorvido, expresso como mol do componente i adsorvido por unidade de massa do adsorvente pode ser calculada por:

$$\Gamma_i = \frac{m_{iads}}{(PM_i)m_{ads}} \quad (4.9.6)$$

A partir das análises cromatográficas não é possível calcular a concentração do d-limoneno na fase fluida, uma vez que devido a sua elevada concentração o erro experimental envolvido seria muito grande. No caso, que seja

de interesse quantificar o d-limoneno (solvente), pode-se adotar o seguinte procedimento para o cálculo da concentração do d-limoneno na fase fluida; onde a massa do d-limoneno na fase fluida é dada por:

$$m_{d\lim} = m_f - \sum_{i=1}^{NC-1} m_i \quad (4.9.7)$$

Escrevendo esta equação em termos das concentrações dos componentes na fase fluida, obtém-se:

$$m_{d\lim} = \rho_f V_f - \left( \sum_{i=1}^{NC-1} W_i \right) V_f \quad (4.9.8)$$

ou seja:

$$W_{d\lim} = \frac{m_{d\lim}}{V_f} = \rho_f - \sum_{i=1}^{NC-1} W_i \quad (4.9.9)$$

Caso seja necessário o cálculo da  $m_{d\lim ads}$  e  $\Gamma_{d\lim}$  emprega-se então as equações (4.9.5) e (4.9.6).

#### 4.10. Consideração de relações lineares entre RA x RM.

Como citado no item 4.7 o objetivo inicial na análise estatística dos experimentos realizados para o estudo da adsorção dos componentes do óleo essencial de laranja empregando diferentes adsorventes, era empregar como variáveis respostas a seletividade dos compostos oxigenados em relação a um composto que representasse a classe dos terpenos ( $\beta$ -mirceno), a massa dos componentes do óleo essencial adsorvida ( $m_{iads}$ ) e a concentração dos componentes do óleo essencial na fase adsorvida expresso em termos de mol do componente por massa do adsorvente ( $\Gamma_i$ ), gerando num total de  $3 \times NC$  variáveis respostas. Porém foi necessário adotar uma análise alternativa, uma vez que devidos a problemas operacionais no cromatógrafo<sup>1</sup>, não foi possível a construção das curvas de calibração para todos os componentes do óleo essencial de laranja em estudo, e sem a curva de calibração não é possível obter-se as variáveis

<sup>1</sup> Equipamento quebrou e não pode ser consertado.

resposta  $m_{iads}$  e  $\Gamma_i$ . A análise estatística planejada inicialmente, empregando como variáveis respostas seletividade em relação ao  $\beta$ -mirceno,  $m_{iads}$  e  $\Gamma_i$  foi realizada apenas para os componentes cujas curvas de calibrações foram obtidas. Esta análise estatística é apresentada no apêndice 5.1, sendo os resultados e discussão apresentados no item 5.3. Na análise alternativa as variáveis respostas analisadas foram a % de variação de cada componente na fase fluida ( $\% \Delta_i$ ) e % de variação de cada componente na fase fluida por unidade de massa do adsorvente ( $\% \Delta_i$ ). A análise estatística para estas variáveis respostas são apresentadas no apêndice 5.2.2, sendo os resultados e discussão apresentados no item 5.4. Para estudar a influência dos diferentes tratamentos empregando as variáveis respostas  $\% \Delta_i$  e  $\% \Delta_i$ , na ausência das curvas de calibração foi necessário fazer duas suposições que são: (1) curvas de calibração lineares, (2) com coeficiente linear nulo.

Essas suposições aplicam-se quando no uso de um DIC em casos ideais tais como nas análises de compostos orgânicos empregando como padrão interno uma substância similar cromatograficamente a amostra, sendo nesses casos a curva RA x RM uma reta que passa através da origem (Valente, 1984). Segundo explicação do autor isso ocorre porque enquanto os cálculos das RM são valores que dependem da exatidão da preparação das soluções padrões, as RA dependem das áreas obtidas no cromatograma geradas a partir dos sinais do detector durante a queima das substâncias. A área de um determinado componente  $i$  ( $A_i$ ) de uma amostra é proporcional a sua quantidade injetada ( $q_i$ ), ou seja  $A_i \propto f_i q_i$ , onde  $f_i$  é o fator de resposta para o componente  $i$ . Assim a razão das áreas de um componente  $i$  de uma amostra e do padrão interno será correlacionada linearmente com as RM destes se os fatores de resposta do componente  $i$  e do padrão interno ( $f_{PI}$ ) relacionarem-se por uma constante, ou seja  $f_i = k f_{PI}$ . Caso isso não ocorra a curva RA x RM não é linear.

Marques (1997) obteve curvas lineares passando pela origem para os principais componentes do óleo essencial de laranja empregando como padrão interno acetato de butila, utilizando detector VARIAN SATURN II GCMS e coluna

capilar LM-100 (fase estacionária: filme de polietilenoglicol de 0,25  $\mu\text{m}$  de espessura; 50 m de comprimento e 0,25 mm de diâmetro interno). Na construção das curvas de calibração para cada componente de interesse foram empregadas de três a cinco níveis de concentrações.

A suposição das curvas de calibrações serem lineares com coeficientes lineares nulos, adotado na análise destes resultados do estudo da adsorção dos componentes do óleo essencial de laranja empregando diferentes adsorventes, pode ser prejudicada pela escolha do padrão interno, o tolueno, que apesar de ser cromatograficamente similar aos monoterpenos, tem uma estrutura química diferente dos demais componentes do óleo tais como os aldeídos alifáticos, aldeídos terpênicos, álcoois e ésteres. Nesse caso talvez fosse indicado o uso de mais de um padrão interno, empregando um outro padrão interno similar cromatograficamente aos aldeídos, porém tal procedimento não foi adotado.

Das curvas de calibrações construídas para os componentes  $\beta$ -mirceno, butirato de etila, nonanal, hexanal e  $\alpha$ -terpineol (Apêndice 4.2.1), observa-se que para o  $\beta$ -mirceno (monoterpeno) obteve-se um bom ajuste linear, e para os demais compostos observa-se uma tendência a um comportamento linear.

Apesar de todos os inconvenientes da suposição de que as curvas de calibrações para estes componentes fossem lineares, passando pela origem, essa hipótese teve que ser adotada na análise dos resultados, diante da impossibilidade de construir as curvas de calibrações para os demais componentes, e empregando essas suposições obtém-se a seguinte relação:

$$RC_i = \frac{W_{if}}{W_{PIf}} = f_{ri} \cdot RA_i = f_{ri} \cdot \frac{A_i}{A_{PI}} \quad (4.10.1)$$

em que:

$f_{ri}$ : Corresponde a relação  $f_i/f_{PI}$

Empregando a equação acima na equação (4.1.5), usada para o cálculo da massa do componente  $i$  adsorvido tem-se:

$$m_{iads} = 2 \cdot (f_i \cdot RA_i^0 \cdot W_{Pif}^0 - f_i \cdot RA_i^{T_j} \cdot W_{if}^{T_j}) V_f^0 + 2 \cdot f_i \cdot RA_i^{T_j} \cdot W_{Pif}^{T_j} \cdot V_{micr}^{ads} \quad (4.10.2)$$

A multiplicação de ambos os termos do lado direito da equação acima pelo fator 2 deve-se ao fato que o valor das concentrações obtidas através das análises cromatográficas correspondem a metade da concentração da amostra, uma vez que cada amostra antes de ser injetada é preparada diluindo-se com igual volume de uma solução do padrão interno no solvente (d-limoneno).

Rearranjando a equação acima, obtém-se:

$$m_{iads}^{T_j} = 2 \cdot f_i \cdot \left( (RA_i^0 \cdot W_{Pif}^0 - RA_i^{T_j} \cdot W_{if}^{T_j}) V_f^0 + RA_i^{T_j} \cdot W_{Pif}^{T_j} \cdot V_{micr}^{ads} \right) \quad (4.10.3)$$

onde o sobrescrito "0" indica estado inicial, ou seja o óleo essencial de laranja sem tratamento, e o sobrescrito "T<sub>j</sub>" indica que corresponde ao tratamento j.

A massa inicial do componente i no óleo essencial de laranja antes de ser submetido a qualquer tratamento é dada por:

$$m_i^0 = 2 \cdot f_i \cdot RA_i^0 \cdot W_{Pif}^0 \cdot V_f^0 \quad (4.10.4)$$

Assim a % de massa do componente i que é adsorvido quando submetido ao tratamento "T<sub>j</sub>" é dada por:

$$\% \Delta_i^{T_j} = 100 \cdot \frac{m_{iads}^{T_j}}{m_i^0} \quad (4.10.5)$$

e admitindo-se a hipótese de curvas de calibrações lineares, com coeficientes lineares nulos obtém-se:

$$\% \Delta_i^{T_j} = \frac{(RA_i^0 \cdot W_{Pif}^0 - RA_i^{T_j} \cdot W_{Pif}^{T_j}) V_f^0 + RA_i^{T_j} \cdot W_{Pif}^{T_j} \cdot V_{micr}^{ads}}{RA_i^0 \cdot W_{Pif}^0 \cdot V_f^0} \quad (4.10.6)$$

e a variável resposta  $\% \Delta_i$ , que expressa a % de variação de cada componente na fase fluida por unidade de massa do adsorvente será dada por:

$$\frac{\% \Delta_i^{T_j}}{m_{ads}} = \frac{\% \Delta_i^{T_j}}{m_i^0 \cdot m_{ads}} = 100 \frac{m_{iads}^{T_j}}{m_i^0 \cdot m_{ads}} = 100 \frac{\Gamma_i^{T_j}}{m_i^0} \quad (4.10.7)$$

Como nos diferentes tratamentos a quantidade de óleo empregado foi praticamente a mesma, onde as variações que ocorreram foram devidos a erros na pesagem e resíduo que ficou nos frascos, podemos considerar pela equação (4.10.5) e (4.10.7) que existe uma relação diretamente proporcional entre  $\% \Delta_i^{T_j}$  e  $m_{iads}^{T_j}$ , e entre  $\% \Delta_i^{T_j}$  e  $\Gamma_i^{T_j}$ .

No apêndice 5.2.1 são comparados os resultados obtidos no cálculo das variáveis  $\% \Delta_i^{T_j}$  e  $\% \Delta_i^{T_j}$  empregando-se as curvas de calibrações para os componentes quantificados e as suposições de que estas curvas de calibrações são lineares, com coeficiente linear nulo.

#### 4.11. Análise estatística dos resultados.

Na análise estatística do planejamento fatorial adotado para estudar o efeito dos diferentes adsorventes testados na adsorção de alguns dos componentes do óleo essencial de laranja foi empregado o pacote estatístico SAS.

O planejamento fatorial em duplicata descrito no item 4.7, que estuda os efeitos das variáveis: tipo de adsorvente (TA), em 6 níveis, e razão de massa (RM - massa de óleo/massa de adsorvente), em dois níveis foi aplicado a dois conjuntos de variáveis respostas:

- (1) Seletividade dos compostos oxigenados em relação a compostos terpênicos representado pelo  $\beta$ -mirceno (selet), a massa dos componentes do óleo essencial adsorvida ( $M_i$ ) e a concentração dos componentes do óleo essencial na fase adsorvida expresso em termos de moles do componente adsorvido por massa do adsorvente ( $\Gamma_i$ ). Estas variáveis respostas foram calculadas para os componentes cujas curvas de calibrações foram obtidas, que são:  $\beta$ -mirceno, butirato de etila, nonanal, hexanal e  $\alpha$ -terpineol.
- (2) Percentagem de variação do componente  $i$  na fase fluida ( $\% \Delta_i^{T_j}$ ) e percentagem de variação do componente  $i$  na fase fluida por unidade de

massa do adsorvente ( $\frac{\% \Delta_1^T}{1}$ ). Estas variáveis respostas foram calculadas para os componentes  $\alpha$ -pineno,  $\Delta^3$ -careno,  $\beta$ -mirceno, trans-2-hexenal, hexanal, octanal, nonanal, decanal, linalol,  $\alpha$ -terpineol, butirato de etila e citronelal.

O procedimento GLM do programa SAS foi empregado para determinar se os efeitos principais são significativos e a existência ou não da interação significativa entre os efeitos principais, TA e RM para as variáveis respostas analisadas dos compostos analisados. Quando o conjunto de dados experimentais da variável resposta era desbalanceado, a análise dos efeitos dos fatores principais e interações destes foram realizados empregando os resultados da análise tipo III da soma dos quadrados obtidos do procedimento GLM do SAS. Estas análises estatísticas foram realizadas empregando um nível de significância de 5%.

Quando os resultados do procedimento GLM indicam que ao nível de significância de 5% (nível selecionado para o trabalho) a interação entre os efeitos principais (TA e RM) é significativa, estudos mais cuidadosos devem ser realizados, pois a combinação de determinados níveis de TA e RM se comportam de maneira diferente que o comportamento só para TA ou RM. Nesses casos foram aplicados testes de Duncan (procedimento GLM do SAS), também ao nível de significância de 5%, para cada uma das variáveis estudadas (TA e RM), fixando o nível da outra variável. Por outro lado quando os resultados indicaram que a interação entre os efeitos principais não é estatisticamente significativa ao nível de 5%, foi aplicado o teste de Duncan (ao nível de significância de 5%) apenas para os efeitos principais estatisticamente significativos ao nível de 5%, nesse caso sem a necessidade de fixar o nível do outro fator principal.

## CAPÍTULO 5

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 5.1. Componentes do óleo essencial de laranja identificados e quantificados.

Neste trabalho empregou-se dois cromatógrafos diferentes para a realização das análises das amostras do óleo essencial de laranja, utilizando colunas capilares diferentes, como especificado no item 4.4.

Nas figuras 5.1.1 e 5.1.2 são apresentados os cromatogramas do óleo essencial de laranja obtidos empregando-se as duas colunas utilizadas no trabalho (DB225 e DB-WAX). Ambas as amostras do óleo essencial de laranja foram diluídas com o mesmo volume de uma solução do padrão interno, utilizando-se como padrão interno o tolueno quando se empregou a coluna DB225 e acetato de butila quando se empregou a coluna DB-WAX. Nas tabelas 5.1.1 e 5.1.2 estão os componentes da amostra do óleo essencial de laranja, identificados por "spiking", de acordo com a ordem de eluição empregando respectivamente a coluna capilar DB225 e DB-WAX.

Com o emprego da coluna DB225 não se obteve a separação do  $\alpha$ -terpineno que eluiu junto com o d-limoneno nas condições empregadas.

Nas condições empregadas, utilizando-se a coluna DB-WAX. Verificaram-se diversos problemas tais como:

- ✓ Os aldeídos nonanal, decanal e citronelal apresentaram picos pequenos, largos e com caudas, indicando uma possível interação com a coluna DB-WAX, cuja fase estacionária é polar, sendo as medidas de suas áreas pelo integrador muito imprecisas.
- ✓ O octanal eluiu na cauda do d-limoneno tornando a medida da sua área muito imprecisa.
- ✓ Um componente não identificado eluiu entre o linalol e octanal, aumentando o erro na medida eletrônica da área destes componentes.

- ✓  $\Delta$ -3-careno, eluiu na coluna como um pico assimétrico, não ocorrendo uma boa resolução deste com um pico não identificado com tempo de retenção inferior.
- ✓ Junto com o  $\beta$ -mirceno, eluiu um componente não identificado (ver figura 5.1.2).
- ✓ O etanol, composto que foi identificado na amostra do óleo essencial de laranja, nos níveis de RM empregado não foi registrado pelo integrador, não permitindo a obtenção de sua isoterma de adsorção.
- ✓ Os componentes que eluíram após o valenceno, inclusive este, não apresentaram uma boa separação, sendo que apesar de ter obtido-se uma reprodução dos dados das áreas destes durante as repetições dos cromatogramas de uma mesma amostra, estes dados ao serem analisados mostraram-se imprecisos, e pouco confiáveis.
- ✓ O trans-2-hexenal elui junto com o d-limoneno, não sendo possível sua identificação.
- ✓ O pico do dodecanal, cuja presença foi confirmada no óleo essencial de laranja empregando a coluna DB-225, não é identificado, sendo que por “spiking” do padrão deste componente, este deve eluir entre o  $\alpha$ -terpineol e o valenceno.

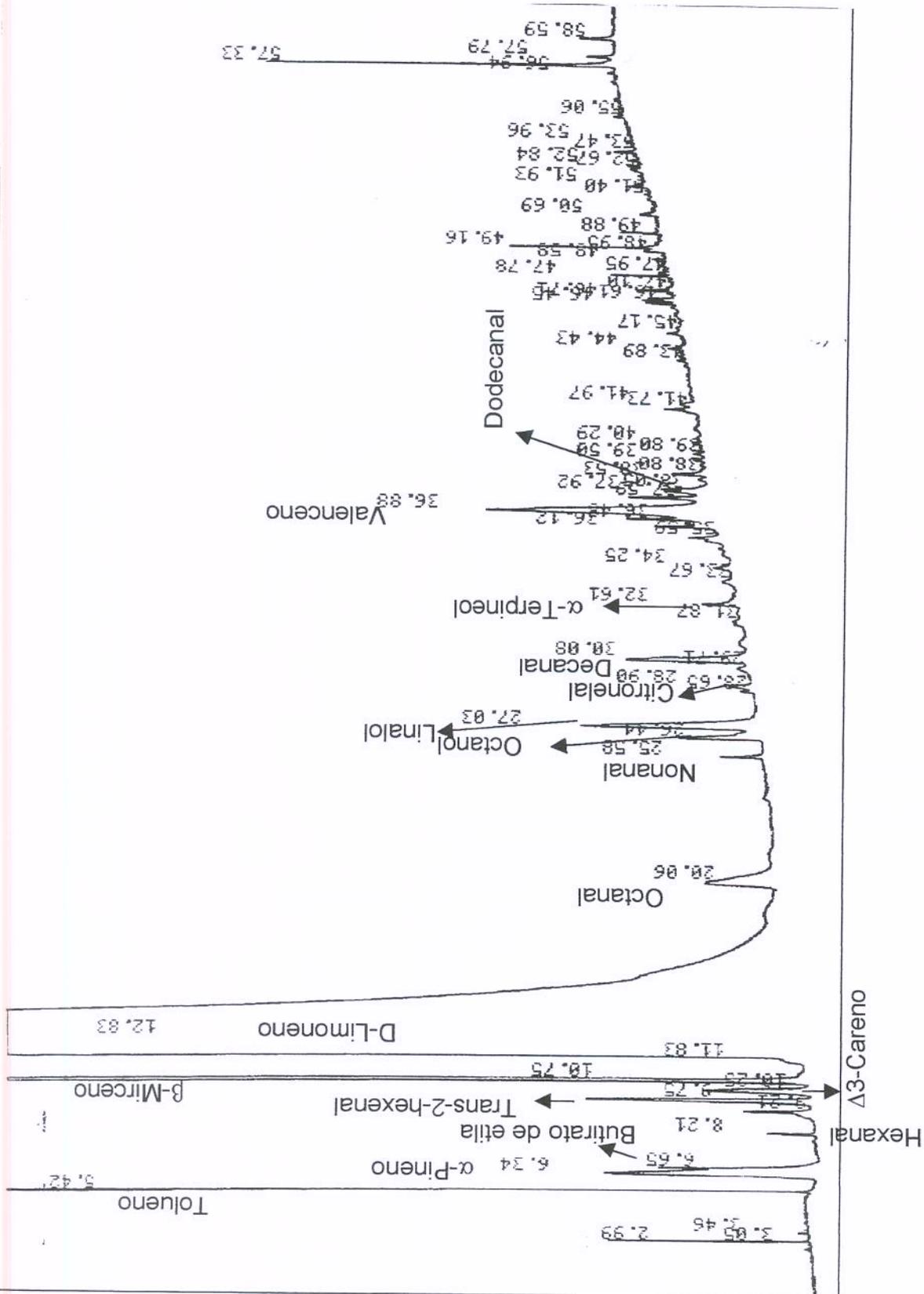


Figura 5.1.1: Cromatograma da mistura do óleo essencial de laranja com mesmo volume da solução inicial do padrão interno (tolueno), empregando-se a coluna capilar DB225.

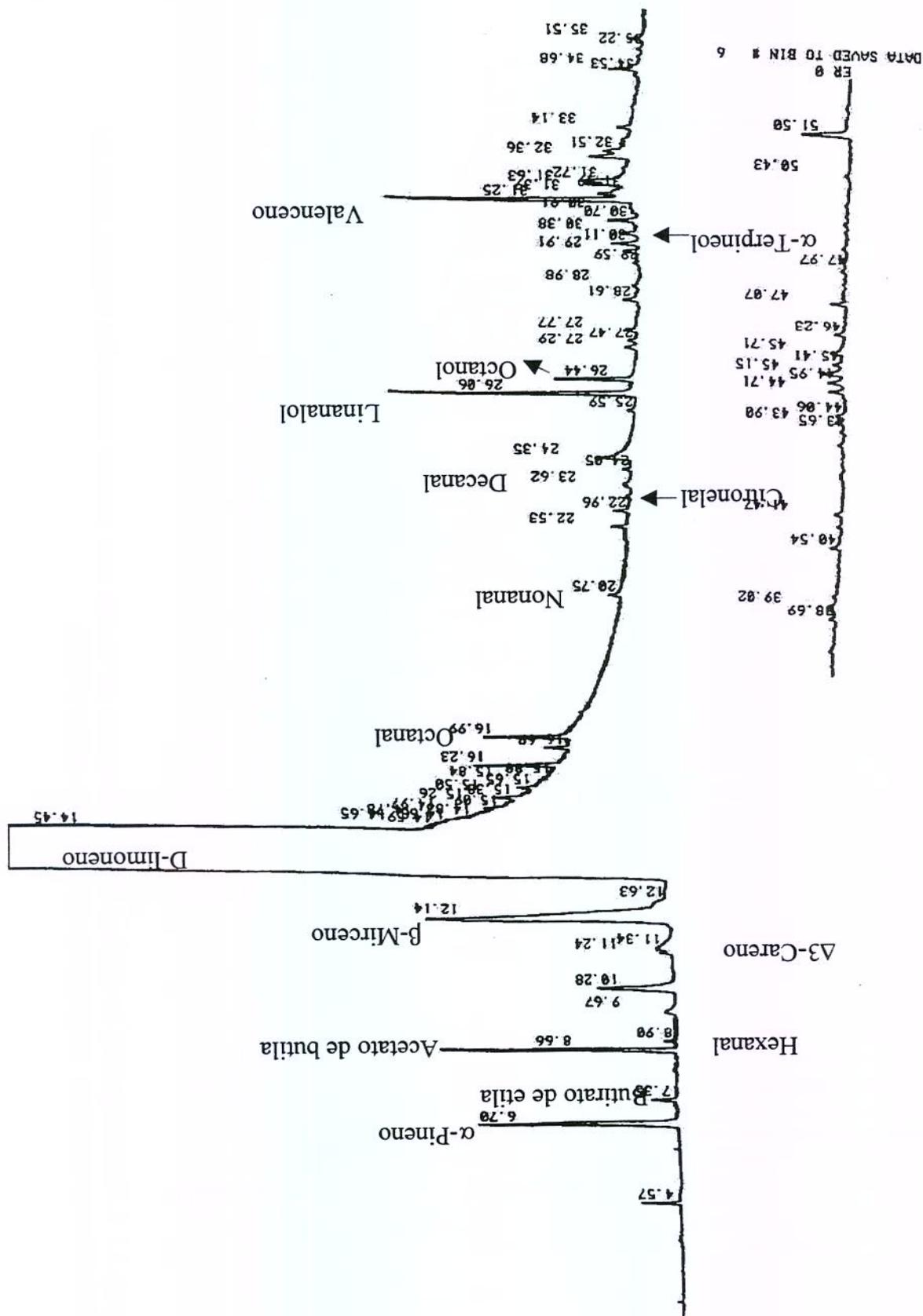


Figura 5.1.2: Cromatograma da mistura do óleo essencial de laranja com mesmo volume da solução inicial do padrão interno (acetato de butila) utilizando-se a coluna capilar DB-WAX.

A tabela 5.1.1 contém as concentrações iniciais do  $\beta$ -mirceno, butirato de etila, nonanal, hexanal e  $\alpha$ -terpineol no óleo essencial de laranja, obtidos empregando o CG Varian 3000 e a coluna DB225. Empregando este cromatógrafo foi obtido a concentração apenas para estes componentes. Na tabela 5.1.2 são apresentadas as concentrações iniciais de alguns componentes do mesmo óleo essencial de laranja, porém obtidas empregando o cromatógrafo 3400 com coluna DB-WAX. Destes resultados verifica-se que a escolha do  $\beta$ -mirceno como composto de referência para o cálculo da seletividade foi adequado, uma vez que a concentração deste nos dois equipamentos empregados foram próximas indicando uma confiabilidade nestes resultados.

Tabela 5.1.1: Concentração de alguns componentes do óleo essencial de laranja empregando a coluna DB225.

Componente	$W_i^0$ (g/cm <sup>3</sup> ) $\pm \sigma^1$
$\beta$ -mirceno	0,0095 $\pm$ 0,0002
butirato de etila	0,00078 $\pm$ 0,00005
Nonanal	0,00030 $\pm$ 0,00005
Hexanal	0,00065 $\pm$ 0,00003
$\alpha$ -terpineol	0,00037 $\pm$ 0,00006

<sup>1</sup> Desvio padrão

Tabela 5.1.2: Concentração de alguns componentes do óleo essencial de laranja empregando a coluna DB-VAW.

Componente	$W_i^0$ (g/cm <sup>3</sup> ) $\pm \sigma^1$
$\alpha$ -pineno	0,00457 $\pm$ 0,00004
$\beta$ -mirceno	0,0099 $\pm$ 0,0001
butirato de etila	0,00076 $\pm$ 0,00007
Hexanal	0,00054 $\pm$ 0,00001
Decanal	0,0014 $\pm$ 0,0003
Linalol	0,0043 $\pm$ 0,0003
Octanol	0,00011 $\pm$ 0,00006
Valenceno	0,004 $\pm$ 0,001

<sup>1</sup> Desvio padrão

## 5.2. Materiais adsorventes: caracterização e preparação.

A tabela 5.2.1 apresenta os resultados experimentais obtidos da caracterização dos materiais adsorventes empregados.

Tabela 5.2.1: Caracterização dos materiais adsorventes empregados.

Adsorvente	$\rho_{\text{apar}} \text{ g/cm}^3$	$\rho_{\text{bulk}} \text{ g/cm}^3$	$\varepsilon_p^t$	$V_{\text{macrop}} \text{ cm}^3/\text{g}$	$V_{\text{mesop}} \text{ cm}^3/\text{g}$	$V_{\text{microp}} \text{ cm}^3/\text{g}$	$\varepsilon_{\text{macrop}}$	$\varepsilon_{\text{mesop}}$	$\varepsilon_{\text{microp}}$	Área superf. BET $\text{m}^2/\text{g}$
Amber sorb	2,14	0,73	0,66	0,067	0,0006	0,8435	0,0486	0,0004	0,612	995
Alumina	2,81	0,87	0,69	0,146	0,0293	0,624	0,126	0,025	0,54	238,9
Sílica gel	2,12	0,728	0,6566	0,596	0,022	0,284	0,434	0,016	0,207	412,66
Zeólita	2,14	1,372 <sup>1</sup>	0,358	- <sup>1</sup>	- <sup>1</sup>	0,261	-	-	0,358	

<sup>1</sup>Os volumes específicos dos macro e meso poros medidos por porosimetria de mercúrio para a zeólita 13X, foi considerado como espaços vazios entre as partículas do adsorvente, não sendo considerado no cálculo da densidade bulk.

A tabela 5.2.2 apresenta a perda de umidade para todos os materiais após serem submetidos aos tratamentos térmicos especificados na tabela 4.2.2. A tabela 5.2.3 mostra os teores de umidade final em base seca dos materiais (alumina e sílica gel) submetidos ao controle do teor de umidade, após o tratamento térmico. Na mesma tabela é especificado em quais experimentos o lote foi empregado.

Tabela 5.2.2: Perda de umidade dos adsorventes submetidos aos tratamentos térmicos.

Adsorvente	Perda de umidade em base úmida %	Experimentos utilizando o lote <sup>3</sup>
Ambersorb 572	2,3	a
Alumina ativada		
A1 <sup>1</sup>	7,9	a
A2 <sup>2</sup>	7,8	a
Sílica gel(mesh 200/250)		
A1 <sup>1</sup>	7,9	a
A2 <sup>2</sup>	7,7	a,b
Zeólita 13 X	12	a

<sup>1</sup>Amostra empregada para o controle do teor de umidade em 2 % em base seca

<sup>2</sup>Amostra empregada para o controle do teor de umidade em 5 % em base seca.

<sup>3</sup>Especificação:

a) Estudo do emprego de diferentes adsorventes na adsorção dos componentes do óleo essencial de laranja

b) Isoterma de adsorção

Tabela 5.2.3: Teor de umidade final dos adsorventes submetidos ao controle do teor de umidade.

Adsorvente	Teor de umidade em base seca		Experimentos utilizando o lote <sup>1</sup>
	A1	A2	
Alumina ativada	2,0	5,0	a
Sílica gel mesh 200/250	2,0	4,9	a, b

<sup>1</sup>Especificação:

a) Estudo do emprego de diferentes adsorventes na adsorção dos componentes do óleo essencial de laranja

b) Isoterma de adsorção.

### 5.3. Resultados e discussão do estudo da adsorção dos componentes $\beta$ -mirceno, butirato de etila, nonanal, hexanal e $\alpha$ -terpineol do óleo essencial de laranja empregando diferentes adsorventes para as variáveis respostas selet, $M_i$ e $\Gamma_i$ .

Neste item são analisados e discutidos os resultados dos experimentos que estudam o efeito dos diferentes adsorventes testados na adsorção de alguns dos componentes do óleo essencial de laranja, realizados em sistema em batelada agitado a temperatura de 298,15 K, empregando o planejamento fatorial em duplicata descrito no item 4.7 que estuda as variáveis: tipo de adsorvente (TA), em 6 níveis, e razão de massa (RM - massa de óleo/massa de adsorvente), em dois níveis, e as variáveis respostas selet,  $M_i$  e  $\Gamma_i$ . Foi empregado o procedimento da análise estatística dos dados descrito no item 4.11, sendo que no apêndice 5.1 é apresentada uma análise e discussão detalhada destes resultados.

Foram analisados os efeitos de TA e RM para as variáveis respostas selet,  $M_i$  e  $\Gamma_i$  dos componentes cujas curvas de calibrações foram obtidas, que são:  $\beta$ -mirceno, butirato de etila, nonanal, hexanal e  $\alpha$ -terpineol.

#### 5.3.1. Efeito do tipo de adsorvente.

As figuras 5.3.1 a 5.3.6 comparam o efeito do tipo de adsorvente sob as variáveis respostas estudadas ( $M_i$ ,  $\Gamma_i$  e selet) para os componentes quantificados ( $\beta$ -mirceno, butirato de etila, nonanal, hexanal e  $\alpha$ -terpineol), nos dois níveis de RM empregados. Os resultados do teste de Duncam aplicados para verificar quais materiais diferem significativamente entre si são representados através das letras apresentadas no gráfico, onde tratamentos representados pela mesma letra não diferem significativamente (ver resultados no apêndice 5.1).

As principais características apresentadas pelos materiais adsorventes são discutidas a seguir:

##### ☉ Ambersorb (TA=0):

✓ Corresponde ao material que apresentou maior capacidade de adsorção pelo  $\beta$ -mirceno. Com o emprego do Ambersorb obteve-se os valores maiores para

a massa do  $\beta$ -mirceno adsorvido e concentração do  $\beta$ -mirceno na fase adsorvida, para os dois níveis de RM.

✓ Corresponde ao material que apresentou a menor afinidade pelo  $\alpha$ -terpineol, obtendo-se os valores menores para as três variáveis respostas em ambos níveis de RM.

✓ Para o óleo essencial de laranja empregado neste trabalho, o qual apresenta uma concentração de hexanal e nonanal de 0,00065 e 0,00030 g/cm<sup>3</sup> respectivamente, o Amborsorb apresentou uma maior massa adsorvida e concentração na fase adsorvida para o hexanal. Este fato não permite afirmar que o Amborsorb apresentou uma maior afinidade pelo hexanal devido às concentrações iniciais destes componentes serem diferentes.

✓ Corresponde ao material que apresentou menor seletividade para todos os componentes quantificados para os dois valores de RM empregado.

● Alumina TU=2% (TA=1):

✓ Corresponde ao material que apresentou valores maiores para a massa adsorvida e concentração na fase adsorvida para os aldeídos quantificados (hexanal e nonanal), sendo os valores obtidos para o hexanal superiores aos do nonanal.

Novamente salientamos que estes resultados não são suficientes para afirmar que a alumina com teor de umidade de 2% apresenta uma maior afinidade pelo hexanal em relação ao nonanal, pois estes componentes possuem composições diferentes no óleo sem tratamento. Porém como será discutido no item 5.4.3, quando emprega-se as variáveis respostas  $\% \Delta_i$  e  $\% \Delta_j$ , observou-se uma tendência de diminuição dos valores destas variáveis com o aumento da cadeia dos aldeídos.

● Alumina TU=5% (TA=2):

✓ Ao elevar o teor de umidade da alumina observou se uma queda nos valores das variáveis respostas em estudo ( $M_i$ ,  $\Gamma_i$  e selet) para os componentes oxigenados quantificados. Tendências contrárias a este comportamento foram

verificados para  $M_i$  e  $\Gamma_i$  para os componentes  $\beta$ -mirceno e butirato de etila no nível  $RM=10$ , porém estes efeitos não foram significativos.

O efeito de diminuição dos valores das variáveis respostas  $M_i$ , e  $\Gamma_i$  com o aumento do teor de umidade era um fato esperado devido à diminuição da capacidade de adsorção do material com o aumento do seu teor de umidade.

● Sílica gel TU=2% (TA=3):

✓ Corresponde ao material que apresentou uma maior afinidade pelo  $\alpha$ -terpineol e butirato de etila.

✓ Após a alumina com teor de umidade de 2 % a sílica gel com teor de umidade de 2% foi o material que apresentou maior afinidade pelo hexanal e nonanal.

✓ O efeito do teor de umidade para a sílica gel será discutido juntamente com os resultados para a sílica gel 5%

● Sílica gel TU=5% (TA=4):

✓ Para o butirato de etila não se verificou uma influência significativa do teor de umidade nas variáveis  $M_i$  e  $\Gamma_i$ , nos dois níveis de  $RM$  empregados e da selet, para  $RM=4$ .

Este efeito não significativo do teor de umidade da sílica gel foi observado também para o  $\beta$ -mirceno e o nonanal, para as variáveis respostas  $M_i$  e  $\Gamma_i$ , nos dois níveis de  $RM$  empregados.

✓ Para  $RM=10$  verifica-se uma elevação da seletividade com o aumento do TU da sílica gel para todos os componentes quantificados, a exceção do butirato de etila que não dispõe de dados experimentais para  $RM=10$ , não sendo possível analisar este efeito. Este efeito está relacionado com a pequena quantidade de  $\beta$ -mirceno que é adsorvido quando se empregou  $RM=10$ .

✓ Para  $RM=4$  o efeito do teor de umidade da sílica gel não é significativo para o butirato de etila, nonanal e hexanal, porém apresenta uma tendência de diminuição da seletividade com o aumento do TU.

Este comportamento, diminuição da seletividade com elevação do teor de umidade, foi observado para o  $\beta$ -terpineol, porém o efeito não foi estudado estatisticamente devido ao valor da seletividade para RM=4,5 não ter sido quantificada num valor absoluto (valor infinito).

☛ Zeólita NaX (TA=5)

✓ Empregando-se a zeólita NaX obteve-se afinidades próximas a da sílica gel com teor de umidade de 5% para o butirato de etila, hexanal e  $\alpha$ -terpineol para RM=4,5. Para RM=10 a zeólita NaX apresentou maiores afinidades pelo  $\beta$ -mirceno e butirato de etila em comparação com os adsorventes alumina e sílica gel.

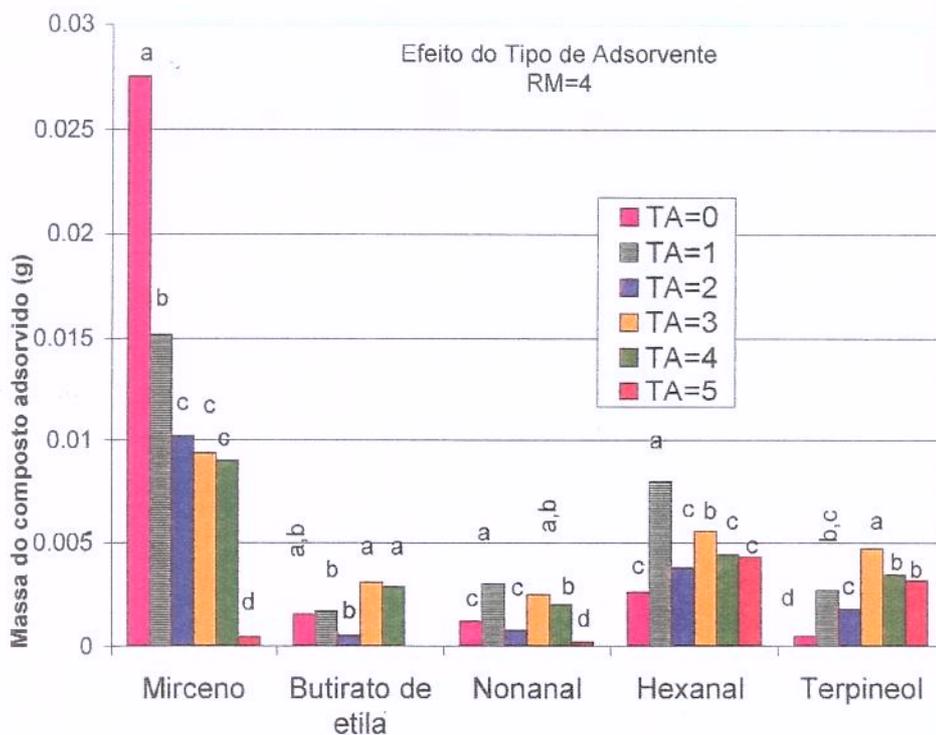


Figura 5.3.1: Efeito do tipo de adsorvente sobre a massa do componente adsorvido para RM=4.

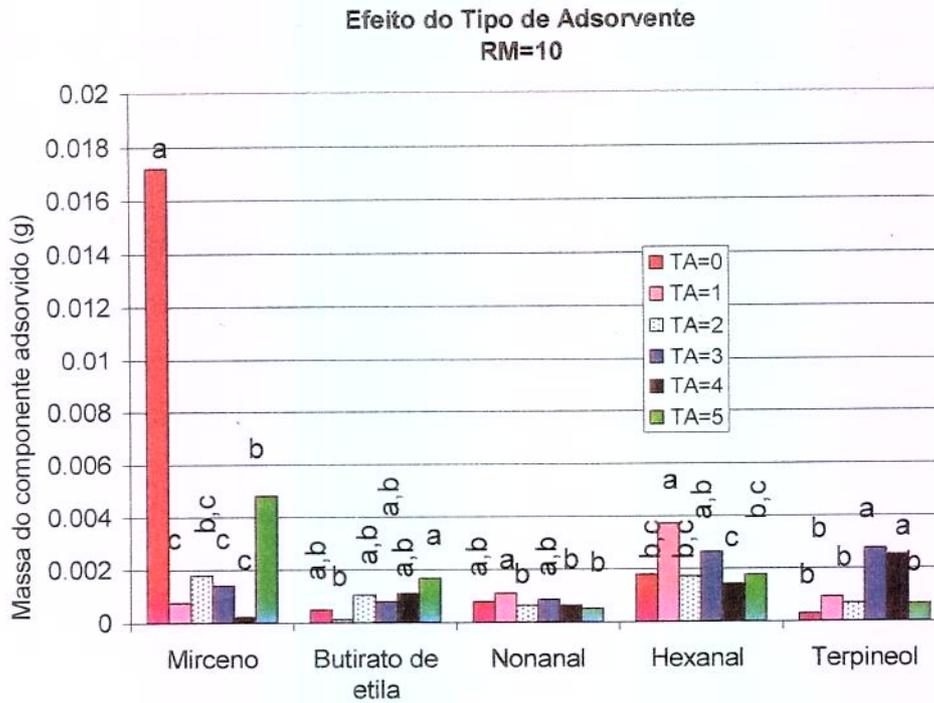


Figura 5.3.2: Efeito do tipo de adsorvente sobre a massa do componente adsorvido para RM=10.

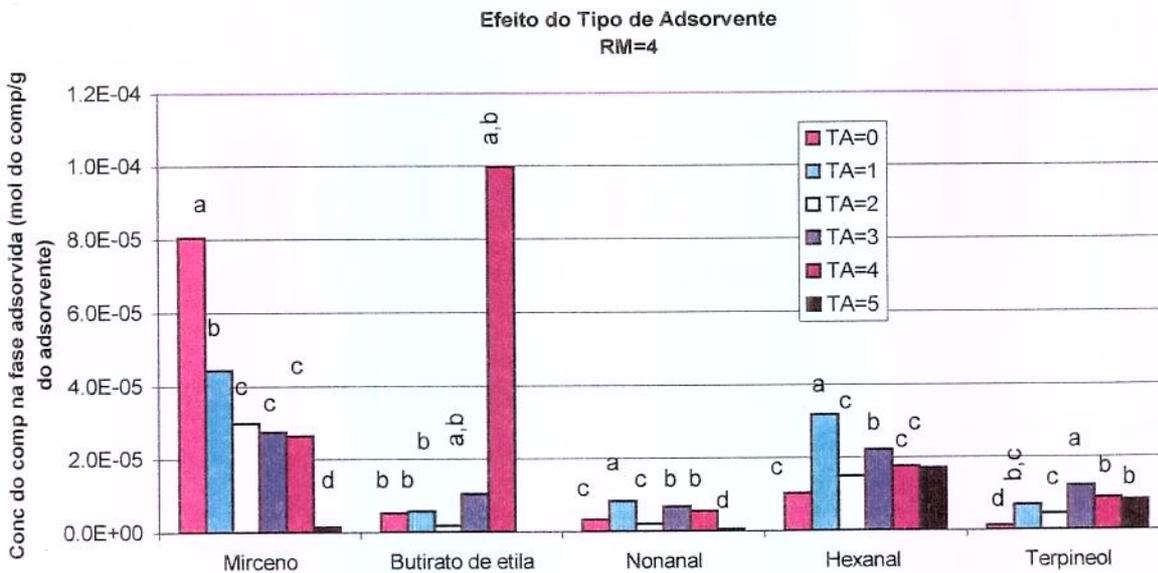


Figura 5.3.3: Efeito do tipo de adsorvente sobre a concentração do componente na fase adsorvida para RM=4.

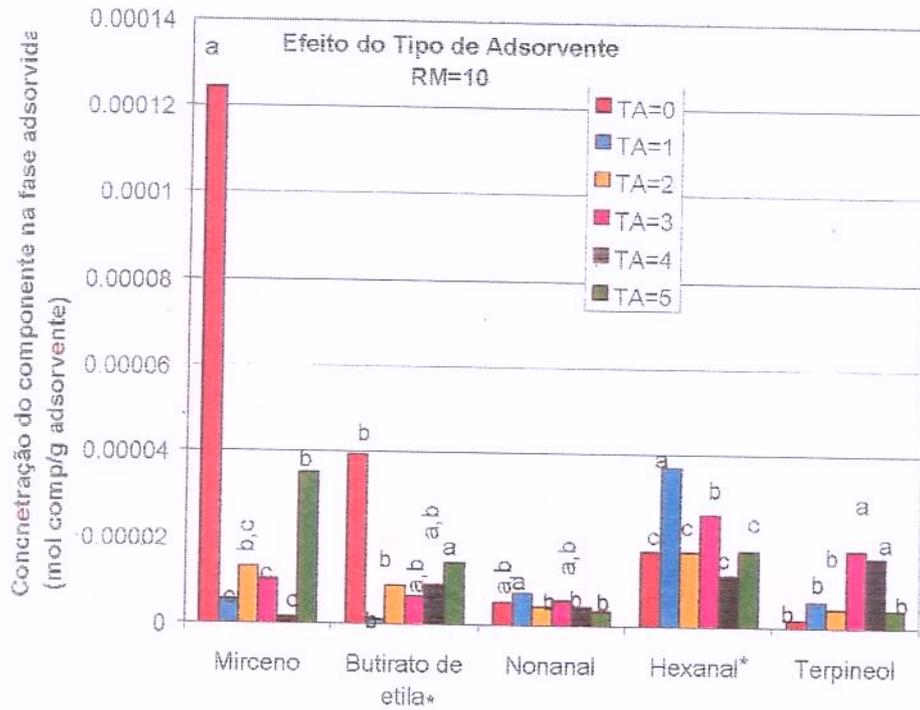


Figura 5.3.4: Efeito do tipo de adsorvente sobre a concentração do componente na fase adsorvida para RM=10.

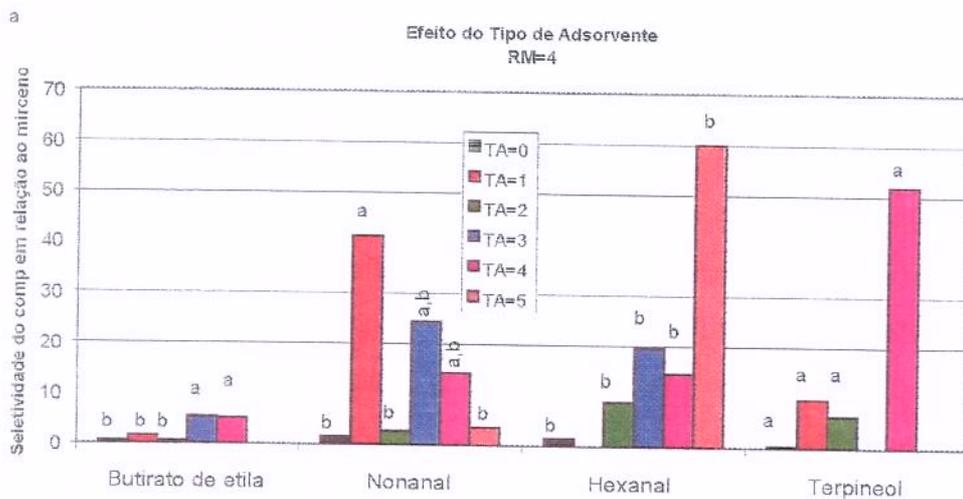


Figura 5.3.5: Efeito do tipo de adsorvente sobre a seletividade do componente em relação ao  $\beta$ -mirceno para RM=4.

\* Os resultados das análises de variância indicaram que não existe efeito significativo de RM e da interação entre os efeitos principais para a concentração do hexanal e butirato de etila na fase adsorvida. O teste de Duncan aplicado para determinar o efeito de TA foi feito empregando-se os valores para RM=4,5 e 10.

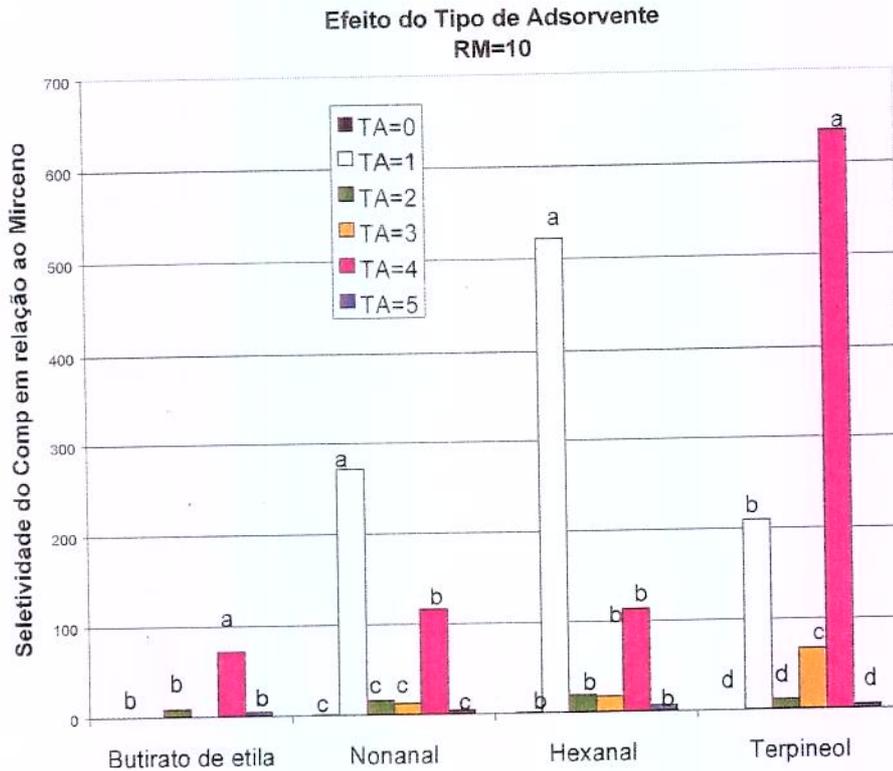


Figura 5.3.6: Efeito do tipo de adsorvente sobre a seletividade do componente em relação ao  $\beta$ -mirceno para RM=10.

### 5.3.2. Efeito da Razão de Massa (RM)

As figuras 5.3.7 a 5.3.9 apresentam os resultados do efeito da razão de massa para as variáveis respostas estudadas ( $M_i$ ,  $\Gamma_i$  e selet) dos componente quantificados ( $\beta$ -mirceno, butirato de etila, nonanal, hexanal e  $\alpha$ -terpineol). Os resultados do teste de Duncam aplicados para verificar para quais tratamentos observaram-se efeito significativo de RM são representados através das letras nestes gráficos, onde tratamentos representados pela mesma letra não diferem significativamente. Detalhes dos resultados do teste de Duncam são apresentados no apêndice A5.1.

A figura 5.3.7 apresentada os resultados aplicados as variáveis respostas massa do componente adsorvido.

Com relação ao efeito de RM sobre massa dos componentes adsorvidos observou-se o comportamento esperado de aumento da massa do componente

com a diminuição de RM, a exceção dos tratamentos: TA=2/butirato de etila, TA=5/ $\beta$ -mirceno e TA=5/nonanal; para os quais este efeito não foi estatisticamente significativo.

A figura 5.3.8 apresenta os resultados para o efeito de RM sob a variável concentração do componente na fase adsorvida.

O aumento de  $\Gamma_i$  com o aumento de RM, corresponde ao efeito esperado de RM, explicado pelo fato de que para RM maiores (onde a massa de adsorvente por massa de óleo é menor) ao atingir-se o equilíbrio do sistema as concentrações na fase fluida e na fase adsorvida para cada componente sejam maiores devido a menor quantidade de adsorvente, ou seja menores massa adsorvidas dos componentes. Assim com a elevação de RM as concentrações para cada componente nas fases fluida e adsorvida tendem a aumentar até o limite onde a concentração da fase adsorvida atinge o equilíbrio com a concentração inicial da fase fluida, podendo ocorrer a saturação do adsorvente nas situaç adsorvente. Porém nem todos tratamentos apresentaram esse comportamento, observando-se um comportamento contrário ao esperado para o efeito de RM sobre a variável  $\Gamma_i$  para:

- ⊖  $\beta$ -mirceno: O efeito contrário de RM ao esperado foi significativo para TA=1 e TA=4, e não significativo para TA=2 e TA=3.
- ⊖ Butirato de etila: Efeito de RM contrário ao esperado, porém não significativo foi observado para os tratamentos TA=0, TA=1, TA=3 e TA=4.
- ⊖ Nonanal: Apresentou efeito de RM contrário ao esperado, porém não significativo para os tratamentos TA=1, TA=3 e TA=4.
- ⊖ Hexanal: Efeito de RM contrário ao esperado , porém não significativo foi observado para o tratamento TA=4.
- ⊖  $\alpha$ -Terpineol: Efeito de RM contrário ao esperado , porém não significativo foram observados para os tratamentos TA=1, TA=2, TA=5.

Na figura 5.3.9 são apresentados os resultados para o efeito de RM na variável resposta seletividade para os componentes quantificados. Para a maioria dos tratamentos verificou-se uma tendência de aumento da seletividade com o aumento de RM, porém em geral esse efeito não foi significativo ao nível de 5% como pode ser observado nesta figura. A obtenção de valores superiores quando se opera a RM=10, observado para os materiais adsorventes como a alumina e a sílica-gel, deve-se a pequena quantidade do  $\beta$ -mirceno que é adsorvido nestas condições devido ao efeito de competição com os componentes com maiores afinidades pelo material adsorvente.

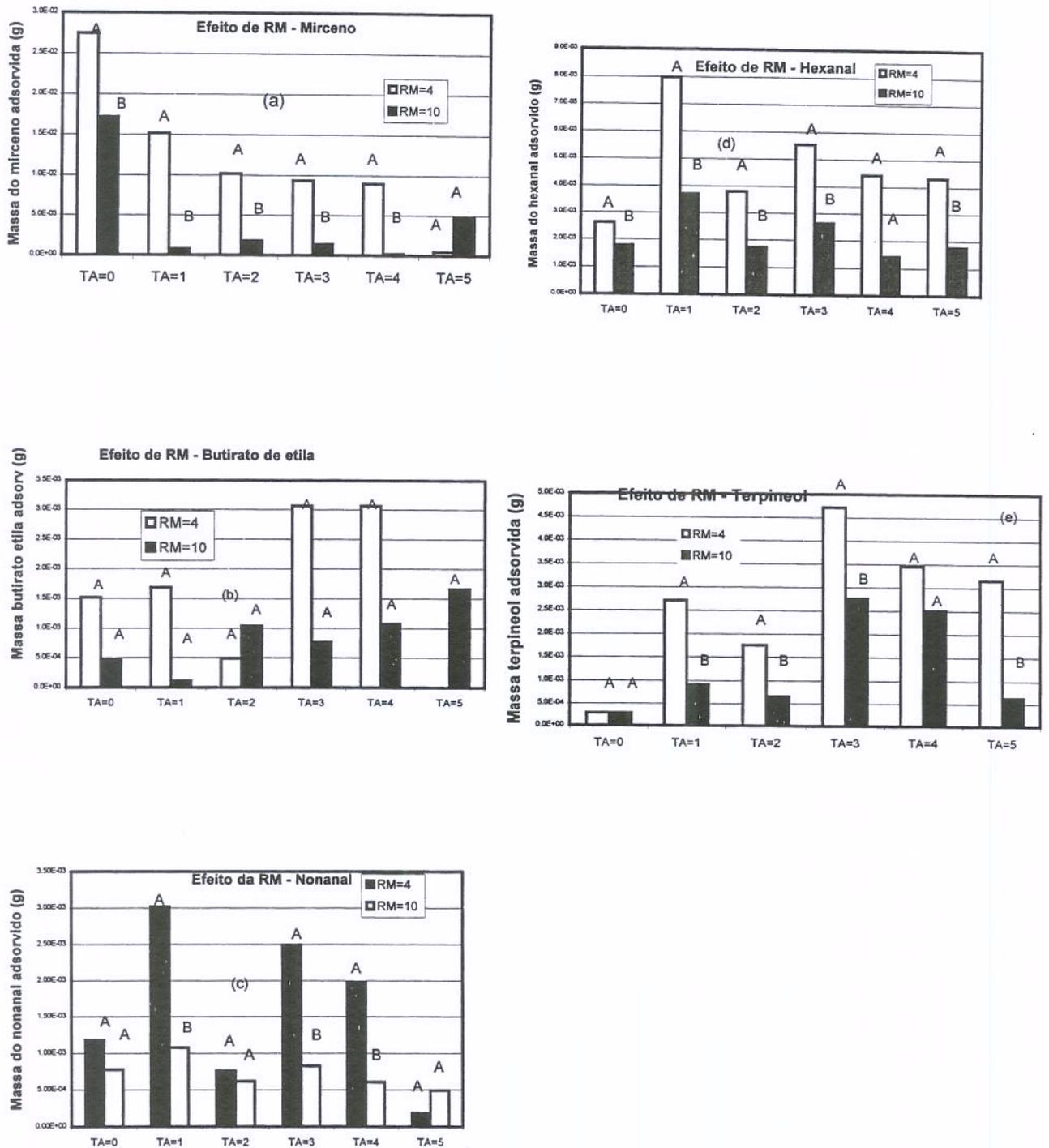


Figura 5.3.7: Efeito da razão de massa (RM) sobre a variável massa do componente adsorvido, para (a)  $\beta$ -mirceno, (b) butirato de etila, (c) nonanal, (d) hexanal e (e)  $\alpha$ -terpineol.

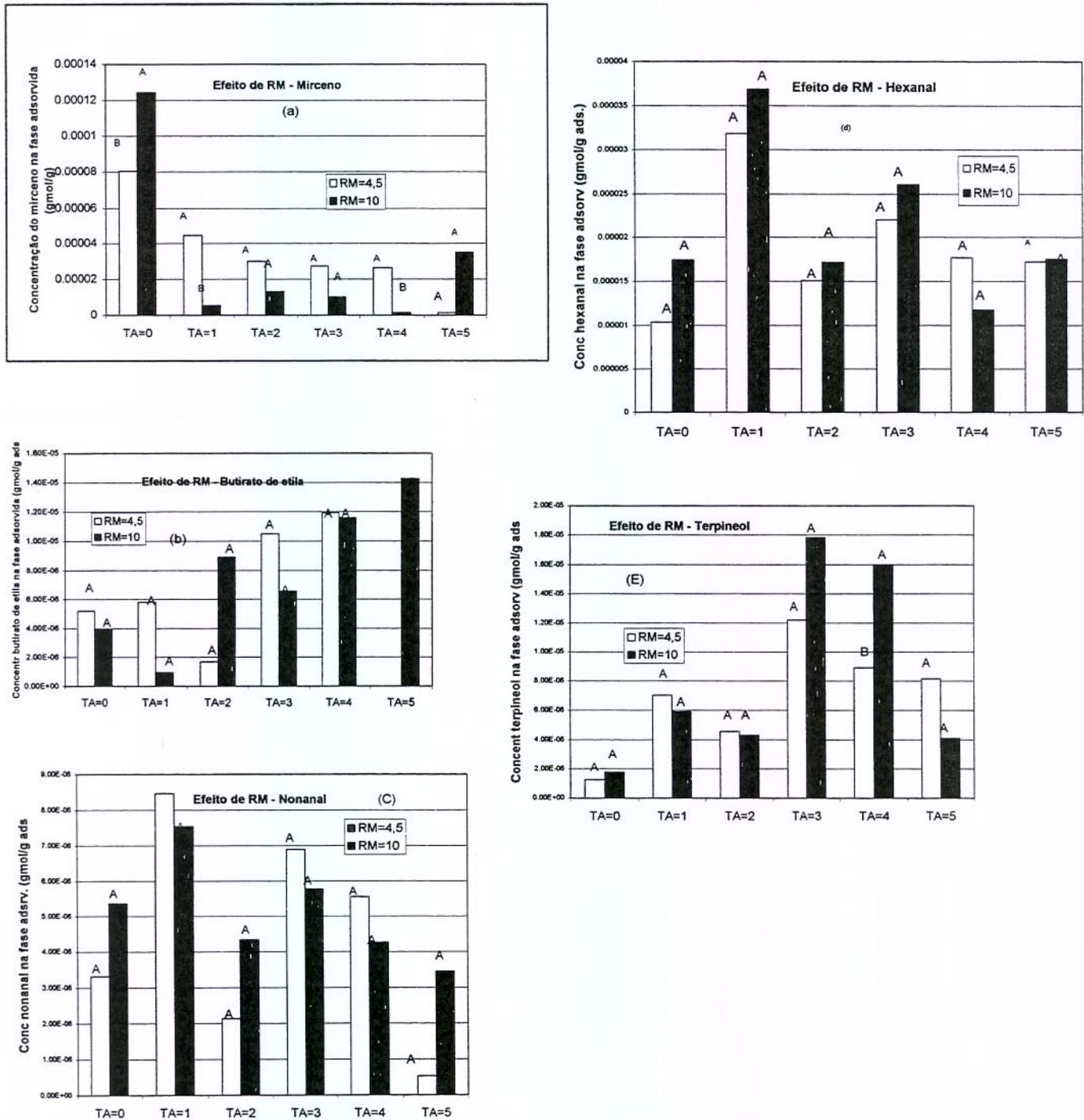


Figura 5.3.8: Efeito da razão de massa (RM) sobre a variável concentração do componente na fase adsorvida, para (a)  $\beta$ -mirceno, (b) butirato de etila, (c) nonanal, (d) hexanal e (e)  $\alpha$ -terpineol.

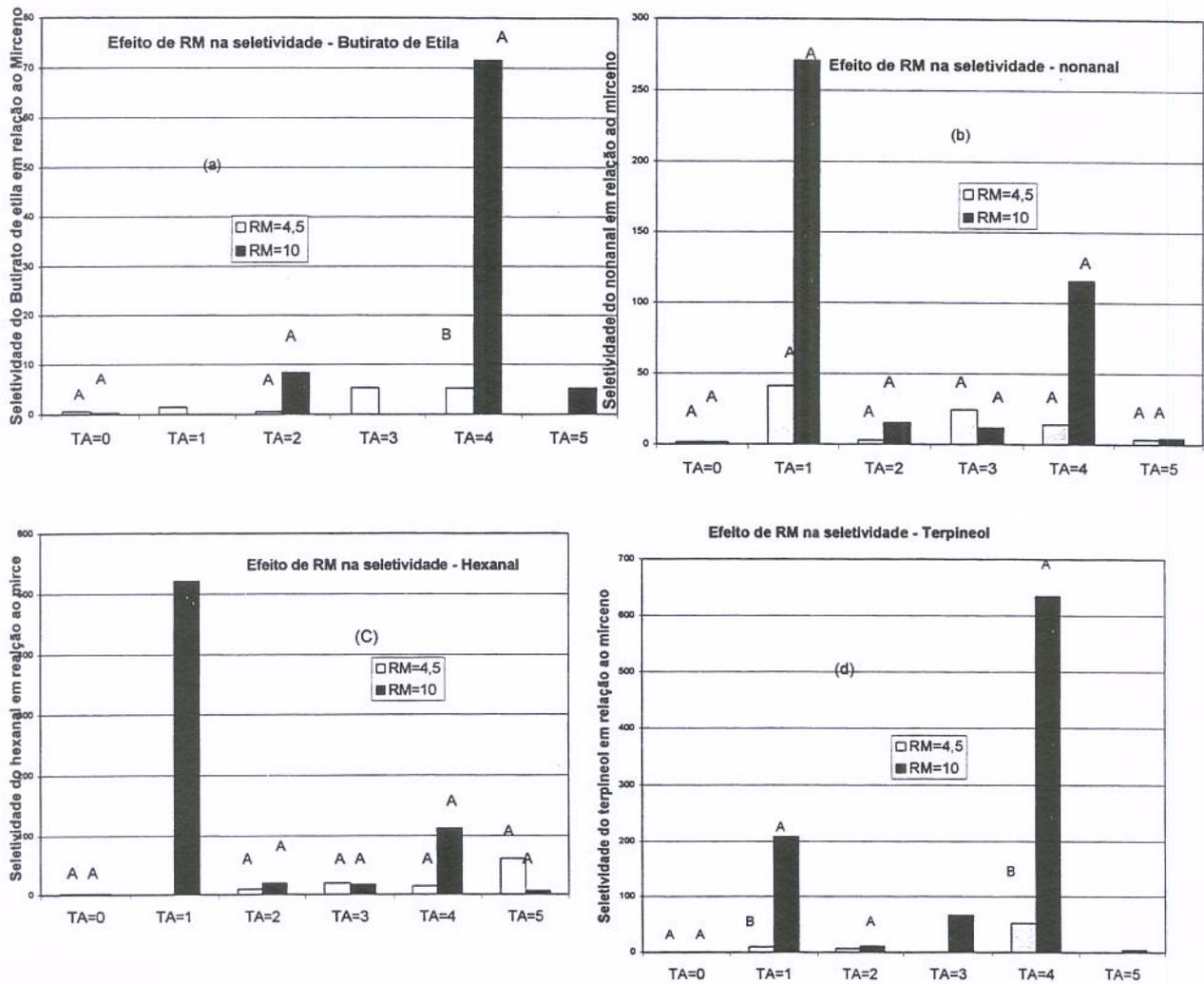


Figura 5.3.9: Efeito da razão de massa (RM) sobre a variável seletividade do componente em relação ao  $\beta$ -mirceno (a) butirato de etila, (b) nonanal, (c) hexanal e (d)  $\alpha$ -terpineol.

#### 5.4. Resultados e discussão do estudo da adsorção dos componentes do óleo essencial de laranja empregando diferentes adsorventes considerando relações lineares entre RA x RM.

No apêndice A5.2 realizou-se uma comparação dos resultados obtidos calculando-se as variáveis respostas  $\% \Delta_i^{T_j}$  e  $\% \Delta_i^{T_j}$  empregando-se as curvas de calibrações e a suposição de que as curvas de calibrações para os compostos ( $\beta$ -mirceno, hexanal, nonanal,  $\alpha$ -terpineol) são lineares, com coeficientes lineares nulos. Pelos resultados apresentados neste apêndice verificou-se que o desvio absoluto no cálculo destas variáveis adotando estes dois procedimentos foram em geral menor que o erro experimental. Este fato, estimulou que fosse feita a análise da influência dos níveis de TA e de RM para os demais componentes, cujas curvas de calibrações não foram obtidas, empregando-se estas variáveis respostas ( $\% \Delta_i^{T_j}$  e  $\% \Delta_i^{T_j}$ ). Neste item são apresentados e discutidos os resultados dos efeitos de TA e de RM nas variáveis respostas  $\% \Delta_i^{T_j}$  e  $\% \Delta_i^{T_j}$  para os componentes  $\alpha$ -pineno,  $\Delta^3$ -careno,  $\beta$ -mirceno, trans-2-hexenal, hexanal, octanal, nonanal, decanal, linalol,  $\alpha$ -terpineol, butirato de etila e citronelal.

No apêndice A5.3 são apresentados os valores numéricos dos resultados, sendo estes analisados em detalhes.

Ao empregar-se diferentes RM nos experimentos de adsorção, após atingir-se o equilíbrio, obter-se-á concentrações diferentes na fase fluida para os seus componentes. Caso a concentração do componente na fase adsorvida (expresso em moles do componente/g do adsorvente) permaneça constante, temos um indício de estar operando na região de saturação do material adsorvente. Caso  $\Gamma_i^{T_j}$  para um determinado tipo de material permaneça constante para diferentes RM, fato característico da região de saturação da isoterma de adsorção do tipo Langmuir, pode-se esperar que a variável  $\% \Delta_i^{T_j}$  permanecera também constante. Essa relação descrita pela equação 4.10.7, somente é possível porque mesmo operando em diferentes níveis de RM a massa inicial de

cada componente na fase fluida é praticamente igual, uma vez que foi empregado a mesma massa de óleo em todos tratamentos, com pequenas variações devido a erros de pesagem. Deste modo, no presente trabalho foi considerado como um indício de estar operando na região da capacidade de saturação do material adsorvente o fato da RM não ter influência em ambas variáveis respostas citadas ( $\Gamma_i^T$  e  $\% \Delta_i^T$ ). Para uma convalidação desta afirmação seria necessária a realização de experimentos de adsorção em outros níveis de RM próximos a esta região, uma vez que esse fato também pode ser devido aos erros experimentais envolvidos em todas as etapas do experimento.

#### 5.4.1. Efeito do TA.

A seguir são apresentados os dados correspondentes as médias dos valores obtidos para as variáveis respostas  $\% \Delta_i^T$  e  $\Gamma_i^T$  nos diferentes tratamentos e agrupados de forma a fornecer uma visão do efeito dos tipos de adsorventes empregados (figuras 5.4.1 a 5.4.4). Nestas figuras, os resultados do teste de Duncan (discutidos no apêndice A5.3) estão representados através de letras, onde tratamentos representados por letras iguais não diferem estatisticamente ao nível de 5%. Observando-se estas figuras podemos verificar:

- ⊖ O Ambersorb (TA=0) foi o material que apresentou maior capacidade de adsorção do  $\beta$ -mirceno.
- ⊕ Alumina com teor de umidade de 2% (TA=1) foi o nível de TA que apresentou uma maior capacidade de adsorção dos aldeídos saturados (hexanal, octanal, nonanal, decanal), isto é, foi o material que promoveu maiores reduções nas quantidades destes componentes no óleo essencial de laranja. Apesar disso, observa-se nas figuras 5.4.1 a 5.4.4 que a sílica gel, nos dois níveis de teor de umidade de 2% (TA=3) e 5% (TA=4), apresentou em geral uma maior capacidade de adsorção destes componentes em comparação a alumina com teor de umidade de 5%. Para alguns tratamentos envolvendo RM=10 observa-se que a alumina com teor de umidade de 5% apresentou uma % dos aldeídos adsorvidos levemente superior ao obtido com a sílica gel com teor de umidade de 5%, porém

as médias destes tratamentos não são significativamente diferentes ao nível de 5%.

- ⊖ A alumina tem uma área superficial menor que a sílica gel (ver tabela 5.2.1) fazendo com que o efeito da adição de umidade na redução da capacidade de adsorção do material seja mais forte para a alumina.
- ⊖ Observou-se para a alumina com teor de umidade de 2% o seguinte comportamento de adsorção, quanto menor a cadeia dos aldeídos saturados maior a capacidade de adsorção do material, para os dois níveis de RM empregados.
- ⊖ A alumina com teor de umidade de 2 % (TA=1) foi o segundo material que apresentou uma maior capacidade de adsorção dos terpenos:  $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -mirceno e  $\Delta^3$ -careno, para RM=4, sendo desprezível a adsorção destes componentes para o nível de RM=10. No entanto para este nível de TA observou-se que para os compostos oxigenados fortemente adsorvidos (hexanal, octanal, nonanal, decanal, linalol,  $\alpha$ -terpineol) não foi observada uma influência significativa dos níveis de RM empregados sobre a variável resposta  $\% \Delta_1^{Tj}$ . Como mencionado no início deste item, este fato pode ser um indício de que as concentrações destes componentes na fase adsorvidas já estejam próximas ou num limite da concentração máxima. Deste modo quando se emprega valores de RM mais baixos, isto é uma quantidade maior de adsorvente por massa da fase fluida obtém-se uma % maior do componente adsorvido devido a maior quantidade do material adsorvente, porém este ainda tem sítios para a adsorção de outros compostos o qual apresenta menores afinidades. Observa-se que para o nível de RM=10, estes componentes praticamente não são adsorvidos.
- ⊖ Para a sílica gel o efeito do teor de umidade não teve influência sobre a % do  $\alpha$ -pineno e  $\beta$ -mirceno adsorvido, assim como na % destes componentes adsorvidos por unidade de massa do adsorvente, estes componentes praticamente não são adsorvidos pela sílica gel.

➤ A sílica gel e a zeólita NaX foram os materiais que apresentaram uma maior capacidade de adsorção do linalol; e a sílica gel foi o material que apresentou uma maior capacidade de adsorção do  $\alpha$ -terpineol.

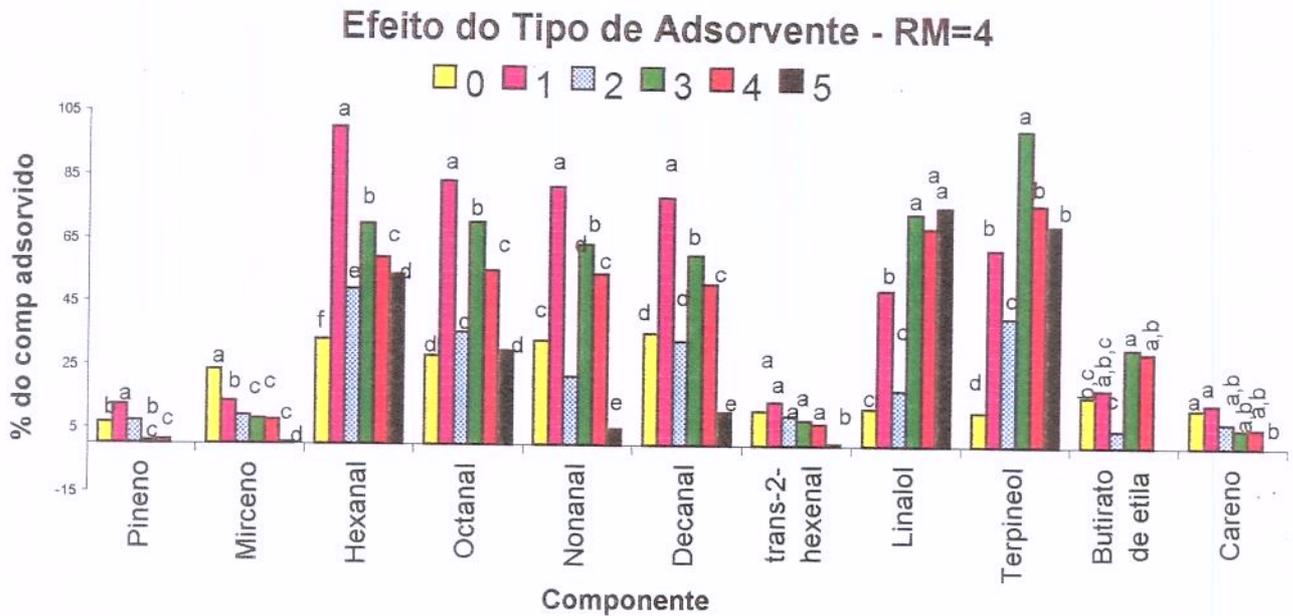


Figura 5.4.1: Efeito do tipo de adsorvente (TA) sobre a média da % dos componentes adsorvidos do óleo essencial de laranja, para RM=4,5.

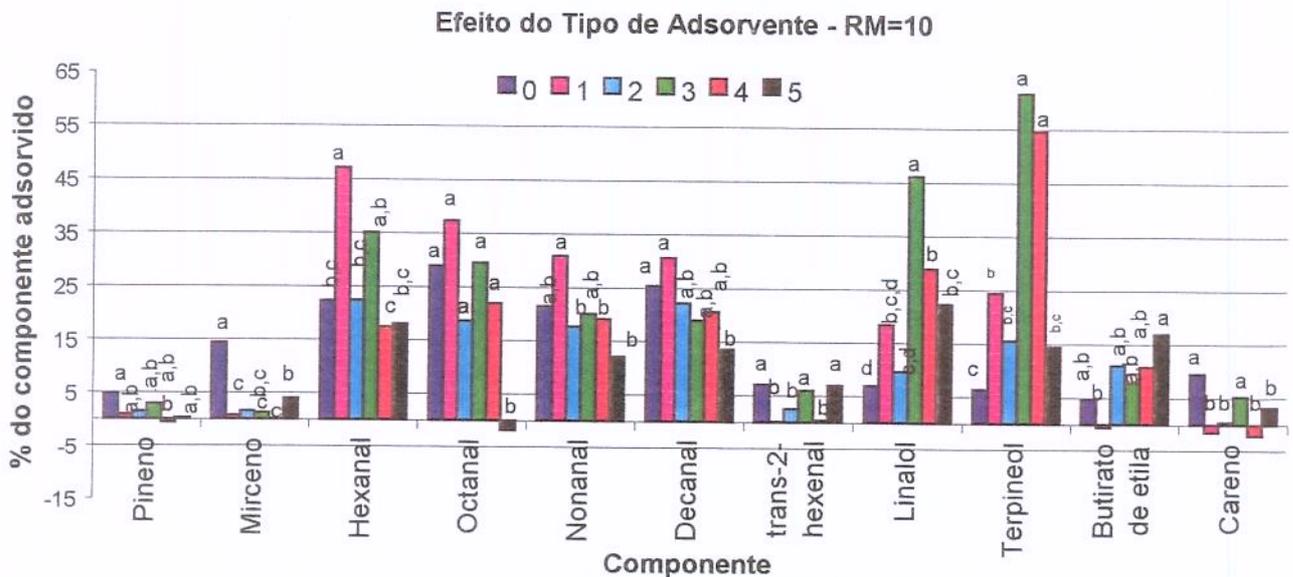


Figura 5.4.2: Efeito do tipo de adsorvente (TA) sobre a média da % dos componentes adsorvidos do óleo essencial de laranja, para RM=10.

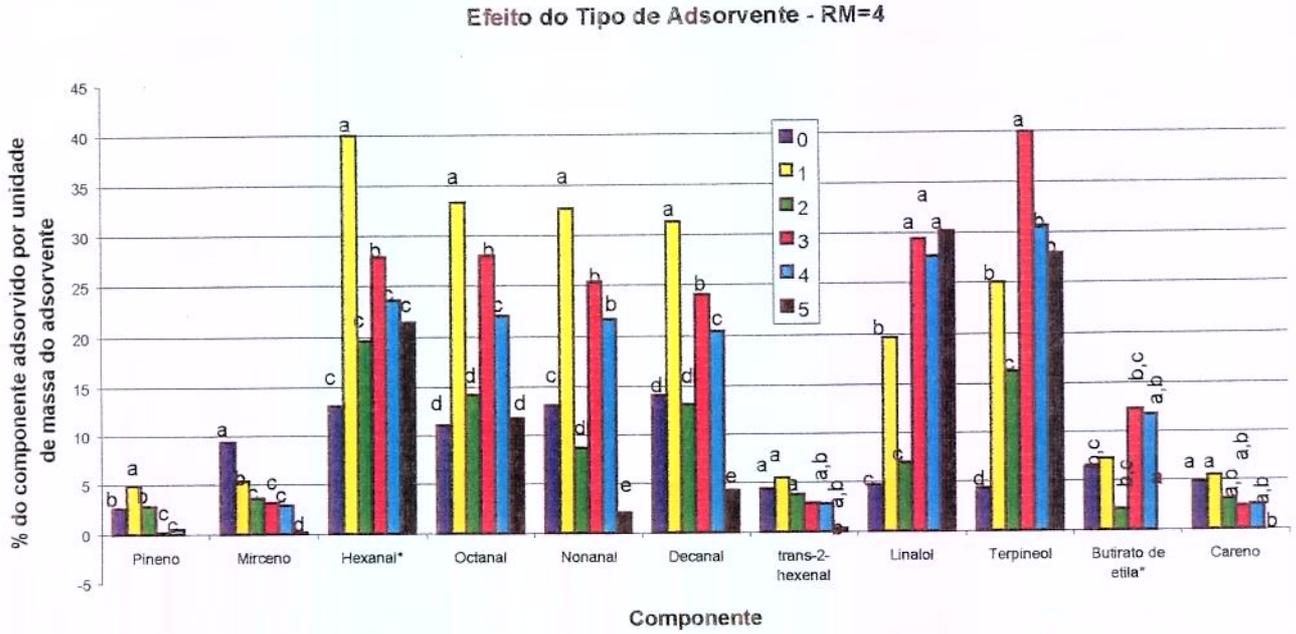


Figura 5.4.3: Efeito do tipo de adsorvente (TA) sobre a média da % dos componentes adsorvidos do óleo essencial de laranja por unidade de massa do adsorvente, para RM=4,5.

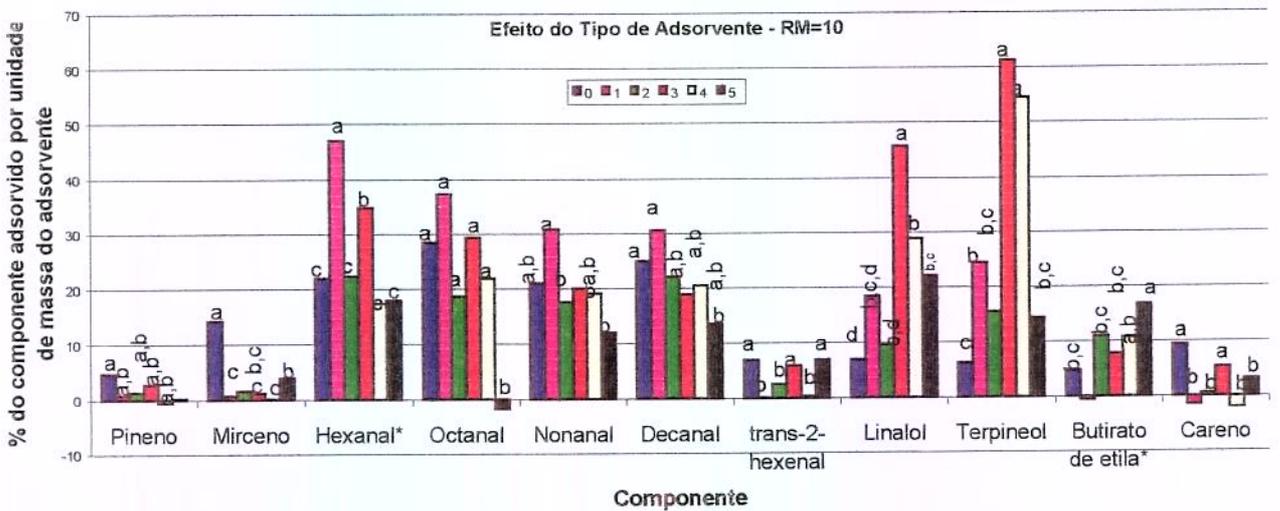


Figura 5.4.4: Efeito do tipo de adsorvente (TA) sobre a média da % dos componentes adsorvidos do óleo essencial de laranja por unidade de massa do adsorvente, para RM=4,5.

### 5.4.2. Efeito da RM.

As figuras 5.4.5 a-f e 5.4.6 a-f mostram o efeito dos níveis de RM sobre as médias dos valores obtidos para as variáveis respostas  $\% \Delta_i^T$  e  $\% \Delta_1^T$  respectivamente, nos diferentes tipos de adsorventes.

✓ Efeito de RM sob a variável resposta  $\% \Delta_i^T$ .

● Analisando a figura 5.4.5 observa-se que com a diminuição da RM (isto é, com o aumento da massa do adsorvente) obtém-se geralmente um aumento da média da variável resposta % do componente adsorvido, efeito este esperado, como já comentado. Exceções a este comportamento foram verificadas para TA=2 (figura 5.4.5c), e para o TA=5 (figura 5.4.5f). Para TA=2 dos resultados do teste de Duncan, verificou-se que este efeito não é significativo. Esta tendência contrária ao efeito esperado de RM foi observada com maior frequência para a zeólita NaX, apesar deste efeito ser significativo apenas para o trans-2-hexenal. Vale salientar que para a zeólita NaX não se obteve dados experimentais para o componente  $\alpha$ -pineno e butirato de etila no nível de RM=4. É difícil uma explicação para este efeito, e para afirmar se este comportamento é devido a efeitos de interações entre os componentes do óleo ou se é devido a erros experimentais seria necessário à realização de testes para outros níveis de RM.

✓ Efeito de RM sob a variável resposta  $\% \Delta_1^T$ .

Relacionando a variável resposta  $\% \Delta_1^T$  com a variável  $\Gamma_i^T$  (ver discussão no início deste item), o resultado esperado para o efeito de RM sobre estas duas variáveis é de aumento destas com o aumento do nível de RM, ou que estas não sejam influenciadas pelo nível de RM. Porém uma tendência contrária ao esperado foi observada com frequência, apesar desta nem sempre ser estatisticamente significativa. Em resumo, observa-se na figura 5.4.6 para os diferentes adsorventes o comportamento:

- Ambersorb 572 (TA=0): Todos os componentes apresentarem comportamento esperado de aumento da variável  $\frac{\% \Delta_i^{T_j}}{\Delta_i}$  com o aumento de RM, a exceção do butirato de etila, para o qual o efeito de RM não foi significativo (ver figura 5.4.5a).
- Alumina TU=2% (TA=1): Os componentes nonanal, decanal, linalol,  $\alpha$ -terpineol e butirato de etila apresentaram uma tendência de efeito de RM contrário ao esperado, porém não significativa (ver figura 5.4.5b). Este efeito contrário ao esperado de RM foi significativo para o trans-2-hexenal,  $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -mirceno e  $\Delta^3$ -careno, compostos estes que apresentaram pouca afinidade pela alumina com 2% de teor de umidade, e praticamente não foram adsorvidos para RM=10, enquanto que compostos mais polares apresentaram uma elevada porcentagem de adsorção, tais como o hexanal, octanal, nonanal, decanal e  $\alpha$ -terpineol. Ao diminuir a RM de 10 para 4 (que representa um aumento de 1 grama para 2,5 gramas de adsorvente numa mesma quantidade de óleo) além da adsorção dos compostos com maiores afinidades, verifica-se a adsorção destes compostos de menores afinidades.
- Alumina TU=5% (TA=2): O efeito de RM contrário ao esperado estatisticamente significativo foi verificado apenas para o  $\Delta^3$ -careno, sendo que para os compostos trans-2-hexenal,  $\alpha$ -pineno,  $\beta$ -mirceno e  $\alpha$ -terpineol que apresentaram esta tendência o efeito de RM sobre  $\frac{\% \Delta_i^{T_j}}{\Delta_i}$  não foi significativo (ver figura 5.4.5c). O efeito da competição mostrou-se menor para a alumina com um maior teor de umidade. Apenas o butirato de etila apresentou uma tendência de diminuição da média da variável  $\frac{\% \Delta_i^{T_j}}{\Delta_i}$  com o aumento de RM, porém o efeito de RM para este componente não foi estatisticamente significativo.
- Sílica gel - 2% de umidade (TA=3): Uma tendência do efeito de RM contrário ao esperado, porém estatisticamente não significativo foi observado para:  $\beta$ -mirceno, decanal e butirato de etila; e estatisticamente significativa para o nonanal (ver figura 5.4.5d). Esta queda da concentração na fase adsorvida numa isoterma de adsorção pode ser justificada por efeitos de competições entre os componentes,

ou seja, quando se empregou num nível de RM elevado (pequena massa de adsorvente) a concentração do nonanal é inferior a valores obtidos para RM menores devido ao seu deslocamento por outros componentes na fase fluida com maiores afinidades pelo adsorvente. No presente caso entre os componentes passíveis de deslocar o nonanal tem-se o linalol e o  $\alpha$ -terpineol, além de outros componentes presentes no óleo e que não foram quantificados. Operando-se no nível de RM menor (RM=4) observa-se uma queda no valor de  $\frac{\% \Delta_1^T}{\Delta_1^T}$ , que é um indício de que as concentrações do linalol e  $\alpha$ -terpineol na fase adsorvida tiveram uma queda, diminuindo o efeito da competição e permitindo que o nonanal fosse adsorvido obtendo-se a concentração na fase adsorvida maior.

• Sílica gel - 5% de umidade: Efeito contrário ao esperado estatisticamente significativo foi apresentado apenas para o  $\beta$ -mirceno, e estatisticamente não significativo para  $\alpha$ -pineno, nonanal, trans-2-hexenal, butirato de etila e  $\Delta^3$ -careno (ver figura 5.4.5e). A explicação para este efeito contrário é semelhante à dada para a sílica gel 2% de umidade (efeito de competição devido à presença de componente com maiores afinidades pelo adsorvente).

• Zeólita NaX: Efeito do nível de RM contrário ao esperado estatisticamente significativo foi obtido apenas para o octanal, e não significativo para: hexanal, linalol, e  $\alpha$ -terpineol (ver figura 5.4.5f). Os dados para a zeólita NaX são mais difíceis de serem analisados, principalmente porque os componentes linalol e  $\alpha$ -terpineol, que apresentaram maior afinidade por este material, e que poderiam estar deslocando outros componentes com menores afinidades, apresentam uma tendência de queda do valor de  $\frac{\% \Delta_1^T}{\Delta_1^T}$  com o aumento de RM. Neste caso ou o erro experimental esta dificultando uma análise mais correta do efeito de RM ou ainda componentes não identificados que possuem afinidades maiores pela zeólita podem estar competindo com os demais componentes do óleo pelos sítios de adsorção.

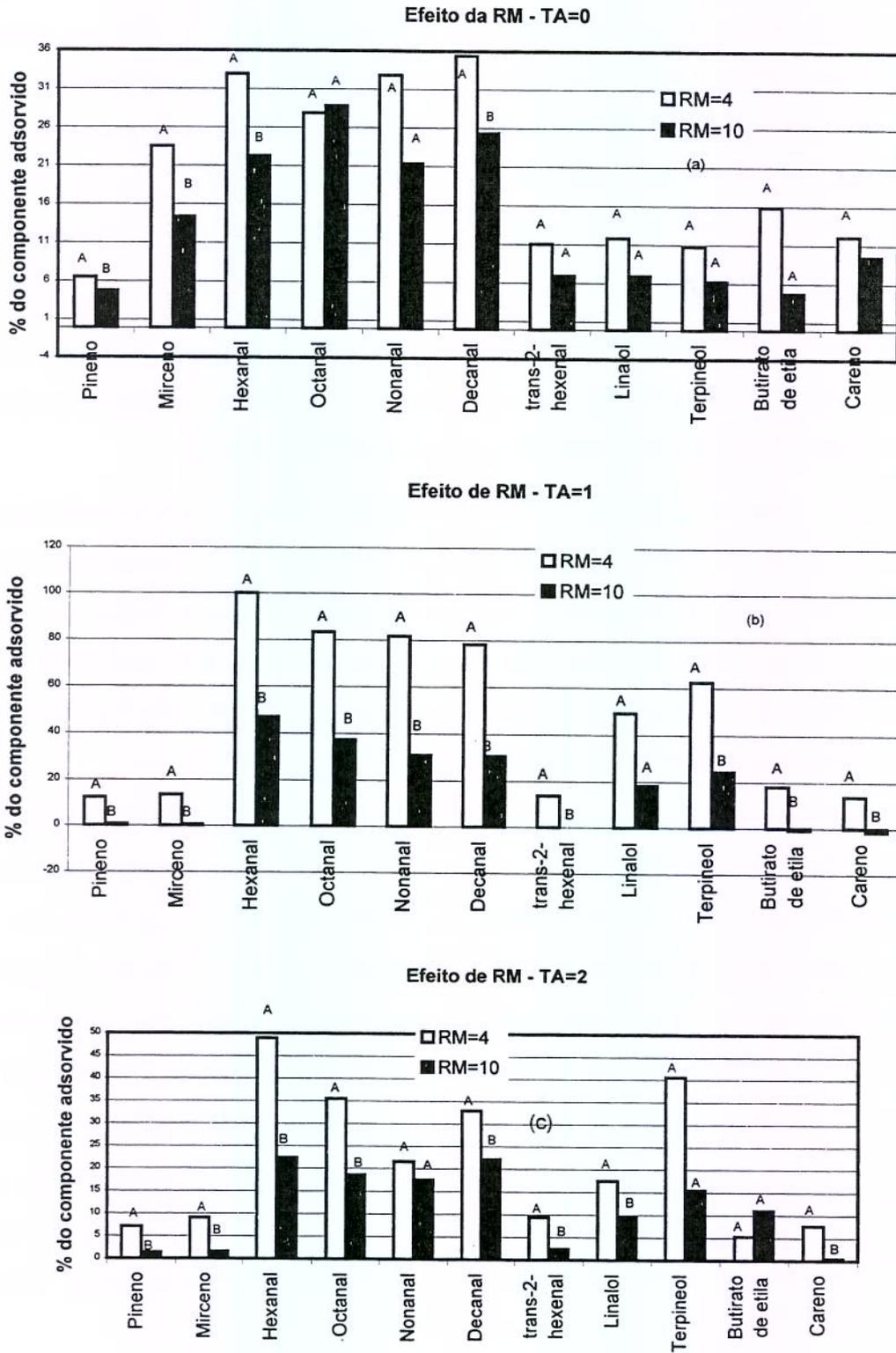


Figura 5.4.5: Continua na próxima pagina.

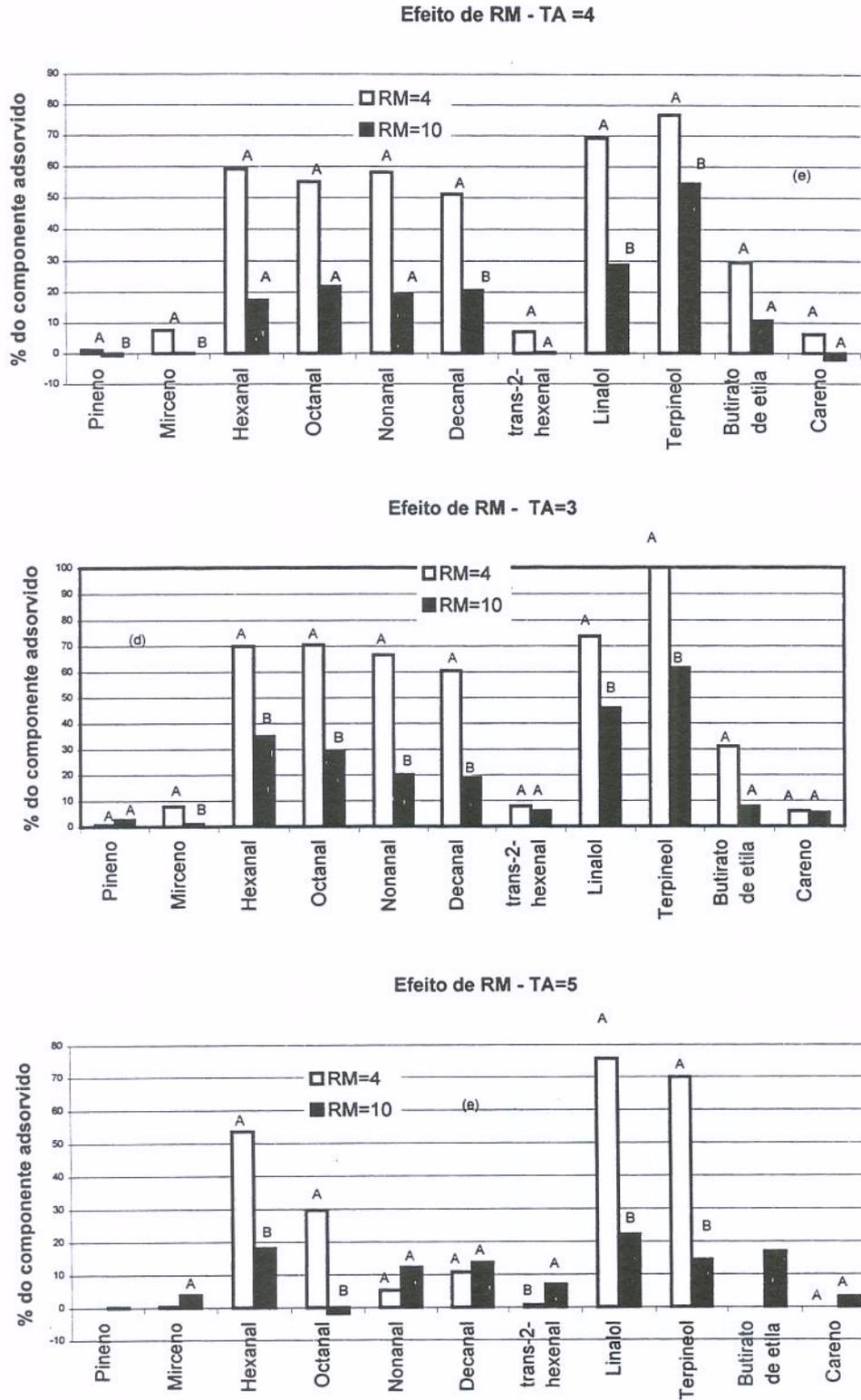


Figura 5.4.5: Efeito da RM sobre as médias da % dos componentes adsorvidos para os diferentes tipos de adsorvente. (a) TA=0, (b) TA=1, (c) TA=2, (d) TA=3, (e) TA=4, (f) TA=5.

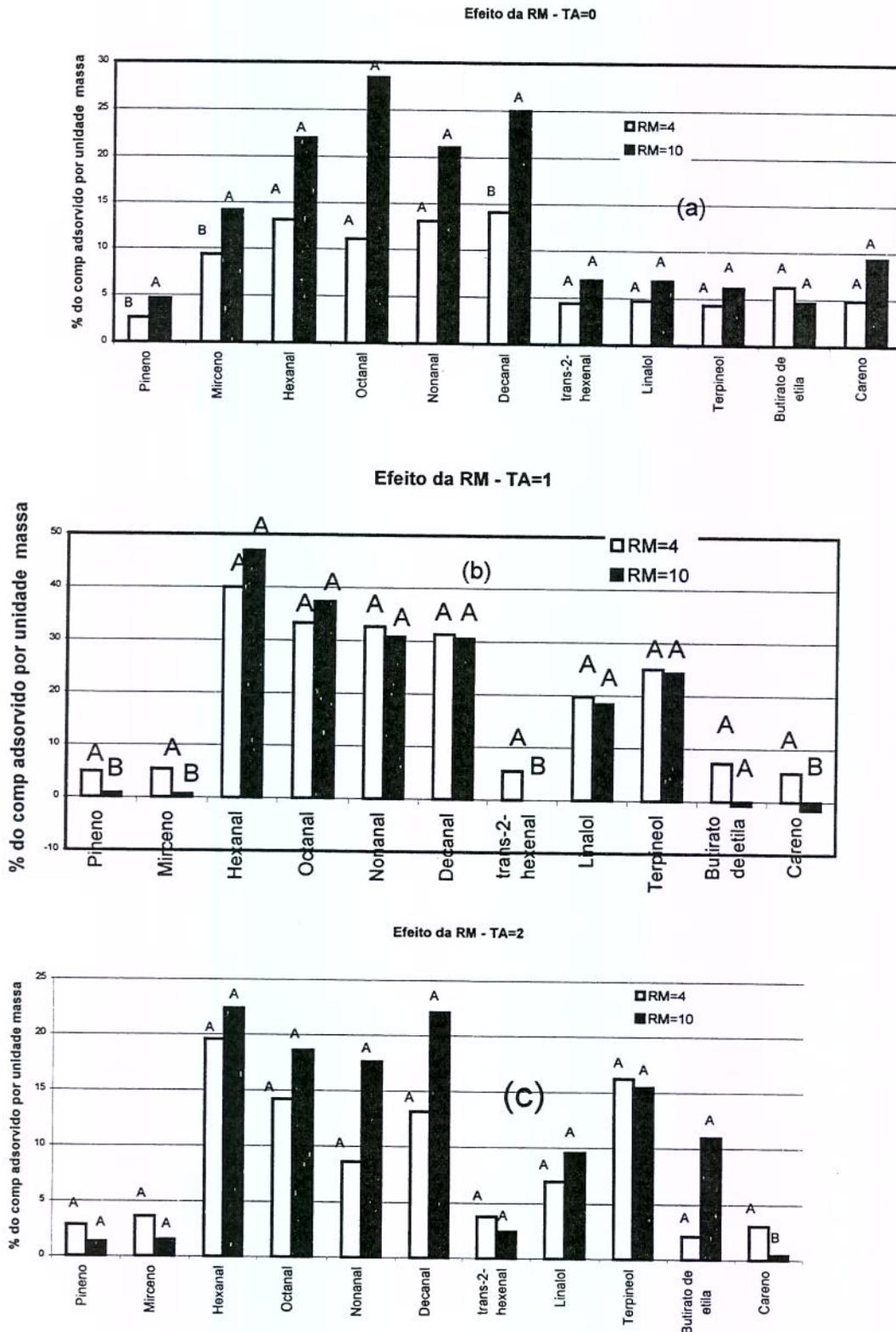


Figura 5.4.6: Continua na próxima pagina.

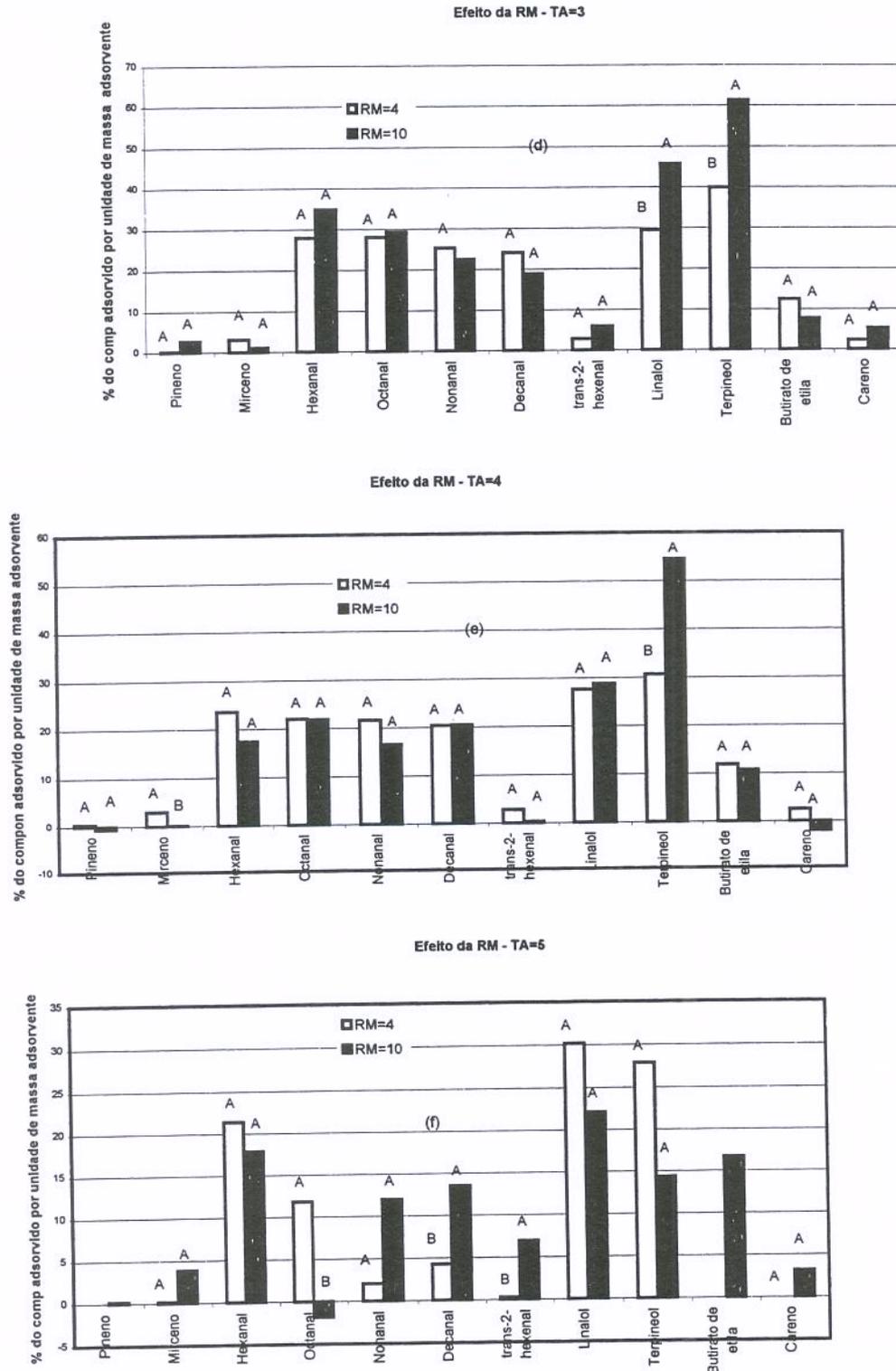


Figura 5.4.6: Efeito da RM sobre as médias da % dos componentes adsorvidos por massa do adsorvente para os diferentes tipos de adsorvente. (a) TA=0, (b) TA=1, (c) TA=2, (d) TA=3, (e) TA=4, (f) TA=5.

### 5.5. Isoterma de adsorção de alguns dos componentes do óleo essencial de laranja na sílica gel.

Nas análises das amostras da fase fluida para a determinação da isoterma de adsorção foi empregado o Cromatógrafo Varian 3400, com coluna capilar DB-WAX<sup>1</sup>. Nesta coluna não foi possível medir com precisão as concentrações dos componentes do óleo essencial de laranja, conforme discutido no item 5.1.

Os resultados experimentais de equilíbrio obtidos para os componentes cujas concentrações foram possíveis medir empregando a metodologia adotada neste trabalho são apresentados nas figuras 5.5.1 a 5.5.6, expressos em termos da concentração de cada componente na fase adsorvida (determinada por balanço de massa) versus a sua concentração na fase fluida (determinada por cromatografia gasosa).

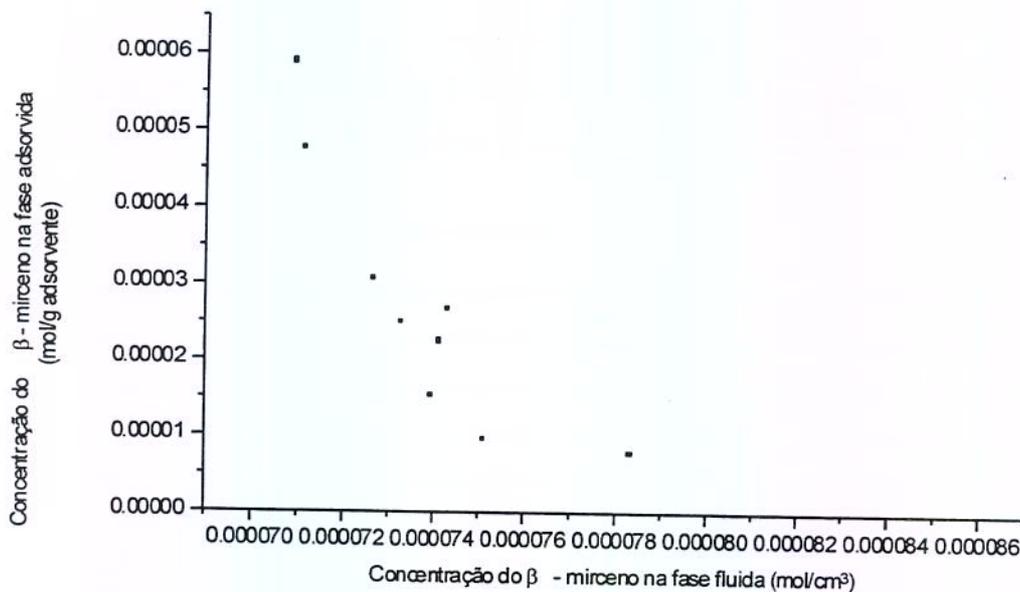


Figura 5.5.1: Curva de equilíbrio para o β-mirceno no sistema óleo essencial de laranja-sílica gel a 298,15 K.

<sup>1</sup> As análises cromatográficas estavam sendo realizadas no cromatógrafo Varian 3000 em Lavras (equipado com coluna capilar DB-250), que apresentou problemas com a placa mãe, sendo então empregado o cromatógrafo Varian 3400 (equipado com coluna DB-WAX) em Campinas.

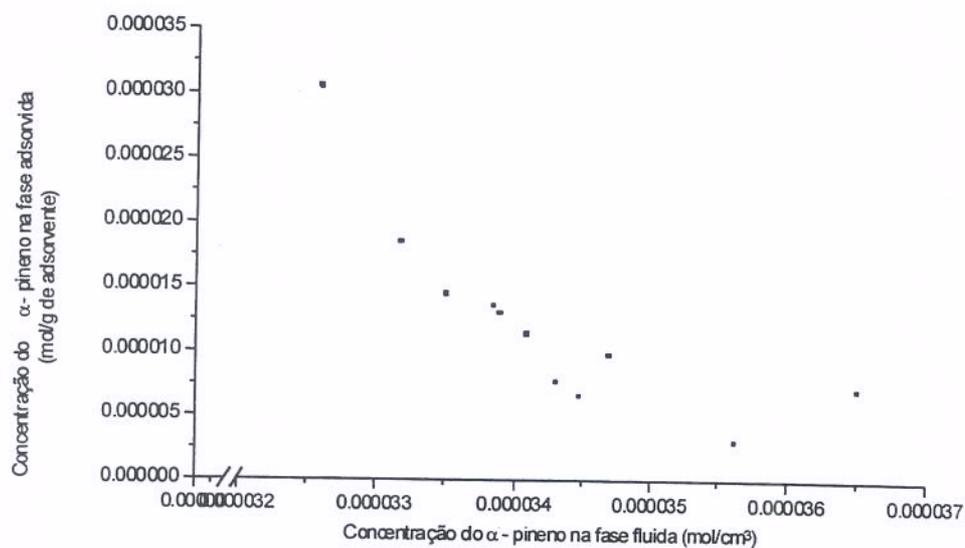


Figura 5.5.2: Curva de equilíbrio para o  $\alpha$ -pineno no sistema óleo essencial de laranja-sílica gel 298,15 K.

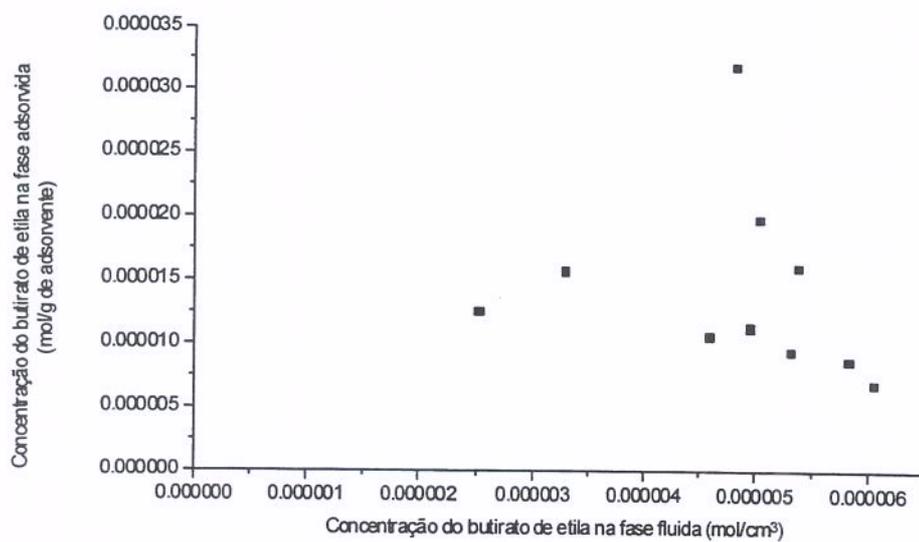


Figura 5.5.3: Curva de equilíbrio para o butirato de etila no sistema óleo essencial de laranja-sílica gel 298,15 K.

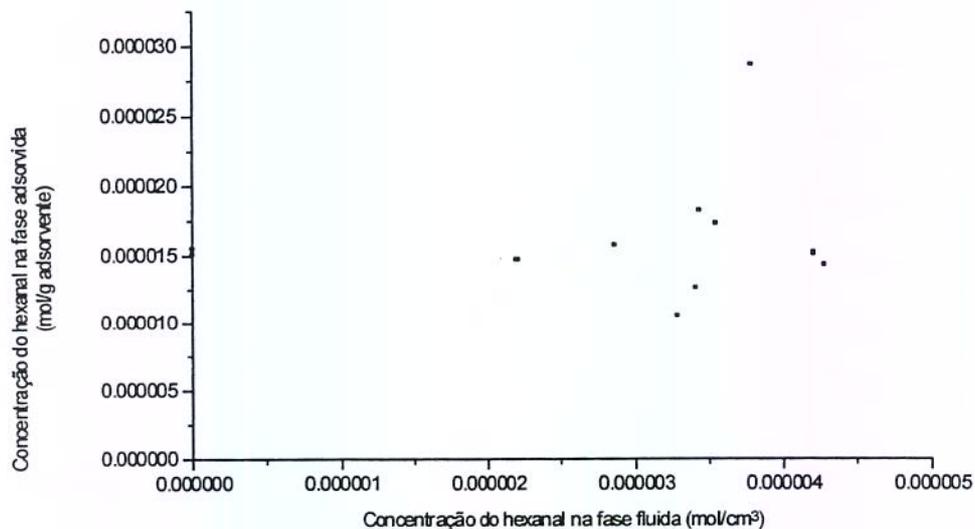


Figura 5.5.4: Curva de equilíbrio para o hexanal no sistema óleo essencial de laranja-sílica gel 298,15 K.

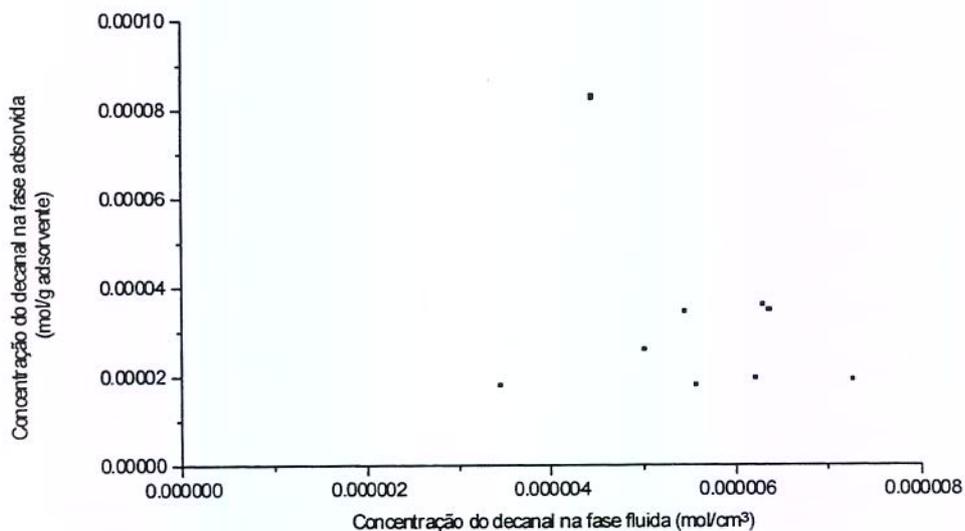


Figura 5.5.5: Curva de equilíbrio para o decanal no sistema óleo essencial de laranja-sílica gel 298,15 K.

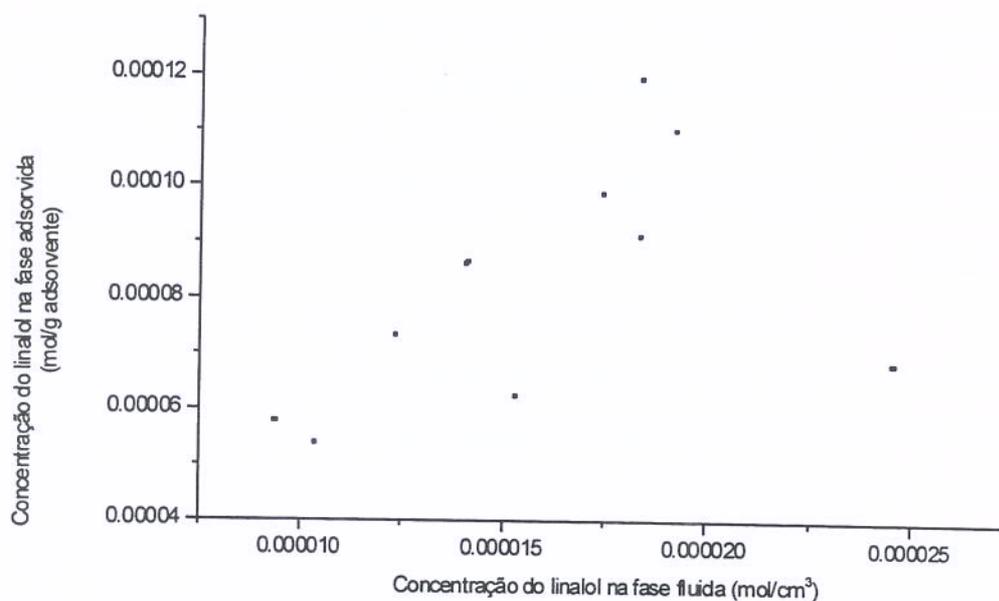


Figura 5.5.6: Curva de equilíbrio para o linalol no sistema óleo essencial de laranja-sílica gel 298,15 K.

As figuras 5.5.1 e 5.5.2 mostram curvas de adsorção atípica para o  $\beta$ -mirceno e o  $\alpha$ -pineno. Estas curvas refletem o fato destes dois componentes no óleo essencial de laranja praticamente não serem adsorvidos pela sílica gel, deste modo nos ensaios realizados empregando baixos valores de RM (massa de óleo/massa de adsorvente) ocorreu uma grande adsorção de compostos oxigenados, fazendo com que as concentrações destes componentes na fase fluida atingisse valores relativos superiores aos valores iniciais (óleo essencial de laranja sem tratamento).

Nas demais figuras ((5.5.3) a (5.5.6)), que correspondem ao comportamento de equilíbrio de compostos oxigenados, observa-se um comportamento típico de uma isoterma de adsorção. Nestas figuras observa-se uma tendência de decline da concentração na fase adsorvida quando se aumenta a concentração na fase fluida, comportamento este mais nítido para o butirato de etila. Esse comportamento pode estar associado aos efeitos de competições e interações entre os componentes pelos sítios de adsorção. Geralmente as altas

concentrações dos componentes estão associadas a condições onde se empregou níveis maiores da RM (massa de óleo por massa de adsorvente), nestes níveis a porcentagem de componentes da fase fluida que são adsorvidos são menores, uma vez que a quantidade de adsorvente empregado é menor, sendo preferencialmente adsorvido os componentes com maiores afinidades pela sílica gel.

Numa primeira tentativa de ajustar o modelo de adsorção multicomponentes de Langmuir (equação 3.3.5) para os dados experimentais foram utilizados os seguintes componentes: butirato de etila, hexanal, decanal e linalol. Estes correspondem aos componentes cujas concentrações conseguiu-se determinar, porém com uma imprecisão muito grande. Devido ao erro analítico, e a influência da competição e interação dos componentes adsorvidos não considerados no modelo, por suas concentrações serem desconhecidas ou mesmo devido a componentes adsorvidos que não foram identificados, não foi possível obter o ajuste deste modelo empregando o procedimento NLIN do SAS. Apesar do procedimento NLIN convergir, os resultados geraram parâmetros para o modelo da isoterma multicomponentes de Langmuir negativos e/ou parâmetros cuja ordem de grandeza foi inferior ao seu erro.

Optou-se então por tentar ajustar os dados experimentais para cada componente a modelos de isotermas de adsorção para componentes simples (isoterma de Langmuir – equação (3.3.1); isoterma de Freundlich – equação (3.3.3)). Esta seria uma tentativa de correlacionar os dados experimentais obtidos, onde o efeito da competição e interação dos demais componentes estariam embutidos nos parâmetros ajustados. Posteriormente seria feita uma análise do emprego destas isotermas na simulação da adsorção em sistemas em batelada e em leito fixo. Com o uso destas isotermas, para componentes simples, não seria possível descrever o efeito da competição dos vários compostos que são adsorvidos numa operação em leito fixo, e que é representado pelo deslocamento dos componentes com menores afinidades de adsorção pelo adsorvente por aqueles com maiores afinidades. Este deslocamento dos componentes menos adsorvidos é representado por valores de suas concentrações superiores aos

iniciais na suas curvas de ruptura em consequência de seu deslocamento pelos componentes com maiores afinidades de adsorção.

Para o ajuste dos parâmetros das isotermas de Langmuir e Freundlich para compostos simples empregou-se o procedimento NLIN do SAS, utilizando os modelos destas equações na forma não linear (equações (3.3.1) e (3.3.2)) e o procedimento GLM do SAS empregando estas na forma linearizada (equações (4.8.1) e (4.8.2)).

Os resultados obtidos são apresentados na tabela 5.5.1.

Tabela 5.5.1: Resultados da estimativa dos parâmetros das isotermas de adsorção para simples componentes. e: erro relativo<sup>4</sup>.

Componente		Butirato de etila	Hexanal	Decanal	Linalol
Modelo	Forma				
Lang Muir	Não Linear Eq. (4.8.2)	<sub>-1</sub>	<sub>-3</sub>	<sub>-1</sub>	<sub>-3</sub>
	Linear Eq. (4.8.4)	<sub>-2</sub>	<sub>-2</sub>	<sub>-3</sub>	<sub>-3</sub>
Freundlich	Não Linear Eq. (4.8.3)	<sub>-1</sub>	<sub>-1</sub>	$k_f=0,01495\pm0,09417$ $n_f=1,89267\pm1,866746$ $e=122,6$	$k_f=3,5846\pm6,033164$ $n_f=1,04567\pm0,1666$ $e=6,41734$
	Linear Eq. (4.8.5)	<sub>-1</sub>	<sub>-2</sub>	<sub>-2</sub>	$k_f=15,3223$ $n_f=0,9199\pm0,1167$ $e=7,579921$ $R^2=0,898$

<sup>1</sup>Não foi possível obter um ajuste.

<sup>2</sup>Obteve-se ajuste, com valores negativos para os parâmetros do modelo.

<sup>3</sup>Obteve-se ajuste, porém as estimativas dos parâmetros do modelo possuem ordem de grandeza inferior ao seu desvio padrão.

<sup>4</sup>Erro relativo médio calculado pela equação 
$$e = \frac{100}{n} * \sum_{i=1}^n \frac{|\Gamma_i^{exp} - \Gamma_i^{calc}|}{\Gamma_i^{exp}}$$

Para o butirato de etila e hexanal nenhum dos dois modelos ajustou-se aos dados experimentais. Para o decanal conseguiu-se ajustar os dados experimentais apenas ao modelo da isoterma de Freundlich na forma não linear, apesar de obter-se um erro médio relativo alto. O ajuste dos dados experimentais de equilíbrio para o linalol somente foi possível empregando-se também a isoterma de Freundlich. Observa-se que para o linalol, empregando-se a isoterma de Freundlich, as estimativas dos parâmetros desta isoterma empregando o ajuste não linear obteve-se melhor ajuste aos dados experimentais do que o emprego do ajuste linear.

Diante dos resultados insatisfatórios obtidos, e da real dificuldade encontrada na parte analítica deste trabalho para determinar-se as concentrações dos componentes com precisão necessária optou-se por tentar obter dados de projeto a partir de dados disponíveis na literatura. Sendo assim o procedimento adotado para a determinação da isoterma de adsorção para o sistema óleo essencial de laranja-sílica gel utilizado foi o de ajuste do modelo de adsorção (MFDDP) aos dados experimentais empregando a isoterma de adsorção como parâmetro de ajuste (item 7.6).

## CAPÍTULO 6

### MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DE SISTEMAS MULTICOMPONENTES EM COLUNA DE LEITO FIXO.

#### 6.1. Introdução.

Os processos de adsorção aplicados industrialmente são em muitos casos associados com operações em coluna. As partículas adsorventes são empacotadas numa coluna e o fluido que contém um ou mais dos componentes dos adsorbatos fluem no leito. Adsorção inicia-se na entrada da coluna e prossegue até a saída. No curso da adsorção uma zona saturada é formada na entrada da coluna, e uma zona com aumento de concentração é formada na parte frontal. A transferência de massa do fluido para o adsorvente ocorre nesta região chamada de zona de transferência de massa (ZTM). Quando os componentes adsorvíveis começam a serem detectados no efluente, significa que a ZTM destes aproximam-se da saída do leito, obtendo-se a partir deste momento suas curvas de rupturas (Suzuki, 1990).

O primeiro passo para a simulação de um processo real é a elaboração de um modelo matemático que seja capaz de reproduzi-lo com uma precisão adequada. Com o conhecimento do modelo matemático que descreva o processo adequadamente e métodos numéricos (ou analíticos quando possíveis) para sua solução pode-se estudar a influência de qualquer variável ou parâmetro que influi no sistema, evitando-se a realização de experimentos geralmente caros e laboriosos necessários ao scale-up do processo.

Para a elaboração de um projeto e scale-up de um processo de adsorção em leito fixo é necessário o conhecimento dos mecanismos de transferência de massa envolvidos, de modo a incorporá-los no modelo matemático que descreva o processo, além da estimativa de seus parâmetros. Considerando-se que o mecanismo de transporte intrapartícula seja apenas por difusão nos poros, e que prevaleça o equilíbrio local entre a fase adsorvida e a fase fluida intrapartícula, estes parâmetros são: a dispersão axial, o coeficiente de transferência de massa

da fase fluida, as difusividades intrapartículas, além do conhecimento da isoterma de adsorção.

Diversos são os modelos matemáticos apresentados na literatura que descrevem a adsorção de solutos de uma solução num leito fixo. O modelo matemático descrito e empregado aqui inclui os principais mecanismos de transferência de massa encontrados em leito fixo, que são: o mecanismos de difusão intrapartícula, que no presente trabalho foi considerado como sendo descrito pela difusão nos poros, resistência à transferência de massa no filme da fase fluida externo a partícula e a dispersão axial na fase fluida, modelo este o qual denominaremos de modelo de difusão nos poros com fluxo disperso (MDPFD).

Um procedimento largamente empregado na literatura é a determinação através de experimentos realizados em sistemas em bateladas da isoterma de adsorção e das difusividades intrapartículas dos componentes no adsorvente. Os resultados obtidos ao aplicar este procedimento para determinar as isotermas de adsorção para os componentes do óleo essencial de laranja foram insatisfatórios, devido aos erros analíticos, assim como a dificuldade de ajustes dos parâmetros do modelo da isoterma de adsorção multicomponente aos dados experimentais. Maiores detalhes são dados na seção 5.5. Não se dispo de relações termodinâmicas dos componentes entre as fases fluida e adsorvida confiáveis, a etapa de determinação dos valores da difusividade intrapartícula por ajuste de um modelo de adsorção aos dados experimentais da cinética de adsorção em banho finito não foi possível de ser realizada. Além disso, os resultados da realização de experimentos da cinética de adsorção em banho finito estariam sujeitos aos mesmos erros analíticos determinados na etapa da obtenção das isotermas de adsorção. A descrição do procedimento para obtenção da difusividade intrapartícula empregando o ajuste entre modelos matemáticos e dados experimentais da adsorção em banho finito, inicialmente proposto neste trabalho encontra-se descrito no apêndice 6.1, porém não foi aplicado ao estudo da adsorção dos componentes do óleo essencial de laranja.

Diante das dificuldades encontradas, foi proposta a simulação do processo de adsorção em leito fixo para o sistema em estudo, isto é, o óleo essencial de laranja pela sílica gel, empregando dados disponíveis na literatura (Marques, 1997).

Os parâmetros cinéticos (coeficiente de transferência de massa na fase fluida, coeficiente de difusão intrapartícula, o coeficiente de dispersão axial) para o MDPFD proposto para a simulação do processo de adsorção dos componentes oxigenados do óleo essencial de laranja na sílica gel foram obtidos por correlações empíricas apresentadas na literatura, sendo os parâmetros termodinâmicos (isoterma de adsorção) obtidos por ajuste do modelo aos dados experimentais.

Este item contém mais duas seções; a seção 6.2 que apresenta a modelo matemático empregado para descrever o MDPFD, obtido a partir de balanços de massas diferenciais para os componentes dentro do volume de controle em estudo (coluna de adsorção) e a seção 6.3 onde são adimensionalizadas os sistemas de equações que descrevem o MDPFD. O item 6.2 muitas vezes refere-se a equações que foram desenvolvidas no apêndice 6.1 (modelagem matemática do processo de adsorção de sistemas multicomponentes em batelada), isto ocorre porque o balanço de massa intrapartícula é o mesmo seja a adsorção em leito fixo ou em batelada, alterando apenas as condições de contorno e a nomenclatura de algumas variáveis.

Com relação à nomenclatura será adotado o seguinte procedimento, variáveis cujas definições para o modelamento em banho finito e leito fixo são iguais, estão definidas no apêndice 6.1. Para as variáveis cujas simbologias adotadas foram as mesmas para a adsorção em banho finito, porém diferem na definição será empregado como sobrescrito um \* para diferenciar a notação, indicando tratar-se das variáveis medidas no leito fixo, e, portanto variáveis que são funções, além do tempo e/ou da posição radial da partícula do adsorvente, da posição axial do leito.

## 6.2. Modelo matemático.

Neste item são apresentadas as equações obtidas a partir do balanço de massa diferencial num elemento de volume do sistema em estudo para os componentes do óleo essencial de laranja. Na figura 6.1 é representado um elemento do volume do sistema em estudo, que corresponde a uma coluna contendo como leito fixo partículas esféricas de um material adsorvente, a sílica gel.

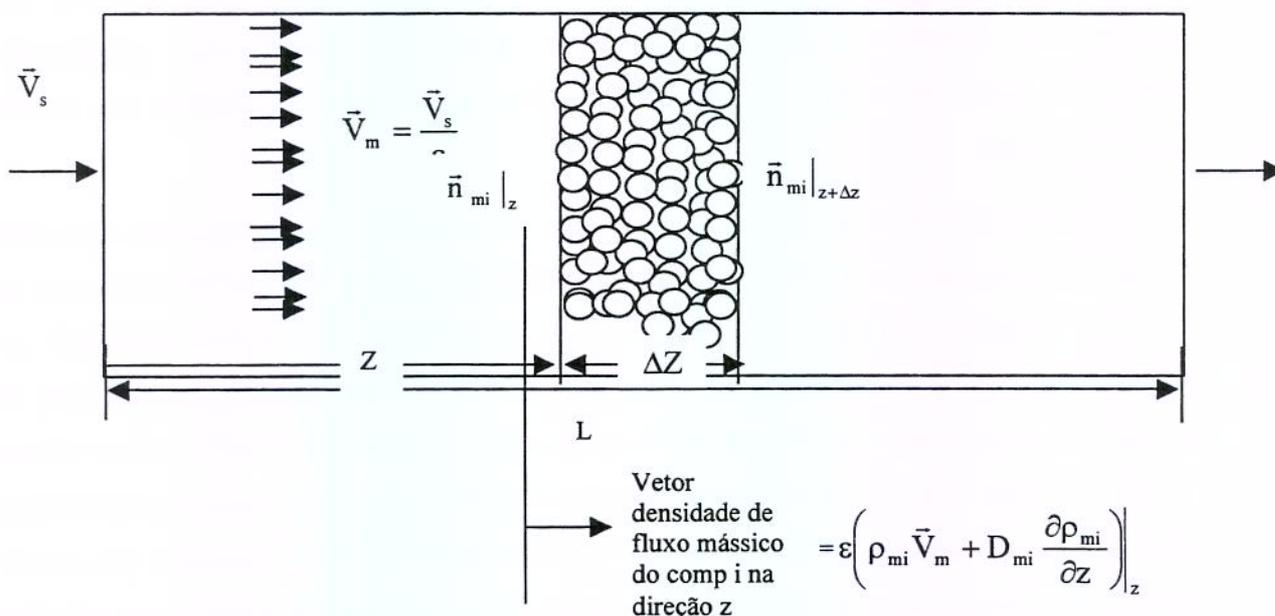


Figura 6.1: Elemento do volume de controle (leito fixo empacotado).

### 6.2.1 Balanço de massa na fase móvel.

Na elaboração do modelo matemático que descreve o balanço de massa na fase móvel de um elemento de volume da coluna para cada componente presente nesta foram feitas as seguintes suposições:

- ◇ Leito uniforme, formado por partículas de adsorvente esféricas de tamanho, forma e porosidade uniformes.
- ◇ Sistema a temperatura constante.

- ⇒ O óleo essencial de laranja será tratado como uma solução multicomponente diluída, cujo solvente é o d-limoneno.
- ⇒ Ausência de reações químicas.
- ⇒ Escoamento unidirecional, na direção axial ao leito.

O balanço de massa para cada componente na fase móvel num elemento de volume da coluna é dado por:

$$\begin{aligned} & \left( \begin{array}{l} \text{Taxa de massa do componente } i \\ \text{que entra no volume de controle em } z \end{array} \right)_{\text{fase } m} + \left( \begin{array}{l} \text{Taxa de massa do componente } i \\ \text{que é gerada no volume de controle} \end{array} \right)_{\text{fase } m} = \\ & = \left( \begin{array}{l} \text{Taxa de massa do componente } i \\ \text{que sai no volume de controle em } z + \Delta z \end{array} \right)_{\text{fase } m} + \left( \begin{array}{l} \text{Taxa de massa do componente } i \\ \text{que é acumulada no volume de controle} \end{array} \right)_{\text{fase } m} \end{aligned}$$

Expressando este balanço de massa em termos da concentração do componente  $i$  na fase móvel (fase  $m$ ) obtém-se a equação:

$$\begin{aligned} \varepsilon_m (\rho_{mi} \bar{V}_{mi})_z A_t + \varepsilon_m \dot{r}_{mi} A_t \Delta z \\ = \varepsilon_m (\rho_{mi} \bar{V}_{mi})_{z+\Delta z} A_t + \varepsilon_m \frac{\partial \rho_{mi}}{\partial t} A_t \Delta z \end{aligned} \quad i = 1, \dots, NC - 1 \quad (6.2.1)$$

em que:

$\varepsilon_m$ : Fração volumétrica da fase móvel ( $m$ ), corresponde ao volume da fase móvel no volume de controle (coluna de adsorção) [adimensional].

$\rho_{mi}$ : Concentração mássica do componente  $i$  por unidade de volume da fase  $m$  [ $ML^{-3}$ ].

$\bar{V}_{mi}$ : Vetor velocidade média local do componente  $i$  no interior da fase  $m$ , em relação a eixos fixos [ $LT^{-1}$ ].

$\dot{r}_{mi}$ : Taxa de produção de massa do componente  $i$  por unidade de volume da fase  $m$  [ $ML^{-3}T^{-1}$ ].

$A_t$ : Área da seção transversal da coluna [ $L^2$ ].

t: Tempo [T].

z: Coordenada axial [L].

NC: Número de componentes presentes na fase fluida, onde o NC-ésimo componente é o d-limoneno.

O termo  $(\rho_{mi} \vec{V}_{mi})$  corresponde ao vetor densidade de fluxo mássico com relação a eixos fixos, definido por:

$$\bar{n}_{mi} = \rho_{mi} \vec{V}_{mi} \quad (6.2.2)$$

Aplicando a série de Taylor na variável  $\bar{n}_{mi}$ , e desprezando os termos da derivada de ordem superior a 2, obtém-se:

$$\left. \frac{\partial \bar{n}_{mi}}{\partial z} \right|_z = \frac{\bar{n}_{mi}|_{z+\Delta z} - \bar{n}_{mi}|_z}{\Delta z} \quad (6.2.3)$$

Dividindo a equação do balanço de massa do componente i na fase móvel por  $A_t \Delta z$  (volume do elemento de controle), e empregando a equação (6.2.2) e a equação (6.2.3) obtém-se:

$$\varepsilon_m \frac{\partial \rho_{mi}}{\partial t} = \varepsilon_m \left. \frac{\partial \bar{n}_{mi}}{\partial z} \right|_z + \varepsilon_m \dot{r}_{mi} \quad (6.2.4)$$

A equação acima escrita na forma tridimensional e aplicada a uma fase  $\alpha$  genérica dentro do volume de controle é dada por:

$$\frac{\partial}{\partial t} [v_\alpha \rho_{\alpha i}] + \text{div} [v_\alpha \bar{n}_{i\alpha}] = v_\alpha \dot{r}_{\alpha i} \quad (6.2.5)$$

em que:

$\alpha=1,2,\dots,m$  fases dentro do volume de controle.

<sup>1</sup> As baixas concentrações dos componentes i (I=1, 2, ..NC-1) no componente NC, o vetor velocidade média mássica da mistura pode ser substituído pelo vetor velocidade média local, que é o vetor velocidade para um fluido puro.

$v_\alpha$ : Fração volumétrica da fase  $\alpha$  que corresponde ao volume da fase  $\alpha$  pelo volume de controle [adimensional].

O vetor densidade de fluxo mássico do componente  $i$  na fase móvel com relação a eixos fixos pode ser descrito como:

$$\bar{n}_{mi} = \rho_{mi} \bar{V}_{mi} = \bar{j}_{mi} + \rho_{mi} \bar{V}_m \quad (6.2.6)$$

em que:

$\bar{n}_{mi}$  : Vetor densidade de fluxo mássico do componente  $i$  no interior da fase  $m$ , relativo a eixos fixos [ $ML^{-2}T^{-1}$ ];

$\bar{j}_{mi}$ : Vetor densidade de fluxo mássico do componente  $i$  no interior da fase  $m$ , relativo a um eixo movendo-se com a velocidade  $\bar{V}_m$ , o vetor velocidade média mássica da mistura na fase  $m$  [ $ML^{-2}T^{-1}$ ].

$\bar{V}_m$ : Vetor velocidade média local da fase  $m$  no interior do leito (velocidade intersticial) [ $LT^{-1}$ ].

Definindo o termo  $\bar{j}_{mi}$  como uma relação linear com o gradiente de concentração mássico do componente  $i$ , tem-se:

$$\bar{j}_{mi} = -D_{mi} \bar{\nabla} \rho_{mi} \quad (6.2.7)$$

em que:

$D_{mi}$ : Coeficiente de difusão efetivo do componente  $i$  no interior da fase móvel, também denominado de coeficiente de dispersão axial, sendo considerado o mesmo para todos os componentes [ $L^2T^{-1}$ ].

$\bar{\nabla} \rho_{mi}$ : Gradiente de  $\rho_{mi}$ .

Empregando-se as equações (6.2.6) e (6.2.7) na equação (6.2.5), aplicada à fase móvel obtém-se:

$$\frac{\partial}{\partial t} [\varepsilon_m \rho_{mi}] + \text{div} \left[ \varepsilon_m \left( \rho_{mi} \bar{V}_m - D_{mi} \bar{\nabla} \rho_{mi} \right) \right] = v_m \dot{r}_{mi} \quad (6.2.8)$$

Na ausência de reações químicas, que possam levar a uma geração ou depleção do componente  $i$  dentro da fase móvel, o termo  $\dot{r}_{mi}$  pode ser empregado para representar o fluxo de massa do componente  $i$  da fase móvel para a fase intrapartícula dentro do volume de controle, que promove no caso da adsorção a depleção do componente  $i$  na fase fluida. Neste caso o termo  $\dot{r}_{mi}$  pode ser descrito em termos da variação da concentração do componente  $i$  dentro da partícula do adsorvente contido no elemento de volume de controle, assim:

$$\left( \begin{array}{c} \text{Taxa de massa do componente } i \\ \text{que é gerada no volume de controle} \end{array} \right)_{\text{fase móvel}} = \left( \begin{array}{c} \text{Variação da massa do componente } i \\ \text{dentro da partícula do adsorvente contido} \\ \text{no volume de controle} \end{array} \right)_{\text{fase intrapartícula}}$$

ou seja:

$$\varepsilon_m \dot{r}_{mi} = (1 - \varepsilon_m) \frac{\partial \bar{\rho}_{pi}}{\partial t} \quad (6.2.9)$$

em que:

$\bar{\rho}_{pi}$ : Concentração média mássica do componente  $i$  na fase intrapartícula que expressa por massa de  $i$  por unidade de volume da partícula do adsorvente  $[ML^{-3}]$ .

Considerando o sistema unidirecional, na direção axial do leito e empregando a equação (6.2.9) na equação (6.2.8):

$$\varepsilon_m \frac{\partial \rho_{mi}}{\partial t} + \varepsilon_m \bar{V}_m \frac{\partial \rho_{mi}}{\partial z} - \varepsilon_m D_m \left( \frac{\partial^2 \rho_{mi}}{\partial z^2} \right) = (1 - \varepsilon_m) \frac{\partial \bar{\rho}_{pi}}{\partial t} \quad (6.2.10)$$

Para obtenção da equação acima foi considerados a densidade da fase móvel e o coeficiente de dispersão axial constantes e o fluxo empistonado. Dividindo a equação anterior pela massa molecular do componente  $i$  ( $M_i$ ) obtém-se:

$$\varepsilon_m \frac{\partial C_{mi}}{\partial t} + \varepsilon_m \bar{V}_m \frac{\partial C_{mi}}{\partial z} - \varepsilon_m D_m \left( \frac{\partial^2 C_{mi}}{\partial z^2} \right) = (1 - \varepsilon_m) \frac{\partial \bar{Q}_{pi}}{\partial t} \quad (6.2.11)$$

em que:

$C_{mi}(t, z)$ : Concentração molar do componente  $i$  por unidade de volume da fase  $m$  [ $NL^{-3}$ ].

$\bar{Q}_{pi}^*(t, z)$ : Concentração média molar do componente  $i$  na fase intrapartícula expressa por mol de  $i$  por unidade de volume da partícula do adsorvente [ $NL^{-3}$ ].

A variação de  $\bar{Q}_{pi}^*$  com o tempo pode ser descrito em termos do coeficiente de transferência de massa no filme líquido externo a partícula adsorvente ( $K_{fi}$ ) empregando a equação (A6.3.27) cuja obtenção é descrita no apêndice A6.3, obtendo-se:

$$\varepsilon_m \frac{\partial C_{mi}(t, z)}{\partial t} + \varepsilon_m \bar{V}_m \frac{\partial C_{mi}(t, z)}{\partial z} - \varepsilon_m D_m \left( \frac{\partial^2 C_{mi}(t, z)}{\partial z^2} \right) = \frac{3(1 - \varepsilon_m)}{R} K_{fi} [C_{mi}(t, z) - C_{fpi}^*(t, R_p, z)] \quad i = 1, \dots, NC - 1 \quad (6.2.12)$$

em que:

$C_{fpi}^*(t, r, z)$ : Concentração molar do componente  $i$  na fase fluida por unidade de volume da fase macro-mesoporos [ $NL^{-3}$ ].

$R_p$ : Raio da partícula do adsorvente [L].

Para a solução deste sistema de equações são necessárias  $NC-1$  condições iniciais e  $2x(NC-1)$  condições de contorno, fornecidas pelos seguintes sistemas de equações:

$$C_{mi}(t = 0, z) = 0 \quad (6.2.13)$$

$$C_{mi}(t, z = 0) = C_{mi}^0 \quad (6.2.14)$$

$$\bar{V}_m C_{mi}^0 = \bar{V}_m C_{mi}(t, z = 0+) - D_m \left( \frac{\partial C_{mi}(t, z = 0+)}{\partial z} \right) \quad (6.2.15)$$

$$\frac{\partial C_{mi}(t, z = L)}{\partial z} = 0 \quad (6.2.16)$$

em que:

$C_{mi}^0$ : Concentração molar inicial do componente  $i$ , onde para o processo em leito fixo corresponde a concentração de alimentação do componente  $i$  na fase fluida [ $NL^{-3}$ ].

A condição de contorno descrita pelo sistema de equação (6.2.15) é conhecida como condição de contorno de Danckwerts. Para a solução destes sistemas de equações faz-se necessário o conhecimento de  $C_{fpi}^*(t, R_p, z)$ , que é obtido a partir do balanço de massa intrapartícula descrito no próximo item.

### 6.2.2 Equação do balanço de massa na fase estacionária (intrapartícula).

Na modelagem da adsorção em coluna de leito fixo será considerado para descrever o balanço de massa na fase estacionária o modelo de difusão nos poros, como já citado. O balanço de massa na fase estacionária para o modelo de difusão nos poros foi desenvolvido no apêndice 6.1 (item A6.3.2), sendo dado pelo sistema de equações diferenciais parciais (A6.3.29) que após modificação da nomenclatura de algumas variáveis (emprego do superescrito \* para indicar que se referem a medidas realizadas no leito fixo) tem-se:

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_{fpi}^*(t, r, z)}{\partial t} + \rho_{bulk} \frac{\partial \Gamma_i^*(t, r, z)_i}{\partial t} = \varepsilon_p D_{fpi} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \left( \frac{\partial C_{fpi}^*(t, r, z)}{\partial r} \right) \quad (6.2.17)$$

em que as variáveis  $\varepsilon_p$ ,  $\rho_{bulk}$ ,  $r$ ,  $D_{fpi}$  estão definidas no apêndice 6.1, e:

$\Gamma_i^*(t, r, z)$ : Concentração molar do componente  $i$  na fase adsorvida expressa em termos de moles do componente  $i$  adsorvido por unidade de massa do adsorvente [ $NM^{-1}$ ].

No início do processo de adsorção o material adsorvente está isento de substâncias adsorvidas, sendo este fato descrito pelas condições iniciais:

$$C_{fpi}^*(0, r, z) = \Gamma_i^*(0, r, z) = 0 \quad (6.2.18)$$

As condições de contorno, considerando a simetria da partícula do adsorvente e que o fluxo molar do componente  $i$  no filme líquido estacionário adjacente a fase estacionária é igual ao fluxo molar difusional do componente  $i$  nos macro-mesoporos na interface do adsorvente são dadas por:

$$\frac{\partial C_{fpi}^*(t, 0, z)}{\partial r} = \frac{\partial \Gamma_i^*(t, 0, z)}{\partial r} = 0 \quad (6.2.19)$$

$$\varepsilon_p D_{fpi} \left. \frac{\partial C_{fpi}^*(t, r, z)}{\partial r} \right|_{r=R} = K_{fi} (C_{mi}(t, z) - C_{fpi}^*(t, r, z)) \Big|_{r=R} \quad (6.2.20)$$

No apêndice 6.1 foi obtida a condição de contorno equivalente a equação (6.2.20) numa forma integral (equação A6.3.28), que empregando a nomenclatura para o leito fixo, é dada por:

$$K_{fi} (C_{mi}(t, z) - C_{fpi}^*(t, r, z)) \Big|_{r=R} = \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^R r^2 (\varepsilon_p C_{fpi}^*(t, r, z) + \rho_{bulk} \Gamma_i^*(t, r, z)) \cdot dr \quad (6.2.21)$$

O emprego da condição de contorno na forma integral é de especial interesse quando o método de solução numérica a ser empregado é a colocação ortogonal, procedimento sugerido no artigo de Crittenden et al. (1986).

### 6.3. Adimensionalização do MDPFD.

Para a adimensionalização dos sistemas de equações que descrevem o MDPFD foram empregados as seguintes variáveis adimensionais e grupos adimensionais definidas nas equações (6.2.22) à (6.2.26) e (6.2.27) à (6.2.29) respectivamente<sup>1</sup>.

$$C_i^*(Fo, \bar{z}) = \frac{C_{mi}(Fo^*, \bar{z})}{C_{mi}^0} \quad (6.2.22)$$

$$c_i^*(Fo^*, \bar{r}, \bar{z}) = \frac{C_{fpi}^*(Fo^*, \bar{r}, \bar{z})}{C_{mi}^0} \quad (6.2.23)$$

<sup>1</sup> O supercrisito \* foi empregado para diferenciar variáveis e grupos adimensionais cujas medidas referem-se a adsorção em leito fixo.

$$\bar{\Gamma}_i^*(Fo^*, \bar{r}, \bar{z}) = \frac{\Gamma_i^*(Fo^*, \bar{r}, \bar{z})}{\Gamma_i^{*0}} \quad (6.2.24)$$

$$\bar{z} = \frac{z}{L} \quad (6.2.25)$$

$$\bar{r} = \frac{r}{R} \quad (6.2.26)$$

$$Fo^* = \frac{\bar{V}_m t}{L} \quad (6.2.27)$$

$$Pe^* = \frac{\bar{V}_m L}{D_m} \quad (6.2.28)$$

$$St_i = \frac{K_{fi} L (1 - \varepsilon_m)}{R \bar{V}_m \varepsilon_m} \quad (6.2.29)$$

$C_i^*(Fo^*, \bar{z})$ : Concentração adimensional do componente i na fase fluida no leito fixo.

$c_i^*(Fo^*, \bar{r}, \bar{z})$ : Concentração adimensional do componente i na fase fluida dentro dos macro-mesoporos.

$\bar{\Gamma}_i^*(Fo^*, \bar{r}, \bar{z})$ : Concentração adimensional da fase adsorvida do componente i.

$\Gamma_i^{*0}$ : Concentração molar do componente i na fase adsorvida expressa em termos de moles do componente i adsorvido por unidade de massa do adsorvente, no leito fixo, em equilíbrio com  $C_i^{*0}$  [NM<sup>-1</sup>].

$Fo^*$ : Número de Fourier, adimensional.

$L$ : Comprimento da coluna [L].

$Pe^*$ : Número de Peclet no leito fixo [adimensional].

$St_i$ : Número de Stanton para o componente i [adimensional].

$\bar{r}$ : Posição radial adimensional.

$\bar{z}$ : Posição axial adimensional.

O balanço de massa para cada componente na fase fluida externa as partículas do adsorvente no leito fixo (sistema de equações diferenciais parciais 6.2.12) é dado na forma adimensional por:

$$\frac{\partial C_i^*(F_o^*, \bar{z})}{\partial F_o^*} + \frac{\partial C_i^*(F_o^*, \bar{z})}{\partial \bar{z}} = \frac{1}{Pe^*} \frac{\partial^2 C_i^*(F_o^*, \bar{z})}{\partial \bar{z}^2} - 3St_i \left( C_i^*(F_o^*, \bar{z}) - c_i^*(F_o^*, \bar{r}, \bar{z}) \right)_{\bar{r}=1} \quad (6.2.30)$$

Sendo as condições iniciais e de contorno dadas pelos sistemas de equações (6.2.13) a (6.2.16) cujas formas adimensionais são dadas pelos respectivos sistemas de equações:

$$C_i^*(F_o^*, \bar{z})_{F_o^*=0} = 0 \quad \bar{z} \geq 0 \quad (6.2.31)$$

$$C_i^*(F_o^*, \bar{z})_{\bar{z}=0} = 1 \quad \forall F_o^* \quad (6.2.32)$$

$$(1 - C_i^*(F_o^*, \bar{z} = 0)) = -\frac{1}{Pe^*} \left( \frac{\partial C_i^*(F_o^*, \bar{z})}{\partial \bar{z}} \right)_{\bar{z}=0} \quad (6.2.33)$$

$$\left. \frac{\partial C_i^*(F_o^*, \bar{z})}{\partial \bar{z}} \right|_{\bar{z}=1} = 0 \quad (6.2.34)$$

Com a adimensionalização do sistema de equações que descrevem o balanço de massa intrapartícula e as respectivas condições iniciais e de contorno (sistemas de equações 6.2.17 a 6.2.20) obtém-se:

$$\begin{aligned} (1 + \gamma_i) \frac{\partial \bar{c}_i^*(F_o^*, \bar{r}, \bar{z})}{\partial F_o^*} + \gamma_i \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{NC} \frac{\partial \bar{\Gamma}_i^*(F_o^*, \bar{r}, \bar{z})}{\partial \bar{c}_j^*(F_o^*, \bar{r}, \bar{z})} \frac{\partial \bar{c}_j^*(F_o^*, \bar{r}, \bar{z})}{\partial F_o^*} \\ = \left( \frac{LD_{fpi}}{\bar{V}_m R^2} \right) \left\{ \frac{1}{\bar{r}^2} \frac{\partial}{\partial \bar{r}} \bar{r}^2 \frac{\partial}{\partial \bar{r}} [c_i(F_o^*, \bar{r}, \bar{z})] \right\} \end{aligned} \quad (6.2.35)$$

$$c_i^*(F_o^*, \bar{r}, \bar{z}) = \bar{\Gamma}_i^*(F_o^*, \bar{r}, \bar{z}) = 0 \quad (6.2.36)$$

$$\frac{\partial c_i^*(F_o^*, 0, \bar{z})}{\partial \bar{r}} = \frac{\partial \bar{\Gamma}_i^*(F_o^*, 0, \bar{z})}{\partial \bar{r}} = 0 \quad (6.2.37)$$

$$\left. \frac{\partial c_i^*(F_o^*, \bar{r}, \bar{z})}{\partial \bar{r}} \right|_{\bar{r}=1} = \frac{K_{fi}^* R}{\varepsilon_p D_{fpi}} (C_i^*(F_o^*, \bar{z}) - c_i^*(F_o^*, \bar{r}, \bar{z})_{\bar{r}=R}) \quad (6.2.38)$$

em que:

$$\gamma_i = \frac{\rho_{bulk} \Gamma_i^*}{\varepsilon_p C_{fi}^0} \quad (6.2.39)$$

Os sistemas de equações que descrevem o balanço de massa intrapartícula podem ser adimensionalizado empregando-se uma variável  $\bar{Q}_i^*(F_o^*, \bar{r}, \bar{z})$ , cuja definição é similar a variável  $\bar{Q}_i(F_o^*, \bar{r})$  definida no apêndice 6.1 pela equação (A6.4.3), sendo dada por:

$$\bar{Q}_i^*(F_o^*, \bar{r}, \bar{z}) = \varepsilon_p c_i^*(F_o^*, \bar{r}, \bar{z}) + \frac{\rho_{bulk} \Gamma_i^*}{C_{fi}^0} \bar{\Gamma}_i(F_o^*, \bar{r}, \bar{z}) \quad (6.2.40)$$

O objetivo de empregar esta variável é o mesmo que citado no modelamento matemático da adsorção em banho agitado, ou seja, simplificar as equações e evitar o emprego das derivadas das isotermas (ver item A6.4 do apêndice 6.1), procedimento este vantajoso quando se aplica a colocação ortogonal.

Empregando a variável  $\bar{Q}_i^*(F_o^*, \bar{r}, \bar{z})$ , o balanço de massa intrapartícula para o modelo de difusão nos poros (sistema de equações 6.2.17) e suas respectivas condições iniciais (6.2.18) e de contorno (6.2.20), são dadas pelos seguintes sistemas de equações na forma adimensional:

$$\frac{\partial \bar{Q}_i^*(F_o^*, \bar{r}, \bar{z})}{\partial F_o^*} = \left( \frac{L \varepsilon_p D_{fpi}}{\bar{V}_m R^2} \right) \left\{ \frac{1}{\bar{r}^2} \frac{\partial}{\partial \bar{r}} \bar{r}^2 \frac{\partial}{\partial \bar{r}} [\bar{Q}_i^*(F_o^*, \bar{r}, \bar{z})] \right\} \quad (6.2.41)$$

$$\bar{Q}_i^*(F_o^*, \bar{r}, \bar{z}) = c_i^*(F_o^*, \bar{r}, \bar{z}) = \Gamma_i^*(F_o^*, \bar{r}, \bar{z}) = 0 \quad (6.2.42)$$

$$\frac{\partial}{\partial F_o^*} \int_0^1 \bar{Q}_i^*(F_o^*, \bar{r}, \bar{z}) \cdot \bar{r}^2 d\bar{r} = \frac{L K_{fi}^*}{\bar{V}_m R} (C_i^*(F_o^*, \bar{z}) - c_i^*(F_o^*, \bar{r}, \bar{z})_{\bar{r}=R}) \quad (6.2.43)$$

juntamente com o sistema de equações (6.2.37).

$$\frac{\partial}{\partial Fo^*} \int_0^1 \bar{Q}_i(Fo^*, \bar{r}, \bar{z}) \cdot \bar{r}^2 d\bar{r} = \frac{LK_{fi}^*}{V_m R} (C_i^*(Fo^*, \bar{z}) - c_i^*(Fo^*, \bar{r}, \bar{z})_{r=R}) \quad (6.2.43)$$

juntamente com o sistema de equações (6.2.37).

No capítulo 7, item 7.2.1 é descrita a aplicação do método de diferenças finitas explícito, para a resolução destes sistemas de equações.

## CAPÍTULO 7

### SIMULAÇÃO DO PROCESSO DA ADSORÇÃO DE COMPOSTOS OXIGENADO NA SÍLICA GEL EM LEITO FIXO.

#### 7.1. Introdução.

Inúmeras são as áreas onde se estudam novas aplicações da adsorção como processo de separação, motivadas principalmente pelo contínuo desenvolvimento de novos materiais adsorventes. Porém para a aplicação da adsorção num novo processo de separação tornar-se viável tecnicamente e economicamente é necessário muito estudo. Um projeto mal dimensionado pode tornar o processo relativamente caro, inviabilizando-o. Um projeto adequado de um adsorvedor em escala industrial inclui estudos em escala laboratorial e piloto que geralmente são caros e consomem um longo tempo.

Para o projeto de um processo de adsorvedor em leito fixo requer-se o conhecimento dos aspectos termodinâmicos do sistema solução-adsorvente e de dados da cinética do processo.

A relação termodinâmica entre uma solução contendo espécies adsorvíveis e o adsorvente em contato com a solução no equilíbrio é a isoterma de adsorção. Esta relaciona as concentrações dos componentes na fase da solução com as concentrações destes na fase adsorvida, no equilíbrio. A isoterma de adsorção constitui uma parte da informação necessária para o cálculo da cinética de adsorção, assim como no desenvolvimento de projetos de sistemas de adsorção. Nos processos em leito fixo com a suposição de equilíbrio local, com dados das isotermas de adsorção dos componentes, juntamente com balanços de massas globais, pode-se estimar a performance do leito fixo, ou seja sua capacidade máxima de adsorção (Wang & Tien, 1982). Nas operações práticas, a capacidade máxima do adsorvente não é utilizada devido aos efeitos de transferência de massa envolvidos no processo de adsorção (Suzuki, 1990).

O conhecimento da isoterma de adsorção para os componentes presentes na solução é a primeira informação necessária para o estudo de um processo de

adsorção. Tratando-se de sistemas onde apenas um componente é adsorvido a obtenção da isoterma de adsorção através de ajuste de um modelo desta aos dados experimentais é simples. Porém as maiorias dos processos de adsorção de interesse industriais envolvem a adsorção de mais de uma substância (adsorção de multicomponentes), como ocorre no presente caso em estudo. Nesta situação, ocorre interações e competições entre os componentes, que em contraste, não existem na adsorção de um componente simples (Calligaris & Tien, 1982). Estes efeitos de interações e competições entre os componentes podem se manifestar de dois modos: (1) competição no processo de transferência de massa, dentro e nas vizinhanças do adsorvente e (2) no deslocamento do adsorvente das espécies de adsorvatos que possuem uma menor afinidade de adsorção em favor das espécies com maiores afinidades. Este último efeito é ilustrado pela curva de ruptura dos componentes com menores afinidades pelo adsorvente que atinge valores de concentrações superiores ao de seus valores iniciais por um intervalo de tempo, como consequência de seu deslocamento do adsorvente por componentes com maiores afinidades de adsorção (Hsieh et al, 1977). Como as maiorias dos processos de separação de interesse industriais envolvem mistura de componentes, existe um interesse na obtenção de dados de adsorção para sistemas multicomponentes. Porém no caso de adsorção de multicomponentes a determinação experimental da isoterma de adsorção torna-se difícil ou mesmo impraticável se o número de componentes adsorvidos é maior que três, dificuldade esta encontrado no desenvolvimento deste trabalho. Mesmo com a disponibilidade de dados experimentais, existe a dificuldade do ajuste destes a uma forma analítica, uma vez que mais espécies significam mais variáveis a serem consideradas. Além disso em muitos casos a completa identificação de todos os componentes da solução é impossível (Wang & Tien, 1982), como ocorre em processos de purificação de água por adsorção.

A disponibilidade de dados experimentais na literatura para adsorção dos compostos oxigenados do óleo essencial de laranja em leito fixo de sílica-gel (Marques, 1997) o qual apresenta além da “curva de ruptura dos componentes adsorvidos”, todos os parâmetros experimentais necessários para a simulação do

processo, a exceção das isotermas, motivou-nos a empregar estes dados experimentais para estudar o modelo matemático de difusão em leito fixo proposto no capítulo 6 (MDPFD) empregando como parâmetros de ajuste o modelo da isoterma de adsorção a ser utilizado. Marques (1997) adotou intervalos de cinco minutos para as retiradas e análises das amostras para medidas das concentrações dos componentes do óleo essencial de laranja na saída da coluna de adsorção. Apesar, de que os dados experimentais para a construção da curva de ruptura devem ser instantâneos, empregou-se os dados de Marques (1997) cujas medidas das concentrações dos componentes referem-se aos valores médios das concentrações dos componentes nos cinco minutos de coleta.

O fato de ter tomado a isoterma de adsorção como parâmetro de ajuste se deve a dificuldade encontrada em determinar experimentalmente as isotermas de adsorção para os componentes do óleo essencial, conforme discutido no capítulo 5 item 5.5, aliado ao fato da disponibilidade na literatura de correlações para estimativas dos parâmetros cinéticos de transferência de massa, dados estes também necessários para a simulação.

Vários são os métodos numéricos para a solução de equações diferenciais parciais. Quatro métodos são geralmente empregados para a solução das equações obtidas do balanço de massa de um processo de adsorção em leito fixo, são estes: o método dos volumes finitos, o de colocação ortogonal, o de elementos finitos e de diferenças finitas. No presente trabalho foi testado o método de colocação ortogonal, porém sem sucesso, e diferenças finitas. Empregando-se o método de colocação ortogonal obteve-se soluções oscilatórias. No item 7.2 são abordados os fundamentos do método de diferenças finitas explícito, sendo estes aplicados ao problema em estudo (MDPFD). No item 7.3. são apresentados os princípios básicos do método complex, empregado para a otimização dos parâmetros da isoterma de adsorção.

No item 7.4 deste capítulo são citados os métodos empregados para determinar os parâmetros cinéticos; coeficiente de difusividade, coeficiente de transferência de massa na fase fluida e coeficiente de dispersão axial,

considerando os componentes do óleo essencial de laranja, um pseudocomponente. Neste item também são especificados os componentes agrupados na formação do pseudocomponente, empregados para o cálculo da isoterma de adsorção e dos parâmetros cinéticos.

O item 7.5 apresenta as curvas de rupturas experimentais dos componentes do óleo essencial de laranja (obtidas do trabalho de Marques (1997)), assim como do pseudocomponente (formado pelo agrupamento dos componentes do óleo) empregado neste trabalho.

No item 7.6. são apresentados os resultados obtidos da simulação da adsorção do pseudocomponente empregando-se os dados experimentais de Marques (1997), para as diferentes isotermas de adsorção e parâmetros cinéticos testados no ajuste do modelo MDPFD aos dados experimentais.

Numa etapa posterior (item 7.7), empregando-se o MDPFD e a isoterma linear otimizada, avaliou-se através de simulações a influência dos mecanismos de transferência de massa que provocam o alargamento da zona de transferência de massa em função dos grupos adimensionais Biot ( $Bi$ ), Peclet ( $Pe$ ) e Stanton ( $St$ ) e de relações entre estes. Esta análise permite dar uma idéia dos mecanismos que controlam a taxa de adsorção em leito fixo para o sistema estudado a partir das condições a serem empregadas na execução dos experimentos. Esta informação é útil quando se pretende estimar parâmetros cinéticos empregando-se dados experimentais de adsorção em leito fixo, uma vez que para ter uma confiabilidade no ajuste de um parâmetro, este deve estar influenciando a taxa de adsorção.

## **7.2. Método numérico empregado para simulação. Método de diferenças finitas explícito.**

O método de colocação ortogonal não foi empregado nas simulações envolvendo os dados experimentais de Marques (1997), pois empregando estes dados obteve-se uma faixa dos números de Peclet e de Biot para os quais o método não se comportou bem, apresentando soluções com oscilações. Assim, apesar de diversos estudos citados na literatura comparando os métodos de colocação ortogonal e de diferenças finitas para soluções de equações diferenciais parciais indicarem que o primeiro fornece resultados mais precisos e rápidos, teve-se que lançar mão do método de diferenças finitas neste trabalho, a um custo computacional maior.

O amplo emprego do método numérico das diferenças finitas deve-se a sua facilidade de aplicação, aliado à evolução dos computadores que hoje são muito rápidos, minimizando um das desvantagens deste método, que é o longo tempo de CPU, principalmente quando se emprega o método explícito.

### **7.2.1. Aplicação do método de diferenças finitas explícito ao problema da adsorção em leito fixo empregando o MDPFD.**

Para aplicar o método das diferenças finitas ao sistema de equações que descrevem o MDPFD (equações 6.2.30 a 6.2.38) deve-se inicialmente dividir o sistema em camadas de espessura  $\Delta Z$  na coluna e de espessura  $\Delta R$  dentro das partículas, formando uma rede nodal, cuja representação esquemática e sistema de numeração é mostrada na figura 7.2.1. Como o sistema não está no estado estacionário, deve-se também determinar o incremento de tempo no qual as soluções serão obtidas.

Nos nós internos do sistema são aplicadas as equações do balanço de massa discretizadas, e nos nós localizados nas fronteiras são aplicadas as equações obtidas da discretização das condições de contorno, juntamente ou não com a equação do balanço de massa, empregando-se o método explícito das diferenças finitas para a discretização.

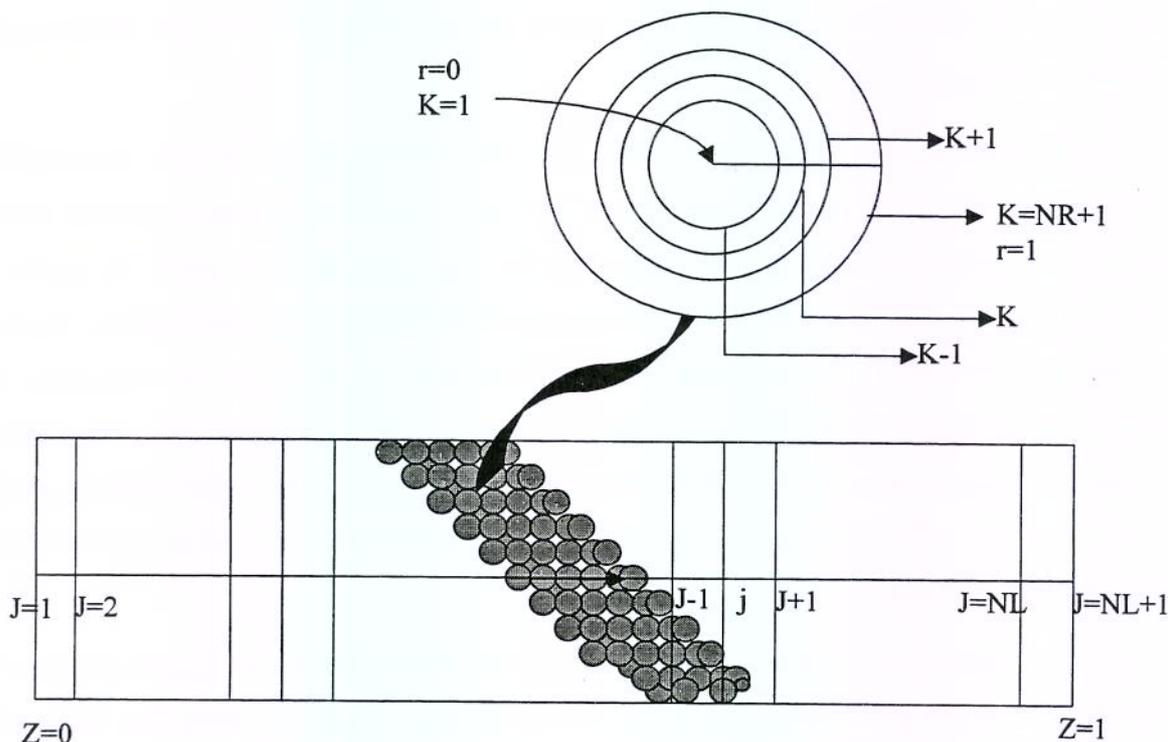


Figura 7.2.1: Posição dos nós axiais ( $j$ ) na coluna dividida em  $NL$  intervalos de adsorção e dos nós radiais ( $k$ ) para uma partícula do adsorvente dividida em  $NR$  intervalos.

Na aproximação das diferenças finitas pelo método explícito, empregado no presente trabalho, as concentrações dos componentes nos pontos nodais, seja intrapartícula ou na fase fluida externa as partículas, num instante  $t + \Delta t$  são determinadas diretamente pelos valores destas variáveis no instante  $t$ , onde são conhecidas.

Nas discretizações dos sistemas de equações que descrevem o MDPFD as seguintes aproximações foram consideradas:

(1) Para o balanço de massa na fase fluida dentro da coluna:

⊖ Expressão da diferença avançada para a derivada parcial em relação ao Fourier:

$$\frac{\partial C_i^*}{\partial Fo^*} = \frac{C_{ij}^{*t+\Delta t} - C_{ij}^{*t}}{\Delta Fo^*} \quad (7.2.1)$$

⊖ Expressão da diferença central para a derivada parcial de primeira ordem em relação ao comprimento axial adimensional.

$$\frac{\partial C_i^*}{\partial z} = \frac{C_{ij+1}^{*t} - C_{ij-1}^{*t}}{2\Delta z} \quad (7.2.2)$$

⊖ Expressão da diferença central para a derivada parcial de segunda ordem em relação ao comprimento axial adimensional.

$$\frac{\partial^2 C_i^*}{\partial z^2} = \frac{C_{ij+1}^{*t} - 2C_{ij}^{*t} + C_{ij-1}^{*t}}{(\Delta z)^2} \quad (7.2.3)$$

em que o índice t indica o tempo e o j a posição axial.

Deste modo o sistema de equações 6.2.30, que descreve o balanço de massa na fase fluida no leito após discretizado pode ser escrito como:

$$C_{ij}^{*t+\Delta t} = C_{ij+1}^{*t} \{-\alpha_1 + \alpha_2\} + C_{ij}^{*t} \{1 - 2\alpha_2 - \alpha_3\} + C_{ij-1}^{*t} \{\alpha_1 + \alpha_2\} + \alpha_3 c_{i,j,k}^{*t} \Big|_{k=NR+1} \quad (7.2.4)$$

Este sistema de equações aplica-se aos pontos nodais de j igual a 2 até NL; onde os coeficientes empregados são definidos por:

$$\alpha_1 = \frac{\Delta Fo}{2\Delta z} \quad (7.2.5)$$

$$\alpha_2 = \frac{\Delta Fo}{Pe(\Delta z)^2} \quad (7.2.6)$$

$$\alpha_3 = 3St_i \Delta Fo \quad (7.2.7)$$

Para a resolução deste sistema de ((NL-1)xNC) equações, que contém ((NL+1)xNC) incógnitas, torna-se necessário o uso de mais (2xNC) relações que são fornecidas pelo emprego das condições de contorno, descritas a seguir.

⊖ CC1: Condição de contorno na entrada da coluna.

No ponto nodal  $j=1$ , que corresponde a entrada da coluna, as concentrações foram obtidas discretizando-se a equação (6.2.33), correspondente a condição de contorno. Nesta discretização foi empregada a expressão da diferença avançada para a derivada parcial de primeira ordem em relação ao comprimento adimensional, ou seja:

$$\frac{\partial C_i^*}{\partial z} = \frac{C_{i,j+1}^{*t} - C_{i,j}^{*t}}{\Delta z} \quad (7.2.8)$$

Obtendo-se após discretização da equação (6.2.33):

$$C_{i1}^{*t} = \frac{Pe\Delta z + C_{i2}^{*t}}{Pe\Delta z + 1} \quad (7.2.9)$$

☛ CC2: Condição de contorno na saída da coluna.

Foram analisados inicialmente três procedimentos, descritos a seguir:

(1) Aplicação no ponto nodal  $NL+1$  da condição de contorno descrita pela equação (6.2.34) utilizando-se a expressão da diferença atrasada para a derivada parcial, obtendo-se:

$$\left. \frac{\partial C_i^*}{\partial z} \right|_{j=NL+1} = \frac{C_{i,NL+1}^{*t} - C_{i,NL}^{*t}}{\Delta z} = 0 \quad (7.2.10)$$

ou seja:

$$C_{i,NL+1}^{*t} = C_{i,NL}^{*t} \quad (7.2.11)$$

(2) Aplicação da equação do balanço de massa na fase fluida no ponto nodal  $j=NL+1$ , fazendo-se uso do emprego de um ponto fictício em  $j=NL+2$ , cujas concentrações dos componentes são dadas por  $C_{i,NL+2}^{*t}$ . Para o cálculo das concentrações neste ponto fictício empregou-se a discretização do sistema de equações (6.2.34) que descreve a condição de contorno na saída da coluna, utilizando-se a expressão da diferença central para a derivada parcial de primeira ordem, obtendo-se:

$$\left. \frac{\partial C_i^*}{\partial z} \right|_{j=NL+1} = \frac{C_{iNL+2}^* - C_{iNL}^*}{2\Delta z} = 0 \quad (7.2.12)$$

ou seja:

$$C_{iNL+2}^* = C_{iNL}^* \quad (7.2.13)$$

Obtendo-se o balanço de massa diferencial na fase fluida para um elemento de volume de espessura  $\frac{\Delta z}{2}$ ; discretizando-no empregando as equações (7.2.1), (7.2.2) e (7.2.3) e utilizando a equação (7.2.13) obtém-se:

$$C_{iNL+1}^{*t+\Delta t} = C_{iNL+1}^* \{1 - 4.\alpha_2 - \alpha_3\} + C_{iNL}^* \{4.\alpha_2\} + \alpha_3 C_{iNL+1,k}^* \Big|_{k=NR+1} \quad (7.2.14)$$

(3) Procedimento semelhante ao descrito em (2), porém empregando-se a expressão da diferença finita avançada para a derivada parcial de primeira ordem para a discretização do sistema de equações (6.2.34) que descreve a condição de contorno na saída da coluna, obtendo-se:

$$\left. \frac{\partial C_i^*}{\partial z} \right|_{j=NL+1} = \frac{C_{iNL+2}^* - C_{iNL+1}^*}{\Delta z} = 0 \quad (7.2.15)$$

ou seja:

$$C_{iNL+2}^* = C_{iNL+1}^* \quad (7.2.16)$$

Fazendo a mesma correção citada em (2), porém empregando-se a relação (7.2.16) obtém-se:

$$C_{iNL+1}^{*t+\Delta t} = C_{iNL+1}^* \{1 - 2.\alpha_2 - 2.\alpha_1 - \alpha_3\} + C_{iNL}^* \{2.\alpha_1 + 2.\alpha_2\} + \alpha_3 C_{i,j,k}^* \Big|_{k=NR+1} \quad (7.2.17)$$

Aplicando-se qualquer um dos três procedimentos acima, discretizando o domínio da variável  $\bar{z}$  em NL+1 pontos nodais, obtém-se um sistema de NL+1 equações algébricas que devem ser resolvidos simultaneamente.

A figura 7.2.2 apresenta os resultados das simulações obtidas da aplicação destes três procedimentos para dois valores diferentes de pontos nodais na posição axial (NL=60 e NL=180, respectivamente) empregando-se uma isoterma linear, sendo os parâmetros fictícios empregados na simulação indicados na figura. Nesta figura é graficado o resultado obtido empregando-se o método de colocação ortogonal com o uso dos mesmos parâmetros. Observa-se que a influência do procedimento adotado para a discretização das equações no ponto nodal correspondente a saída da coluna, para os dois valores de pontos nodais axiais empregados não foi significativa. Nas simulações posteriores foi empregada a equação (7.2.17) na discretização do ponto nodal localizado na saída da coluna

Nas simulações foram empregados valores de  $D_m$  100 vezes maior que o valor obtido usando-se a correlação de Butt (equação (3.5.28)) empregando-se os dados experimentais. A seleção destes valores de  $D_m$  deve-se ao fato de que nestas condições o método de colocação ortogonal mostrou-se estável.

(2) Para o balanço de massa intrapartícula, foram empregadas as seguintes aproximações para as diferenças finitas:

☉ Expressão da diferença avançada para a derivada parcial em relação ao Fourier:

$$\left. \frac{\partial c_i^*}{\partial Fo^*} \right|_{j,k} = \frac{c_{i,j,k}^{*t+\Delta t} - c_{i,j,k}^{*t}}{\Delta Fo^*} \quad (7.2.18)$$

☉ Expressão da diferença central para a derivada parcial de primeira ordem em relação ao comprimento radial adimensional.

$$\left. \frac{\partial c_i^*}{\partial \bar{r}} \right|_{j,k} = \frac{c_{i,j,k+1}^{*t} - c_{i,j,k-1}^{*t}}{2\Delta \bar{r}} \quad (7.2.19)$$

☉ Expressão da diferença central para a derivada parcial de segunda ordem em relação ao comprimento radial adimensional.

$$\frac{\partial^2 c_i^*}{\partial \bar{r}^2} = \frac{c_{i,j,k+1}^{*t} - 2c_{i,j,k}^{*t} + c_{i,j,k-1}^{*t}}{(\Delta \bar{r})^2} \quad (7.2.20)$$

onde os índices t indica o tempo, j a posição axial e k a posição radial.

Empregando estas discretizações na equação do balanço de massa intrapartícula (6.2.35) obtém-se:

$$\begin{aligned} & \left(1 + \gamma_i \frac{\partial \bar{\Gamma}_i}{\partial c_i^*}\right)^{t+\Delta t} c_{i,j,k}^{*t+\Delta t} + \gamma_i \sum_{\substack{ij=1 \\ ij \neq i}}^{NC} \frac{\partial \bar{\Gamma}_i}{\partial c_{ij}^*} \Big|^{t+\Delta t} c_{ij,j,k}^{*t+\Delta t} = \\ & = c_{i,j,k+1}^{*t} \{\beta_1 + \beta_2\} + c_{i,j,k}^{*t} \left\{ \left(1 + \gamma_i \frac{\partial \bar{\Gamma}_i}{\partial c_i^*}\right)^t - 2\beta_2 \right\} + c_{i,j,k-1}^{*t} \{-\beta_1 + \beta_2\} \end{aligned} \quad (7.2.21)$$

Os coeficientes empregados no sistema de equações acima são definidos por:

$$\beta_1 = \frac{LD_{fpi} \Delta Fo}{\bar{V}_m R^2 \bar{r}_k \Delta \bar{r}} \quad (7.2.22)$$

$$\beta_2 = \frac{LD_{fpi} \Delta Fo}{\bar{V}_m R^2 (\Delta \bar{r})^2} \quad (7.2.23)$$

$$\bar{r}_k = (k-1) \Delta \bar{r} \quad (7.2.24)$$

e  $\gamma_i$  é dado pela equação (6.2.39). A equação (7.2.21) é aplicada para k igual a 2 a NR.

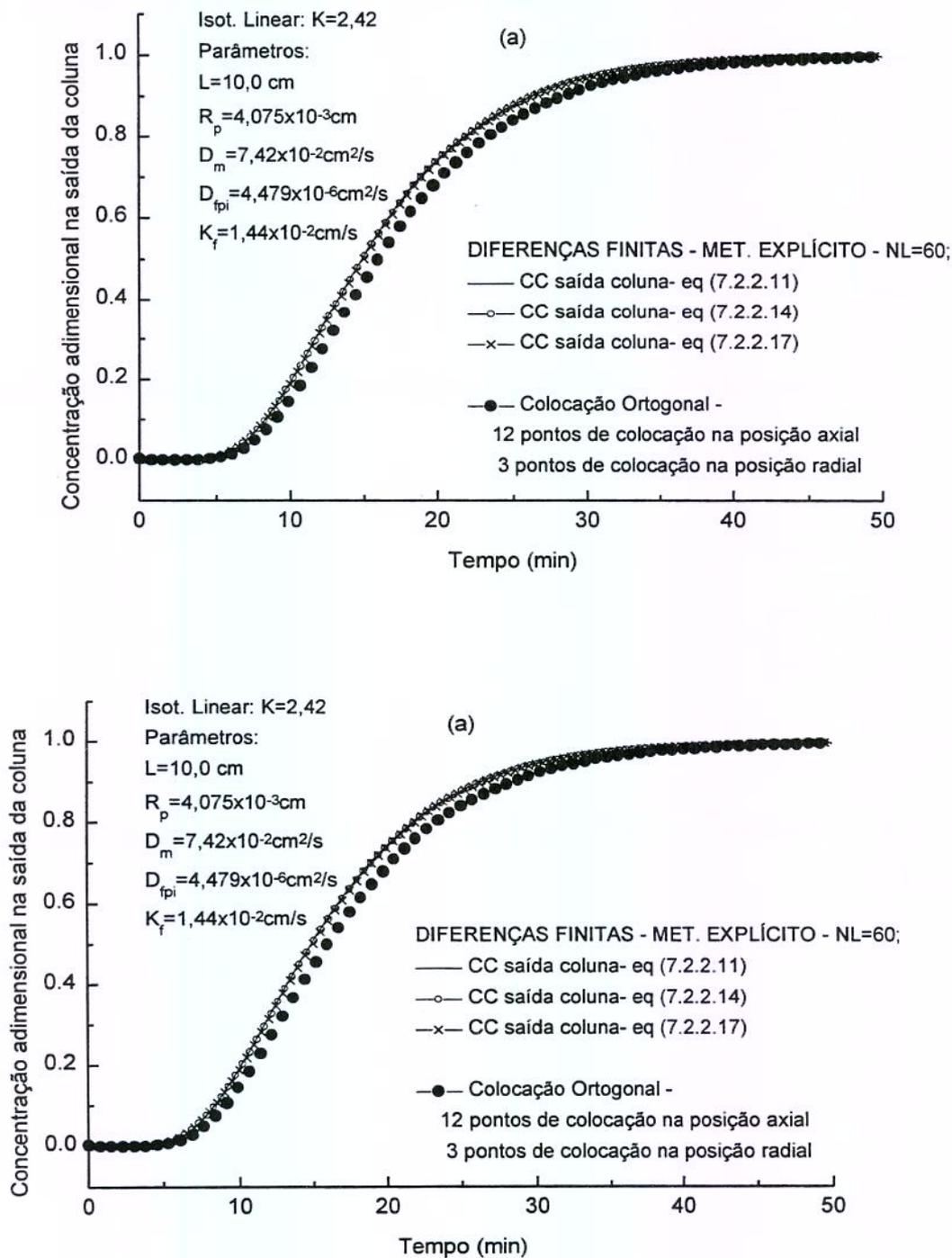


Figura 7.2.2: Efeito das diferentes formas da equação aplicada no ponto nodal na saída da coluna na curva de ruptura para um componente. (a) NL=60 (b) NL=180.

Para a resolução deste sistema de  $((NR-1) \times NC)$  equações, que contém  $((NR+1) \times NC)$  incógnitas, torna-se necessário o uso de mais  $(2 \times NC)$  relações que são fornecidas pelo emprego das condições de contorno, juntamente ou não com as equações de balanço de massa, cujo procedimento empregado é detalhado a seguir:

☛ CC1: Condição de contorno no centro da partícula.

Para a aplicação da equação (7.2.21) no ponto nodal  $k=1$ , torna-se necessário o emprego de um ponto fictício que represente a concentração no ponto nodal  $(k-1)$ , este ponto será representado por  $k=0$ . Para representar a concentração neste ponto fictício em termos de concentrações nos pontos nodais reais, utilizou-se a condição de contorno (6.2.37), que após discretização utilizando-se a expressão da diferença central para a derivada parcial de primeira ordem, obteve-se:

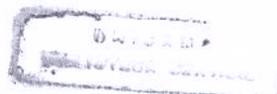
$$\left. \frac{\partial c_i^*}{\partial r} \right|_{k=1} = \frac{c_{i,j,2}^{*t} - c_{i,j,0}^{*t}}{2\Delta r} = 0 \quad (7.2.25)$$

ou seja:

$$c_{i,j,0}^{*t} = c_{i,j,2}^{*t} \quad (7.2.26)$$

Empregando esta relação para a representação de  $c_{i,j,0}^{*t}$ , considerando que neste ponto nodal o elemento de volume tem espessura  $\frac{\Delta r}{2}$ , e ainda que para  $k=1$  não é necessário o cálculo do parâmetro  $\beta_1$ , uma vez que este é cancelado, a equação (7.2.21) aplicada neste ponto torna-se:

$$\begin{aligned} \left( 1 + \gamma_i \frac{\partial \bar{\Gamma}_i}{\partial c_i^*} \right)^{t+\Delta t} c_{i,j,1}^{*t+\Delta t} + \gamma_i \sum_{\substack{ij=1 \\ ij \neq i}}^{NC} \left. \frac{\partial \bar{\Gamma}_i}{\partial c_{ij}^*} \right|^{t+\Delta t} c_{ij,1}^{*t+\Delta t} = \\ = c_{i,j,k+1}^{*t} \{4\beta_2\} + c_{i,j,1}^{*t} \left\{ \left( 1 + \gamma_i \frac{\partial \bar{\Gamma}_i}{\partial c_i^*} \right)^t - 4\beta_2 \right\} \end{aligned} \quad (7.2.27)$$



☉ CC2: Condição de contorno na interface da partícula.

No ponto nodal  $k=NR+1$ , situado na interface da partícula foi empregada a condição de contorno descrita pelo sistema de equações (6.2.38), a qual foi discretizada empregando-se a expressão da diferença atrasada para a derivada parcial, obtendo-se:

$$\left. \frac{\partial c_i^*}{\partial r} \right|_{k=NR+1} = \frac{c_{i,j,NR+1}^{*t} - c_{i,j,NR}^{*t}}{\Delta r} = \text{Bio}(i) \left\{ C_{ij}^{*t} - c_{i,j,NR+1}^{*t} \right\} \quad (7.2.28)$$

Que rearranjando -se obtém:

$$c_{i,j,NR+1}^{*t} = \frac{\Delta r \text{Bio}(i) C_{ij}^{*t} + c_{i,j,NR}^{*t}}{\Delta r \text{Bio}(i) + 1} \quad (7.2.29)$$

Na resolução destes sistemas de equações algébricas, para os sistemas de equações (7.2.21) e (7.2.27) foram desconsiderados a não linearidade destes, sendo que esta consideração não teve influência significativa no resultado devido ao fato do emprego de passos de tempo pequenos. Deste modo estes sistemas de equações foram simplificados a respectivamente:

$$\begin{aligned} & \left( 1 + \gamma_i \frac{\partial \bar{\Gamma}_i^*}{\partial c_i^*} \right)^t c_{i,j,NR+1}^{*t+\Delta t} + \gamma_i \sum_{\substack{ij=1 \\ ij \neq i}}^{NC} \left. \frac{\partial \bar{\Gamma}_i^*}{\partial c_{ij}^*} \right|^t c_{ij,NR+1}^{*t+\Delta t} = \\ & = c_{i,j,NR+1}^{*t} \left\{ \left( 1 + \gamma_i \frac{\partial \bar{\Gamma}_i^*}{\partial c_i^*} \right)^t + \frac{2\beta_1 + \beta_2 - \beta_3}{2} \right\} + c_{i,j,NR}^{*t} \{-\beta_1 - \beta_2\} \\ & + c_{i,j,NR-1}^{*t} \left\{ \frac{\beta_2}{2} \right\} + C_{ij}^{*t} \left\{ \frac{\beta_3}{2} \right\} \end{aligned} \quad (7.2.21b)$$

$$\begin{aligned} & \left( 1 + \gamma_i \frac{\partial \bar{\Gamma}_i^*}{\partial c_i^*} \right)^t c_{i,j,1}^{*t+\Delta t} + \gamma_i \sum_{\substack{ij=1 \\ ij \neq i}}^{NC} \left. \frac{\partial \bar{\Gamma}_i^*}{\partial c_{ij}^*} \right|^t c_{ij,1}^{*t+\Delta t} \\ & = c_{i,j,2}^{*t} \{\beta_2\} + c_{i,j,1}^{*t} \left\{ \left( 1 + \gamma_i \frac{\partial \bar{\Gamma}_i^*}{\partial c_i^*} \right)^t - \beta_2 \right\} \end{aligned} \quad (7.2.27b)$$

Para um Pentium 300 MHz, nas simulações da curva de ruptura empregando-se os dados citados na Figura 7.2.2 gastam-se um tempo de CPU de 16200 segundos aproximadamente empregando-se o método de diferenças finitas explícito, enquanto que se empregando o método de colocação ortogonal gasta-se 600 segundos de CPU.

### 7.3. Método numérico de otimização de parâmetros.

Os parâmetros ajustados das isothermas testadas (isoterma linear, de Langmuir e de Freundlich) foram determinados através do ajuste dos dados obtidos por simulação empregando-se o modelo MDPFD aos dados experimentais, através da minimização da função objetivo (erro) descrita pela equação:

$$\text{Erro}(i) = \frac{1}{NE * NC} \left\{ \sum_{k=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NE} \left[ \frac{C_{\text{exp}}(j,k) - C_{j,i,z=L}}{C_{\text{exp}}(j,k)} \right]^2 \right\}^{1/2} \quad (7.3.1)$$

em que:

NE: Número de pontos experimentais disponíveis,

NC: Número de componentes adsorvidos considerados,

$C_{\text{exp}}(j,k)$ : Concentração experimental do componente k na saída da coluna no tempo especificado pelo ponto experimental j

$C_{j,i,z=L}$ : Concentração do componente k na saída da coluna no tempo especificado pelo ponto experimental j, obtida por simulação.

Empregou-se como método de otimização o método Complex, proposto por Box (1965), sendo utilizado o programa descrito por Kuester & Mize (1973).

As variáveis explícitas a serem otimizadas correspondem aos parâmetros das isothermas de adsorção dos componentes adsorvidos e as variáveis implícitas as concentrações destes na fase adsorvida em equilíbrio com a concentração de alimentação. Deste modo as variáveis implícitas são funções das variáveis explícitas, função esta que é descrita pela isoterma de adsorção empregada. No

método Complex são empregadas restrições para todas as variáveis, explícitas e implícitas.

As características básicas deste programa são descritas a seguir (Kuester & Mize, 1973), onde para facilitar a compreensão foi considerado para descrição das variáveis apenas um componente. Observamos aqui, que para o caso de um componente foi empregada a seguinte nomenclatura:

NV: Número de variáveis a serem otimizadas; corresponde ao valor de 1 para a isoterma linear e 2 para a isoterma de Freundlich e de Langmuir.

X(i,j): • Para  $j=1,..NV$  corresponde as variáveis explícitas, isto é os parâmetros da isoterma selecionada.

• Para  $j=Nv,..M$ , correspondem as variáveis implícitas, isto é a concentração na fase adsorvida em equilíbrio com a concentração inicial, onde  $M-NV$  é o número de variáveis implícitas.

i: designa o vértice do complex

Com relação às restrições, que correspondem a faixas de valores dentro das quais os parâmetros a serem otimizados devem estar localizados tem-se:

G(j): Restrição inferior para a variável j,  $j=1,..M$ , onde M corresponde ao número total de variáveis (explícitas + implícitas).

H(j): Restrição superior para a variável j,  $j=1...M$ .

As características do método Complex são (Kuester & Mize, 1973):

- (1) Um complex inicial de k vértices (onde  $k \geq NV+1$ ) é gerado, consistindo de um vértice inicial adequado (isto é que respeite as restrições impostas) e k-1 vértices adicionais que são gerados a partir de números aleatórios e das restrições para cada uma das variáveis independentes. As variáveis para os k-1 vértices são geradas empregando-se a correlação:

$$X(i, j) = G(j) + R(i, j)(H(j) - G(j)) \quad i=1,..K-1; \quad j=1,..,NV \quad (7.3.2)$$

em que  $R(i, j)$  são números aleatórios entre 0 e 1.

- (2) As variáveis nos pontos selecionados devem satisfazer ambas as restrições, implícitas e explícitas. No caso, de que alguma variável explícita de um dos vértices venha a violar uma das restrições explícitas, esta variável é movida para uma pequena distância  $\Delta_j$  dentro do limite violado; ou seja:

$$X(i, j) = (H(j) - \Delta_j) \quad (7.3.3)$$

Se em algum vértice uma restrição implícita é violada, o ponto é movido, para a metade da distância deste ponto até o ponto central dos pontos remanescentes  $\bar{X}_j$ ; ou seja:

$$X(i, j)_{\text{novo}} = \left( \frac{X(i, j)_{\text{antigo}} + \bar{X}_j}{2} \right) \quad j=1, \dots, NV \quad (7.3.4)$$

sendo as coordenadas do ponto central dos pontos remanescentes calculada por:

$$\bar{X}_j = \frac{1}{k-1} \left\{ \left( \sum_{l=1}^k X(i, l) \right) - X(i, j) \right\} \quad j=1, \dots, NV \quad (7.3.5)$$

Este processo é repetido até que todas as restrições implícitas sejam satisfeitas.

- (3) A função objetivo (7.3.1) é avaliada em cada um dos pontos do complex. O ponto com o maior valor da função é substituído por um localizado a uma distância  $\alpha$  vezes a distância do ponto central dos pontos remanescentes até o ponto rejeitado, este procedimento corresponde a uma reflexão do pior ponto na linha ligando o ponto rejeitado ao ponto central dos pontos remanescentes, descrito pela relação:

$$X(i, j)_{\text{novo}} = \alpha (\bar{X}_j - X(i, j)_{\text{antigo}}) + \bar{X}_j \quad j=1, \dots, NV \quad (7.3.6)$$

Sendo empregado o valor de  $\alpha=1,3$ , sugerido por Box (1965).

- (4) Se um ponto permanece como fornecendo o pior valor para a função de minimização em duas repetições consecutivas, é feita uma contração deste,

que consiste em move-lo para a metade da distância entre este e o ponto central dos pontos remanescentes.

(5) A cada ponto novo que é gerado, verifica-se novamente se as restrições implícitas e explícitas são violadas ou não, repetindo-se o processo.

(6) Assume-se que ocorreu a convergência quando o valor da função objetiva máxima e mínima possuem um desvio menor que  $\beta$  ( $1 \times 10^{-4}$ ) unidades por 4 iterações consecutivas. Sendo uma iteração definida como o cálculo requerido para selecionar um novo ponto do complex que satisfaça as restrições implícitas e explícitas e não permanecem gerando o valor da função pior.

#### **7.4. Agrupamento dos componentes do óleo essencial em pseudocomponentes.**

Tecnicamente a etapa de adsorção dos compostos oxigenados do óleo essencial de laranja deveria ser realizada até o momento que a coluna tenha sido saturada, onde a concentração dos compostos oxigenados de interesse no efluente esta próxima da concentração inicial. Neste momento, procede-se então a etapa de dessorção para recuperação dos compostos oxigenados (óleo desterpenado). Segundo Marques (1997) na determinação da capacidade de adsorção desejável da sílica gel para os componentes do óleo essencial de laranja deve ser levado em conta o efeito do deslocamento dos compostos com menores afinidades pelos de maiores afinidades pela sílica gel. Isto porque numa percolação de grande quantidade de óleo essencial pela coluna alguns compostos imprescindíveis para um equilíbrio satisfatório das características organolépticas do óleo desterpenado podem ser totalmente ou parcialmente deslocados por compostos com maiores afinidades pelo adsorvente, quebrando o equilíbrio das proporções relativas entre os diversos componentes que caracterizam o óleo essencial de laranja como um produto de origem natural (Marques, 1997). Marques (1997), para evitar tal fato, selecionou como critério para interromper a etapa de adsorção a eluição do decanal como indicador da saturação desejável da coluna, este corresponde ao primeiro composto oxigenado a eluir. Deste modo a

etapa de adsorção foi finalizada quando a concentração do decanal no permeado atingiu uma concentração próxima à concentração deste no óleo essencial de laranja. O óleo essencial de laranja empregado por Marques (1997) apresentou na sua composição o etanol numa quantidade significativa. Este componente tem uma afinidade grande pela sílica gel, sendo fortemente adsorvido. Observou-se que o etanol com o tempo de operação deslocava os demais componentes adsorvidos, promovendo a eluição destes em concentrações superiores às iniciais, ficando o etanol retido na coluna. Durante o período da adsorção Marques (1997) não identificou o etanol no permeado.

A Figura 7.4.1 apresenta a curva de ruptura dos componentes do óleo essencial quantificados por Marques (1997). Verifica-se nesta figura que os componentes octanal e decanal apresentam uma concentração inicial já no início do processo de adsorção, que mantém-se praticamente constante até 85 e 95 minutos para o decanal e octanal respectivamente (equivalente a aproximadamente 378 e 420 gramas de óleo essencial percolado pela coluna), quando ocorre uma elevação das concentrações destes. O geranial apresenta também uma concentração já no início do processo de adsorção que mantém-se praticamente constante durante todo o processo de adsorção. Este comportamento experimental não pode ser descrito pelo modelo matemático empregado para descrever o processo de adsorção. Foi então feita uma correção das curvas de ruptura para o decanal, octanal e geranial; subtraindo-se das concentrações destes componentes o valor correspondente a média das concentrações destes no início do processo de adsorção. Os valores subtraídos foram:  $3,651 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$  para o octanal,  $1,954 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$  para o decanal e  $2,845 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$  para o geranial. Também foi subtraído estes valores das concentrações iniciais destes componentes. A Figura 7.4.2 apresenta as curvas de rupturas dos componentes do óleo essencial de laranja após realizadas as correções das concentrações do decanal, octanal, e geranial.

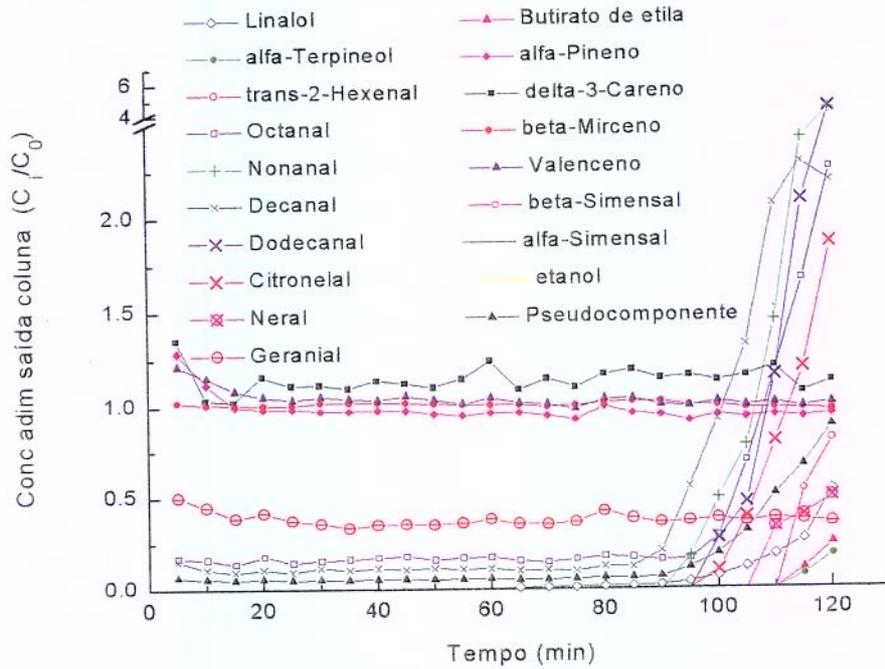


Figura 7.4.1: Curva de ruptura experimental dos componentes do óleo essencial de laranja (Marques, 1997) e do pseudocomponente puro.

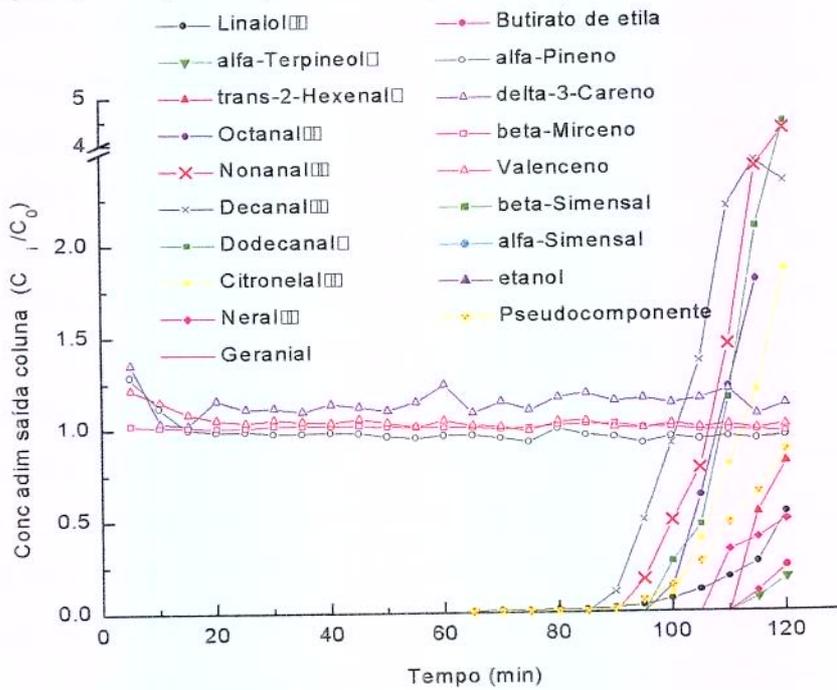


Figura 7.4.2: Curva de ruptura experimental dos componentes do óleo essencial de laranja após correção dos valores das concentrações do octanal, decanal, e geranial e do pseudocomponente puro.

A otimização de parâmetros da isoterma de adsorção para um sistema multicomponentes através do ajuste dos dados experimentais da curva de adsorção e dos obtidos com o modelo empregado torna-se impraticável, por dois motivos: longo tempo de CPU utilizado ao empregar-se o método de diferenças finitas explícito, e devido ao critério empregado por Marques (1997) de parada da etapa de adsorção, a maioria dos componentes apresentam apenas uma pequena parte da curva de ruptura. Devido a dificuldade de ajustar-se os parâmetros da isoterma de equilíbrio para todos os compostos oxigenados presentes no óleo essencial de laranja, optou-se por agrupar estes num pseudocomponente puro. Foram agrupados como um pseudocomponente todos os componentes oxigenados quantificados por Marques (1997) presentes no óleo essencial de laranja. Neste agrupamento para formar o pseudocomponente é necessário considerar os componentes que não eluíram durante o período da adsorção, tais como o etanol,  $\alpha$ -sinensal e o  $\beta$ -sinensal. A não consideração destes componentes como integrantes do pseudocomponente, faz com que a concentração do pseudocomponente na curva de ruptura atinja valores superiores a concentração de entrada. A consideração destes como um segundo pseudocomponente não é possível pois não dispõe-se de dados experimentais da eluição destes, não sendo possível ajustar uma isoterma de adsorção para este.

Todos os compostos oxigenados quantificados no trabalho de Marques (1997) (etanol, linalol,  $\alpha$ -terpineol, trans-2-hexenal, octanal, nonanal, decanal, dodecanal, citronelal, neral, geranial,  $\alpha$ -sinensal,  $\beta$ -sinensal, butirato de etila) foram agrupados formando um pseudocomponente. As propriedades físicas deste pseudocomponente foram determinadas considerando as propriedades físicas dos componentes puros que o formam e a fração molar destes no pseudocomponente, cuja metodologia esta descrita no apêndice 7.1.

### 7.5. Cálculo dos parâmetros cinéticos de transferência de massa.

As propriedades físicas do solvente e dos solutos presentes no óleo essencial de laranja, assim como do pseudocomponente que representa os solutos oxigenados, cujo conhecimento faz-se necessário para a obtenção dos parâmetros cinéticos calculados neste item são apresentados no apêndice 7.1 (peso molecular das substâncias, viscosidade do d-limoneno, volume molar na temperatura de ebulição das substâncias) onde estão especificados as metodologias experimentais ou preditivas empregadas nos cálculos.

A tabela 7.5.1 apresenta os dados dos parâmetros experimentais empregados nas simulações da curva experimental. Os parâmetros experimentais do adsorvente (sílica-gel grade 60) estão especificados na tabela 5.2.1.

A velocidade superficial, a velocidade intersticial do óleo essencial de laranja e a porosidade do leito foram calculados pelas respectivas correlações:

$$\bar{V}_s = \frac{4 \cdot \left( \frac{Q_{\text{óleo}}}{3600} \right)}{\rho_{\text{óleo}} \pi \cdot D_c^2} \quad (7.5.1)$$

$$\bar{V}_m = \frac{\bar{V}_s}{\varepsilon_m} \quad (7.5.2)$$

$$\varepsilon_m = \frac{V_{\text{col}} - \frac{m_{\text{ads}}}{\rho_{\text{bulk}}}}{V_{\text{col}}} \quad (7.5.3)$$

Onde  $V_{\text{col}}$  corresponde ao volume da coluna vazia e  $Q_{\text{óleo}}$ , à vazão mássica do óleo expressa em termos de gramas/h. Os demais termos já foram previamente definidos.

Tabela 7.5.1: Parâmetros empregados na simulação da curva experimental.

Parâmetros da coluna medidos por Marques (1997)	
$D_c$ : Diâmetro da coluna	2,415 cm
L: Comprimento da coluna	67 cm
$M_{ads}$ : Massa do adsorvente	156,60 g
$Q_{\text{óleo}}$ : Vazão mássica do óleo	252,0 g de óleo/h
Parâmetros calculados	
$\bar{V}_m$ : Velocidade intersticial	0,0611 cm/s
$\bar{V}_s$ : Velocidade superficial	0,0183 cm/s
$\epsilon_m$ : Porosidade do leito empacotado	0,3
Parâmetro do adsorvente (Tabela 5.2.1)	
$\rho_{bulk}$ : Densidade bulk	0,728 g/cm <sup>3</sup>
$\rho_{apar}$ : Densidade aparente	2,12 g/cm <sup>3</sup>
$\epsilon_p$ : Porosidade dos macro/meso poros ou porosidade da partícula.	0,45
$d_p$ : Diâmetro médio do adsorvente	0,00815 cm

### 7.5.1 Coeficiente de difusão.

A tabela 7.5.2 apresenta a estimativa da difusividade molecular para o pseudocomponente (formado pelo agrupamento de alguns componentes do óleo essencial) no d-limoneno, considerado como solvente, juntamente com os dados de difusividade intrapartícula. As estimativas foram obtidas empregando-se as seguintes equações:

(1) Equação de Wilke-Chang - WC (equação 3.4.1).

(2) Equação de TLSSM (equação 3.4.13), juntamente com o emprego da expressão analítica BEHSD-BAH (equação (3.4.5)), para o cálculo do diâmetro da esfera dura efetiva-Boltzmann.

### 7.5.2. Coeficiente de difusão efetivo.

A difusão intrapartícula foi considerada como sendo devido a difusão molecular, desprezando-se o efeito das colisões das moléculas com as paredes dos poros, deste modo o coeficiente de difusão intrapartícula pode ser estimado a partir do valor da difusividade molecular e do fator de tortuosidade ( $\tau$ ) pela correlação:

$$D_{fpi} = \frac{D_{mol,i}}{\tau} \quad (7.5.4)$$

Tabela 7.5.2: Difusividade molecular e intraparticular para pseudocomponente empregando-se as equações de Wilke-Chang e TLSM.

Soluto	Equação de Wilke-Chang		Equação de TLSM	
	Difusividade molecular do soluto no d-limoneno <sup>1</sup> $D_{mol}$ ( $10^{-5}$ cm <sup>2</sup> /s)	Difusividade intrapartícula do soluto no d-limoneno <sup>1</sup> $D_{fp}$ ( $10^{-6}$ cm <sup>2</sup> /s)	Difusividade molecular do soluto no d-limoneno <sup>1</sup> $D_{mol}$ ( $10^{-5}$ cm <sup>2</sup> /s)	Difusividade intrapartícula do soluto no d-limoneno <sup>1</sup> $D_{fp}$ ( $10^{-5}$ cm <sup>2</sup> /s)
Pseudocomponente <sup>1</sup>	1,501	4,479	4,253	1,269

<sup>1</sup> Formado pelos componentes: etanol, linalol,  $\alpha$ -terpineol, trans-2-hexenal, octanal, nonanal, decanal, dodecanal, citrônella, neral, geranial,  $\alpha$ -simensal,  $\beta$ -simensal, butirato de etila.

A difusividade efetiva intrapartícula de um componente  $i$  ( $D_{fpi}$ ) é menor que a sua difusividade molecular num poro cilíndrico reto devido a dois efeitos: (1) a orientação aleatória dos poros, que levam a um caminho de difusão maior e um gradiente de concentração reduzido na direção do fluxo; (2) variação no diâmetro do poro. Ambos efeitos são considerados no fator de tortuosidade. Fatores de tortuosidade em geral estão na faixa de 2-6, sendo que em geral existe uma correlação entre o fator de tortuosidade e a porosidade da partícula (tortuosidade varia inversamente proporcional a porosidade) (Rutheven, 1984). Satterfield & Sherwood (1963) sugere o valor de 3,35 para a tortuosidade na sílica-gel de porosidade 0,486 (citado por Cremasco, 1998), valor este adotado no presente trabalho.

### 7.5.3. Coeficiente de transferência de massa na fase fluida.

A tabela 7.5.3 apresenta os resultados obtidos calculando-se  $K_f$  de diferentes correlações apresentadas na literatura. Destas correções testadas apenas a correlação de Wilson & Geankoplis (Perry & Chilton, 1973), é adequada para ser aplicada para o valor do número de Re experimental ( $Re=0,0121$ ), porém o valor da porosidade do leito experimental ( $\varepsilon=0,3$ ) não encontra-se dentro do intervalo de aplicabilidade desta equação que é na faixa de 0,35 a 0,75. A correlação de Seguin et al (1996) apesar de não especificar o intervalo dos valores de Re para a qual a correlação é válida, seus dados experimentais não chegam a atingir valores de Re menores que 0,05. Porém esta correlação é válida para o valor da porosidade do leito experimental. Outras correlações testadas, a faixa de valores de Re para as quais a equação é válida não abrangem o valor de Re experimental; entre estas podemos citar: correlação de Wakao-Funazkri ( $3 < Re < 10000$ ), Ranz & Marshall ( $3 < Re < 10000$ ), correlação de Coeuret ( $0,04 < Re < 30$  e  $\varepsilon=0,41$ ).

Verifica-se na tabela 7.5.3 que as estimativas obtidas para  $K_f$ , empregando-se as correlações de Wilson & Geankoplis, Seguin et al. (1996) e Couret foram próximas.

Tabela 7.5.3: Coeficiente de transferência da massa na fase fluida para o pseudocomponente empregando diferentes correlações apresentadas na literatura, e as correlações de Wilke-Chang e TLSM para o cálculo da difusividade.

Correlação - Cálculo de $K_f$	Correlação empregada para o cálculo de $D_{mol}$	
	Wilke-Chang	TLSM
Wilson & Geankoplis	0.014 cm/s	0.029 cm/s
Seguin et al	0.015 cm/s	0.030 cm/s
Wakao-Funazkri	0.0050 cm/s	0.013 cm/s
Ranz & Marshall	0.0048 cm/s	0.013 cm/s
Coeuret	0.012 cm/s	0.027 cm/s

#### 7.5.4. Coeficiente de dispersão axial.

Para o cálculo do coeficiente de dispersão axial foram testadas inicialmente as correlações: (1) correlação de Fried (1975) (equação 3.5.29), (2) correlação proposta por Bear (1972) (equação 3.5.27), correlação de Butt (1988) (equação 3.5.30) e a correlação de Yu et al. (1999) (equação 3.4.28).

Para as correlações de Fried (1975), Bear (1972) e Yu et al. (1999) foram empregados os valores das difusividades moleculares obtidos empregando-se as correlações de Wilke-Chang e TLSM. A correlação de Butt (1988) não é influenciada pelo valor da difusividade molecular. A tabela 7.5.4 indica os resultados obtidos considerando como soluto o pseudocomponente.

Tabela 7.5.4: Valores do coeficiente de dispersão axial ( $D_m$ ), número de Peclet baseado na difusividade molecular ( $Pe_d$ ) e número de Peclet baseado no coeficiente de dispersão axial ( $Pe$ ) obtidos empregando-se diferentes correlações da literatura.

Correlação empregada		Correlação empregada para cálculo de $D_{mol}$	
		Equação de Wilke-Chang	Equação de TLSM
$D_m$ ( $cm^2/s$ )	Fried	5,12E-04 $cm^2/s$	4,36E-04 $cm^2/s$
	Bear ( $\beta=1$ )	2,49E-04 $cm^2/s$	7,06E-04 $cm^2/s$
	Bear ( $\beta=1,2$ )	5,02E-04 $cm^2/s$	4,08E-04 $cm^2/s$
	Yu et al	8,07E-04 $cm^2/s$	7,82E-04 $cm^2/s$
	Butt	7,42E-4 $cm^2/s$	
$Pe$	Fried	0,978	1,142
	Bear ( $\beta=1$ )	2,0	0,71
	Bear ( $\beta=1,2$ )	0,99	1,22
	Yu et al	0,618	0,637
	Butt	0,67	
$Pe_d$	Re.Sc	33,20	11,70

### **7.6. Resultados dos ajustes dos parâmetros de isothermas de adsorção considerando um pseudocomponente.**

A resposta a uma perturbação na composição de alimentação de uma coluna de adsorção envolve a formação de uma ZTM ou frente de concentração que se propaga através da coluna com uma velocidade característica influenciada pela isoterma de adsorção. Sendo assim, a localização da ZTM em qualquer instante pode ser determinada por um balanço de massa global, porém para determinar a forma (ou perfil) da frente de concentração as equações do balanço de massa na fase fluida na coluna e do balanço de massa intrapartícula devem ser resolvidas simultaneamente.

A natureza de uma ZTM é determinada inteiramente pela isoterma, embora a forma do perfil de concentração pode ser significativamente modificada pelos efeitos cinéticos. A relação de equilíbrio da isoterma de adsorção pode ser classificada em: linear, favorável ou desfavorável. Para sistemas nos quais a isoterma de adsorção é linear ou desfavorável a ZTM expande-se continuamente quando a frente de concentração propaga-se através da coluna. Este comportamento é denominado de modelo dispersivo ou proporcional, uma vez que a largura da ZTM aumenta em proporção direta à distância percorrida através da coluna. Quando a isoterma é favorável, observa-se um comportamento diferente da ZTM, sendo que na região inicial onde se forma a ZTM esta se alarga, porém após percorrer uma determinada distância esta atinge uma forma de modelo constante e a partir daí percorre a coluna sem nenhuma mudança na sua forma. Isso ocorre porque o efeito dispersivo devido à difusão axial e resistência à transferência de massa são contrabalançados pelo efeito compressivo da isoterma de adsorção favorável (Rutheven, 1984).

Quando os efeitos da dispersão axial, da resistência a transferência de massa no filme da fase fluida e da resistência intrapartícula são desprezíveis o processo de adsorção ocorre sob a forma de equilíbrio local. Nestas condições, durante todo o processo de adsorção existe um equilíbrio entre a concentração dos componentes nas fases líquida e adsorvida. Se a isoterma é linear, todos os níveis de concentrações deslocam-se pela coluna numa mesma velocidade (pois

$d\Gamma/dC$  é constante e igual a  $K$ ), então sob condições de equilíbrio local, a coluna comporta-se como um reator de fluxo empistonado, não promovendo nenhuma mudança do perfil de concentração durante a sua passagem pela coluna. Contudo para sistemas não lineares os diferentes níveis de concentrações deslocam-se em diferentes velocidades (uma vez que  $d\Gamma/dC$  depende de  $C$ ). Para sistemas com isotermas desfavoráveis, quanto maiores as concentrações na fase fluida para um componente, maiores são os valores de  $d\Gamma/dC$ , e menores são as velocidades de propagação destas frentes de concentração. Deste modo sob condições de equilíbrio, uma isoterma não linear desfavorável irá promover o alargamento da ZTM durante sua passagem pela coluna, provocado pelo deslocamento mais rápido dos pontos com menores concentrações, em relação aos pontos com elevadas concentrações. Para sistemas com isoterma de adsorção favorável, ocorre o efeito contrário, ou seja, quanto maior a concentração do componente na fase fluida menor torna-se  $d\Gamma/dC$ . Assim um ponto com maior concentração na frente de adsorção deveria deslocar-se mais rápido que um ponto a baixa concentração. Porém, isto não pode ocorrer para sistemas reais, de tal modo que a frente de adsorção toma a forma de um degrau, a semelhança do que ocorre se a isoterma é linear.

Segundo Santana (1998) é possível a obtenção do equilíbrio de fases de adsorção a partir de dados experimentais de adsorção em leito fixo desde que o tempo de contato seja suficiente. A metodologia descrita neste trabalho calcula a concentração do adsorvato na fase adsorvida (que esta em equilíbrio com a concentração deste na alimentação) por meio de um balanço de massa integral. Variando-se as concentrações de alimentação do adsorvato obtém-se diferentes dados para a concentração de equilíbrio deste na fase adsorvida, permitindo-se o ajuste de uma isoterma de adsorção. Randtke e Snoeyink (1983) alertam para o mesmo ponto, é possível estimar a capacidade de adsorção de um adsorvente analisando a curva de ruptura para determinar a massa do adsorvato removida de uma quantidade conhecida de adsorvente contido na coluna, porém para que tal análise de uma estimativa real da capacidade de adsorção é necessário que as

partículas de adsorvente dentro da coluna atinjam o equilíbrio com a concentração da solução de alimentação.

Os dados experimentais de Marques (1997) empregados para a obtenção da isoterma do pseudocomponente não fornecem a curva de ruptura inteira, pois este se procedeu a interrupção dos experimentos antes da coluna estar saturada. Diante deste fato o procedimento adotado para obter a isoterma foi o ajuste dos dados experimentais ao modelo empregado.

A primeira etapa a ser executada na tentativa de determinar os parâmetros da isoterma de adsorção para o pseudocomponente, formado pelos compostos oxigenados do óleo essencial de laranja (descrito no item 7.3) foi a seleção da isoterma a qual fornecesse um melhor ajuste empregando os dados experimentais disponíveis e os parâmetros cinéticos obtidos por correlações apresentadas na literatura. Nesta etapa os parâmetros das isotermas testadas (Linear, de Langmuir (sem sucesso) e de Freundlich) foram obtidos através do ajuste dos dados experimentais ao obtidos empregando-se o MDPFD, utilizando-se o método Complex de otimização de parâmetros.

Nas otimizações dos parâmetros das diferentes isotermas testadas para o pseudocomponente foram considerados os seguintes valores para os parâmetros cinéticos citados na tabela 7.6.1:  $7,42 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/s para o coeficiente de dispersão axial, obtido da correlação de Butt (1988), os valores de difusividade intrapartícula obtidos pelas correlações de Wilke-Chang (WC) e de TLSM e o valores de  $K_f$  obtidos empregando-se a correlação de Wilson & Geankoplis, para ambos valores de difusividade. A correlação de Wilson & Geankoplis foi selecionada por ser válida para o valor de Re experimental (Re=0,0146). O fato de empregar-se as duas correlações para as estimativas do coeficiente de difusão molecular deve-se a faixa do número de Biot experimental (>20) indicando que a resistência a transferência de massa intrapartícula é maior que a resistência a transferência de massa na fase fluida, podendo neste caso o processo de adsorção ser controlado pelo mecanismo de transferência de massa intrapartícula (ou seja pelo valor de  $D_{fp}$ ). A tabela 7.6.1 apresenta também os valores dos números adimensionais

que caracterizam a transferência de massa na coluna;  $Pe$ ;  $St(i)$ ;  $Bi$  empregados nestas otimizações.

Tabela 7.6.1: Parâmetros cinéticos e números adimensionais empregados para a otimização dos parâmetros da isoterma para o pseudocomponente otimizados.

$D_{fpi}$ (cm <sup>2</sup> /s)	$K_{fi}^*$ (cm/s)	Números adimensionais		
		$Pe$	$St$	$Bi$
$4,48 \times 10^{-6}$ (WC)	0,0144 (WC)	5520	9033	29,1
$1,269 \times 10^{-5}$ (TLSM)	0,0288 (TLSM)		18090	20,6

A tabela 7.6.2 apresenta os resultados obtidos das otimizações do parâmetro da isoterma linear e de Freundlich empregando as correlações de Wilke-Chang e TLSM para prever a difusividade do pseudocomponente no d-limoneno. Com o emprego da isoterma de Langmuir não se obteve um ajuste satisfatório, conforme explicado no item 7.6.3.

Tabela 7.6.2: Parâmetros ajustados para as isotermas Linear, de Freundlich e de Langmuir.

Correlação Difusividade Molecular	Isoterma Linear <sup>1</sup>		Isoterma de Freundlich	
	Isoterma ajustada	Função de minimização <sup>2</sup>	Isoterma ajustada	Função de minimização
WC	$\Gamma_i^* = 2,445C_{fpi}^*$	0,01046	$\Gamma_i^* = 6,6829C_{fpi}^{* \frac{1}{0,8958}}$	$5,2049 \times 10^{-3}$
TLSM	$\Gamma_i^* = 2,445C_{fpi}^*$	0,01178	$\Gamma_i^* = 7,1191C_{fpi}^{* \frac{1}{0,8899}}$	$5,5027 \times 10^{-3}$

<sup>1</sup>  $[\Gamma_i^*]$  = g/mol do componente i adsorvido/g de adsorvente.

$[C_{fpi}^*]$  = g/mol do componente i na fase fluida/cm<sup>3</sup> da fase fluida

<sup>2</sup> Função de minimização: calculada empregando a equação 7.3.1.

A seguir é feita uma análise da influência dos parâmetros do MDPFD empregando as isotermas ajustadas, e do comportamento destas.

### 7.6.1. Isoterma linear.

Empregando-se a isoterma de adsorção linear obtida por ajuste dos dados experimentais ao MDPFD procedeu-se uma variação nos valores dos parâmetros cinéticos com o objetivo de verificar os efeitos destas modificações na curva de ruptura. Foram alterados os valores de  $K_{fi}^*$  e  $D_{fpi}$  em +25 % e o valor de  $D_m$  em -25%. Os resultados destas análises (curvas de ruptura) são mostradas nas figuras 7.6.1 e 7.6.2, que empregaram os dados cinéticos obtidos a partir da correlação de Wilke-Chang e de TLISM respectivamente. Para os dois conjuntos dos parâmetros cinéticos a elevação de 25 % no valor de  $K_{fi}^*$  não teve qualquer influência na curva de ruptura (ver sim5 x sim16 na figura 7.6.1 e sim1TLISM x sim2TLISM na figura 7.6.2).

Com relação ao efeito da dispersão axial, cujos valores empregados em ambas simulações foram os mesmos (ambas simulações caracterizadas pelo mesmo valor de  $Pe$ ), observa-se uma influência desprezível de  $D_m$  sobre a curva de ruptura da simulação 5 (figura 7.6.1 – sim5 x sim18) e uma influência pequena para a simulação 1TLISM (figura 7.6.2 – sim1TLISM x sim4TLISM). Estas figuras (figuras 7.6.1 e 7.6.2) mostram que  $D_{fpi}$  exerce uma influência desprezível nas curvas de ruptura das simulações 5 e 1 TLISM, quando elevado em 25%. Porém, a figura 7.6.3 mostra pela comparação das simulações 5 e 26 que a variação do valor de  $D_{fpi}$  apenas explica a variação da curva de ruptura obtida empregando-se as equações de Wilke-Chang e TLISM para o cálculo da difusividade molecular, comprovando que o efeito do coeficiente de transferência de massa na fase fluida é desprezível nestas condições. Observa-se nesta figura que a elevação no valor do  $D_{fpi}$  acima do obtido empregando-se a correlação de TLISM não influencia significativamente a curva de ruptura (simulações 26 e 27), enquanto o emprego de valores abaixo dos obtidos empregando-se a correlação de Wilke-Chang tem uma influência maior sobre a curva de ruptura (sim 5 e sim 25). Isto ocorre devido ao baixo fluxo do pseudocomponente pela coluna, que faz com que a taxa de adsorção seja pouco influenciada pelo aumento do  $D_{fpi}$  (ou seja diminuição da

resistência a transferência de massa intrapartícula), porém podendo vir a ser significativamente influenciada pela diminuição no valor deste, que promove um aumento da resistência intrapartícula. A primeira condição é caracterizada por valores de  $St/Bi$  elevados (sim 27:  $St/Bi=17595$ ) e a segunda, onde a resistência intrapartícula influencia a taxa de adsorção, por valores da razão  $St/Bi$  baixos (sim 25:  $St/Bi=31$ ).

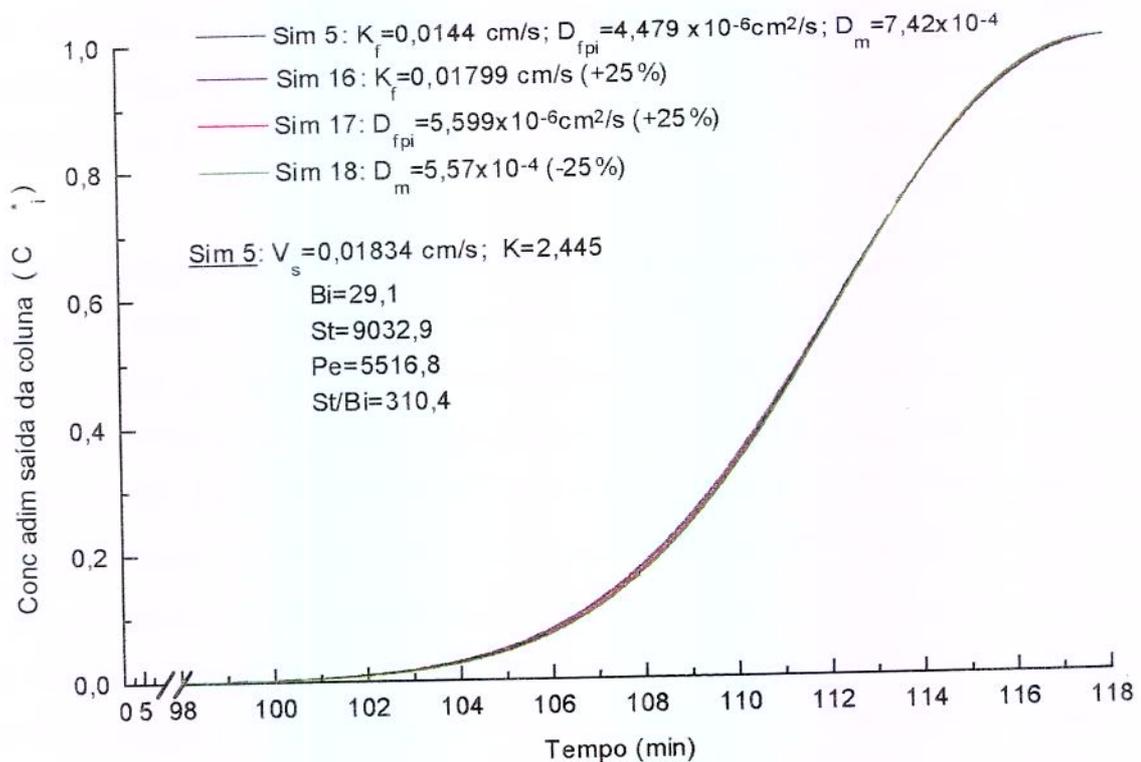


Figura 7.6.1: Curvas de rupturas para a simulação 5 e simulações para análise da influência dos parâmetros cinéticos nesta condição.

Dos resultados obtidos nestas simulações pode-se concluir que o valor do coeficiente de transferência de massa no filme da fase fluida empregado não mostrou nenhuma influência sobre a forma da curva de ruptura, porém o valor da difusividade intrapartícula teve pequena influência sobre a taxa de adsorção, sendo que esta influência mostrou-se desprezível para efeito do ajuste da

isoterma linear, obtendo-se o mesma isoterma para ambos conjuntos de dados (ver tabela 7.6.2). A figura 7.6.4 compara a curva experimental de ruptura do pseudocomponente com as curvas de rupturas do pseudocomponente empregando as isotermas lineares, obtidas através do ajuste dos dados experimentais ao MDPFD (tabela 7.6.2), e os parâmetros cinéticos citados na tabela 7.6.1.

A curva de ruptura simulada do pseudocomponente obtida empregando-se a correlação de TLSM para o cálculo da difusividade molecular mostrou-se mais íngreme do que se empregando a correlação de Wilke-Chang. Os valores dos parâmetros cinéticos  $K_{fi}$  e  $D_{fi}$  obtidos usando a correlação de TLSM para o cálculo da difusividade molecular são maiores do que os obtidos empregando-se a correlação de Wilke-Chang, sendo assim estes caracterizam uma resistência a transferência de massa intrapartícula e no filme da fase fluida menores, explicando o fato da curva de ruptura empregando estes dados apresentarem este perfil mais íngreme.

Os resultados obtidos empregando-se o modelo de isoterma linear para o pseudocomponente mostram que este não foi capaz de representar o alargamento da ZTM experimental do pseudocomponente, utilizando as diferentes combinações dos parâmetros cinéticos obtidos por correlações apresentadas na literatura (citados na tabela 7.6.1). Isto pode indicar ou que a isoterma de adsorção linear não é adequada para descrever esses dados experimentais, ou ocorreu uma estimativa errada de algum dos parâmetros cinéticos obtidos por correlações da literatura, ou ainda o fato do modelo selecionado não ser adequado.

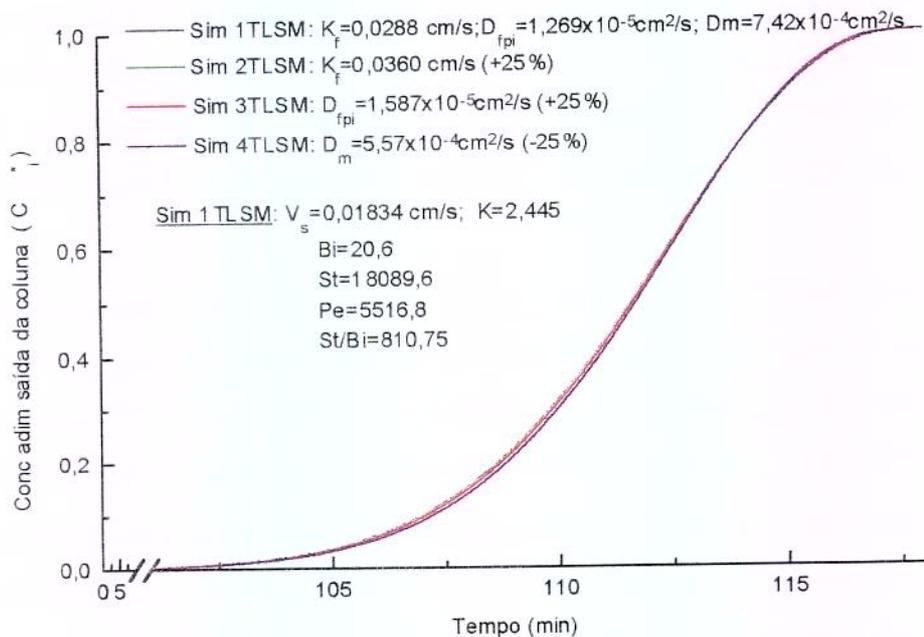


Figura 7.6.2: Curvas de rupturas para a simulação 1TLSM e simulações para análise da influência dos parâmetros cinéticos nesta condição.

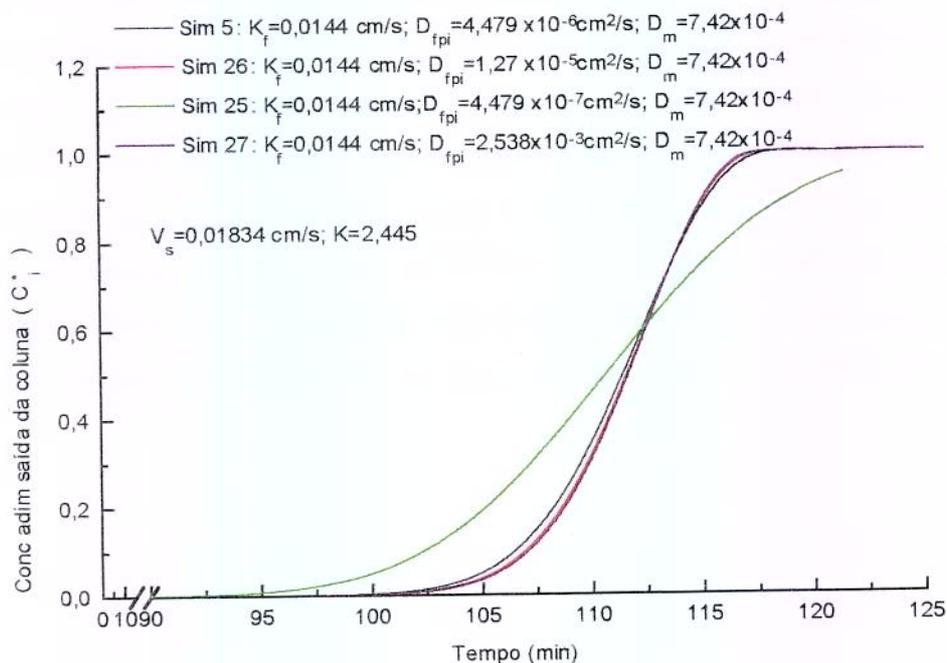


Figura 7.6.3: : Curvas de rupturas para diferentes valores de  $D_{fpi}$ .

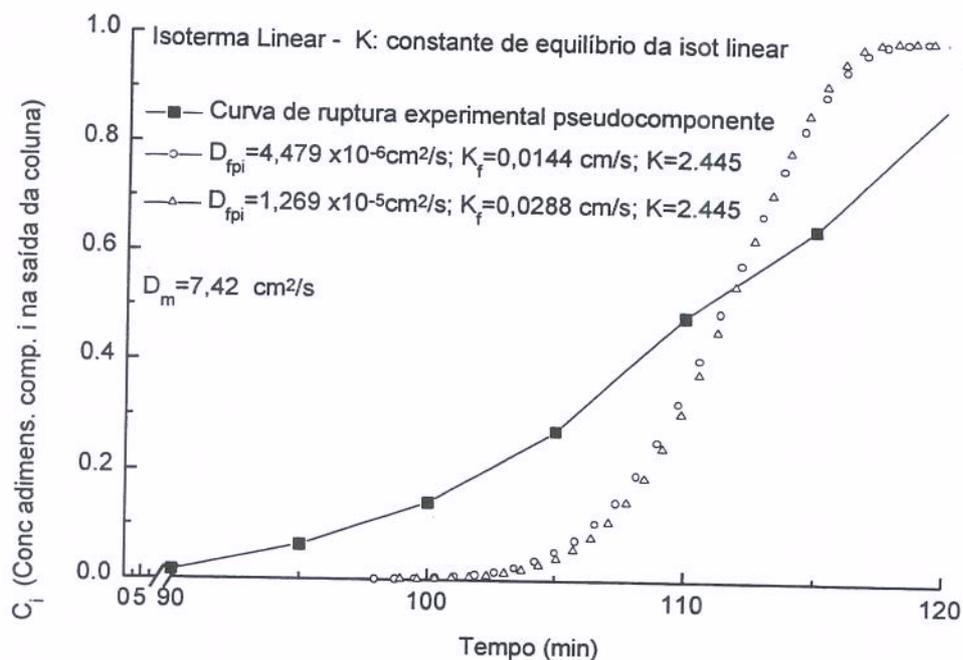


Figura 7.6.4: Curvas de rupturas experimental para o pseudocomponente e simuladas, empregando-se a isoterma de adsorção linear obtida por ajuste dos dados experimentais e simulados.

Os parâmetros cinéticos, indicam que o sistema está operando próximo a uma condição de equilíbrio, fato comprovado pela pequena influência dos parâmetros cinéticos ( $D_{fpi}$  e  $D_m$ ) sobre a curva de ruptura e sob estas condições o modelo de isoterma linear não foi capaz de descrever o alargamento da ZTM do pseudocomponente experimental.

Para as condições experimentais, onde os efeitos dispersivos devido aos mecanismos de transferência de massa são pequenos (transferência de massa por dispersão axial e a resistência a transferência de massa intrapartícula pequenas e a resistência a transferência no filme da fase fluida desprezível), o emprego do modelo de isoterma linear não foi capaz de descrever o alargamento da ZTM como ilustrado na Figura 7.6.5, que apresenta o perfil da ZTM para o pseudocomponente em diferentes intervalos de tempo na coluna de adsorção. Nesta simulação foi empregada a isoterma linear otimizada para o

pseudocomponente ( $K=2,445$ ), e a correlação de Wilke-Chang para o cálculo do coeficiente de difusão molecular, pois se empregando os dados cinéticos obtidos ao usar a correlação de TLSM para o cálculo da difusividade molecular, a curva de ruptura obtida apresenta-se mais próxima da condição de equilíbrio, sendo ainda menor o alargamento da ZTM.

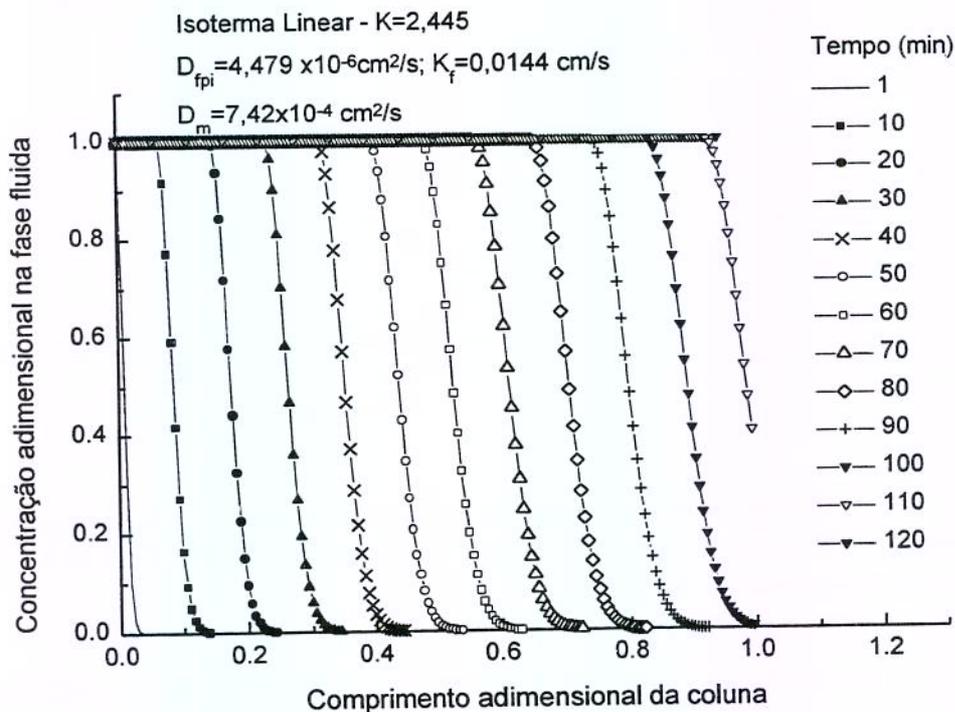


Figura 7.6.5: Perfis de concentração adimensional do pseudocomponente na coluna em diferentes intervalos de tempo, obtidos por simulação empregando-se uma isoterma linear.

### 7.6.2. Isoterma de Freundlich.

De maneira similar ao procedimento adotado para o ajuste do parâmetro da isoterma linear, para o ajuste da isoterma de adsorção de Freundlich foram empregados os parâmetros cinéticos ( $K_{fi}^*$  e  $D_{fpi}$ ) obtidos a partir do cálculo da difusividade molecular utilizando as equações de Wilke-Chang e de TLSM, cujos valores estão especificados na tabela 7.6.1. Na tabela 7.6.2, que apresenta os resultados dos parâmetros da isoterma otimizados, verificamos que o ajuste dos parâmetros do modelo da isoterma de Freundlich permitiu um bom ajuste do

MDPFD aos dados experimentais empregando-se ambos conjuntos de parâmetros cinéticos. Dos dois conjuntos de parâmetros cinéticos, os valores de  $K_{fi}^*$  e  $D_{fpi}$  obtidos empregando-se a equação de TLSM, caracterizam resistências intraparticulares menores, obtendo-se para estes um valor otimizado do parâmetro  $n$  da isoterma de Freundlich menor em relação ao obtido empregando-se os parâmetros cinéticos a partir do uso da equação de Wilke-Chang. Ou seja, para compensar o menor efeito das resistências intrapartícula e da fase fluida associada aos parâmetros cinéticos obtidos empregando-se a correlação de TLSM, o parâmetro  $n$  da isoterma de Freundlich otimizado correspondeu a uma isoterma menos favorável. Na prática não se observa uma diferença significativa entre as curvas simuladas empregando-se ambas as isotermas de Freundlich otimizadas e seus respectivos parâmetros cinéticos, com pode ser visto na figura 7.6.6, porém pelo valor da função de minimização verifica-se um melhor ajuste ao empregar-se os parâmetros cinéticos obtidos a partir do uso da equação de Wilke-Chang para o cálculo da Difusividade molecular.

As figuras 7.6.7 e 7.6.8 mostram que para os valores dos parâmetros empregados em ambas as curvas de rupturas (simFR1WC e simFr1TLSM0), estas não mostraram-se sensíveis a variações nos valores de  $K_{fi}^*$  e  $D_{fpi}$  no nível de +25% e no valor de  $D_m$  ao nível de -25%.

Como resultados destas simulações conclui-se que as influências dos parâmetros cinéticas do MDPFD são desprezíveis quando variados ao nível de 25%, e que estes apresentaram um pequeno efeito no valor dos parâmetros da isoterma de Freundlich otimizadas, onde nas condições onde prevaleceram resistências a transferência de massa menores obteve-se um valor de  $n$  menor, ou seja, uma isoterma mais desfavorável. Assim, o principal fator responsável pelo alargamento da ZTM é a isoterma de adsorção de Freundlich, sendo que seu emprego permitiu descrever o alargamento da ZTM empregando os parâmetros cinéticos obtidos por correlações da literatura. A figura 7.6.9 mostra o efeito do alargamento da ZTM do pseudocomponente durante o seu percurso pela coluna de adsorção, empregando-se os dados da simulação SimFR1WC.

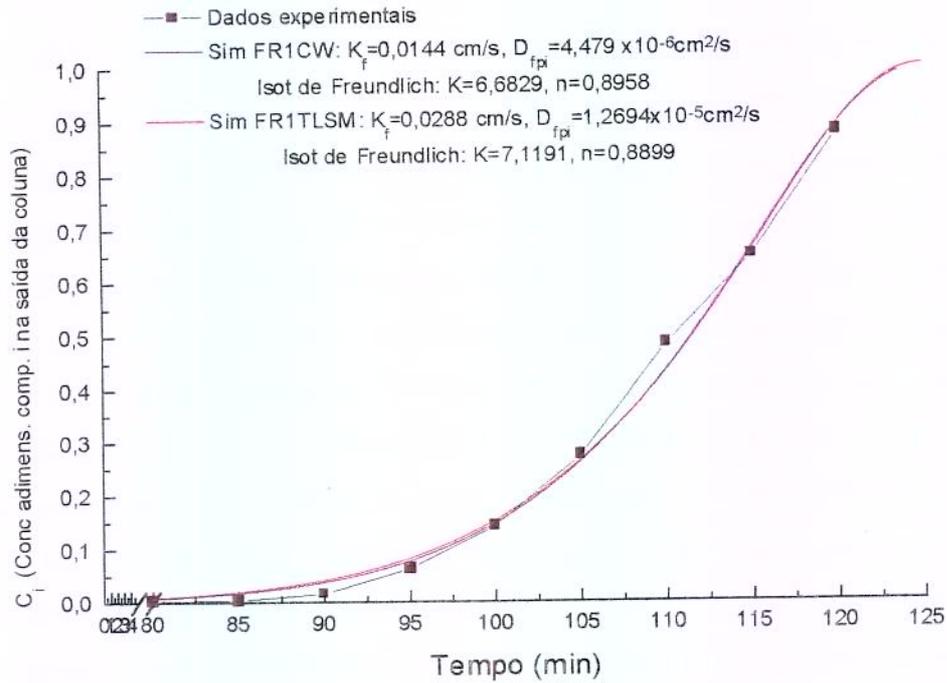


Figura 7.6.6: Curvas de rupturas experimental para o pseudocomponente e simuladas, empregando-se a isoterma de adsorção de Freundlich obtida por ajuste dos dados experimentais e simulados.

Como já citado anteriormente para verificar o efeito ou não dos parâmetros cinéticos na curva de ruptura os valores destes foram variados em níveis tais que promovessem o alargamento da ZTM, caso estivessem tendo influência na taxa de adsorção. Comparando os resultados dos efeitos dos parâmetros cinéticos na curva de ruptura para o pseudocomponente observa-se um menor efeito quando se emprega a isoterma de adsorção de Freundlich em comparação a isoterma Linear. Este comportamento indica que ao elevar-se o parâmetro  $n$  da isoterma de Freundlich, diminui-se o efeito desta sobre o alargamento da ZTM fazendo com que aumente a influência dos mecanismos de transferência de massa sobre a taxa de adsorção.

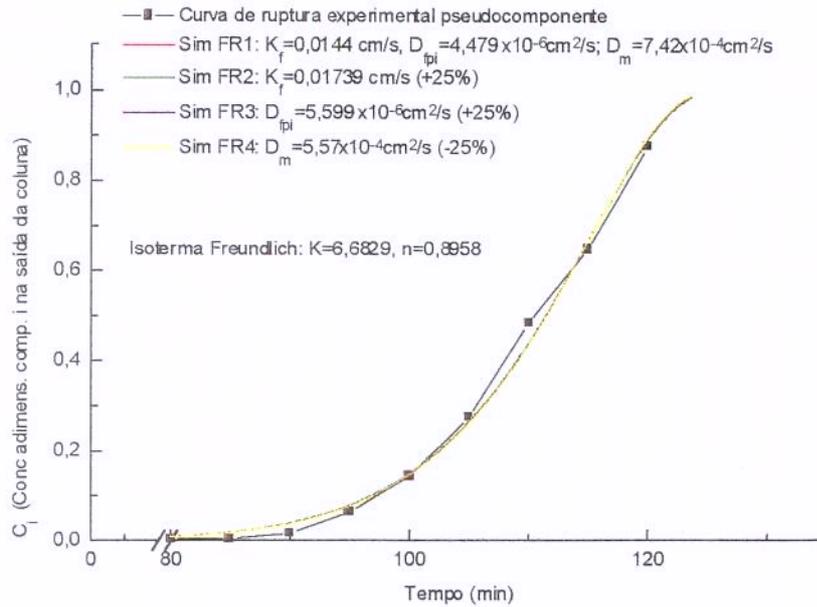


Figura 7.6.7: Curvas de rupturas para a simulação Fr1WC e simulações para análise da influência dos parâmetros cinéticos nesta condição. Esta simulação emprega a equação a isoterma de Freundlich e os parâmetros cinéticos obtidos empregando-se a correlação de Wilke-Chang para o cálculo da difusividade molecular.

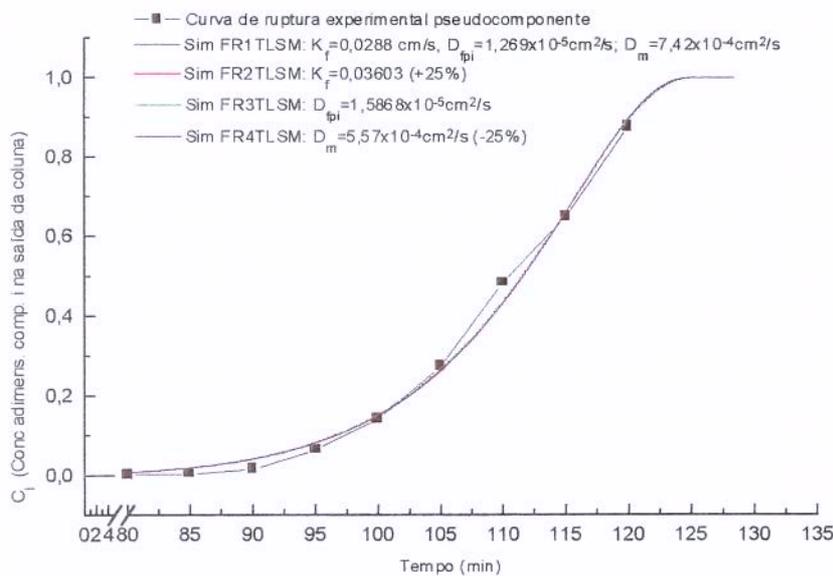


Figura 7.6.8: Curvas de rupturas para a simulação Fr1TLSM e simulações para análise da influência dos parâmetros cinéticos nesta condição. Esta simulação emprega a equação a isoterma de Freundlich e os parâmetros cinéticos obtidos empregando-se a correlação de TLSM para o cálculo da difusividade molecular.

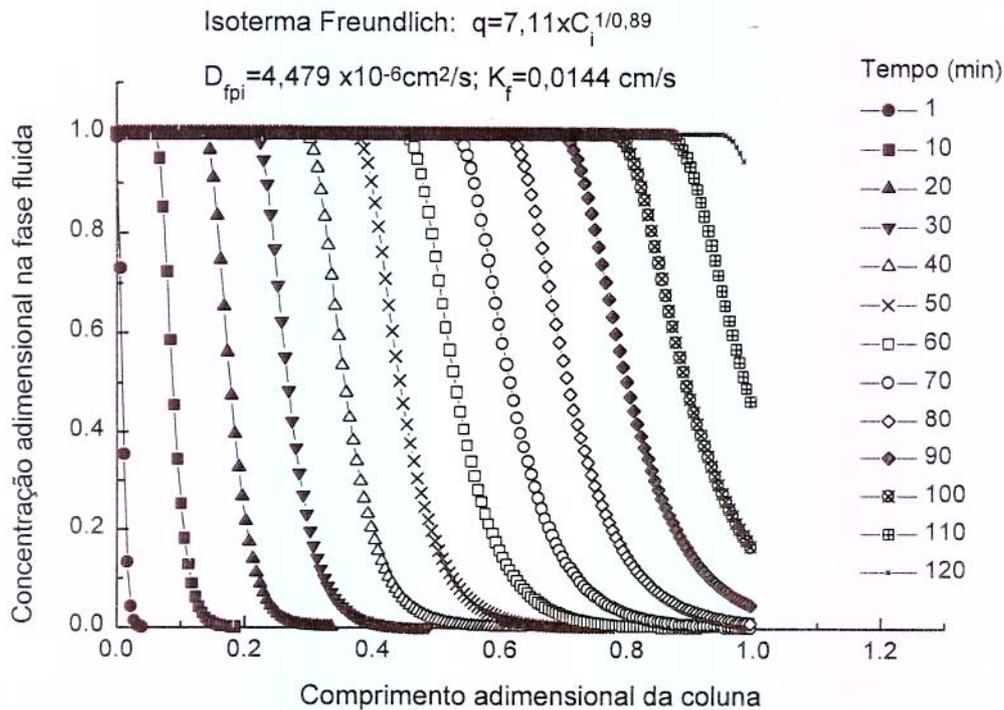


Figura 7.6.9: Perfis de concentração adimensional do pseudocomponente na coluna em diferentes tempos, obtidos para a simulação FR1WC.

### 7.6.3. Isoterma de Langmuir.

As condições experimentais empregadas por Marques (1997) são caracterizadas por apresentarem efeitos dispersivos pequenos (ou desprezíveis) provocados pela dispersão axial e resistências a transferência de massa intrapartícula e na fase fluida. Esse fato é comprovado quando através da análise da influência dos parâmetros cinéticos, empregando tanto a isoterma linear, como a isoterma de Freundlich verificou-se que estes praticamente não influenciaram o MDPFD quando variados ao nível de 25%. Assim os efeitos dispersivos devido à dispersão axial ou a resistência à transferência de massa obtidos empregando-se os valores dos parâmetros cinéticos obtidos pelas correlações apresentadas na literatura não são capazes de explicar sozinhos o alargamento da ZTM. Por esse motivo ao ajustar-se os dados experimentais aos obtidos por simulação empregando-se a isoterma de adsorção de Freundlich como parâmetro de ajuste obteve-se uma isoterma desfavorável, caracterizada por uma valor de  $n < 1$ .

As primeiras tentativas de otimizar os parâmetros da isoterma de Langmuir fracassaram, pois ao empregar-se o método Complex é necessário fazer restrições quanto aos valores dos parâmetros. Nas restrições empregadas, onde os valores dos dois parâmetros eram considerados positivos, levando-se a obtenção de isotermas favoráveis, sendo ruins os ajustes obtidos. Como citado no item 3.3.3, para obter uma isoterma desfavorável empregando-se o modelo de Langmuir é necessário que o valor de  $K_i$ , esteja na faixa  $-1 < K_i C_i^{ref} < 0$ . Esta condição descaracteriza o aspecto teórico da isoterma de Langmuir cujos parâmetros  $\Gamma_i^{sat}$  e  $K_i$  estão correlacionados com a capacidade máxima de adsorção do componente  $i$  pelo adsorvente e a razão das constantes da taxa de adsorção e de dessorção, sendo então a otimização de seus parâmetros não realizada.

### 7.7. Investigação da influência dos mecanismos de transferência de massa.

Os números adimensionais, juntamente com correlações apropriadas destes são ferramentas empregadas para a estimativa de parâmetros cinéticos. Porém estes números adimensionais e suas relações podem ser usados para analisar a importância relativa dos vários mecanismos de transferência de massa.

Após a adimensionalização do MDPFD verifica-se que os seguintes grupos adimensionais:  $Bi$ ,  $St$ ,  $Pe$ ; definidos por:

$$Bi = \frac{K_f R_p}{\varepsilon_p D_{fp_i}} \quad (7.7.1)$$

$$St = \frac{K_f L(1 - \varepsilon_m)}{R \varepsilon_m \bar{V}_s} \quad (7.7.2)$$

$$Pe^* = \frac{\bar{V}_m L}{D_m} \quad (7.7.3)$$

caracterizam este modelo, exprimindo as seguintes contribuições:

$$\checkmark Bi = \frac{\text{taxa de transferência de massa no filme líquido}}{\text{taxa de transferência de massa intrapartícula (difusão nos poros)}}$$

$$\checkmark St = \frac{\text{taxa de transferência de massa no filme líquido}}{\text{taxa de transferência por convecção}}$$

$$\checkmark Pe^* = \frac{\text{taxa de transferência de massa por convecção}}{\text{taxa de transferência de massa por dispersão axial}}$$

O número de Biot fornece uma medida da importância relativa entre a resistência à transferência de massa intrapartícula (difusão nos poros) e a resistência à transferência de massa no filme da fase fluida. Como estas duas resistências atuam em série, o transporte global de um componente do seio da fase fluida até o interior da partícula será controlado pela etapa mais lenta de transferência de massa, ou seja, pela resistência maior. Assim, para elevados valores de Biot, a resistência à transferência intrapartícula será superior a resistência à transferência de massa no filme da fase fluida, sendo este o mecanismo que controla a taxa de transferência de massa e vice-versa.

Valores baixos do número de Stanton, em adição a valores de Biot baixos, indicam que a taxa de adsorção pode estar sendo controlado pela resistência a transferência de massa no filme da fase fluida, enquanto que valores elevados deste indicam que o processo é controlado pela taxa de transferência de massa por convecção, isto é, a taxa com que o componente é alimentado na coluna.

Em geral, valores elevados de Peclet indicam um efeito desprezível da dispersão axial na taxa de adsorção.

Além destes números adimensionais, algumas relações entre estes são de interesse para determinar qual(is) mecanismos de transferência de massa controlam a taxa de adsorção, que são:

$$\checkmark \frac{St}{Bi} = \frac{\text{taxa de transferência de massa intrapartícula}}{\text{taxa de transferência de massa por convecção}}$$

$$\checkmark \frac{Pe^* Bi}{St} = \frac{(taxa \text{ de transferência de massa por convecção})^2}{(taxa \text{ de transf. massa intrapartícula})(taxa \text{ de transf. massa por dispersão axial})}$$

$$\checkmark \frac{Pe^*}{St} = \frac{(taxa \text{ de transferência de massa por convecção})^2}{(taxa \text{ transf massa filme fase fluida})(taxa \text{ transf. massa por dispersão axial})}$$

$St/Bi$  fornece uma medida da importância relativa entre a taxa de transporte de um componente por difusão intrapartícula e a taxa de transporte deste por convecção na fase fluida do leito. Mesmo para valores de Biot elevados, onde a transferência de massa intrapartícula é mais lenta que a transferência de massa no filme da fase fluida, valores elevados de  $St/Bi$  são um indício que o processo não será influenciado pela resistência a transferência de massa intrapartícula devido ao fluxo baixo do componente por convecção na coluna.

$(Pe^* \times Bi)/St$  e  $Pe^*/St$  representam uma medida da influência relativa entre os mecanismos de dispersão axial e da resistência a transferência de massa intrapartícula e entre os mecanismos de dispersão axial e da resistência a transferência de massa na fase fluida, respectivamente. Uma predominância do efeito da dispersão axial sobre o alargamento da ZTM é verificada para valores menores de  $(Pe^* \times Bi)/St$  e  $Pe^*/St$ , onde a taxa de transferência de massa por dispersão axial é maior. Por outro lado uma predominância do efeito da resistência a transferência de massa no filme da fase fluida sob o efeito da dispersão axial no alargamento da ZTM (situação onde a taxa de transferência de massa no filme da fase fluida é baixa) é caracterizada por valores elevados de  $(Pe^* \times Bi)/St$ , e de modo semelhante, a predominância do efeito da resistência a transferência de massa intrapartícula (situação onde a taxa de transferência de massa intrapartícula é baixa) é caracterizada por valores elevados de  $Pe^*/St$ . Porém estas relações dependem da taxa de transferência de massa por convecção. No entanto observamos que taxas de fluxo de massa por convecção elevadas, ou seja, em valores elevados de  $(Pe^* \times Bi)/St$  e  $Pe^*/St$ , favorecem a um possível efeito dos mecanismos de transferência de massa no filme da fase fluida e intrapartícula; enquanto que valores baixos desta levam a valores menores de  $Pe^*$ , favorecendo o efeito da dispersão axial.

Através dos resultados das simulações realizadas neste item verifica-se que a partir do conhecimento dos valores destes parâmetros adimensionais e suas relações pode-se determinar quais os mecanismos de TM que controlam a taxa de adsorção. A relação entre as faixas dos valores destes números adimensionais e a influência dos mecanismos de transferência de massa que caracterizam o MDPFD dependem dos parâmetros da isoterma de adsorção.

Para fazer uma análise entre as grandezas dos números adimensionais e suas relações que caracterizam o MDPFD e quais mecanismos de transferência de massa controlam o processo de adsorção foram realizadas simulações alterando-se os valores de alguns dos parâmetros cinéticos  $K_{fi}$ ,  $D_{fpi}$ ,  $D_m$  e  $\bar{V}_s$ , cujos valores empregados nas simulações são especificados na tabela 7.7.1, empregando-se a isoterma linear. Foram adotados para os demais parâmetros cinéticos não especificados os valores experimentais. Destes, os três primeiros parâmetros são obtidos por correlações empíricas, cujos erros geralmente não ultrapassam 30% na estimativa. Como o objetivo dessas simulações é determinar quais os mecanismos de transferência de massa que controlam o processo de adsorção empregando-se o MDPFD e a isoterma linear para as diferentes faixas dos números adimensionais, em geral foi analisado a influência de cada variável isoladamente. Assim, por exemplo, ao estudar o efeito da alteração da velocidade intersticial, em muitos casos não considerou-se a influência da variação deste no valor de  $K_{fi}$  ou de  $D_m$ .

Analisando-se a influência dos mecanismos de transferência de massa; dispersão axial, transferência de massa no filme da fase fluida e transferência de massa intrapartícula numa determinada condição, foram realizadas simulações isoladas verificando-se o efeito da elevação em 25% dos valores de  $K_{fi}$  e de  $D_{fpi}$  e da diminuição em 25% do valor de  $D_m$  sob a curva de ruptura. Nos estudos dos efeitos dos parâmetros  $K_{fi}$  e  $D_{fpi}$  sob a curva de ruptura, os valores destes parâmetros foram elevados porque caso estejam influenciando a taxa de adsorção, ao serem elevados ocorreria uma diminuição das resistências associadas a estes que poderá ser visualizada na curva de ruptura pelo

estreitamento da ZTM. Se no estudo do efeito deste dois parâmetros fossem analisada a influência da diminuição dos seus valores na taxa de adsorção correria se o risco de uma interpretação errada dos resultados, uma vez que, para os valores do parâmetro inicial este pode não estar influenciando a taxa de adsorção, porém ao diminuí-lo, aumentando a resistência associada ao parâmetro este pode passar a influenciar a taxa de adsorção. Já para estudar o efeito do parâmetro  $D_m$  sob a taxa de adsorção, é necessário verificar a influência da diminuição deste parâmetro sob a curva de ruptura, uma vez que o aumento deste parâmetro leva a um aumento do efeito da dispersão axial, correndo-se o risco de que no nível menor, este parâmetro não esteja influenciando a taxa de adsorção, porém ao elevá-lo este passa a ter um efeito significativo sob esta. Caso a taxa de adsorção esteja sendo influenciada pela dispersão axial uma diminuição no valor do parâmetro  $D_m$ , levará a uma diminuição deste efeito, alterando a forma da curva de ruptura com uma tendência de diminuição da ZTM.

A figura 7.7.1 apresenta os resultados da simulações do processo de adsorção do pseudocomponente variando a velocidade para valores menores e maiores que o experimental ( $\bar{V}_s=0,01834$  cm/s). Nestas simulações não foram considerados os efeitos da variação do valor de  $\bar{V}_s$  nos valores dos parâmetros  $K_{fi}$  e  $D_m$ . Observa-se na figura 7.7.1(b) a influência da  $\bar{V}_s$  no alargamento da ZTM para valores maiores que 0,0367 cm/s, e como será demonstrado posteriormente este alargamento da ZTM deve-se a resistência a transferência de massa intrapartícula que passa a controlar a taxa de adsorção para valores de  $St/Bi$  baixos.

Na figura 7.7.2 é analisada a influência dos parâmetros cinéticos na curva de ruptura empregando-se uma  $\bar{V}_s=0,01223$  cm/s. A simulação 6 representa a curva de ruptura para o pseudocomponente quando diminui-se a velocidade superficial da fase fluida, mantendo-se constante os demais parâmetros (desprezou-se a influência da  $\bar{V}_s$  nos valores dos parâmetros  $K_{fi}$  e  $D_m$ ). Esta simulação é caracterizada pelos números adimensionais:  $Bi=29,1$ ,  $St=13549$ ,

$St/Bi=466$  e  $Pe^*=3678$  e  $Pe^* \times Bi/St=7,8$ . As simulações 7, 8 e 9 analisam a influência dos parâmetros cinéticos  $K_{fi}$ ,  $D_{fpi}$  e  $D_m$  (elevação de 25% nos valores de  $K_{fi}$ ,  $D_{fpi}$ , e diminuição de 25% no valor de  $D_m$ ) na curva de ruptura. Dos resultados destas simulações pode-se concluir que o único efeito que apresentou uma influência pequena sobre a curva de ruptura foi  $D_m$ , parâmetro relacionado com a dispersão axial.

A figura 7.7.3 apresenta os resultados obtidos da simulação quando considera-se o efeito da  $\bar{V}_s$  sobre os valores de  $K_{fi}$  e  $D_m$  (simulação 10,  $Bi=25,4$ ,  $St=11837$ ,  $St/Bi=466$  e  $Pe=5936$ ), e das simulações realizadas para verificar a influência dos parâmetros cinéticos nestas condições (simulações 11 (+25%  $K_{fi}$ ), 12 (+25%  $D_{fpi}$ ) e 13 (-25%  $D_m$ )). Verifica-se que considerando o efeito da velocidade no cálculo de  $K_{fi}$ , obtém-se uma diminuição do valor deste parâmetro, com o conseqüente aumento na resistência a transferência de massa na fase fluida, porém mesmo com este aumento na resistência a transferência de massa na fase fluida, esta mostrou-se desprezível não influenciando a taxa de adsorção. A diminuição da velocidade levou a uma diminuição  $D_m$ , tornando o efeito da dispersão axial desprezível nas condições empregadas na simulação 10. Podemos assim concluir que o procedimento de diminuir a  $\bar{V}_s$ , nestas condições fez com que o processo de adsorção descrito pelo MDPFD ocorra mais próximo da condição de equilíbrio.

Tabela 7.7.1: Valores dos parâmetros cinéticos, números adimensionais e variáveis respostas obtidas para as simulações realizadas para o estudo da influência dos mecanismos de transferência de massa empregando-se a isoterma linear.

N° simul	Variáveis respostas				Variáveis respostas							Mecanismos que influenciam o processo
	$K_{fi}^*$ (cm/s)	$D_{ip} \times 10^{-6}$ (cm <sup>2</sup> /s)	$D_m$ (cm <sup>2</sup> /s)	$\bar{V}_s$ (cm/s)	Bi	St	Pe*	St/Bi	Pe*xBi/St	Pe*/St		
1	0,0144	4,48	0,000742	0,18339	29,1	903,3	55168	31,0	1777	61,1	RTM intrap	
2	0,0144	4,48	0,000742	0,091695	29,1	18067	27584	62,1	444	15,3		
3	0,0144	4,48	0,000742	0,036678	29,1	4516	11034	155	71,1	2,44		
4	0,0144	4,48	0,000742	0,027509	29,1	6022	8275	207	40,0	1,37		
5	0,0144	4,48	0,000742	0,018339	29,1	9033	5517	310	17,8	0,6	RTM intrap	
6	0,0144	4,48	0,000742	0,012226	29,1	13549	3678	466	7,9	0,27	Disp axial	
7	0,0180	4,48	0,000742	0,012226	36,4	16937	3678	466	7,9	0,22		
8	0,0144	5,60	0,000742	0,012226	23,3	13549	3678	582	6,3	0,27		
9	0,0144	4,48	0,000557	1,22E-02	29,1	13500	4900	466	10,5	0,36		
10	0,0126	4,48	0,00046	0,012226	25,4	11837	5936	466	12,7	0,5		
11	0,0156	4,48	0,00046	0,012226	31,8	14796	5936	466	12,7	0,40		
12	0,0126	5,60	0,00046	0,012226	20,3	11836	5936	582	10,2	0,50		
13	0,0126	4,48	0,000391	0,012226	25,4	11836	6983	466	15,0	0,59		
14	0,0126	4,48	0,000293	0,012226	25,4	11836	9311	466	20,0	0,79		
15	0,0144	4,48	0,000928	0,022	29,1	13500	2942	466	6,3	0,22		
16	0,0180	4,48	0,000742	0,018339	36,4	11291	5517	310	17,8	0,49		
17	0,0144	5,60	0,000742	0,018339	23,3	9033	5517	388	14,2	0,61		

Cont tabela 7.7.1:

18	0,0144	4,48	0,000557	0,018339	29,1	9033	7356	310,4245	23,69586	0,814334	
19	0,00144	4,48	0,000742	0,018339	2,91	903,3	5517	310,4	17,8	6,1	Conv fluida
20	0,000144	4,48	0,000742	0,018339	0,291	90,3	5517	310,4	17,8	61,1	RTM filme
21	0,00144	44,8	0,000742	0,018339	0,291	903,3	5517	3104	1,8	6,11	
22	0,00288	4,48	0,000742	0,018339	5,82	1807	5517	310,4	17,8	3,05	
23	0,000144	2,24	0,000742	0,018339	0,582	90,3	5517	155,2	35,5	61,1	
24	0,00360	4,48	0,000742	0,018339	7,28	2258	5517	310,4	17,8	2,44	
25	0,0144	0,448	0,000742	0,018339	291	9033	5517	31,0	177,7	0,611	
26	0,0144	12,7	0,000742	0,018339	10,3	9033	5517	879,8	6,3	0,611	
27	0,0144	254	0,000742	0,018339	0,513	9033	5517	17595	0,3	0,611	
28	0,0178	4,48	0,000742	0,18339	36,4	1129	55168	31,0	1777	48,9	
29	0,0144	5,60	0,000742	0,18339	23,3	903,3	55168	38,8	1422	61,1	
30	0,0144	4,48	0,000557	0,18339	29,1	903,3	73558	31,0	2370	81,4	
31	0,031	4,48	0,00733	0,18339	62,7	1946	5590	31,0	180,1	2,9	RTM intrap
32	0,0388	4,48	0,00733	0,183	78,4	2438	5578	31,1	179,3	2,29	
33	0,0310	5,60	0,00733	0,183	50,2	1950	5578	38,9	143,5	2,86	
34	0,0310	4,48	0,00550	0,183	62,7	1950	7438	31,1	239,1	3,81	
35	0,00144	2,24	0,000742	0,1824	5,82	90,8	54870	15,6	3516	604	
36	0,0115	17,9	0,000742	0,1824	5,82	726,6	54870	124,8	439,5	75,5	
37	0,0216	4,48	0,000742	0,18339	43,6	1355	55168	31,0	1777	40,7	
38	0,0144	4,48	0,000371	0,18339	29,1	903,3	110337	31,0	3554	122	
39	0,0144	6,72	0,000742	0,18339	19,4	903,3	55168	46,6	1185	61,1	
40	0,00144	4,48	0,000742	0,18339	2,91	90,3	55168	31,0	1777	611	RTM intrap e filme

Capítulo 7: Simulação do processo de adsorção de compostos oxigenados na sílica gel em leito fixo.

41	0,000144	4,48	0,000742	0,18339	0,291	9,0	55168	31,0	1777	6108	RTM filme
42	0,00144	4,47921	0,000742	0,012226	2,91	1355	3678	465,6	7,9	2,7	Conv fs fluida
43	0,000144	4,47921	0,000742	0,012226	0,291	135,5	3678	465,6	7,9	27,1	RTM filme
44	0,00180	4,47921	0,000742	0,018339	3,64	1129	5517	310,4	17,8	4,89	
45	0,00144	5,59901	0,000742	0,018339	2,33	903,3	5517	388,0	14,2	6,11	
46	0,00144	4,47921	0,000557	0,018339	2,91	903,3	7356	310,4	23,7	8,14	
47	0,000180	4,47921	0,000742	0,018339	0,364	112,9	5517	310,4	17,8	48,9	
48	0,000144	5,59901	0,000742	0,018339	0,233	90,3	5517	388,0	14,2	61,1	
49	0,000144	4,47921	0,000557	0,018339	0,291	90,3	7356	310,4	23,7	81,4	
50	0,00180	4,47921	0,000742	0,18339	3,64	112,9	55168	31,0	1777	489	
51	0,00144	5,59901	0,000742	0,18339	2,33	90,3	55168	38,8	1422	611	
52	0,00144	4,47921	0,000557	0,18339	2,91	90,3	73558	31,0	2370	814	
53	0,000180	4,47921	0,000742	0,18339	0,364	11,3	55168	31,0	1777	4886	
54	0,000144	5,59901	0,000742	0,18339	0,233	9,03	55168	38,8	1422	6108	
55	0,000144	4,47921	0,000557	0,18339	0,291	9,03	73558	31,0	2370	8143	
56	0,00180	4,47921	0,000742	0,012226	3,64	1694	3678	465,6	7,9	2,17	
57	0,00144	5,59901	0,000742	0,012226	2,33	1355	3678	582,0	6,3	2,71	
58	0,00144	4,47921	0,000557	0,012226	2,91	1355	4904	465,6	10,5	3,62	
59	0,000180	4,47921	0,000742	0,012226	0,364	169,4	3678	465,6	7,9	21,7	
60	0,000144	5,59901	0,000742	0,012226	0,233	135,5	3678	582,0	6,3	27,1	
61	0,000144	4,47921	0,001	0,012226	0,291	135,5	2730	465,6	5,9	20,2	RTM filme
62	0,000144	4,47921	0,01	0,012226	0,291	135,5	273	465,6	0,59	2,02	
63	0,000144	4,47921	0,001	0,018339	0,291	90,3	4096	310,4	13,2	45,3	RTM filme
64	0,000144	4,47921	0,01	0,018339	0,291	90,3	409,6	310,4	1,3	4,53	RTM filme disp axial

Capítulo 7: Simulação do processo de adsorção de compostos oxigenados na sílica gel em leito fixo.

65	0,000144	4,47921	0,001	0,18339	0,291	9,0	40957	31,0	1319	4534	RTM filme
66	0,000144	4,47921	0,01	0,18339	0,291	9,0	4096	31,0	131,9	453	RTM filme
67	0,0144	4,47921	0,001	0,012226	29,1	13549	2731	465,6	5,9	0,2	Disp axial
68	0,0144	4,47921	0,01	0,012226	29,1	13549	273,0	465,6	0,6	0,02	Disp axial
69	0,0144	4,47921	0,001	0,018339	29,1	9033	4096	310,4	13,2	0,45	RTM intrap disp axial
70	0,0144	4,47921	0,01	0,018339	29,1	9033	409,6	310,4	1,3	0,045	Disp axial
71	0,0144	4,47921	0,001	0,18339	29,1	903,3	40957	31,0	1319	45,3	RTM intrap
72	0,0144	4,47921	0,01	0,18339	29,1	903,3	4096	31,0	131,9	4,53	RTM intrap
73	0,000180	4,47921	0,001	0,012226	0,364	169,4	2730	465,6	5,9	16,1	
74	0,000180	4,47921	0,01	0,012226	0,364	169,4	273,0	465,6	0,59	2,69	
75	0,000144	4,47921	0,0075	0,012226	0,291	135,5	364,1	465,6	0,78		
76	0,000180	4,47921	0,001	0,018339	0,364	112,9	4096	310,4	13,2	36,3	
77	0,000180	4,47921	0,01	0,018339	0,364	112,9	409,6	310,4	1,32	3,63	
78	0,0001440	4,47921	0,0075	0,018339	0,291	90,3	546,1	310,4	1,76	6,05	
79	0,0001	4,47921	0,001	0,18339	0,364	11,3	40957	31,0	1319	3627	
80	0,000180	4,47921	0,01	0,18339	0,364	11,3	4096	31,0	131,9	363	
81	0,000144	4,47921	0,0075	0,18339	0,291	9,03	5461	31,0	175,9	605	
82	0,0144	5,59901	0,001	0,012226	23,3	13549	2730	582,0	4,7	0,202	
83	0,0144	5,59901	0,01	0,012226	23,3	13549	273,0	582,0	0,47	0,0202	
84	0,0144	4,47921	0,0075	0,012226	29,1	13549	364,1	465,6	0,78	0,0269	
85	0,0144	5,59901	0,001	0,18339	23,3	903,3	40957	38,8	1056	45,3	
86	0,0144	5,59901	0,01	0,18339	23,3	903,3	4096	38,8	105,6	4,53	
87	0,0144	4,47921	0,0075	0,18339	29,1	903,3	5461	31,0	175,9	6,05	
88	0,0144	5,59901	0,001	0,018339	23,3	9033	4096	388,0	10,6	0,453	

Capítulo 7: Simulação do processo de adsorção de compostos oxigenados na sílica gel em leito fixo.

89	0,0144	5,59901	0,01	0,018339	23,3	9033	409,6	388,0	1,06	0,0453
90	0,0144	4,47921	0,0075	0,018339	29,1	9033	546,1	310	1,76	0,0605
1TLSM	0,0289	12,6943	0,000742	0,018339	20,6	18090	5517	880	6,27	0,305
2TLSM	0,0360	12,6943	0,000742	0,018339	25,7	22612	5517	880	6,27	0,244
3TLSM	0,0288	15,8679	0,000742	0,018339	16,4	18090	5517	1100	5,02	0,305
4TLSM	0,0288	12,6943	0,000557	0,018339	20,6	18090	7356	880	8,36	0,407

\*Simulações para as quais foram realizadas análise da influência dos parâmetros cinéticos.

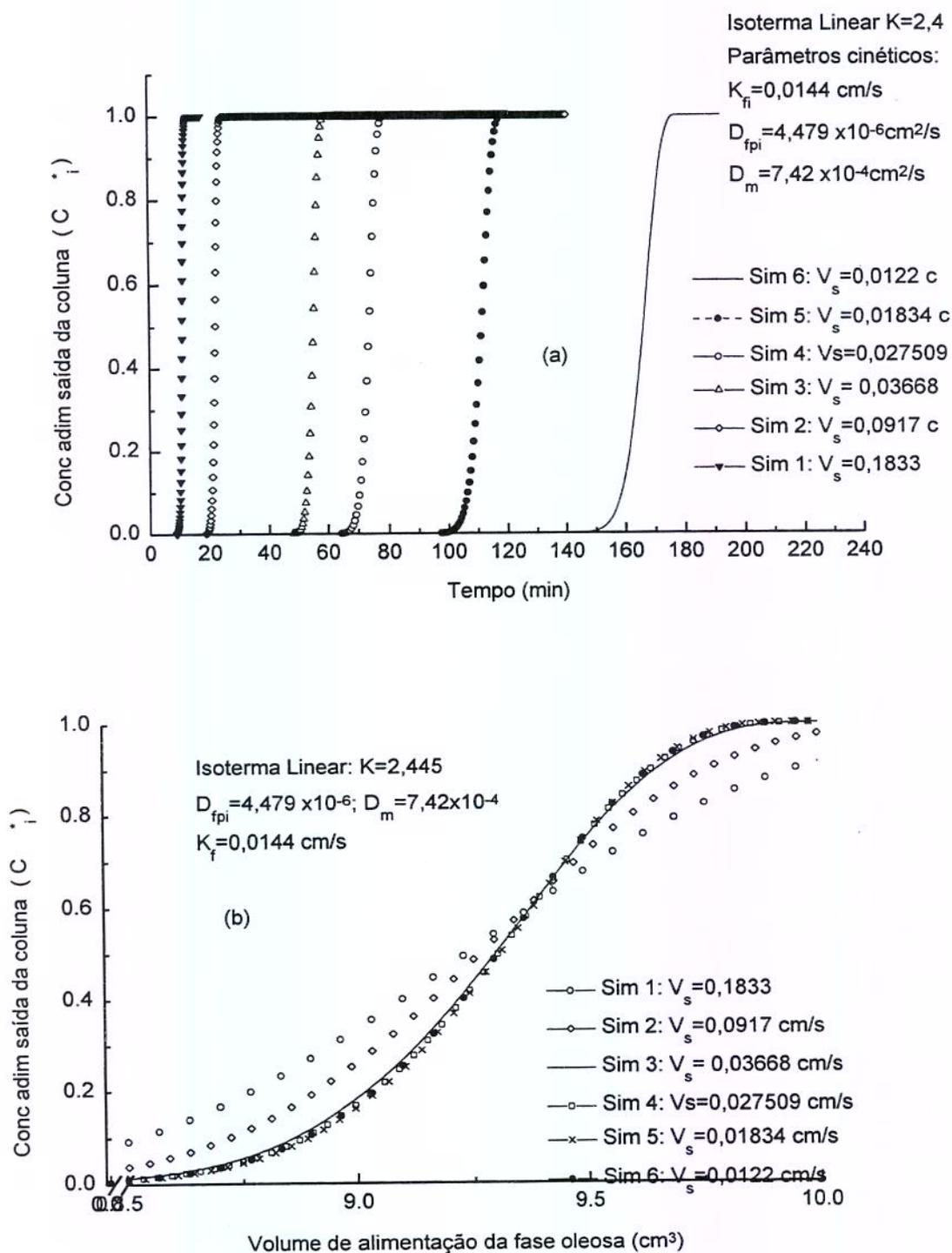


Figura 7.7.1: Simulações para análise da influência da velocidade superficial nas curvas de rupturas do pseudocomponente, empregando-se a isoterma linear (a) em função do tempo e (b) em função do volume de alimentação da fase oleosa.

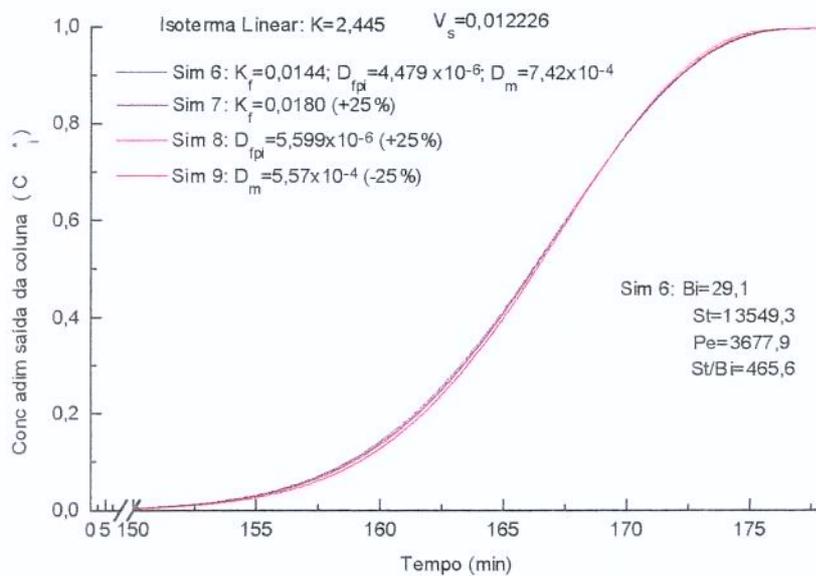


Figura 7.7.2: Curvas de rupturas para a simulação 6 e simulações para análise da influência dos parâmetros cinéticos nesta condição.

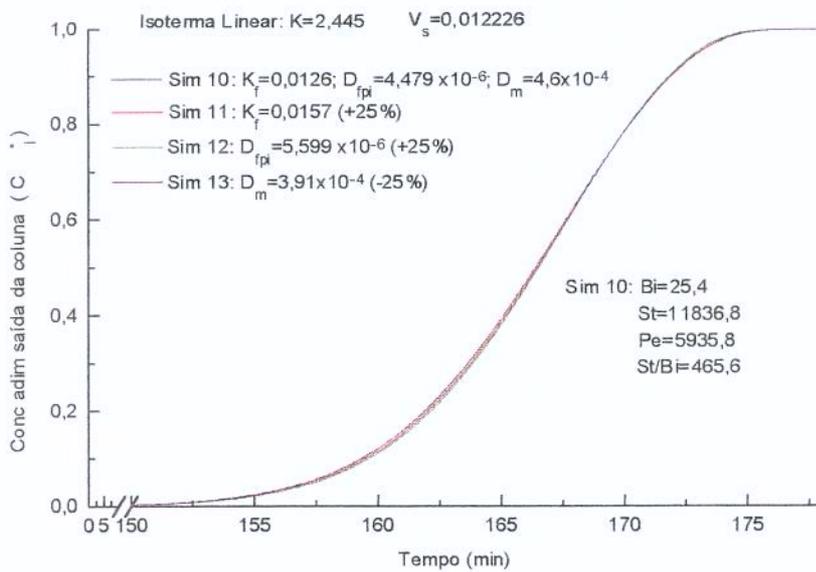


Figura 7.7.3: Curvas de rupturas para a simulação 10 e simulações para análise da influência dos parâmetros cinéticos nesta condição.

Para a condições da simulação 10 (figura 7.7.3), empregando-se a isoterma linear, o MDPFD mostrou-se insensível à influência dos parâmetros cinéticos,  $K_{fi}$  e  $D_{fpi}$  e  $D_m$ , ao nível de variação de 25% destes parâmetros. Assim nas simulações realizadas a velocidade menor que a experimental ( $\bar{V}_s=0,0122$ ) observa-se que a taxa de alimentação do pseudocomponente na coluna é menor do que a capacidade da sílica-gel em adsorve-lo do seio da fase fluida. Nesta condição os mecanismos de transferência de massa no filme da fase fluida e de difusão intrapartícula não influenciaram a taxa de adsorção, e a capacidade de adsorção da coluna não está sendo utilizada de maneira eficiente, uma vez a taxa com que o componente está sendo adsorvido da fase fluida da coluna é menor do que a sua capacidade de adsorção.

Analisando os números adimensionais e as relações entre estes, que caracterizam a simulação 10, verifica-se que apesar dos valores do número de Biot (=25,4) indicar que a resistência à transferência intrapartícula ser maior que a resistência à transferência de massa na fase fluida, devendo este mecanismo controlar a taxa de transporte do pseudocomponente da fase fluida para o interior da partícula, observamos que isso não ocorre, para as condições empregadas. Por outro lado, os elevados valores da relação entre os grupos adimensionais  $St/Bi$  (=466) confirmam que a taxa de transporte intrapartícula é maior do que a por convecção na fase fluida, e como as resistências à transferência de massa destes dois mecanismos agem em série, o mecanismo mais lento (com maior resistência) irá controlar o processo global de adsorção, ou seja, nesse caso a taxa de transferência de massa na fase fluida.

Conforme aumenta a vazão de alimentação do pseudocomponente, isto é conforme eleva-se a  $\bar{V}_s$  observamos um aumento na importância da resistência intrapartícula. Para as condições experimentais ( $\bar{V}_s=0,01834$ ) empregando-se a correlação de Wilke-Chang para o cálculo da difusividade molecular, caracterizada pelos valores de  $Bi=29,1$  e  $St/Bi=310$ , verificou-se uma influência pequena do valor da  $D_{fpi}$ , enquanto que nas condições obtidas

empregando-se a correlação de TLSM, caracteriza pelos valores de  $Bi=20,6$  e  $St/Bi=1301$  este parâmetro não mostrou nenhuma influência sobre a taxa de adsorção. Fato este já discutido no item 7.6.

Para  $\bar{V}_s=0,1839$  cm/s o efeito da  $D_{fpi}$  é mais nítido, sendo este o único parâmetro que mostrou uma influência significativa na curva de ruptura da simulação 1 (ver figura 7.7.4); sendo esta curva caracterizada por valores de  $St/Bi$  baixos.

A figura 7.7.5 mostra as curvas de rupturas obtidas por simulação quando considera-se o efeito da alteração da  $\bar{V}_s$  ( $=0,1834$  cm/s) nos parâmetros  $K_{fi}$  e  $D_m$ . Com o aumento da velocidade superficial obtém-se uma elevação do valor de  $K_{fi}$ , que implica numa diminuição da resistência no filme da fase fluida e uma aumento de  $D_m$ . Era de se esperar que o aumento no valor de  $D_m$  levaria a um aumento no efeito da dispersão axial sob a curva de ruptura, porém através dos resultados das simulações verifica-se que nestas condições o efeito do aumento de  $D_m$  está sendo compensado pelo aumento no valor da  $\bar{V}_s$ , não observando-se uma influência significativa de  $D_m$  na taxa de adsorção. O único parâmetro que teve uma influência significativa sobre a taxa de adsorção foi o  $D_{fpi}$ , fato este esperado a partir de uma análise dos valores dos números adimensionais, isto é elevado valor de  $Bi$  ( $Bi= 62,7$ ) e baixo valor para  $St/Bi$  ( $St/Bi=31,0$ ).

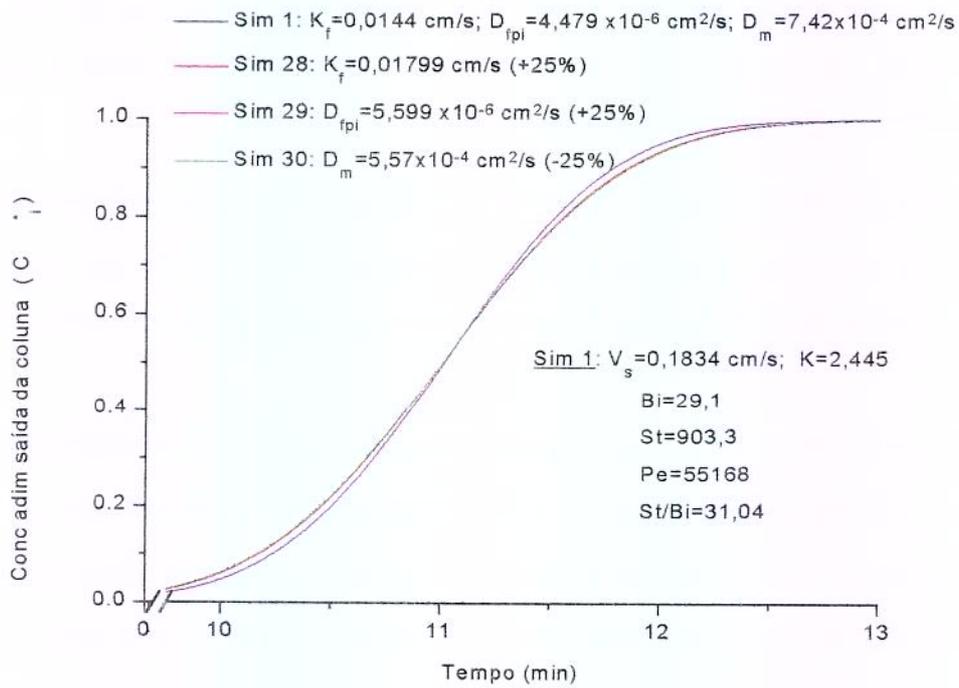


Figura 7.7.4: Curvas de rupturas para a simulação 1 e simulações para análise da influência dos parâmetros cinéticos nesta condição.

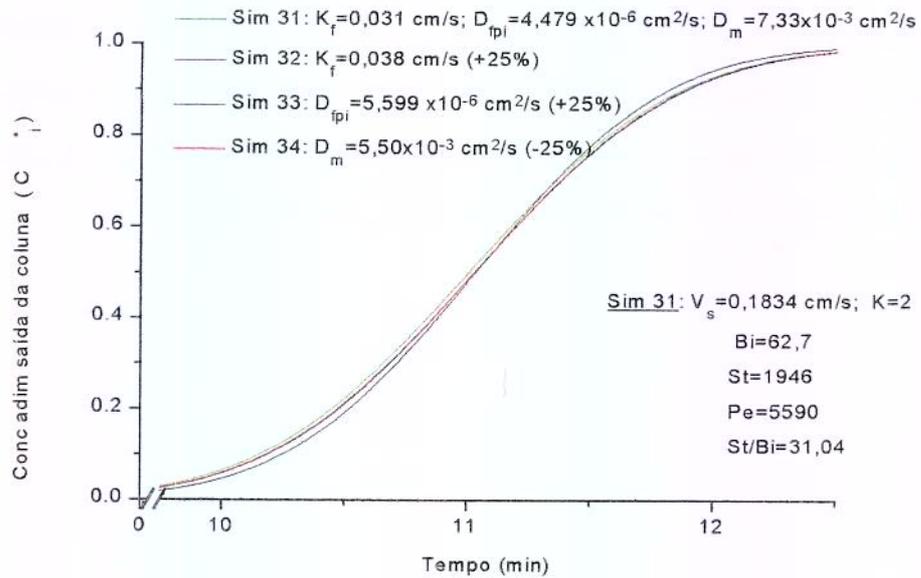


Figura 7.7.5: Curvas de rupturas para a simulação 31 e simulações para análise da influência dos parâmetros cinéticos nesta condição.

A partir dos resultados das análises da influência dos parâmetros cinéticos em condições caracterizadas por valores elevados de Biot ( $Bi > 20$ , onde a resistência a transferência de massa intrapartícula é maior que a resistência no filme da fase fluida), verifica-se que o  $D_{fpi}$  apresenta uma influência sobre a taxa de adsorção apenas para valores de  $St/Bi$  baixos. Através dos resultados destas simulações apenas não foi possível definir com exatidão as faixas de valores de  $St/Bi$  nas quais isso ocorre. Porém verificou-se para  $Bi > 20$ , e valores de  $St/Bi$  menores que 50, que a resistência à transferência de massa intrapartícula controla a taxa de adsorção. Para valores de  $St/Bi$  próximos a 300 a influência da resistência a transferência de massa intrapartícula sobre a taxa de adsorção é muito pequena, sendo para valores de  $St/Bi > 400$  desprezível. Uma influência pequena da resistência a transferência de massa intrapartícula no MDPFD foi encontrada para valores de  $Bi = 2,9$  (condições nas quais  $K_{fi}$  também apresentou influência) e  $St/Bi = 31,04$ . Já para valores de  $Bi < 0,5$  o MDPFD mostrou-se insensível a variações de 25% em  $D_{fpi}$  para qualquer valor de  $St/Bi$ . para valores de  $Bi = 2,9$  (condições nas quais  $K_{fi}$  também apresentou influência) e  $St/Bi = 31,0$ . Já para valores de  $Bi < 0,5$  o MDPFD mostrou-se insensível a variações de 25% em  $D_{fpi}$  para qualquer valor de  $St/Bi$ .

As figuras 7.7.6 e 7.7.7 apresentam os resultados obtidos das simulações variando os valores de  $K_{fi}$  para as velocidades superficiais de 0,0122 cm/s, 0,01834 cm/s e 0,18334 cm/s, sendo os demais parâmetros mantidos constantes. A diferença entre estas figuras é a forma de apresentar os dados das simulações, enquanto a figura 7.7.6 apresenta curvas de ruptura na forma  $C_i(F_0, \bar{z} = 1)$  x tempo, a figura 7.7.7 apresenta na forma  $C_i(F_0, \bar{z} = 1)$  x volume de alimentação na fase fluida, sendo que esta última permite visualizar melhor o efeito da velocidade sobre a curva de ruptura. A figura 7.7.7 mostra que para o valor de  $K_{fi} = 0,0144$  cm/s as curvas de rupturas para as velocidade superficiais de 0,012226 cm/s (Sim 6,  $Bi = 29,1$ ,  $St = 13549$ ,  $St/Bi = 466$ ) e de 0,01834 cm/s (Sim 5,  $Bi = 29,1$ ,  $St = 9033$ ,  $St/Bi = 310$ ) apresentam a mesma forma, verificando-se um

alargamento da ZTM da curva de ruptura para a velocidade superficial de 0,1834 cm/s (Sim 1,  $Bi=29,1$ ,  $St=903,3$ ,  $St/Bi=31,0$ ). Este alargamento da ZTM para a simulação 1, como já discutido anteriormente (ver figura 7.7.4) deve-se ao efeito da resistência a transferência de massa intrapartícula que controla a taxa de adsorção nessa condição e não ao valor de  $K_{fi}$ , que como demonstrado não tem efeito significativo sobre a taxa de adsorção nestas condições.

Para  $K_{fi}=0,00144$  cm/s, observa-se um comportamento semelhante para as curvas de ruptura empregando-se as velocidades superficiais de 0,012226 cm/s (Sim 42,  $Bi=2,91$ ,  $St=1355$ ,  $St/Bi=465,6$ ) e de 0,01834 cm/s (Sim 19,  $Bi=2,9$ ,  $St=903,3$ ,  $St/Bi=310,4$ ), e um alargamento da ZTM quando emprega-se a velocidade superficial de 0,1834 cm/s (Sim 40,  $Bi=2,9$ ,  $St=90,3$ ,  $St/Bi=31,0$ ). E para  $K_{fi}=0,000144$ , observa-se que com o aumento da velocidade superficial uma alargamento da ZTM para todos níveis de  $\bar{V}_s$  ( $\bar{V}_s=0,012226$  cm/s., sim 43,  $Bi=0,29$ ,  $St=135,5$ ,  $St/Bi=465,6$ ;  $\bar{V}_s=0,01834$  cm/s., sim 20,  $Bi=0,291$ ,  $St=90,3$ ,  $St/Bi=310,4$ ;  $\bar{V}_s=0,1834$  cm/s., sim 41,  $Bi=0,291$ ,  $St=9,0$ ,  $St/Bi=31,0$ ).

Nas figuras 7.7.8 à 7.7.13 são apresentadas graficamente os resultados das simulações para verificar a influência dos diferentes mecanismos de transferência de massa nas simulações empregando-se  $K_{fi}=0,00144$  cm/s e  $K_{fi}=0,000144$  cm/s, nestes níveis de  $\bar{V}_s$ .

A figura 7.7.8 mostra que nenhum dos parâmetros cinéticos,  $K_{fi}$ ,  $D_{fpi}$  e  $D_m$  teve influência sobre a taxa de adsorção nas condições empregadas para a simulação 42, e a figura 7.7.9 mostra que para as condições da simulação 43, verifica-se que  $K_{fi}$  tem um efeito sobre a taxa de adsorção.

Resultados semelhantes são observados quando emprega-se os mesmos parâmetros cinéticos  $K_{fi}$ ,  $D_{fpi}$  e  $D_m$  porém a velocidade superficial de 0,01833 cm/s. A figura 7.7.10 mostra que nenhum destes parâmetros teve influência sobre a taxa de adsorção da simulação 19, enquanto na figura 7.7.11 verifica-se que  $K_{fi}$  influenciou a taxa de adsorção da simulação 20.

A figura 7.7.12 mostra que para a velocidade superficial de 0,1834 cm/s e os valores de  $Bi=2,91$ ,  $St=90,3$  e  $St/Bi=31,0$  as resistências à transferência de massa no filme da fase fluida e intrapartícula apresentam uma pequena influencia sob taxa de adsorção obtida da simulação 40. Já para o valor de  $Bi=0,29$  (figura 7.7.13, simulação 41,  $St=9,0$ ,  $St/Bi=31,0$ ) apenas o  $K_f$  teve influência significativa na taxa de adsorção.

Em todas as simulações, nas quais foram realizadas análises da influência dos parâmetros cinéticos, apresentadas nas figuras 7.7.8 a 7.7.13 e caracterizadas por um valor de  $Pe$  entre 3678 e 55168 não foram observadas um efeito do valor de  $D_m$ , ao variá-lo em -25%.

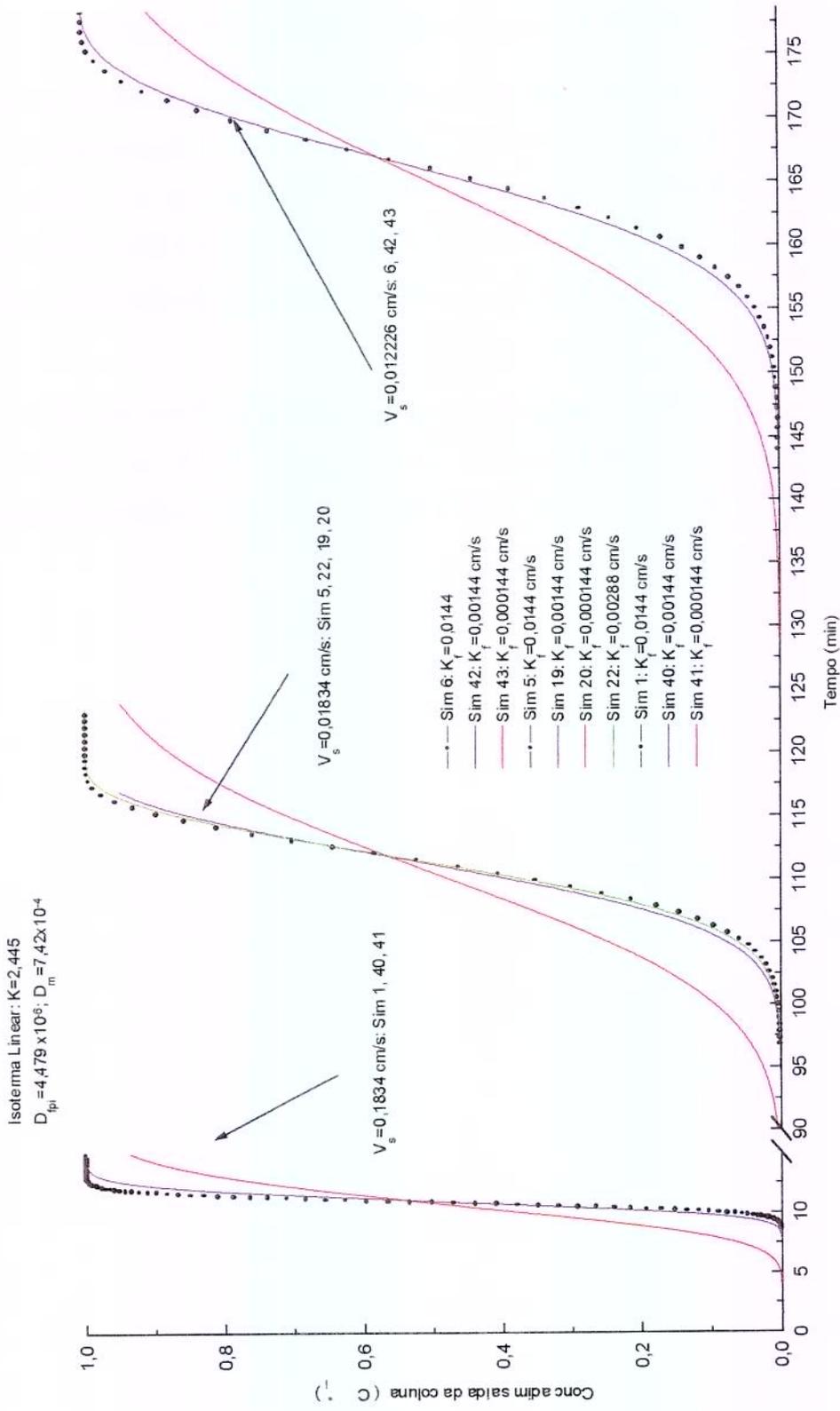


Figura 7.7.6: Efeito do  $K_{fi}$  sobre a curva de ruptura  $C_i(Fo, \bar{z} = 1)$  x tempo para diferentes valores de  $\bar{V}_s$ .

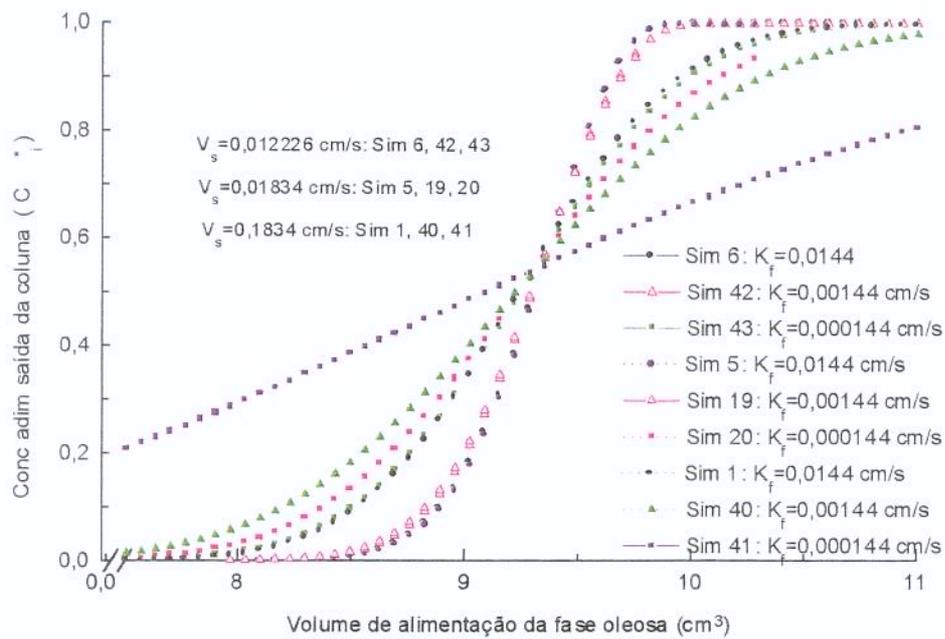


Figura 7.7.7: Efeito do  $K_f$  sobre a curva de ruptura  $C_i(F_0, \bar{z} = 1)$  x volume de alimentação da fase fluida para diferentes valores de  $\bar{V}_s$ .

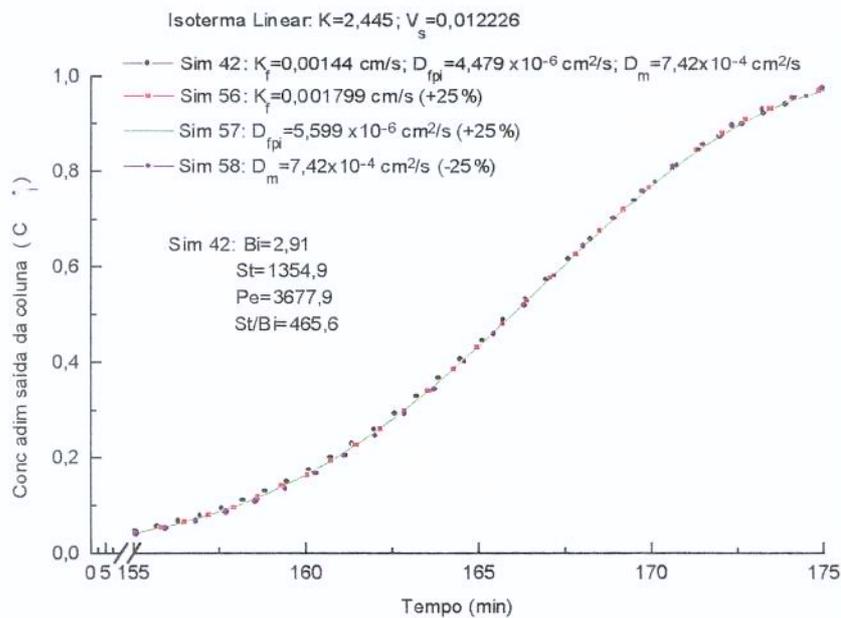


Figura 7.7.8: Curvas de ruptura para análise da influência dos parâmetros cinéticos na simulação 42.

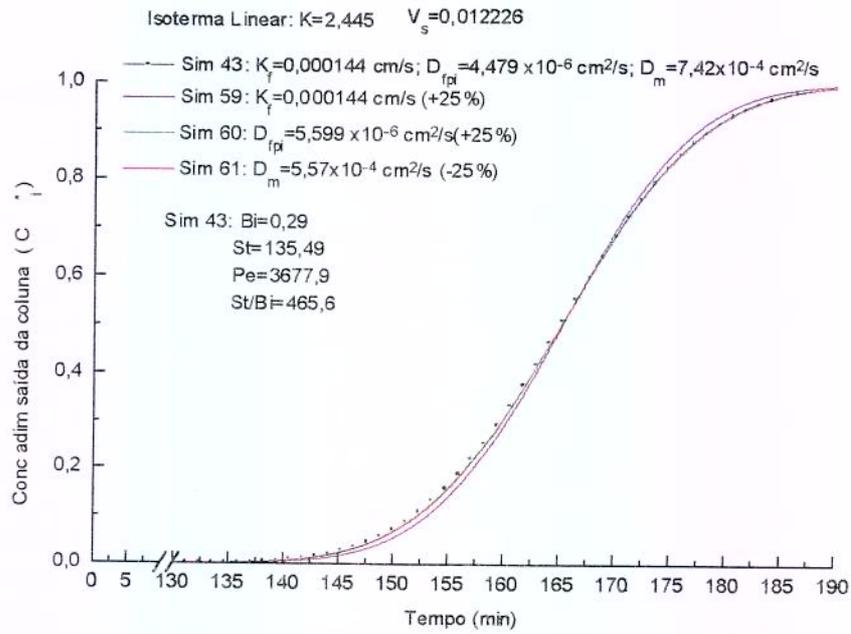


Figura 7.7.9: Curvas de ruptura para análise da influência dos parâmetros cinéticos na simulação 43.

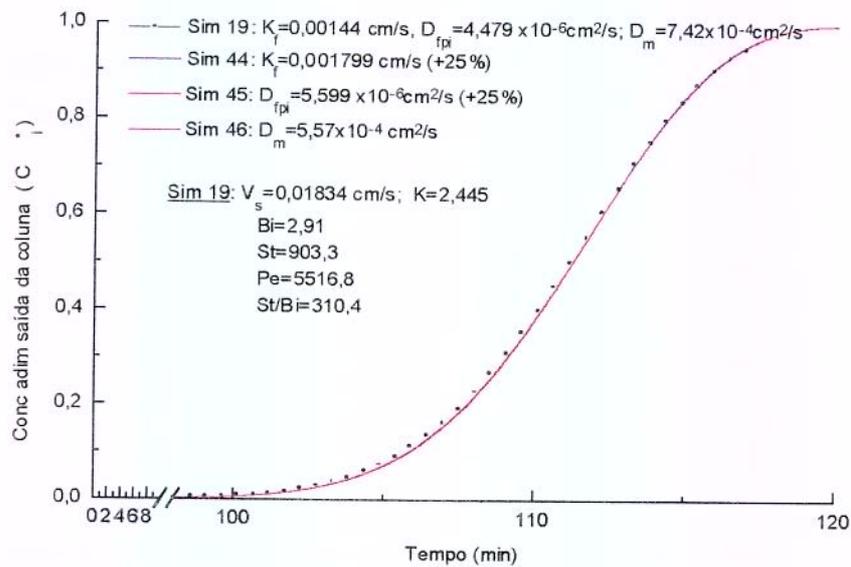


Figura 7.7.10: Curvas de ruptura para análise da influência dos parâmetros cinéticos na simulação 19.

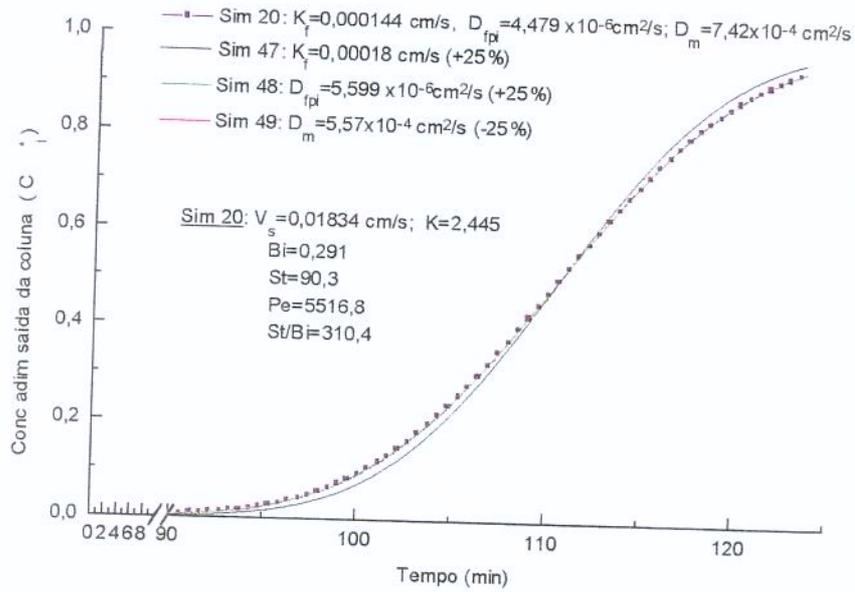


Figura 7.7.11: Curvas de ruptura para análise da influência dos parâmetros cinéticos na simulação 20.

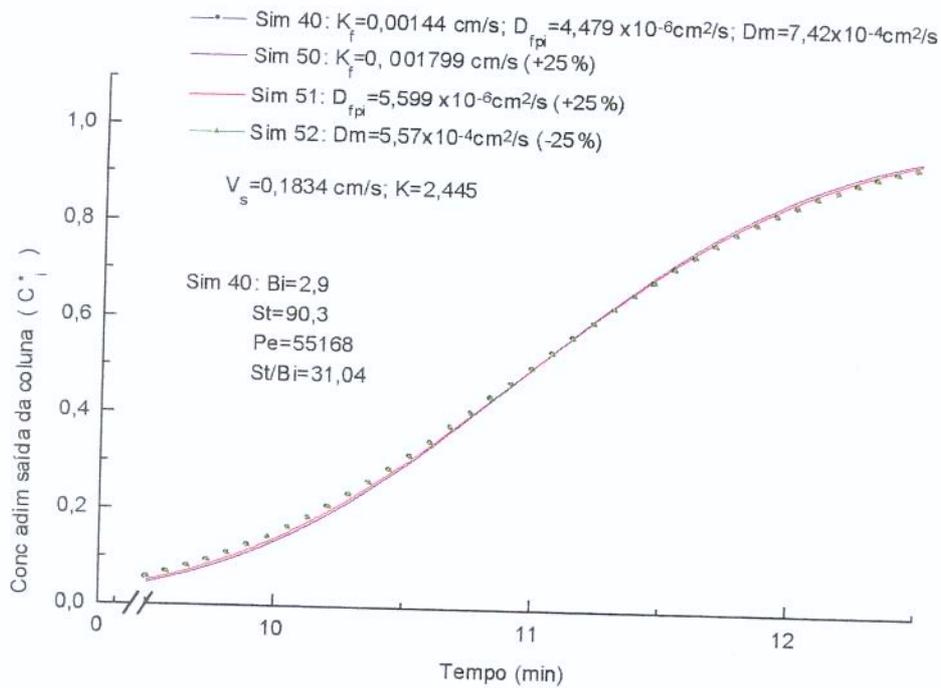


Figura 7.7.12: Curvas de ruptura para análise da influência dos parâmetros cinéticos na simulação 40.

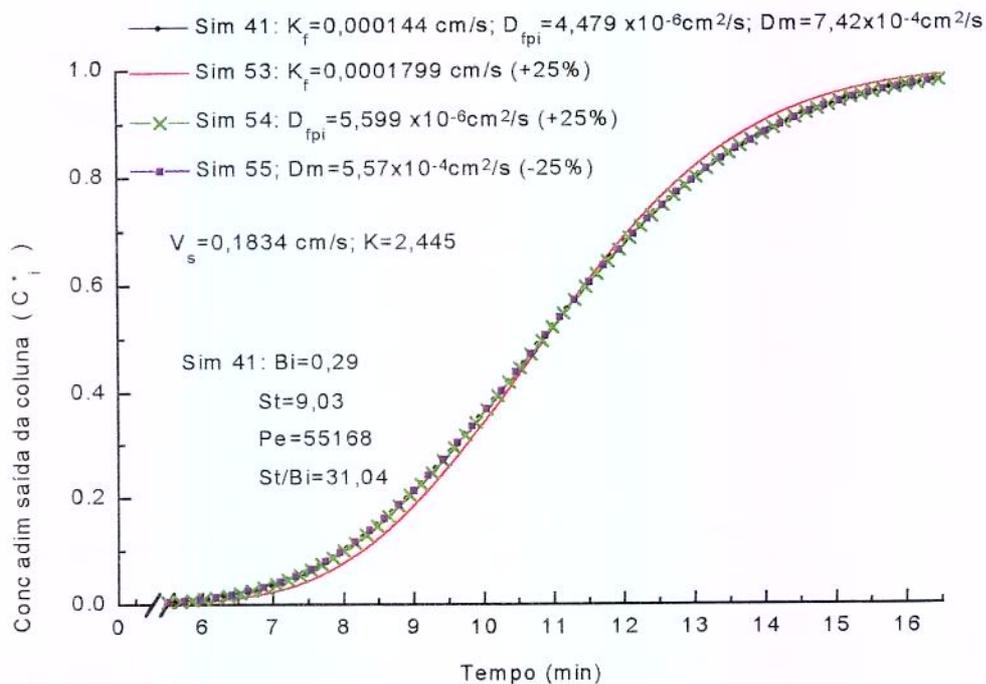


Figura 7.7.13: Curvas de ruptura para análise da influência dos parâmetros cinéticos na simulação 41.

O valor do número de Biot é de grande importância para determinar qual mecanismo de transferência de massa controla o fluxo do adsorvato do seio da fase fluida para o interior do adsorvente. Como estes dois mecanismos de transferência de massa agem em série o com maior resistência será o mecanismo que controlará esta etapa. Deste modo, para valores de Biot elevados ( $Bi > 20$ ) a resistência à transferência de massa intrapartícula controlará a taxa desta transferência, enquanto que para valores baixos está será controlada pela resistência a transferência de massa no filme da fase fluida, sendo que para valores intermediários de Biot ambos mecanismos influenciam a taxa de adsorção. Através de simulações empregando-se a isoterma de adsorção linear determinou-se as seguintes faixas para o valor de Biot:

- ⊖ Biot > 20: Resistência à transferência de massa na fase fluida é desprezível em relação a RTM intrapartícula.
- ⊖  $2 < Biot < 5$ : Ambas resistências podem controlar o processo

☉  $Biot < 0,2$ : Resistência à transferência de massa intrapartícula é desprezível em relação a RTM no filme da fase fluida.

Estas faixas citadas acima correspondem às condições estudadas neste trabalho. Assim por exemplo para  $20 > Bi > 5,0$  com certeza existe uma influência da RTM intrapartícula (desde que em valores adequados de  $St/Bi$ ) porém a influência de  $K_{fi}$  nesta região não foi analisada.

Como já verificado nas análises realizadas anteriormente, para a RTM intrapartícula estar controlando a taxa de adsorção não é suficiente o fato de estar operando se em condições de elevados valores de  $Bi$ , é necessário que o valor de  $St/Bi$  não seja elevado. Mesmo comportamento é verificado na análise da influência de  $K_{fi}$ , onde para que este parâmetro esteja influenciando a taxa de adsorção não basta estar operando em condições de baixos valores de  $Bi$ , é necessário que o valor de  $St$  não seja muito elevado. Assim, para elevados valores de  $St$  e de  $St/Bi$  a taxa de adsorção não depende do valor de  $K_{fi}$  e de  $D_{fpi}$  respectivamente.

A seguir é feita uma análise das condições operacionais nas quais o MDPFD, empregando a isoterma linear, possa vir a ser influenciado pela dispersão axial, assim como para verificar em quais condições o seu efeito sobre o alargamento da ZTM é dominante, podendo a RTM no filme da fase líquida e RTM intrapartícula serem desprezadas. Essa condição, na qual a dispersão axial controla a taxa de adsorção, corresponde a condição ideal de operação quando deseja-se determinar experimentalmente o valor de  $D_m$ .

Na análise da importância relativa dos mecanismos de RTM intrapartícula e no filme da fase fluida em relação a dispersão axial deve ser analisada as relações  $(Pe^* \times Bi)/St$ , que auxilia na avaliação da importância relativa entre os mecanismos de RTM intrapartícula e a dispersão axial; e o  $Pe/St$  que auxilia na avaliação da importância relativa entre os mecanismos de RTM no filme da fase fluida e da dispersão axial.

As figuras 7.7.14 e 7.7.15 apresentam os resultados obtidos das simulações variando os valores de  $D_m$ , na forma de curvas de rupturas de  $C_i(F_0, \bar{z} = 1)$  versus volume de alimentação da fase fluida. Essas simulações foram realizadas para as velocidades superficiais de 0,0122 cm/s, 0,01834 cm/s e 0,18334 cm/s, e para valores de  $Bi=0,29$  (figura 7.7.14), que caracteriza uma predominância da RTM no filme da fase fluída sobre a RTM intrapartícula, e de  $Bi=29$  (figura 7.7.15) onde o efeito contrário ocorre.

Ao analisar a influência dos parâmetros cinéticos  $K_{fi}$ ,  $D_{fpi}$  e  $D_m$  utilizou-se o conhecimento prévio de que para  $Bi=0,29$  o  $D_{fpi}$  não tem efeito sobre a taxa de adsorção, e para  $Bi=29,0$  o  $K_{fi}$  não tem efeito sobre a taxa de adsorção.

Para as simulações realizadas para  $Bi=0,29$  (figura 7.7.14) e velocidade superficial de 0,18339 cm/s observa-se que a curva de ruptura não é influenciada pelo valor de  $D_m$  na faixa de  $7,42 \times 10^{-4}$  a  $1,0 \times 10^{-2}$  cm<sup>2</sup>/s. Porém estas simulações foram as que apresentaram a maior ZTM, provocado pela resistência a transferência de massa no filme da fase fluida. Para as velocidades superficiais de 0,01834 e 0,012226 cm/s verifica-se nesta figura que ao variar  $D_m$  na faixa de  $7,42 \times 10^{-4}$  a  $1,0 \times 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/s não observa-se uma influência significativa sobre a curva de ruptura, porém para  $D_m = 1,0 \times 10^{-2}$  cm<sup>2</sup>/s, verifica-se um alargamento da ZTM da curva de ruptura.

A figura 7.7.14 mostra que para um mesmo valor de  $D_m$ , a simulação com menor velocidade superficial é a que apresenta a menor ZTM, devido a ser nestas condições onde o efeito da RTM no filme da fase fluida é menor.

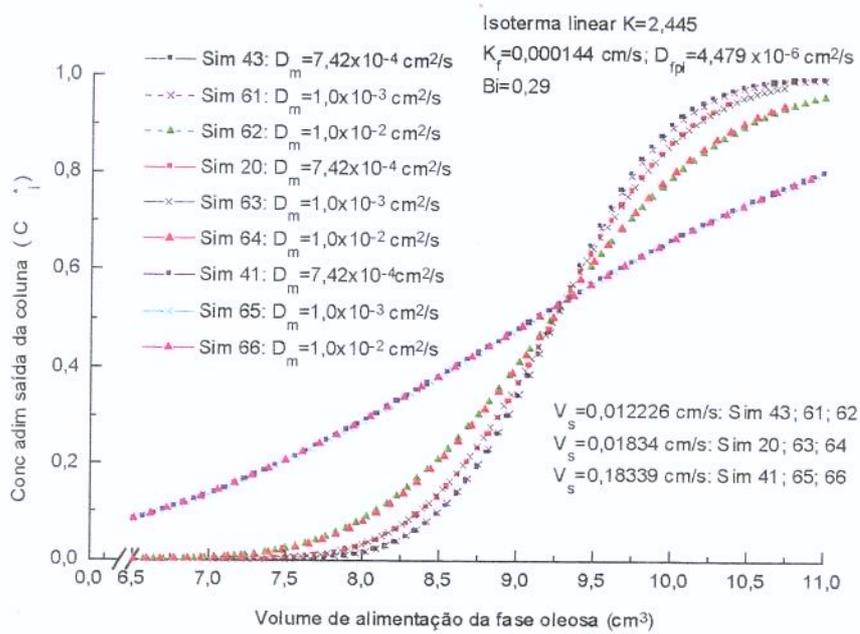


Figura 7.7.14: Efeito do  $D_m$  sobre a curva de ruptura  $C_i(F_0, \bar{z} = 1)$  versus volume de alimentação na fase fluida para diferentes valores de  $\bar{V}_s$  e  $Bi=0,29$ .

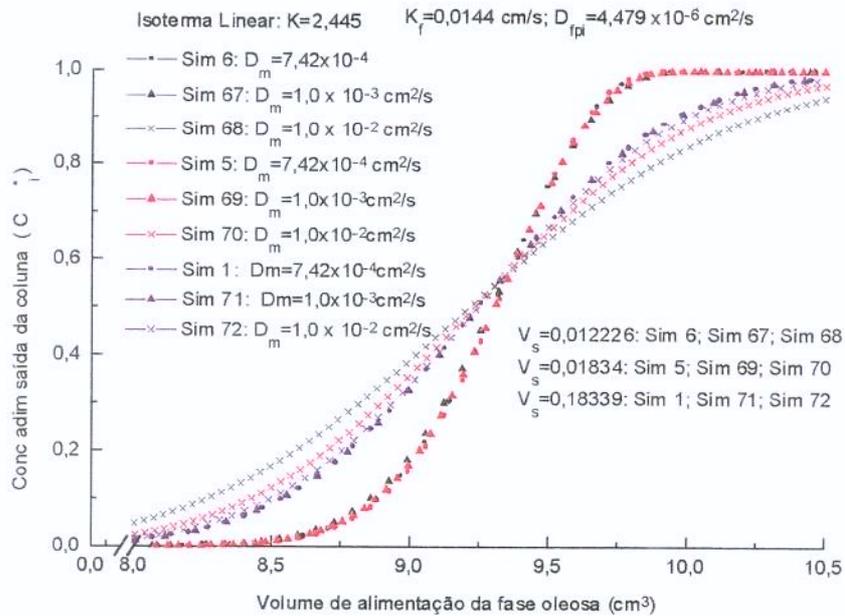


Figura 7.7.15: Efeito do  $D_m$  sobre a curva de ruptura  $C_i(F_0, \bar{z} = 1)$  versus volume de alimentação na fase fluida para diferentes valores de  $\bar{V}_s$  e  $Bi=29,1$ .

Na figura 7.7.15 verifica-se que para os valores de  $Bi=29,1$  e velocidade de  $0,1834$  cm/s observa-se que o efeito de  $D_m$  sobre a curva de ruptura ao variar na faixa de  $7,42 \times 10^{-4}$  a  $1,0 \times 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/s é desprezível, e para  $D_m=1,0 \times 10^{-2}$  cm<sup>2</sup>/s este efeito é muito pequeno. Para as velocidades superficiais menores ( $0,01834$  e  $0,012226$  cm/s) observa-se um efeito desprezível de  $D_m$  sobre a curva de ruptura quando variado na faixa de  $7,42 \times 10^{-4}$  a  $1,0 \times 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/s, porém para  $D_m=1,0 \times 10^{-2}$  cm/s observa-se um alargamento da ZTM da curva de ruptura, efeito este maior para a velocidade superficial menor (simulação 68).

Nas figuras 7.7.16 a 7.7.18 são apresentados os resultados das análises das influências dos parâmetros cinéticos nas curvas de ruptura, contidas nas figuras 7.7.14, a exceção das simulações 43, 20 e 41, cujas análises já foram apresentadas anteriormente nas figuras 7.7.9, 7.7.11 e 7.7.13, respectivamente.

Para as simulações 61, 62, 63, 64, 65 e 66, foram realizadas simulações para analisar a influência apenas de  $K_{fi}$  e  $D_m$  (figuras 7.7.16 a 7.7.18). Estas simulações são caracterizadas por  $Bi=0,29$ , condição onde já foi verificado que o  $D_{fpi}$  não tem influência sobre a curva de ruptura.

Posteriormente nas figuras 7.7.19 a 7.7.21 são apresentados as análises da influência dos parâmetros cinéticos  $D_{fpi}$  e  $D_m$  para as simulações da figura 7.7.15, a exceção das simulações 6, 5 e 1, cujas análises já foram apresentadas previamente nas figuras 7.7.2, 7.6.1 e 7.7.4 respectivamente. Nas simulações 67, 68, 69, 70, 71, e 72 o valor de  $Bi=29,1$ , caracteriza condições onde  $K_{fi}$  não influencia a taxa de adsorção.

A figura 7.7.16 apresenta a análise da influência de  $K_{fi}$  e  $D_m$  nas simulações 61 ( $Bi=0,29$ ,  $St=135,5$ ,  $Pe^*=2730$ ,  $St/Bi=465,6$ ,  $(Pe^* \times Bi)/St=5,9$  e  $Pe^*/St=20,2$ ) e 62 ( $Bi=0,29$ ,  $St=135,5$ ,  $Pe^*=273$ ,  $St/Bi=465,6$ ,  $Pe^* \times Bi/St=0,59$  e  $Pe^*/St=2,02$ ). Para as condições da simulação 61 verifica-se uma grande influência de  $K_{fi}$  sobre a curva de ruptura, sendo está insensível a variação de  $D_m$  ao nível de 25%. Porém para as condições da simulação 62, observa-se uma

pequena influência de  $K_{fi}$  sobre a curva de ruptura, e uma influência maior de  $D_m$ , quando ambos parâmetros são variados ao nível de 25%. Observa-se que mesmo para o valor de  $Pe^*=2730$ , onde em outras condições já foi verificado a influência de  $D_m$ , para o valor da relação  $Pe^*/St=20,2$  este não apresentou nenhuma influência sobre a curva de ruptura, sendo que para valores menores tais como o que caracteriza a simulação 62 ( $Pe^*/St=2,02$ ) este teve influência sobre a curva de ruptura, condição esta onde  $K_{fi}$  também influenciou a curva de ruptura.

Na figura 7.7.17 ( $\bar{V}_s=0,01834$  cm/s) observa-se que para as condições da simulação 63 ( $Bi=0,29$ ,  $St=90,3$ ,  $Pe^*=4096$ ,  $St/Bi=310,4$ ,  $(Pe^* \times Bi)/St=13,2$  e  $Pe^*/St=45,3$ ) apenas  $K_{fi}$  influenciou a curva de ruptura, já para as condições da simulação 64 ( $Bi=0,29$ ,  $St=90,3$ ,  $Pe^*=409,6$ ,  $St/Bi=310,4$ ,  $(Pe^* \times Bi)/St=1,3$  e  $Pe^*/St=4,53$ ), caracterizada por um valor de  $Pe^*/St$  menor, verifica-se uma pequena influência de  $K_{fi}$  e de  $D_m$  na curva de ruptura

A figura 7.7.18 ( $\bar{V}_s=0,18339$  cm/s) mostra que para valores de  $Pe^*/St > 453$ , não se observa a influência de  $D_m$  na curva de ruptura. Verifica-se uma grande influência de  $K_{fi}$  sobre a curva de ruptura para as condições da simulação 65 ( $Bi=0,29$ ,  $St=9$ ,  $Pe^*=40956$ ,  $St/Bi=31,0$ ,  $(Pe^* \times Bi)/St=1319$  e  $Pe^*/St=4534$ ), assim como para as condições da simulação 66 ( $Bi=0,29$ ,  $St=9$ ,  $Pe^*=4096$ ,  $St/Bi=31,0$ ,  $(Pe^* \times Bi)/St=131,9$  e  $Pe^*/St=453$ ), sendo que nestas condições verifica-se aparentemente uma influência menor deste parâmetro.

Com relação as simulações 43, 20 e 61 cujas análises foram apresentadas previamente, estas se caracterizam por apresentarem apenas o efeito de  $K_{fi}$  sobre a taxa de adsorção, sendo descritas pelos seguinte valores dos grupos adimensionais: Sim 43:  $St=135,5$  e  $Pe^*/St=27,1$ ; Sim 20:  $St=90,3$  e  $Pe^*/St=61,1$ ; Sim 41:  $St=9,0$  e  $Pe^*/St=6108$ .

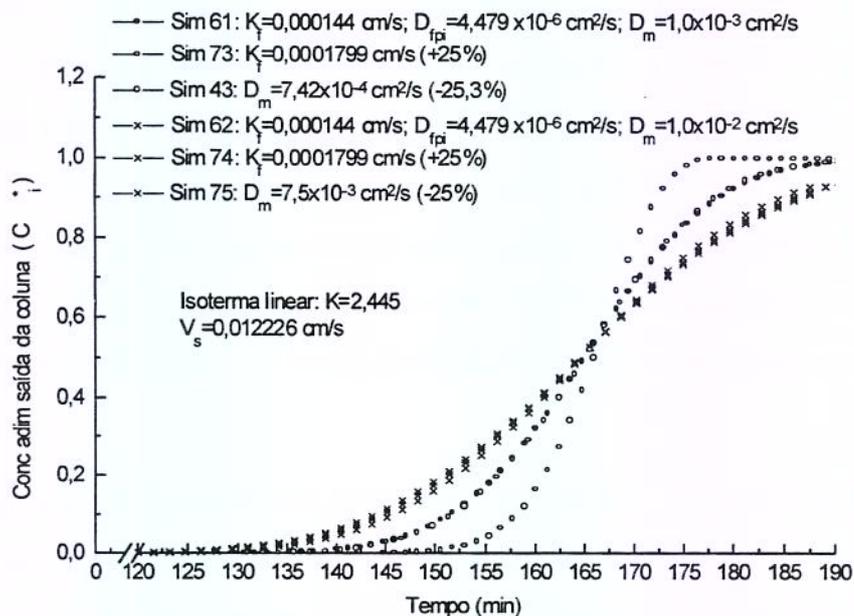


Figura 7.7.16: Curvas de ruptura para análise da influência dos parâmetros cinéticos  $K_{fi}$  e de  $D_m$  nas simulações 61 e 62.

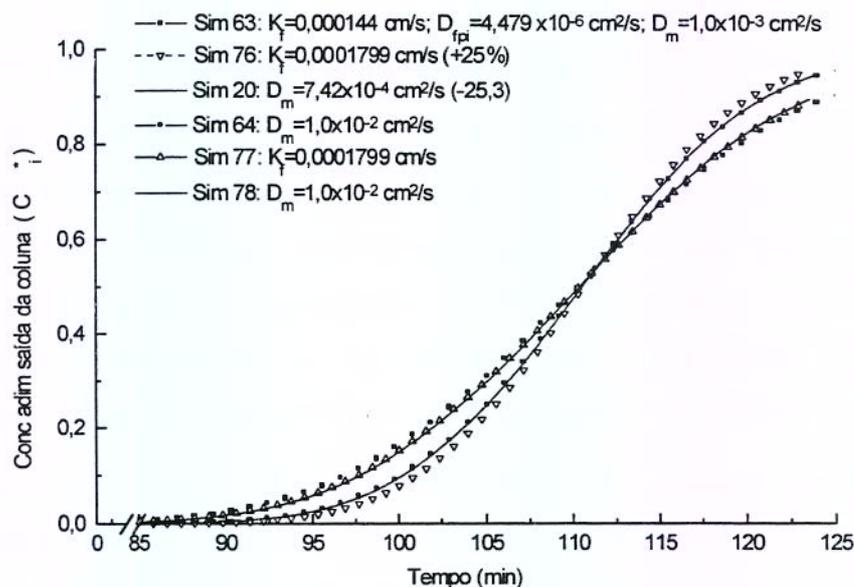


Figura 7.7.17: Curvas de ruptura para análise da influência dos parâmetros cinéticos  $K_{fi}$  e de  $D_m$  nas simulações 63 e 64.

A figura 7.7.19 ( $\bar{V}_s$  de 0,012226 cm/s) apresenta a análise da influência dos parâmetros cinéticos para as simulações 67 ( $Bi=29,1$ ,  $St=13549$ ,  $Pe^*=2731$ ,  $St/Bi=465,6$ ,  $(Pe^* \times Bi)/St=5,9$  e  $Pe^*/St=0,20$ ) e 68 ( $Bi=29,1$ ,  $St=13549$ ,  $Pe^*=273$ ,  $St/Bi=465,6$ ,  $(Pe^* \times Bi)/St=0,6$  e  $Pe^*/St=0,02$ ). Apesar destas simulações possuírem um valor de  $Bi$  elevado (29,1), estas são caracterizadas também por valores de  $St/Bi$  elevados (465,6), condições estas onde a influência de RTM intrapartícula é desprezível, pois a taxa de transporte do adsorvato pela fase fluida é menor que a taxa possível de transporte por difusão intrapartícula. Este fato é comprovado ao verificar que a variação em 25% de  $D_{\text{fpi}}$  não teve influência em nenhuma destas simulações citadas. Observa-se uma influência de  $D_m$  sobre as duas simulações (67 e 68), verificando-se que ao diminuir o valor de  $(Pe^* \times Bi)/St$  esta influência é aumentada.

As simulações da figura 7.7.20 são caracterizadas por valores de  $St/Bi$  menores do que os obtidos para a  $\bar{V}_s=0,012226$  cm/s, isto é,  $St/Bi=310,4$  (simulações 69 e 70). Observou-se uma pequena influência de  $D_{\text{fpi}}$  para este valor de  $St/Bi$ ,  $Bi=29,1$  e  $(Pe^* \times Bi)/St=13,2$  (simulação 69), porém para os mesmos valores de  $St/Bi$  e  $Bi$ , e o valor de  $(Pe^* \times Bi)/St=1,3$  (simulação 70) este não influenciou a curva de ruptura. Com relação a influência de  $D_m$  para  $\bar{V}_s=0,01834$  cm/s, observa-se que este teve um efeito pequeno sobre a curva de ruptura da simulação 69 ( $Bi=29,1$ ,  $St=9033$ ,  $Pe^*=4096$ ,  $St/Bi=310,4$ ,  $(Pe^* \times Bi)/St=13,2$  e  $Pe^*/St=0,45$ ), apresentando uma influência maior sobre a curva de ruptura da simulação 70 ( $Bi=29,1$ ,  $St=9033$ ,  $Pe^*=409,6$ ,  $St/Bi=310,4$ ,  $(Pe^* \times Bi)/St=1,3$  e  $Pe^*/St=0,045$ ) quando sofre uma variação de - 25, %.

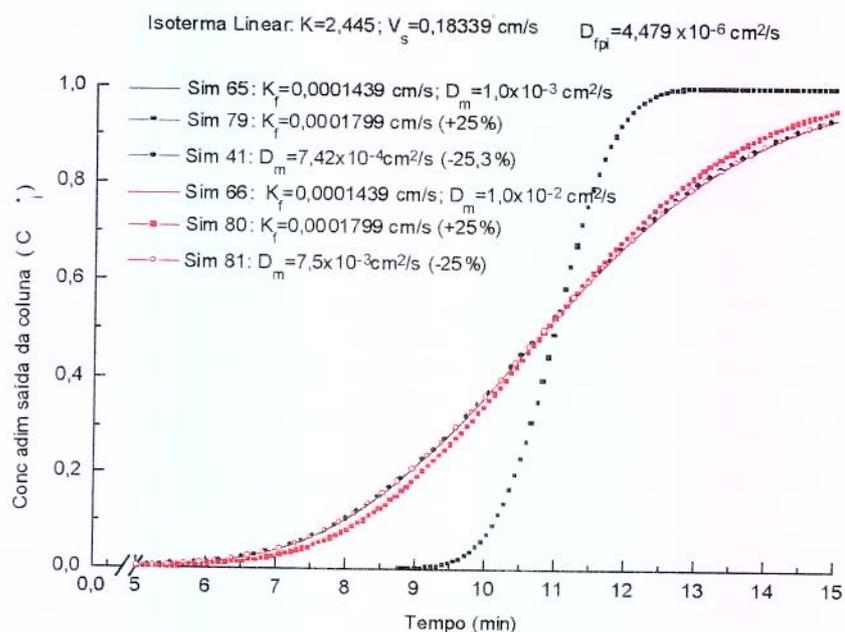


Figura 7.7.18: Curvas de ruptura para análise da influência dos parâmetros cinéticos  $K_{fi}$  e de  $D_m$  nas simulações 65 e 66.

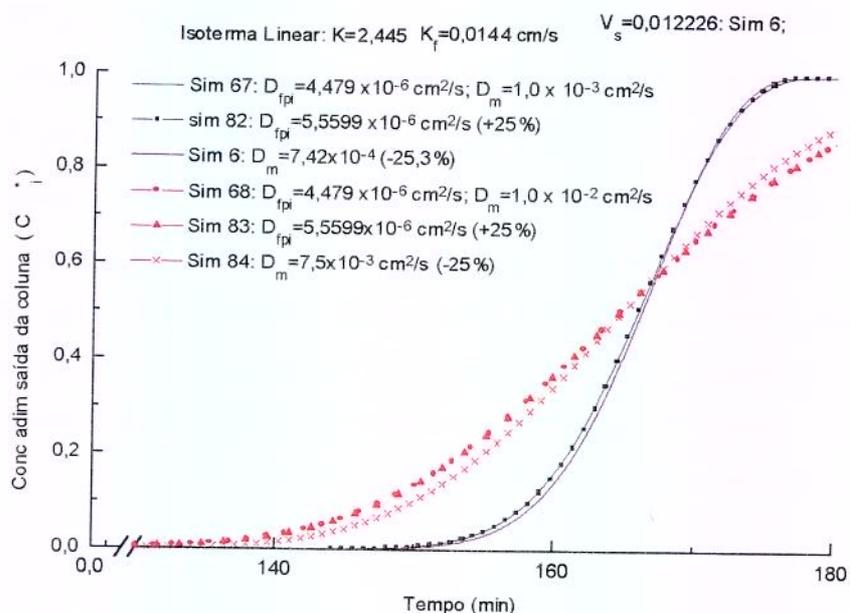


Figura 7.7.19: Curvas de ruptura para análise da influência dos parâmetros cinéticos  $D_{fpi}$  e de  $D_m$  nas simulações 67 e 68.

As simulações 71 ( $Bi=29,1$ ,  $St=903,3$ ,  $Pe^*=40956$ ,  $St/Bi=31,0$ ,  $(Pe^* \times Bi)/St=1319$  e  $Pe^*/St=45,3$ ) e 72 ( $Bi=29,1$ ,  $St=903,3$ ,  $Pe^*=4096$ ,  $St/Bi=31,0$ ,  $(Pe^* \times Bi)/St=131,9$  e  $Pe^*/St=4,53$ ) (Figura 7.7.21), que apresentam valores de  $St/Bi$  baixos, onde já verificou-se o efeito da RTM intrapartícula na curva de ruptura (para valores de  $Bi$  elevados), são ambas influenciadas pelo  $D_{fpi}$  ao nível de 25%. (ver simulação 71 versus simulação 85 e simulação 72 versus simulação 86). Com relação a influência de  $D_m$  nestas curvas de rupturas (ver simulação 71 versus simulação 1 e simulação 72 versus simulação 75), observa-se que para uma redução em 25% deste, não se observou nenhum efeito significativo sobre a curva de ruptura.

Porém fica evidente, examinando a figura 7.7.21, que mesmo pequeno, existe um efeito de  $D_m$  quando variou-se este parâmetro em níveis tais como 1000%, pois caso contrário as curvas de ruptura das simulações 71 e 72, assim como das simulações 85 e 86 seriam coincidentes.

Com relação as simulações 1, 5 e 6 estudadas previamente, obteve-se: Sim 1 ( $(Pe^* \times Bi)/St = 1777$ ) efeito da RTM intrapartícula; Sim 5 ( $(Pe^* \times Bi)/St=17,8$ ) efeito da RTM intrapartícula; Sim 6 ( $(Pe^* \times Bi)/St=7,9$ ) efeito do  $D_m$  sobre a taxa de adsorção.

A partir dos resultados destas simulações podemos observar que para valores elevados da relação  $Pe^*/St$  ( $>20$ ),  $Bi$  ( $=0,29$ ) e  $St$  ( $<135,5$ ) baixos observam que a RTM no filme da fase fluida corresponde ao mecanismo que controla a curva de ruptura, sendo que para valores de  $Pe^*/St < 2$  observa-se já uma influência do coeficiente de dispersão axial sobre a curva de ruptura, sendo o efeito da RTM no filme da fase fluida cada vez menor. Com relação à importância relativa entre a RTM intrapartícula e a dispersão axial sobre curva de ruptura, verificou-se uma predominância do primeiro efeito para valores de  $(Pe^* \times Bi)/(St) > 17,8$ , e a predominância do segundo para valores de  $(Pe^* \times Bi)/St < 6,28$ . Para valores intermediários como os obtidos na simulação 10,  $Pe^* \times Bi/St = 12,75$  (com  $Pe^*=5936$  e  $St/Bi=466$ ) não se observou influência de nenhum dos dois parâmetros e para a simulação 69 com  $Pe^* \times Bi/St = 13,2$  (e

$Pe^*=4096$  e  $St/Bi=310,4$ ) observou se uma pequena influência de ambos parâmetros.

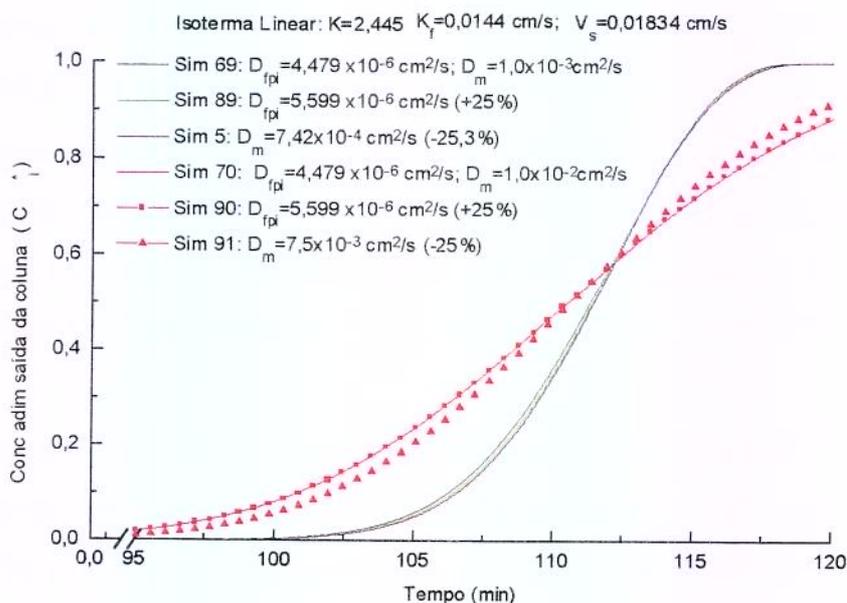


Figura 7.7.20: Curvas de ruptura para análise da influência dos parâmetros cinéticos  $D_{fpi}$  e de  $D_m$  nas simulações 69 e 70.

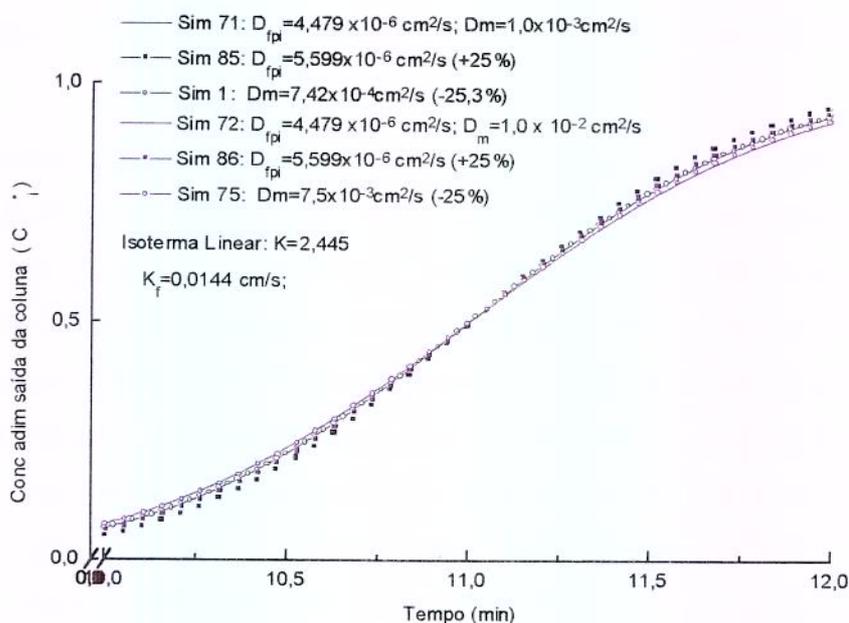


Figura 7.7.21: Curvas de ruptura para análise da influência dos parâmetros cinéticos  $D_{fpi}$  e de  $D_m$  nas simulações 71 e 72.

Destas simulações verificamos que somente pelo valor de  $Pe^*$  não se pode ter uma certeza ou não da influência da dispersão axial na taxa de adsorção, sendo necessário fazer uma análise conjunta com o grupo adimensional  $Pe^*xBi/St$  (para elevados valores de  $Bi$ ) e do grupo  $Pe^*/St$  (para baixos valores de  $Bi$ ). Mesmo para um elevado valor de  $Pe^*$ , porém baixo de  $(Pe^*xBi)/St$  (tal como  $Pe^*=5517$ ,  $(Pe^*xBi)/St=6,27$ ,  $Bi=20,6$  na sim 1TLSM) verificou-se uma influência do  $D_m$  sobre a taxa de adsorção, enquanto que para valores baixos de  $Pe^*$  e elevados de  $Pe^*/St$  ( $Pe^*=2730$ ,  $Pe^*/St=20,2$ ,  $Bi=0,29$  da sim 61) este, não teve influência sobre a taxa de adsorção.

### 7.8. Análise paramétrica do processo.

A análise paramétrica dos principais parâmetros operacionais do processo de adsorção teve por objetivo verificar os efeitos das variações destes na curva de ruptura do pseudocomponente. Esta análise foi realizada empregando os seguintes parâmetros operacionais: raio da partícula ( $R_p$ ), velocidade superficial do óleo essencial ( $\bar{V}_s$ ), comprimento da coluna ( $L$ ), difusividade intrapartícula ( $D_{fpi}$ ), concentração inicial da fase fluida ( $C_i^0$ ), porosidade da coluna ( $\epsilon_m$ ), porosidade intrapartícula ( $\epsilon_p$ ) e parâmetros da isoterma de Freundlich de adsorção ( $K_i$  e  $n$ ); sendo estes variados acima e abaixo dos valores de referência, adotados como sendo os valores experimentais. As tabelas 7.8.1 a 7.8.9 apresentam os níveis das variações destes parâmetros empregados nestas simulações, assim como os valores de outros parâmetros que são diretamente afetados pela alteração do parâmetro em estudo. Nestas tabelas também são mostradas as influências das alterações destes parâmetros analisados nos números adimensionais que descrevem o MDPFD, assim como nos critérios empregados para avaliar o processo de adsorção: eficiência de utilização do leito e a eficiência de recuperação do soluto. Esses dois critérios são definidos a seguir:

☉ Eficiência da coluna. Definida como a relação entre a quantidade de adsorvato retida no leito no tempo de ruptura da curva de adsorção e a quantidade máxima de acumulação do adsorvato no leito calculada em  $t_s$ . Onde  $t_r$  é o tempo de

ruptura do leito quando a concentração na saída do leito atinge um valor crítico, considerado como sendo 5% da concentração inicial; e  $t_s$ , o tempo de saturação do leito onde a concentração na saída da coluna atinge um valor de 95% da concentração inicial, conforme mostra a figura 7.8.1. A eficiência da coluna é dada por:

$$\eta_{\text{coluna}} = \frac{A_1}{A_1 + A_2} = \frac{\int_0^{t_r} (C_{mi}^0 - C_{z=1}) dt}{\int_0^{t_s} (C_{mi}^0 - C_{z=1}) dt} \quad (7.8.1)$$

☉ Eficiência de recuperação do adsorvato (composto adsorvido no leito). Definida como a relação entre a quantidade do adsorvato que ficou acumulada no leito e a quantidade deste que entrou na coluna ate  $t_r$ . A eficiência de recuperação do composto adsorvido no leito é dada por:

$$\eta_{\text{recuperação}} = \frac{A_1}{A_1 + A_3} = \frac{\int_0^{t_r} (C_{mi}^0 - C_{z=1}) dt}{\int_0^{t_r} C_{mi}^0 dt} \quad (7.8.2)$$

As duas equações acima são válidas para o caso em que a velocidade superficial mantém-se constante ao longo do experimento, condição adotada nas simulações.

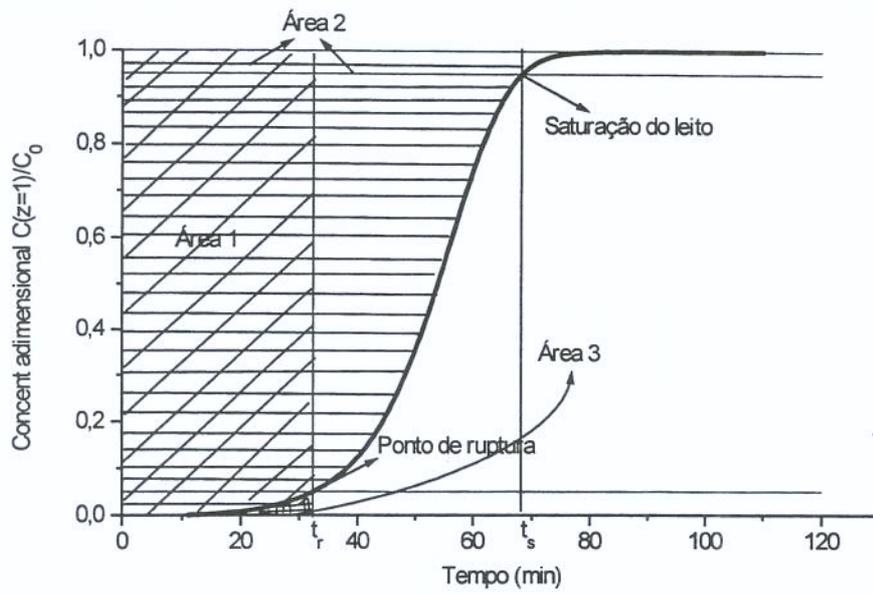


Figura 7.8.1: Curva de ruptura típica com especificação do ponto de ruptura e de saturação do leito.

Tabela 7.8.1: Valores do raio da partícula, e das variáveis influenciadas por este, empregados nas simulações para o estudo do seu efeito na eficiência da coluna e eficiência da recuperação do composto.

Variável estudada	Variáveis influenciadas pela variável estudada		Números adimensionais			Eficiência da coluna (EC)	Efic recuperação composto (ER)
	$K_r$ (cm/s)	$D_m$ (cm <sup>2</sup> /s)	Bi	St	Pe*		
0,0163	0,005712	2,95E-03	46,2	896	1388	0,76084	0,99611
0,012	0,00701	2,18E-03	41,7	1493	1882	0,80091	0,99642
0,00815	0,009067	1,48E-03	36,7	2845	2766	0,81973	0,99657
0,006113	0,010984	1,11E-03	33,3	4596	3683	0,82784	0,99664
0,005094	0,012404	9,27E-04	31,3	6227	4420	0,82826	0,99664
0,004075	0,014393	7,42E-04	29,1	9033	5517	0,83437	0,99668
0,003056	0,017436	5,57E-04	26,4	14590	7350	0,82326	0,99663

Tabela 7.8.2: Valores da velocidade superficial da fase fluida, e das variáveis influenciadas por estes, empregados nas simulações para o estudo do seu efeito na eficiência da coluna e eficiência da recuperação do composto.

Variável estudada	Variáveis dependentes da variável estudada		Números adimensionais			Eficiência da coluna (EC)	Efic recuperação composto (ER)
	$K_r$ (cm/s)	$D_m$ (cm <sup>2</sup> /s)	Bi	St	Pe*		
0,073356	0,022848	2,95E-03	46,2	35845	5551	0,82702	0,99664
0,036678	0,018134	1,48E-03	36,7	5690	5531	0,83073	0,99666
0,027509	0,016476	1,11E-03	33,3	6893	5525	0,83253	0,9967
0,022924	0,015505	9,27E-04	31,3	7784	5521	0,83344	0,99668
0,018339	0,014393	7,42E-04	29,1	9033	5517	0,83437	0,99668
0,013754	0,013077	5,57E-04	26,4	10943	5512	0,83533	0,99669

Tabela 7.8.3: Valores do comprimento do leito de adsorção empregados nas simulações para o estudo do seu efeito na eficiência da coluna e eficiência da recuperação do composto.

Variável estudada L (cm)	Números adimensionais			Eficiência da coluna (EC)	Efic recuperação composto (ER)
	Bi	St	Pe*		
140	29,1	18875	11528	0,83821	0,99671
100,5	29,1	13549	8275	0,83629	0,99669
83,75	29,1	11291	6896	0,83587	0,99669
67	29,1	9033	5517	0,83437	0,99668
50,25	29,1	6775	4138	0,83185	0,99666
33,5	29,1	4516	2758	0,82675	0,99660

Tabela 7.8.4: Valores do coeficiente de difusão intrapartícula efetivo do pseudocomponente, e das variáveis influenciadas por este empregados nas simulações para o estudo do seu efeito na eficiência da coluna e eficiência da recuperação do composto.

Variável estudada $D_{pi}$ (cm <sup>2</sup> /s)	Variáveis dependentes da variável estudada $K_r$ (cm/s)	Números adimensionais			Eficiência da coluna (EC)	Efic recuperação composto (ER)
		Bi	St	Pe*		
6,71882E-06	0,01886	25,4	11879	5517	0,83557	0,99669
5,59901E-06	0,016702	27	10520	5517	0,83510	0,99669
4,47921E-06	0,014393	29,1	9033	5517	0,83437	0,99668
3,35941E-06	0,011881	32,0	7456	5517	0,83314	0,99667
2,23961E-06	0,009067	36,7	5690	5517	0,83074	0,99666
1,1198E-06	0,005712	46,2	3585	5517	0,82359	0,99661

Tabela 7.8.5: Valores da concentração inicial da fase fluida, e das variável influenciada por esta empregados nas simulações para o estudo do seu efeito na eficiência da coluna e eficiência da recuperação do composto.

Variável estudada	Variável dependente da variável estudada	Eficiência da coluna	Efic recuperação composto
$C_i^0$ (gmol/cm <sup>3</sup> )	$\Gamma_i^{**}$ (gmol/g ads.)	(EC)	(ER)
3,04E-04	7,92E-04	0,83057	0,99654
2,28E-04	5,74E-04	0,83214	0,99663
1,90E-04	4,69E-04	0,83314	0,99665
1,52E-04	3,65E-04	0,83437	0,99668
1,14E-04	2,65E-04	0,83594	0,99672
5,70E-05	1,22E-04	0,83819	0,99677

Tabela 7.8.6: Valores da porosidade do leito empregados, e da variável influenciada por este, nas simulações para o estudo do seu efeito na eficiência da coluna e eficiência da recuperação do composto.

Variável estudada	Variável dependente da variável estudada $K_f$ (cm/s)	Números adimensionais			Eficiência da coluna (EC)	Efic recuperação composto (ER)
		Bi	St	Pe*		
$\epsilon_m$						
0,48	0,008996	18,2	4194	3448	0,84214	0,99696
0,46	0,009387	19	4545	3598	0,83997	0,99690
0,43	0,010042	20,3	5132	3849	0,83829	0,99682
0,42	0,010281	20,8	5346	3941	0,83837	0,99679
0,4	0,010795	21,8	5807	4138	0,83928	0,99673
0,39	0,011072	22,4	6055	4244	0,83979	0,99670
0,375	0,011515	23,3	6452	4413	0,84119	0,99666
0,36	0,011994	24,2	6882	4597	0,84126	0,99669
0,35	0,012337	24,9	7189	4729	0,84007	0,99673
0,34	0,0127	25,7	7515	4868	0,8389	0,99675
0,32	0,013494	27,3	8226	5172	0,83661	0,99673
0,3	0,014393	29,1	9033	5517	0,83437	0,99668
0,27	0,015992	32,3	10467	61230	0,83121	0,99660
0,24	0,017991	36,4	12259	6896	0,82786	0,99650

Tabela 7.8.7: Valores da porosidade da partícula empregados nas simulações e da variável influenciada por esta para o estudo do seu efeito na eficiência da coluna e eficiência da recuperação do composto.

Variável estudada	Variável dependente da variável estudada	Números adimensionais			Eficiência da coluna (EC)	Efic. recuperação composto (ER)
		Bi	St	Pe*		
$\epsilon_p$	$\rho_{bulk}$					
0,5625	0,489508	23,3	9033	5,52E+03		
0,54	0,537208	24,2	9033	5,52E+03	0,85356	0,99712
0,495	0,632608	26,5	9033	5,52E+03	0,84335	0,99690
0,45	0,728008	29,1	9033	5,52E+03	0,83437	0,99668
0,405	0,823408	32,3	9033	5,52E+03	0,82636	0,99648
0,36	0,918808	36,4	9033	5,52E+03	0,81911	0,99631

Tabela 7.8.8: Valores da constante de equilíbrio da isoterma de Freundlich empregados nas simulações para o estudo do seu efeito na eficiência da coluna e eficiência da recuperação do composto.

Variável estudada	Eficiência da coluna (EC)	Efic. recuperação composto (ER)
K		
10,0244	0,81639	0,99622
8,3536	0,82417	0,99643
6,6829	0,83437	0,99668
5,0122	0,84831	0,99696
3,3415	0,86043	0,99729

Tabela 7.8.9: Valores do inverso do expoente da isoterma de Freundlich empregados nas simulações para o estudo do seu efeito na eficiência da coluna e eficiência da recuperação do composto.

Variável estudada	Variável dependente da variável estudada	Eficiência da coluna	Efic recuperação composto
N	$K_i$	(EC)	(ER)
1,119724	0,93862	0,98307	0,99977
1,074935	1,301875	0,97817	0,99970
0,985357	2,738276	0,93153	0,99885
0, <sup>895779</sup>	6,68293	0,83437	0,99668
0,806201	19,88682	0,72543	0,99465
0,716623	77,72551	0,61443	0,99324

A figura 7.8.2 apresenta o efeito da variação do raio da partícula do adsorvente sobre a curva de ruptura do pseudocomponente e sobre as variáveis respostas em estudo (eficiência da coluna e eficiência de recuperação do adsorvato). Para valores do raio da partícula inferiores a 0,00815 cm verifica-se que o efeito desta sobre as variáveis respostas é muito pequeno. Para valores do raio da partícula superiores a 0,00815, observa-se uma queda da eficiência da coluna. Apesar da diminuição do valor  $K_{fi}$  observado com o aumento do tamanho das partículas, esta queda na eficiência da coluna é devido o efeito do aumento da resistência intrapartícula observada com o aumento do raio, e confirmado pelos valores do  $Bi$  ( $Bi < 36,66$ ),  $St/Bi$  ( $St/Bi < 77,60$ ) e  $Pe \cdot xBi/St$  ( $Pe \cdot xBi/St > 13$ ), que caracterizam o efeito dominante da RTM intrapartícula na taxa de adsorção. Nota-se que a eficiência de recuperação do soluto é muito pouco influenciada pela variação do tamanho da partícula, assim como pelas demais variáveis em estudo, como será visto a seguir.

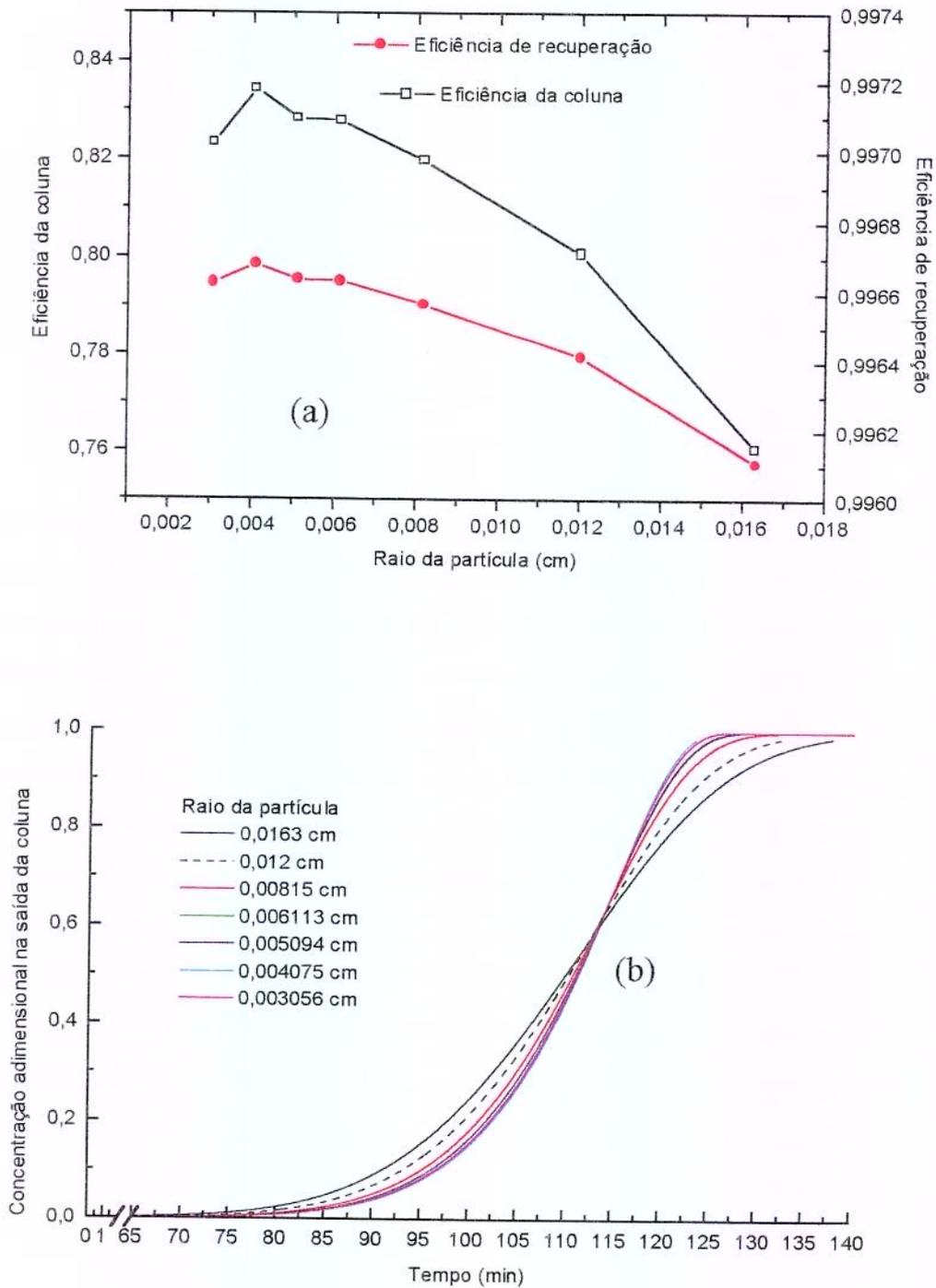


Figura 7.8.2: Efeito do raio da partícula, (a) sobre a eficiência da coluna e eficiência de recuperação e (b) sobre a curva de ruptura do pseudocomponente.

Observa-se na figura 7.8.3 um comportamento de queda das variáveis eficiência da coluna e eficiência de recuperação com o aumento da velocidade superficial, na faixa de 0,01375 a 0,073356 cm/s. O efeito da velocidade superficial sobre a eficiência de recuperação é muito pequena, sendo bem mais significativo o seu efeito sobre a eficiência da coluna. O aumento da velocidade superficial promove um aumento nos valores  $K_{fi}$  e de  $D_m$ , que refletem na diminuição da RTM no filme da fase líquida e no aumento do efeito da dispersão axial, respectivamente. Porém nas condições empregadas caracterizadas por valores de  $Bi > 26$  e de  $Pe \cdot x_{Bi} / St < 13$ , estes dois parâmetros não apresentam influência sobre a taxa de adsorção, assim o efeito do aumento da velocidade superficial, nestas condições, faz com que ocorra um aumento da influência da resistência a transferência de massa intrapartícula sobre a taxa de adsorção, fato este comprovado pela redução no valor de  $St/Bi$ .

Para condições onde a RTM no filme é o mecanismo que controla a taxa de adsorção pode se esperar um efeito contrário da velocidade superficial, ou seja, de aumento da eficiência da coluna com o aumento desta.

Na análise da figura 7.8.4, observa-se que a eficiência de recuperação do adsorvato é pouco afetada pelo comprimento do leito, apresentando uma tendência de aumento com o aumento do comprimento da coluna. A eficiência da coluna sofre uma influência maior, observando-se mesmo comportamento. Ao operar-se com comprimentos de coluna maiores, apesar do aumento do comprimento da ZTM (ver figura 7.7.4.b), o efeito sob ambas as variáveis respostas foram benéfico.

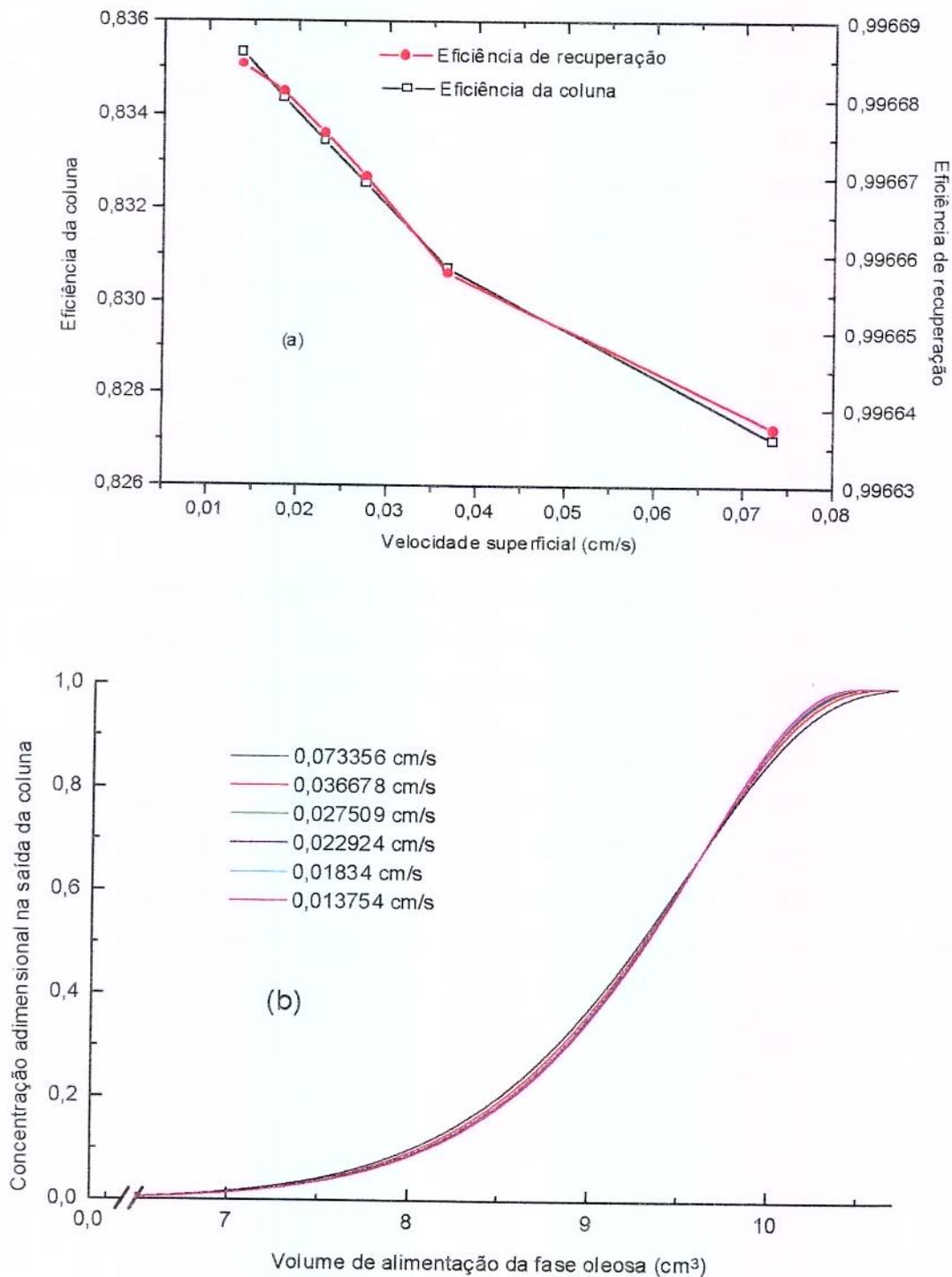


Figura 7.8.3: Efeito da velocidade superficial, (a) sobre a eficiência da coluna e eficiência de recuperação e (b) sobre a curva de ruptura do pseudocomponente.

Na figura 7.8.5 observa-se que a difusividade intrapartícula apresenta a mesma tendência de efeito sobre as variáveis eficiência da coluna e eficiência de recuperação, isto é de aumento destas com o aumento da difusividade intrapartícula, sendo que para a eficiência de recuperação este efeito é pequeno. Aumentos dos valores da difusividade intrapartícula a níveis superiores a  $3,359 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ , caracterizados por  $Bi > 32$  e  $St/Bi < 232$ , apresentam pouca influência sobre a eficiência da coluna, porém para valores menores, caracterizadas por  $Bi < 29$  e  $St/Bi > 310$ , observa-se uma queda cada vez mais acentuada da eficiência da coluna. Isto ocorre porque para valores de difusividade maiores que  $3,359 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  o efeito da RTM intrapartícula é cada vez menor sobre a taxa de adsorção, enquanto que para valores menores, a RTM intrapartícula torna-se o mecanismo controlador desta taxa.

A figura 7.8.6 mostra o efeito da concentração inicial sobre as variáveis respostas e a curva de ruptura. O aumento da concentração inicial leva a um aumento da capacidade de adsorção da coluna ao empregar-se a isoterma de Freundlich. Deste modo, ao aumentar a concentração da fase fluida, não se observa uma ruptura mais rápida do componente, fato esperado se a capacidade de saturação da coluna permanecesse constante, e sim, verificou-se a elevação do tempo de ruptura e de saturação do componente, provocado pelo aumento da capacidade de adsorção da coluna. A operação em condições de capacidade de adsorção da coluna maior aumenta a produtividade do processo, ou seja, obtém-se uma maior quantidade do componente adsorvido por unidade de tempo. No entanto, o efeito do aumento da concentração sobre as variáveis respostas é negativo (figura 7.8.6a). Este fato deve-se ao aumento da ZTM com o aumento da concentração (figura 7.8.b).

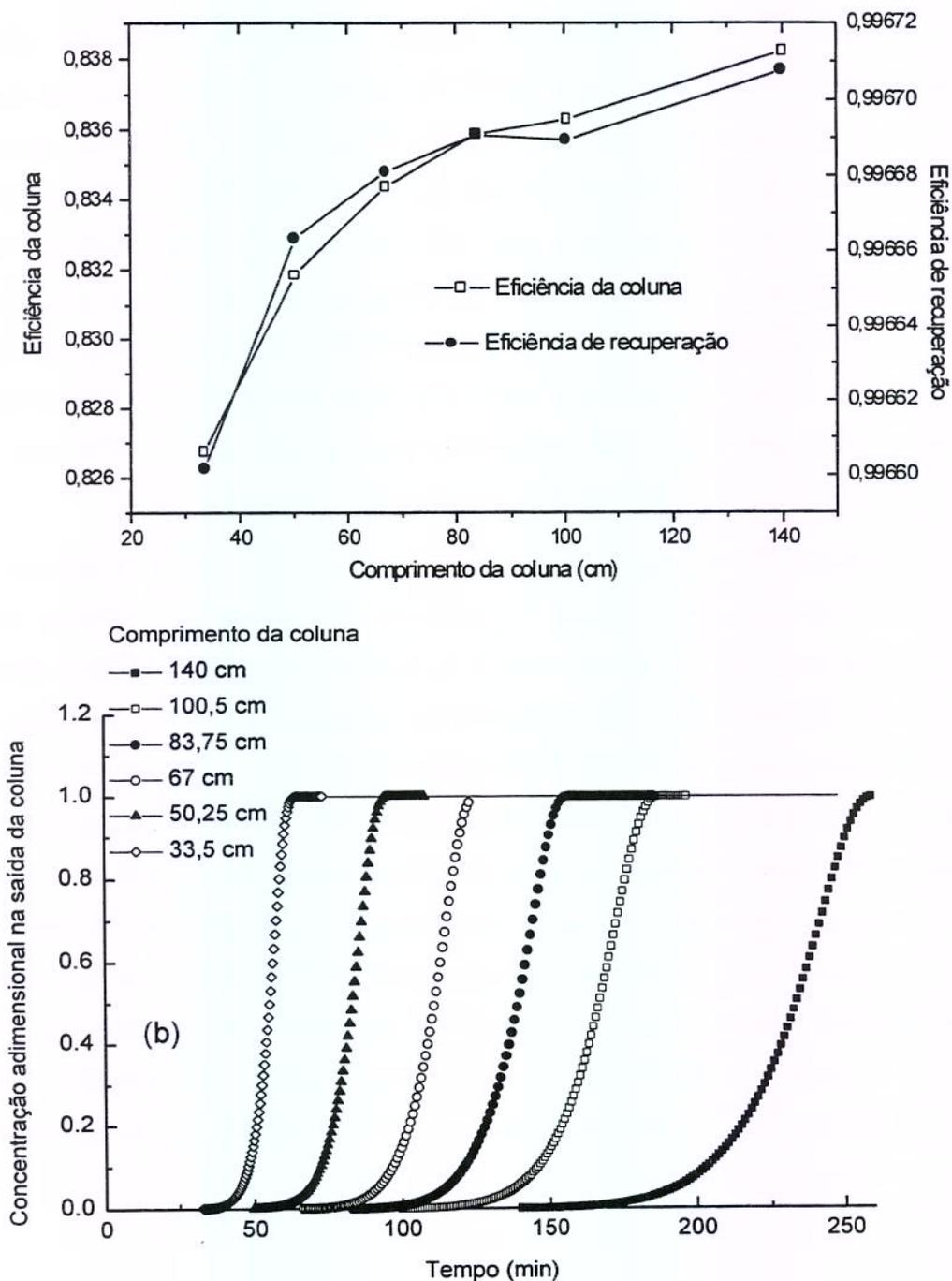


Figura 7.8.4: Efeito do comprimento da coluna, (a) sobre a eficiência da coluna e eficiência de recuperação e (b) sobre a curva de ruptura do pseudocomponente.

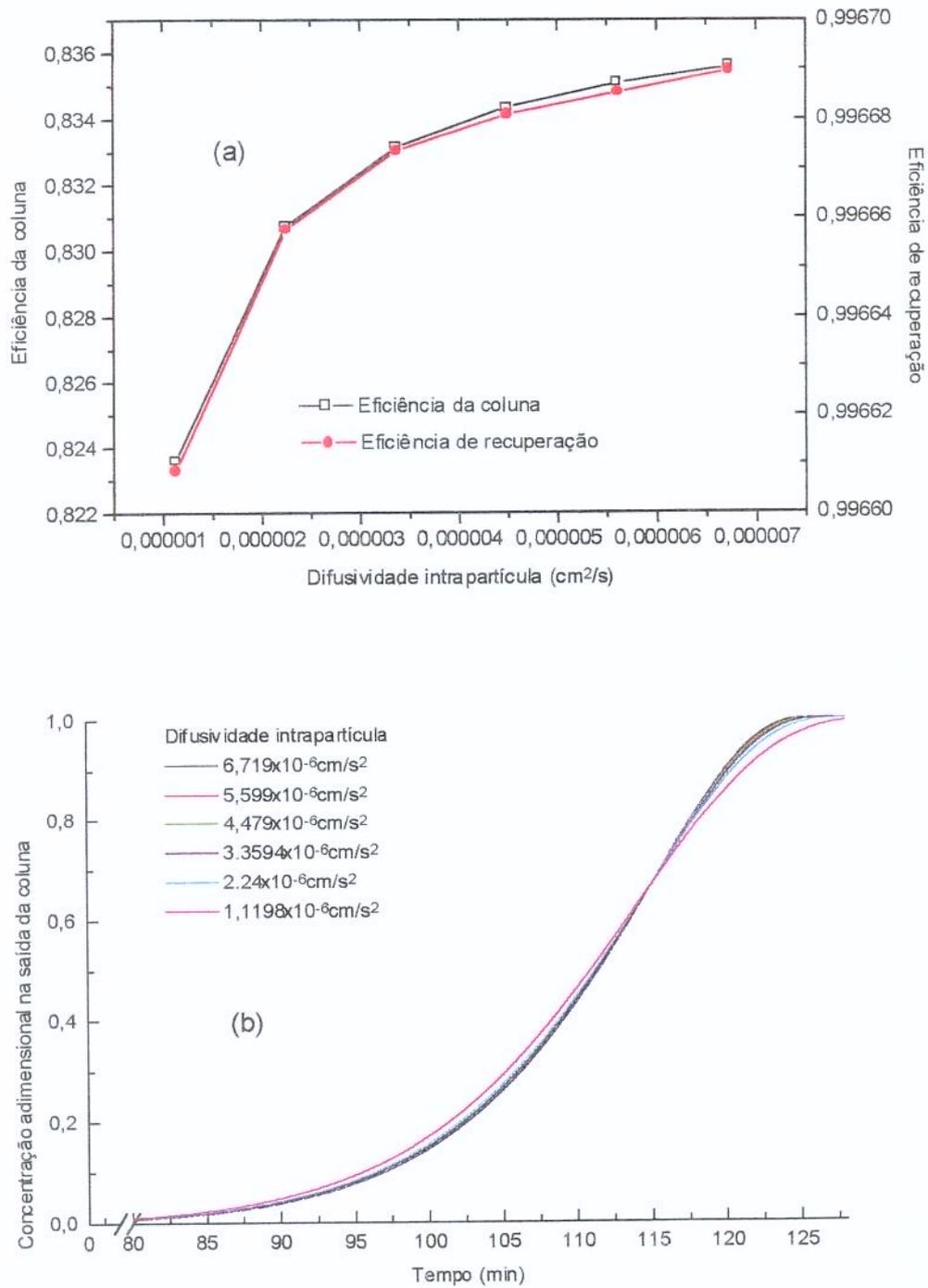


Figura 7.8.5: Efeito da difusividade intrapartícula, (a) sobre a eficiência da coluna e eficiência de recuperação e (b) sobre a curva de ruptura do pseudocomponente.

O emprego de níveis de concentração fora da faixa utilizada para o ajuste da isoterma pode levar a conclusões errôneas sobre o efeito da concentração inicial, principalmente ao empregar isoterma de Freundlich que não prevê uma capacidade máxima de adsorção, ou seja, quanto maior a concentração de um componente na solução maior é a concentração deste na fase adsorvida.

O aumento da porosidade do meio promove uma redução da capacidade total de adsorção da coluna, devido a menor quantidade de adsorvente contida nesta, observando-se uma ruptura mais rápida do componente (figura 7.8.7b). Analisando o processo sob este aspecto, tem-se que a diminuição da porosidade do leito aumenta a produtividade do processo, ou seja, a quantidade do componente adsorvido por tempo.

A figura 7.8.7.a mostra um aumento da eficiência da coluna com o aumento da porosidade do leito até esta atingir 0,36, quando se observa uma leve queda da eficiência da coluna com o aumento da porosidade. Para valores da porosidade superiores a 0,4, observa-se novamente um aumento da eficiência da coluna. A influência da porosidade do leito sobre a eficiência de recuperação do adsorvato foi pequena, porém observou-se um comportamento semelhante ao da eficiência da coluna.

Ao estudar o efeito da porosidade da partícula (porosidade dos macro/meso poros) no processo de adsorção torna-se necessário considerar a influência desta na densidade bulk do adsorvente. Para fazer esta correção considerou-se que a densidade aparente do adsorvente e a porosidade dos microporos não são influenciados pela porosidade da partícula, empregando-se a equação 4.2.1 para calcular a densidade bulk.

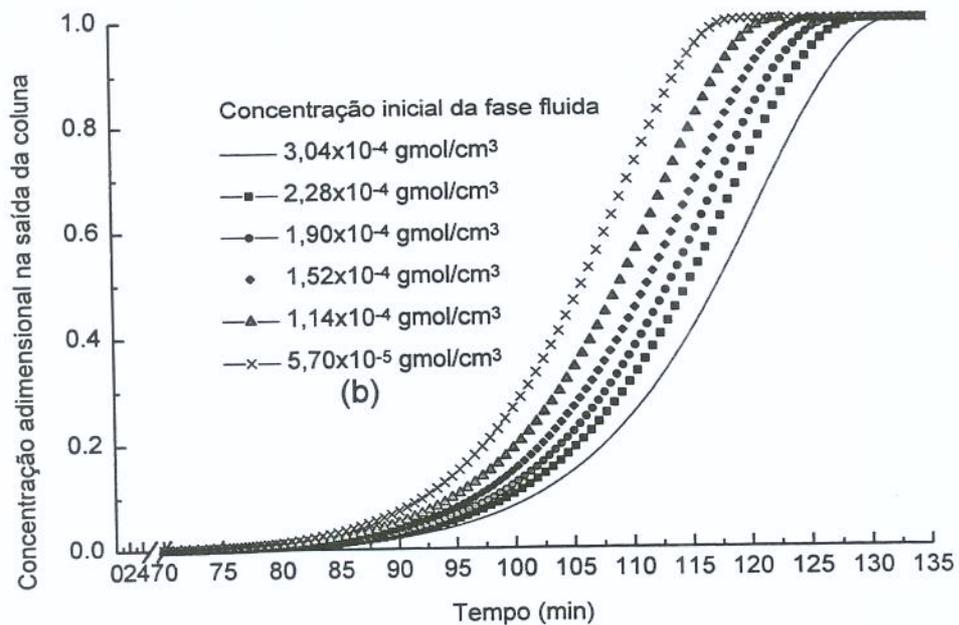
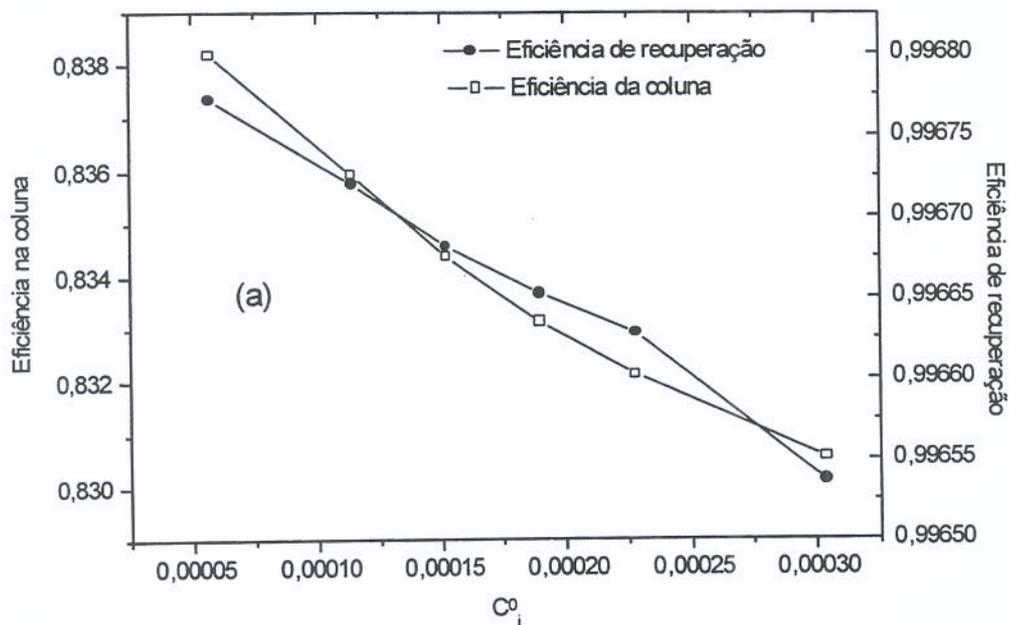


Figura 7.8.6: Efeito da concentração de alimentação do pseudocomponente, (a) sobre a eficiência da coluna e eficiência de recuperação e (b) sobre a curva de ruptura do pseudocomponente.

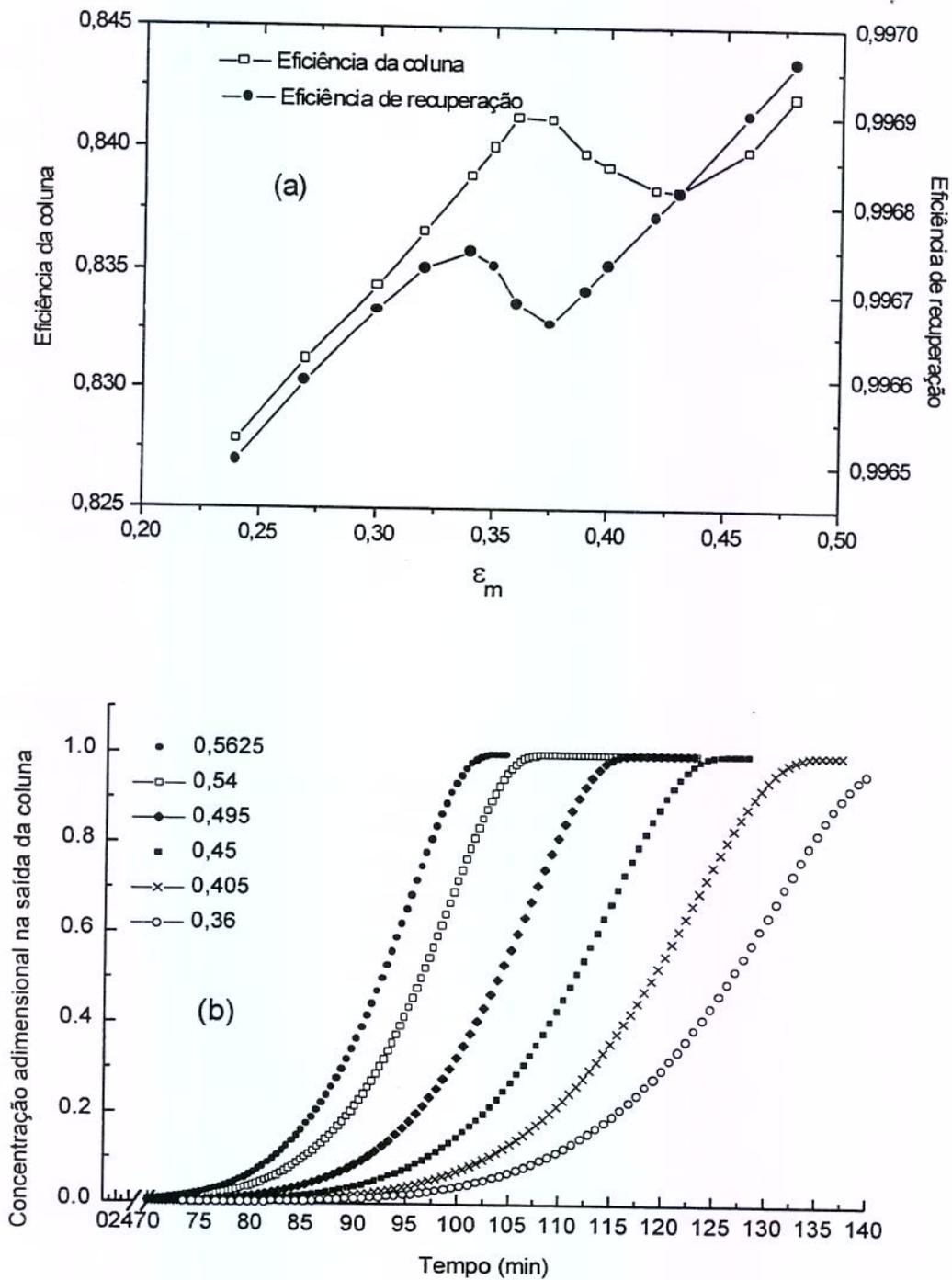


Figura 7.8.7: Efeito da porosidade do leito, (a) sobre a eficiência da coluna e eficiência de recuperação e (b) sobre a curva de ruptura do pseudocomponente.

A figura 7.8.8 apresenta o efeito da porosidade da partícula. Ao operar-se com partículas de porosidades menores, obtém-se uma coluna com maior capacidade de adsorção, devido a maior quantidade de adsorvente por volume da coluna. Este fato é observado na figura 7.8.8b, onde se verifica o aumento dos tempos de ruptura e de saturação da coluna com a diminuição da porosidade da partícula. Porém o efeito da porosidade intrapartícula sobre as variáveis eficiência da coluna e de recuperação do adsorvato é negativo (figura 7.8.8a). Isto ocorre porque ao diminuir os valores da porosidade da partícula, a RTM intrapartícula torna-se maior, diminuindo-se o fluxo do adsorvato para o interior da partícula.

Para o estudo do efeito de  $K_i$ , manteve-se o valor de  $n$  constante. Na figura 7.8.9b observa-se ao elevar  $K_i$  obtém-se aumento dos tempos de ruptura e de saturação devido ao aumento da capacidade de adsorção da coluna. Porém o efeito do aumento de  $K_i$  sobre as variáveis eficiência da coluna e de recuperação é negativo, verificando-se uma queda nestas com o aumento de  $K_i$ . Este comportamento deve-se ao alargamento da ZTM observado na figura 7.8.9b quando se eleva o valor de  $K_i$ .

Na análise do efeito de  $n$  manteve-se constante o valor da capacidade de adsorção da coluna, através do ajuste do valor de  $K_i$ , cujos valores estão especificados na tabela 7.8.9. A figura 7.8.10b apresenta o comportamento, já esperado do alargamento da ZTM com a diminuição de  $n$ . Para valores de  $n$  maiores que 1 a influência de  $n$  na eficiência da coluna e na eficiência de recuperação é pequena, porém para valores de  $n$  menores que 1, quando se aumenta o caráter desfavorável da isoterma a diminuição de  $n$  provoca uma queda brusca da eficiência da coluna e de recuperação.

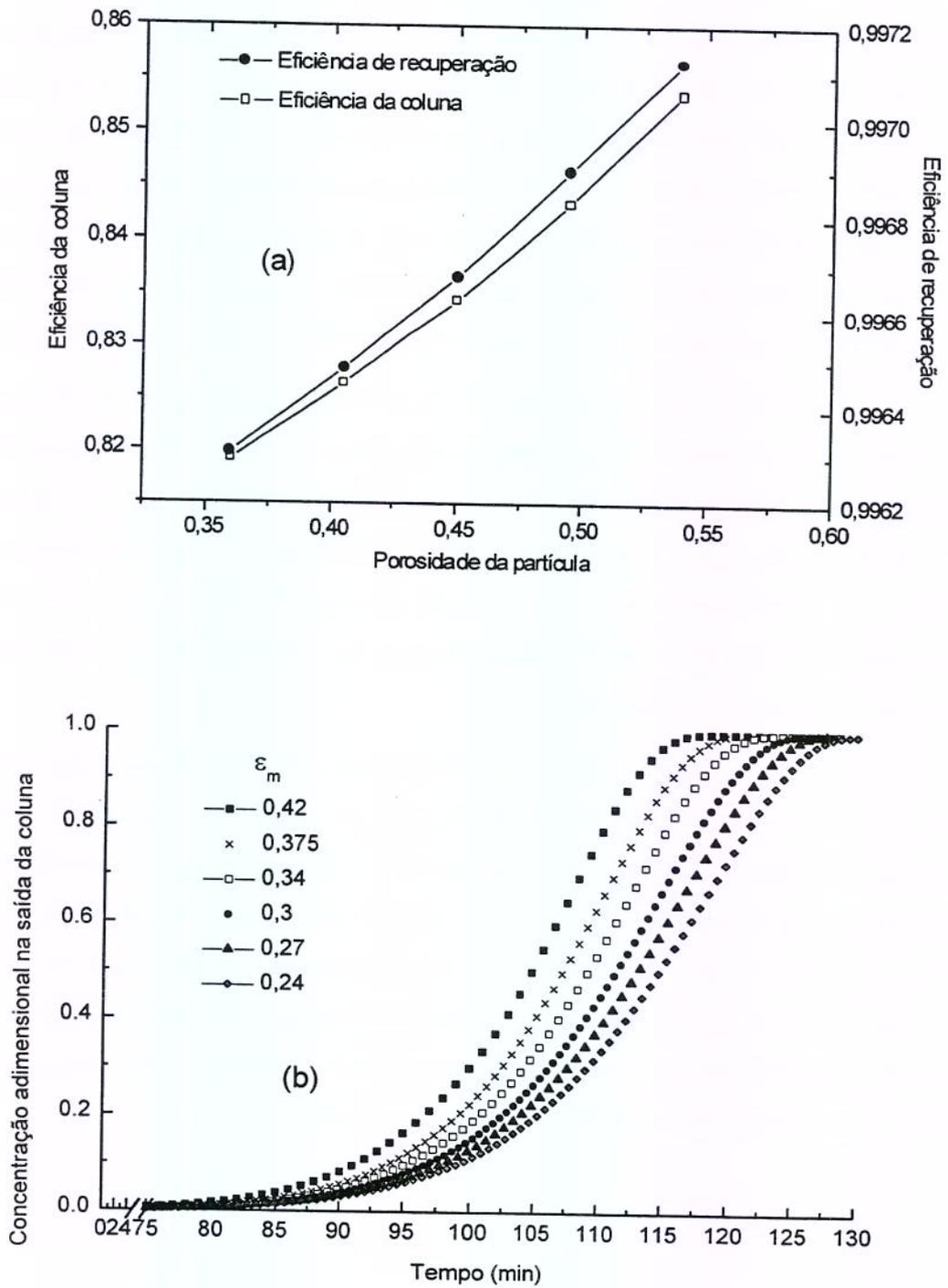


Figura 7.8.8: Efeito da porosidade da partícula, (a) sobre a eficiência da coluna e eficiência de recuperação e (b) sobre a curva de ruptura do pseudocomponente.

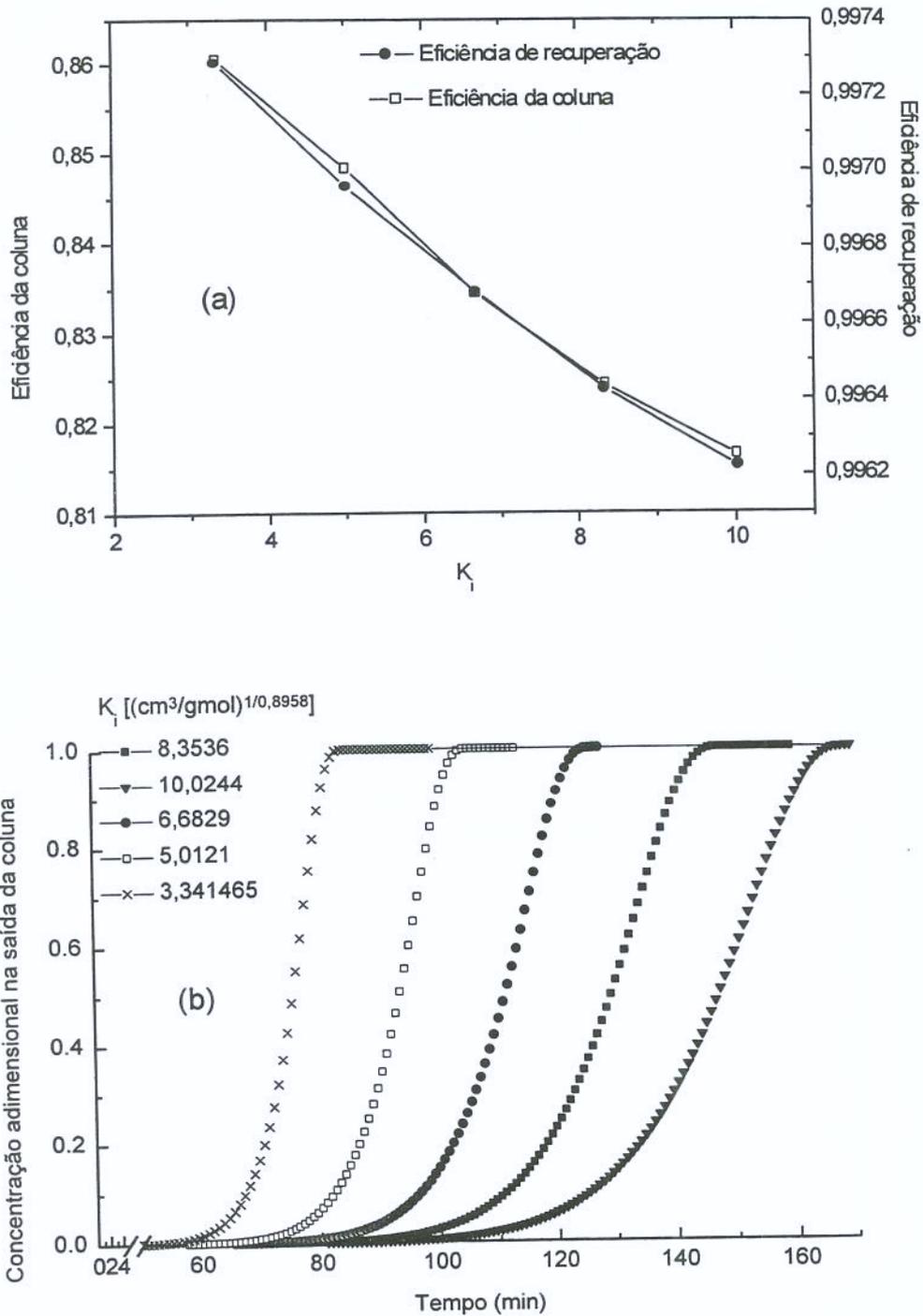


Figura 7.8.9: Efeito da constante de equilíbrio de adsorção de Freundlich, (a) sobre a eficiência da coluna e eficiência de recuperação e (b) sobre a curva de ruptura do pseudocomponente.

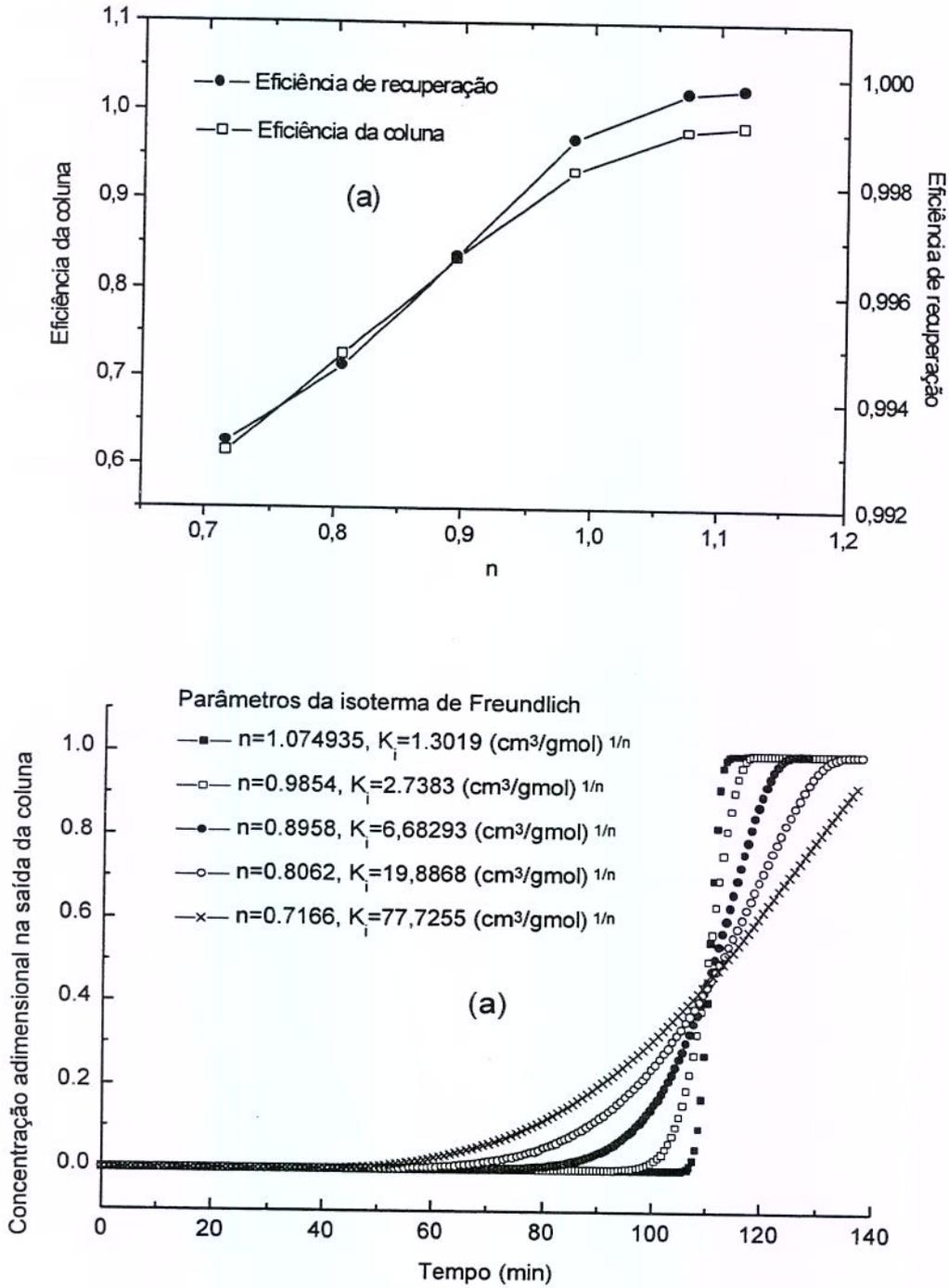


Figura 7.8.10: Efeito do inverso do expoente da isoterma de Freundlich, (a) sobre a eficiência da coluna e eficiência de recuperação e (b) sobre a curva de ruptura do pseudocomponente.

## 7.9 Análise da sensibilidade dos parâmetros.

A análise da sensibilidade dos parâmetros cinéticos empregados no MDPFD foi realizada para determinar quais parâmetros influenciam o modelo, e a importância relativa dos vários mecanismos que interferem na dinâmica da adsorção dos compostos oxigenados do óleo essencial de laranja. A partir deste estudo pode-se determinar a necessidade da precisão da determinação de um determinado parâmetro para um processo de simulação.

A análise de sensibilidade dos parâmetros corresponde a uma análise da influência de uma variável de entrada na variável de saída. Nesta etapa foram quantificadas as influências de cada um dos parâmetros de entrada ( $R_p$ ,  $\bar{V}_s$ ,  $L$ ,  $D_{fpi}$ ,  $\epsilon_m$ ,  $\epsilon_p$ ,  $C_{mi}^0$ , e parâmetros das isothermas de adsorção de Freundlich) nos parâmetros de saída ( $\eta_{coluna}$  e  $\eta_{recuperação}$ ). A quantificação desta influência será feita empregando o fator de sensibilidade (S), definido como a razão entre a variação em porcentagem dos parâmetros de saída e a variação em porcentagem dos parâmetros de entrada, sendo dado por (Rodrigues, 1993): O fator de sensibilidade representa quando positivo a porcentagem de aumento na variável resposta, e quando negativo a porcentagem de queda nesta, ao elevar o valor da variável de entrada em 25%.

$$S = \frac{\left[ \frac{\text{Valor obtido da variável de saída} - \text{Valor da variável de saída nas condições de referência}}{\text{Valor da variável de saída nas condições de referência}} \right]}{\left[ \frac{\text{Valor alterado da variável de entrada (25\%)} - \text{Valor da variável de entrada nas condições de referência}}{\text{Valor da variável de entrada nas condições de referência}} \right]}$$

A tabela 7.9.1 apresenta os resultados da análise de sensibilidade realizada para os parâmetros de entrada.

Como já verificado na análise paramétrica do processo, para os níveis de concentração selecionados para definir o tempo de ruptura e de saturação, verificou-se que nenhuma das variáveis de entrada afetam significativamente a eficiência de recuperação. Observa-se também nesta tabela, que as variáveis de entrada exercem o mesmo efeito para ambas as variáveis respostas, porém este é

maior sob a eficiência da coluna. As variáveis  $R_p$ ,  $\bar{V}_s$ ,  $C_{mi}^0$  e o parâmetro  $K$  da isoterma de adsorção de Freundlich exerceram um efeito negativo sobre a eficiência da coluna enquanto os parâmetros  $n$ ,  $L$ ,  $D_{fpi}$ ,  $\varepsilon_m$  e  $\varepsilon_p$  exerceram um efeito positivo.

Tabela 7.9.1: Valores das variáveis de entrada e saída alterados e os resultados da análise de sensibilidade<sup>1</sup>.

Variáveis de entrada alteradas (+25%)		$\eta_{coluna}$		$\eta_{recuperação}$	
		Valor alterado	Fator de Sensibilidade (S)	Valor alterado	Fator de Sensibilidade (S)
$R_p$ (cm)	0,00509	0,8283	-0,0293	0,9966	-0,0002
$\bar{V}_s$ (cm/s)	0,02292	0,8334	-0,0045	0,9967	0,0000
$L$ (cm)	83,75	0,8359	0,0072	0,9967	0,0000
$D_{fpi}$ (cm <sup>2</sup> /s)	$5,60 \times 10^{-6}$	0,8351	0,0035	0,9967	0,0000
$C_{mi}^0$ (gmol/cm <sup>3</sup> )	0,0002	0,8331	-0,0059	0,9967	-0,0001
$\varepsilon_m$	0,3750	0,8412	0,0327	0,9967	-0,0001
$\varepsilon_p$	0,5625	0,8592	0,1191	0,9972	0,0022
$K$	8,3537	0,8242	-0,0489	0,9964	-0,0010
$n$	1,1197	0,9831	0,7129	0,9998	0,0124

<sup>1</sup>Valores de referência para as variáveis de saída:  $\eta_{coluna}=0,8344$ ;  $\eta_{recuperação}=0,9967$

Nas condições empregadas neste estudo verificou-se que o parâmetro  $n$  da isoterma de Freundlich e a porosidade intrapartícula foram as variáveis que apresentaram um maior efeito sobre a eficiência da coluna, sendo que em ambos casos verificou-se um efeito positivo sob a eficiência da coluna.

Os efeitos das variáveis  $D_{fpi}$  e  $\varepsilon_p$  são similares, ou seja, com a elevação dos valores destes verifica-se uma diminuição da resistência a transferência de massa, porém como observado na tabela anterior, a influência da  $\varepsilon_p$  é muito mais

pronunciada. Porém como já citado anteriormente, ao operar com partículas de porosidades maiores diminui-se a capacidade de adsorção da coluna (por unidade de volume), requerendo-se o emprego de volumes maiores de adsorvente para obter-se a mesma capacidade de adsorção, e conseqüentemente o uso de colunas maiores.

Como o parâmetro  $n$  da isoterma de adsorção de Freundlich representa a variável com maior influência sob a eficiência da coluna, numa otimização do processo deve-se procurar empregar condições nas quais esta variável seja aumentada. Como por exemplo, o emprego de temperaturas menores, que deve afetar positivamente os parâmetros da isoterma de Freundlich, e conseqüentemente a eficiência da coluna, mesmo sendo o efeito da temperatura negativo sob o valor do  $D_{fpi}$ .

## CAPÍTULO 8

### CONCLUSÕES

⇒ Na análise do efeito de RM sobre as variáveis respostas  $M_i$  (ou  $\% \Delta_i$ ) e  $\Gamma_i$  (ou  $\% \Delta_i$ ) esperava-se o seguinte comportamento: ao elevar-se a RM, devido a menor quantidade de adsorvente por volume de solução, obteria-se uma diminuição das massas dos componentes adsorvidos e elevação ou constância do valor de  $\Gamma_i$ . Porém um efeito de RM contrário ao esperado foi observado para alguns sistemas adsorvato-adsorvente. Uma possível explicação para este acontecimento é o efeito de competição entre os componentes do óleo, uma vez que em geral este comportamento contrário ao esperado foi observado para componentes com menores afinidades pelo adsorvente. Deste modo, para RM maiores (onde a massa de adsorvente por volume de solução é menor) os componentes com menores afinidades praticamente não são adsorvidos, tendendo a serem adsorvidos ao diminuir RM, pois ao diminuir a RM os componentes com maiores afinidades pelo adsorvente, podem deixar sítios livres, permitindo a adsorção dos compostos com menores afinidades.

⇒ O Amborsorb foi o adsorvente testado que apresentou a menor seletividade para os compostos oxigenados (butirato de etila, nonanal, hexanal,  $\alpha$ -terpineol) em relação ao  $\beta$ -mirceno, e apresentou uma maior capacidade de adsorção.

⇒ A alumina com TU de 2% foi o material que promoveu uma maior % de adsorção dos aldeídos saturados (hexanal, octanal, nonanal e decanal). Porém este material promoveu reações que geraram odores indesejáveis, assim como a alumina com 5% de umidade e a zeólita.

⇒ Foi observado um efeito do teor de umidade do material sobre a  $\% \Delta_i$  dos compostos oxigenados maior para a alumina do que para a sílica gel. A sílica gel com teores de umidades de 2 % e 5% apresentaram uma  $\% \Delta_i$  maior para os compostos oxigenados em comparação a alumina com teor de umidade de 5%, em geral.

- ⇒ Entre os materiais estudados, os melhores resultados para a adsorção dos compostos oxigenados foram obtidos empregando-se a sílica gel.
- ⇒ Não se obteve sucesso na determinação da isoterma de adsorção considerando-se um sistema de multicomponentes (óleo essencial de laranja), empregando-se a técnica de adsorção em sistema em batelada.
- ⇒ Para o sistema em estudo, analisando a difusividade de um pseudocomponente numa fase líquida (d-limoneno), obteve-se um valor de coeficiente de difusão menor empregando-se a correlação de Wilke-Chang comparando-se com o valor obtido empregando-se a correlação de TLSM. O uso do valor obtido empregando-se a correlação de Wilke-Chang no cálculo do coeficiente de transferência de massa na fase fluida e do coeficiente de dispersão axial, empregando diversas correlações testadas, levaram a obtenção de valores de  $K_f$  menores e de  $D_m$  maiores, quando comparados com os valores obtidos empregando-se a correlação de TLSM. Esta combinação de valores de  $D_{mol}$  e  $K_f$  menores e de  $D_m$  maiores, favoreceram em conjunto o alargamento da ZTM, melhorando-se, no caso em estudo, o ajuste dos dados experimentais ao modelo testado (MDPFD).
- ⇒ Com relação aos métodos numéricos testados na resolução do modelo matemático empregado (MDPFD) para descrever o processo de adsorção em leito fixo, o método de colocação ortogonal mostrou-se instável apresentando oscilações nas suas soluções. Porém para valores de  $Pe$  baixos ( $<3000$ ), este método comportou-se bem. O método de diferenças finitas explícito mostrou-se estável, desde que empregando valores de passos muito pequenos, fazendo com que fossem necessários elevados tempos de CPU.
- ⇒ As análises paramétricas realizadas empregando o MDPFD confirmam que os dados experimentais da curva de ruptura do pseudocomponente de Marques (1997) não são influenciados significativamente pelas estimativas dos parâmetros cinéticos do MDPFD obtidos empregando-se correlações quando variados a níveis até 25%, para os dois modelos de isotermas empregados. Este fato mostra que o erro na estimativa destes parâmetros cinéticos teria que ser muito grande para que houvesse uma influência sob a curva de ruptura. Deste modo apesar do

método de obtenção de parâmetros da isoterma de adsorção pelo ajuste de curvas de rupturas experimentais a obtidas empregando-se o modelo não ser o mais indicado, para estes dados esta mostrou-se confiável. Ou seja, nas condições empregadas, a técnica de determinação da isoterma de adsorção através do ajuste dos dados experimentais da curva de ruptura aos simulados, utilizando os dados experimentais de Marques, mostrou-se válida devido ao fato dos parâmetros cinéticos obtidos por correlações da literatura não influenciarem significativamente o modelo. A velocidade superficial empregada mostrou-se adequada para a medida da isoterma, pois nestas condições o efeito da RTM intrapartícula mostrou-se pequeno, não influenciado muito o ajuste da isoterma. O emprego de velocidades superficiais maiores, mantendo as demais condições, aumentaria o efeito da RTM intrapartícula sob o alargamento da ZTM, e a operação em valores menores aumenta o efeito da dispersão axial sob esta, deste modo ambas condições poderiam ser impróprias para a obtenção dos parâmetros da isoterma.

⇒ Com o emprego da isoterma de adsorção linear não foi capaz de ajustar-se o MDPFD aos dados experimentais. Isso ocorreu porque as condições experimentais empregadas na adsorção caracterizaram um comportamento do sistema próximo ao de equilíbrio, no qual os mecanismos de transferência de massa e de dispersão axial tem efeito desprezível sob a taxa de adsorção. Nestas condições o uso da isoterma linear não, não foi capaz de descrever o comportamento de alargamento da ZTM.

⇒ Mesmo comportamento da influência dos parâmetros cinéticos foi verificado quando se empregou a isoterma de Freundlich. Ou seja, a taxa de adsorção não é influenciada pelos parâmetros cinéticos  $K_{fi}$  e  $D_m$ , e sofre uma pequena influência do  $D_{fpi}$ . Porém ao contrário da isoterma linear o modelo de isoterma de Freundlich mostrou-se capaz de ajustar o MDPFD aos dados experimentais. A análise da influência dos parâmetros nas condições experimentais mostrou que o alargamento da ZTM deve-se ao comportamento expansivo da isoterma desfavorável.

⇒ Através do estudo realizado constatou-se que é possível estimar quais os mecanismos de transferência de massa que controlam ou influenciam a taxa de adsorção em determinadas condições através de uma análise dos valores dos parâmetros adimensionais e suas relações que caracterizam o MDPFD. Os parâmetros que permitem essa avaliação são:  $Bi$ ,  $St$ ,  $Pe$ ,  $St/Bi$ ,  $(Pe*Bi)/St$  e  $Pe/St$ , onde:

- ✓ Valores elevados de  $Bi$  ( $>20$ ) indicam uma predominância da RTM intrapartícula e valores baixos de  $Bi$  ( $<0,2$ ) a predominância da RTM no filme da fase líquida.
  - ✓ Valores baixos de  $St$  ( $<135$ ), em adição a valores de  $Bi$  baixos e de  $Pe/St$  elevados indicam que a RTM no filme da fase fluida influencia e/ou controla a taxa de adsorção.
  - ✓ O  $Pe$  fornece uma medida da importância da dispersão axial na taxa de adsorção. Porém para proceder tal análise é necessário analisar os valores de outros grupos adimensionais, ou seja: valores baixos de  $Pe$ , em adição a valores de  $(Pe*Bi)/St$  baixos (para elevados valores de  $Bi$ ) ou de valores  $Pe/St$  baixos (para baixos valores de  $Bi$ ), indicam que o efeito da dispersão axial influencia e/ou controla a taxa de adsorção.
  - ✓ Valores baixos de  $St/Bi$  ( $<310$ ), em adição a valores de  $Bi$  elevados ( $>20$ ) e de  $(Pe*Bi)/St$  elevados ( $>17,8$ ), indicam que a RTM intrapartícula influencia e/ou controla a taxa de adsorção.
- ⇒ Dos resultados da análise paramétrica e de sensibilidade obtidos através das realizações de simulações pode-se determinar qual o efeito dos parâmetros do MDPFD sobre a taxa de adsorção. Em conjunto com os resultados do estudo realizado anteriormente, da influência dos mecanismos de transferência de massa, foi possível tentar explicar o efeito dos parâmetros submetidos à análise paramétrica e de sensibilidade. Verificou-se que nenhum dos parâmetros estudados teve efeito significativo sobre a eficiência de recuperação do adsorbato. A elevação do raio da partícula do adsorbente provoca uma pequena queda na eficiência da coluna até valores de 0,00815 cm, sendo que para aumentos maiores o efeito sob a eficiência da coluna é maior. A elevação da velocidade

superficial promove também uma queda da eficiência da coluna. O aumento do comprimento da coluna, mesmo aumentando o comprimento da ZTM, tem um efeito positivo sobre a eficiência da coluna, Já a elevação da difusividade intrapartícula promove um aumento da eficiência da coluna, sendo que este efeito diminui ao elevar se o valor da difusividade intrapartícula. O aumento da concentração inicial, caso a isoterma de Freundlich possa ser aplicado em toda a faixa de concentração, teve um efeito negativo sobre a eficiência da coluna, porém aumenta a produtividade do processo devido ao aumento da capacidade de adsorção da coluna. Verificou-se um efeito positivo do aumento da porosidade do leito sob a eficiência de recuperação até atingir-se o nível de 0,36, apresentando então um efeito negativo até alcançar valores de 0,4 quando volta a ter um efeito positivo. O aumento da porosidade da partícula teve um efeito positivo sobre a eficiência da coluna. A elevação da constante de equilíbrio de adsorção de Freundlich ( $K_i$ ) apesar de aumentar a capacidade de adsorção da coluna, teve um efeito negativo sobre a eficiência da coluna.  $n$ , o Inverso do expoente da isoterma de Freundlich foi o parâmetro da isoterma de Langmuir que mais influenciou a eficiência da coluna. Observou com a elevação de  $n$ , um aumento brusco da eficiência da coluna, até  $n$  atingir valores próximos de 1, a partir deste valor o efeito diminui.

## CAPÍTULO 9

### SUGESTÕES

Durante o decorrer deste trabalho deparamos com inúmeras dificuldades tanto na execução da parte experimental, como da parte numérica. Mesmo não se obtendo sucesso na solução de muitas destas dificuldades que enfrentamos, é a partir das experiências adquiridas ao tentar resolvê-las que se baseiam as sugestões feitas a seguir.

#### ➡ Procedimento analítico:

- ➊ A técnica de diluições sucessivas para preparação das soluções empregadas para construção das curvas de calibração é mais fácil de ser executada do que a elaboração destas soluções por pesagem. Porém ao preparar a diluição empregando volumes iguais (volume da amostra igual ao volume da solução do padrão interno) diluiu-se ainda mais a amostra do óleo essencial de laranja, dificultando a análise. O ideal, nestes casos quando a amostra a ser analisada é muito diluída seria preparar a solução do padrão interno mais concentrada e adicionar um volume menor da solução do padrão interno no preparo das soluções para construção da curva de calibração e da amostra, por exemplo, 100  $\mu\text{l}$  de amostra diluída com 5  $\mu\text{l}$  da solução com padrão interno. Este procedimento também diminui o gasto do solvente empregado na preparação da solução do padrão interno, no nosso caso o d-limoneno, que em geral tem um custo elevado.
- ➋ Para análise quantitativa de amostras com componentes de diferentes classes químicas é aconselhável o emprego de mais de um padrão interno. Deve-se selecionar como padrões internos, compostos que representem as diferentes classes dos componentes da amostras.

#### ➡ Determinação dos parâmetros da isoterma:

- ➊ Determinação da isoterma de adsorção para os principais componentes do óleo essencial de laranja, e posteriormente para uma solução modelo composta destes. Selecionar a isoterma a ser empregada para correlacionar os dados dos

componentes simples e empregar a teoria da solução adsorvida ideal para a descrição matemática da isoterma de adsorção para o sistema multicomponente.

② Determinar a isoterma para os principais componentes e para a mistura em diferentes temperaturas. Esta informação é importante uma vez que conforme este estudo o inverso do expoente da isoterma de Freundlich foi o parâmetro que teve uma maior influência sobre a eficiência da coluna.

③ Modelagem do processo de adsorção para sistemas multicomponentes.

① Neste trabalho foi selecionado o MDPFD para descrever o processo de adsorção dos compostos oxigenados no leito fixo de sílica gel. Apesar deste modelo ajustar-se bem aos dados experimentais, não foi possível avaliar a performance do modelo de difusão na superfície sólida ou de difusão em paralelo, devido à dificuldade da determinação do coeficiente de difusão na superfície sólida. Sugerimos que este modelo seja testado, onde o coeficiente de difusão na superfície sólida pode ser obtido ou por ajuste do modelo adequado aos dados experimentais de adsorção em banho finito ou em leito fixo. Neste último caso deve-se proceder a uma análise das condições experimentais a serem empregadas nas quais o coeficiente de difusão na superfície sólida seja o mecanismo controlador da taxa de adsorção.

## CAPÍTULO 10

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Bear, J. **Dynamics of fluid in porous media**. New York: America Elsevier Pub. Co. 1972.
- Bick, L. F. Os óleos essenciais e sua aplicação na indústria alimentícia. In: **1º Simpósio de óleos essenciais**, Campinas, Fundação Cargill, 1986. Cap. 8.
- Biscaia JR.,E. C.; Andrade JR., J.S. Modelagem matemática de colunas de adsorção em leito fixo. *Anais do ENEMP*, p. 99-113, 1986.
- Bohra, P. M.; Vaze, A. S.; Pangalar, V. G.; Taskar, A. Adsorptive recovery of water soluble essential oil components. **Journal Chem. Tech. Biotechnol.**, V. 60, p. 97-102, 1994.
- Box, M. J. A new method of constrained optimization and a comparison with other methods. **The Computer Journal**, p. 42-52, 1965.
- Breck, D. W. **Zeolite Molecular Sieves**. J. Wiley: New York, 1974.
- Butt, J. B. **Reaction Kinetics and Reactor Design**. Prentice-Hall: Engelwood Cliffs, NJ, 1980.
- Calleja, G.; Serna, J.; Rodríguez, J. Kinetics of adsorption of phenolic compounds from wastewater onto activated carbon. **Carbon**, V. 31, N. 5, p. 691-697, 1993.
- Calligaris, M. B.; Tien, C. Species grouping in multicomponent adsorption calculations. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 60, pp. 772-780, 1982.
- Cardozo, L. F.; Ferrua, F. Q.; Meireles, M. A. A. Estudo do processo da extração supercrítica de óleos essenciais de produtos naturais. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 17, n. 4, p. 449-455, 1997.

- Caro, J.; Bülow, M.; Kärger, J. Sorption kinetics of n-decane on 5A zeolites from a nonadsorbing liquid solvent. **AICHE Journal**, v. 26, n. 6, p. 1044-1046, 1980.
- Ciola, R. **Fundamentos da catálise**. Ed da USP Moderna, 1981
- Coelho, S. R. M. **Fracionamento do óleo essencial de limão (*Citrus limon* Burns) var. siciliano adsorvido pelo CO<sub>2</sub> Supercrítico**. Viçosa, M.G., 1998. 68 p., Tese de mestrado – Universidade Federal de Viçosa, UFV, 1998.
- Collins, C. H.; Braga, G. L. **Introdução a métodos cromatográficos**. Campinas, Ed. da UNICAMP, 4<sup>a</sup> edição, 1990.
- Costa, C.; Rodrigues, A. Intraparticle diffusion of phenol in macroreticular adsorbents: modelling and experimental study of batch and CSTR adsorbers. **Chemical Engineering Science**, v. 35, n. 10, p. 983-993, 1985.
- Crank, J. **The mathematics of diffusion**, 2<sup>nd</sup> ed. Oxford University Press, 1975.
- Crittenden, J. C.; Hutzler, N. J.; Geyer, D. G.; Oravitz, J. L.; Friedman, G. Transport of organics compounds with saturates groundwater flow: model development and parameter sensitivity. **Water Resources Research**, v. 22, n. 3, p. 271-284, 1986.
- Cremasco, M. A. **Fundamentos de transferência de massa**. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 1998, 741 p.
- Dariva, C.; Coelho, L. A. F.; Oliveira, J. V. Predicting diffusivities in dense fluids. **Ciênc. Tecnol. Alim.** v. 17, n. 4, p. 461-466, 1997.
- Do, D. D. Analysis of a batch adsorber with rectangular adsorption isotherms. **Ind. Eng. Chem. Fundam.** V. 25, p. 321-325, 1986.
- Do, D. D.; Rice, R. G. On the relative importance of pore and surface diffusion in non-equilibrium adsorption rate processes. **Chemical Engineering Science**, v. 42, n. 10, p. 2269-2284, 1987.

- Dugo, P. D.; Mondello, Luigi; Clifford, A. A.; Breen, D. G. P.; Dugo, G. Deterpenation of sweet orange and lemon essential oils with supercritical carbon dioxide using silica gel as an adsorbent, **Flavour and Fragrance Journal**, V. 10, p. 51-58, 1995.
- Eagle, S; Scott, J. W. Liquid phase adsorption equilibria and kinetics. . **Ind. and Engineering Chem.** . V. 42, p. 1287-1293, 1950.
- Edwards, M. F.; Richadson, J. F. Gas dispersion in packed beds. **Chemical Engineering Science**, v. 23, p. 109-123, 1968.
- Everett, D. H. Pore systems and their characteristics. In: K.K. Unger et al. (Editors). Characterization of porous solids., Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, p. 1-21, 1988.
- Farias, A. P. S. F. **Utilização do CO<sub>2</sub> supercrítico no fracionamento do óleo essencial de bergamota (*Citrus bergamia* Risso) adsorvido em sílica-gel.** Viçosa, M.G., 1999. 79 p., Tese de mestrado – Universidade Federal de Viçosa, UFV, 1999.
- Ferreira, S. R. S. **Cinética de transferência de massa na extração supercrítica de óleo essencial de pimenta-do-reino.** Campinas, 1996, 218p. Tese de Doutorado em Engenharia de Alimentos – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- Ferrer, O. J.; Matheus, R. F. Terpene reduction in cold-pressed orange oil by frontal analysis-displacement adsorption chromatography. **Journal of Food Science**, V. 52, N. 3, p. 801-805, 1987
- Fried, J. J. **Groundwater Pollution.** Elsevier Scientific, Amsterdam, 1975.
- Funazukuri, T.; Nishimoto, N.; Wakao, N. Binary diffusion coefficients of organic compounds in hexane, dodecane, and cyclohexane at 303.2 –33.2 K and 16.0 MPa. **J.Chem. Eng. Data.** V. 39, p. 911-915, 1994.
- Gubulin, J. C. Transferência de massa em sistemas particulados: aspectos gerais do fenômeno de adsorção. Cap 5, p.203-291. In: Freire, J. T.; Gubulin, J. C.

- (ED.) Tópicos especiais em sistemas particulados. Gráfica da UFSCar, 382 p., 1990.
- He, C-H. Infinite-dilution diffusion coefficients in supercritical and high-temperature liquid solvents. **Fluid Phase Equilibria**. V. 147, p. 309-317, 1998.
- Hsieh, J. S. C.; Turian, R. M.; Tien, C. Multicomponent Liquid Phase Adsorption in Fixed Bed. **AIChE Journal**, v. 23, n. 3, pp. 263-275, 1977.
- Huet, R. Les huiles essentielles d' agrumes. **Fruits**, V. 46, N. 5, p. 551-576, 1991.
- Jain, A. K.; Gupta, A. K. Adsorptive drying of isopropyl alcohol on 4A. molecular sieves: Equilibrium and kinetics studies. **Separation Science and Technology**, V. 29, N. 11, p. 1461-1472, 1994.
- Johnson, J. D.; Vora, J. D. Natural citrus essences. **Food Technology**, p. 92,93,97, 1983.
- Karger, J.; Ruthven, D. M. **Diffusion in zeolites and other microporous solids**. J. Wiley, New York, 1992
- Kiefer, H. Exploração de plantas aromáticas e óleos essenciais. In: 1º Simpósio de óleos essenciais, Campinas, Fundação Cargill, 1986. Cap. 4.
- Kirchner, J. G.; Miller J. M. Preparation of terpeneless essential oils: A chromatographic process. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 44, n. 2, p. 318-321, 1952.
- Krings, U.; Kelch, M.; Berger, R. G. Adsorbents for the recovery of aroma compounds in fermentation processes. **Journal Chem. Tech. Biotechnol.**, V. 58, p. 293-299, 1993.
- Kuester, J. L.; Mize, J. H. **Optimization Techniques with fortran**. New York: Mc Graw-Hill, 1973.
- Kuennen, R. W.; Dyke, K. V.; Crittenden, J. C.; Hand, D. W. Predicting the multicomponent removal of surrogate compounds by a fixed-bed adsorber. **Journal AWWA**, p. 46-58, 1989.

- Lafuente, B.; Gasque, F.; Izquierdo, L.; Nadal, M. I.; Navarro, J. L. Influence of the aromatic fraction on the stability of concentrated orange juice stored under refrigeration. **Revista de Agroquímica y Tecnología de Alimentos**, v. 20, n. 4, p. 531-536, 1980.
- Lee, L. K. The kinetics of sorption in a biporous adsorbent particle. **AIChE Journal**, v. 24, n. 3, p. 531-533, 1978.
- Leiva-Ramos, R.; Geankoplis, C. J. Model simulation and analysis of surface diffusion of liquids in porous solids. **Chemical Engineering Science**, v. 40, n. 5, p. 799-807, 1985.
- Liapis, A. I.; Litchfield, R. J. Ternary adsorption in columns. **Chemical Engineering Science**, v. 35, pp. 2366-2369, 1980.
- Liapis, A. I.; Rippin, D. W. T. A general model for the simulation of multi-component adsorption from a finite bath. **Chemical Engineering Science**, v. 32, pp. 619-627, 1977.
- Liapis, A. I.; Rippin, D. W. T. The simulation of binary adsorption in activated carbon columns using estimates of diffusional resistance within the carbon particles derived from batch experiments. **Chemical Engineering Science**, v. 33, pp. 593-600, 1978.
- Lin, S. H.; Hsu, F. M. Liquid-phase adsorption of organic compounds by granular activated carbon and activated carbon fibers. **Ind. Eng. Chem. Res.** V. 34, p. 2110-2116, 1995.
- Liu, H.; Silva, C. M.; Macedo, E. A. New equations for tracer diffusion coefficients of solutes in supercritical and liquid solvents based on the Lennard-Jones fluid model. **Ind. Eng. Chem. Res.** V. 36, p. 246-252, 1997.
- Liu, H. Silva, C. M., Macedo, A. Unified approach to the self-diffusion coefficients of dense fluids over wide ranges of temperature and pressure - hard-sphere,

- square-well, Lennard-Jones and real substances. **Chem. Eng. Science.** v. 53, n. 13, p. 2403-2422, 1998
- Ma, Y. H.; Lee, T. Y. Transient diffusion in solids with a bipore distribution.. **AIChE Journal**, v. 22, n. 1, p. 147-152, 1976.
- Marques, D. S. **Desterpenação de óleo essencial de laranja por cromatografia preparativa de fluido supercrítico.** Campinas, 1997. Tese de mestrado em Engenharia de Alimentos – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- Meireles, M. A.; Nikolov, Z. L. Extraction of essential oils with liquid carbon dioxide. In: CHARALAMBOUS, G (Ed.) *Spices, Herbs and Edible Fungi, Developments in Food Science*, 34, Elsevier, p. 171-199, 1994.
- Melo, S. A. B. V. **Desterpenação do óleo essencial de laranja usando CO<sub>2</sub> supercrítico.** Rio de Janeiro, 1997. 246 p. Tese de doutorado – COPPE/UFRJ
- Moore, R. M.; Katzer, J. R. Counterdiffusion of liquid hydrocarbons in type Y zeolite: Effect of molecular size, molecular type, and direction of diffusion. **AIChE Journal**, v. 18, n. 4, p. 816-824, 1972.
- Morbidelli, M.; Servida, A.; Storti, G.; Carrà, S. Simulation of multicomponent adsorption beds. Model analysis and numerical solution. **Ind. Eng. Chem. Fundam.** v. 21, pp. 123-131, 1982.
- Netrabukkana, R., Lourvanij, K., Rorrer, G. L. Diffusion of glucose and glucitol in microporous and mesoporous silicate/aluminosilicate catalysts. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 35, p. 458-464, 1996.
- Owusu-Yaw, J.; Matthews, R. F.; West, P. F. Alcohol deterpenation of orange oil. **Journal of Food Science**, V. 51, N. 5, p. 1180-1182, 1986.
- Perry, R. H.; Chilton, C. H. **Chemical Engineers Handbook.** 5 edição. Mc Graw-Hill: New York, 1973.

- Pino, J. Correlation between sensory and gas-chromatographic measurements on orange volatiles. **Acta Aliment Hung**, v. 11, n. 1, p.1-9, 1982.
- Radke, C. J.; Prausnitz, J. M. Thermodynamics of multi-solute adsorption from dilute liquid solutions. **AIChE Journal**, v. 18, n. 4, pp.761-768, 1972.
- Randtke, S. J.; Snoeyink, V. L. Evaluating GAC adsorptive capacity. **Journal AWWA**, v. 75, n. 8, p. 406-413, 1983.
- Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Pauling, B. E. **The properties of gases and liquids**. 4<sup>th</sup> ed., Mc Graw-Hill, New-York, 1987.
- Rocha, S. R. P.; Oliveira, J. V.; Rajagopal, K. An evaluation of density corrections for estimating diffusivities in liquids and liquid mixtures. **Chem. Eng. Science**. v. 52, n. 7, p. 1097-1109, 1997.
- Rodrigues, M. I. **Modelagem, simulação e controle de um processo contínuo de purificação de enzimas**. Campinas, 1993. Tese de doutorado em Engenharia de Alimentos – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
- Ruthven, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. J. Wiley & Sons, New York, 1984.
- Santacesaria, E.; Morbidelli, M. Danise, P.; Mercenari, M.; Carrà, S. Separation of xylenes on Y zeolites. 1. Determination of the adsorption equilibrium parameters, selectivities, and mass transfer coefficients through finite bath experiments. **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.** v. 21, pp. 440-445, 1982a.
- Santacesaria, E.; Morbidelli, M. Servida, A., Storti, G.; M.; Carrà, S. Separation of Santacesaria et al. Separation of xylenes on Y zeolites. 2. Breakthrough curves and their interpretation. **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.** v. 21, pp. 446-451, 1982b.
- Santana, C. C. Separação de proteínas por processos cromatográficos. In: Curso teórico-prático em engenharia de bioprocessos . Centro Argentino Brasileiro

- de Biotecnologia. Notas de aula, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1998.
- Sato, M.; Goto, M.; Hirose, T. Fractional extraction with supercritical carbon dioxide for the removal of terpenes from citrus oil. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 34, p. 3941-3946, 1995.
- Sato, M.; Goto, M.; Kondo, M.; Kodama, A.; Hirose, T. Countercurrent extraction by supercritical carbon dioxide for the fractionation of citrus oil. In: Proceedings of the 4<sup>th</sup> International Symposium on Supercritical Fluids, May 11-14, Sendai, Japan, p. 605-608, 1997a.
- Sato, M.; Goto, M.; Kunishima, N.; Kodama, A.; Hirose, T. Pressure swing adsorption process in supercritical carbon dioxide for the fractionation of citrus oil. In: Proceedings of the 4<sup>th</sup> International Symposium on Supercritical Fluids, May 11-14, Sendai, Japan, p. 629-632, 1997b.
- Satterfield, C. N.; Cheng, C. S. Liquid sorption equilibria of selected binary hydrocarbon systems in type Y zeolites. **AIChE Journal**, v. 18, n. 4, p. 720-723, 1972a.
- Satterfield, C. N.; Cheng, C. S. Liquid counterdiffusion of selected aromatic and naphthenic hydrocarbons in type Y zeolites. **AIChE Journal**, v. 18, n. 4, p. 724-728, 1972b.
- Shaw, P. E. Essential oils. In: Steven Nagy, Philip Shaw and Matthew Veldhus (Eds). Citrus Science and Technology, vol. 1, The AVI Publishing Company, Inc., West port, Conn., p. 430-435, 1977.
- Shen, Z.; Palmer, V. M.; Ting, S. S. T., Imison, B. Mishra, V.; Fairclough, R. J. Dense carbon dioxide extraction and fractionation of by-product food oils dispersed in a porous ou cellulosic solid matrix. In: Proceedings of the 4<sup>th</sup> International Symposium on Supercritical Fluids, May 11-14, Sendai, Japan, p. 633-635, 1997.

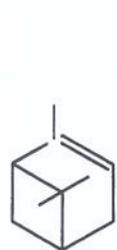
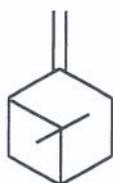
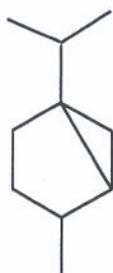
- Silva, C.M; Macedo, E. Diffusion coefficients of ethers in supercritical carbon dioxide. **Ind. Eng. Chem. Res.** V. 37, p. 1490-1498, 1998.
- Silva, C.M; Liu, H.; Macedo, E. Comparison between different explicit expression of the effective hard sphere diameter of Lennard-Jones Fluid: Application to self-diffusion coefficients. **Ind. Eng. Chem. Res.** V. 37, p. 221-227, 1998a.
- Silva, C.M; Liu, H.; Macedo, E. Models for self-diffusion coefficients of dense fluids, including hydrogen-bonding substances. **Chem. Eng. Science.** V. 53, n. 13, p. 2423-2429, 1998b.
- Sing, K. S. W.; Everett, D. H., Haul, R.; Moscou, L. Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T. Reporting Physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface-area and porosity. (Recommendations 1984) **Pure and Applied Chemistry.** V. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.
- Smith, J. M. **Chemical Engineering Kinetics.** Mc Graw-Hill 1981
- Smith, E. H.; Weber, W. J. Modeling activated carbon adsorption of target organic compounds from leachate-contaminated groundwaters. **Environ. Sci. Technol.**, v. 22, n. 3, pp. 313-321, 1988.
- Snyder, L. R. Adsorption. In: Heftmann, E. **Chromatography. A laboratory handbook of chromatographic and electrophoretic methods.** 3a ed. Published by Van Nostrand Reinhold Company, 1975, cap. 4.
- Solinas, V.; Monaci, R.; Morbidelli, M. Adsorption separation of methylnaphthalene isomers on X and Y zeolites. In: Zeolites as Catalysts, sorbents and detergent builders. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1989.
- Suzuki, M. **Adsorption Engineering.** Elsevier, 1990.
- Swisher, H. E.; Swisher, L. H. Specialty citrus products. In: Steven Nagy, Philip Shaw and Matthew Veldhus (Eds). Citrus Science and Technology, vol. 2, The AVI Publishing Company, Inc., West port, Conn.. Cap. 6, 290-345, 1977.

- Tan, C.-S.; Liou, D. C. Axial dispersion of supercritical carbon dioxide in packed beds. **Ind. Eng. Chem. Res.** V. 28, p. 1246-1250, 1989.
- Temelli, F.; Chen, C. S.; Braddock, R. J. Supercritical fluid extraction in citrus oil processing. **Food Technology**, p. 145-150, 1986.
- Teo, W. K.; Ruthven, D. M. Adsorption of water from aqueous ethanol using 3-Å molecular sieves. **Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.**, V. 25, p. 17-21, 1986.
- Tounder, D. Paradigms and paradoxes in modeling adsorption and chromatographic separations. **Ind. Eng. Chem. Res.** V. 34, p. 2782-2788, 1995.
- Wakao, N.; Kaguei, S. **Heat and mass transfer in packed bed**. Gordon and Breach Science Publishers, 1982
- Wang, S. C.; Tien, C. Further work on multicomponent liquid phase adsorption in fixed beds. **AIChE Journal**, v. 28, n. 4, pp.565-573, 1982.
- Van Der Lijn; Lifshitz, A. A. A chromatographic method for deterpenation of citrus essential oils. **Lebensm-Wiss. U. Technol**, V. 2, N. 39, p. 39-43, 1969.
- Valente, A. L. P. **Desenvolvimento e avaliação de métodos cromatográficos para compostos do tipo  $C_xCl_yBr_zH_n$** . Campinas, 1984, 220p. Tese de doutorado em Química – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.
- Yu, D.; Jackson, K.; Harmon, T. C. Dispersion and diffusion in porous media under supercritical conditions. **Chem. Eng. Science.** V. 54, p. 357-367, 1999.

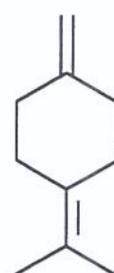
## APÊNDICE 3.1

## Estruturas químicas dos principais componentes do óleo essencial de laranja.

## (1) Monoterpenos

 $\alpha$ -Pineno $\beta$ -Pineno

Sabineno



Mirceno



d-limoneno

## (2) Aldeídos alifáticos



Hexanal



Decanal



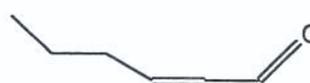
Octanal



Dodecanal

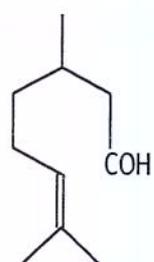


Nonanal

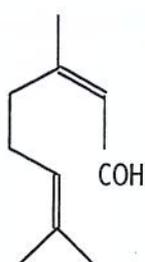


trans-2-hexenal

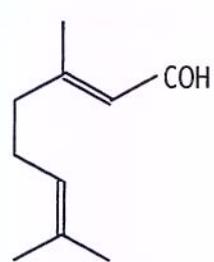
(3) Aldeídos terpênicos



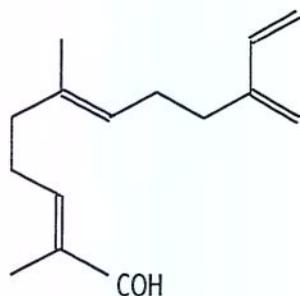
Citronelal



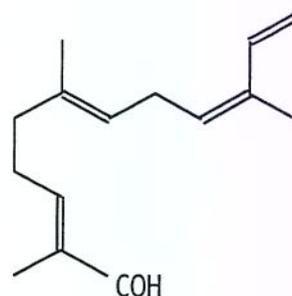
Neral



Geranial



$\beta$ -Sinensal



$\alpha$ -Sinensal

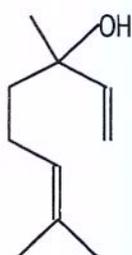
(4) Álcoois



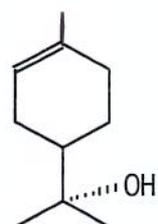
Hexanol



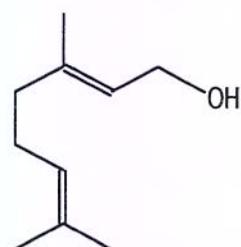
Octanol



Linalol

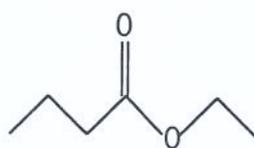


$\alpha$ -Terpineol



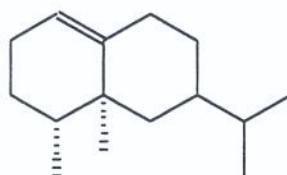
Geraniol

(5) Éster



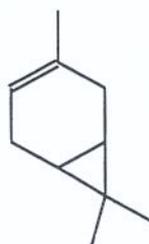
Butirato de etila

(6) Sesquiterpeno



Valenceno

(7) Ciclo alqueno



$\Delta^3$ -Careno

## APÊNDICE 4.1

### Termos utilizados para descrever os materiais adsorventes.

A seguir são definidos alguns termos utilizados para descrever os materiais adsorventes neste trabalho, seguindo as recomendações da IUPAC (IUPAC, 1994):

- (1) Densidade aparente da partícula (efetiva): Densidade do material incluindo poros fechados e inacessíveis. Determinada por deslocamento de um dado fluido inerte (picnometria). Os valores obtidos com diferentes fluidos podem variar substancialmente, dependendo da extensão com que as moléculas do líquido são capazes de penetrar nos poros do adsorvente. Difere da densidade verdadeira definida, de acordo com a IUPAC, como a massa de um pó ou partícula dividida pelo seu volume excluindo todos os poros e vazios. A medida da densidade aparente por deslocamento de fluido também assume que a densidade média do fluido permanece constante na superfície sólida. Na prática os efeitos da adsorção são frequentemente pequenos, mas eles podem ser detectados pela comparação de resultados de experimentos usando fluidos de volumes molares semelhantes, mas diferentes propriedades químicas.
- (2) Densidade "bulk": Densidade do material incluindo poros e vazios interpartículas; representa a massa total do material sólido presente por unidade de volume do sólido.
- (3) Volume do poro: Algumas vezes denominado volume dos poros específico quando se refere à massa unitária, é o volume interno total por unidade de massa do adsorvente. A determinação do volume do poro pode ser feita por diversos métodos que deve ser especificado junto com a natureza da molécula de prova. Pode-se empregar os seguintes métodos: emprego de líquido inerte; método mercúrio-hélio e condensação de nitrogênio líquido (CIOLA, 1981).
- (4) Tamanho dos poros (geralmente, largura dos poros): A distância entre duas paredes opostas do poro (diâmetro de poros). Classificam-se em micro, meso e macroporos.

- 
- (5) Porosidade da partícula ( $\varepsilon$ ): Razão entre o volume total dos poros e o volume da partícula ou pó. Se possível será especificado para as partículas peletizadas bimodais a porosidade intracristalina ( $\varepsilon_{ic}$ ) e a porosidade intercristalina ( $\varepsilon_p$ ).
- (6) Diâmetro médio das partículas: Tamanho característico da partícula, relacionado com o diâmetro médio de uma esfera equivalente.

## APÊNDICE 4.2

### CURVAS DE CALIBRAÇÕES

#### **A4.2.1. Curvas de calibrações realizadas para experimentos do estudo da adsorção dos componentes do óleo essencial de laranja empregando diferentes adsorventes.**

Estas curvas de calibrações foram realizadas na Universidade Federal de Lavras utilizando o cromatógrafo Varian 3000 acoplado ao integrador Data Station Modelo 4270 marca Intralab. Foi adotado o método cromatográfico de padronização interna, onde na preparação das soluções dos padrões de concentrações conhecidas foi adotado o método de diluições sucessivas com volumes fixos, descrito no item 4.3. O padrão interno empregado para a construção destas curvas de calibrações foi o tolueno.

Devido a problemas no cromatógrafo, não foi possível a construção das curvas de calibrações para todos os componentes do óleo essencial de laranja em estudo. Foram realizadas as curvas de calibrações para as seguintes substâncias:  $\beta$ -mirceno, butirato de etila, nonanal, hexanal e  $\alpha$ -terpineol. A curva de calibração para o  $\beta$ -mirceno, foi realizada apenas com esta substância, porém na construção das curvas de calibrações para os demais foram empregadas misturas de dois componentes. O procedimento de construir curvas de calibrações utilizando misturas de dois componentes estava sendo adotado. A seleção dos dois componentes a serem misturados era feita analisando o cromatograma dos padrões dos componentes, verificando a inexistência de possíveis impurezas próximas ao tempo de retenção do outro componente a ser empregado na mistura. Deste modo, empregou-se uma mistura do butirato de etila com o nonanal e do hexanal com o  $\alpha$ -terpineol para a construção das curvas de calibrações.

Na Tabela A4.2.1.1 encontram-se os dados referentes à preparação das soluções iniciais empregadas para a construção das curvas de calibrações destes componentes empregando o método de padronização interna, onde as soluções são preparadas por diluições sucessivas.

Tabela A4.2.1.1: Soluções iniciais empregadas na construção da curva de calibração.

Solução de partida Composto	Modo de preparação	Concentração $\pm \sigma$ (g/cm <sup>3</sup> )
SI $\beta$ -mirceno	0,1261 g diluídos em 5,033 ml DL	0.0251 $\pm$ 0,0001
SI Butirato de etila	0,0049 g diluídos em 5,033 ml DL	0,0010 $\pm$ 0,0001
SI Nonanal	0,0046 g diluídos em 5,033 ml DL	0,0009 $\pm$ 0,0001
SI Hexanal	0,0090 g diluídos em 5,033 ml DL	0,0018 $\pm$ 0,0001
SI $\alpha$ -Terpineol	0,0047 g diluídos em 5,033 ml DL	0,0013 $\pm$ 0,0001

As Tabelas A4.2.1.2 a A4.2.1.6 apresentam os dados das concentrações dos compostos nas soluções empregadas para a construção das curvas de calibrações. A cada uma das soluções SI a S3 foram adicionadas 100,0  $\mu$ l da solução do tolueno (padrão interno), de concentração conhecida, obtendo-se as soluções SP1 a SP4, que foram injetadas em triplicatas para a construção das curvas de calibrações. A curva de calibração para o  $\beta$ -mirceno foi construída empregando quatro níveis de diluição, as curvas de calibrações para o butirato de etila e nonanal foram construídas empregando três níveis de diluição e para a construção das curvas de calibrações para o hexanal e o  $\alpha$ -terpineol foram empregadas apenas dois níveis de diluição. Foi durante a realização das cromatografias para a obtenção das curvas de calibrações para o hexanal e  $\alpha$ -terpineol que ocorreram problemas com uma das placas mães do cromatógrafo não sendo possível o prosseguimento normal do trabalho.

Tabela A4.2.1.2: Soluções de partida do  $\beta$ -mirceno e soluções empregadas para o método de padronização interno (MPI). Para o preparo das soluções SP1 a SP4 foi empregado uma solução do padrão interno (tolueno) com concentração de  $0,0084 \pm 0,0001 \text{ g/cm}^3$

Soluções partida $\beta$ -mirceno <sup>1</sup>	Concentração $\beta$ -mirceno $\pm \sigma \text{ (g/cm}^3\text{)}$	Solução empregada MPI	Concentração $\beta$ -mirceno $\pm \sigma \text{ (g/cm}^3\text{)}$
SI	$0,0251 \pm 0,0001$	SP1	$0,0125 \pm 0,0003$
S1	$0,01253 \pm 0,00005$	SP2	$0,00627 \pm 0,00001$
S2	$0,00835 \pm 0,00004$	SP3	$0,00418 \pm 0,000005$
S3	$0,00627 \pm 0,00003$	SP4	$0,003133 \pm 0,000004$

<sup>1</sup>Preparação das soluções: S1=100  $\mu\text{l}$  DL + 100  $\mu\text{l}$  SI  
S2=200  $\mu\text{l}$  DL + 100  $\mu\text{l}$  SI  
S3=300  $\mu\text{l}$  DL + 100  $\mu\text{l}$  SI

Tabela A4.2.1.3: Soluções de partida do butirato de etila e soluções empregadas para o método de padronização interno (MPI). Para o preparo das soluções SP1 a SP3 foi empregado uma solução do padrão interno (tolueno) com concentração de  $0,0087 \pm 0,0001 \text{ g/cm}^3$

Soluções partida Butirato de etila <sup>1</sup>	Concentração butirato de etila $\pm \sigma \text{ (g/cm}^3\text{)}$	Solução empregada MPI	Concentração butirato de etila $\pm \sigma \text{ (g/cm}^3\text{)}$
SI	$0,0010 \pm 0,0001$	SP1	$0,0004842 \pm 0,0000007$
S1	$0,00048 \pm 0,00005$	SP2	$0,0002421 \pm 0,0000004$
S2	$0,00032 \pm 0,00003$	SP3	$0,0001614 \pm 0,0000002$

<sup>1</sup>Preparação das soluções: S1=100  $\mu\text{l}$  DL + 100  $\mu\text{l}$  SI  
S2=200  $\mu\text{l}$  DL + 100  $\mu\text{l}$  SI

Tabela A4.2.1.4: Soluções de partida do nonanal e soluções empregadas para o método de padronização interno (MPI). Para o preparo das soluções SP1 a SP3 foi empregado uma solução do padrão interno (tolueno) com concentração de  $0,0087 \pm 0,0001 \text{ g/cm}^3$

Soluções partida Nonanal <sup>1</sup>	Concentração Nonanal $\pm \sigma \text{ (g/cm}^3\text{)}$	Solução empregada MPI	Concentração Nonanal $\pm \sigma \text{ (g/cm}^3\text{)}$
SI	$0,0009 \pm 0,0001$	SP1	$0,0004585 \pm 0,0000007$
S1	$0,00046 \pm 0,00005$	SP2	$0,0002292 \pm 0,0000004$
S2	$0,00031 \pm 0,00003$	SP3	$0,0001582 \pm 0,0000002$

<sup>1</sup>Preparação das soluções: S1=100  $\mu\text{l}$  DL + 100  $\mu\text{l}$  SI  
S2=200  $\mu\text{l}$  DL + 100  $\mu\text{l}$  SI

Tabela A4.2.1.5: Soluções de partida do hexanal e soluções empregadas para o método de padronização interno (MPI). Para o preparo das soluções SP1 a SP2 foi empregado uma solução do padrão interno (tolueno) com concentração de  $0,0087 \pm 0,0001 \text{ g/cm}^3$

Soluções partida Hexanal <sup>1</sup>	Concentração Hexanal $\pm \sigma \text{ (g/cm}^3\text{)}$	Solução empregada MPI	Concentração Hexanal $\pm \sigma \text{ (g/cm}^3\text{)}$
SI	$0,0018 \pm 0,0001$	SP1	$0,000895 \pm 0,000002$
S1	$0,00090 \pm 0,00005$	SP2	$0,0004477 \pm 0,0000008$

<sup>1</sup>Preparação da solução: S1=100  $\mu\text{l}$  DL + 100  $\mu\text{l}$  SI

Tabela A4.2.1.6: Soluções de partida do  $\alpha$ -terpineol e soluções empregadas para o método de padronização interno (MPI). Para o preparo das soluções SP1 e SP2 foi empregado uma solução do padrão interno (tolueno) com concentração de  $0,0087 \pm 0,0001 \text{ g/cm}^3$

Soluções partida $\alpha$ -terpineol <sup>1</sup>	Concentração $\alpha$ -terpineol $\pm \sigma \text{ (g/cm}^3\text{)}$	Solução empregada MPI	Concentração $\alpha$ -terpineol $\pm \sigma \text{ (g/cm}^3\text{)}$
SI	$0,0013 \pm 0,0001$	SP1	$0,000666 \pm 0,000001$
S1	$0,00067 \pm 0,00005$	SP2	$0,0003328 \pm 0,0000006$

<sup>1</sup>Preparação da solução: S1=100  $\mu\text{l}$  DL + 100  $\mu\text{l}$  SI

Uma vez que o volume da solução para cada componente que esta sendo construída a curva de calibração é o mesmo que para o padrão interno, a razão entre a concentração do componente e a concentração do padrão interno (RC) é igual a razão da massa do componente pela massa do padrão interno (RM). As Tabelas A4.2.1.7 a A4.2.1.11 contem os dados empregados para as construções das curvas de calibrações (Figuras A4.2.1.1 a A4.2.1.5) para o  $\beta$ -mirceno , butirato de etila, nonanal, hexanal e  $\alpha$ -terpineol, respectivamente. Nestas figuras encontram-se os resultados obtidos da regressão linear dos pontos experimentais.

Tabela A4.2.1.6: Dados empregados para a construção da curva de calibração RC x RA para o  $\beta$ -mirceno. A concentração do padrão interno foi de  $0,00419 \pm 0,00005 \text{ g/cm}^3$  sendo igual para todas as soluções.

Solução MPI	Concentração $\beta$ -mirceno $\pm \sigma \text{ (g/cm}^3\text{)}$	Razão das concentrações (RC) $\pm \sigma$	Razão das áreas (RA) $\pm \sigma$
SP1	$0,0125 \pm 0,0003$	$2,99 \pm 0,08$	$4,4 \pm 0,4$
SP2	$0,00627 \pm 0,00001$	$1,50 \pm 0,02$	$2,2 \pm 0,2$
SP3	$0,004177 \pm 0,000006$	$1,00 \pm 0,01$	$1,6 \pm 0,1$
SP4	$0,003133 \pm 0,000004$	$0,748 \pm 0,009$	$1,1 \pm 0,1$

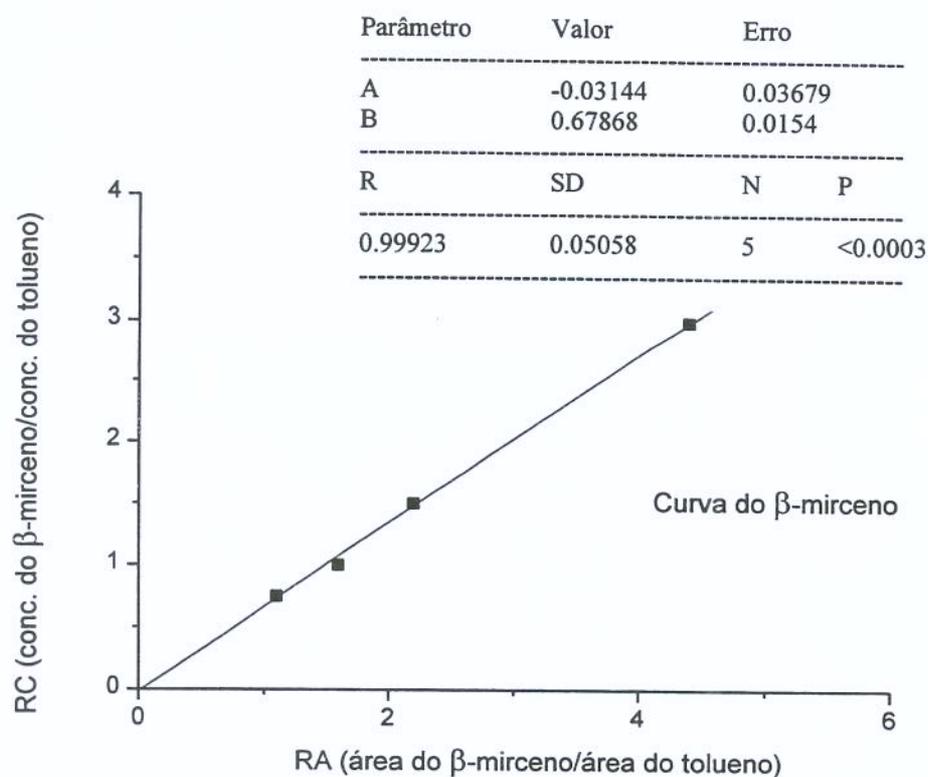


Figura A4.2.1.1: Curva de calibração do  $\beta$ -mirceno.

Tabela A4.2.1.8: Dados empregados para a construção da curva de calibração RC x RA para o butirato de etila. A concentração do padrão interno foi de  $0,00436 \pm 0,00005 \text{ g/cm}^3$  sendo igual para todas as soluções.

Solução MPI	Concentração butirato de etila $\pm \sigma \text{ (g/cm}^3\text{)}$	Razão das concentrações (RC) $\pm \sigma$	Razão das áreas (RA) $\pm \sigma$
SP1	$0,0004842 \pm 0,0000007$	$0,111 \pm 0,001$	$0,149 \pm 0,004$
SP2	$0,0002421 \pm 0,0000003$	$0,0556 \pm 0,0006$	$0,075 \pm 0,002$
SP3	$0,0001614 \pm 0,0000002$	$0,0371 \pm 0,0004$	$0,0494 \pm 0,001$

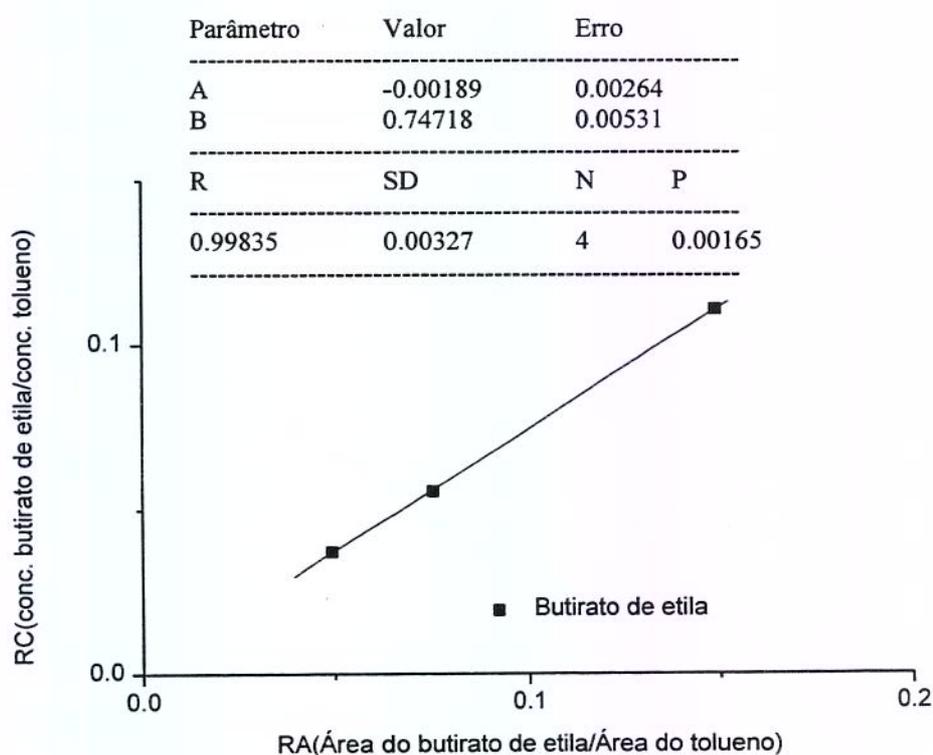


Figura A4.2.1.2: Curva de calibração do butirato de etila.

Tabela A4.2.1.9: Dados empregados para a construção da curva de calibração RC x RA para o nonanal. A concentração do padrão interno foi de  $0,00436 \pm 0,00005 \text{ g/cm}^3$  sendo igual para todas as soluções.

Solução MPI	Concentração Nonanal $\pm \sigma \text{ (g/cm}^3\text{)}$	Razão das concentrações (RC) $\pm \sigma$	Razão das áreas (RA) $\pm \sigma$
SP1	$0,0004585 \pm 0,0000007$	$0,105 \pm 0,001$	$0,09 \pm 0,02$
SP2	$0,0002292 \pm 0,0000004$	$0,0526 \pm 0,0006$	$0,043 \pm 0,009$
SP3	$0,0001582 \pm 0,0000002$	$0,03508 \pm 0,0004$	$0,030 \pm 0,006$

Parâmetro	Valor	Erro	
A	0.00005	0.00113	
B	1.172320	0.02163	
R	SD	N	P
0.99966	0.0014	4	0.00034

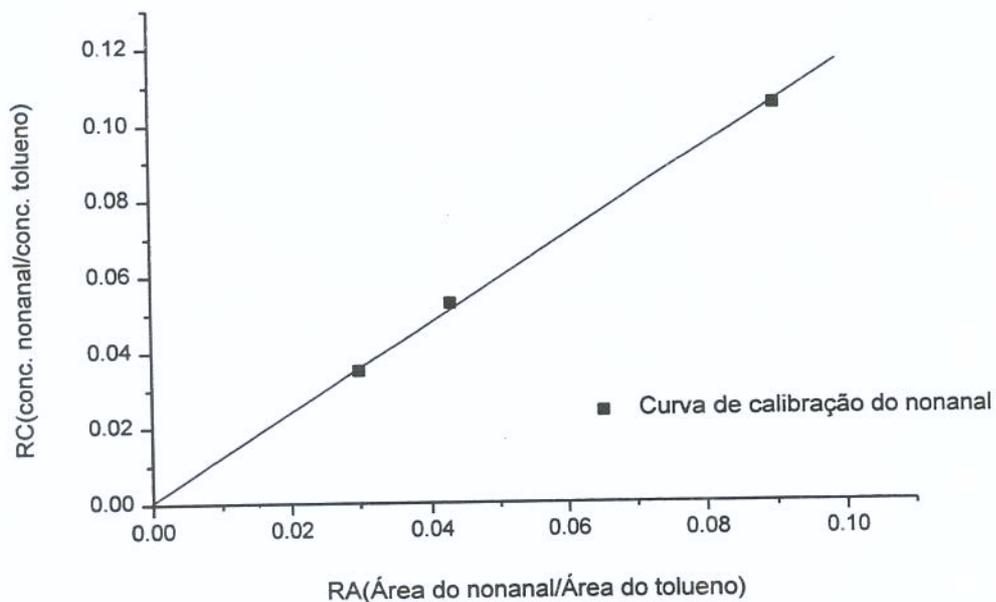


Figura A4.2.1.3: Curva de calibração do nonanal.

Tabela A4.2.1.10: Dados empregados para a construção da curva de calibração RC x RA para o hexanal. A concentração do padrão interno foi de  $0,00436 \pm 0,00005 \text{ g/cm}^3$  sendo igual para todas as soluções.

Solução MPI	Concentração Hexanal $\pm \sigma \text{ (g/cm}^3\text{)}$	Razão das concentrações (RC) $\pm \sigma$	Razão das áreas (RA) $\pm \sigma$
SP1	$0,000895 \pm 0,000002$	$0,206 \pm 0,002$	$0,061 \pm 0,004$
SP2	$0,0004477 \pm 0,0000008$	$0,103 \pm 0,001$	$0,028 \pm 0,002$

Parameter	Value	Error	
A	0.00292	0.00596	
B	3.373040	0.15425	
R	SD	N	P
0.99896	0.00664	3	0.02909

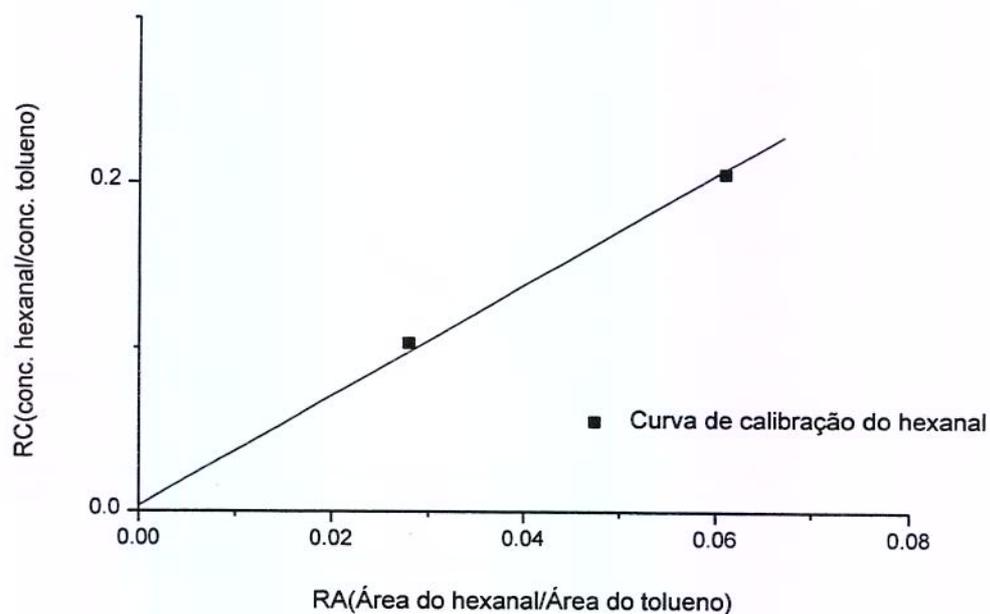


Figura A4.2.1.4: Curva de calibração hexanal.

Tabela A4.2.1.11: Dados empregados para a construção da curva de calibração RC x RA para o  $\alpha$ -terpineol. A concentração do padrão interno foi de  $0,00436 \pm 0,00005 \text{ g/cm}^3$  sendo igual para todas as soluções.

Solução MPI	Concentração $\alpha$ -terpineol $\pm \sigma \text{ (g/cm}^3\text{)}$	Razão das concentrações (RC) $\pm \sigma$	Razão das áreas (RA) $\pm \sigma$
SP1	$0,000666 \pm 0,000001$	$0,153 \pm 0,002$	$0,10 \pm 0,01$
SP2	$0,0003328 \pm 0,0000006$	$0,0764 \pm 0,0009$	$0,047 \pm 0,004$

Parâmetro	Valor	Erro		
A	0.001860	0.0033		
B	1.505720	0.05941		
R	SD	N	P	
	0.99922	0.00426	3	0.02511

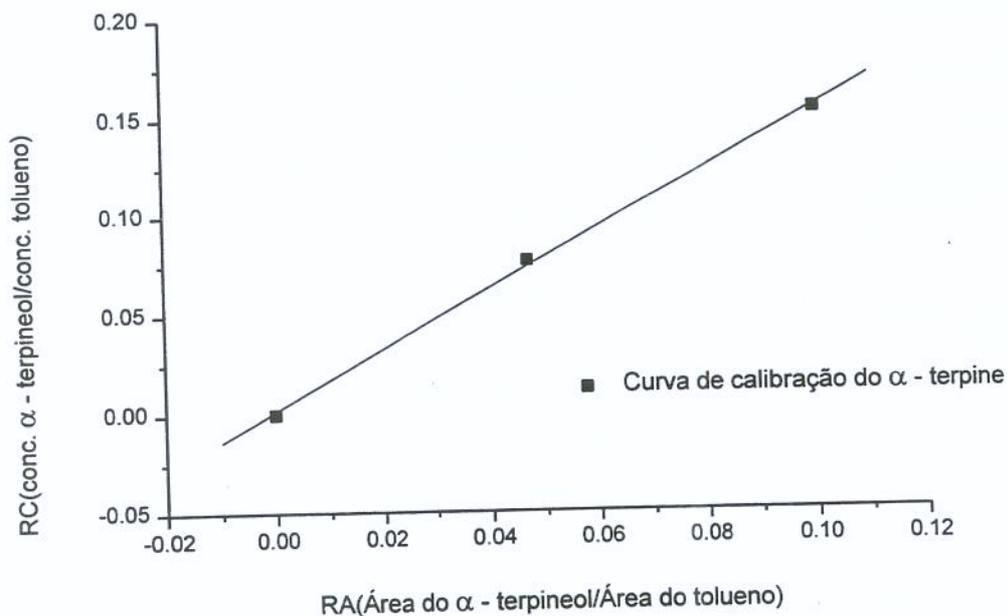


Figura A4.2.1.5: Curva de calibração do  $\alpha$ -terpineol.

#### A4.2.2. Curvas de calibrações empregadas para a construção das isotermas de adsorção dos componentes do óleo essencial de laranja na sílica-gel.

Estas curvas de calibrações foram realizadas na Universidade de Campinas utilizando o cromatógrafo Varian 3400 acoplado ao integrador Varian 4400. Foi adotado o método cromatográfico de padronização interna, descrito no item 4.3, empregando-se como padrão interno o acetato de butila.

Neste item são especificadas as curvas de calibrações empregadas na construção das isotermas de adsorção dos componentes:  $\beta$ -mirceno, butirato de etila, decanal, linalol e  $\alpha$ -pineno. Apenas para a construção da curva de calibração para o decanal e butirato de etila foi empregado uma mistura dos dois componentes, para os demais componentes as curvas de calibrações foram construídas para apenas um componente.

Na Tabela A4.2.2.1 encontram-se os dados referentes a preparação das soluções iniciais empregadas para a construção das curvas de calibrações destes componentes empregando o método de padronização interna, onde as soluções são preparadas por diluições sucessivas.

Tabela A4.2.2.1: Soluções iniciais empregadas na construção da curva de calibração.

Solução de partida Composto	Modo de preparação	Concentração $\pm \sigma$ (g/cm <sup>3</sup> )
SI $\beta$ -mirceno	0,1038 g diluídos em 5,033 ml D-limoneno	0,0206 $\pm$ 0,0001
SI $\alpha$ -Pineno	0,0376 g diluídos em 5,131 ml D-limoneno	0,0072 $\pm$ 0,0001
SI Butirato de etila	0,0084 g diluídos em 5,131 ml D-limoneno	0,0016 $\pm$ 0,0001
SI Decanal	0,02227 g diluídos em 5,131 ml D-limoneno	0,0043 $\pm$ 0,0001
SI Linalol	0,0513 g diluídos em 5,131 ml D-limoneno	0,0100 $\pm$ 0,0001

As Tabelas A4.2.2.2 a A4.2.2.6 apresentam os dados das concentrações dos compostos nas soluções empregadas para a construção das curvas de calibrações. A cada uma das soluções SI a S4 foram adicionadas 100,0  $\mu$ l da solução do acetato de butila (padrão interno), de concentração conhecida,

obtendo-se as soluções SP1 a SP5, que foram injetadas em triplicatas para a construção das curvas de calibrações.

Tabela A4.2.2.2: Soluções de partida do  $\beta$ -mirceno e soluções empregadas para o método de padronização interno (MPI). Para o preparo das soluções SP1 a SP6 foi empregado uma solução do padrão interno (acetato de butila) com concentração de  $0,0070 \pm 0,0001 \text{ g/cm}^3$

Soluções partida $\beta$ -mirceno <sup>1</sup>	Concentração $\beta$ -mirceno $\pm \sigma \text{ (g/cm}^3\text{)}$	Solução empregada MPI	Concentração $\beta$ -mirceno $\pm \sigma \text{ (g/cm}^3\text{)}$
SI	$0,0206 \pm 0,0001$	SP1	$0,0103 \pm 0,0002$
S1	$0,01032 \pm 0,00005$	SP2	$0,005158 \pm 0,000009$
S2	$0,00688 \pm 0,00003$	SP3	$0,003438 \pm 0,000004$
S3	$0,00516 \pm 0,00003$	SP4	$0,002579 \pm 0,000003$
S4	$0,00413 \pm 0,00002$	SP5	$0,002063 \pm 0,000003$

<sup>1</sup>Preparação das soluções de partida S1=100  $\mu\text{l}$  DL + 100  $\mu\text{l}$  SI  
S2=200  $\mu\text{l}$  DL + 100  $\mu\text{l}$  SI  
S3=300  $\mu\text{l}$  DL + 100  $\mu\text{l}$  SI  
S4=400  $\mu\text{l}$  DL + 100  $\mu\text{l}$  SI

Tabela A4.2.2.3: Soluções de partida do  $\alpha$ -pineno e soluções empregadas para o método de padronização interno (MPI). Para o preparo das soluções SP1 a SP6 foi empregado uma solução do padrão interno (acetato de butila) com concentração de  $0,0070 \pm 0,0001 \text{ g/cm}^3$

Soluções partida $\alpha$ -pineno <sup>1</sup>	Concentração $\alpha$ -pineno $\pm \sigma \text{ (g/cm}^3\text{)}$	Solução empregada MPI	Concentração $\alpha$ -pineno $\pm \sigma \text{ (g/cm}^3\text{)}$
SI	$0,0072 \pm 0,0001$	SP1	$0,00362 \pm 0,00003$
S1	$0,00362 \pm 0,00005$	SP2	$0,001812 \pm 0,000003$
S2	$0,002422 \pm 0,00003$	SP3	$0,001208 \pm 0,000001$
S3	$0,00181 \pm 0,00002$	SP4	$0,000906 \pm 0,000001$
S4	$0,00145 \pm 0,00002$	SP5	$0,0007247 \pm 0,0000009$

<sup>1</sup>Preparação das soluções de partida : S1=100  $\mu\text{l}$  DL + 100  $\mu\text{l}$  SI  
S2=200  $\mu\text{l}$  DL + 100  $\mu\text{l}$  SI  
S3=300  $\mu\text{l}$  DL + 100  $\mu\text{l}$  SI  
S4=400  $\mu\text{l}$  DL + 100  $\mu\text{l}$  SI

Tabela A4.2.2.4: Soluções de partida do butirato de etila e soluções empregadas para o método de padronização interno (MPI). Para o preparo das soluções SP1 a SP6 foi empregado uma solução do padrão interno (acetato de butila) com concentração de  $0,0070 \pm 0,0001 \text{ g/cm}^3$

Soluções partida do Butirato de etila <sup>1</sup>	Concentração Butirato de etila $\pm \sigma \text{ (g/cm}^3\text{)}$	Solução empregada MPI	Concentração Butirato de etila $\pm \sigma \text{ (g/cm}^3\text{)}$
SI	$0,0016 \pm 0,0001$	SP1	$0,000817 \pm 0,000002$
S1	$0,00082 \pm 0,00005$	SP2	$0,0004085 \pm 0,0000007$
S2	$0,00054 \pm 0,00003$	SP3	$0,0002723 \pm 0,0000003$
S3	$0,00041 \pm 0,00002$	SP4	$0,0002042 \pm 0,0000003$
S4	$0,00033 \pm 0,00002$	SP5	$0,0001634 \pm 0,0000002$

<sup>1</sup>Preparação das soluções de partida : S1=100  $\mu\text{l}$  DL + 100  $\mu\text{l}$  SI  
 S2=200  $\mu\text{l}$  DL + 100  $\mu\text{l}$  SI  
 S3=300  $\mu\text{l}$  DL + 100  $\mu\text{l}$  SI  
 S4=400  $\mu\text{l}$  DL + 100  $\mu\text{l}$  SI

Tabela A4.2.2.5: Soluções de partida do decanal e soluções empregadas para o método de padronização interno (MPI). Para o preparo das soluções SP1 a SP6 foi empregado uma solução do padrão interno (acetato de butila) com concentração de  $0,0070 \pm 0,0001 \text{ g/cm}^3$

Soluções partida do decanal <sup>1</sup>	Concentração Decanal $\pm \sigma \text{ (g/cm}^3\text{)}$	Solução empregada MPI	Concentração do decanal $\pm \sigma \text{ (g/cm}^3\text{)}$
SI	$0,0043 \pm 0,0001$	SP1	$0,000217 \pm 0,00001$
S1	$0,000217 \pm 0,00005$	SP2	$0,001085 \pm 0,000002$
S2	$0,00145 \pm 0,00003$	SP3	$0,0007233 \pm 0,0000009$
S3	$0,00108 \pm 0,00002$	SP4	$0,0005425 \pm 0,0000007$
S4	$0,00087 \pm 0,00002$	SP5	$0,00043398 \pm 0,0000005$
S5	$0,00043 \pm 0,00001$	SP6	$0,0002170 \pm 0,0000003$

<sup>1</sup>Preparação das soluções de partida : S1=100  $\mu\text{l}$  DL + 100  $\mu\text{l}$  SI  
 S2=200  $\mu\text{l}$  DL + 100  $\mu\text{l}$  SI  
 S3=300  $\mu\text{l}$  DL + 100  $\mu\text{l}$  SI  
 S4=400  $\mu\text{l}$  DL + 100  $\mu\text{l}$  SI  
 S5=100  $\mu\text{l}$  DL + 100  $\mu\text{l}$  S4

Tabela A4.2.2.6: Soluções de partida do linalol e soluções empregadas para o método de padronização interno (MPI). Para o preparo das soluções SP1 a SP6 foi empregado uma solução do padrão interno (acetato de butila) com concentração de  $0,0070 \pm 0,0001 \text{ g/cm}^3$

Soluções partida do linalol <sup>1</sup>	Concentração Linalol $\pm \sigma \text{ (g/cm}^3\text{)}$	Solução empregada MPI	Concentração do Linalol $\pm \sigma \text{ (g/cm}^3\text{)}$
SI	$0,0100 \pm 0,0001$	SP1	$0,00500 \pm 0,00005$
S1	$0,00500 \pm 0,00005$	SP2	$0,002502 \pm 0,000004$
S2	$0,00334 \pm 0,00003$	SP3	$0,001668 \pm 0,000002$
S3	$0,002502 \pm 0,00002$	SP4	$0,0012509 \pm 0,0000002$
S4	$0,00200 \pm 0,00002$	SP5	$0,001001 \pm 0,000001$
S5	$0,00010 \pm 0,00001$	SP6	$0,0005003 \pm 0,0000006$

<sup>1</sup>Preparação das soluções de partida : S1=100  $\mu\text{l}$  DL + 100  $\mu\text{l}$  SI  
 S2=200  $\mu\text{l}$  DL + 100  $\mu\text{l}$  SI  
 S3=300  $\mu\text{l}$  DL + 100  $\mu\text{l}$  SI  
 S4=400  $\mu\text{l}$  DL + 100  $\mu\text{l}$  SI  
 S5=100  $\mu\text{l}$  DL + 100  $\mu\text{l}$  S4

As tabelas A4.2.2.6 a A4.2.2.10 contem os dados empregados para as construções das curvas de calibrações apresentadas nas figuras A4.2.2.1 a A4.2.2.5 para o  $\beta$ -mirceno,  $\alpha$ -pineno, butirato de etila, decanal, hexanal e, respectivamente. Nestas figuras encontram-se os resultados obtidos da regressão linear dos pontos experimentais.

Tabela A4.2.2.7: Dados empregados para a construção da curva de calibração RC x RA para o  $\beta$ -mirceno. A concentração do padrão interno foi de  $0,00419 \pm 0,00005 \text{ g/cm}^3$  sendo igual para todas as soluções.

Solução MPI	Concentração $\beta$ -mirceno $\pm \sigma \text{ (g/cm}^3\text{)}$	Razão das concentrações (RC) $\pm \sigma$	Razão das áreas (RA) $\pm \sigma$
SP1	$0,0103 \pm 0,0002$	$2,95 \pm 0,07$	$8,40 \pm 0,01$
SP2	$0,005158 \pm 0,000009$	$1,47 \pm 0,02$	$4,20 \pm 0,04$
SP3	$0,003438 \pm 0,000004$	$0,98 \pm 0,01$	$3,18 \pm 0,03$
SP4	$0,002579 \pm 0,000003$	$0,74 \pm 0,01$	$2,20 \pm 0,02$
SP5	$0,002063 \pm 0,000003$	$0,587 \pm 0,008$	$1,76 \pm 0,03$

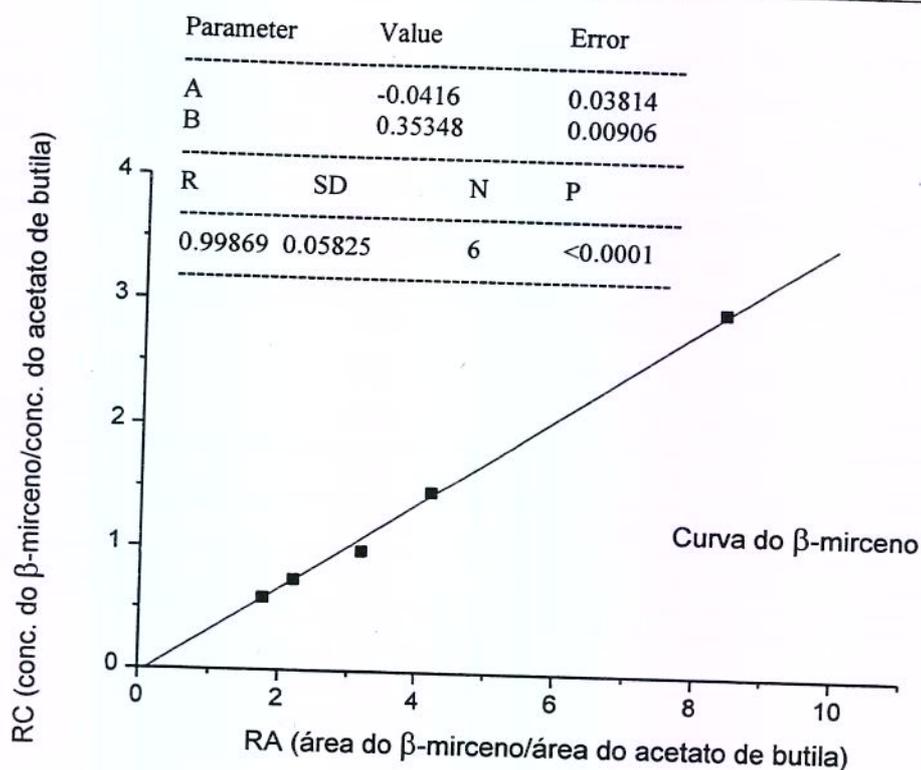


Figura A4.2.2.1: Curva de calibração do  $\beta$ -mirceno.

Tabela A4.2.2.8: Dados empregados para a construção da curva de calibração RC x RA para o  $\alpha$ -pineno. A concentração do padrão interno foi de  $0,0070 \pm 0,0001 \text{ g/cm}^3$  sendo igual para todas as soluções.

Solução MPI	Concentração $\alpha$ -pineno $\pm \sigma \text{ (g/cm}^3\text{)}$	Razão das concentrações (RC) $\pm \sigma$	Razão das áreas (RA) $\pm \sigma$
SP1	$0,0004842 \pm 0,0000007$	$1,04 \pm 0,01$	$0,2165$
SP2	$0,001812 \pm 0,0000003$	$0,521 \pm 0,008$	$0,113 \pm 0,007$
SP3	$0,001208 \pm 0,0000001$	$0,347 \pm 0,005$	$0,070 \pm 0,008$
SP4	$0,000906 \pm 0,0000001$	$0,261 \pm 0,004$	$0,054 \pm 0,007$
SP5	$0,0007247 \pm 0,0000009$	$0,206 \pm 0,002$	$0,042 \pm 0,008$

Parâmetro	Valor	Erro	
A	0.00436	0.00661	
B	0.5093	0.00601	
R	SD	N	P
0.99979	0.00799	5	<0.0001

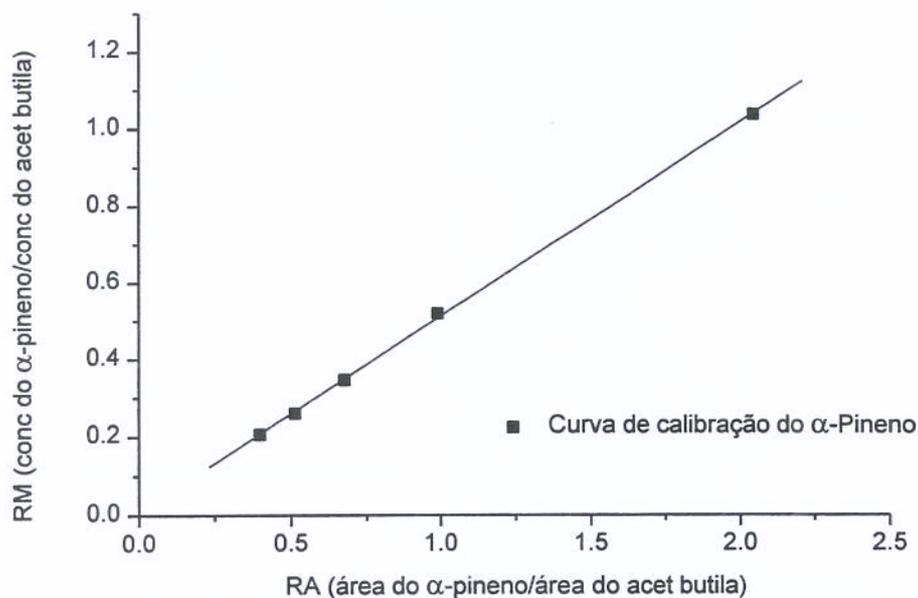


Figura A4.2.2.2: Curva de calibração do  $\alpha$ -pineno.

Tabela A4.2.2.9: Dados empregados para a construção da curva de calibração RC x RA para o butirato de etila. A concentração do padrão interno foi de  $0,0070 \pm 0,0001 \text{ g/cm}^3$  sendo igual para todas as soluções.

Solução MPI	Concentração butirato de etila $\pm \sigma \text{ (g/cm}^3\text{)}$	Razão das concentrações (RC) $\pm \sigma$	Razão das áreas (RA) $\pm \sigma$
SP1	$0,0004842 \pm 0,0000007$	$0,232 \pm 0,003$	0,2165
SP2	$0,001812 \pm 0,000003$	$0,116 \pm 0,002$	$0,113 \pm 0,007$
SP3	$0,001208 \pm 0,000001$	$0,077 \pm 0,001$	$0,070 \pm 0,008$
SP4	$0,000906 \pm 0,000001$	$0,0581 \pm 0,0008$	$0,054 \pm 0,007$
SP5	$0,0007247 \pm 0,0000009$	$0,0465 \pm 0,0007$	$0,042 \pm 0,008$

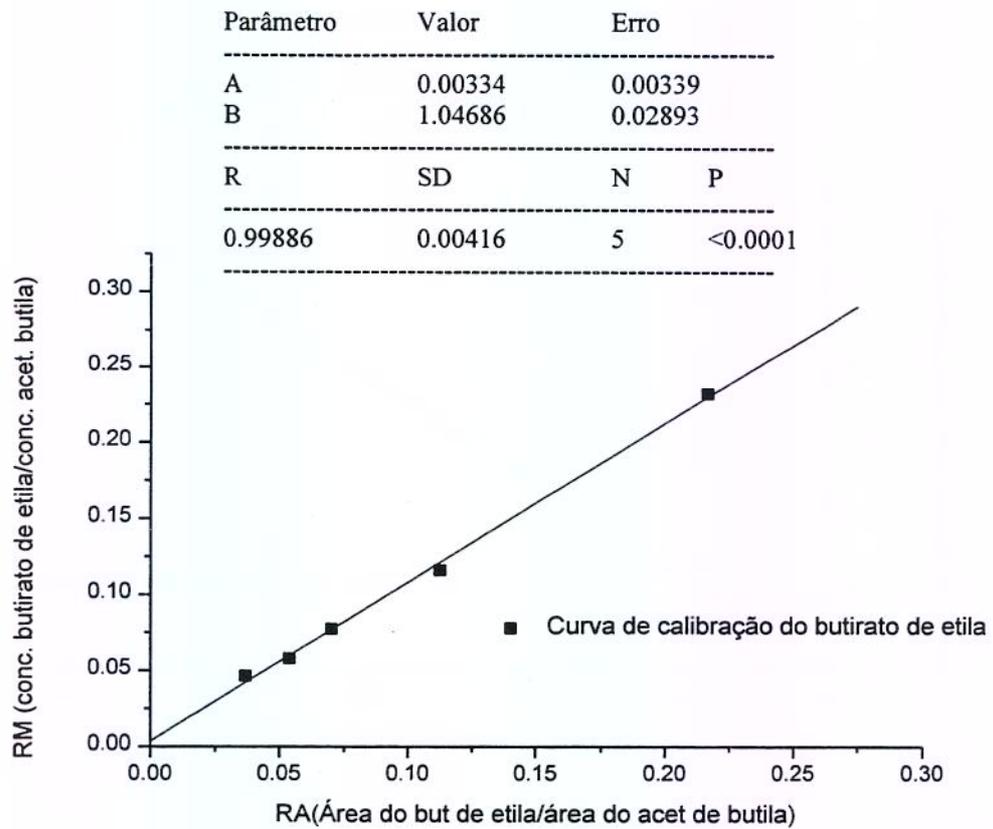


Figura A4.2.2.3: Curva de calibração do butirato de etila.

Tabela A4.2.2.10: Dados empregados para a construção da curva de calibração RC x RA para o decanal. A concentração do padrão interno foi de  $0,0070 \pm 0,0001 \text{ g/cm}^3$  sendo igual para todas as soluções.

Solução MPI	Concentração decanal $\pm \sigma \text{ (g/cm}^3\text{)}$	Razão das concentrações (RC) $\pm \sigma$	Razão das áreas (RA) $\pm \sigma$
SP2	$0,001085 \pm 0,000002$	$0,309 \pm 0,004$	$0,62 \pm 0,03$
SP3	$0,0007233 \pm 0,0000009$	$0,206 \pm 0,003$	$0,34 \pm 0,06$
SP4	$0,0005425 \pm 0,0000007$	$0,154 \pm 0,002$	$0,33 \pm 0,04$
SP5	$0,00043398 \pm 0,0000005$	$0,123 \pm 0,002$	$0,18 \pm 0,07$
SP6	$0,0002170 \pm 0,0000003$	$0,0617 \pm 0,0009$	$0,09 \pm 0,02$

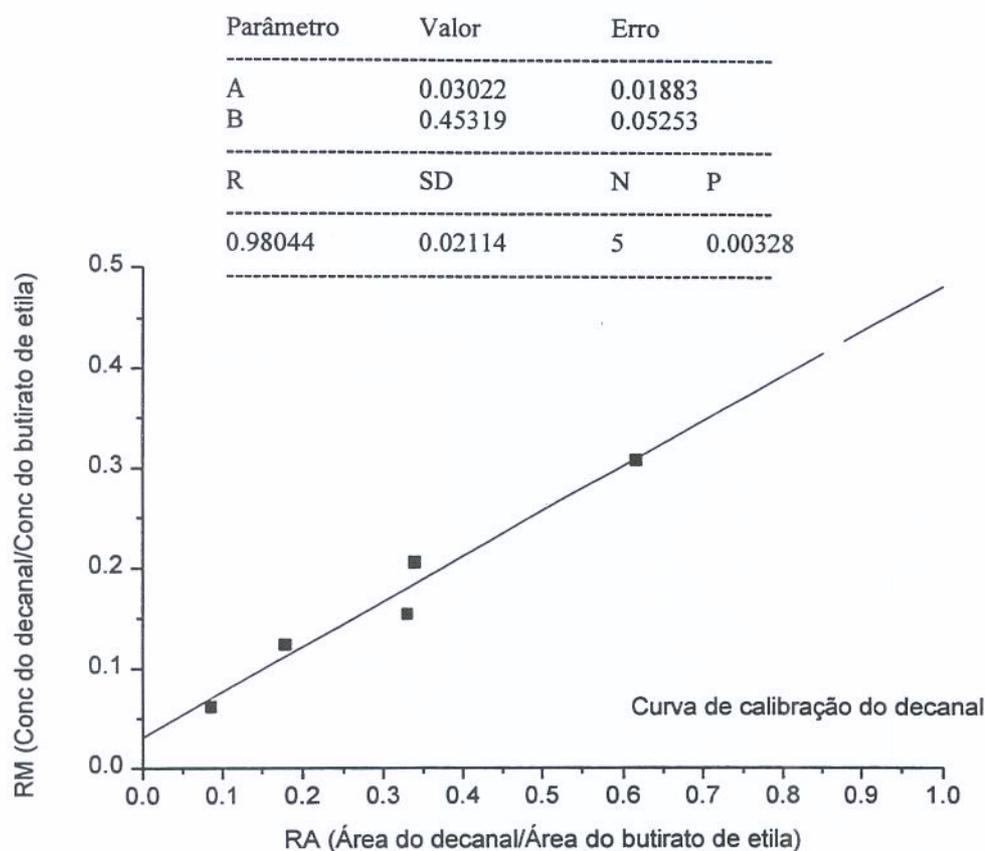


Figura A4.2.2.4: Curva de calibração decanal.

Tabela A4.2.2.11: Dados empregados para a construção da curva de calibração RC x RA para o linalol. A concentração do padrão interno foi de  $0,0070 \pm 0,0001$  g/cm<sup>3</sup> sendo igual para todas as soluções.

Solução MPI	Concentração linalol $\pm \sigma$ (g/cm <sup>3</sup> )	Razão das concentrações (RC) $\pm \sigma$	Razão das áreas (RA) $\pm \sigma$
SP1	$0,00500 \pm 0,00005$	$1,42 \pm 0,02$	0,2165
SP2	$0,002502 \pm 0,000004$	$0,71 \pm 0,01$	$0,113 \pm 0,007$
SP3	$0,001668 \pm 0,000002$	$0,474 \pm 0,007$	$0,070 \pm 0,008$
SP4	$0,0012509 \pm 0,0000002$	$0,356 \pm 0,005$	$0,054 \pm 0,007$
SP5	$0,001001 \pm 0,000001$	$0,285 \pm 0,004$	$0,042 \pm 0,008$

Parametro	Value	Erro	
A	-0.02013	0.023	
B	0.44637	0.01185	
R	SD	N	P
0.9993	0.02196	4	7.04116E-4

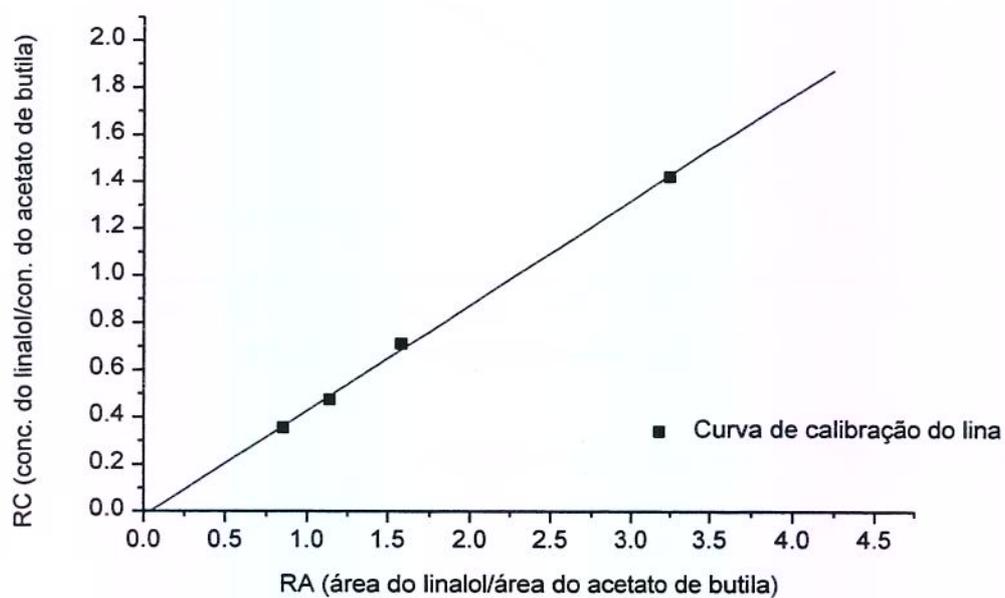


Figura A4.2.2.5: Curva de calibração do linalol.

### APÊNDICE 4.3

#### CURVA DE CALIBRAÇÃO DO MEDIDOR DE FLUXO DIGITAL

As vazões dos gases de arraste, do split, do make-up, do ar sintético, no emprego do cromatografo Varian 3000 foram medidos usando-se um Intelligent Digital Flowmeter, marca Varian. Este medidor de fluxo digital foi calibrado usando-se um bolhómetro. A curva de calibração é apresentada na Figura A4.3.1 juntamente com o ajuste dos dados experimentais empregando uma regressão linear realizada no origin v4.0.

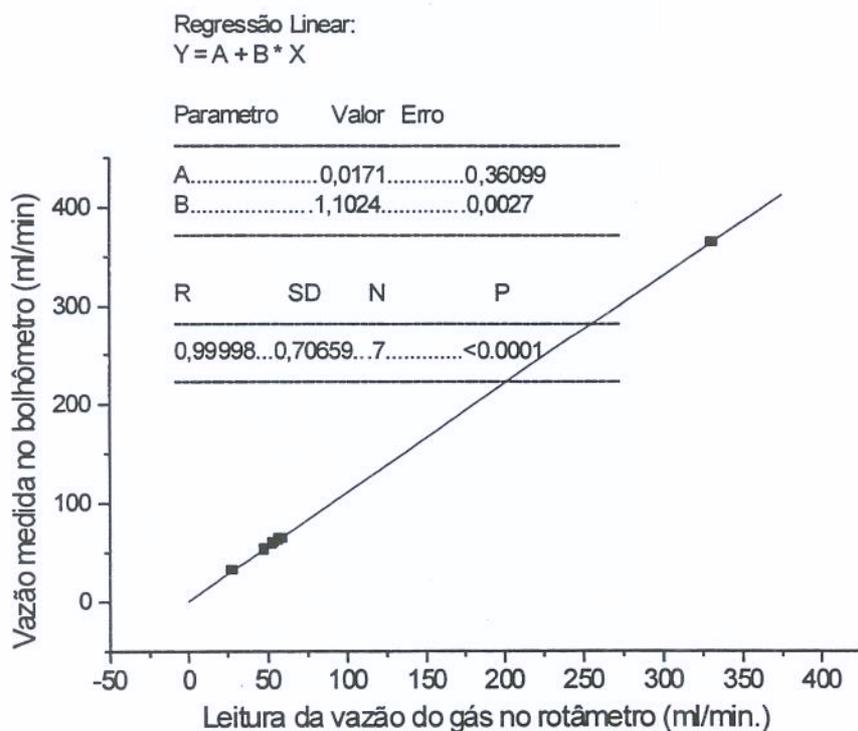


Figura A.4.3.1: Curva de calibração do rotâmetro e equação do ajuste linear dos dados experimentais.

## APÊNDICE 4.4

### DENSIDADE DO ÓLEO ESSENCIAL DE LARANJA

A densidade do óleo essencial de laranja ( $\rho_f^0$ ) foi determinada experimentalmente a temperatura de operação (25°C) empregando a técnica de picnometria. Essas análises foram realizadas em quintuplicadas empregando-se picnômetros previamente calibrados com água destilada. A tabela A4.4.1 apresenta os resultados obtidos do cálculo da densidade do óleo essencial de laranja a 25°C.

Tabela A4.4.1: Determinação da densidade do óleo essencial de laranja doado pela Cutrale a temperatura de 25°C, empregado em todos os experimentos.

Picnometro	Peso do picnometro (g)	Volume do picnometro <sup>1</sup> (cm <sup>3</sup> )	Massa do óleo (g)	Densidade do óleo (g/cm <sup>3</sup> )
18	19,0807	32,69873	27,4252	0,838724
25	17,5590	28,61749	24,0024	0,838732
27	18,3934	31,00799	26,0179	0,839071
30	16,7371	27,78722	23,3134	0,838997
31	18,4247	30,0247	25,2222	0,840048
Média				0,8391
Desvio Padrão				0,0005

<sup>1</sup>Determinado empregando como fluido picnometrico água destilada.

A densidade do óleo essencial de laranja a 36,4°C foi realizada no Instituto de Química da UNICAMP, em densímetro Incoterm, obtendo-se o valor de 0,833 g/cm<sup>3</sup>.

Para as simulações do processo de adsorção empregando-se os dados experimentais de Marques (1997) foi necessário o cálculo da densidade do óleo essencial de laranja a 36°C, temperatura esta empregada nos experimentos de adsorção. Neste cálculo empregou-se a equação de Rackett (equação 3.11.11 citada por Reid et al (1987)) e o valor experimental da densidade do óleo essencial de laranja a 36,4°C, obtendo-se uma densidade de 0,8333 g/cm<sup>3</sup> a 36°C.

## APÊNDICE 5.1

### **Análise estatística do planejamento fatorial para o estudo da adsorção dos componentes quantificados do óleo essencial de laranja empregando diferentes adsorventes.**

Neste item são apresentados e analisados os resultados dos experimentos que estudam o efeito dos diferentes adsorventes testados na adsorção de alguns dos componentes do óleo essencial de laranja.

O planejamento fatorial em duplicata adotado está descrito no item 4.7, que estuda as variáveis: tipo de adsorvente (TA), em 6 níveis, e razão de massa (RM - massa de óleo/massa de adsorvente), em dois níveis. As variáveis respostas analisadas foram: a seletividade dos compostos oxigenados em relação a compostos terpênicos representado pelo  $\beta$ -mirceno (selet), a massa dos componentes do óleo essencial adsorvida ( $M_i$ ) e a concentração dos componentes do óleo essencial na fase adsorvida expresso em termos de moles do componente adsorvido por massa do adsorvente ( $\Gamma_i$ ). O procedimento adotado para a análise estatística dos dados experimentais está descrito no item 4.11. Os resultados das análises de variâncias deste planejamento fatorial, empregando-se o procedimento GLM do SAS, encontram-se no apêndice A5.1.1.

Para alguns componentes obteve-se valores negativos para as variáveis respostas, nesses casos adotou-se o seguinte procedimento, conforme a variável resposta negativa:

- ➡ Seletividade: Descarte do ponto do conjunto de dados experimentais, este ponto não é apresentado nos gráficos.
- ➡ Massa do componente adsorvido: O dado experimental é empregado na análise, porém não é apresentado nos gráficos.
- ➡ Concentração do componente adsorvido: O dado experimental é empregado na análise, porém não é apresentado nos gráfico.

Para uma melhor interpretação dos resultados foram construídos gráficos para cada um dos componentes quantificados e variável resposta em estudo.

Nestes gráficos são apresentados as observações individuais das repetições e os valores médios destes para cada tratamento.

**(a)  $\beta$ -Mirceno.**

Para o  $\beta$ -mirceno foram consideradas apenas as variáveis respostas: massa do  $\beta$ -mirceno do óleo essencial adsorvida ( $M_i$ ) e a concentração do  $\beta$ -mirceno na fase adsorvida expresso em termos de moles do  $\beta$ -mirceno por massa do adsorvente ( $\Gamma_i$ ) e as figuras A5.1.1 e A5.1.2 representam os dados experimentais e as médias destas variáveis respostas para os diferentes tratamentos.

Os resultados ilustrados na figura A5.1.1 mostram um comportamento de adsorção esperado para o componente  $\beta$ -mirceno, isto é, ao trabalhar com uma RM menor, que corresponde a uma quantidade maior de adsorvente por massa de óleo espera-se um aumento da massa total adsorvida e conseqüentemente das massas dos componentes individuais. Este comportamento somente não foi observado para o nível 5 de TA, porém conforme será visto posteriormente para este material o efeito da RM ao nível de significância de 5% não é significativo. Verifica-se também que para RM=10, nos níveis 1, 2, 3 e 4 de TA não houve adsorção apreciável do  $\beta$ -mirceno (note que para estes materiais não existe diferença significativa da massa adsorvida para o nível de RM=10).

O comportamento da figura A5.1.2 é mais difícil de analisar. O efeito esperado de que para RM maiores obter-se-ia valores maiores para a variável resposta  $\Gamma_i$  não foi verificado para todos os níveis de TA. Este efeito esperado explica-se pelo fato de que para quantidades menores de adsorvente por unidade de massa do óleo empregado, a concentração dos componentes na fase oleosa no equilíbrio seria maior esperando-se que a concentração em equilíbrio na fase adsorvida fosse maior ou atingisse um valor constante, devido à saturação do material adsorvente. Porém para o  $\beta$ -mirceno assim como outros componentes nem sempre se verificou este efeito, sendo o comportamento contrário observado possivelmente devido a efeitos de competição entre os componentes do óleo no

processo de adsorção. Esses efeitos serão discutidos detalhadamente juntamente com as informações obtidas pela aplicação do teste de Duncan.

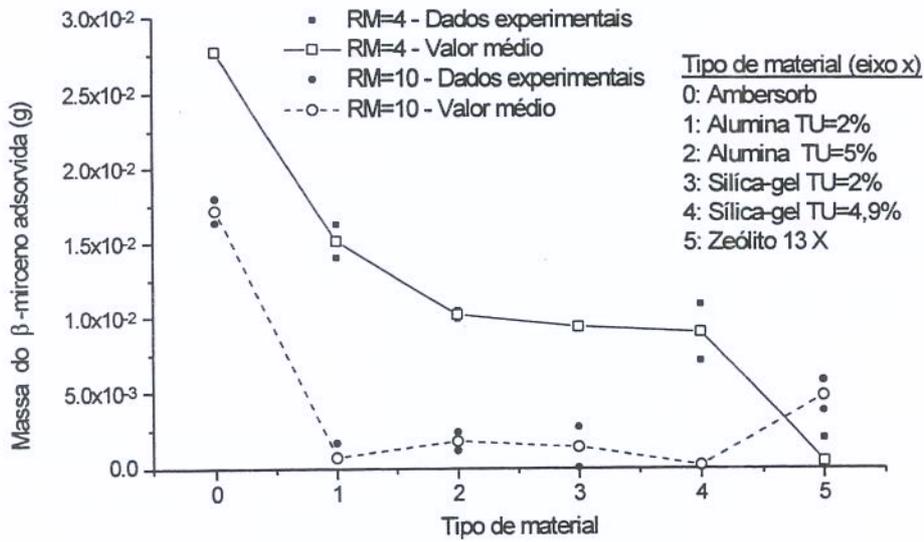


Figura A5.1.1: Massa do  $\beta$ -mirceno adsorvida do óleo essencial de laranja para os diferentes tratamentos.

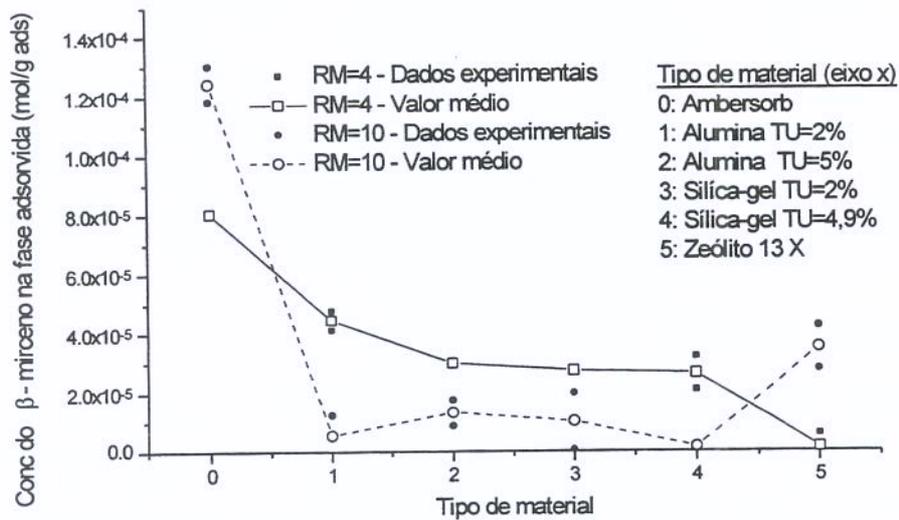


Figura A5.1.2: Concentração do  $\beta$ -mirceno adsorvida do óleo essencial de laranja para os diferentes tratamentos.

Da análise de variância para as variáveis respostas  $M_i$  e  $\Gamma_i$  (tabela A5.1.1.1 e tabela A5.1.1.2 do apêndice A5.1.1) concluí-se que as interações entre os efeitos principais (TA e RM) são significativas em ambos casos. Assim executou-se para cada uma das variáveis respostas o teste de Duncan, para os dois efeitos principais, nos diferentes níveis do outro efeito principal.

A tabela A5.1.1 apresenta os resultados do teste de Duncan, aplicado as variáveis respostas estudadas, para o fator RM nos diferentes níveis de TA (letras maiúsculas em sobrescrito analisado na horizontal) e o fator TA nos dois níveis de RM (letras minúsculas em sobrescrito analisado na vertical, após o sinal de /). A seguir são discutidos esses resultados.

Tabela A5.1.1: Teste de Duncan para as médias das variáveis respostas para o  $\beta$ -mirceno<sup>1</sup>.

Nível Fator Fixo TA	Variável Resposta			
	Mi (g)		$\Gamma_i$ (mol/g ads.)	
	RM=4	RM=10	RM=4	RM=10
0	0,0275 <sup>A/a</sup>	0,017 <sup>B/a</sup>	0,0000804 <sup>B/a</sup>	0,000124 <sup>A/a</sup>
1	0,015 <sup>A/b</sup>	0,001 <sup>B/c</sup>	0,000044 <sup>A/b</sup>	0,0000055 <sup>B/c</sup>
2	0,0102 <sup>A/c</sup>	0,0018 <sup>B/b,c</sup>	0,000030 <sup>A/c</sup>	0,000013 <sup>A/b,c</sup>
3	0,009358 <sup>A/c</sup>	0,001 <sup>B/c</sup>	0,0000274 <sup>A/c</sup>	0,00001 <sup>A/c</sup>
4	0,009 <sup>A/c</sup>	0,00020 <sup>B/c</sup>	0,000026 <sup>A/c</sup>	0,0000015 <sup>B/c</sup>
5	0,00 <sup>A/d</sup>	0,005 <sup>A/b</sup>	0,000001 <sup>A/d</sup>	0,00003 <sup>A/b</sup>

<sup>1</sup>Tratamentos com sobrescrito seguido com mesma letra maiúscula na horizontal não tem efeito significativo de RM ao nível de 5%, analisado para cada uma das variáveis resposta. Tratamentos com sobrescritos seguidos com mesmas letras minúsculas (apos barra) na vertical não têm efeito significativo de TA ao nível de 5%, analisado para cada uma das variáveis respostas.

#### ✓ Efeito dos níveis da RM:

- (1) Para a variável resposta Mi: Efeito significativo ao nível de 5 % da RM para os níveis 0, 1, 2, 3 e 4 de TA, verificando-se que quando se eleva a RM reduz-se a massa do  $\beta$ -mirceno adsorvido. Como já comentado este efeito era esperado. Uma tendência contrária foi observada para o TA=5 (zeólita NaX), porém para este tratamento a variável RM não teve influência significativa.

- (2) Para a variável resposta  $\Gamma_i$ : Efeito significativo da RM ao nível de 5 % para os níveis 0, 1 e 4 de TA. Para TA=0 o efeito de RM sobre  $\Gamma_i$  corresponde ao efeito esperado (quanto maior RM maior o valor de  $\Gamma_i$ , ou este permanece constante), entretanto para os outros níveis de TA onde o efeito de RM foi significativo observa-se um comportamento contrário ao esperado, que ocorre provavelmente devido à competição entre os componentes pelos sítios de adsorção, onde os componentes com maiores afinidades pelo adsorvente deslocam os compostos com menores afinidades, como sugerido a seguir.

O efeito contrário ao esperado de RM sobre a variável resposta  $\Gamma_i$  foi observado nos tratamentos onde a quantidade do  $\beta$ -mirceno adsorvido foi considerada pequena, sendo que para TA igual a 1 e 4 este efeito foi significativo e para os níveis 2 e 3 de TA observou-se esta tendência não significativa ao nível de 5%. Nestes tratamentos provavelmente o sistema atinge o equilíbrio com concentrações elevadas dos componentes com maiores afinidades pelo adsorvente na fase fluida, deste modo as concentrações destes compostos são elevadas também na fase adsorvida (talvez próximas à capacidade de adsorção do adsorvente). Os componentes com menores afinidades pelo material adsorvente nestas condições não são praticamente adsorvidos, observando-se muitas vezes um aumento das concentrações destes na fase fluida (superiores as concentrações iniciais destes no óleo sem tratamento), enquanto as concentrações destes na fase adsorvida são desprezíveis. Para RM=4 onde se empregou uma quantidade maior de adsorvente por massa de óleo essencial, ao atingir o equilíbrio as concentrações dos componentes com maiores afinidades pelo adsorvente na fase fluida são menores, assim como as concentrações destes na fase adsorvida. O adsorvente não teve toda a sua capacidade de adsorção usada, sendo então os componentes com menores afinidades tais como o  $\beta$ -mirceno adsorvidos. Assim para RM=4 apesar de observar-se uma diminuição da concentração do  $\beta$ -mirceno na fase fluida sua concentração na fase adsorvida é maior do que o observado para RM=10.

✓ Efeito dos níveis da TA: Com relação ao efeito de TA nos dois níveis de RM empregados observa-se que os resultados foram semelhantes para as duas variáveis respostas ( $M_i$  e  $\Gamma_i$ ), deste modo será feita uma análise conjunta para estas duas variáveis respostas.

- (1) Para o nível de RM=4, TA=0 foi o material com maior média para as duas variáveis respostas, significativamente diferente de todos os demais materiais, (para ambos níveis de RM), seguidos pelos níveis 1, 2, 3 e 4 de TA que não apresentaram diferenças significativas, e posteriormente pelo nível 5 de TA, cuja média diferiu significativamente dos demais materiais. O TA=5 foi o material que apresentou uma menor afinidade pelo  $\beta$ -mirceno, neste nível de RM.
- (2) Para o nível de RM=10; permanece o TA=0 como o material com maior média para as duas variáveis respostas. Seguido pelo TA=5, cuja média diferiu-se significativamente dos demais materiais, e pelos níveis 2, 3, 1 e 4 de TA que não apresentaram diferenças significativas.

Para a adsorção do  $\beta$ -mirceno o amborsorb (TA=0) mostrou-se mais efetivo.

**(b) Butirato de etila.**

Para o butirato de etila foram consideradas as três variáveis respostas: seletividade do butirato de etila em relação ao  $\beta$ -mirceno, massa do butirato de etila adsorvida do óleo essencial e a concentração do butirato de etila na fase adsorvida expresso em termos de moles do butirato de etila por massa do adsorvente.

As figuras A5.1.3, A5.1.4 e A5.1.5 representam os dados experimentais, e as respectivas médias para as três variáveis respostas para o butirato de etila submetido aos diferentes tratamentos.

Não foi graficado na figura A5.1.3 a variável resposta correspondente à seletividade do butirato de etila em relação ao  $\beta$ -mirceno para:

- (1) Tratamento TA=1 e RM=10, porque para essa condição obteve-se valores negativos de seletividade provocados pelo fato de que para a média de uma das repetições obteve-se o valor da  $M_i$  negativo para o butirato de etila e positivo para o  $\beta$ -mirceno, ocorrendo o contrário para a média da outra repetição.
- (2) Tratamento TA=3 e RM=10, porque os valores da seletividade obtidos para as duas repetições foram muito diferentes (0,37 para a primeira repetição e 257 para a segunda repetição). Essa discrepância ocorreu devido ao fato de que para uma das repetições a massa adsorvida do  $\beta$ -mirceno foi desprezível e para a outra repetição a massa do butirato de etila adsorvida foi muito baixa. Esse fato mostra que a seletividade é uma medida muito influenciada pelo erro experimental.
- (3) Tratamento TA=5 e RM=4, porque nessa condição a concentração do butirato de etila na fase fluida não foi detectada pelo sistema cromatográfico, possivelmente ocorrendo a fusão completa deste pico com o pico do  $\alpha$ -pineno.

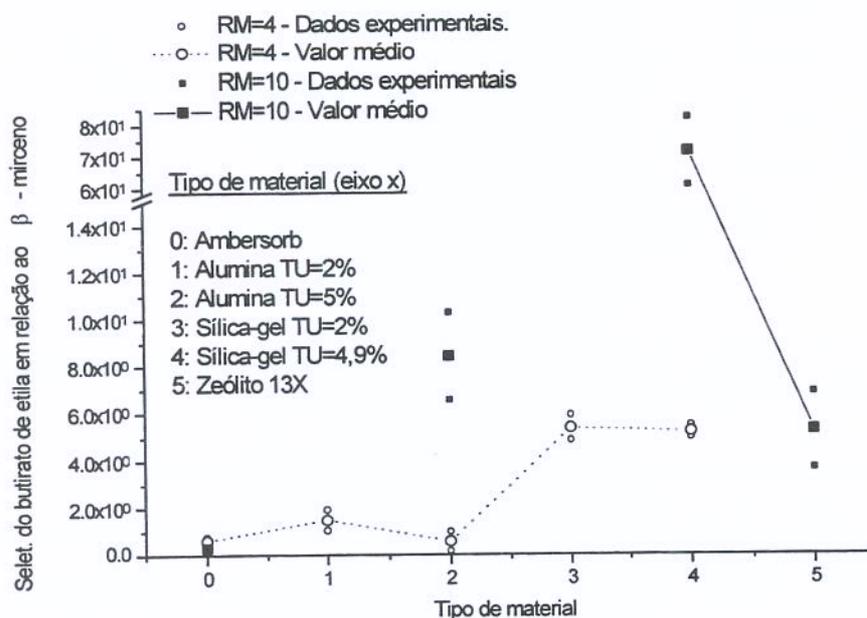


Figura A5.1.3: Seletividade do butirato de etila em relação ao  $\beta$ -mirceno para os diferentes tratamentos.

Os pontos experimentais citados anteriormente foram eliminados do conjunto de dados experimentais empregado na análise de variância para estudar os efeitos principais e o efeito de suas interações para a variável resposta selet. Os pontos experimentais referentes ao tratamento TA=5 e RM=4 também foram eliminados do conjunto de dados experimentais no estudo dos efeitos sob as variáveis respostas massa do butirato de etila adsorvida do óleo essencial e a concentração do butirato de etila na fase adsorvida expresso em termos de moles do butirato de etila por massa do adsorvente (ver item 5.4.2, para maiores detalhes).

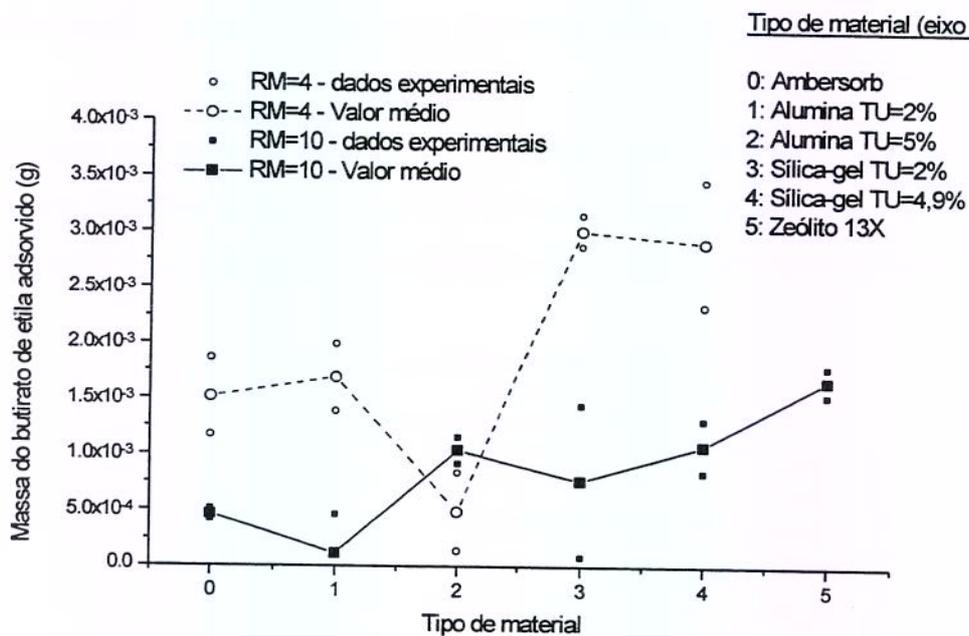


Figura A5.1.4: Massa do butirato de etila adsorvida do óleo essencial de laranja para os diferentes tratamentos.

Das análises de variâncias para as variáveis respostas em estudo conclui-se que: para selet e  $M_i$  (tabelas A5.1.1.3 e A5.1.1.4), as interações entre os efeitos principais são significativas, e para variável resposta  $\Gamma_i$  (tabela A5.1.1.5) a interação entre os efeitos principais e o efeito de RM não são significativos, sendo significativo o efeito de TA.

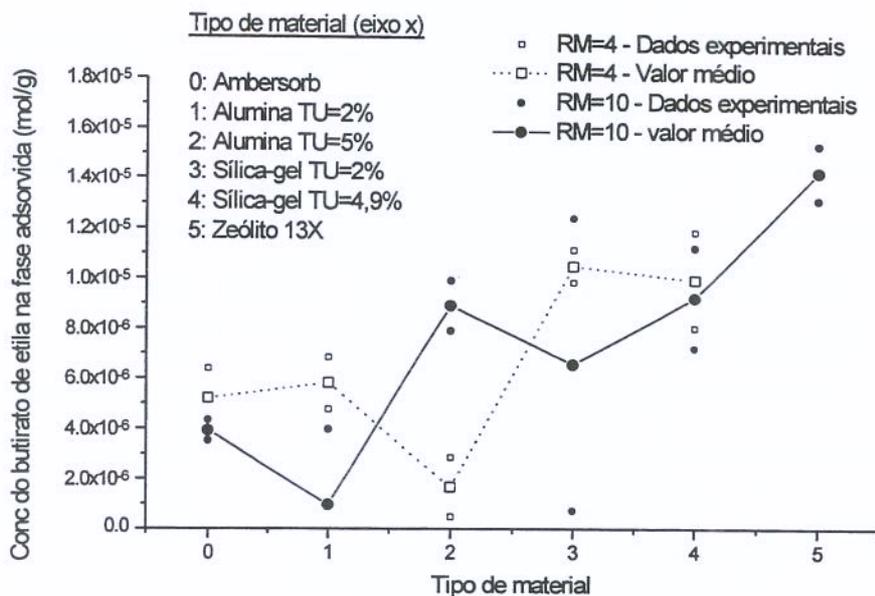


Figura A5.1.5: Concentração do butirato de etila na fase adsorvida para os diferentes tratamentos.

A tabela A5.1.2 apresenta os resultados do teste de Duncan aplicado as variáveis respostas selet,  $M_i$  e  $\Gamma_i$ , os quais serão discutidos a seguir.

Tabela A5.1.2: Teste de Duncan para as médias das variáveis respostas para o butirato de etila<sup>1</sup>.

Nível Fator TA	Variável Resposta				
	Selet		$M_i$ (g)		$\Gamma_i$ (mol/g ads.)
	RM=4	RM=10	RM=4	RM=10	
0	0,6 <sup>A/b</sup>	0,30 <sup>A/b</sup>	0,001515 <sup>A/b</sup>	0,000463 <sup>A/a,b</sup>	0,000005 <sup>b</sup>
1	1,5 <sup>/b</sup>	-	0,0016884 <sup>A/a,b</sup>	0,0001116 <sup>A/b</sup>	0,000003 <sup>/b</sup>
2	0,6 <sup>A/b</sup>	8 <sup>A/b</sup>	0,000488 <sup>A/b</sup>	0,001038 <sup>A/a,b</sup>	0,000005 <sup>b</sup>
3	5,4 <sup>/a</sup>	-	0,0030620 <sup>A/a</sup>	0,0007644 <sup>A/a,b</sup>	0,000009 <sup>/a,b</sup>
4	5,2 <sup>B/a</sup>	71 <sup>A/a</sup>	0,0029000 <sup>A/a</sup>	0,0010750 <sup>A/a,b</sup>	0,000010 <sup>/a,b</sup>
5	-	5 <sup>/b</sup>	-	0,0016651 <sup>/a</sup>	0,000014 <sup>/a</sup>

<sup>1</sup>Idem observação da tabela A5.1.1.

✓ Efeito dos níveis da RM:

- (1) Para a variável resposta selet foi observada efeito significativo da RM apenas para o nível 4 de TA.

O resultado da análise de variância (A5.1.4) indicou a existência de uma possível diferença significativa de RM para a variável resposta  $M_i$ , concluindo-se inicialmente que existia efeito da RM nesta variável resposta ao nível de significância empregado. Porém, essa conclusão inicial mostrou-se incorreta. Ao proceder-se o teste de Duncan verificou-se que para todos os níveis de TA não houve efeito significativo da RM, para a variável resposta  $M_i$ , assim como para a variável resposta  $\Gamma_i$ , cujo efeito não significativo de RM foi indicado pelos resultados da análise de variância (tabela A5.1.1.5).

✓ Efeito dos níveis de TA:

- (1) Para a variável selet: Para esta variável resposta cabe ressaltar que os dados do tratamento (TA=5/RM=4; pico não detectado) não foram utilizados na análise, sendo possivelmente este o tratamento com maior seletividade.

Com relação aos dados experimentais empregados na análise podemos observar que para o nível de RM=4 o grupo formado pelos níveis 3 e 4 de TA apresentaram as maiores médias, seguido pelo grupo formado pelos níveis 1, 0 e 2 de TA cujas médias dos diferentes níveis dentro do grupo não diferiram significativamente.

Para RM=10, TA=4 foi o tipo de adsorvente que apresentou a maior média, significativamente diferente das demais, seguido pelo grupo formado pelos níveis 2, 5 e 0 de TA cujas médias não apresentaram diferenças significativas.

- (2) Para a variável resposta  $M_i$ :

Para o nível de RM=4 o TA=5 foi possivelmente o material que adsorveu uma maior quantidade de massa do butirato de etila, porém os dados referentes a este tratamento foram tratados como dados perdidos (pico não detectado pelo sistema cromatográfico), não sendo analisados. Dos dados analisados os grupos que apresentaram maiores médias de  $M_i$  são formados

pelos níveis 3, 4 e 1 de TA, 1, 0 e 2 de TA, onde em cada grupo as médias dos diferentes níveis de TA não diferiram significativamente.

Para o nível de RM=10 não se observou diferença significativa entre as médias para o grupo formado pelos níveis 5, 4, 3, 2 e 0 de TA, e o grupo formado pelos níveis 4, 3, 2, 1 e 0 de TA.

(3) Para a variável resposta  $\Gamma_i$ :

Como já citado, o efeito de RM na variável resposta  $\Gamma_i$  não é significativo, podendo ser um indício que nos níveis de RM empregados esteja-se operando na região de saturação da isoterma de adsorção, para todos os tipos de materiais. O grupo formado pelos níveis 5, 4 e 3 de TA apresentou as maiores médias para a variável resposta, seguido pelo grupo formado pelos níveis 4, 3, 2, 0 e 1 de TA, onde nos grupos as médias não diferiram significativamente.

(c) **Nonanal.**

Para o nonanal foram estudados os efeitos dos tratamentos sobre as três variáveis respostas: seletividade do nonanal em relação ao  $\beta$ -mirceno, massa do nonanal adsorvida do óleo essencial e a concentração do nonanal na fase adsorvida expresso em termos de moles do nonanal por massa do adsorvente. As figuras A5.1.6, A5.1.7 e A5.1.8 representam os dados experimentais, e as respectivas médias para estas três variáveis respostas nos diferentes tratamentos.

Foram descartados na construção da figura A5.1.6 os valores da seletividade do nonanal em relação ao  $\beta$ -mirceno que apresentaram valores negativos, neste caso, um dos valores da repetição para o tratamento TA=1 e RM=10 e um dos valores da repetição para o tratamento TA=5 e RM=4. Em ambos casos o ponto representando o valor médio corresponde na verdade ao valor de uma repetição apenas. Estes pontos experimentais também foram eliminados do conjunto de dados empregado na análise de variância para estudar os efeitos principais e o efeito de suas interações para a variável resposta selet, assim como nos testes de Duncan aplicados.

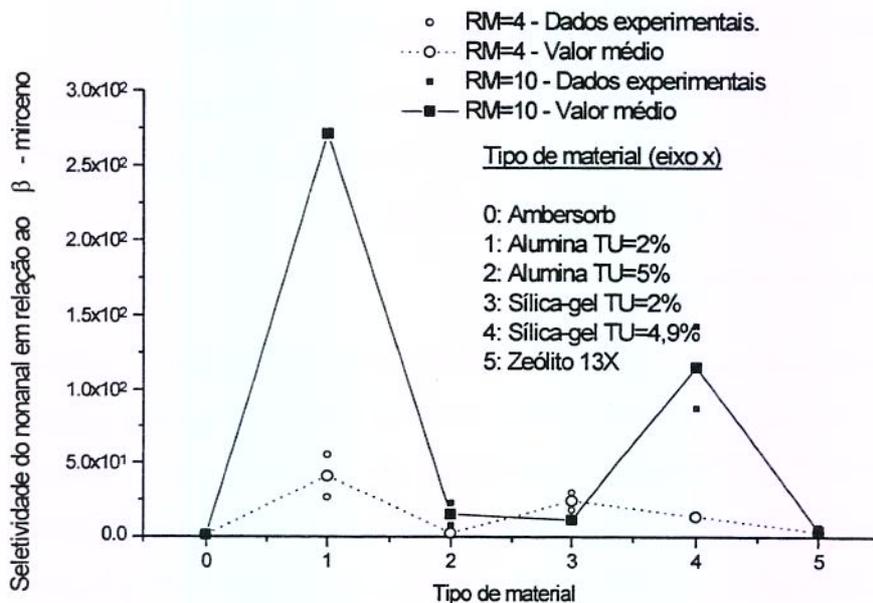


Figura A5.1.6: Seletividade do nonanal em relação ao  $\beta$ -mirceno para os diferentes tratamentos.

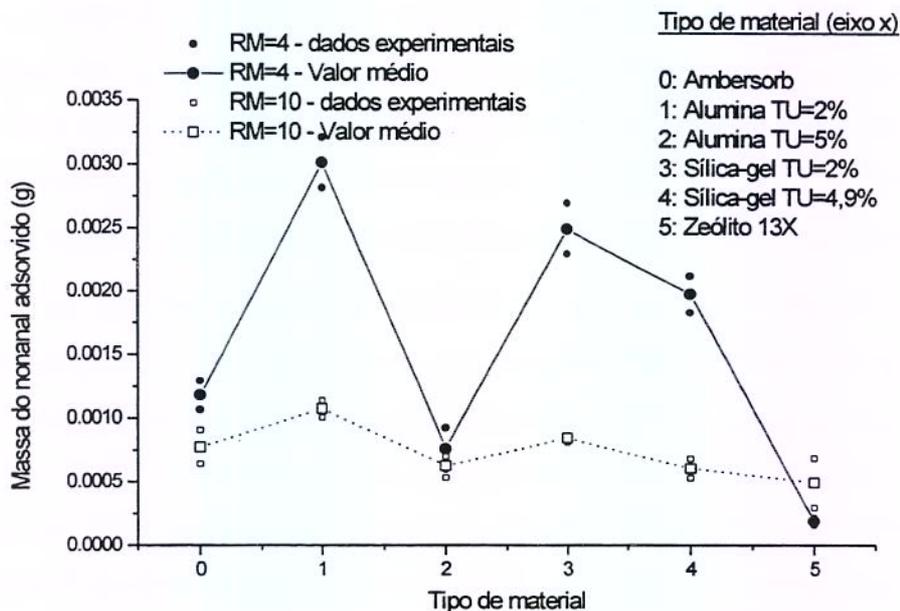


Figura A5.1.7: Massa do nonanal adsorvida do óleo essencial de laranja para os diferentes tratamentos.

Dos resultados obtidos das análises de variâncias utilizando o procedimento GLM do programa SAS para as respostas seletividade do nonanal em relação ao  $\beta$ -mirceno, a massa do nonanal do óleo essencial adsorvida e a concentração do nonanal na fase adsorvida expresso em termos de moles do nonanal por massa do adsorvente (tabelas A5.1.6 a A5.1.8) podemos observar que os efeitos das interações entre os efeitos principais (RM e TA) são significativos, para todas as variáveis respostas.

A tabela A5.1.3 apresenta os resultados do teste de Duncan para a variável RM fixando os níveis de TA, e para a variável TA, fixando os níveis de RM, respectivamente realizados para todas as variáveis respostas em estudo, os quais serão discutidos a seguir.

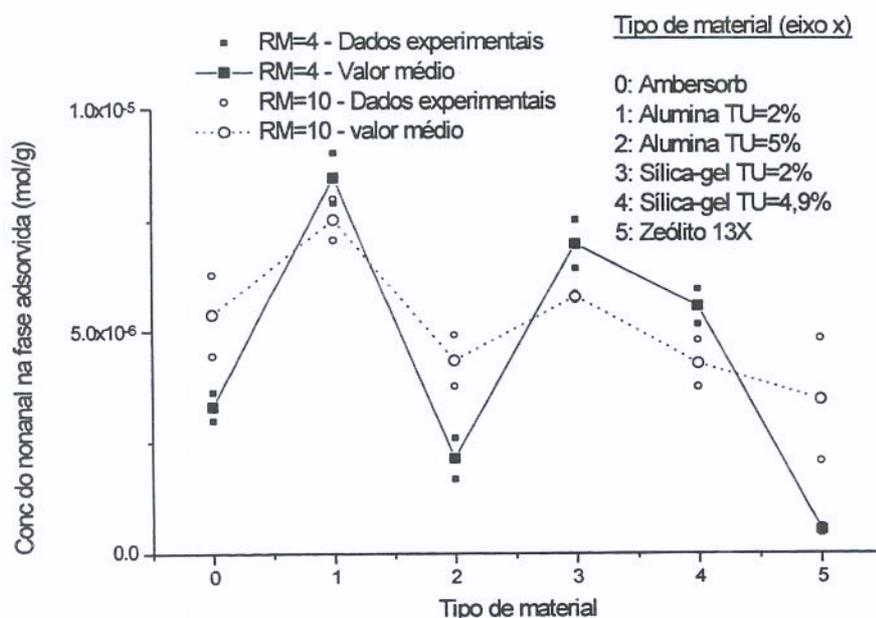


Figura A5.1.8: Concentração do nonanal na fase adsorvida para os diferentes tratamentos empregados

Tabela A5.1.3: Teste de Duncan para as médias das variáveis respostas para o nonanal<sup>1</sup>.

Nível	Variável Resposta					
	Selet		Mi (g)		$\Gamma_i$ (mol/g ads.)	
	RM=4	RM=10	RM=4	RM=10	RM=4	RM=10
0	1,5 <sup>A/b</sup>	1,5 <sup>A/c</sup>	0,0012 <sup>A/c</sup>	0,0008 <sup>A/a,b</sup>	0,0000033 <sup>A/c</sup>	0,000005 <sup>A/a,b</sup>
1	41 <sup>A/a</sup>	271 <sup>A/a</sup>	0,0030 <sup>A/a</sup>	0,0011 <sup>B/a</sup>	0,0000085 <sup>A/a</sup>	0,0000075 <sup>A/a</sup>
2	3 <sup>A/b</sup>	15 <sup>A/c</sup>	0,0008 <sup>A/c</sup>	0,0006 <sup>A/b</sup>	0,0000021 <sup>A/c</sup>	0,0000043 <sup>A/b</sup>
3	24 <sup>A/a,b</sup>	11,8 <sup>A/c</sup>	0,0025 <sup>A/a,b</sup>	0,00083 <sup>B/a,b</sup>	0,0000070 <sup>A/b</sup>	0,0000058 <sup>A/a,b</sup>
4	14 <sup>A/a,b</sup>	116 <sup>A/b</sup>	0,0020 <sup>A/b</sup>	0,0006 <sup>B/b</sup>	0,0000056 <sup>A/b</sup>	0,0000043 <sup>A/b</sup>
5	3,6 <sup>A/b</sup>	4 <sup>A/c</sup>	0,00019 <sup>A/d</sup>	0,0005 <sup>A/b</sup>	0,0000005 <sup>A/d</sup>	0,000004 <sup>A/b</sup>

<sup>1</sup>Idem observação da tabela A5.1.1.

✓ Efeito dos níveis da RM:

- (1) Para a variável resposta selet não foi observada diferença significativa em função do nível de RM empregado, para todos os níveis de TA.
- (2) Para a variável resposta Mi: Foi observado efeito significativo de RM para os níveis 1, 3 e 4 de TA, observando-se que com o aumento da RM obtém-se uma diminuição da massa adsorvida, conforme esperado.
- (3) Para a variável resposta  $\Gamma_i$ : Não se obteve efeito significativo da RM ao nível de 5 % de significância para todos os níveis de TA. Esse resultado poderia indicar que para o nonanal estaria operando-se na região de saturação da curva de adsorção para todos os tipos de adsorventes, porém para uma conclusão deste tipo requerer-se-ia mais informações experimentais para outros níveis de RM, próximos aos empregados.

✓ Efeito dos níveis da TA:

- (1) Para a variável selet: Para RM=4 o nível 1 de TA apresentou a média com maior seletividade, porém esta não apresentou diferença significativa da média dos níveis 3 e 4 de TA, seguido pelo grupo formado pelos níveis 3, 4, 5, 2 e 0 de TA no qual não se observou diferença significativa entre suas médias. Para RM=10 o nível 1 de TA obteve a maior média para a seletividade, cujo valor

diferiu significativamente das médias dos demais níveis de TA, seguido pelo nível 4 de TA e pelo grupo formado pelos níveis 2, 3 e 0 de TA, onde não se observou diferença significativa entre as médias deste grupo.

- (2) Para a variável resposta  $M_i$ : No nível de RM=4, TA=1 foi o material com maior média, porém esta não diferiu significativamente da média do nível 3 de TA. Seguido pelos grupos formados pelos níveis 3 e 4 e o grupo formado pelos níveis 0 e 2, cujas médias dentro dos grupos não apresentaram diferenças significativas. O nível 5 de TA apresentou a menor média de massa adsorvida diferente significativamente de todas as médias dos demais níveis de TA.

No nível de RM=10 não se observou diferença significativa entre as médias para os seguintes grupos formados pelos níveis 1, 3 e 0 de TA, e 3, 0, 2, 4 e 5 de TA.

- (3) Para a variável resposta  $\Gamma_i$ : O resultado do teste de Duncan empregado para determinar quais as médias para os diferentes níveis de TA são significativamente diferentes foi semelhante ao obtido para a variável resposta  $M_i$ , com exceção do nível 3 de TA para RM=4 cuja média significativamente diferente da média do nível 1 de TA, sendo este o nível que apresentou a maior média.

**(d) Hexanal.**

As figuras A5.1.9, A5.1.10 e A5.1.11 representam os dados experimentais, e respectivas médias para as três variáveis respostas para o hexanal submetido aos diferentes tratamentos.

Para a construção da figura A5.1.9 foram descartados os valores da seletividade do hexanal em relação ao  $\beta$ -mirceno que apresentaram valores negativos, neste caso, um dos valores da repetição para o tratamento TA=1/RM=10, um dos valores da repetição para o tratamento TA=5/RM=4, assim como os valores para o tratamento TA=1/RM=4 onde a concentração do hexanal na fase fluida não foi detectado pelo sistema cromatográfico, adotando-se o valor zero, obtendo-se deste modo um valor da seletividade muito elevado ( $\infty$ ). Para os

tratamentos TA=1/RM=10 e TA=5/RM=4 o ponto representando o valor médio corresponde na verdade ao valor de uma repetição apenas. Estes pontos experimentais citados também foram eliminados do conjunto de dados empregado na análise de variância para estudar os efeitos principais e o efeito de suas interações para a variável resposta selet, assim como no teste de Duncan.

Podemos observar das análises de variâncias utilizando o procedimento GLM do programa SAS que apenas para a variável resposta massa do hexanal do óleo essencial adsorvida (tabela A5.1.1.10) foi significativa a interação entre os efeitos principais (TA e RM), e para as variáveis respostas seletividade do hexanal em relação ao  $\beta$ -mirceno e concentração do hexanal na fase adsorvida expresso em termos de moles do hexanal por massa do adsorvente (tabelas A5.1.9 e A5.1.11) existe diferença significativa apenas para o fator TA, não sendo observado efeito significativo para o fator RM e para a interação entre os efeitos principais. Assim, para a variáveis respostas selet e  $\Gamma_i$  não foram necessário a aplicação do teste de Duncan para determinar se existe diferença significativa entre as médias dos níveis de RM, uma vez que a análise de variância mostrou que estas variáveis respostas não dependem do nível do fator RM.

A tabela A5.1.4 apresenta os resultados do teste de Duncan para as variáveis respostas em estudo, os quais serão discutidos a seguir.

Tabela A5.1.4: Teste de Duncan para as médias das variáveis respostas para hexanal<sup>1</sup>.

Nível Fator TA	Variável Resposta			
	Selet	Mi (g)		$\Gamma_i$ (mol/g ads.)
		RM=4	RM=10	
0	1.53 <sup>b</sup>	0.00261 <sup>A/c</sup>	0.00177 <sup>B/b,c</sup>	0,000014 <sup>/c</sup>
1	521.55 <sup>/a</sup>	0.007983 <sup>A/a</sup>	0.00367 <sup>B/a</sup>	0,000034 <sup>/a</sup>
2	14.18 <sup>/b</sup>	0.00379 <sup>A/c</sup>	0.00172 <sup>B/b,c</sup>	0,000016 <sup>/c</sup>
3	18.62 <sup>/b</sup>	0.00556 <sup>A/b</sup>	0.0026 <sup>B/a,b</sup>	0,000025 <sup>/b</sup>
4	63.76 <sup>/b</sup>	0.004437 <sup>A/c</sup>	0.001 <sup>A/c</sup>	0,000017 <sup>/c</sup>
5	24.19 <sup>/b</sup>	0.00432 <sup>A/c</sup>	0.002 <sup>B/b,c</sup>	0,000017 <sup>/c</sup>

<sup>1</sup>Idem observação da tabela A5.1.1.

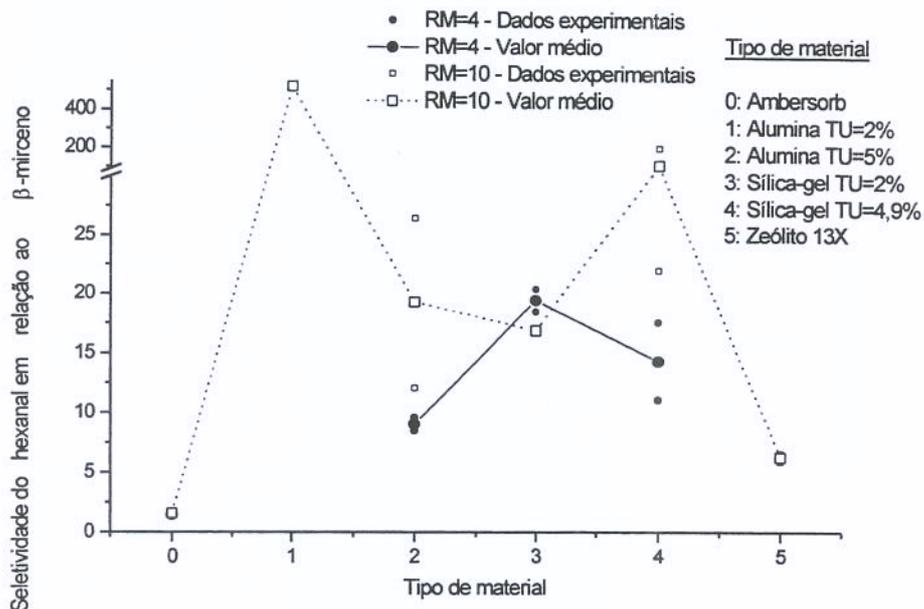


Figura A5.1.9: Seletividade do hexanal em relação ao  $\beta$ -mirceno para os diferentes tratamentos.

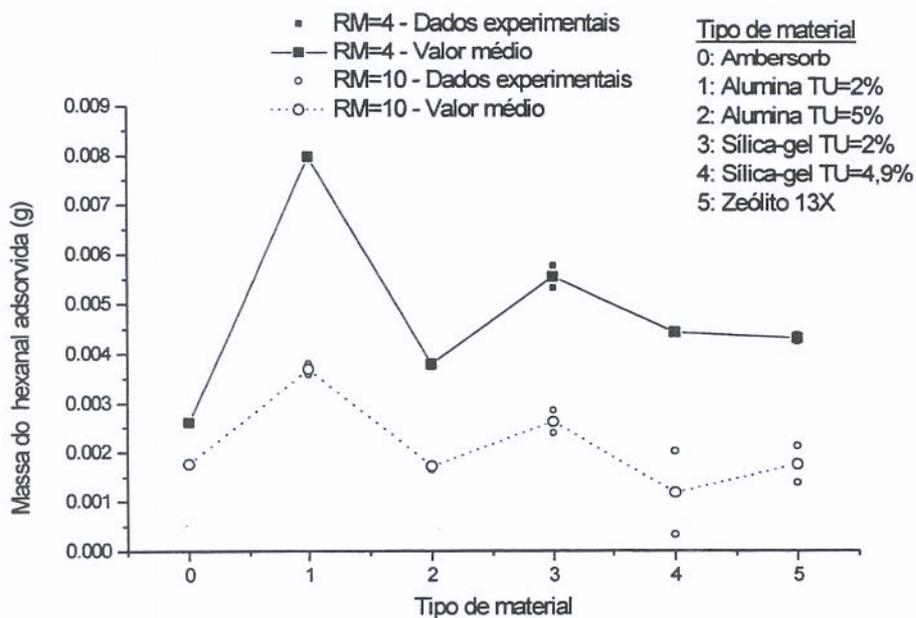


Figura A5.1.10: Massa do hexanal adsorvida do óleo essencial de laranja para os diferentes tratamentos.

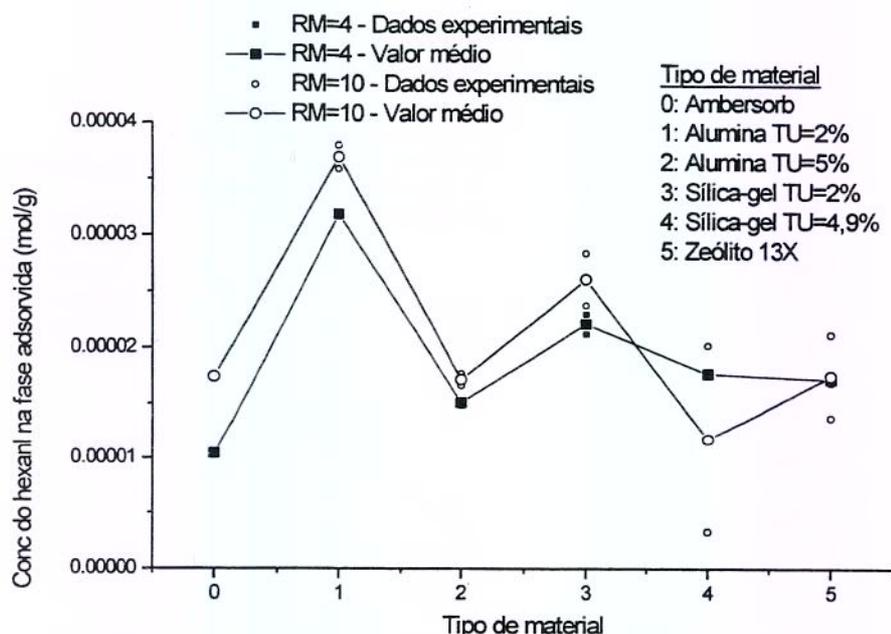


Figura A5.1.11: Concentração do hexanal na fase adsorvida para os diferentes tratamentos.

✓ Efeito dos níveis da RM:

- (1) Para a variável resposta  $M_i$ : O nível 4 de TA foi o único que não apresentou efeito significativo da RM ao nível de 5 %, nos demais níveis de TA existe um efeito significativo de RM, observando-se que com o aumento de RM ocorre uma diminuição da massa adsorvida, que corresponde ao resultado esperado.

✓ Efeito dos níveis da TA:

- (1) Para a variável selet: De acordo com o resultado da análise de variância (tabela A5.1.1.9) a variável RM não teve efeito significativo sob a variável resposta selet. Os resultados do teste de Duncan aplicado para comparar e verificar quais níveis de TA apresentam diferenças significativas na média da variável resposta selet indicaram que o nível 1 de TA apresentou a maior média para a variável resposta, significativamente diferente dos demais níveis, cujas médias não apresentaram uma diferença significativa.

- (2) Para a variável  $M_i$ : considerando os dois níveis de RM empregados: No nível de RM=4 não foi observado diferença significativa apenas entre as médias dos níveis 4, 5, 2 e 0 de TA. O nível 1 de TA obteve o maior valor para a média da variável resposta  $M_i$ , seguido pelo nível 3 de TA, e pelo grupo formado pelos níveis 4, 5, 2 e 0 de TA, que apresentou a menor média para esta variável resposta. No nível de RM=10 não se observou diferença significativa entre as médias da variável resposta  $M_i$  dentro dos grupos formados pelos níveis 1 e 3 de TA, 3, 0, 5 e 2 de TA e 0, 5, 2, e 4 de TA.
- (3) Para a variável  $\Gamma_i$ : de acordo com o resultado da análise de variância (tabela A5.1.1.11) a variável RM não teve efeito significativo sob a variável resposta  $\Gamma_i$ , efeito este esperado quando se opera na região na região de saturação da isoterma de adsorção. Os resultados do teste de Duncan aplicado para comparar e verificar quais níveis de TA apresentaram diferenças significativas na média da variável resposta  $\Gamma_i$  obteve-se: o TA de nível 1 apresentou a maior média para a variável resposta, significativamente diferente dos demais níveis, seguido pelo nível 3, e o grupo formados pelos níveis 5, 4, 2 e 0 de TA, sendo que neste grupo as médias não diferiram significativamente.

**(e)  $\alpha$ -Terpineol**

As figuras A5.1.12, A5.1.13 e A5.1.14 representam os dados experimentais, e respectivas médias para as três variáveis respostas para o  $\alpha$ -terpineol submetido aos diferentes tratamentos.

Na construção do gráfico da figura acima foram descartados os valores da seletividade do  $\alpha$ -terpineol em relação ao  $\beta$ -mirceno que apresentaram valores negativos, neste caso, um dos valores da repetição para o tratamento TA=1/RM=10, um dos valores da repetição para o tratamento TA=5/RM=4, assim como os valores para o tratamento TA=3/RM=1 onde a concentração do  $\alpha$ -terpineol na fase fluida não foi detectado pelo sistema cromatográfico, adotando-se o valor zero, obtendo-se deste modo um valor da seletividade elevado ( $\infty$ ). Para o tratamentos TA=1/RM=10 o ponto representando o valor médio corresponde ao

valor de uma repetição apenas e para o tratamento TA=5/RM=4 não se obteve nenhuma medida da seletividade, pois para uma das repetições obteve-se valor negativo, conforme já citado, e para a outra não se obteve o registro da área do  $\alpha$ -terpineol no cromatograma. Estes pontos experimentais também foram eliminados do conjunto de dados empregado na análise de variância para estudar os efeitos principais e o efeito de suas interações para a variável resposta selet, assim como no teste de Duncan.

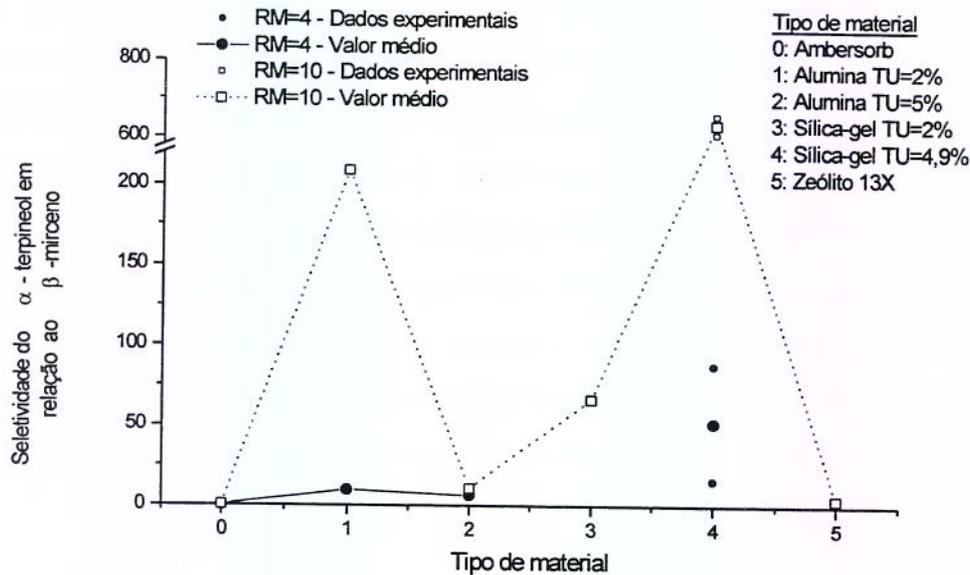


Figura A5.1.12: Seletividade do  $\alpha$ -terpineol em relação ao  $\beta$ -mirceno para os diferentes tratamentos.

Dos resultados obtidos das análises de variâncias utilizando o procedimento GLM do programa SAS para as respostas seletividade do  $\alpha$ -terpineol em relação ao  $\beta$ -mirceno, a massa do  $\alpha$ -terpineol do óleo essencial adsorvida e a concentração do  $\alpha$ -terpineol na fase adsorvida expresso em termos de moles do  $\alpha$ -terpineol por massa do adsorvente (tabelas A5.1.1.12, A5.1.1.13 e A5.1.1.14) pode-se observar que para todas as variáveis respostas estudadas foram significativas as interações entre os efeitos principais (TA e RM). A tabela

A5.1.5 apresenta os resultados do teste de Duncan para as variáveis respostas em estudo, sendo estes discutidos a seguir.

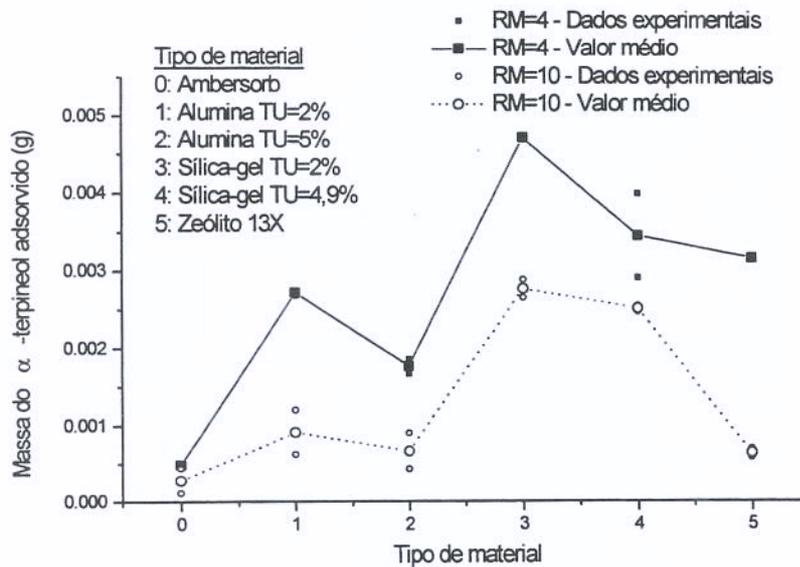


Figura A5.1.13: Massa do  $\alpha$ -terpineol adsorvido do óleo para os diferentes tratamentos empregados.

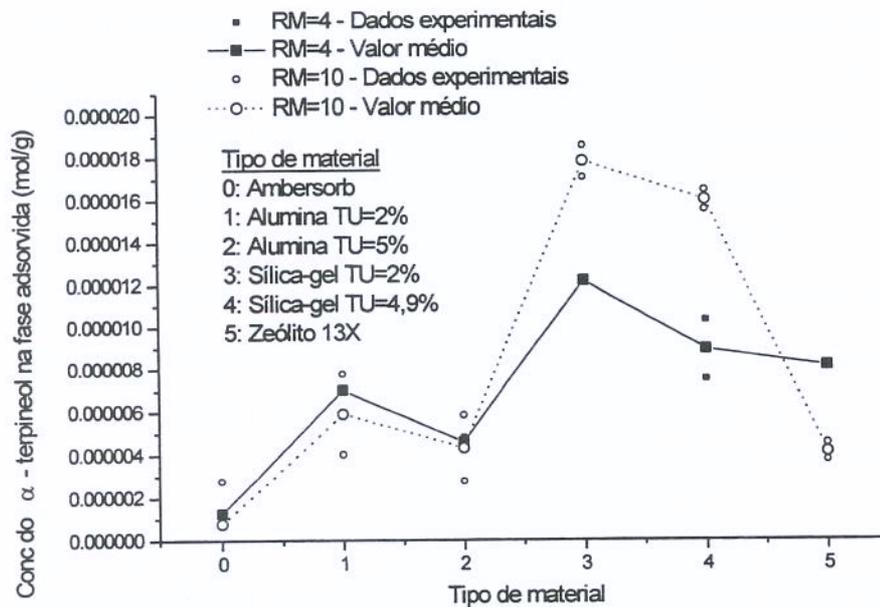


Figura A5.1.14: Concentração do  $\alpha$ -terpineol na fase adsorvida para os diferentes tratamentos empregados.

Tabela A5.1.5: Teste de Duncan para as médias das variáveis respostas para o  $\alpha$ -terpineol<sup>1</sup>.

Nível Fator Fixo TA	Variável Resposta					
	Selet		Mi (g)		$\Gamma_i$ (mol/g ads.)	
	RM=4	RM=10	RM=4	RM=10	RM=4	RM=10
0	0.37 <sup>A/a</sup>	0.4 <sup>A/d</sup>	0.00048 <sup>A/d</sup>	0.0003 <sup>A/b</sup>	0.00000125 <sup>A/d</sup>	0,000002 <sup>A/b</sup>
1	9.7 <sup>B/a</sup>	209 <sup>A/b</sup>	0.00271 <sup>A/b,c</sup>	0.0009 <sup>B/b</sup>	0.00000702 <sup>A/b,c</sup>	0.000006 <sup>A/b</sup>
2	6.4 <sup>B/a</sup>	11 <sup>A/d</sup>	0.0018 <sup>A/c</sup>	0.0007 <sup>B/b</sup>	0.0000046 <sup>A/c</sup>	0.000004 <sup>A/b</sup>
3	-	66.4 <sup>/c</sup>	0.0047 <sup>A/a</sup>	0.0028 <sup>B/a</sup>	0.0000122 <sup>A/a</sup>	0,000018 <sup>A/a</sup>
4	52 <sup>B/a</sup>	634 <sup>A/a</sup>	0.0035 <sup>A/b</sup>	0.00251 <sup>A/a</sup>	0.000009 <sup>B/b</sup>	0,000016 <sup>A/a</sup>
5	-	4 <sup>/d</sup>	0.0032 <sup>A/b</sup>	0.00064 <sup>B/b</sup>	0.0000082 <sup>A/b</sup>	0,000004 <sup>A/b</sup>

<sup>1</sup>Idem observação da tabela A5.1.1.

✓ Efeito dos níveis da RM:

- (1) Para a variável resposta selet: O tratamento TA=3/RM=4 que obteve a maior seletividade (valor infinito) não foi utilizado na análise. Deste modo não foi aplicado o teste de Duncan para verificar se existe efeito de RM para este nível de TA, assim como para o nível 5 de TA onde para RM=4 não se obteve um dado experimental. Dos resultados do teste de Duncan para os demais níveis de TA conclui-se que existe efeito significativo da RM para os níveis 1, 2 e 4 de TA. Para todos os níveis de TA onde RM teve efeito significativo sobre as médias da seletividade (níveis 1,2 e 4) observa-se um aumento da seletividade com o aumento de RM. Uma das explicações para este efeito é o fato da concentração do  $\beta$ -mirceno na fase adsorvida ser muito baixa para o nível de RM=10 nestes níveis de TA.
- (2) Para a variável resposta Mi: Os níveis 0 e 4 de TA não apresentaram efeito significativo da RM ao nível de 5 %, para os demais níveis de TA existe um efeito significativo de RM, observando-se que com o aumento de RM ocorre uma diminuição da massa adsorvida, que corresponde ao resultado esperado.

- (3) Para a variável resposta  $\Gamma_j$ : O nível 4 de TA foi o único a apresentar um efeito significativo da RM ao nível de 5 %. Para os níveis de TA que não apresentaram efeito significativo de RM, esse resultado poderia indicar que esta se trabalhando na região de saturação ou próxima da curva de adsorção, porém como já comentado, para fazer tal afirmação seria necessário mais informações experimentais para outros níveis de RM.

✓ Efeito dos níveis de TA:

- (1) Para a variável selet: para RM=4 o nível 3 de TA apresentou maior seletividade (valor infinito), porém os dados experimentais para este tratamento não foram utilizados na análise. Dos dados empregados na análise do teste de Duncan conclui-se que não se obteve diferença significativa para as médias dos níveis de TA.

Para RM=10 o nível 4 de TA obteve a maior média para a seletividade, cujo valor diferiu significativamente das médias dos demais níveis de TA. Em seguida, a maior média é a do nível 1 de TA, seguido pelo nível 3 de TA, e pelo grupo formado pelos níveis 2, 5 e 0, onde não foi observada diferença significativa entre as médias.

- (2) Para as variáveis  $M_i$  e  $\Gamma_i$ . Para o  $\alpha$ -terpineol: semelhante ao observado para o  $\beta$ -mirceno, o resultado do teste de Duncan, que compara as médias do níveis do fator TA para os dois níveis de RM empregados, foi semelhante para as duas variáveis respostas  $M_i$  e  $\Gamma_i$ , para cada nível de RM sendo estes analisados conjuntamente.

Para o nível de RM=4 o nível 3 de TA obteve a maior média, cujo valor foi significativamente diferente das médias dos demais níveis. Em seguida o grupo de níveis de TA que apresentaram maiores médias foi o 4, 5 e 1, seguido pelo grupo formados pelos níveis 1 e 2 de TA e pelo nível 0 de TA, que foi o nível com menor média.

Para o nível de  $RM=10$  não se observou diferença significativa entre as médias para ambas variáveis resposta para os níveis 3 e 4 de TA, e entre os níveis 1, 2, 5 e 0 de TA.

## APÊNDICE 5.1.1

Análises de variâncias do planejamento fatorial para o estudo da adsorção do  $\beta$ -mirceno, butirato de etila, nonanal, hexanal e  $\alpha$ -terpineol do óleo essencial de laranja empregando diferentes adsorventes empregando as variáveis respostas seletividades destes componentes em relação ao  $\beta$ -mirceno, massas destes componentes adsorvidas, e as concentrações destes componentes na fase adsorvida.

(1)  $\beta$ -Mirceno.

Tabela A5.1.1.1: Análise de variância para os dados da massa do  $\beta$ -mirceno do óleo essencial adsorvida.

General Linear Models Procedure				
Class Level Information				
Class	Levels	Values		
TA	6	0 1 2 3 4 5		
RM	2	1 -1		
Number of observations in data set = 24				
Dependent Variable: MI				
ANALISE B-MIRCENO				
Source	DF	Sum of Squares		
Model	11	0.00169982		
Error	12	0.00003218		
Corrected Total	23	0.00173200		
R-Square		C.V.		
0.981423		15.46587		
Source	DF	Type I SS		
TA	5	0.00097937		
RM	1	0.00047502		
TA*RM	5	0.00024544		
Source	DF	Type III SS		
TA	5	0.00097937		
RM	1	0.00047502		
TA*RM	5	0.00024544		
Source	DF	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	11	0.00015453	57.63	0.0001
Error	12	0.00000268		
Corrected Total	23			
R-Square		Root MSE	MI Mean	
0.981423		0.00163746	0.01058759	
Source	DF	Mean Square	F Value	Pr > F
TA	5	0.00019587	73.05	0.0001
RM	1	0.00047502	177.16	0.0001
TA*RM	5	0.00004909	18.31	0.0001
Source	DF	Mean Square	F Value	Pr > F
TA	5	0.00019587	73.05	0.0001
RM	1	0.00047502	177.16	0.0001
TA*RM	5	0.00004909	18.31	0.0001

Tabela A5.1.1.2: Análise de variância para os dados da concentração do  $\beta$ -mirceno na fase adsorvida expresso em termos de moles do  $\beta$ -mirceno por massa do adsorvente.

General Linear Models Procedure				
Class Level Information				
Class	Levels	Values		
TA	6	0 1 2 3 4 5		
RM	2	1 -1		
Number of observations in data set = 24				
ANALISE B-MIRCENO				
Dependent Variable: TI				
Source	DF	Sum of Squares	Root MSE	
Model	11	0.00000003	0.00000969	
Error	12	0.00000000		
Corrected Total	23	0.00000003		
R-Square			C.V.	
0.960540			21.86011	
			TI Mean	
			0.00004431	
Source	DF	Type I SS	F Value	Pr > F
TA	5	0.00000002	45.49	0.0001
RM	1	0.00000000	0.04	0.8524
TA*RM	5	0.00000001	12.92	0.0002
Source	DF	Type III SS	F Value	Pr > F
TA	5	0.00000002	45.49	0.0001
RM	1	0.00000000	0.04	0.8524
TA*RM	5	0.00000001	12.92	0.0002

(2) Butirato de etila.

Tabela A5.1.1.3: Análise de variância para os dados da seletividade do butirato de etila em relação  $\beta$ -mirceno.

ANALISE BUTIRATO DE ETILA  
 General Linear Models Procedure  
 Class Level Information  
 Class Levels Values  
 TA 6 0 1 2 3 4 5  
 RM 2 1 -1

NOTE: Due to missing values, only 20 observations can be used in this analysis.  
 Number of observations in data set = 24

Dependent Variable: SELET

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	9	122.57277629	13.61919737	8.75	0.0011
Error	10	15.56348333	1.55634833		
Corrected Total	19	138.13625961			

R-Square	C.V.	Root MSE	SELET Mean
0.887332	43.15315	1.24753691	2.89095241

Source	DF	Type I SS	Mean Square	F Value	Pr > F
TA	5	54.59981643	10.91996329	7.02	0.0046
RM	1	13.15469484	13.15469484	8.45	0.0156
TA*RM	3	54.81826502	18.27275501	11.74	0.0013

Source	DF	Type III SS	Mean Square	F Value	Pr > F
TA	5	43.42349942	8.68469988	5.58	0.0103
RM	1	13.15469484	13.15469484	8.45	0.0156
TA*RM	3	54.81826502	18.27275501	11.74	0.0013

Tabela A5.1.1.4: Análise de variância para os dados da massa do butirato de etila do óleo essencial adsorvida.

ANALISE BUTIRATO DE ETILA  
 General Linear Models Procedure  
 Class Level Information  
 Class Levels Values  
 TA 6 0 1 2 3 4 5  
 RM 2 1 -1

Number of observations in data set = 24  
 NOTE: Due to missing values, only 22 observations can be used in this analysis.

Dependent Variable: MI		Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Source	DF				
Model	10	0.00002585	0.00000259	11.23	0.0002
Error	11	0.00000253	0.00000023		
Corrected Total	21	0.00002838			
R-Square		C.V.	Root MSE		MI Mean
	0.910767	32.04915	0.00047984		0.00149721
Source		Type I SS	Mean Square	F Value	Pr > F
TA	5	0.00001085	0.00000217	9.43	0.0011
RM	1	0.00000917	0.00000917	39.82	0.0001
TA*RM	4	0.00000583	0.00000146	6.33	0.0068
Source		Type III SS	Mean Square	F Value	Pr > F
TA	5	0.00001203	0.00000241	10.45	0.0007
RM	1	0.00000917	0.00000917	39.82	0.0001
TA*RM	4	0.00000583	0.00000146	6.33	0.0068

Tabela A5.1.1.5: Análise de variância para os dados da concentração do butirato de etila na fase adsorvida expresso em termos de moles do butirato de etila por massa do adsorvente.

```

ANALISE BUTIRATO DE ETILA
General Linear Models Procedure
Class Level Information
Class Levels Values
TA      6      0 1 2 3 4 5
RM      2      1 -1

Number of observations in data set = 24
NOTE: Due to missing values, only 22 observations can be used in this analysis.

Dependent Variable: TI

Source      DF      Sum of Squares      Mean Square      F Value      Pr > F
Model       10      0.00000000          0.00000000          4.18          0.0136
Error       11      0.00000000          0.00000000
Corrected Total      21

R-Square    0.791747
C.V.        40.43020
Root MSE    0.00000315
TI Mean     0.00000780

Source      DF      Type I SS      Mean Square      F Value      Pr > F
TA          5      0.00000000          0.00000000          6.57          0.0046
RM          1      0.00000000          0.00000000          0.14          0.7192
TA*RM       4      0.00000000          0.00000000          2.21          0.1344

Source      DF      Type III SS      Mean Square      F Value      Pr > F
TA          5      0.00000000          0.00000000          6.54          0.0047
RM          1      0.00000000          0.00000000          0.14          0.7192
TA*RM       4      0.00000000          0.00000000          2.21          0.1344
    
```

(3) Nonanal.

Tabela A5.1.1.6: Análise de variância para os dados da seletividade do nonanal em relação  $\beta$ -mirceno.

General Linear Models Procedure		
Class Level Information		
Class	Levels	Values
TA	6	0 1 2 3 4 5
RM	2	1 -1

Number of observations in data set = 24  
 NOTE: Due to missing values, only 22 observations can be used in this analysis.

ANALISE NONANAL					
General Linear Models Procedure					
Dependent Variable: SELET					
Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	11	68042.18972834	6185.65361167	110.38	0.0001
Error	10	560.39901308	56.03990131		
Corrected Total	21	68602.58874142			

R-Square	C.V.	Root MSE	SELET Mean
0.991831	34.98458	7.48598032	21.39794331

Source	DF	Type I SS	Mean Square	F Value	Pr > F
TA	5	32494.09540856	6498.81908171	115.97	0.0001
RM	1	4646.90913120	4646.90913120	82.92	0.0001
TA*RM	5	30901.18518858	6180.23703772	110.28	0.0001

Source	DF	Type III SS	Mean Square	F Value	Pr > F
TA	5	52695.29597706	10539.05919541	188.06	0.0001
RM	1	7847.66963023	7847.66963023	140.04	0.0001
TA*RM	5	30901.18518858	6180.23703772	110.28	0.0001

Tabela A5.1.1.7: Análise de variância para os dados da massa do nonanal do óleo essencial adsorvida.

General Linear Models Procedure									
Class Level Information									
Class	Levels	Values							
TA	6	0 1 2 3 4 5							
RM	2	1 -1							
Number of observations in data set = 24									
ANALISE NONANAL									
General Linear Models Procedure									
Dependent Variable: MI									
Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F				
Model	11	0.00001736	0.00000158	46.93	0.0001				
Error	12	0.00000040	0.00000003						
Corrected Total	23	0.00001776							
R-Square									
		C.V.	Root MSE		MI Mean				
	0.977282	15.22521	0.00018337		0.00120439				
Source	DF	Type I SS	Mean Square	F Value	Pr > F				
TA	5	0.00000848	0.00000170	50.43	0.0001				
RM	1	0.00000465	0.00000465	138.35	0.0001				
TA*RM	5	0.00000423	0.00000085	25.14	0.0001				
Source	DF	Type III SS	Mean Square	F Value	Pr > F				
TA	5	0.00000848	0.00000170	50.43	0.0001				
RM	1	0.00000465	0.00000465	138.35	0.0001				
TA*RM	5	0.00000423	0.00000085	25.14	0.0001				

Tabela A5.1.1.8: Análise de variância para os dados da concentração do nonanal na fase adsorvida expresso em termos de moles do nonanal por massa do adsorvente.

General Linear Models Procedure					
Class Level Information					
Class	Levels Values				
TA	6 0 1 2 3 4 5				
RM	2 1 -1				
Number of observations in data set = 24					
ANALISE NONANAL					
General Linear Models Procedure					
Dependent Variable: TI					
Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	11	0.00000000	0.00000000	14.45	0.0001
Error	12	0.00000000	0.00000000		
Corrected Total	23	0.00000000			
R-Square		C.V.	Root MSE	TI Mean	
0.929798		17.54085	0.00000087	0.00000498	
Source	DF	Type I SS	Mean Square	F Value	Pr > F
TA	5	0.00000000	0.00000000	26.48	0.0001
RM	1	0.00000000	0.00000000	4.24	0.0618
TA*RM	5	0.00000000	0.00000000	4.45	0.0158
Source	DF	Type III SS	Mean Square	F Value	Pr > F
TA	5	0.00000000	0.00000000	26.48	0.0001
RM	1	0.00000000	0.00000000	4.24	0.0618
TA*RM	5	0.00000000	0.00000000	4.45	0.0158

(4) Hexanal.

Tabela A5.1.1.9: Análise de variância para os dados da seletividade do hexanal em relação  $\beta$ -mirceno.

General Linear Models Procedure			Class Level Information		
Class	Levels	Values			
TA	6	0 1 2 3 4 5			
RM	2	1 -1			

Number of observations in data set = 24  
 NOTE: Due to missing values, only 20 observations can be used in this analysis.

ANALISE HEXANAL

General Linear Models Procedure			Dependent Variable: SELET		
Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	10	251148.69123518	25114.86912352	1533.09	0.0001
Error	9	147.43633917	16.38181546		
Corrected Total	19	251296.12757435			

General Linear Models Procedure			R-Square		
Source	DF	Type I SS	Mean Square	F Value	Pr > F
TA	5	249090.42082706	49818.08416541	3041.06	0.0001
RM	1	221.87805502	221.87805502	13.54	0.0051
TA*RM	4	1836.39235310	459.09808827	28.02	0.0001

General Linear Models Procedure			C.V.		
Source	DF	Type III SS	Mean Square	F Value	Pr > F
TA	5	241550.43901833	48310.08780367	2949.01	0.0001
RM	1	455.65861261	455.65861261	27.81	0.0005
TA*RM	4	1836.39235310	459.09808827	28.02	0.0001

Root MSE      4.04744555      SELET Mean      36.07043464

Tabela A5.1.1.10: Análise de variância para os dados da massa do hexanal do óleo essencial adsorvida.

ANALISE HEXANAL

Class Level Information

General Linear Models Procedure

Class Level Information

Class Levels Values  
 TA 6 0 1 2 3 4 5  
 RM 2 1 -1

Number of observations in data set = 24

Dependent Variable: MI

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	11	0.00008509	0.00000774	50.41	0.0001
Error	12	0.00000184	0.00000015		
Corrected Total	23	0.00008693			

R-Square	C.V.	Root MSE	MI Mean
0.978819	11.08004	0.00039172	0.00353536

Source	DF	Type I SS	Mean Square	F Value	Pr > F
TA	5	0.00003506	0.00000701	45.69	0.0001
RM	1	0.00004313	0.00004313	281.10	0.0001
TA*RM	5	0.00000690	0.00000138	9.00	0.0009

Source	DF	Type III SS	Mean Square	F Value	Pr > F
TA	5	0.00003506	0.00000701	45.69	0.0001
RM	1	0.00004313	0.00004313	281.10	0.0001
TA*RM	5	0.00000690	0.00000138	9.00	0.0009

Tabela A5.1.1.11: Análise de variância para os dados da concentração do hexanal na fase adsorvida expresso em termos de moles do hexanal por massa do adsorvente.

General Linear Models Procedure									
Class Level Information									
Class	Levels	Values							
TA	6	0 1 2 3 4 5							
RM	2	1 -1							
Number of observations in data set = 24									
Dependent Variable: TI									
Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F				
Model	11	0.00000000	0.00000000	8.44	0.0004				
Error	12	0.00000000	0.00000000						
Corrected Total	23	0.00000000							
R-Square		C.V.	Root MSE	TI Mean					
0.885542		18.47572	0.00000381	0.00002063					
Source	DF	Type I SS	Mean Square	F Value	Pr > F				
TA	5	0.00000000	0.00000000	16.81	0.0001				
RM	1	0.00000000	0.00000000	2.38	0.1487				
TA*RM	5	0.00000000	0.00000000	1.28	0.3354				
Source	DF	Type III SS	Mean Square	F Value	Pr > F				
TA	5	0.00000000	0.00000000	16.81	0.0001				
RM	1	0.00000000	0.00000000	2.38	0.1487				
TA*RM	5	0.00000000	0.00000000	1.28	0.3354				

(5)  $\alpha$ -Terpineol.

Tabela A5.1.1.12: Análise de variância para os dados da seletividade do  $\alpha$ -terpineol em relação  $\beta$ -mircenol.

General Linear Models Procedure			
Class Level Information			
Class	Levels	Values	
TA	6	0 1 2 3 4 5	
RM	2	1 -1	
Number of observations in data set = 24			
NOTE: Due to missing values, only 19 observations can be used in this analysis.			
ANALISE TERPINEOL			
Dependent Variable: SELET			
Source	DF	Sum of Squares	Mean Square
Model	9	38775.28130713	4308.36458968
Error	9	648.79406407	72.08822934
Corrected Total	18	39424.07537121	
R-Square		C.V.	Root MSE
0.983543		38.12410	8.49047875
SELET Mean			22.27063485
Source	DF	Type I SS	Mean Square
TA	5	12216.23349400	2443.24669880
RM	1	5855.44530082	5855.44530082
TA*RM	3	20703.60251231	6901.20083744
F Value			
			33.89
			81.23
			95.73
Pr > F			
			0.0001
			0.0001
			0.0001
Source	DF	Type III SS	Mean Square
TA	5	26130.30128231	5226.06025646
RM	1	10074.64029658	10074.64029658
TA*RM	3	20703.60251231	6901.20083744
F Value			
			72.50
			139.75
			95.73
Pr > F			
			0.0001
			0.0001
			0.0001

Tabela A5.1.1.13: Análise de variância para os dados da massa do  $\alpha$ -terpineol do óleo essencial adsorvida.

General Linear Models Procedure

Class Level Information

Class	Levels	Values
TA	6	0 1 2 3 4 5
RM	2	1 -1

Number of observations in data set = 24

NOTE: Due to missing values, only 23 observations can be used in this analysis.

ANALISE TERPINEOL

Dependent Variable: MI

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	11	0.00004354	0.00000396	40.60	0.0001
Error	11	0.00000107	0.00000010		
Corrected Total	22	0.00004462			

R-Square  
0.975960

C.V.  
15.98973

Root MSE  
0.00031226

MI Mean  
0.00195288

Source	DF	Type I SS	Mean Square	F Value	Pr > F
TA	5	0.00002938	0.00000588	60.26	0.0001
RM	1	0.00001101	0.00001101	112.96	0.0001
TA*RM	5	0.00000315	0.00000063	6.47	0.0049

Source	DF	Type III SS	Mean Square	F Value	Pr > F
TA	5	0.00002864	0.00000573	58.74	0.0001
RM	1	0.00001175	0.00001175	120.52	0.0001
TA*RM	5	0.00000315	0.00000063	6.47	0.0049

Tabela A5.1.1.14: Análise de variância para os dados da concentração do  $\alpha$ -terpineol na fase adsorvida expresso em termos de moles do  $\alpha$ -terpineol por massa do adsorvente.

```

General Linear Models Procedure
  Class Level Information
  Class Levels Values
  TA          6   0 1 2 3 4 5
  RM          2   1 -1

Number of observations in data set = 24
NOTE: Due to missing values, only 23 observations can be used in this analysis.
      ANALISE TERPINEOL
General Linear Models Procedure

Dependent Variable: TI

Source      DF      Sum of Squares      Mean Square      F Value      Pr > F
Model       11      0.00000000          0.00000000      22.17      0.0001
Error       11      0.00000000          0.00000000
Corrected Total  22
R-Square    0.956841
C.V.       20.49154
Root MSE   0.00000156
TI Mean    0.00000763

Source      DF      Type I SS      Mean Square      F Value      Pr > F
TA          5      0.00000000          0.00000000      41.65      0.0001
RM          1      0.00000000          0.00000000      5.08      0.0456
TA*RM       5      0.00000000          0.00000000      6.10      0.0061

Source      DF      Type III SS      Mean Square      F Value      Pr > F
TA          5      0.00000000          0.00000000      40.97      0.0001
RM          1      0.00000000          0.00000000      3.13      0.1048
TA*RM       5      0.00000000          0.00000000      6.10      0.0061

```

## APÊNDICE 5.2

### **Comparação dos resultados empregando curvas de calibrações e considerando relações lineares entre RA x RM para os componentes quantificados do óleo essencial de laranja.**

A seguir são comparados os resultados obtidos para o cálculo da  $\% \Delta_i^{T_j}$  (% de massa do componente  $i$  que é adsorvido quando submetido ao tratamento  $T_j$ ) empregando as curvas de calibrações e a suposição de que as curvas de calibrações para estes compostos são lineares, com coeficiente linear nulo, sendo apresentado os desvios absoluto e relativo destas duas medidas. O desvio absoluto foi calculado pela média do módulo da diferença entre estas duas medidas para cada repetição e o desvio relativo corresponde a média do desvio absoluto dividido pela medida de  $\% \Delta_i^{T_j}$  para cada repetição empregando a curva de calibração e multiplicado por 100. Estes resultados são apresentados nas tabelas A5.2.1 a A5.2.5 para  $\beta$ -mirceno, butirato de etila, nonanal, hexanal e  $\alpha$ -terpineol respectivamente obtidos a partir de cada um dos tratamento especificados na Tabela 4.1.

Analisando as tabelas anteriores verifica-se que o erro relativo das duas medidas ( $\% \Delta_i^{T_j}$ ) empregando as curvas de calibrações e a suposição de que as curvas de calibrações para estes compostos são lineares, com coeficiente linear nulo) esta dentro de um nível aceitável, principalmente tratando-se de medidas com desvios padrões elevados. O desvio absoluto entre as duas medidas para cada repetição é muito menor que o desvio padrão entre as repetições. Este fato faz com que apesar da média da duas repetições apresentarem, geralmente, desvios-padrões elevados, as médias dos desvios absolutos não são elevados, uma vez que o desvio absoluto para ambas repetições é geralmente pequenos, assim como o desvio relativo. Assim podemos afirmar que ao trabalhar com a suposição de que o fator resposta seja constante, com coeficiente linear nulo, introduzimos um erro que é inferior ao erro experimental.

Tabela A5.2.1: Resultados experimentais obtidos para o β-mirceno submetido a diferentes tratamentos e os respectivos desvios no cálculo de %Δ<sup>Tj</sup> empregando a curva de calibração para o β-mirceno e a suposição da curva ser linear e passar pela origem.

Medida	(%Δ <sup>Tj</sup> ) <sup>1</sup> ± σ		(%Δ <sup>Tj</sup> ) <sup>2</sup> ± σ		Desvio abs <sup>3</sup> .	Desvio Relat. (%) <sup>4</sup>
	<sup>1</sup> Tratamento					
TA(0)-RM(+1)	24,0	0,2	23,5	0,2	0,47	1,96
TA(0)-RM(-1)	15	1	14	1	0,42	2,85
TA(1)-RM(+1)	14	1	13	1	0,15	1,1
TA(1)-RM(-1)	1	1	1	1	0,04	8
TA(2)-RM(+1)	9,1	0,4	9,0	0,3	0,04	0,5
TA(2)-RM(-1)	1,6	0,8	1,5	0,7	0,07	4,3
TA(3)-RM(+1)	7,97	0,07	7,83	0,07	0,14	1,72
TA(3)-RM(-1)	1	2	1	2	0,10	60
TA(4)-RM(+1)	8	2	8	2	0,13	1,7
TA(4)-RM(-1)	0,17	0,02	0,09	0,02	0,08	47
TA(5)-RM(+1)	0	2	0	2	0,04	3
TA(5)-RM(-1)	4	1	4	1	0,22	5,4

<sup>1</sup> % de massa do componente i que é adsorvido quando submetido ao tratamento "j" calculado empregando a curva de calibração (equação 4.9.5).

<sup>2</sup> % de massa do componente i que é adsorvido quando submetido ao tratamento "j" calculado empregando a hipótese de curvas de calibrações lineares com coeficientes lineares nulos (equação 4.9.6).

<sup>3</sup> Calculado pela correlação: DesvioAbsoluto =  $\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| (\% \Delta_i^T)^j - (\% \Delta_i^T)^l \right|$ ; onde n é o número de repetições de repetições disponíveis para o tratamento j

<sup>4</sup> Calculado pela correlação: DesvioRelativo =  $\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{\left| (\% \Delta_i^T)^j - (\% \Delta_i^T)^l \right|}{(\% \Delta_i^T)^j} * 100$ ; onde n é o número de repetições disponíveis para o tratamento j.

Tabela A5.2.2: Resultados experimentais obtidos para o butirato de etila submetido a diferentes tratamentos e os respectivos desvios no cálculo de  $\% \Delta_j^T$  empregando a curva de calibração para o butirato de etila a suposição da curva ser linear e passar pela origem.

Medida	$(\% \Delta_j^T)^1 \pm \sigma$		$(\% \Delta_j^T)^2 \pm \sigma$		Desvio abs <sup>3</sup> .	Desvio Relat. (%) <sup>4</sup>
	Tratamento					
TA(0)-RM(+1)	16	5	16	5	0,2	1,2
TA(0)-RM(-1)	4,8	0,7	4,7	0,7	0,12	2,51
TA(1)-RM(+1)	18	5	18	5	0,22	1,1
TA(1)-RM(-1)	1	5	-1	3	1,9	39
TA(2)-RM(+1)	5	5	5	5	0,08	5
TA(2)-RM(-1)	11	2	11	2	0,25	2,19
TA(3)-RM(+1)	32	3	31	3	0,60	1,90
TA(3)-RM(-1)	8	1,E+1	8	9	0,2	5
TA(4)-RM(+1)	30	8	30	8	0,6	1,89
TA(4)-RM(-1)	11	3	11	3	0,3	2,6
TA(5)-RM(+1) <sup>5</sup>	-	-	-	-	-	-
TA(5)-RM(-1)	17	2	17	2	0,44	2,57

<sup>1, 2, 3, 4</sup> Idem observações da tabela A5.2.1.

Tabela A5.2.3: Resultados experimentais obtidos para o nonanal submetido a diferentes tratamentos e os respectivos desvios no cálculo de  $\% \Delta_{1}^{Tj}$  empregando a curva de calibração para o nonanal a suposição da curva ser linear e passar pela origem.

Medida	$(\% \Delta_{1}^{Tj})^1 \pm \sigma$		$(\% \Delta_{1}^{Tj})^2 \pm \sigma$		Desvio abs <sup>3</sup> .	Desvio Relat. (%) <sup>4</sup>
	Tratamento					
TA(0)-RM(+1)	32	4	33	4	0,38	1,2
TA(0)-RM(-1)	21	5	21	5	0,32	1,54
TA(1)-RM(+1)	85	8	82	2	4	5
TA(1)-RM(-1)	30	3	31	1	1	3,8
TA(2)-RM(+1)	21	7	22	7	0,20	0,9
TA(2)-RM(-1)	17	3	18	3	0,26	1,50
TA(3)-RM(+1)	67	7	63	1	4	6
TA(3)-RM(-1)	22,2	0,4	22,6	0,5	0,36	1,62
TA(4)-RM(+1)	53	6	54	6	0,72	1,35
TA(4)-RM(-1)	16	3	16	3	0,27	1,69
TA(5)-RM(+1)	5	1	5	1	0,08	1,6
TA(5)-RM(-1)	13	8	12	8	1,23	11,26

<sup>1,2,3</sup> Idem observações da tabela A5.2.1.

Tabela A5.2.4: Resultados experimentais obtidos para o hexanal submetido a diferentes tratamentos e os respectivos desvios no cálculo de  $\% \Delta_1^{T_j}$  empregando a curva de calibração para o hexanal a suposição da curva ser linear e passar pela origem.

Medida	$(\% \Delta_1^{T_j})^1$		$(\% \Delta_1^{T_j})^2$		Desvio abs <sup>3</sup> .	Desvio Relat. (%) <sup>4</sup>
Tratamento						
TA(0)-RM(+1)	31,9	0,6	33,0	0,6	1,01	3,16
TA(0)-RM(-1)	21,4	0,1	22,3	0,1	0,90	4,19
TA(1)-RM(+1)	100	0	100	0	0	0
TA(1)-RM(-1)	46	2	47,0	0,3	1,12	2,50
TA(2)-RM(+1)	47	1	49	1	1,55	3,27
TA(2)-RM(-1)	21,5	0,9	22,4	0,9	0,87	4,07
TA(3)-RM(+1)	69	3	70	1	1,5	2,3
TA(3)-RM(-1)	34	4	35	4	1,3	3,83
TA(4)-RM(+1)	53,32	0,03	59,12	0,03	1,79	3,14
TA(4)-RM(-1)	17	1,E+1	17	1,E+1	0,6	3,8
TA(5)-RM(+1)	52	1	54	1	2	3,95
TA(5)-RM(-1)	21	6	18	7	3	15

<sup>1,2,3</sup> Idem observações da tabela A5.2.1.

Apenas, para o hexanal (nos tratamentos TA=0/RM=+1; TA=0/RM=-1; TA=2/RM=+1; TA=4/RM=+1; TA=5/RM=+1) e o  $\alpha$ -terpineol (nos tratamentos TA=0/RM=+1; TA=1/RM=+1; TA=4/RM=-1) observaram-se que os erros introduzidos pelas suposições acima foram maiores que os erros experimentais. Uma possível explicação para o hexanal deve-se a dois fatos: (1) nestes tratamentos obteve-se uma boa precisão dos dados experimentais para o hexanal; e (2) geralmente quanto menor a concentração do componente na fase fluida (ou seja, menor a RA do componente submetido à cromatografia, ou ainda maior a % de adsorção do componente) maior é o erro relativo da medida provocado pela maior influência nessa região do coeficiente linear obtido da curva de calibração; e como pode ser observado nestes tratamentos a % de adsorção do hexanal mostrou-se elevada.

Tabela A5.4.5: Resultados experimentais obtidos para o  $\alpha$ -terpineol submetido a diferentes tratamentos e os respectivos desvios no cálculo de  $\% \Delta_{1}^{T_j}$  empregando a curva de calibração para o  $\alpha$ -terpineol a suposição da curva ser linear e passar pela origem.

Medida	$(\% \Delta_{1}^{T_j})^1$		$(\% \Delta_{1}^{T_j})^2$		Média Desvio abs <sup>3</sup> .	Média Desvio Relat. (%) <sup>4</sup>
	Tratamento					
TA(0)-RM(+1)	10,5	0,1	10,7	0,1	0,22	2,05
TA(0)-RM(-1)	6	5	6	5	0,4	7
TA(1)-RM(+1)	60,1	0,8	62,6	0,8	2,43	3,24
TA(1)-RM(-1)	20	9	24	5	4,3	29,2
TA(2)-RM(+1)	39	3	41	3	1,5	3,73
TA(2)-RM(-1)	15	7	15	8	0,7	5,0
TA(3)-RM(+1)	100	0	100	0	0	0
TA(3)-RM(-1)	59	4	62	4	2,8	4,84
TA(4)-RM(+1)	7,E+1	2,E+1	8,E+1	2,E+1	3,3	4,44
TA(4)-RM(-1)	52	2	55	2	2,54	4,87
TA(5)-RM(+1)	66,82	-	69,95	-	3,12	4,67
TA(5)-RM(-1)	14	2	14	2	0,83	6,1

<sup>1, 2, 3</sup> Idem observações da tabela A5.4.1.

### APÊNDICE 5.3

#### ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS CONSIDERANDO RELAÇÕES LINEARES ENTRE RAXRM PARA OS COMPONENTES ANALISADOS.

Neste apêndice são apresentados os resultados da análise estatística do planejamento fatorial descrito no item 4.7 empregando como variáveis respostas  $\% \Delta_1^T$  e  $\% \Delta_2^T$ . No estudo dos efeitos dos fatores TA e RM e suas interações nas variáveis respostas  $\% \Delta_1^T$  e  $\% \Delta_2^T$  para cada um dos componentes foi empregado o procedimento GLM do programa SAS (descrito no item 4.11). As análises estatísticas foram realizadas para os seguintes componentes:  $\alpha$ -pineno,  $\Delta^3$ -careno,  $\beta$ -mirceno, trans-2-hexenal, hexanal, octanal, nonanal, decanal, linalol,  $\alpha$ -terpineol, butirato de etila e citronelal. Alguns componentes identificados (valenceno e dodecanal) não foram analisados, por não se obter uma separação adequada dos picos destes componentes com a coluna empregada (DB225), sendo elevados os valores da estimativa dos desvios padrões relativos das medidas destes componentes, mostrando tratar-se de medidas imprecisas. O octanol, outro componente do óleo que foi identificado, não sendo também analisado seus resultados estatisticamente. Numa análise detalhada dos resultados obtidos com o octanol observou-se a existência de um pico que eluia na sua cauda, este pico não foi identificado e o seu tempo de retenção não era registrado. Como não se obteve a separação deste dois picos foram considerados inválidos os dados para o octanol.

Os resultados da análise de variância e significância do teste F para os componentes analisados estatisticamente são apresentados no apêndice 5.3.1.

Para cada um dos componentes estudados, para as duas variáveis respostas em estudo, são apresentados os resultados das observações individuais das repetições e os valores médios destas na forma gráfica, obtida para cada tratamento. São apresentados e analisados os resultados do teste de Duncan (procedimento GLM do SAS).

Na apresentação destes resultados os componentes foram divididos em classes de acordo com sua estrutura química.

Assim como descrito no item A5.1, para alguns componentes obteve-se valores negativos para as variáveis respostas, adotando-se procedimento similar:

⊖  $\% \Delta_1^T$ : O dado experimental é empregado na análise, porém não é apresentado nos gráficos.

⊖  $\% \Delta_1^T$ : O dado experimental é empregado na análise, porém não é apresentado nos gráficos.

Exceção a essa regra ocorreu na análise dos dados  $\alpha$ -pineno e butirato de etila, cuja discussão é apresentada no texto.

## ■ 1- Monoterpenos

### ⊖ 1.1- $\alpha$ -Pineno.

Nas figuras A5.3.1 e A5.3.2 são apresentados os dados experimentais e as médias para as variáveis respostas em estudo  $\% \Delta_1^T$  e  $\% \Delta_1^T$  para o  $\alpha$ -pineno, nos diferentes tratamentos empregados.

Observou-se na figura A5.3.1 um comportamento não esperado de um valor negativo para a % de massa do  $\alpha$ -pineno adsorvido no tratamento TA=4/RM=10. Pelo balanço de massa representado pela equação 4.1.2, verifica-se que somente no caso de uma adição do componente no sistema ou de uma reação química que produza o componente seria possível obter-se um valor negativo da massa adsorvida e conseqüentemente da % de massa do componente adsorvido. Ao serem analisados os cromatogramas referentes a este tratamento observou-se que nessa condição o pico referente ao butirato de etila não é registrado, concluindo-se inicialmente que sua área era zero, ou seja, que este componente não estava sendo detectado na amostra. Uma vez que estes dois picos não apresentaram uma boa separação (picos fundidos com certa resolução), uma explicação encontrada para este fato foi à possibilidade do

pico do butirato de etila quando sua concentração tornou-se muito baixa ter sido totalmente encoberto pelo pico do  $\alpha$ -pineno, gerando um aumento na área do pico do  $\alpha$ -pineno, e conseqüentemente obtendo-se valores elevados da RA (Razão de áreas). Sendo assim estes dados experimentais para este tratamento foram excluídos das análises estatísticas para os dois componentes, o  $\alpha$ -pineno e o butirato de etila.

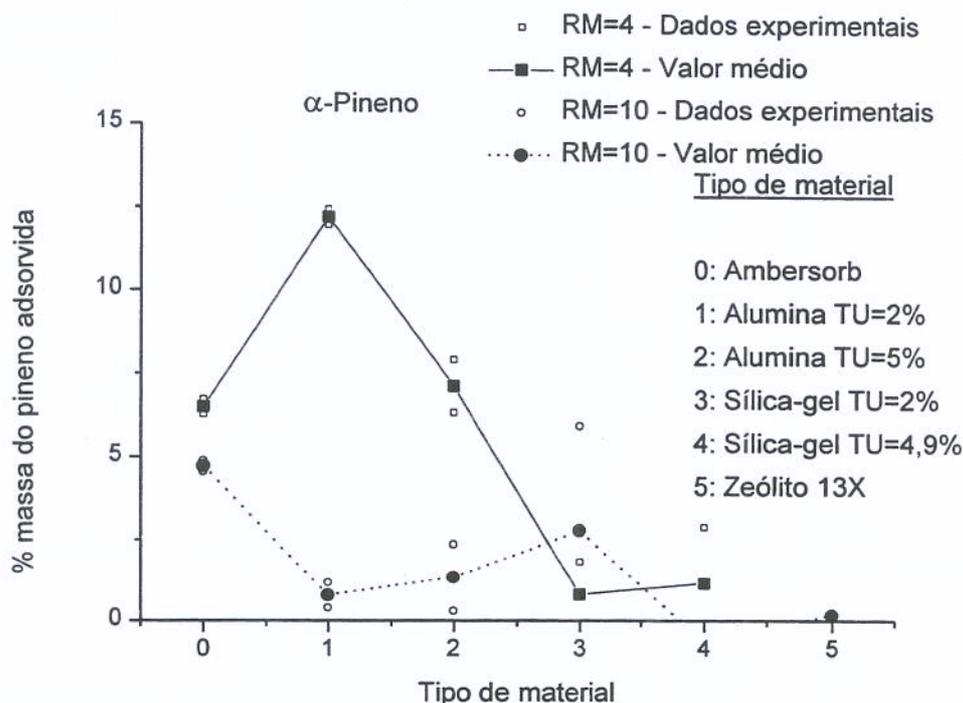


Figura A5.3.1: % de massa do  $\alpha$ -pineno adsorvida do óleo essencial de laranja para os diferentes tratamentos.

Os resultados da análise de variância (tabelas A5.3.1.1 e A5.3.1.2 do apêndice 5.3.1) mostram que a interação entre os efeitos principais (TA e RM) para as variáveis respostas  $\% \Delta_1^T$  e  $\% \Delta_1^B$  são significativos, sendo então aplicado o teste de Duncan, para cada um dos efeitos principais, nos diferentes níveis empregados para o outro efeito.

Na tabela A5.3.1 é apresentado os resultados do teste de Duncan para a variável RM fixando os níveis de TA (letras maiúscula em sobrescrito na

horizontal), e para a variável TA, fixando os níveis de RM (letras minúsculas em sobrescrito na vertical, após o sinal /), sendo a seguir discutido esses resultados.

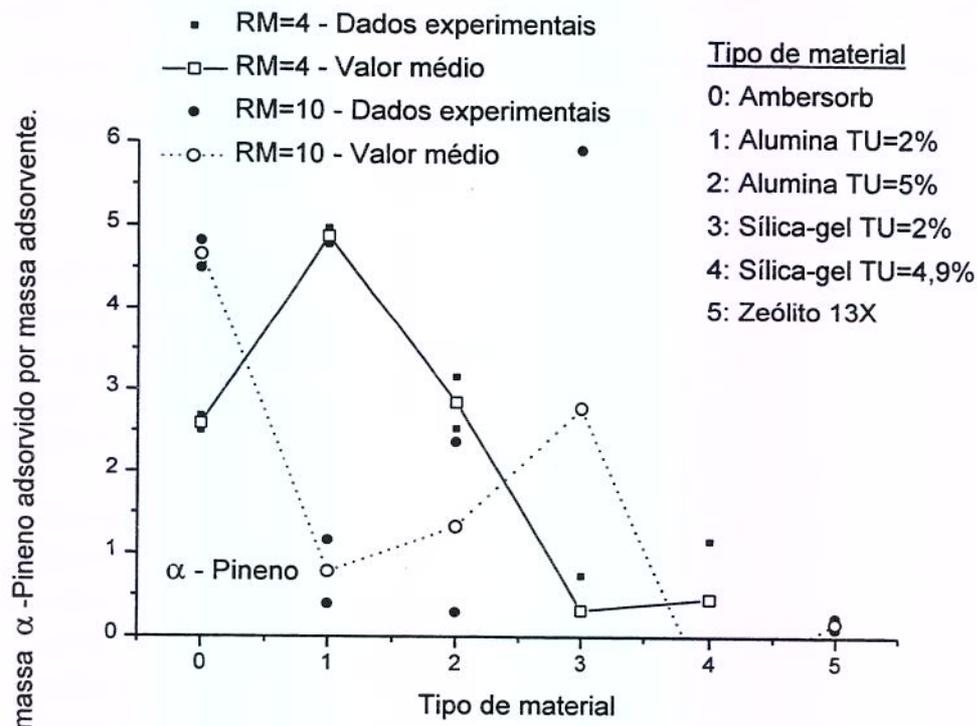


Figura A5.3.2: % de massa do α-pineno adsorvida por massa do adsorvente para os diferentes tratamentos.

Tabela A5.3.1: Teste de Duncan para as médias das variáveis respostas para o α-pineno<sup>1</sup>.

Nível Fator TA	Variável Resposta			
	$\frac{\% \Delta_j^T}{\Delta_j^T}$		$\frac{\% \Delta_j^T}{\Delta_j^T}$	
	RM=4	RM=10	RM=4	RM=10
0	6,4961 <sup>A/b</sup>	4,7213 <sup>B/a</sup>	2,5892 <sup>B/b</sup>	4,6561 <sup>A/a</sup>
1	12,1985 <sup>A/a</sup>	0,7806 <sup>B/a,b</sup>	4,8732 <sup>A/a</sup>	0,7803 <sup>B/a,b</sup>
2	7,127 <sup>A/b</sup>	1,333 <sup>B/a,b</sup>	2,846 <sup>A/b</sup>	1,332 <sup>A/a,b</sup>
3	0,799 <sup>A/c</sup>	2,792 <sup>A/a,b</sup>	0,13185 <sup>A/c</sup>	2,779 <sup>A/a,b</sup>
4	1,137 <sup>A/c</sup>	-0,674 <sup>B/b</sup>	0,4540 <sup>A/c</sup>	-0,6725 <sup>A/b</sup>
5	-	0,16783 <sup>a,b</sup>	-	0,1672 <sup>a,b</sup>

<sup>1</sup>Tratamentos com sobrescrito seguido com mesmas letras maiúsculas na horizontal não tem efeito significativo de RM ao nível de 5%, analisado para cada variável resposta. Tratamento com sobrescrito seguidos com mesmas letras minúsculas (após barra) na vertical não tem efeito significativo de TA ao nível de 5%, analisado para cada variável resposta.

✓ Efeito dos níveis da RM:

- (1) Para a variável resposta  $\% \Delta_1^T$ : Observa-se para todos os materiais uma porcentagem de adsorção muito pequena para RM=10, com tendência de aumento da porcentagem da massa de  $\alpha$ -pineno adsorvida com a diminuição de RM (a exceção do tratamento TA=3 onde o efeito de RM não é significativo), ou seja com o aumento da quantidade de adsorvente para uma mesma massa de óleo. Esta tendência é significativa para os níveis 0, 1, 2 e 4 de TA.
- (2) Para a variável resposta  $\% \Delta_1^T$ : Efeito significativo da RM para os níveis 0 e 1 de TA. Para TA=0 o efeito de RM sobre  $\% \Delta_1^T$  corresponde ao efeito esperado, já para o nível 1 de TA observa-se um comportamento contrário ao esperado. Este efeito esperado, corresponde ao efeito semelhante de RM sobre a variável resposta  $\Gamma_1$ . Esse comportamento (também observado para o  $\beta$ -mirceno) pode ser explicado por um efeito de competição dos componentes do óleo pelos sítios de adsorção do material. Para este material, observa-se que  $\alpha$ -pineno praticamente não foi adsorvido para RM=10, onde outros componentes foram adsorvidos preferencialmente, porém para RM=4 observa-se uma adsorção do  $\alpha$ -pineno. Assim, para RM=10 a  $\% \Delta_1^T$  é muito pequena ( $\alpha$ -pineno praticamente não é adsorvido) e para RM=4, o  $\alpha$ -pineno já é adsorvido fazendo com que o valor de  $\% \Delta_1^T$  seja maior.

✓ Efeito dos níveis do TA: No estudo dos efeitos dos níveis do fator TA para os dois níveis de RM empregados observou-se aqui, assim como para os demais componentes, que os resultados comparando as médias dos níveis do fator TA foram iguais para as duas variáveis respostas ( $\% \Delta_1^T$  e  $\% \Delta_1^T$ ), para cada um dos níveis de RM empregados, deste modo será feita uma análise geral para as duas variáveis respostas. Este procedimento será adotado para todos os

componentes onde foi verificado efeito da interação para as duas variáveis respostas. De acordo com os resultados do teste de Duncan apresentados na tabela acima se tem:

- (1) Para o nível de RM=4 o TA=1 foi o material com maior média para as duas variáveis respostas, seguido pelos grupos formados pelos níveis 2 e 0 de TA e pelos níveis 4 e 3 de TA onde não foi verificado diferença significativa entre as médias dentro de cada grupo.
- (2) Para o nível de RM=10, TA=0 foi o material que apresentou a maior média para as duas variáveis respostas, seguido pelos grupos formados pelos níveis 0, 3, 2, 1 e 5 de TA e pelos níveis 3, 2, 1, 5 e 4 de TA, não sendo verificado diferença significativa entre as médias destes grupos.

#### 1.2- $\beta$ -Mirceno.

A seguir, são apresentados nas figuras A5.3.3 e A5.3.4 os dados experimentais e as médias para as variáveis respostas em estudo  $\% \Delta_{\Gamma}^T$  e  $\% \Delta_{\Gamma}^T$  nos diferentes tratamentos empregados, obtidos para o  $\beta$ -mirceno.

Os resultados da análise de variância (tabela A5.3.1.3 e A5.3.1.4 do apêndice 5.3.1) dos dados experimentais para o  $\beta$ -mirceno mostram que a interação entre os efeitos principais (TA e RM) para as duas variáveis respostas em estudo,  $\% \Delta_{\Gamma}^T$  e  $\% \Delta_{\Gamma}^T$ , são significativos. Na tabela A5.3.2 são apresentados os resultados do teste de Duncan para a variável RM fixando os níveis de TA (letras maiúscula em sobrescrito na horizontal), e para a variável TA, fixando os níveis de RM (letras minúsculas em sobrescrito na vertical, após o sinal /).

O resultado da aplicação do teste de Duncan para determinar quais níveis dos efeitos principais são significativamente diferentes para as variáveis respostas  $\% \Delta_{\Gamma}^T$  e  $\% \Delta_{\Gamma}^T$  foi semelhante ao resultado do teste de Duncan para as variáveis respostas  $M_i$  e  $\Gamma_i$  respectivamente (ver apêndice 5.1).

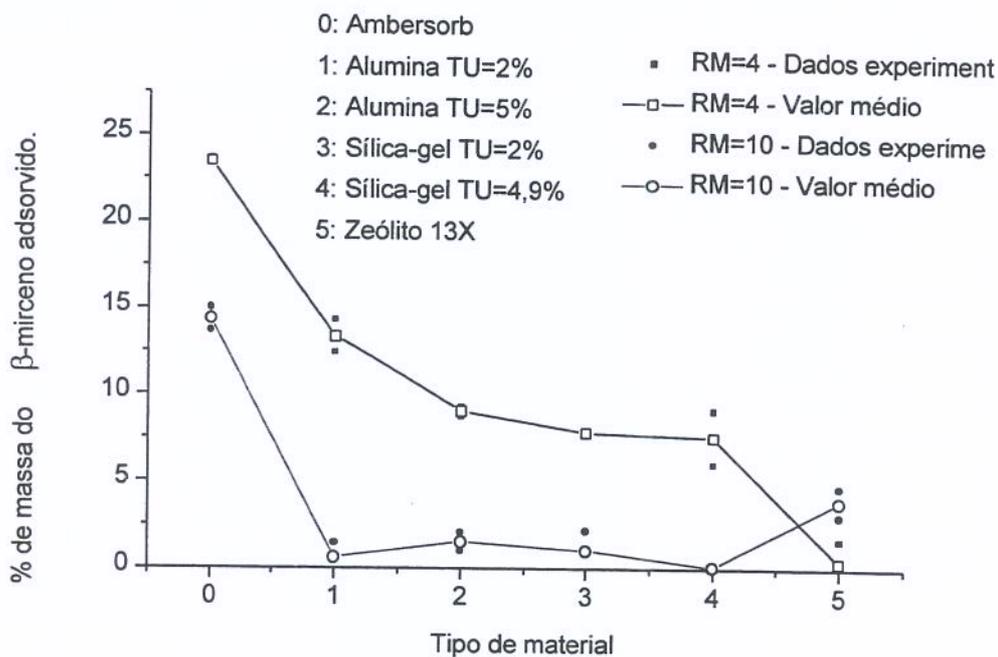


Figura A5.3.3: % de massa do  $\beta$ -mirceno adsorvida do óleo essencial de laranja para os diferentes tratamentos.

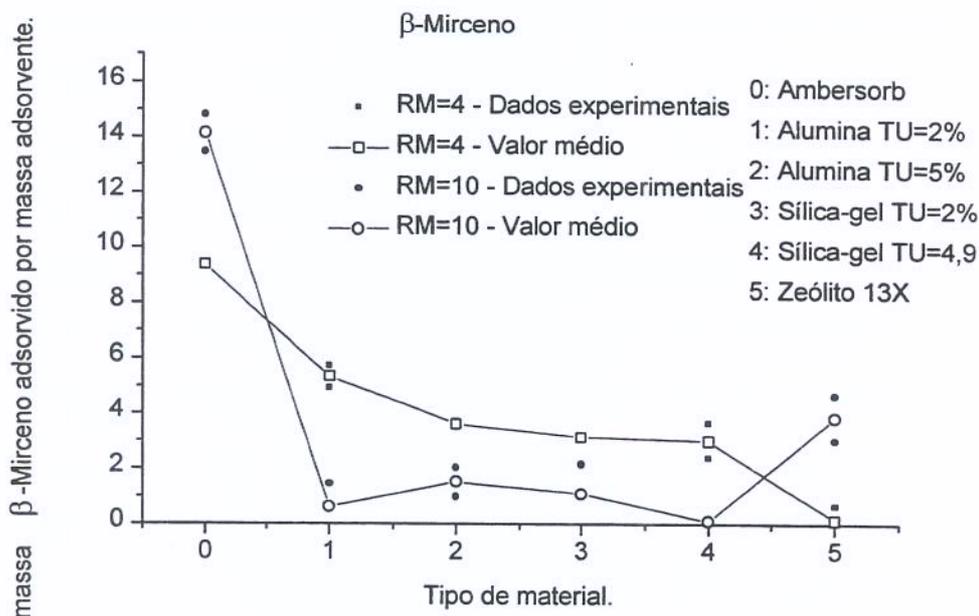


Figura A5.3.4: % de massa do  $\beta$ -mirceno adsorvida por massa do adsorvente para os diferentes tratamentos.

Tabela A5.3.2: Teste de Duncan para as médias das variáveis respostas nos diferentes níveis da variável RM, fixando a variável TA, e vice-versa, para o  $\beta$ -mirceno <sup>1</sup>.

Nível Fator TA	Variável Resposta			
	$\% \Delta_i^{T_j}$		$\% \Delta_i^{T_j}$	
	RM=4	RM=10	RM=4	RM=10
0	23,4843 <sup>A/a</sup>	14,3499 <sup>B/a</sup>	9,3606 <sup>B/a</sup>	14,1519 <sup>A/a</sup>
1	13,363 <sup>A/b</sup>	0,618 <sup>B/c</sup>	5,3381 <sup>A/b</sup>	0,6179 <sup>B/c</sup>
2	9,0444 <sup>A/c</sup>	1,5313 <sup>B/b,c</sup>	3,6125 <sup>A/c</sup>	1,5299 <sup>A/b,c</sup>
3	7,834 <sup>A/c</sup>	1,091 <sup>B/c</sup>	3,1243 <sup>A/c</sup>	1,086 <sup>A/c</sup>
4	7,564 <sup>A/c</sup>	0,091 <sup>B/c</sup>	3,0205 <sup>A/c</sup>	0,091 <sup>B/c</sup>
5	0,350 <sup>A/d</sup>	3,854 <sup>A/b</sup>	0,1402 <sup>A/d</sup>	3,8396 <sup>A/b</sup>

<sup>1</sup>Idem observação da tabela A5.3.1

#### ✓ Efeito dos níveis da RM:

Com relação ao efeito dos níveis da RM observou-se o mesmo resultado para as variáveis respostas  $\% \Delta_i^{T_j}$  e  $M_i$ , e  $\Gamma_i$  e  $\% \Delta_i^{T_j}$ , ou seja:

- (1) Para os níveis de TA onde observou-se efeito significativo de RM para a variável resposta  $M_i$ , observou se também efeito significativo sobre a variável resposta  $\% \Delta_i^{T_j}$ . Quando se diminui o nível de RM observa-se um aumento da massa do  $\beta$ -mirceno adsorvido, e um aumento da % do  $\beta$ -mirceno adsorvido. O mesmo ocorrendo para as variáveis  $\Gamma_i$  e  $\% \Delta_i^{T_j}$ , observando se que para os níveis de TA onde com o aumento de RM obteve uma diminuição de  $\Gamma_i$ , obteve-se também uma diminuição de  $\% \Delta_i^{T_j}$  (níveis 1 e 4). O efeito contrário de RM sob esta variável resposta foi observado para o nível 0 de TA. Nos demais níveis de TA (2,3 e 5) não foi verificado efeito significativo de RM em  $\% \Delta_i^{T_j}$ .

### ✓ Efeito dos níveis do TA:

Com relação ao efeito dos níveis de TA observou-se resultados semelhantes para as variáveis respostas  $\% \Delta_1^T$  e  $M_i$ , e  $\Gamma_i$  e  $\% \Delta_1^T$ , e de acordo com o resultado do teste de Duncan da tabela acima:

- (1) Para o nível de RM=4 o TA=0 foi o material com maior média para as duas variáveis respostas ( $\% \Delta_1^T$  e  $\% \Delta_1^T$ ), seguido pelo nível 1 de TA, pelo grupo formado pelos níveis 2, 3 e 4 de TA, e posteriormente nível 5 de TA que foi o tratamento que apresentou menor média. Dentro do grupo citado não foi observada diferença significativa entre as médias dos tratamentos.
- (2) Para o nível de RM=10, TA=0 foi o material com maior média para as duas variáveis respostas. Seguido pelo grupo formado pelos níveis 5 e 2 de TA, e posteriormente pelo grupo formado pelos níveis 2, 3, e 1 de TA, onde dentro dos grupos não se observou diferença significativa nas médias das variáveis respostas.

## ■ 2- Aldeídos alifáticos

### ● 2.1- Hexanal.

As figuras A5.3.5 e A5.3.6 apresentam os dados experimentais e as médias para as variáveis respostas em estudo  $\% \Delta_1^T$  e  $\% \Delta_1^T$  para os diferentes tratamentos empregados, obtidos para o hexanal.

Os resultados das análises de variância (tabelas A5.3.1.5 e A5.3.1.6 do apêndice 5.3.1) dos dados experimentais para o  $\beta$ -hexanal mostram que a interação entre os efeitos principais (TA e RM) para a variável resposta  $\% \Delta_1^T$  é significativa, porém para a variável resposta  $\% \Delta_1^T$  a interação entre os efeitos principais e o efeito de RM não são significativos. Na tabela A5.3.3 são apresentados os resultados do teste de Duncan, onde para a variável resposta  $\% \Delta_1^T$  foi aplicado sob os dois níveis de RM fixando os níveis de TA (letras maiúscula em sobrescrito na horizontal)., e para a variável TA, fixando os níveis

de RM (letras minúsculas em sobrescrito na vertical, após o sinal /). Para a variável resposta  $\frac{\% \Delta T_j}{\Delta T_j}$  o teste de Duncan foi aplicado para determinar em quais níveis de TA as médias são significativamente diferentes, sem fixar o nível de RM, uma vez que não foi observada interação entre os efeitos principais e RM não tem efeito significativo sobre a variável resposta.

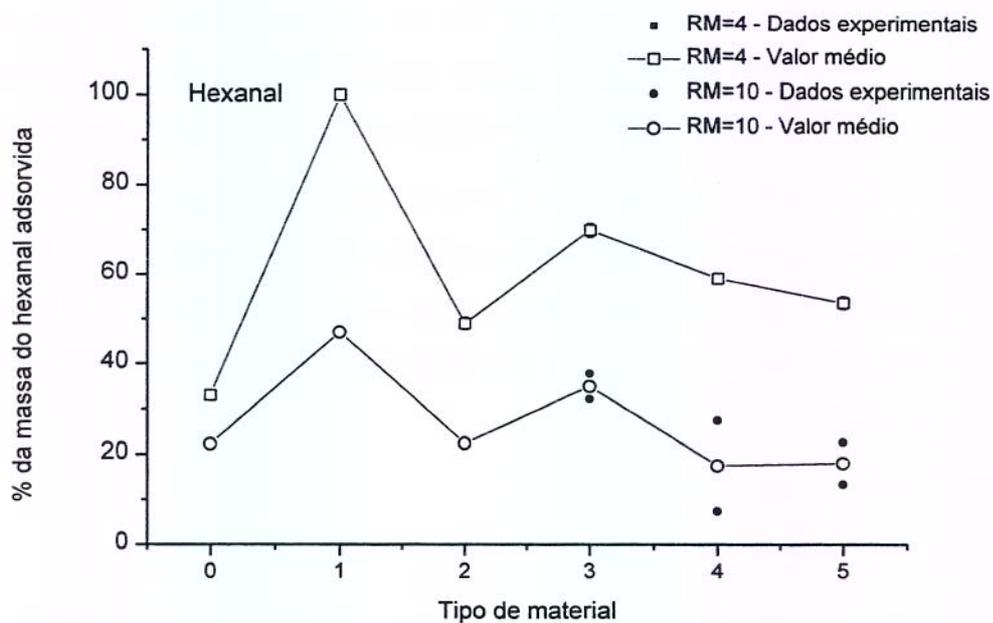


Figura A5.3.5: % de massa do hexanal adsorvida do óleo essencial de laranja para os diferentes tratamentos.

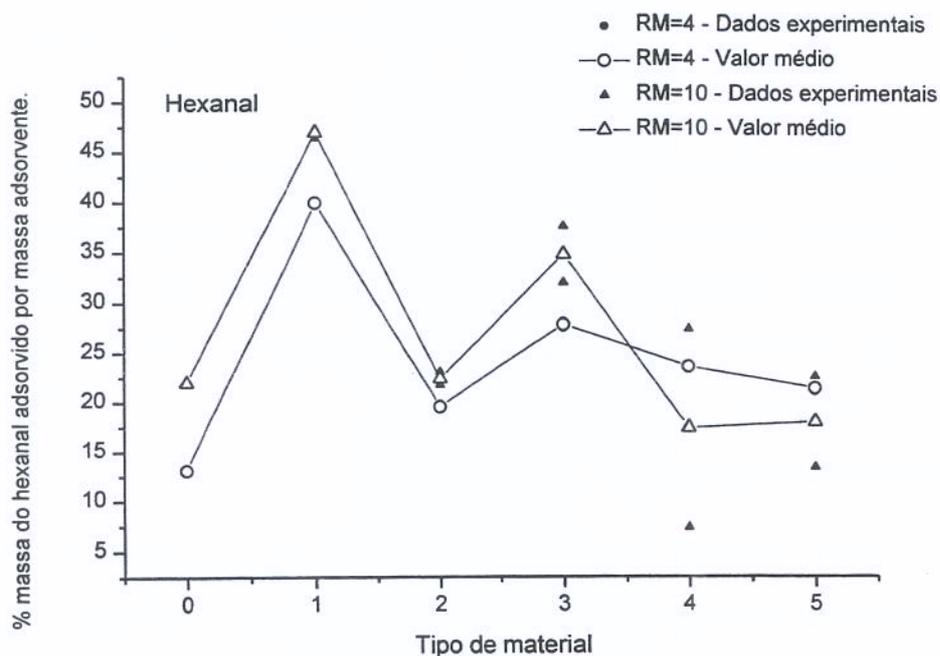


Figura A5.3.6: % de massa do hexanal adsorvida por massa do adsorvente para os diferentes tratamentos.

Tabela A5.3.3: Teste de Duncan para as médias das variáveis respostas nos diferentes níveis da variável RM, fixando a variável TA, e vice-versa, para o hexanal <sup>1</sup>.

Nível Fator TA	Variável Resposta		
	$\% \Delta_1^J$		$\% \Delta_1^J$
	RM=4	RM=10	
0	32,958 <sup>A/f</sup>	22,268 <sup>B/b,c</sup>	17,549 <sup>c</sup>
1	100 <sup>A/a</sup>	47,005 <sup>B/a</sup>	43,465 <sup>a</sup>
2	48,956 <sup>A/e</sup>	22,389 <sup>B/b,c</sup>	20,963 <sup>c</sup>
3	69,902 <sup>A/b</sup>	34,974 <sup>B/a,b</sup>	29,711 <sup>b</sup>
4	59,12 <sup>A/c</sup>	17,41 <sup>A/c</sup>	18,376 <sup>c</sup>
5	53,662 <sup>A/d</sup>	18,029 <sup>B/b,c</sup>	19,677 <sup>c</sup>

<sup>1</sup>Idem observação da tabela A5.3.1.

✓ Efeito dos níveis da RM:

Com relação ao efeito dos níveis da RM observou-se o mesmo resultado para as variáveis respostas  $\% \Delta_1^T$  e  $M_i$ , ou seja:

- (1) Para os níveis de TA onde observou-se efeito significativo de RM para a variável resposta  $M_i$ , observou se também efeito significativo sobre a variável resposta  $\% \Delta_1^T$  (níveis 0, 1, 2, 3 e 5). Quando se diminui o nível de RM observou-se um aumento da massa do hexanal adsorvido, e um aumento da % do hexanal adsorvido.

✓ Efeito dos níveis de TA:

Com relação ao efeito dos níveis de TA observou-se pequenas diferenças nos resultados para as variáveis respostas  $\% \Delta_1^T$  e  $M_i$  para  $RM=4$ . De acordo com o resultado do teste de Duncan da tabela acima:

- (1) Para o nível de  $RM=4$  houve diferença significativa entre a média da variável resposta  $\% \Delta_1^T$  de todos os níveis de TA, cuja ordem decrescente é dado por: 1, 3, 4, 5, 2 e 0
- (2) Para o nível de  $RM=10$ , os níveis 1 e 3 de TA apresentaram as maiores médias para a variável resposta  $\% \Delta_1^T$ , seguido pelo grupo formado pelos níveis 3, 2, 0 e 5 de TA, e posteriormente pelo grupo formado pelos níveis 2, 0, 5 e 4, onde dentro dos grupos não observou-se diferença significativa das médias das variáveis respostas.

Para a variável resposta  $\% \Delta_1^T$ :

- (1) Obteve-se uma maior média para o nível 1 de TA, significativamente diferente dos demais níveis, seguido pelo nível 3, e o grupo formado pelos níveis 5, 4, 2 e 0, sendo que neste grupo as médias não diferiram significativamente.

☉ **2.2- Octanal.**

As figuras A5.3.7 e A5.3.8 apresentam os dados experimentais e as médias para as variáveis respostas em estudo  $\% \Delta_1^{T_j}$  e  $\% \Delta_1^{T_j}$  para os diferentes tratamentos empregados, obtidos para o octanal.

Dos resultados da análise de variância (tabelas A5.3.1.7 e A5.3.1.8 do apêndice 5.3.1) para o octanal conclui-se que a interação entre os efeitos principais (TA e RM) para as variáveis respostas  $\% \Delta_1^{T_j}$  e  $\% \Delta_1^{T_j}$  são significativos, sendo então aplicado o teste de Duncan, para cada um dos efeitos principais, nos diferentes níveis empregados para o outro efeito, cujos resultados são apresentados na tabela A5.3.4 e discutidos a seguir.

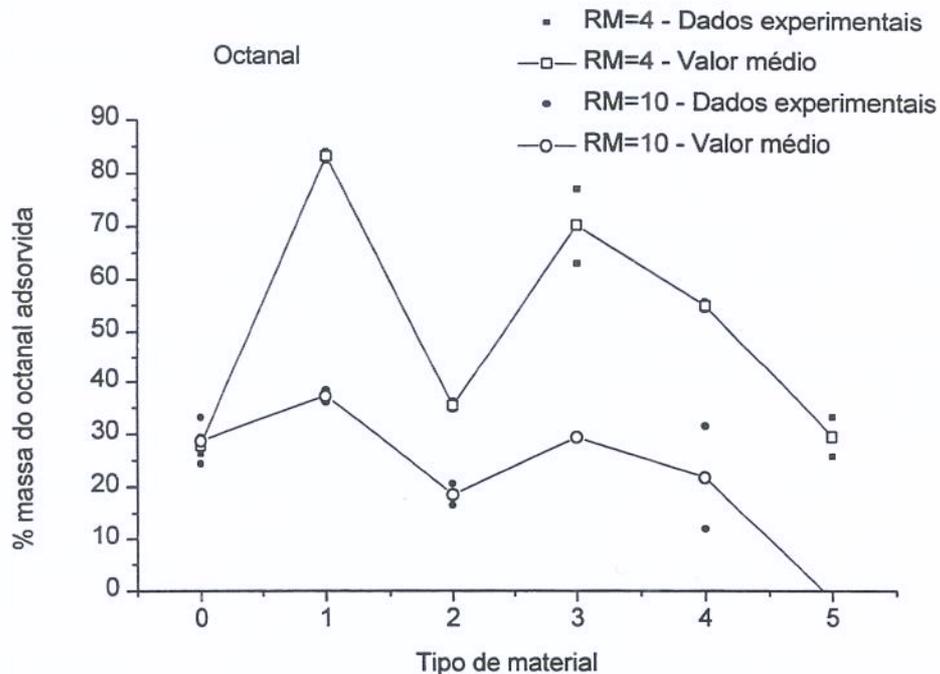


Figura A5.3.7: % de massa do octanal adsorvida do óleo essencial de laranja para os diferentes tratamentos.

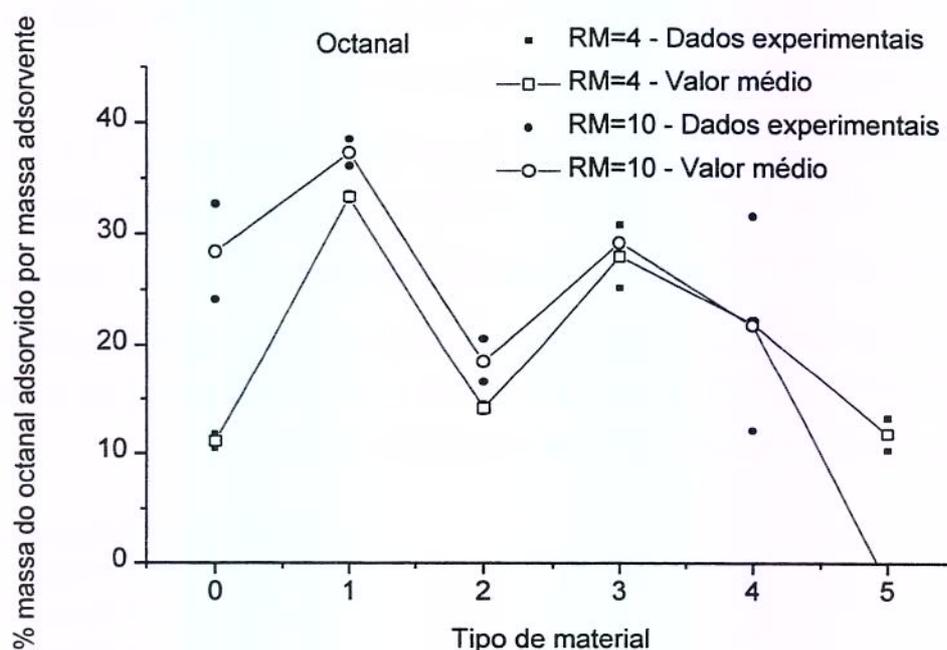


Figura 5.3.8: % de massa do octanal adsorvida por massa do adsorvente para os diferentes tratamentos.

Tabela 5.3.4: Teste de Duncan para as médias das variáveis respostas nos diferentes níveis da variável RM, fixando a variável TA, e vice-versa, para o octanal<sup>1</sup>.

Ível	Variável Resposta			
	$\% \Delta_{T_j}^T$		$\% \Delta_{T_j}^T$	
	RM=4	RM=10	RM=4	RM=10
A	27,86 <sup>A/d</sup>	28,81 <sup>A/a</sup>	11,103 <sup>A/d</sup>	28,414 <sup>A/a</sup>
	83,33 <sup>A/a</sup>	37,337 <sup>B/a</sup>	33,288 <sup>A/a</sup>	37,321 <sup>A/a</sup>
	35,53 <sup>A/d</sup>	18,605 <sup>B/a</sup>	14,192 <sup>A/d</sup>	18,589 <sup>A/a</sup>
b	70,438 <sup>A/</sup>	29,424 <sup>A/a</sup>	28,013 <sup>A/b</sup>	29,283 <sup>A/a</sup>
c	55,123 <sup>A/</sup>	21,886 <sup>A/a</sup>	22,01 <sup>A/c</sup>	21,856 <sup>A/a</sup>
d	29,626 <sup>A/</sup>	-1,84 <sup>B/b</sup>	11,81 <sup>A/d</sup>	-1,834 <sup>B/b</sup>

<sup>1</sup>Idem observação da tabela A5.3.1.

✓ Efeito dos níveis da RM:

- (1) Para a variável resposta  $\% \Delta_1^{T_j}$ : Nos níveis 1, 2, e 5 de TA verificou-se um efeito significativo de RM sob esta variável resposta, observando-se que com o aumento de RM ocorre uma diminuição da % de massa do octanal adsorvida.
- (2) Para a variável resposta  $\% \Delta_1^{T_j}$ : Não existe efeito significativo de RM para os materiais empregados, com exceção de TA=5.

✓ Efeito dos níveis de TA:

- (1) No nível de RM=4 os seguintes níveis de TA apresentaram médias para as duas variáveis respostas significativamente diferentes em ordem decrescentes: 1, 3 e 4, seguidas pelo grupo formado pelos níveis 2, 5 e 0 de TA onde não existem diferença significativa das médias das variáveis respostas.
- (3) No nível de RM=10 apenas o nível 5 de TA obteve médias para as duas variáveis respostas que são significativamente diferentes das demais, corresponde ao tratamento que apresentou as menores médias para as duas variáveis respostas.

O tratamento TA=5/RM=10 apresentou valores negativos para as duas variáveis respostas, porém o limite de confiança das médias para estas medidas, empregando-se a equação de Student, é dado pelo intervalo (-8,70; 6,87), para ambas variáveis respostas com um grau de confiança de 95%. Assim estes valores negativos podem ser atribuídos ao erro experimental.

● **2.3. Nonanal.**

As figuras A5.3.9 e A5.3.10 apresentam os dados experimentais e as médias para as variáveis respostas em estudo  $\% \Delta_1^{T_j}$  e  $\% \Delta_1^{T_j}$  para os diferentes tratamentos empregados, obtidos para o nonanal.

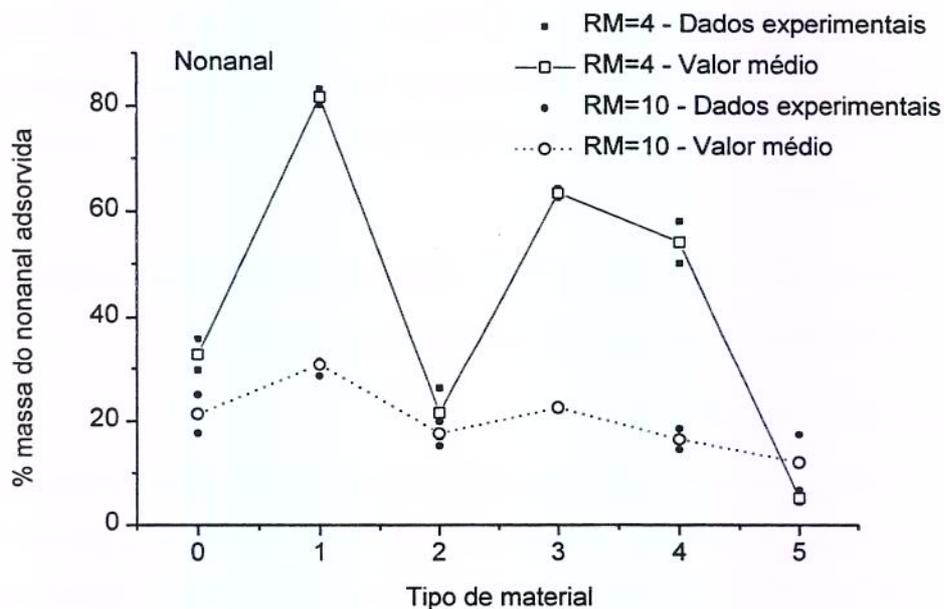


Figura A5.3.9: % de massa do nonanal adsorvida do óleo essencial de laranja para os diferentes tratamentos.

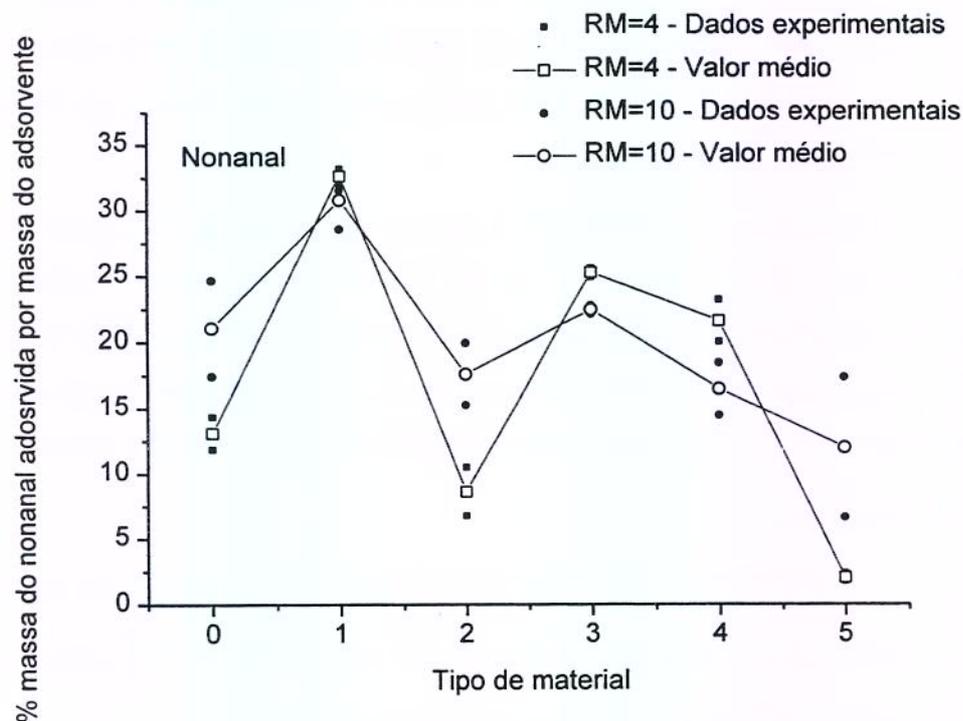


Figura A5.3.10: % de massa do nonanal adsorvida por massa do adsorvente para 9os diferentes tratamentos.

Dos resultados da análise de variância (tabela A5.2.9 e A5.2.10 do apêndice 5.2) para o nonanal conclui-se que a interação entre os efeitos principais (TA e RM) para as variáveis respostas  $\% \Delta_1^T$  e  $\% \Delta_1^J$  são significativos, sendo então aplicado o teste de Duncan, para cada um dos efeitos principais, nos diferentes níveis empregados para o outro efeito, cujos resultados são apresentados na tabela A5.3.5.

Tabela A5.3.5: Teste de Duncan para as médias das variáveis respostas nos diferentes níveis da variável RM, fixando a variável TA, e vice-versa, para o nonanal<sup>1</sup>.

Nível Fator TA	Variável Resposta			
	$\% \Delta_1^T$		$\% \Delta_1^J$	
	RM=4	RM=10	RM=4	RM=10
0	32,854 <sup>A/c</sup>	21,348 <sup>A/a,b</sup>	13,096 <sup>A/c</sup>	21,054 <sup>A/a,b</sup>
1	81,743 <sup>A/a</sup>	30,813 <sup>B/a</sup>	32,6554 <sup>A/a</sup>	30,799 <sup>A/a</sup>
2	21,59 <sup>A/d</sup>	17,613 <sup>A/b</sup>	8,624 <sup>A/d</sup>	17,599 <sup>A/b</sup>
3	63,455 <sup>A/b</sup>	22,582 <sup>B/a,b</sup>	25,308 <sup>A/b</sup>	22,480 <sup>B/a,b</sup>
4	54,187 <sup>A/b</sup>	16,485 <sup>B/b</sup>	21,637 <sup>A/b</sup>	16,491 <sup>A/b</sup>
5	5,139 <sup>A/e</sup>	12,042 <sup>A/b</sup>	2,049 <sup>A/e</sup>	11,997 <sup>A/b</sup>

<sup>1</sup>Idem observação da tabela A5.3.1.

Dos resultados do teste de Duncan da tabela A5.3.5 podemos concluir:

✓ Efeito dos níveis da RM:

Para estudo do efeito dos níveis da RM, observou-se o mesmo resultado para as variáveis respostas  $\% \Delta_1^T$  e  $M_i$ , e  $\Gamma_i$  e  $\% \Delta_1^J$ , ou seja:

- (1) Para a variável resposta  $\% \Delta_1^T$ : Observou-se efeito significativo de RM para os níveis 1, 3 e 4 de TA, e quando eleva-se o nível de RM, obtém-se uma

diminuição da massa do nonanal adsorvido e uma diminuição da porcentagem do nonanal adsorvido.

- (2) Para a variável resposta  $\% \Delta_1^T$ : A RM teve influencia significativa sob esta variável resposta apenas para o nível 3 de TA. Para a variável resposta  $\Gamma_i$ , o nível de RM não teve influência significativa em nenhum dos níveis de TA.

✓ Efeito dos níveis de TA:

No estudo do efeito dos níveis de TA observou-se pequenas diferenças nos resultados entre as variáveis respostas  $\% \Delta_1^T$  e  $M_i$ , e  $\Gamma_i$  e  $\% \Delta_1^T$ , para ambos os níveis de RM, e de acordo com o resultado do teste de Duncan da tabela acima:

- (1) Para o nível de RM=4 o TA=1 foi o material com maior média para as duas variáveis respostas ( $\% \Delta_1^T$  e  $\% \Delta_1^T$ ), cuja média apresentou diferença significativa das médias dos demais níveis. Em seguida, por ordem decrescente, vem o grupo formado pelos níveis 3 e 4 de TA, e os níveis 0, 2 e 5, que apresentaram diferenças significativas entre suas médias para ambas variáveis respostas.
- (2) Para o nível de RM=10, TA=1 foi o material com maior média para as duas variáveis respostas, porém esta média não teve diferença significativa das médias dos níveis 0 e 3 de TA. As médias dos níveis 0, 3, 4, 2 e 5 de TA não apresentaram diferenças significativas para as duas variáveis respostas em estudo.

Observa-se aqui que quando empregou-se como variável resposta  $\% \Delta_1^T$  para RM=4, detectou-se diferenças significativas entre tipos de materiais (níveis 0 e 2) que empregando a variável resposta  $\Gamma_i$ , não foi detectado.

☉ **2.4- Decanal.**

As figuras A5.3.11 e A5.3.12 apresentam os dados experimentais e as médias para as variáveis respostas em estudo  $\% \Delta_1^T$  e  $\% \Delta_2^T$  para os diferentes tratamentos empregados, obtidos para o decanal.

Dos resultados da análise de variância (tabela A5.3.1.11 e A5.3.1.12 do apêndice 5.3.1) para o decanal conclui-se que a interação entre os efeitos principais (TA e RM) para as variáveis respostas  $\% \Delta_1^T$  e  $\% \Delta_2^T$  são significativos, sendo então aplicado o teste de Duncan, para cada um dos efeitos principais, nos diferentes níveis empregados para o outro efeito, cujos resultados são apresentados na tabela A5.3.6, sendo discutidos a seguir.

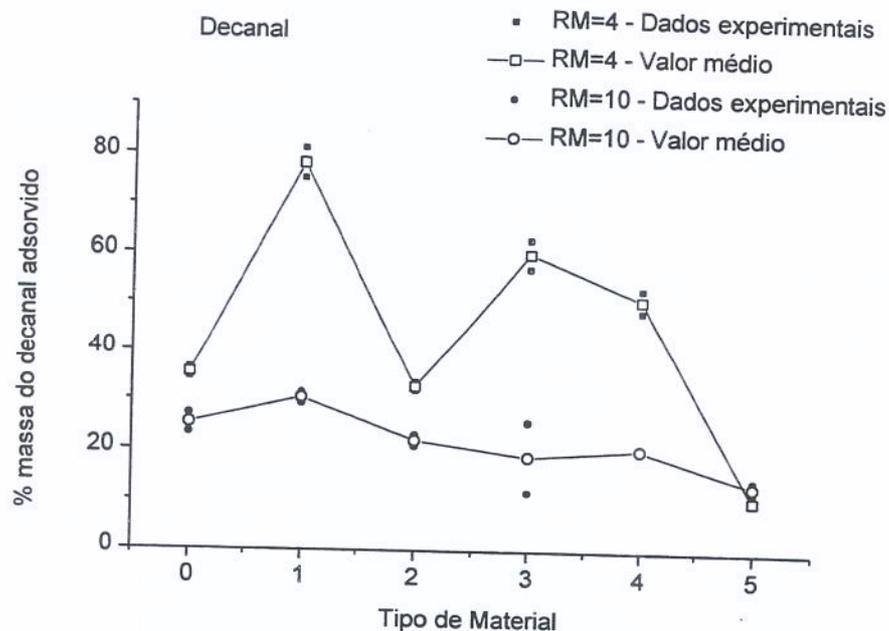


Figura A5.3.11: % de massa do decanal adsorvida do óleo essencial de laranja para os diferentes tratamentos.

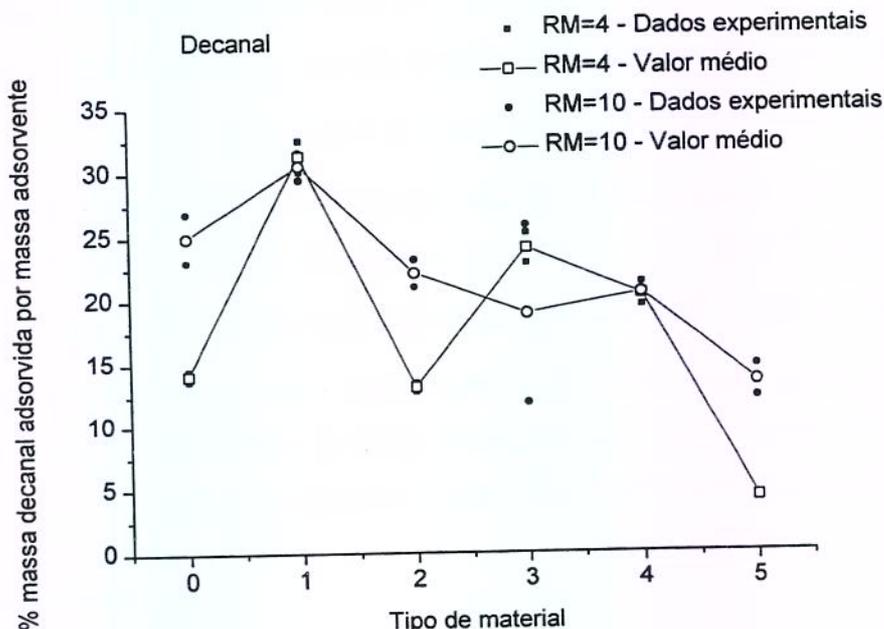


Figura A5.3.12: % de massa do decanal adsorvida por massa do adsorvente para os diferentes tratamentos.

Tabela A5.3.6: Teste de Duncan para as médias das variáveis respostas nos diferentes níveis da variável RM, fixando a variável TA, e vice-versa, para o decanal<sup>1</sup>.

Nível Fator TA	Variável Resposta			
	$\% \Delta_1^{T_j}$		$\% \Delta_1^{T_j}$	
	RM=4	RM=10	RM=4	RM=10
0	35,397 <sup>A/d</sup>	25,308 <sup>B/a</sup>	14,11 <sup>B/d</sup>	24,96 <sup>A/a</sup>
1	78,323 <sup>A/a</sup>	30,548 <sup>B/a</sup>	31,289 <sup>A/a</sup>	30,534 <sup>A/a</sup>
2	32,935 <sup>A/d</sup>	22,123 <sup>B/a,b</sup>	13,155 <sup>B/d</sup>	22,105 <sup>A/a,b</sup>
3	60,296 <sup>A/b</sup>	18,949 <sup>B/a,b</sup>	24,048 <sup>A/b</sup>	18,885 <sup>A/a,b</sup>
4	51,064 <sup>A/c</sup>	20,511 <sup>B/a,b</sup>	20,3901 <sup>A/c</sup>	20,481 <sup>A/a,b</sup>
5	10,67 <sup>A/e</sup>	13,548 <sup>A/b</sup>	4,254 <sup>B/e</sup>	13,496 <sup>A/b</sup>

<sup>1</sup>Idem observação da tabela A5.3.1.

✓ Efeito dos níveis de RM:

- (1) Para a variável resposta  $\% \Delta_1^{T_j}$ : Obeve-se um efeito significativo de RM sob esta variável resposta, para todos os níveis de TA, com exceção de TA=5.

Para os níveis de TA onde o efeito de RM foi significativo, observa-se que com o aumento de RM ocorre uma diminuição da % de massa do decanal adsorvida.

- (2) Para a variável resposta  $\% \Delta_1^T$ : Foi observado um efeito significativo de RM para os níveis 0, 2 e 5 de TA, correspondendo ao efeito esperado para condições onde a saturação da curva de adsorção ainda não foi atingido.

✓ Efeito dos níveis de TA:

- (1) No nível de RM=4 obteve-se os seguintes grupos formados por níveis de TA onde não existem diferença significativa, em ordem decrescente da média das duas variáveis respostas: (1 e 3), (4) e (2, 5 e 0).
- (2) No nível de RM=10 apenas o nível 5 de TA obteve médias para as duas variáveis respostas que são significativamente diferentes dos demais, corresponde ao tratamento que apresentou as menores médias para as duas variáveis respostas.

⊖ **2.5- trans-2-Hexenal**

As figuras A5.3.13 e A5.3.14 apresentam os dados experimentais e as médias para as variáveis respostas em estudo  $\% \Delta_1^T$  e  $\% \Delta_2^T$  para os diferentes tratamentos empregados, obtidos para o trans-2-hexenal.

Dos resultados da análise de variância (tabela A5.3.1.13 e A5.3.1.14 do apêndice 5.3.1) para o trans-2-hexenal conclui-se que a interação entre os efeitos principais (TA e RM) para as variáveis respostas  $\% \Delta_1^T$  e  $\% \Delta_2^T$  são significativos, sendo então aplicado o teste de Duncan, para cada um dos efeitos principais, nos diferentes níveis empregados para o outro efeito, cujos resultados são apresentados na tabela A5.3.7, sendo discutidos a seguir.

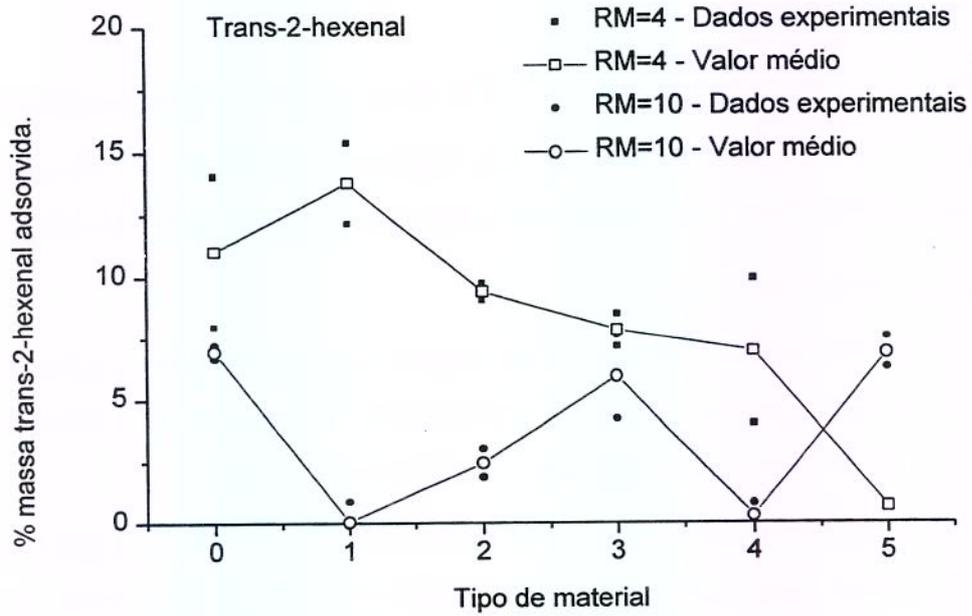


Figura A5.3.13: % de massa do trans-2-hexenal adsorvida do óleo essencial de laranja para os diferentes tratamentos.

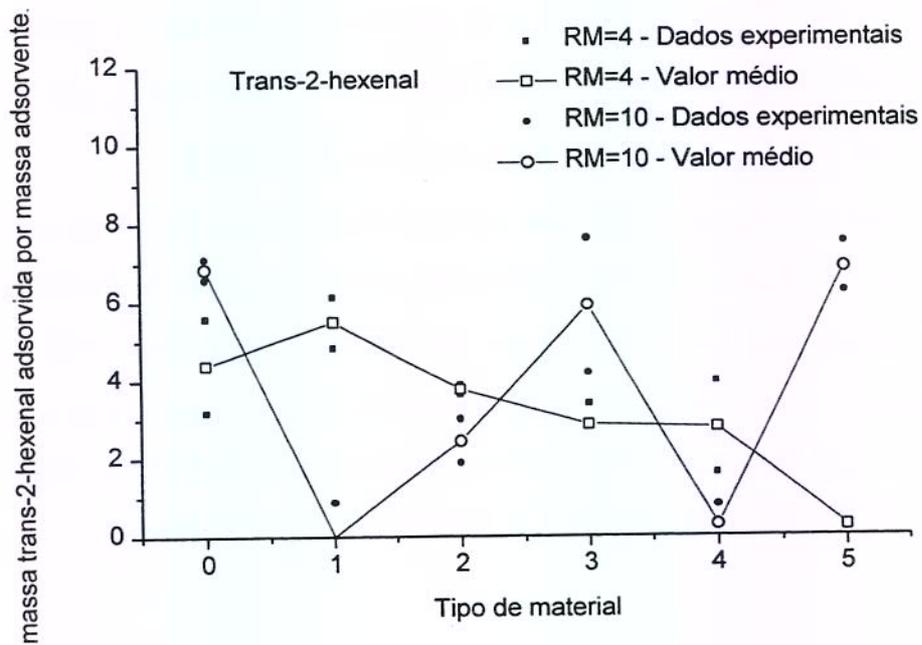


Figura A5.3.14: % de massa do trans-2-hexenal adsorvida por massa do adsorvente para os diferentes tratamentos.

Tabela A5.3.7: Teste de Duncan para as médias das variáveis respostas nos diferentes níveis da variável RM, fixando a variável TA, e vice-versa, para o trans-2-hexenal<sup>1</sup>.

Nível Fator TA	Variável Resposta			
	$\% \Delta_{T_j}^T$		$\% \Delta_{T_j}^T$	
	RM=4	RM=10	RM=4	RM=10
0	11,018 <sup>A/a</sup>	6,948 <sup>A/a</sup>	4,392 <sup>A/a</sup>	6,852 <sup>A/a</sup>
1	13,77 <sup>A/a</sup>	0,039 <sup>B/b</sup>	5,501 <sup>A/a</sup>	0,039 <sup>B/b</sup>
2	9,4343 <sup>A/a</sup>	2,4463 <sup>B/b</sup>	3,7682 <sup>A/a</sup>	2,4445 <sup>A/b</sup>
3	7,848 <sup>A/a,b</sup>	5,940 <sup>A/a</sup>	2,865 <sup>A/a,b</sup>	5,913 <sup>A/a</sup>
4	6,978 <sup>A/a,b</sup>	0,288 <sup>A/b</sup>	2,787 <sup>A/a,b</sup>	0,288 <sup>A/b</sup>
5	0,6586 <sup>B/b</sup>	6,9121 <sup>A/a</sup>	0,2625 <sup>B/b</sup>	6,8859 <sup>A/a</sup>

<sup>1</sup>Idem observação da tabela A5.3.1.

✓ Efeito dos níveis de RM:

(1) Para a variável resposta  $\% \Delta_{T_j}^T$ : Obteve-se um efeito significativo de RM sob esta variável resposta, para os níveis 1, 2 e 5 de TA, sendo que TA=5 apresentou um efeito contrário ao esperado de RM, ou seja com o aumento de RM ocorre uma diminuição da % de massa do trans-2-hexenal adsorvida.

(2) a variável resposta  $\% \Delta_{T_j}^T$ : Foi observado um efeito significativo de RM para os níveis 1 e 5 de TA.

✓ Efeito dos níveis de TA:

(1) No nível de RM=4 : o grupo com maiores médias para as variáveis respostas foi o formado pelos níveis 1, 0, 2, 3, 4 de TA, seguido pelo grupo formado pelos níveis 3, 4 e 5 de TA.

(2) o 1 foi o único nível de TA cuja média da variável resposta foi significativamente diferente das demais, sendo que este representa o tratamento com menor porcentagem de adsorção.

(3) No nível de RM=10: o grupo com maiores médias para as variáveis respostas foi o formado pelos níveis 5, 0, e 3 de TA, seguido pelo grupo formado pelos níveis 2, 4 e 1 de TA.

### ■ 3. Aldeídos terpênicos

#### ☉ 3.1- Citronelal.

As figuras A5.3.15 e A5.3.16 apresentam os dados experimentais e as médias para as variáveis respostas em estudo  $\% \Delta_1^T$  e  $\% \Delta_2^T$  (apenas os valores positivos) nos diferentes tratamentos empregados, obtidos para o citronelal.

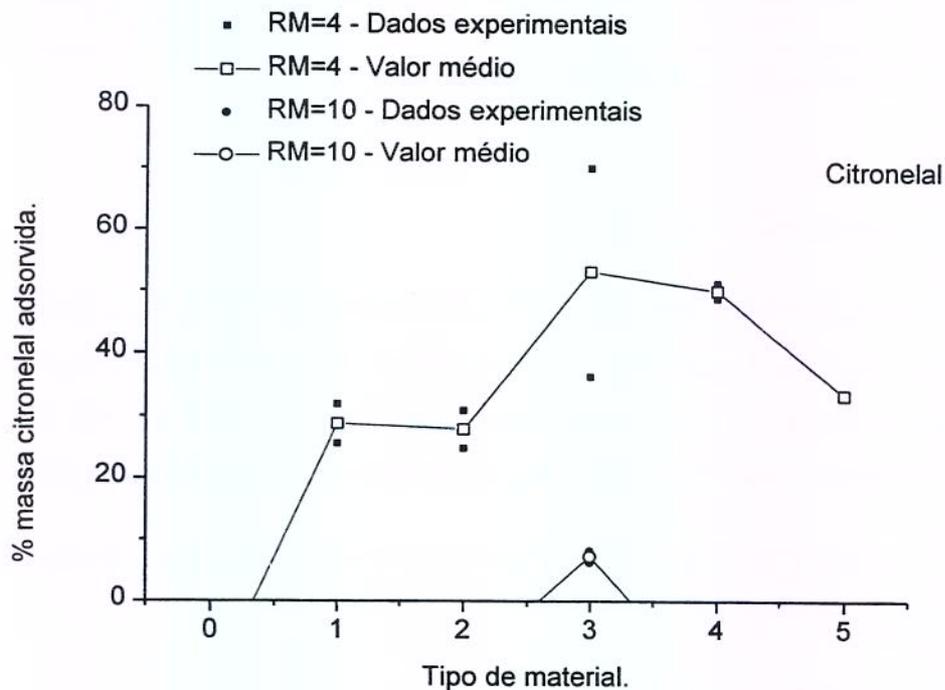


Figura A5.3.15: % de massa do citronelal adsorvida do óleo essencial de laranja para os diferentes tratamentos empregados.

Os resultados da análise de variância (tabela A5.3.1.15 e A5.3.2.16 do apêndice 5.3.1) para o citronelal indicam que a interação entre os efeitos principais (TA e RM) para as variáveis respostas  $\% \Delta_1^T$  e  $\% \Delta_2^T$  são significativos.

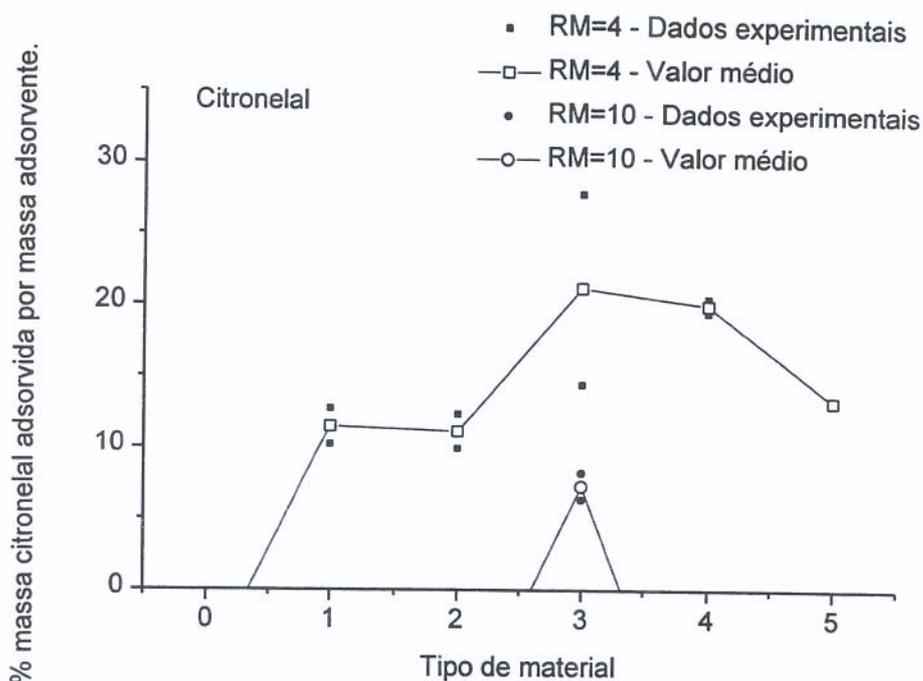


Figura A5.3.16: % de massa do citronelal adsorvida por massa do adsorvente para os diferentes tratamentos empregados.

Os resultados obtidos para o citronelal apresentaram um comportamento muito duvidoso por dois motivos. Primeiro, para diversos tratamentos verificou-se uma porcentagem negativa da massa do citronelal adsorvido, comportamento como já comentado só viável caso ocorresse a geração do componente no sistema, e em segundo pelo fato da % de massa do citronelal adsorvido por massa do adsorvente aumentar com a diminuição de RM, efeito este significativo para praticamente todos os níveis de TA (exceto TA=5), conforme resultado obtido aplicando um teste de Duncan. Este último fato já observado para o mirceno e pineno, cuja possível explicação foi atribuída a um efeito de competição entre os componentes do óleo pelos sítios de adsorção, aqui chamou-nos a atenção pelo fato de ter ocorrido juntamente com as porcentagens de massa do citronelal adsorvido negativos. Uma análise mais detalhada dos picos do citronelal nos cromatogramas para os diferentes tratamentos mostrou que este não ficou bem resolvido de um pico desconhecido que eluia antes do citronelal. Quando estes componentes apresentavam-se na solução a ser cromatografada em áreas mais

elevadas, a resolução destes picos diminuía, o que pode ter causado um erro no cálculo da área pelo integrador, atribuindo uma área ao pico do citronelal maior que a real. Apesar de obter-se medidas com uma precisão adequada, tudo indica que estas medidas não são exatas, isto é, não correspondem ao valor verdadeiro da área do citronelal sozinho. Observou-se que quando as áreas registradas de ambos picos tornavam-se menores (fato verificado para o nível mais baixo de RM), verificava-se uma melhor resolução destes dois picos, permitindo com isso um cálculo da área pelo integrador com mais exatidão. Estes fatos levaram-nos a crer que os resultados obtidos são inadequados para qualquer conclusão dos efeitos dos tratamentos para este componente.

## ■ 4. Álcoois

### ● 4.1- Linalol

As figuras A5.3.17 e A5.3.18 apresentam os dados experimentais e as médias para as variáveis respostas em estudo  $\% \Delta_{\text{L}}^{\text{Tj}}$  e  $\% \Delta_{\text{L}}^{\text{Tj}}$  para os diferentes tratamentos empregados, obtidos para o linalol.

Os resultados da análise de variância (tabela A5.3.1.19 e A5.3.1.20 do apêndice 5.3.1) para o linalol indicam que a interação entre os efeitos principais (TA e RM) para as variáveis respostas  $\% \Delta_{\text{L}}^{\text{Tj}}$  e  $\% \Delta_{\text{L}}^{\text{Tj}}$  são significativos, sendo então aplicado o teste de Duncan, para cada um dos efeitos principais, nos diferentes níveis empregados para o outro efeito, cujos resultados são apresentados na tabela 5.4.10, e discutidos a seguir.

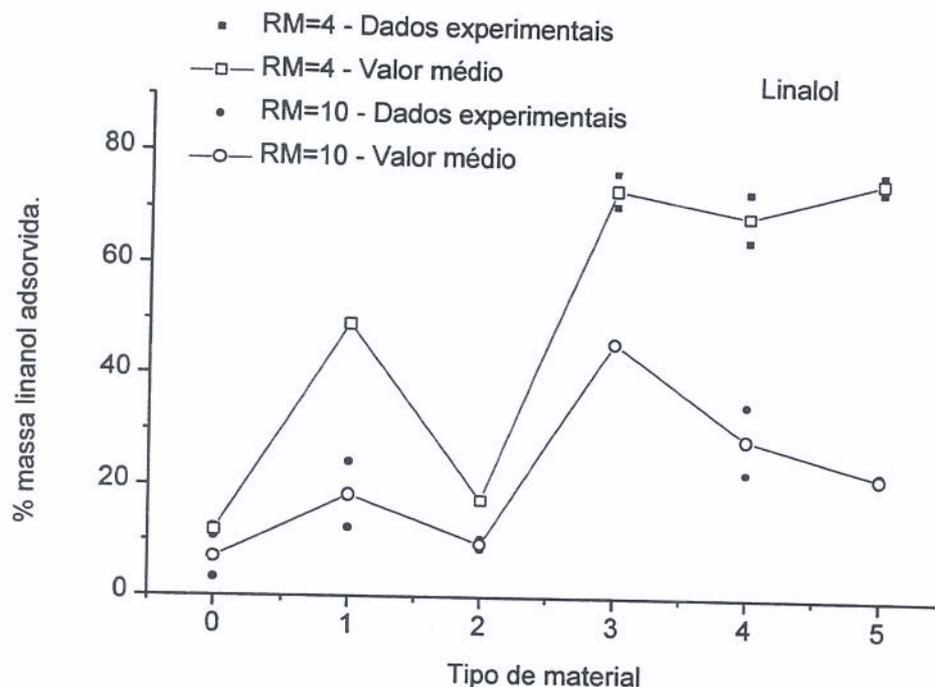


Figura A5.3.17: % de massa do linalol adsorvida do óleo essencial de laranja para os diferentes tratamentos empregados.

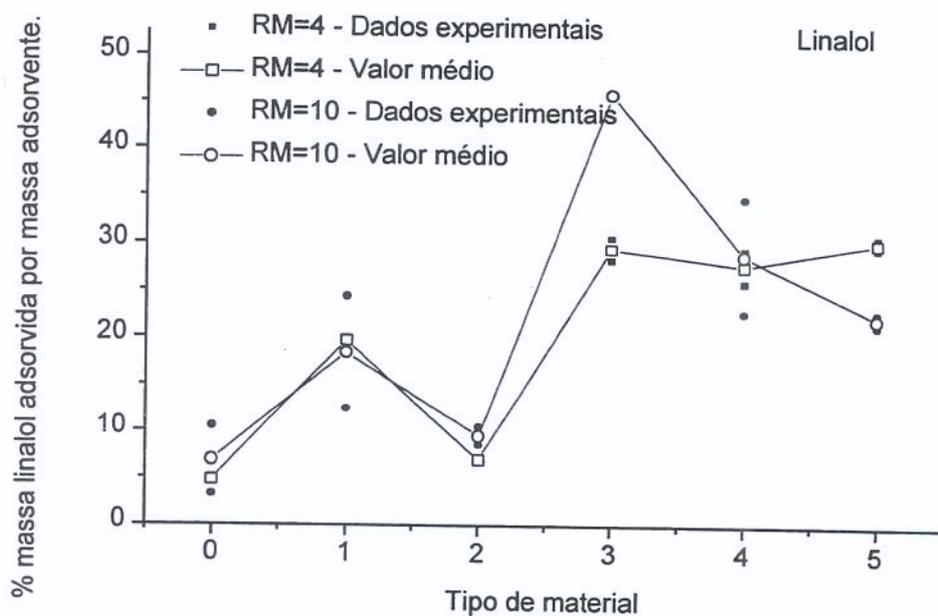


Figura A5.3.18: % de massa do linalol adsorvida por massa do adsorvente para os diferentes tratamentos.

Tabela A5.3.8: Teste de Duncan para as médias das variáveis respostas nos diferentes níveis da variável RM, fixando a variável TA, e vice-versa, para o linalol<sup>1</sup>.

Nível Fator TA	Variável Resposta			
	$\% \Delta_{T_j}^T$		$\frac{\% \Delta_{T_j}^T}{\Delta T_j}$	
	RM=4	RM=10	RM=4	RM=10
0	11,842 <sup>A/c</sup>	6,939 <sup>A/d</sup>	4,720 <sup>A/c</sup>	6,842 <sup>A/d</sup>
1	49,23 <sup>A/b</sup>	18,36 <sup>A/b,c,d</sup>	19,67 <sup>A/b</sup>	18,35 <sup>A/b,c,d</sup>
2	17,484 <sup>A/c</sup>	9,5435 <sup>B/c,d</sup>	6,983 <sup>A/c</sup>	9,5357 <sup>A/c,d</sup>
3	73,751 <sup>A/a</sup>	46,002 <sup>B/a</sup>	29,414 <sup>B/a</sup>	45,793 <sup>A/a</sup>
4	69,219 <sup>A/a</sup>	28,810 <sup>B/b</sup>	27,639 <sup>A/a</sup>	28,767 <sup>A/b</sup>
5	75,674 <sup>A/a</sup>	22,183 <sup>B/b,c</sup>	30,1689 <sup>A/a</sup>	22,0987 <sup>A/b,c</sup>

<sup>1</sup>Idem observação da tabela A5.3.1.

#### ✓ Efeito dos níveis de RM:

- (1) Para a variável resposta  $\% \Delta_{T_j}^T$ : Obteve-se um efeito significativo de RM sob esta variável resposta, para os níveis 2, 3, 4, e 5 de TA. Para os níveis de TA onde o efeito de RM foi significativo, observa-se que com o aumento de RM ocorre uma diminuição da % de massa do linalol adsorvida, tendência esta observada também para os níveis de TA onde RM não mostrou efeito significativo.
- (2) Para a variável resposta  $\frac{\% \Delta_{T_j}^T}{\Delta T_j}$ : Foi observado um efeito significativo de RM apenas para o nível 3 de TA (onde obteve-se o efeito esperado de RM para condições onde a saturação da curva de adsorção ainda não foi atingido) e o nível 5 de TA. Nos demais níveis de TA observa-se um comportamento típico de regiões de saturação da isoterma de adsorção.

#### ✓ Efeito dos níveis de TA:

- (1) No nível de RM=4 obteve-se os seguintes grupos formados por níveis de TA onde não existem diferença significativa, em ordem decrescente da média das duas variáveis respostas: (3, 5 e 4), (1) e (0 e 2).
- (2) No nível de RM=10 obteve-se os grupos de níveis de TA em ordem decrescente: (3), (4, 5, 1), (5, 1,2) e (1, 2 e 0).

#### 4.2- $\alpha$ -Terpineol.

As figuras A5.3.19 e A5.3.20 apresentam os dados experimentais e as médias para as variáveis respostas em estudo  $\% \Delta_1^T$  e  $\% \Delta_2^T$  para os diferentes tratamentos empregados, obtidos para o  $\alpha$ -terpineol.

Os resultados da análise de variância (tabela A5.3.1.21 e A5.3.1.22 do apêndice 5.3.1) para o  $\alpha$ -terpineol indicam que a interação entre os efeitos principais (TA e RM) para as variáveis respostas  $\% \Delta_1^T$  e  $\% \Delta_2^T$  são significativos, sendo então aplicado o teste de Duncan, para cada um dos efeitos principais, nos diferentes níveis empregados do outro efeito. Os resultados do teste de Duncan são apresentados na tabela A5.3.9 e discutidos a seguir.

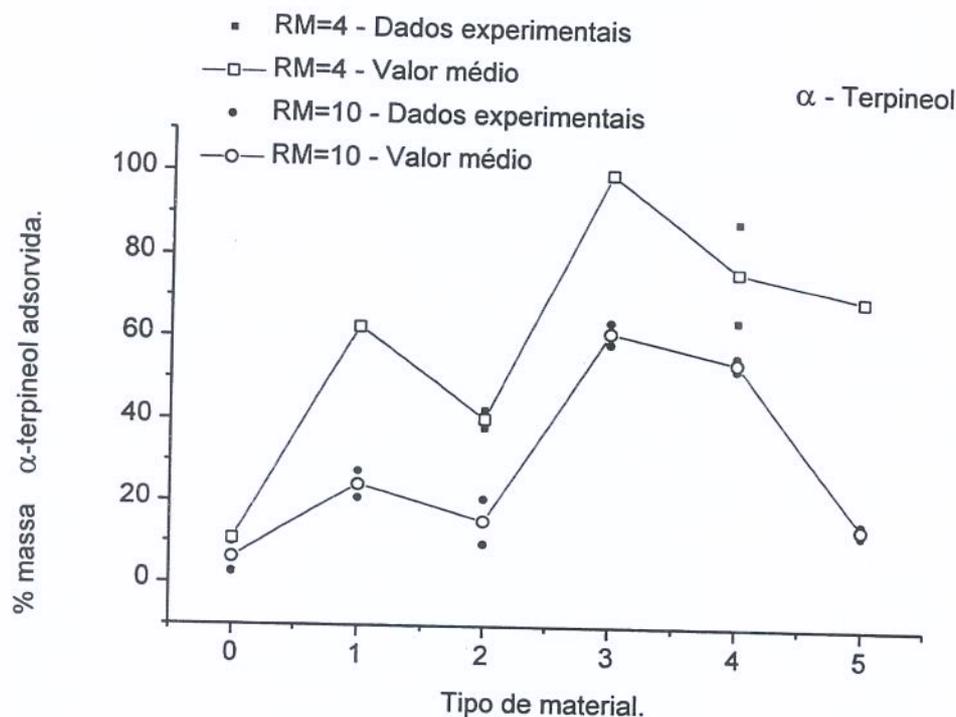


Figura A5.3.19: % de massa do  $\alpha$ -terpineol adsorvida do óleo essencial de laranja para os diferentes tratamentos.

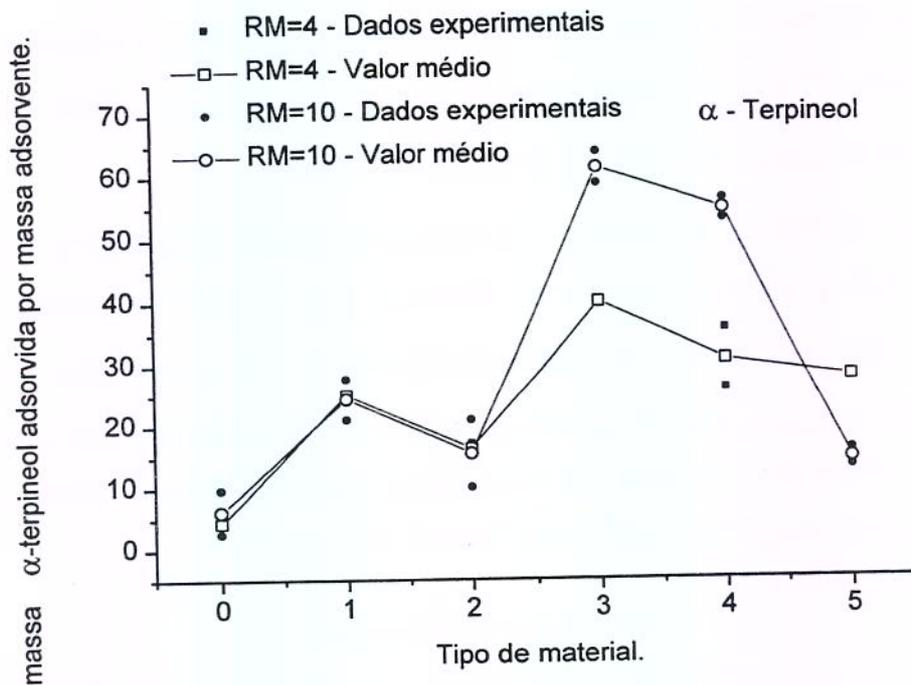


Figura A5.3.20: % de massa do  $\alpha$ -terpineol adsorvida por massa do adsorvente para os diferentes tratamentos.

Tabela A5.3.9: Teste de Duncan para as médias das variáveis respostas nos diferentes níveis da variável RM, fixando a variável TA, e vice-versa, para o  $\alpha$ -terpineol<sup>1</sup>.

Nível Fator TA	Variável Resposta			
	$\% \Delta_{T_j}^I$		$\% \Delta_{T_j}^{II}$	
	RM=4	RM=10	RM=4	RM=10
0	10,721 <sup>A/d</sup>	6,253 <sup>A/c</sup>	4,273 <sup>A/d</sup>	6,166 <sup>A/c</sup>
1	62,553 <sup>A/b</sup>	24,362 <sup>B/b</sup>	24,989 <sup>A/b</sup>	24,352 <sup>A/b</sup>
2	40,583 <sup>A/c</sup>	15,471 <sup>A/b,c</sup>	16,209 <sup>A/c</sup>	15,458 <sup>A/b,c</sup>
3	100,0 <sup>A/a</sup>	61,571 <sup>B/a</sup>	39,883 <sup>B/a</sup>	61,291 <sup>A/a</sup>
4	76,766 <sup>A/b</sup>	54,570 <sup>A/a</sup>	30,651 <sup>B/b</sup>	54,491 <sup>A/a</sup>
5	69,948 <sup>A/b</sup>	14,396 <sup>B/b,c</sup>	27,859 <sup>A/b</sup>	14,342 <sup>A/b,c</sup>

<sup>1</sup>Idem observação da tabela 5.4.6.

✓ Efeito dos níveis de RM:

- (1) Para a variável resposta  $\% \Delta_1^T$ : Obteve-se um efeito significativo de RM sob esta variável resposta, para os níveis 1, 3 e 5 de TA. Para todos os níveis de TA, observa-se uma tendência significativa ou não de uma diminuição da % de massa  $\alpha$ - terpineol do adsorvida com o aumento de RM.
- (2) Para a variável resposta  $\% \Delta_1^T$ : Foi observado um efeito significativo de RM para os níveis 3 e 4 de TA, onde obteve-se o efeito esperado de RM.

Estes resultados diferenciaram-se dos resultados obtidos quando aplicou-se o teste de Duncan para as médias das variáveis respostas  $M_i$ , e  $\Gamma_i$ , nas seguintes condições: para TA=2, onde foi verificado influência significativa da RM na média da variável resposta  $M_i$ ; para TA=3, onde RM não teve influência significativa na média da variável resposta  $\Gamma_i$ .

✓ Efeito dos níveis de TA:

Com relação ao efeito dos níveis de TA observou-se pequenas diferenças nos resultados entre as variáveis respostas  $\% \Delta_1^T$  e  $M_i$ , e  $\Gamma_i$  e  $\% \Delta_1^T$ , de acordo com o resultado do teste de Duncan da tabela acima:

- (1) Para o nível de RM=4: ao aplicar o teste de Duncan para as médias de ambas as variáveis respostas,  $\% \Delta_1^T$  e  $\% \Delta_1^T$ , obteve-se resultados semelhantes quando aplicado as médias das variáveis respostas  $M_i$ , e  $\Gamma_i$ , a exceção que foi verificado a existência de diferença significativa entre os níveis 1 e 2 de TA para as variáveis respostas analisadas.
- (2) Para o nível de RM=10, TA=1 foi o material com maior média para as duas variáveis respostas, porem não apresentou diferença significativa da média de ambas variáveis resposta obtida no nível 4 de TA. Seguido pelo grupo formado pelos níveis 1, 2 e 5 de TA, posteriormente pelo grupo formado pelos níveis 2,5,1, e o grupo formado pelos níveis 2, 5 e 0 de TA, onde dentro dos grupos

não se observou diferença significativa das médias para ambas as variáveis respostas.

Para  $RM=10$ , quando empregou-se como variáveis respostas  $M_i$  e  $\Gamma_i$ , não foi detectado diferenças significativas entre o tipos de material 0 e 1, porém empregando as variáveis respostas  $\% \Delta_1^T$  e  $\% \Delta_1^{\underline{T}}$ , foi detectado diferença entre estes dois níveis de TA, como visto anteriormente.

## ■ 5. Éster.

### ○ 5.1- Butirato de etila.

As figuras A5.3.21 e A5.3.22 apresentam os dados experimentais e as médias para as variáveis respostas em estudo  $\% \Delta_1^T$  e  $\% \Delta_1^{\underline{T}}$  para os diferentes tratamentos empregados, obtidos para o butirato de etila.

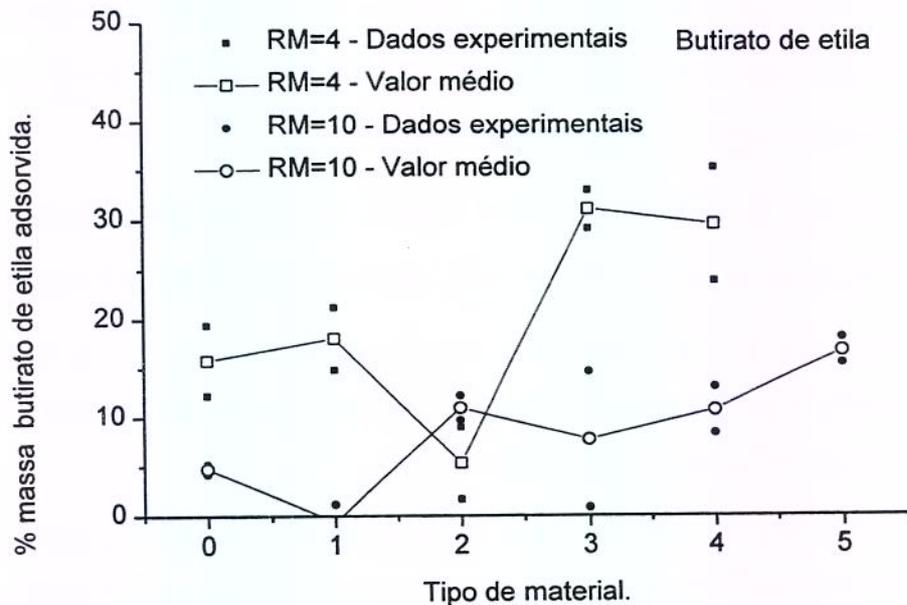


Figura A5.3.21: % de massa do butirato de etila adsorvida do óleo essencial de laranja para os diferentes tratamentos.

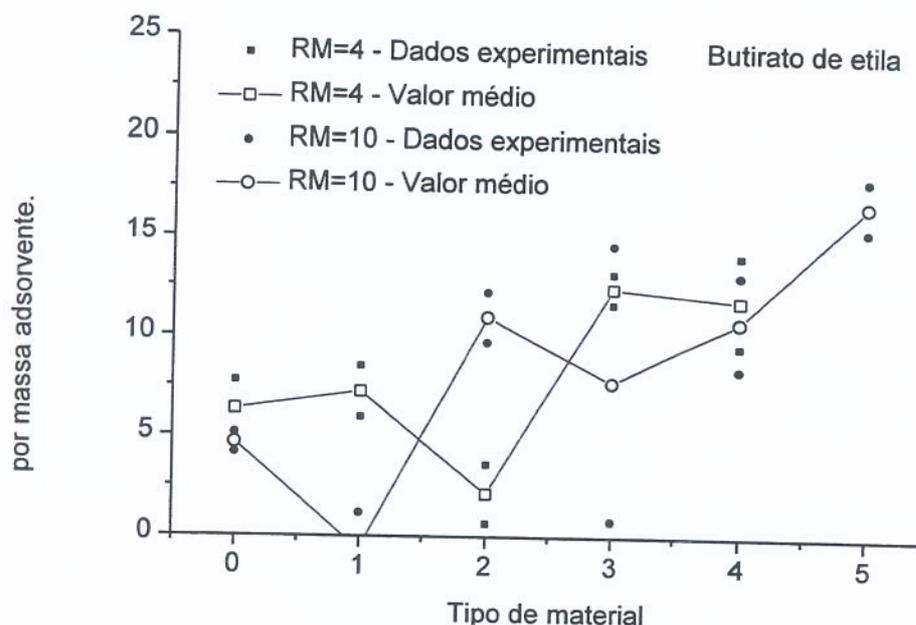


Figura 5.3.22: % de massa do butirato de etila adsorvida por massa do adsorvente para os diferentes tratamentos.

Os resultados da análise de variância (tabela A5.3.1.23 e A5.3.1.24 do apêndice 5.3.1) para o butirato de etila indicam que a interação entre os efeitos principais (TA e RM) para a variável resposta  $\% \Delta_1^{T_j}$  é significativa, porém para a variável resposta  $\% \Delta_1^{T_j}$  não é significativa, assim como o fator RM. O teste de Duncan aplicado as médias da variável resposta  $\% \Delta_1^{T_j}$ , foi aplicado para o fator RM, nos diferentes níveis de TA, e para a variável TA, nos diferentes níveis de RM. Para a variável resposta  $\% \Delta_1^{T_j}$  o teste de Duncan foi aplicado para determinar em quais níveis de TA as médias são significativamente diferentes, sem fixar o nível de RM, uma vez que não foi observada interação entre os efeitos principais e RM não tem efeito significativo sobre esta variável resposta, os resultados são apresentados na tabela A5.3.10.

Tabela A5.3.10: Teste de Duncan para as médias das variáveis respostas nos diferentes níveis da variável RM, fixando a variável TA, e vice-versa, para o butirato de etila<sup>1</sup>.

Nível Fator TA	Variável Resposta		
	$\% \Delta_1^{Tj}$		$\% \Delta_1^{Tj}$
	RM=4	RM=10	
0	15,831 <sup>A/b,c</sup>	4,715 <sup>A/a,b</sup>	5,481 <sup>b,c</sup>
1	18,074 <sup>A/a,b,c</sup>	-0,676 <sup>A/b</sup>	3,272 <sup>c</sup>
2	5,34 <sup>A/c</sup>	10,966 <sup>A/a,b</sup>	6,550 <sup>b,c</sup>
3	31,085 <sup>A/a</sup>	7,741 <sup>A/a,b</sup>	10,052 <sup>b,c</sup>
4	29,582 <sup>A/a,b</sup>	10,812 <sup>A/a,b</sup>	11,278 <sup>a,b</sup>
5	-	16,727 <sup>a</sup>	16,737 <sup>a</sup>

<sup>1</sup>Idem observação da tabela A5.3.1.

✓ Efeito dos níveis de RM:

(1) RM não teve efeito significativo na média da variável resposta  $\% \Delta_1^{Tj}$ , assim como para  $\% \Delta_1^{Tj}$  (determinado dos resultados da análise de variância), para todos os níveis de TA, a exceção de TA=1.

✓ Efeito dos níveis de TA:

O efeito dos níveis de TA de acordo com o resultado do teste de Duncan da tabela acima foi:

(1) Para a variável resposta  $\% \Delta_1^{Tj}$ , no nível de RM=4 o grupo formado pelos níveis 3, 4 e 1 de TA apresentaram as maiores médias, seguido pelos grupos formados pelos níveis 4, 1 e 0 de TA e pelos níveis 1, 0 e 2 de TA. Já para a variável resposta  $M_i$  a média do nível 4 de TA foi significativamente diferente da média do nível 0 de TA.

(2) Para o nível de RM=10, o grupo formado pelos níveis 5, 4, 2, 3 e 0 de TA apresentou as maiores médias para a variável resposta  $\% \Delta_1^{Tj}$ , seguido pelo grupo

formado pelos níveis 2, 3, 0 e 1 de TA, onde dentro dos grupos não observou-se diferença significativa das médias das variáveis respostas.

Para a variável resposta  $\frac{\% \Delta_1^T}{\Delta_1^T}$ , obteve-se as maiores médias para o grupo formado pelos níveis 5, 4 e 3 de TA, seguido pelo grupo formado pelos níveis 4, 3, 2, 0 e 1, sendo que dentro dos grupos as médias não diferiram significativamente.

## ■ 6. Ciclo alqueno.

### ⊖ 6.1- $\Delta^3$ -Careno

A seguir são apresentadas as figuras A5.3.23 e A5.3.24 com os dados experimentais e as médias para as variáveis respostas em estudo ( $\frac{\% \Delta_1^T}{\Delta_1^T}$  e  $\frac{\% \Delta_2^T}{\Delta_2^T}$ ) para os diferentes tratamentos empregados, obtidos para o  $\Delta^3$ -careno.

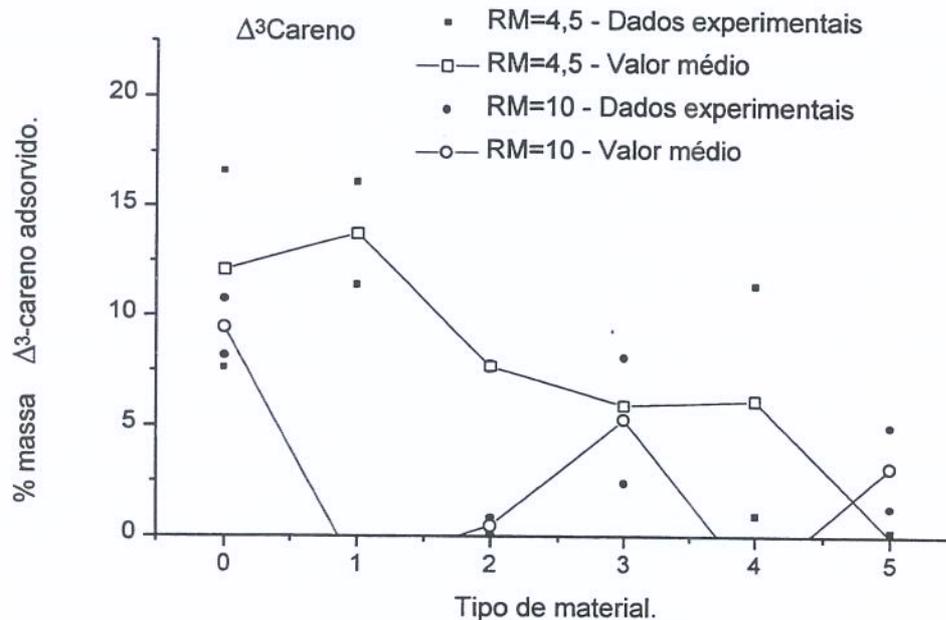


Figura A5.3.23: Resultados da % de massa do  $\Delta^3$ -careno adsorvida do óleo essencial de laranja para os diferentes tratamentos empregados no estudo da adsorção utilizando diferentes adsorventes.

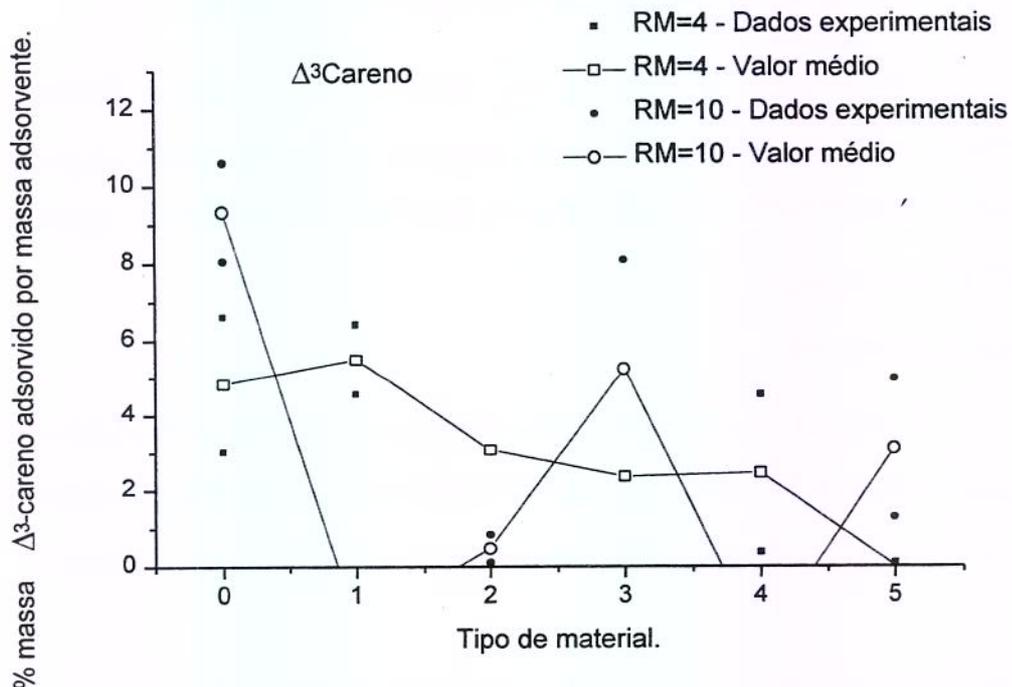


Figura A5.3.24: Resultados da % de massa do  $\Delta^3$ -careno adsorvida por massa do adsorvente para os diferentes tratamentos empregados no estudo da adsorção utilizando diferentes adsorventes.

Os resultados da análise de variância (tabela A5.3.1.25 e A5.3.1.26 do apêndice 5.3.1) para o  $\Delta^3$ -careno indicam que a interação entre os efeitos principais (TA e RM) para ambas as variáveis respostas  $\% \Delta_1^T$  e  $\% \Delta_1^T$  são significativas. O teste de Duncan foi aplicado as médias para as duas variáveis respostas, sendo o efeito do fator RM analisado, nos diferentes níveis de TA, e do fator TA, nos diferentes níveis de RM, cujos resultados são apresentados na tabela A5.3.11.

Tabela A5.3.11: Teste de Duncan para as médias das variáveis respostas nos diferentes níveis da variável RM, fixando a variável TA, e vice-versa, para o  $\Delta^3$ -careno<sup>1</sup>.

Nível Fator TA	Variável Resposta			
	$\% \Delta_1^T$		$\% \Delta_1^J$	
	RM=4	RM=10	RM=4	RM=10
0	12,088 <sup>A/a</sup>	9,461 <sup>A/a</sup>	4,819 <sup>A/a</sup>	9,331 <sup>A/a</sup>
1	13,739 <sup>A/a</sup>	-1,521 <sup>B/b</sup>	5,489 <sup>A/a</sup>	-1,521 <sup>B/b</sup>
2	7,6915 <sup>A/a,b</sup>	0,4697 <sup>B/b</sup>	3,072 <sup>A/a,b</sup>	0,4692 <sup>B/b</sup>
3	5,918 <sup>A/a,b</sup>	5,263 <sup>A/a</sup>	2,360 <sup>A/a,b</sup>	5,239 <sup>A/a</sup>
4	6,161 <sup>A/a,b</sup>	-2,117 <sup>A/b</sup>	2,461 <sup>A/a,b</sup>	-2,114 <sup>A/b</sup>
5	-0,015 <sup>A/b</sup>	3,133 <sup>A/b</sup>	-0,006 <sup>A/b</sup>	3,121 <sup>A/b</sup>

<sup>1</sup>Idem observação da tabela A5.3.1.

Para o  $\Delta^3$ -careno verificou-se a ocorrência de três tratamentos com médias negativas para as variáveis respostas, que são: TA=1/RM=10, TA=4/RM=10 e TA=5/RM=4. Porém ao calcular o intervalo de confiança para a média destas medidas verifica-se que este fato pode ser explicado pelo erro experimental. A seguir são especificados os intervalos de confiança para a média destes tratamentos:

- (1) TA=1/RM=10: o intervalo de confiança para a média é: -7,93 a 4,845.
- (2) TA=4/RM=10: o intervalo de confiança para a média é: -0.21143 a 0.169095.
- (3) TA=5/RM=4: o intervalo de confiança para a média é: -2,763 a 2,732.

Dos resultados do teste de Duncan da tabela 5.4.11 podemos concluir:

✓ Efeito dos níveis de RM:

- (1) Para a variável resposta  $\% \Delta_1^T$ : Observou-se efeito significativo de RM para os níveis 1 e 2 de TA, sendo este efeito o esperado, ou seja quanto maior a massa de adsorvente na solução, maior a porcentagem dos componentes adsorvidos.

(2) Para a variável resposta  $\% \Delta_1^T$ : Efeito significativo da RM para os níveis 1 e 2 de TA, sendo que em ambos os casos observou-se um comportamento contrário ao esperado, ou seja de que com o aumento do nível de RM aumenta-se o valor de  $\% \Delta_1^T$ . Esse comportamento, como já citado pode ser explicado por um efeito de competição dos componentes do óleo pelos sítios de adsorção do material. Para estes dois níveis de TA observa-se que praticamente não houve adsorção do  $\Delta^3$ -careno para RM=10, onde outros componentes foram adsorvidos preferencialmente, porém para RM=4 observa-se uma adsorção do  $\Delta^3$ -careno.

✓ Efeito dos níveis de TA:

(1) Para o nível de RM=4 o grupo formado pelos níveis 1, 0, 2, 4 e 3 de TA apresentaram as maiores médias para as duas variáveis respostas, não existindo diferença significativa entre as médias destes tratamentos. Em seguida tem-se o grupo formado pelos níveis 2, 4, 3 e 5 que não apresentaram diferenças significativas.

(2) Para o nível de RM=10 o grupo formado pelos níveis permanece 0 e 3 de TA apresentaram as maiores médias para as duas variáveis respostas, não existindo diferença significativa entre as médias destes tratamentos. Seguido pelo grupo formado pelos níveis 5, 2, 1 e 4 de TA que não apresentaram diferenças significativas, sendo este grupo caracterizado por uma adsorção desprezível do  $\Delta^3$ -careno.

## APÊNDICE 5.3.1

Análises de variâncias do planejamento fatorial para o estudo da adsorção dos componentes do óleo essencial de laranja empregando diferentes adsorventes considerando relações lineares entre RA x RM.  
(1) Monoterpenos

(1.1)  $\alpha$ -Pinenos.

Tabela A5.3.11: Análise de variância para os dados da % da massa do  $\alpha$ -Pinenos adsorvido. General Linear Models

Procedure - ANALISE PINENO		Class	Levels	Values		
TA	6	0	1	2	3	4
RM	2	1	-1			
NOTE: Due to missing values, only 22 observations in data set = 24						
Dependent Variable: DELTA						
Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F	
Model	10	0.03060808	0.00306081	10.45	0.0003	
Error	11	0.00322291	0.00029299			
Corrected Total	21	0.03383099				
R-Square		C.V.	Root MSE	DELTA Mean		
0.904735		51.05652	0.01711701	0.03352561		
Source	DF	Type I SS	Mean Square	F Value	Pr > F	
TA	5	0.01317443	0.00263489	8.99	0.0013	
RM	1	0.00707133	0.00707133	24.13	0.0005	
TA*RM	4	0.01036232	0.00259058	8.84	0.0019	
Source	DF	Type III SS	Mean Square	F Value	Pr > F	
TA	5	0.01138202	0.00227640	7.77	0.0024	
RM	1	0.00707133	0.00707133	24.13	0.0005	
TA*RM	4	0.01036232	0.00259058	8.84	0.0019	

Tabela A5.3.1.2: Análise de variância para os dados da % da massa do  $\alpha$ -Pineno adsorvido por massa do adsorvente.

```

ANALISE PINENO
General Linear Models Procedure
Class Level Information
Class Levels Values
TA 6 0 1 2 3 4 5
RM 2 1 -1
Number of observations in data set = 24
Number of observations can be used in this analysis.
ANALISE PINENO

Dependent Variable: DELMAS
Source DF Sum of Squares Mean Square F Value Pr > F
Model 10 0.00686282 0.00068628 3.17 0.0357
Error 11 0.00238107 0.00021646
Corrected Total 21 0.00924389

R-Square 0.742417
C.V. 80.42296
Root MSE 0.01471261
DELMAS Mean 0.01829404

Source DF Type I SS Mean Square F Value Pr > F
TA 5 0.00379856 0.00075971 3.51 0.0385
RM 1 0.00009736 0.00009736 0.45 0.5163
TA*RM 4 0.00296690 0.00074172 3.43 0.0473

Source DF Type III SS Mean Square F Value Pr > F
TA 5 0.00362154 0.00072431 3.35 0.0442
RM 1 0.00009736 0.00009736 0.45 0.5163
TA*RM 4 0.00296690 0.00074172 3.43 0.0473
    
```

Tabela A5.3.1.4: Análise de variância para os dados da % da massa do  $\beta$ -mirreno adsorvido por massa do adsorvente.

Dependent Variable: DELMAS		Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Source	DF	382.66526810	34.78775165	50.90	0.0001
Model	11	8.20068262	0.68339022		
Error	12				
Corrected Total	23	390.86595072			

General Linear Models Procedure		Root MSE	DELMAS Mean
Class Level Information		0.82667419	3.82609994
Class	Levels		
TA	6		
RM	2		

Class Level Information		Type I SS	F Value	Pr > F
Class	Levels	306.67214599	89.75	0.0001
TA	0 1 2 3 4 5	1.79225346	2.62	0.1313
RM	1 -1	74.20086866	21.72	0.0001

Type III SS		Mean Square	F Value	Pr > F
Source	DF	306.67214599	89.75	0.0001
TA	5	1.79225346	2.62	0.1313
RM	1	74.20086866	21.72	0.0001
TA*RM	5			

Number of observations in data set = 24		Root MSE	DELMAS Mean
Sum of Squares	C.V.	0.82667419	3.82609994
382.66526810	21.60618		
8.20068262			
390.86595072			

(2) Aldeídos alifáticos  
(2.1) Hexanal

Tabela A5.3.1.5: Análise de variância para os dados da % da massa do hexanal adsorvido.

General Linear Models Procedure		Class Level Information	
Class	Levels	Values	
TA	6	0 1 2 3 4 5	
RM	2	1 -1	
Number of observations in data set = 24			
ANALISE HEXANAL			
General Linear Models Procedure			
Dependent Variable: DELTA2			
Source	DF	Sum of Squares	Mean Square
Model	11	13373.23718931	1215.74883539
Error	12	266.55553914	22.21296159
Corrected Total	23	13639.79272845	
R-Square		C.V.	Root MSE
0.980458		10.73860	4.71306287
Source	DF	Type I SS	Mean Square
TA	5	5514.98786361	1102.99757272
RM	1	6836.12894237	6836.12894237
TA*RM	5	1022.12038333	204.42407667
Source	DF	Type III SS	Mean Square
TA	5	5514.98786361	1102.99757272
RM	1	6836.12894237	6836.12894237
TA*RM	5	1022.12038333	204.42407667
			DELTA2 Mean
			43.88900425
Source	DF	F Value	Pr > F
TA	5	49.66	0.0001
RM	1	307.75	0.0001
TA*RM	5	9.20	0.0009
Source	DF	F Value	Pr > F
TA	5	49.66	0.0001
RM	1	307.75	0.0001
TA*RM	5	9.20	0.0009

Tabela A5.3.1.6: Análise de variância para os dados da % da massa do hexanal adsorvido por massa do adsorvente.

General Linear Models Procedure		ANALISE HEXANAL	
		Class Level Information	
		Class Levels	Values
		TA	0 1 2 3 4 5
		RM	2 1 -1
Number of observations in data set = 24			
Dependent Variable: DELMAS			
Source	DF	Sum of Squares	Mean Square
Model	11	2232.73865673	202.97624152
Error	12	261.72116733	21.81009728
Corrected Total	23	2494.45982406	
R-Square		C.V.	Root MSE
0.895079		18.25527	4.67012819
Source	DF	Type I SS	Mean Square
TA	5	1998.79988004	399.75997601
RM	1	42.41993893	42.41993893
TA*RM	5	191.51883775	38.30376755
Source	DF	Type III SS	Mean Square
TA	5	1998.79988004	399.75997601
RM	1	42.41993893	42.41993893
TA*RM	5	191.51883775	38.30376755
		F Value	Pr > F
		18.33	0.0001
		1.94	0.1884
		1.76	0.1965
		DELMAS Mean	
		25.58236203	

(1.2)  $\beta$ -Mirceno.

Tabela A5.3.1.3: Análise de variância para os dados da % da massa do  $\beta$ -mirceno adsorvido.

ANALISE B-MIRCENO					
General Linear Models Procedure					
Class Level Information					
Class	Levels Values				
TA	6 0 1 2 3 4 5				
RM	2 1 -1				
Number of observations in data set = 24					
Dependent Variable: DELTA2					
Source	DF				
Model	11				
Error	12				
Corrected Total	23				
	Sum of Squares				
	1157.51487470				
	16.86479049				
	1174.37966519				
	Mean Square				
	105.22862497				
	1.40539921				
	F Value				
	74.87				
	Pr > F				
	0.0001				
R-Square	0.985639				
C.V.	17.10343				
Root MSE	1.18549534				
DELTA2 Mean	6.93133238				
Source	DF	Type I SS	Mean Square	F Value	Pr > F
TA	5	741.63174836	148.32634967	105.54	0.0001
RM	1	268.04663620	268.04663620	190.73	0.0001
TA*RM	5	147.83649014	29.56729803	21.04	0.0001
Source	DF	Type III SS	Mean Square	F Value	Pr > F
TA	5	741.63174836	148.32634967	105.54	0.0001
RM	1	268.04663620	268.04663620	190.73	0.0001
TA*RM	5	147.83649014	29.56729803	21.04	0.0001

(2.2) Octanal

Tabela A5.3.1.7: Análise de variância para os dados da % da massa do octanal adsorvido.

ANALISE OCTANAL

General Linear Models Procedure

Class Level Information

Class	Levels	Values
TA	6	0 1 2 3 4 5
RM	2	1 -1

Number of observations in data set = 24

NOTE: Due to missing values, only 23 observations can be used in this analysis.

Dependent Variable: DELTA

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	11	1.18055224	0.10732293	30.59	0.0001
Error	11	0.03859066	0.00350824		
Corrected Total	22	1.21914290			

Source	DF	R-Square	C.V.	Root MSE	DELTA Mean
		0.968346	16.16350	0.05923041	0.36644551

Source	DF	Type I SS	Mean Square	F Value	Pr > F
TA	5	0.61867130	0.12373426	35.27	0.0001
RM	1	0.41854276	0.41854276	119.30	0.0001
TA*RM	5	0.14333818	0.028666764	8.17	0.0019

Source	DF	Type III SS	Mean Square	F Value	Pr > F
TA	5	0.54153175	0.10830635	30.87	0.0001
RM	1	0.43254252	0.43254252	123.29	0.0001
TA*RM	5	0.14333818	0.028666764	8.17	0.0019

Tabela A5.3.1.8: Análise de variância para os dados da % da massa do octanal adsorvido por massa do adsorvente.

ANÁLISE OCTANAL

General Linear Models Procedure

Class Level Information

Class	Levels	Values
TA	6	0 1 2 3 4 5
RM	2	1 -1

Number of observations in data set = 24

NOTE: Due to missing values, only 23 observations can be used in this analysis.

Dependent Variable: DELMAS

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	11	0.26263056	0.02387551	10.02	0.0003
Error	11	0.02621728	0.00238339		
Corrected Total	22	0.28884783			

R-Square	C.V.	Root MSE	DELMAS Mean
0.909235	23.45118	0.04881996	0.20817700

Source	DF	Type I SS	Mean Square	F Value	Pr > F
TA	5	0.21037799	0.04207560	17.65	0.0001
RM	1	0.00288755	0.00288755	1.21	0.2945
TA*RM	5	0.04936502	0.00987300	4.14	0.0232

Source	DF	Type III SS	Mean Square	F Value	Pr > F
TA	5	0.20929866	0.04185973	17.56	0.0001
RM	1	0.00268684	0.00268684	1.13	0.3111
TA*RM	5	0.04936502	0.00987300	4.14	0.0232

(2.3) Nonanal

Tabela A5.3.1.9: Análise de variância para os dados da % da massa do nonanal adsorvido.

```

ANALISE NONANAL
General Linear Models Procedure
Class Level Information
Class Levels Values
TA      6      0 1 2 3 4 5
RM      2      1 -1

Number of observations in data set = 24

Dependent Variable: DELTA2
Source      DF      Sum of Squares      Mean Square      F Value      Pr > F
Model      11      11669.59917140      1060.87265195      61.49      0.0001
Error      12      207.01731928
Corrected Total      23      11876.61649068

R-Square      0.982569
C.V.      13.12140

Source      DF      Type I SS      Type III SS      Mean Square      F Value      Pr > F
TA      5      5787.76593652      5787.76593652      1157.55318730      67.10      0.0001
RM      1      3177.97120989      3177.97120989      3177.97120989      184.21      0.0001
TA*RM      5      2703.86202499      2703.86202499      540.77240500      31.35      0.0001

Source      DF      Mean Square      F Value      Pr > F
TA      5      5787.76593652      1157.55318730      67.10      0.0001
RM      1      3177.97120989      3177.97120989      184.21      0.0001
TA*RM      5      2703.86202499      540.77240500      31.35      0.0001

Root MSE      4.15348568
DELTA2 Mean      31.65429016
    
```

Tabela A5.3.1.10: Análise de variância para os dados da % da massa do nonanal adsorvido por massa do adsorvente.

ANALISE NONANAL		General Linear Models Procedure	
Class Level Information			
Class	Levels	Values	
TA	6	0 1 2 3 4 5	
RM	2	1 -1	
Number of observations in data set = 24			
Dependent Variable: DELMAS			
Source	DF	Sum of Squares	Mean Square
Model	11	1749.12413775	159.01128525
Error	12	120.27035289	10.02252941
Corrected Total	23	1869.39449064	
R-Square		C.V.	Root MSE
0.935663		16.97822	3.16583787
Source	DF	Type I SS	Mean Square
TA	5	1468.03636077	293.60727215
RM	1	48.28701368	48.28701368
TA*RM	5	232.80076330	46.56015266
Source	DF	Type III SS	Mean Square
TA	5	1468.03636077	293.60727215
RM	1	48.28701368	48.28701368
TA*RM	5	232.80076330	46.56015266
F Value		DELMAS Mean	
Pr > F		18.64646452	

(2.4) Decanal

Tabela A5.3.1.11: Análise de variância para os dados da % da massa do decanal adsorvido.

ANALISE DECANAL									
General Linear Models Procedure									
Class Level Information									
Class	Levels	Values							
TA	6	0 1 2 3 4 5							
RM	2	1 -1							
Number of observations in data set = 24									
Dependent Variable: DELTA									
Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F				
Model	11	0.90882833	0.08262076	61.11	0.0001				
Error	12	0.01622478	0.00135207						
Corrected Total	23	0.92505312							
R-Square									
		0.982461	Root MSE	DELTA Mean					
			0.03677044	0.33306003					
Source	DF	Type I SS	Mean Square	F Value	Pr > F				
TA	5	0.39357024	0.07871405	58.22	0.0001				
RM	1	0.31601744	0.31601744	233.73	0.0001				
TA*RM	5	0.19924065	0.03984813	29.47	0.0001				
Source	DF	Type III SS	Mean Square	F Value	Pr > F				
TA	5	0.39357024	0.07871405	58.22	0.0001				
RM	1	0.31601744	0.31601744	233.73	0.0001				
TA*RM	5	0.19924065	0.03984813	29.47	0.0001				

Tabela A5.3.1.12: Análise de variância para os dados da % da massa do decanal adsorvido por massa do adsorvente.

ANÁLISE DECANAL									
General Linear Models Procedure									
Class Level Information									
Class	Levels	Values							
TA	6	0 1 2 3 4 5							
RM	2	1 -1							
Number of observations in data set = 24									
Dependent Variable: DELMAS									
Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F				
Model	11	0.13136930	0.01194266	11.93	0.0001				
Error	12	0.01201049	0.00100087						
Corrected Total	23	0.14337980							
R-Square									
0.916233									
C.V.									
15.97235									
Root MSE									
0.03163660									
DELMAS Mean									
0.19807107									
Source	DF	Type I SS	Mean Square	F Value	Pr > F				
TA	5	0.10029827	0.02005965	20.04	0.0001				
RM	1	0.00896825	0.00896825	8.96	0.0112				
TA*RM	5	0.02210278	0.00442056	4.42	0.0163				
Source	DF	Type III SS	Mean Square	F Value	Pr > F				
TA	5	0.10029827	0.02005965	20.04	0.0001				
RM	1	0.00896825	0.00896825	8.96	0.0112				
TA*RM	5	0.02210278	0.00442056	4.42	0.0163				

(2.5) trans-2-Hexenal

Tabela A5.3.1.13: Análise de variância para os dados da % da massa do trans-2-hexenal adsorvido.

		ANALISE TRANS-2-HEXENAL					General						
		Linear Models Procedure											
		Class Level Information					Class						
Levels	Values	RM	TA	1	-1	6	0	1	2	3	4	5	
Dependent Variable: DELTA													
Number of observations in data set = 24													
Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F								
Model	11	0.04255099	0.00386827	8.98	0.0003								
Error	12	0.00516696	0.00043058										
Corrected Total	23	0.04771795											
R-Square													
0.891719													
C.V.													
34.45020													
Source	DF	Type I SS	Mean Square	F Value	Pr > F								
TA	5	0.00840792	0.00168158	3.91	0.0247								
RM	1	0.01227031	0.01227031	28.50	0.0002								
TA*RM	5	0.02187275	0.00437455	10.16	0.0005								
Source	DF	Type III SS	Mean Square	F Value	Pr > F								
TA	5	0.00840792	0.00168158	3.91	0.0247								
RM	1	0.01227031	0.01227031	28.50	0.0002								
TA*RM	5	0.02187275	0.00437455	10.16	0.0005								
Root MSE													
0.02075043													
DELTA Mean													
0.06023311													

Tabela A5.3.1.14: Análise de variância para os dados da % da massa do trans-2-hexenal adsorvido por massa do adsorvente.

```

ANALISE TRANS-2-HEXENAL
General Linear Models Procedure
Class Level Information
Class Levels Values
TA      6      0 1 2 3 4 5
RM      2      1 -1
Number of observations in data set = 24

Dependent Variable: DELMAS
Source      DF      Sum of Squares      Mean Square      F Value      Pr > F
Model       11      0.01363907          0.00123992      9.02          0.0003
Error       12      0.00165022          0.00013752
Corrected Total 23
R-Square    0.892067
C.V.       33.50727
Root MSE   0.01172681
DELMAS Mean 0.03499779

Source      DF      Type I SS      Mean Square      F Value      Pr > F
TA          5      0.00393505      0.00078701      5.72          0.0063
RM          1      0.00013517      0.00013517      0.98          0.3410
TA*RM       5      0.00956884      0.00191377      13.92         0.0001

Source      DF      Type III SS      Mean Square      F Value      Pr > F
TA          5      0.00393505      0.00078701      5.72          0.0063
RM          1      0.00013517      0.00013517      0.98          0.3410
TA*RM       5      0.00956884      0.00191377      13.92         0.0001

```

(3) Aldeídos terpênicos

(3.1) Citronelal.

Tabela A5.3.1.15: Análise de variância para os dados da % da massa do citronelal adsorvido.

Class Level Information		ANALISE CITRONELAL		General Linear Models Procedure	
Class	Levels	Values			
TA	6	0 1 2 3 4 5			
RM	2	1 -1			
Number of observations in data set = 24					
Dependent Variable: DELTA					
Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	11	1.77810539	0.16164594	24.86	0.0001
Error	12	0.07803152	0.00650263		
Corrected Total	23	1.85613691			
R-Square		C.V.	Root MSE	DELTA Mean	
0.957960		94.49576	0.08063887	0.08533596	
Source	DF	Type I SS	Mean Square	F Value	Pr > F
TA	5	0.48153937	0.09630787	14.81	0.0001
RM	1	1.08313643	1.08313643	166.57	0.0001
TA*RM	5	0.21342960	0.04268592	6.56	0.0037
Source	DF	Type III SS	Mean Square	F Value	Pr > F
TA	5	0.48153937	0.09630787	14.81	0.0001
RM	1	1.08313643	1.08313643	166.57	0.0001
TA*RM	5	0.21342960	0.04268592	6.56	0.0037

Tabela A5.3.1.16: Análise de variância para os dados da % da massa do citroneal adsorvido por massa do adsorvente.

ANALISE CITRONEAL  
General Linear Models Procedure  
Class Level Information

Class	Levels	Values
TA	6	0 1 2 3 4 5
RM	2	1 -1

Number of observations in data set = 24

Dependent Variable: DELMAS

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	11	0.56142954	0.05103905	24.28	0.0001
Error	12	0.02522354	0.00210196		
Corrected Total	23	0.58665308			

Source	DF	Type I SS	Mean Square	F Value	Pr > F
TA	5	0.15257434	0.03051487	14.52	0.0001
RM	1	0.36127960	0.36127960	171.88	0.0001
TA*RM	5	0.04757559	0.00951512	4.53	0.0150

Source	DF	Type III SS	Mean Square	F Value	Pr > F
TA	5	0.15257434	0.03051487	14.52	0.0001
RM	1	0.36127960	0.36127960	171.88	0.0001
TA*RM	5	0.04757559	0.00951512	4.53	0.0150

Source	DF	R-Square	Root MSE	DELMA Mean
Model	11	0.957004	0.04584716	-0.00383747

(3) Álcoois

(4.1) Linalol

Tabela A5.3.1.17: Análise de variância para os dados da % da massa do linalol adsorvido.

ANALISE linalol

General Linear Models Procedure

Class Level Information

Class	Levels	Values
TA	6	0 1 2 3 4 5
RM	2	1 -1

Number of observations in data set = 24

NOTE: Due to missing values, only 23 observations can be used in this analysis.

Dependent Variable: DELTA

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	11	1.46144548	0.13285868	62.86	0.0001
Error	11	0.02324757	0.00211342		
Corrected Total	22	1.48469304			

Source	DF	R-Square	C.V.	Root MSE	DELTA Mean
Model	11	0.984342	13.07252	0.04597189	0.35166813

Source	DF	Type I SS	Mean Square	F Value	Pr > F
TA	5	0.86274358	0.17254872	81.64	0.0001
RM	1	0.42440358	0.42440358	200.81	0.0001
TA*RM	5	0.17429832	0.03485966	16.49	0.0001

Source	DF	Type III SS	Mean Square	F Value	Pr > F
TA	5	0.84937897	0.16987579	80.38	0.0001
RM	1	0.42073811	0.42073811	199.08	0.0001
TA*RM	5	0.17429832	0.03485966	16.49	0.0001

Tabela A5.3.1.18: Análise de variância para os dados da % da massa do linalol adsorvido por massa do adsorvente.

```

ANALISE linalol
General Linear Models Procedure
Class Level Information
Class Levels Values
TA 6 0 1 2 3 4 5
RM 1 -1
Number of observations in data set = 12

```

Dependent Variable: DELMAS		DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Source						
Model		11	0.33525713	0.03047792	18.33	0.0001
Error		11	0.01828593	0.00166236		
Corrected Total		22	0.35354305			
	R-Square		C.V.	Root MSE		DELMAS Mean
	0.948278		19.52444	0.04077201		0.20882546
Source		DF	Type I SS	Mean Square	F Value	Pr > F
TA		5	0.30057076	0.06011415	36.16	0.0001
RM		1	0.00309051	0.00309051	1.86	0.2000
TA*RM		5	0.03159585	0.00631917	3.80	0.0303
Source		DF	Type III SS	Mean Square	F Value	Pr > F
TA		5	0.30018562	0.06003712	36.12	0.0001
RM		1	0.00251841	0.00251841	1.51	0.2441
TA*RM		5	0.03159585	0.00631917	3.80	0.0303

(4.3)  $\alpha$ - Terpineol

Tabela A5.3.1.19: Análise de variância para os dados da % da massa do  $\alpha$ -terpineol adsorvido.

ANALISE TERPINEOL									
General Linear Models Procedure									
Class Level Information									
Class	Levels	Values							
TA	6	0 1 2 3 4 5							
RM	2	1 -1							
Number of observations in data set = 24									
NOTE: Due to missing values, only 23 observations can be used in this analysis.									
Dependent Variable: DELTA2									
Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F				
Model	11	19859.16861183	1805.37896471	45.98	0.0001				
Error	11	431.93850007	39.26713637						
Corrected Total	22	20291.10711190							
		R-Square	Root MSE	DELTA2 Mean					
		0.978713	6.26634953	43.67129013					
Source	DF	Type I SS	Mean Square	F Value	Pr > F				
TA	5	13723.30856420	2744.66171284	69.90	0.0001				
RM	1	4829.44650139	4829.44650139	122.99	0.0001				
TA*RM	5	1306.41354624	261.28270925	6.65	0.0044				
Source	DF	Type III SS	Mean Square	F Value	Pr > F				
TA	5	13346.84651345	2669.36930269	67.98	0.0001				
RM	1	5205.59047557	5205.59047557	132.57	0.0001				
TA*RM	5	1306.41354624	261.28270925	6.65	0.0044				



(5) Éster

(5.1) Butirato de etila

Tabela A5.3.1.21: Análise de variância para os dados da % da massa do butirato de etila adsorvido.

ANALISE BUTIRATO DE ETILA  
 General Linear Models Procedure  
 Class Levels Values  
 TA 6 0 1 2 3 4 5  
 RM 2 1 -1

Number of observations in data set = 24  
 NOTE: Due to missing values, only 22 observations can be used in this analysis.

Dependent Variable: DELTA2

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Model	10	1993.26007607	199.32600761	8.23	0.0008
Error	11	266.34185089	24.21289554		
Corrected Total	21	2259.60192695			

R-Square 0.882129  
 C.V. 13.65741232  
 Root MSE 4.92066007

Source	DF	Type I SS	Mean Square	F Value	Pr > F
TA	5	586.97466558	117.39493312	4.85	0.0138
RM	1	881.89934326	881.89934326	36.42	0.0001
TA*RM	4	524.38606723	131.09651681	5.41	0.0117

Source	DF	Type III SS	Mean Square	F Value	Pr > F
TA	5	735.18309875	147.03661975	6.07	0.0062
RM	1	881.89934326	881.89934326	36.42	0.0001
TA*RM	4	524.38606723	131.09651681	5.41	0.0117

Tabela A5.3.1.22: Análise de variância para os dados da % da massa do butirato de etila adsorvido por massa do adsorvente.

ANALISE BUTIRATO DE ETILA  
 General Linear Models Procedure  
 Class Level Information  
 Class Levels Values  
 TA 6 0 1 2 3 4 5  
 RM 2 1 -1

Number of observations in data set = 24  
 NOTE: Due to missing values, only 22 observations can be used in this analysis.

Dependent Variable: DELMAS		Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F
Source	DF	501.23853041	50.12385304	3.85	0.0183
Model	10	143.17149344	13.01559031		
Error	11	644.41002385			
Corrected Total	21				
R-Square		C.V.	Root MSE	DELMAS Mean	
0.777825		44.09259	3.60771261	8.18212866	
Source		Type I SS	Mean Square	F Value	Pr > F
TA	5	334.95179154	66.99035831	5.15	0.0112
RM	1	8.41014276	8.41014276	0.65	0.4385
TA*RM	4	157.87659611	39.46914903	3.03	0.0652
Source		Type III SS	Mean Square	F Value	Pr > F
TA	5	342.57629186	68.51525837	5.26	0.0104
RM	1	8.41014276	8.41014276	0.65	0.4385
TA*RM	4	157.87659611	39.46914903	3.03	0.0652

(5) Ciclo alqueno

(5.1)  $\Delta^3$ -Careno

Tabela A5.3.1.23: Análise de variância para os dados da % da massa do  $\Delta^3$ -careno adsorvido.

ANALISE 3-CARENO									
General Linear Models Procedure									
Class Level Information									
Class	Levels	Values							
TA	6	0 1 2 3 4 5							
RM	2	1 -1							
Number of observations in data set = 24									
Dependent Variable: DELTA									
Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F				
Model	11	0.059666989	0.005424254	4.90	0.0054				
Error	12	0.01327978	0.00110665						
Corrected Total	23	0.07294968							
R-Square									
		C.V.	Root MSE	DELTA Mean					
	0.817960	66.23301	0.03326633	0.05022620					
Source	DF	Type I SS	Mean Square	F Value	Pr > F				
TA	5	0.02259018	0.00451804	4.08	0.0213				
RM	1	0.01590810	0.01590810	14.38	0.0026				
TA*RM	5	0.02117161	0.00423432	3.83	0.0264				
Source	DF	Type III SS	Mean Square	F Value	Pr > F				
TA	5	0.02259018	0.00451804	4.08	0.0213				
RM	1	0.01590810	0.01590810	14.38	0.0026				
TA*RM	5	0.02117161	0.00423432	3.83	0.0264				

Tabela A5.3.1.24: Análise de variância para os dados da % da massa do  $\Delta^3$ -careno adsorvido por massa do adsorvente.

ANALISE 3-CARENO									
General Linear Models Procedure									
Class Level Information									
Class	Levels	Values							
TA	6	0 1 2 3 4 5							
RM	2	1 -1							
Number of observations in data set = 24									
Dependent Variable: DELMAS									
Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Pr > F				
Model	11	0.02328946	0.00211722	5.79	0.0026				
Error	12	0.00438886	0.00036574						
Corrected Total	23	0.02767832							
R-Square									
0.841433									
C.V.									
70.13838									
Source	DF	Type I SS	Mean Square	F Value	Pr > F				
TA	5	0.01176363	0.00235273	6.43	0.0040				
RM	1	0.00022428	0.00022428	0.61	0.4488				
TA*RM	5	0.01130156	0.00226031	6.18	0.0047				
R-Square									
0.841433									
C.V.									
70.13838									
Source	DF	Type III SS	Mean Square	F Value	Pr > F				
TA	5	0.01176363	0.00235273	6.43	0.0040				
RM	1	0.00022428	0.00022428	0.61	0.4488				
TA*RM	5	0.01130156	0.00226031	6.18	0.0047				
R-Square									
0.841433									
C.V.									
70.13838									
DELMAS Mean									
0.02726651									

## APÊNDICE 6

### MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DE SISTEMAS MULTICOMPONENTES EM BATELADA.

#### A6.1. INTRODUÇÃO.

Neste apêndice no item A6.2 são citados os principais modelos de difusão intrapartícula, e apresentadas para um destes modelos, as equações matemáticas, que descrevem o processo experimental, obtidas a partir de um balanço diferencial de massa de um elemento de volume do sistema físico de interesse, isto é, adsorção de  $n$  componentes por um material adsorvente num sistema em batelada (banho finito) agitado (item A.6.3). Apesar do processo de adsorção em sistema em batelada ser pouco utilizado nos processos industriais, é largamente empregado para obtenção de isotermas de adsorção e estudos cinéticos, consistindo de uma técnica experimental simples. O método de adsorção em volume finito permite que apenas com a informação da concentração de cada componente no seio da fase fluida com o tempo, juntamente com o auxílio de técnicas de otimização dos parâmetros cinéticos, aliada a simulação do processo, a determinação dos parâmetros pelo melhor ajuste dos dados experimentais e simulados utilizando os diferentes modelos matemáticos a serem testados. Deste modo pode-se estimar o coeficiente de difusão efetivo intrapartícula e o coeficiente de transferência de massa da fase fluida para cada componente. Além disso, através da análise do modelo matemático que melhor ajusta-se aos dados experimentais pode-se determinar qual(is) mecanismo(s) de difusão intrapartícula (difusão nos poros e difusão na superfície) predominam no processo de transferência de massa dentro da partícula. O conhecimento do modelo que descreve a transferência de massa dos componentes ao nível da partícula, assim como os valores dos coeficientes de difusão efetivos intrapartícula dos componentes são de grande importância para a seleção do modelo matemático a ser adotado em colunas de leito fixo assim como na simulação deste processo.

No item A6.4 é adimensionalizada as equações obtidas do balanço de massa na fase fluida e intrapartícula para os diferentes modelos citados (paralelo, nos poros, na superfície), e no item 6.5 é aplicado o método de colocação ortogonal aos modelos adimensionalizados.

## **A6.2. MODELO DE DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA**

Para estudar um processo, ou otimização de um processo existente de adsorção, ou ainda para objetivos de projeto é necessário propor um modelo matemático para descrever o fenômeno físico e químico ocorrendo dentro da estrutura porosa do material adsorvente (Smith, 1981). O fluxo de massa dentro das partículas (admitindo-se a hipótese de um fluxo puramente difusivo) deve-se principalmente ao transporte na fase fluida dentro dos poros (fase não adsorvida) e o transporte na fase adsorvida<sup>1</sup>. Conforme o modelo geométrico da estrutura dos poros na partícula adsorvente as resistências a esses dois mecanismos de transferência de massa (difusão nos poros e difusão na superfície) podem atuar em paralelo (Modelo de difusão em paralelo) ou em série (Modelo de difusão em série) ou numa combinação de ambos. Na literatura o modelo de difusão em paralelo é geralmente empregado para adsorventes cuja estrutura apresenta uma distribuição de tamanhos de poros monodispersa, tais como a sílica-gel. Em caso de adsorção de fases gasosas nestes materiais, geralmente a taxa de difusão na superfície pode ser desprezada e o processo é controlado pela resistência a transferência de massa nos poros. Neste caso, o modelo de difusão em paralelo reduz-se ao modelo de difusão nos poros. Quando a taxa de transferência de massa intrapartícula é controlada pela resistência difusional na fase adsorvida o modelo de difusão em paralelo reduz-se ao modelo de difusão na superfície<sup>2</sup>. Exemplos onde a difusão na superfície é o mecanismo de transferência de massa predominante, considerando o mecanismo em paralelo dos fluxos de solutos intrapartícula, são na adsorção de compostos orgânicos de soluções aquosas em

---

<sup>1</sup> Diversos são os mecanismos de transporte intrapartícula que podem ocorrer em sólidos porosos que são: difusão ordinária, difusão de Knudsen, difusão superficial, difusão configuracional e fluxo de poiseuille.

carvão ativo granular. O modelo de difusão em série é largamente empregado para partículas porosas com uma estrutura de poros bidispersa (bimodal) bem definida, como nas partículas de zeólitas peletizados. Neste modelo assume-se que a difusão ocorre primeiro nos macroporos e então nas micropartículas num mecanismo em série.

Enquanto os mecanismos de transferência intrapartícula podem atuar em série ou em paralelo, a resistência à transferência de massa da fase fluida atuara sempre em série com a resistência global intrapartícula. Deste modo a transferência de massa global da fase fluida para a partícula do adsorvente será resultado da soma da resistência a transferência de massa no filme externo à partícula e da resistência intrapartícula global, sendo controlada principalmente pelo mecanismo de transferência de massa mais lento.

Pode se determinar experimentalmente qual(is) resistência(s) à transferência de massa controla(m) o processo através da variação de parâmetros do processo, assim como pelo melhor ajuste dos modelos aos dados experimentais. A primeira opção é mais adequada, pois geralmente consegue-se ajustes adequados dos dados experimentais empregando tanto o modelo de difusão nos poros como o de difusão na superfície sólida, onde no primeiro caso ajusta-se apenas os coeficientes de difusão nos poros, e no segundo caso apenas os coeficientes de difusão na superfície para cada componente da mistura.

Para adsorventes na forma de peletes a taxa de "uptake" pode ser controlada pela difusão nos poros ou macroporos, ou pela difusão na fase sólida ou microporos ou por uma combinação de ambas resistências (modelos de difusão em paralelo e de difusão em série). Para adsorventes onde os mecanismos difusivos ocorrem em série, como em peletes de zeólitas, deve-se conhecer a influência do tamanho da partícula. Neste caso, se a resistência no sólido (ou microporos) é dominante, a concentração através dos macroporos do

---

<sup>2</sup> Este modelo é denominado também de modelo de difusão no sólido devido a difusão dentro de microporos do sólido ocorrer num estado adsorvido.

peletes será essencialmente constante e, a taxa de “uptake” deverá ser independente do tamanho da partícula do pelete, variando somente com o tamanho dos cristais ou micropartículas do adsorvente. Por outro lado, se a resistência nos macroporos for dominante, a concentração através das micropartículas individuais será constante, mas existirá um perfil de concentração através da macropartícula e a taxa de “uptake” portanto dependerá do tamanho da partícula do pelete (Rutheven, 1984). Determinar a influência da variação do tamanho das partículas na taxa de “uptake” é um procedimento mais seguro para a seleção de um modelo de difusão para adsorventes na forma de peletes, do que a escolha do melhor modelo usando apenas o melhor ajuste destes aos valores experimentais. Já para adsorventes cujos mecanismos difusionais intrapartículas estão em paralelo, o efeito da variação do tamanho da partícula na taxa de uptake pode indicar a validade de adotar-se um modelo difusional, quando a taxa é inversamente proporcional ao raio da partícula ao quadrado, ou de um modelo cinético de adsorção, quando a taxa não depende do raio da partícula (Do & Rice, 1987).

Neste apêndice será feito o modelamento matemático para partículas porosas com uma estrutura de poros monodispersa, por ser este o modelo empregado para a sílica-gel, sendo empregado o modelo de difusão em paralelo e o equilíbrio de adsorção/dessorção na interface poro/superfície. As equações matemáticas obtidas a partir de simplificações deste modelo, o modelo de difusão nos poros e o modelo de difusão na superfície, também serão apresentados no próximo item.

### A.6.3 MODELAMENTO MATEMÁTICO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO PARA PARTÍCULAS MONODISPERSAS.

#### A.6.3.1. Balanço de massa para a fase fluida do banho.

Para o modelamento matemático do processo de adsorção de multicomponentes num banho finito de uma solução contendo  $n$  componentes que se dissolvem nas partículas adsorventes, serão feitas as seguintes considerações:

→ As partículas do adsorvente são esféricas de tamanho, forma e porosidade uniformes.

→ O sistema é suficientemente agitado de modo a garantir que a concentração média da fase fluida seja uniforme, sendo em alguns casos considerada a formação de um filme de transferência de massa nas vizinhanças das partículas, quando a agitação não for suficiente para eliminá-lo.

→ A temperatura do sistema será mantida constante.

→ O óleo essencial de laranja será tratado como uma solução multicomponente diluída.

→ O sistema será tratado como unidimensional, e o eixo de simetria é o raio da partícula.

→ Ausência de reações químicas.

Sob estas condições onde a concentração da fase fluida é uniforme, cada partícula está exposta à mesma concentração externa em qualquer instante, o comportamento do sistema inteiro é uma replica do comportamento de uma partícula individual (Gubulin, 1990).

Como o sistema do banho finito (fase fluida + fase da partícula) é fechado, na ausência de reações químicas, a concentração global do componente  $i$  neste sistema será constante em qualquer instante. Deste modo tem-se:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{massa do componente } i \\ \text{na fase fluida externa a} \\ \text{partícula do adsorvente} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{massa do componente } i \\ \text{dentro da partícula do} \\ \text{adsorvente} \end{array} \right\} = \text{cte}$$

Escrevendo em termos de concentrações do componente  $i$  e levando em consideração as frações volumétricas da fase fluida do banho e da fase da partícula no sistema fechado tem-se:

$$(1 - \varepsilon_b) \cdot \bar{\rho}_{pi}(t) + \varepsilon_b \cdot \rho_{fi}(t) = \text{cte} \quad i = 1, \text{NC} \quad (\text{A6.3.1})$$

em que:

$\varepsilon_b$ : Fração de vazios no banho, volume da fase fluida externa as partículas por unidade de volume do sistema (banho finito) [adimensional].

$\bar{\rho}_{pi}$ : concentração média do componente  $i$  expressa em massa de  $i$  por unidade de volume da fase particulada [ $\text{M/L}^3$ ].

$\rho_{fi}$ : concentração do componente  $i$  no seio da fase fluida expressa em massa de  $i$  por unidade de volume da fase fluida externa as partículas [ $\text{M/L}^3$ ].

Considerando que  $\varepsilon_b$  não depende do tempo, dividindo a equação anterior pelo peso molecular do componente  $i$  e tomando a taxa de variação com o tempo, obtém-se:

$$\varepsilon_b \frac{dC_{fi}(t)}{dt} = -(1 - \varepsilon_b) \frac{d\bar{Q}_{pi}(t)}{dt} \quad i = 1, \text{NC} \quad (\text{A6.3.2})$$

em que:

$C_{fi}$ : Concentração molar do componente  $i$  no seio da fase fluida do banho por unidade de volume do banho [ $\text{N/L}^3$ ].

$\bar{Q}_{pi}$ : Concentração molar média do componente  $i$  por unidade de volume da fase particulada [ $\text{N/L}^3$ ].

Onde a condição inicial da equação anterior é dada por:

$$C_{fi}(0) = C_{fi}^0 \quad t = 0 \quad (\text{A6.3.3})$$

### A.6.3.2. Balanço de massa intrapartícula.

#### A.6.3.2.1 Modelo de difusão em paralelo.

Um material adsorvente poroso é caracterizado por adsorver seletivamente os componentes da fase fluida que escoam internamente por seus poros. Pode-se considerar que os componentes dentro da partícula encontram-se em duas fases distintas, a fase fluida que escoam pelos poros, e não sofrem os efeitos da adsorção da superfície interna do material adsorvente, e uma fase fisicamente adsorvida próxima à superfície. O mecanismo de difusão intrapartícula em paralelo pode ser descrito como:

☉ Quando no estado adsorvido as moléculas podem ser transportadas ou por migração a um sítio adjacente na superfície dos poros (difusão na superfície sólida) ou por dessorção para o espaço interno dos poros.

☉ Se a dessorção ocorre, o componente pode continuar sua viagem pelo interior dos poros ou ser readsorvido novamente pelas paredes dos poros. Se esta visão é correta, a contribuição relativa da migração na superfície pode aumentar quando a área superficial do adsorvente aumenta ou quando diminui o tamanho dos poros. Quando a taxa de adsorção das moléculas é rápida com relação ao transporte destas na fase adsorvida, pode-se assumir o equilíbrio entre as concentrações da fase adsorvida e do seio da fase fluida nos poros (Smith, 1981).

☉ Para descrever o balanço de massa intrapartícula, o sistema de referência, a partícula do adsorvente, será considerado um sistema bifásico aberto composto por: uma fase fluida no seio dos poros (fase não adsorvida) denominada fase  $f_p$  e uma fase adsorvida na superfície dos poros, fase  $s$ . Aplicando a equação de balanço de massa global para o componente  $i$  dentro da partícula obtém-se (Gubulin, 1990):

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[ \sum_{\alpha} v_{\alpha} \rho_{\alpha i} \right] + \vec{\nabla} \cdot \left[ \sum_{\alpha} v_{\alpha} \rho_{\alpha i} \vec{V}_{\alpha i} \right] = \sum_{\alpha} v_{\alpha} \dot{r}_{\alpha i i} \quad i = 1, NC - 1 \quad (\text{A6.3.4})$$

em que:

$\alpha := f, p, s$ , fases do sistema particulado;

$i = 1, 2, \dots, n_c$ ,  $n_c$  número de componentes do sistema;

$v_\alpha$ : fração volumétrica da fase  $\alpha$ , volume da fase  $\alpha$  por unidade de volume do sistema particulado ( $\sum_\alpha v_\alpha$ );

$\rho_{\alpha i}$ : concentração mássica do componente  $i$  por unidade de volume da fase  $\alpha$  [ $M/L^3$ ];

$\vec{V}_{\alpha i}$ : vetor velocidade média local do componente  $i$  no interior da fase  $\alpha$ , com relação a eixos fixos [ $L/T$ ];

$\dot{r}_{\alpha i}$ : taxa de produção de massa do componente  $i$  por unidade de volume da fase  $\alpha$  [ $M/L^3T$ ].

O termo ( $\rho_{\alpha i} \vec{V}_{\alpha i}$ ) corresponde ao vetor densidade de fluxo mássico com relação a eixos fixos, e pode ser descrito como:

$$\vec{n}_{\alpha i} = \rho_{\alpha i} \vec{V}_{\alpha i} = \vec{j}_{\alpha i} + \rho_{\alpha i} \vec{V}_\alpha \quad (\text{A6.3.5})$$

em que:

$\vec{n}_{\alpha i}$ : vetor densidade de fluxo mássico do componente  $i$  no interior da fase  $\alpha$ , relativo a eixos fixos [ $M/L^2T$ ];

$\vec{j}_{\alpha i}$ : vetor densidade de fluxo mássico do componente  $i$  no interior da fase  $\alpha$ , relativo um eixo movendo-se com a velocidade  $\vec{V}_{\alpha m}$ , o vetor velocidade média mássica da mistura na fase  $\alpha$ .

$\vec{V}_\alpha$ : vetor velocidade média local da fase  $\alpha$  (velocidade intersticial) [ $L/T$ ].

Definindo o termo  $\vec{j}_{\alpha i}$  como uma relação linear com o gradiente de concentração mássico do componente  $i$ , tem-se:

$$\bar{j}_{\alpha i} = -D_{\alpha i} \bar{\nabla} \rho_{\alpha i} \quad (\text{A6.3.6}).$$

Onde:

$D_{\alpha i}$ : coeficiente de difusão efetivo do componente  $i$  no interior da fase  $\alpha$ .

Dentro das partículas do adsorvente sob condições, onde o  $\bar{V}_{cm}$  é aproximadamente nulo, os fluxos dos componentes intrapartícula podem ser considerados puramente difusivos e a equação (A6.3.5) pode ser simplificada obtendo-se:

$$\bar{n}_{\alpha i} = \bar{j}_{\alpha i} = -D_{\alpha i} \bar{\nabla} \rho_{\alpha i} \quad (\text{A6.3.7})$$

Utilizando as considerações feitas no item A6.3.1 e assumindo ainda, que existe um equilíbrio local entre a fase adsorvida e a fase fluida contida nos poros em qualquer posição radial; uma vez que o processo de adsorção na superfície é raramente a etapa limitante do processo, e que os fluxos dentro das partículas são puramente difusivos, a equação do balanço de massa global do componente  $i$  dentro da partícula do adsorvente (equação A6.3.4), considerado como um sistema bifásico composto pelas fases  $fp$  e  $s$ , para o modelo de difusão em paralelo será simplificado para:

$$\frac{\partial}{\partial t} [v_f \rho_{fpi} + v_s \rho_{si}] + \left[ v_f \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \left( -D_{fpi} \frac{\partial \rho_{fpi}}{\partial r} \right) + v_s \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \left( -D_{si} \frac{\partial \rho_{si}}{\partial r} \right) \right] = 0 \quad (\text{A6.3.8})$$

em que:

$fp$ : Representa a fase fluida intrapartícula não adsorvida.

$s$ : Representa a fase fluida intrapartícula adsorvida na superfície dos poros.

Dividindo a equação anterior pelo peso molecular do componente  $i$  ( $M_i$ ) e considerando  $D_{\alpha i}$  constantes obtém-se:

$$v_f \frac{\partial C_{fpi}}{\partial t} + v_s \frac{\partial C_{si}}{\partial t} = v_f D_{fpi} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \left( \frac{\partial C_{fpi}}{\partial r} \right) + v_s D_{si} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \left( \frac{\partial C_{si}}{\partial r} \right) \quad (\text{A6.3.9})$$

em que:

$C_{\alpha i}$ : Concentração molar do componente  $i$  por unidade de volume da fase  $\alpha$  [ $M/L^3$ ], onde  $\alpha = fp, s$ .

Como a concentração na fase adsorvida é expressa normalmente por  $\Gamma_i$ , que corresponde a concentração molar do componente  $i$  na fase sólida por unidade de massa do adsorvente tem-se:

$$C_{si} = \frac{\Gamma_i \rho_{bulk}}{v_s} \quad (A6.3.10)$$

em que:

$\rho_{bulk}$ : Densidade bulk da partícula. Corresponde a massa total da partícula do adsorvente por unidade de volume.

Considerando que a fração volumétrica da fase fluida intrapartícula,  $v_f$ , seja aproximadamente o volume dos macro-mesoporos então:

$$v_f = \varepsilon_p \quad (A6.3.11)$$

Substituindo as duas equações anteriores na equação (A6.3.9) obtém-se:

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_{fpi}}{\partial t} + \rho_{bulk} \frac{\partial \Gamma_i}{\partial t} = \varepsilon_p D_{fpi} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \left( \frac{\partial C_{fpi}}{\partial r} \right) + \rho_{bulk} D_{si} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \left( \frac{\partial \Gamma_i}{\partial r} \right) \quad (A6.3.12)$$

Introduzindo a relação de equilíbrio que descreve a isoterma de adsorção na interface dada por:

$$\Gamma_i = f_i(C_{fp1}, C_{fp2}, \dots, C_{fpi}, \dots, C_{fpnc})$$

onde  $f_i$  é a função de equilíbrio para a isoterma. A equação anterior pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} \varepsilon_p \frac{\partial C_{fpi}}{\partial t} + \rho_{\text{bulk}} \sum_{j=1}^{NC} \frac{\partial \Gamma_i}{\partial C_{fpj}} \frac{\partial C_{fpj}}{\partial t} = \\ = \varepsilon_p D_{fpi} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \left( \frac{\partial C_{fpi}}{\partial r} \right) + \rho_{\text{bulk}} D_{si} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \left( \sum_{j=1}^{NC} \frac{\partial \Gamma_i}{\partial C_{fpj}} \frac{\partial C_{fpj}}{\partial r} \right) \end{aligned} \quad (\text{A6.3.13})$$

Com as condições iniciais dadas por:

$$C_{fpi}(r, t) = 0 \quad t=0, \quad \forall r \quad (\text{A6.3.14})$$

$$\Gamma_i(r, t) = 0 \quad t=0, \quad \forall r \quad (\text{A6.3.15})$$

O fluxo de transporte total do componente  $i$  por unidade de área da seção transversal ao transporte (área da partícula do adsorvente) é a soma da contribuição do fluxo difusional do componente  $i$  nos espaços vazios dos poros (fase  $fp$ ) e do fluxo difusional do componente  $i$  na fase adsorvida (fase  $s$ ). Então tem-se:

$$\vec{J}_i^t = v_{fp} \vec{J}_{fpi} + v_s \vec{J}_{si} \quad (\text{A6.3.16})$$

ou seja:

$$\vec{J}_i^t = - \left\{ \varepsilon_p D_{fpi} \frac{\partial \rho_{fpi}}{\partial r} + v_s D_{si} \frac{\partial \rho_{si}}{\partial r} \right\} \quad (\text{A6.3.17})$$

Onde:

$\vec{J}_i^t$ : vetor densidade de fluxo mássico total do componente  $i$  na fase particulada corresponde à massa do componente  $i$  transportada por unidade de tempo por unidade de área da partícula  $[M/L^2T]$ .

Dividindo a equação anterior pelo peso molecular do componente  $i$  e empregando a equação (A6.3.10), obtém-se o vetor densidade de fluxo molar total do componente  $i$ :

$$\vec{J}_i^t = - \left\{ \varepsilon_p D_{fpi} \frac{\partial C_{fpi}}{\partial r} + \rho_{\text{bulk}} D_{si} \frac{\partial \Gamma_i}{\partial r} \right\} \quad (\text{A6.3.18})$$

$\bar{J}_i^t$ : Vetor densidade de fluxo molar total do componente i na fase particulada.

O vetor densidade de fluxo de molar do componente i, relativo a eixos fixos, proveniente da fase fluida do banho, que entra na partícula do adsorvente é dado por:

$$\bar{N}_i = K_{fi} \left( C_{fi}(t) - C_{fpi}(t, r) \Big|_{r=R_p} \right) \quad (A6.3.19)$$

em que:

$K_{fi}$ : coeficiente de transferência de massa da fase fluida do componente i [L/T];

$R_p$ : raio da partícula do adsorvente [L].

Este fluxo  $\bar{N}_i$ , do seio da fase fluida para a superfície da partícula, corresponde ao fluxo molar total do componente i na superfície da fase particulada, ou seja:

$$\bar{N}_i = -\bar{J}_i^t \Big|_{r=R_p} \quad (A6.3.20)$$

Substituindo as equações (A6.3.17) e (A6.3.18) na equação anterior obtém-se a condição de contorno:

$$\left\{ \varepsilon_p D_{fpi} \frac{\partial C_{fpi}}{\partial r} \Big|_{r=R_p} + \rho_{bulk} D_{si} \sum_{i=1}^{NC-1} \frac{\partial \Gamma_i}{\partial C_{fpi}} \frac{\partial C_{fpi}}{\partial r} \Big|_{r=R_p} \right\} = K_{fi} \left( C_{fi}(t) - C_{fpi}(t, r) \Big|_{r=R_p} \right) \quad (A6.3.21)$$

E a condição de simetria da partícula é dada por

$$\frac{\partial C_{fi}}{\partial r} \Big|_{r=0} = \frac{\partial \Gamma_i}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0 \quad (A6.3.22)$$

A concentração molar média do componente i na partícula do adsorvente é dado por:

<sup>1</sup> Segundo a definição de  $\bar{J}_i^t$  (equação (A6.3.18)), valores positivos deste tem direção para fora da partícula.

$$\bar{Q}_{pi}(t) = \frac{1}{V} \iiint_V (\varepsilon_p C_{fi} + \rho_{bulk} \Gamma_i) \cdot dv = \frac{3}{R_p^3} \int_0^{R_p} r^2 (\varepsilon_p C_{fi} + \rho_{bulk} \Gamma_i) \cdot dr \quad (A6.3.23)$$

Tomando a taxa de variação de  $\bar{Q}_{pi}(t)$  com o tempo na equação anterior tem-se:

$$\frac{d\bar{Q}_{pi}(t)}{dt} = \frac{1}{V} \iiint_V (\varepsilon_p C_{fi} + \rho_{bulk} \Gamma_i) \cdot dv = \frac{3}{R_p^3} \int_0^{R_p} r^2 (\varepsilon_p C_{fi} + \rho_{bulk} \Gamma_i) \cdot dr \quad (A6.3.24)$$

Substituindo a expressão dentro dos parênteses da equação acima pela equação (A6.3.12) obtém-se:

$$\frac{d\bar{Q}_{pi}(t)}{dt} = \frac{3}{R_p^3} \int_0^{R_p} r^2 \left\{ \varepsilon_p D_{fpi} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \left( \frac{\partial C_{fpi}}{\partial r} \right) + \rho_{bulk} D_{si} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \left( \frac{\partial \Gamma_i}{\partial r} \right) \right\} \cdot dr \quad (A6.3.25)$$

Integrando a equação anterior obtém-se:

$$\frac{d\bar{Q}_{pi}(t)}{dt} = \frac{3}{R_p} \left\{ \varepsilon_p D_{fpi} \left( \frac{\partial C_{fpi}}{\partial r} \right) \Big|_{r=R_p} + \rho_{bulk} D_{si} \left( \frac{\partial \Gamma_i}{\partial r} \right) \Big|_{r=R_p} \right\} \quad (A6.3.26)$$

E empregando a equação (A6.3.21) resulta:

$$\frac{d\bar{Q}_{pi}(t)}{dt} = \frac{3}{R_p} K_{fi} \left( C_{fi}(t) - C_{fpi}(t, r) \Big|_{r=R_p} \right) \quad (A6.3.27)$$

A equação (A6.3.21) que descreve a condição de contorno pode ser expressa numa forma integral, combinando-a as equações (A6.3.24) e (A6.3.26), obtendo-se:

$$K_{fi} \left( C_{fi}(t) - C_{fpi}(t, r) \Big|_{r=R_p} \right) = \frac{1}{R_p^2} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^{R_p} r^2 (\varepsilon_p C_{fi}(t, r) + \rho_{bulk} \Gamma_i(t, r)) \cdot dr \quad (A6.3.28)$$

Na equação (A6.3.21) o fluxo molar do componente i do seio da fase fluida é igualado ao fluxo molar do componente i na interface da partícula. Já na equação (A6.3.28) o fluxo de massa do seio da fase fluida é igualado ao acúmulo de massa dentro da partícula do adsorvente. Ambas equações são equivalentes,

porém o emprego da equação da condição de contorno na forma integral simplifica a solução pelo método de colocação ortogonal, além de assegurar o balanço de massa entre a fase fluida e a partícula do adsorvente.

#### A.6.3.2.2 Modelo de difusão nos poros.

Neste modelo a taxa de adsorção é controlada pela difusão dos componentes da mistura nos macro-mesoporos da partícula bimodal ou nos poros de uma partícula não bimodal. Podemos assumir que o fluxo difusional de cada componente depende do gradiente de concentração daquele componente apenas, suposição válida geralmente para soluções multicomponente diluídas.

Sob estas condições a equação A6.3.13 do balanço de massa intrapartícula para o modelo de difusão em paralelo será simplificada, desprezando-se a contribuição da difusão na superfície para o fluxo intrapartícula, obtendo-se a equação que descreve a difusão intrapartícula para cada componente no modelo de difusão nos poros:

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_{fpi}}{\partial t} + \rho_{\text{bulk}} \sum_{j=i}^{NC-1} \frac{\partial \Gamma_j}{\partial C_{fpi}} \frac{\partial C_{fpi}}{\partial t} = \varepsilon_p D_{fpi} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \left( \frac{\partial C_{fpi}}{\partial r} \right) \quad (\text{A6.3.29})$$

Esse sistema de equações diferenciais parciais de segunda ordem não linear esta sujeito às condições iniciais dadas pelas equações A6.3.14 e A6.3.15, e a condição de contorno obtido da simplificação da equação A6.3.21, na qual despreza-se o fluxo intrapartícula devido a difusão na superfície na interface do adsorvente, obtendo-se:

$$\varepsilon_p D_{fpi} \left. \frac{\partial C_{fpi}}{\partial r} \right|_{r=R_p} = K_{fi} \left( C_{fi}(t) - C_{fpi}(t, r) \right)_{r=R_p} \quad (\text{A6.3.30})$$

Esse mesmo modelo também é obtido a partir de simplificações do modelo de difusão em série sob condições onde a taxa de sorção é controlada pela difusão dos componentes da mistura nos macroporos da partícula. Nesse caso R é o raio da partícula bimodal

### A.6.3.2.3 Modelo de difusão na superfície sólida.

O modelo da difusão na superfície sólida descreve o balanço de massa intrapartícula para as condições onde a taxa de sorção é controlada pela difusão na fase sólida ou nos microporos dos adsorventes. A adsorção caracteriza-se por ocorrer na superfície externa, seguida pela difusão do sorbato no estado adsorvido.

Para adsorventes com estrutura não bimodal de raio  $R$ , onde o fluxo devido a difusão nos poros é desprezível, a equação A6.3.13 do balanço de massa intrapartícula para o modelo de difusão em paralelo é simplificada obtendo-se a equação do balanço de massa para cada componente para o modelo de difusão na superfície, dada por:

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_{fpi}}{\partial t} + \rho_{\text{bulk}} \sum_{j=1}^{NC-1} \frac{\partial \Gamma_i}{\partial C_{fpi}} \frac{\partial C_{fpi}}{\partial t} = \rho_{\text{bulk}} D_{si} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \left( \sum_{j=1}^{NC} \frac{\partial \Gamma_i}{\partial C_{fpi}} \frac{\partial C_{fpi}}{\partial r} \right) \quad (\text{A6.3.31})$$

Esse sistema de equações está sujeito as condições iniciais dadas pelas equações A6.3.14 e A6.3.15, e a condição de contorno obtida da simplificação da equação A6.3.21, onde despreza-se o fluxo devido a difusão nos poros na interface da partícula, dada por:

$$\left\{ \rho_{\text{bulk}} D_{si} \sum_{j=1}^{NC-1} \frac{\partial \Gamma_i}{\partial C_{fpi}} \frac{\partial C_{fpi}}{\partial r} \right\}_{r=R_p} = K_{fi} (C_{fi}(t) - C_{fpi}(t, r)_{r=R_p}) \quad (\text{A6.3.32})$$

As duas equações acima podem ser escritas em termos da concentração dos componentes na fase adsorvida obtendo-se:

$$\varepsilon_p \sum_{j=1}^{NC} \frac{\partial C_{fpi}}{\partial \Gamma_i} \frac{\partial \Gamma_i}{\partial t} + \rho_{\text{bulk}} \frac{\partial \Gamma_i}{\partial t} = \rho_{\text{bulk}} D_{si} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \left( \frac{\partial \Gamma_i}{\partial r} \right) \quad (\text{A6.3.33})$$

$$\left\{ \rho_{\text{bulk}} D_{si} \frac{\partial \Gamma_i}{\partial r} \right\}_{r=R_p} = K_{fi} (C_{fi}(t) - C_{fpi}(t, r)_{r=R_p}) \quad (\text{A6.3.34})$$

A aplicação das equações na forma acima é vantajoso para sistemas onde é fácil calcular a inversa da isoterma de adsorção, isto é;

$C_i = g_i(\Gamma_1, \Gamma_2, \dots, \Gamma_i, \dots, \Gamma_{NC-1})$ ; a função inversa de  $\Gamma_i = f_i(C_{fp1}, C_{fp2}, \dots, C_{fpi}, \dots, C_{fpnc-1})$ . Para sistemas de um componente com isoterma do tipo Langmuir é fácil calcular a sua inversa.

O emprego dos sistemas das equações (A6.3.33) e (A6.3.34) para a solução deste modelo de difusão é mais simples, porque evita-se do emprego das derivadas segundas das isotermas de adsorção, que tornam as soluções destas equações muito instáveis, principalmente na faixa de baixas concentrações.

#### A.6.4 ADIMENSIONALIZAÇÃO DO SISTEMA DE EQUAÇÕES OBTIDO DO BALANÇO DE MASSA NA FASE FLUIDA E INTRAPARTÍCULA PARA OS DIFERENTES MODELOS DE DIFUSÃO.

Nesta seção os sistemas de equações que descrevem os diferentes modelos de transferência de massa no processo de adsorção de multicomponentes num banho finito são adimensionalizadas utilizando as variáveis e grupos adimensionais citados na tabela A6.4.1.

##### Balanço de massa na fase fluida

O balanço de massa na fase fluida equação (A6.3.2) adimensionalizada para cada componente, empregando a equação (A6.3.27) para descrever a variação de  $\overline{Q_{pi}}$  com o tempo, gera o sistema de NC equações diferenciais ordinárias simultâneas de primeira ordem lineares, dado por:

$$\frac{dC_i(Fo^*)}{dFo^*} = -3 \frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \frac{K_{fi}R}{D_i^*} \left( C_i(Fo^*) - c_i(Fo^*, \bar{r}) \right)_{\bar{r}=1} \quad (A6.4.1)$$

A equação do balanço de massa na fase fluida pode ser obtida numa forma integrada onde emprega-se a equação (A6.3.24) para descrever a variação de  $\overline{Q_{pi}}$  com o tempo, obtendo-se:

$$\frac{dC_i(Fo^*)}{dFo^*} = -3 \frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \frac{\partial}{\partial Fo^*} \int_0^1 \left( e_p c_i(Fo^*, \bar{r}) + \rho_{bulk} \frac{\Gamma_i^*}{C_{fi}^0} \overline{\Gamma}_i(Fo^*, \bar{r}) \right) \bar{r}^2 d\bar{r} \quad (A6.4.2)$$

em que:

Tabela A6.4.1: Variáveis e grupos adimensionais empregadas na adimensionalização das equações que descrevem a transferência de massa num processo de adsorção de multicomponentes num banho finito. Os símbolos e notações utilizados foram previamente definidos no item A6.3, e  $\Gamma_i^*$ , corresponde ao valor de  $\Gamma_i$  em equilíbrio com  $C_{fi}^0$ .

Variáveis Adimensionais	Definição	Grupos Adimensionais	Definição
$C_i = \frac{C_{fi}}{C_{fi}^0}$	$C_i(Fo)$ : Concentração adim. do componente $i$ no seio da fase fluida do banho finito	$Bi_i = \frac{K_{fi}R}{\varepsilon_p D_{fpi}}$	$Bi_i$ : Número de Biot definido do componente $i$ para o modelo de difusão em paralelo e modelo de difusão nos poros, adimensional.
$c_i = \frac{C_{fpi}}{C_{fi}^0}$	$c_i(Fo, \bar{r})$ : Concentração adim. do componente $i$ na fase fluida dentro dos macro-mesoporos.	$Bi_{si} = \frac{K_{fi}R}{\rho_{bulk} D_{si}}$	$Bi_{si}$ : Número de Biot definido do componente $i$ para o modelo de difusão na superfície sólida, adimensional.
$\bar{r} = \frac{r}{R}$	$\bar{r}$ : Posição radial adimensional.	$Fo = \frac{D_{fpi}t}{R^2}$	$Fo$ : Número de Fourier do componente $i$ definido para o modelo de difusão em paralelo e modelo de difusão nos poros, adimensional.
$\bar{\Gamma}_i = \frac{\Gamma_i}{\Gamma_i^*}$	$\bar{\Gamma}_i(Fo, \bar{r})$ : Concentração adim. do componente $i$ na fase adsorvida.	$Fo_s = \frac{D_{s1}t}{R^2}$	$Fo_s$ : Número de Fourier do componente $i$ definido para o modelo de difusão na superfície sólida, adimensional.
$\gamma_i = \frac{\rho_{bulk} \Gamma_i^*}{\varepsilon_p C_{fi}^0}$	$\gamma_i$ : Variável adimensional utilizada nas equações A6.4.38, 39, 42, 47, 49, 50.	$Sh_i = \frac{K_{fi}R}{D_i}^1$	$Sh_i^1$ : Número de Sherwood para o componente $i$ , adimensional.

<sup>1</sup> $D_i^*$  corresponde ao  $D_{fpi}$  para os casos do modelo de difusão em paralelo e do modelo de difusão nos poros e ao  $D_{s1}$  para o caso do modelo de difusão na superfície sólida.

$Fo^*$ : Corresponde ao  $Fo$  para os casos do modelo de difusão em paralelo e do modelo de difusão nos poros e ao  $Fo_s$  para o caso do modelo de difusão na superfície sólida.

Empregando a variável  $\bar{Q}_i(Fo^*, \bar{r})$  definida pela equação:

$$\bar{Q}_i(Fo^*, \bar{r}) = \varepsilon_p c_i(Fo^*, \bar{r}) + \frac{\rho_{bulk} \Gamma_i^*}{C_{fi}^0} \bar{\Gamma}_i(Fo^*, \bar{r}) \quad (A6.4.3)$$

a equação anterior pode ser simplificada, obtendo-se:

$$\frac{dC_i(Fo^*)}{dFo^*} = -3 \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \frac{\partial}{\partial Fo^*} \int_0^1 (\bar{Q}_i(Fo, \bar{r}))^2 d\bar{r} \quad (A6.4.4)$$

O emprego da variável  $\bar{Q}_i(Fo^*, \bar{r})$  simplifica os modelos matemáticos obtidos do balanço de massa intrapartícula como será visto a seguir, evitando o uso das derivadas primeira e segunda da isoterma de adsorção.

Qualquer que seja o sistema de equações empregado para descrever o balanço de massa intrapartícula, este estará sujeito as condições iniciais dado pelo sistema de equações A6.3.3, cuja forma adimensionalizada é:

$$C_i = 1 \quad Fo = 0 \quad (A6.4.5)$$

### Balanço de massa intrapartícula

#### (1) Modelo de difusão em paralelo

O sistema de equações obtido do balanço de massa intrapartícula para cada componente de uma mistura, considerando o modelo de difusão em paralelo (equação 6.2.12) na forma adimensionalizada é dado por:

$$\begin{aligned} & \left[ 1 + \gamma_i \frac{\partial \bar{\Gamma}_i(Fo, \bar{r})}{\partial c_i(Fo, \bar{r})} \right] \frac{\partial c_i(Fo, \bar{r})}{\partial Fo} + \gamma_i \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{NC} \frac{\partial \bar{\Gamma}_i(Fo, \bar{r})}{\partial c_j(Fo, \bar{r})} \frac{\partial c_j(Fo, \bar{r})}{\partial Fo} = \\ & = \frac{D_{fpi}}{D_{fpl}} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{\partial c_i(Fo, \bar{r})}{\partial r} \right) + \gamma_i \frac{D_{si}}{D_{fpl}} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ r^2 \left( \sum_{j=1}^{NC} \frac{\partial \bar{\Gamma}_i(Fo, \bar{r})}{\partial c_j(Fo, \bar{r})} \frac{\partial c_j(Fo, \bar{r})}{\partial r} \right) \right\} \end{aligned} \quad (A6.4.6)$$

Desenvolvendo a segunda derivada de segunda ordem do membro direito da equação anterior, necessário para a aplicação posterior da colocação ortogonal, obtém-se o seguinte sistema de NC equações diferenciais parciais de segunda ordem não lineares:

$$\left[ 1 + \gamma_i \frac{\partial \bar{\Gamma}_i}{\partial c_i} \right] \frac{\partial c_i}{\partial Fo} + \gamma_i \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{NC} \frac{\partial \bar{\Gamma}_i}{\partial c_j} \frac{\partial c_j}{\partial Fo} = \frac{D_{fpi}}{D_{fpl}} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \left( \frac{\partial c_i}{\partial r} \right) + \gamma_i \frac{D_{si}}{D_{fpl}} \sum_{j=1}^{NC} \left\{ \left[ \sum_{k=1}^{NC} \left( \frac{\partial^2 \bar{\Gamma}_i}{\partial c_j \partial c_k} \right) \left( \frac{\partial c_k}{\partial r} \right) \right] \left( \frac{\partial c_j}{\partial r} \right) + \left( \frac{\partial \bar{\Gamma}_i}{\partial c_j} \right) \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \left( \frac{\partial c_j}{\partial r} \right) \right] \right\} \quad (A6.4.7)$$

sujeito as condições iniciais (equações A6.3.14 e A6.3.15) cuja formas adimensionais são dadas por:

$$c_i(Fo, \bar{r}) = 0 \quad Fo = 0, \forall \bar{r} \quad (A6.4.8)$$

$$\bar{\Gamma}_i(Fo, \bar{r}) = 0 \quad Fo = 0, \forall \bar{r} \quad (A6.4.9)$$

e ao sistema de equações correspondentes as condições de contornos (A6.3.21) cuja forma adimensional é dada por:

$$\left\{ \frac{\partial c_i}{\partial r} \Big|_{\bar{r}=1} + \gamma_i \frac{D_{si}}{D_{fpi}} \left[ \sum_{j=1}^{NC} \left( \frac{\partial \bar{\Gamma}_i}{\partial c_j} \right) \left( \frac{\partial c_j}{\partial r} \right) \right] \right\} = Bi_i (C_i - c_i \Big|_{\bar{r}=1}) \quad (A6.4.10)$$

Este conjunto de sistemas de equações não lineares que descrevem o modelo de difusão em paralelo é muito rígido, e o método de Runge Kutta Felberg aplicado para a solução do sistema de equações após a discretização destes por colocação ortogonal mostrou-se instável ou estável com oscilações. Foi testado o método Preditor-Corretor de Hamming para a resolução destes sistemas porém não obteve-se sucesso.

Analisando estes sistemas de equações verificou-se que a principal causa destas instabilidades é devido ao emprego de derivadas segundas de isotermas do tipo Langmuir e de modelos mais gerais como a proposta por Fritz & Schünder (1974) e adotada por LIAPIS & RIPPIN (1976) para descrever as isotermas para o

sistema binário butanol-2 e t-amilalcool. Testou-se então o emprego da variável definida pela equação A6.4.3 na equação de balanço de massa intrapartícula. Com o emprego desta variável, simplifica-se o modelo de transferência de massa intrapartícula da difusão em paralelo, além de evitar o uso de derivadas da isoterma de adsorção, obtendo-se:

$$\frac{\partial \bar{Q}_i}{\partial Fo} = \left( \frac{D_{fpi}}{D_{fpl}} - \frac{D_{si}}{D_{fpl}} \right) \epsilon_p \left( \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r^{-2} \frac{\partial c_i}{\partial r} \right) + \frac{D_{si}}{D_{fpl}} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r^{-2} \frac{\partial \bar{Q}_i}{\partial r} \right) \quad (A6.4.11)$$

Procedimento semelhante é adotado por Crittenden et al. (1986).

A condição de contorno empregando esta variável ( $\bar{Q}_i$ ) é dada por:

$$\left( D_{fpi} - D_{si} \right) \epsilon_p \left( \frac{1}{R} \frac{\partial c_i}{\partial r} \right) + D_{si} \left( \frac{1}{R} \frac{\partial \bar{Q}_i}{\partial r} \right) = K_{fi} (C_i - c_i |_{r=R}) \quad (A6.4.12)$$

E empregando a variável  $\bar{Q}_i$  e a condição de contorno na forma integral obtém-se a seguinte condição de contorno adimensional:

$$\frac{RK_{fi}}{D_{fpl}} (C_i - c_i |_{r=R}) = \frac{\partial}{\partial Fo} \int_0^1 \bar{Q}_i r^{-2} dr \quad (A6.4.13)$$

## (2) Modelo de difusão nos poros.

O balanço de massa intrapartícula para o modelo de difusão nos poros (equação A6.3.29) na sua forma adimensionalizada para cada componente, é descrito pelo sistema de NC-1 equações diferenciais parciais simultâneas de segunda ordem, dado por:

$$\left[ 1 + \gamma_i \frac{\partial \bar{\Gamma}_i}{\partial c_i} \right] \frac{\partial c_i}{\partial Fo} + \gamma_i \sum_{j=1}^{NC} \frac{\partial \bar{\Gamma}_i}{\partial c_j} \frac{\partial c_j}{\partial Fo} = \frac{D_{fpi}}{D_{fpl}} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r^{-2} \left( \frac{\partial c_i}{\partial r} \right) \quad (A6.4.14)$$

Onde as condições iniciais adimensionais são dadas pelo sistema de equações A6.4.8 e A6.4.9 e as condições de contornos são dadas pelo sistema de equações (A6.3.30) cuja forma adimensional, é dada por:

$$\left. \frac{\partial c_i}{\partial r} \right|_{r=1} = Bi_i (C_i - c_i|_{r=1}) \quad (A6.4.15)$$

As equações que descrevem as condições de contorno podem ser empregadas na sua forma integral dada pelo sistema de equações (A6.3.28).

Empregando a variável  $\bar{Q}_i$  obtém-se o seguinte sistema de equações:

$$\frac{\partial \bar{Q}_i}{\partial Fo} = \left( \frac{D_{fpi}}{D_{fp1}} \right) \varepsilon_p \left( \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial c_i}{\partial r} \right) \quad (A6.4.16)$$

que descreve o balanço de massa intrapartícula. Esse sistema de equações pode ser obtido da simplificação do sistema de equações (A6.4.11), considerando  $D_{si} = 0$ . Esse sistema de equação usado juntamente com o sistema de equações (A6.4.13) que descreve a condição de contorno e o sistema de equações (A6.4.4) que descreve o balanço de massa na fase fluida, ambos na forma integral e empregando a variável  $\bar{Q}_i$ , simplificam a discretização das equações aplicando o método de colocação ortogonal.

### (3) Modelo de difusão na superfície.

O balanço de massa intrapartícula para cada componente no modelo de difusão na superfície (equação A6.3.31) na forma adimensionalizada, é descrito pelo sistema de NC-1 equações diferenciais parciais simultâneas de segunda ordem não linear, dado por:

$$\left[ 1 + \gamma_i \frac{\partial \bar{\Gamma}_i}{\partial c_i} \right] \frac{\partial c_i}{\partial Fo_s} + \gamma_i \sum_{j=1}^{NC-1} \frac{\partial \bar{\Gamma}_i}{\partial c_j} \frac{\partial c_j}{\partial Fo_s} = \gamma_i \frac{D_{si}}{D_{s1}} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left\{ r^2 \left( \sum_{j=1}^{NC-1} \frac{\partial \bar{\Gamma}_i}{\partial c_j} \frac{\partial c_j}{\partial r} \right) \right\} \quad (A6.4.17)$$

Desenvolvendo o membro direito da equação acima obtém-se:

$$\begin{aligned} & \left[ 1 + \gamma_i \frac{\partial \bar{\Gamma}_i}{\partial c_i} \right] \frac{\partial c_i}{\partial Fo_s} + \gamma_i \sum_{j=1}^{NC-1} \frac{\partial \bar{\Gamma}_i}{\partial c_j} \frac{\partial c_j}{\partial Fo_s} = \\ & = \gamma_i \frac{D_{si}}{D_{s1}} \sum_{j=1}^{NC-1} \left\{ \left[ \sum_{k=1}^{NC-1} \left( \frac{\partial^2 \bar{\Gamma}_i}{\partial c_j \partial c_k} \right) \left( \frac{\partial c_k}{\partial r} \right) \right] \left( \frac{\partial c_j}{\partial r} \right) + \left( \frac{\partial \bar{\Gamma}_i}{\partial c_j} \right) \left[ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \left( \frac{\partial c_j}{\partial r} \right) \right] \right\} \end{aligned} \quad (A6.4.18)$$

sujeito as condições iniciais adimensionalizadas dadas pelo sistemas de equações A6.4.8 e A6.4.9 e o sistema de equações correspondentes a condição de contorno (A6.3.32) cuja forma adimensional é dada por:

$$\sum_{j=1}^{NC-1} \left( \frac{\partial \bar{\Gamma}_i}{\partial c_j} \right) \left( \frac{\partial c_j}{\partial r} \right)_{r=1} = \frac{C_i^0}{\Gamma_i^0} Bi_{si} (C_i - c_i|_{r=1}) \quad (A6.4.19)$$

Assim como para o modelo de difusão em paralelo, estes sistemas de equações são muito rígidos, sendo conveniente o emprego da variável  $\bar{Q}_i$  definida pela equação (A6.4.3). Deste modo obtém-se o seguinte sistema de equações adimensionais que descreve o balanço de massa intrapartícula para o modelo de difusão na superfície:

$$\frac{\partial \bar{Q}_i}{\partial Fo_s} = \left( -\frac{D_{si}}{D_{sl}} \right) \varepsilon_p \left( \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial c_i}{\partial r} \right) + \frac{D_{si}}{D_{sl}} \left( \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial \bar{Q}_i}{\partial r} \right) \quad (A6.4.20)$$

Sendo o sistema de equações adimensionais que descrevem a condição de contorno dado por:

$$\frac{D_{si}}{R} \left( \frac{\partial \bar{Q}_i}{\partial r} - \varepsilon_p \frac{\partial c_i}{\partial r} \right) = K_{fi} (C_i - c_i|_{r=1}) \quad (A6.4.21)$$

E o sistema de equações adimensionais que descrevem a condição de contorno na forma integral é dado pelo sistema de equações:

$$\frac{RK_{fi}}{D_{sl}} (C_i - c_i|_{r=1}) = \frac{\partial}{\partial Fo_s} \int_0^1 \bar{Q}_i r^{-2} dr \quad (A6.4.22)$$

## APÊNDICE 7.1

### Propriedades Físicas dos componentes do óleo essencial de laranja.

**A7.1. Pesos moleculares, propriedades críticas ( $T_c$ ,  $P_c$ ), temperaturas de ebulição, volumes molares a temperatura de ebulição e fator acêntrico dos componentes do óleo essencial de laranja e dos pseudocomponentes empregados neste estudo.**

A Tabela A7.1. apresenta as propriedades citadas acima para os componentes do óleo essencial de laranja identificados no trabalho de Marques (1997). Algumas destas propriedades são fornecidas por Cardozo et al. (1997). Na tabela é indicada a metodologia adotada para o cálculo destas propriedades. Estas propriedades também foram calculadas para alguns pseudocomponentes, formados pelo agrupamento de alguns dos componentes do óleo. Os componentes agrupados para formar os diferentes pseudocomponentes empregados no presente trabalho são citados na tabela.

Para o cálculo das propriedades físicas citadas foi adotado a regra de Kay (citado por Reid et al., 1987) onde a propriedade física do pseudocomponente é calculada pelo método da média da fração molar simples dado por:

$$Pr_{\text{pseudc.}}^i = \sum_{j=1}^N Pr_j y_j \quad j=1, N \quad (\text{A7.1})$$

onde  $j$  são os componentes agrupados para formar o pseudocomponente  $i$  e  $N$  é o número total de componentes agrupados no pseudocomponente  $i$ .  $Pr$  pode ser qualquer uma das propriedades físicas citadas acima.

Tabela A7.1: Propriedades dos componentes do óleo essencial de laranja e de pseudocomponentes.

Componentes	PM (g/mol)	T <sub>c</sub> (K)	P <sub>c</sub> (bar)	T <sub>eb</sub> (K)	V <sub>eb</sub> (cm <sup>3</sup> /mol)
Etanol	46,07	513,92 <sup>1</sup>	61,48 <sup>1</sup>	351,65 <sup>2</sup>	59,2 <sup>3</sup>
Linalol	154,25	635,99 <sup>4</sup>	25,82 <sup>5</sup>	472,15 <sup>2</sup>	222 <sup>3</sup>
α-Terpineol	154,25	675,59 <sup>4</sup>	29,50 <sup>5</sup>	493,15 <sup>2</sup>	207 <sup>3</sup>
trans-2-hexenal	98,15	615,15 <sup>4</sup>	35,94 <sup>5</sup>	419,65 <sup>2</sup>	133,2 <sup>3</sup>
Octanal	128,22	620,10 <sup>4</sup>	27,35 <sup>5</sup>	444,15 <sup>2</sup>	185 <sup>3</sup>
Nonanal	142,24	637,67 <sup>4</sup>	24,80 <sup>5</sup>	464,15 <sup>2</sup>	207,2 <sup>3</sup>
Decanal	156,27	651,94 <sup>4</sup>	22,59 <sup>5</sup>	481,65 <sup>2</sup>	229,4 <sup>3</sup>
Dodecanal	184,32	698,96 <sup>4</sup>	18,97 <sup>5</sup>	530,15 <sup>2</sup>	273,8 <sup>3</sup>
Citronelal	154,25	663,86 <sup>4</sup>	24,05 <sup>5</sup>	480,65 <sup>2</sup>	222 <sup>3</sup>
Neral	152,24	699,97 <sup>4</sup>	25,25 <sup>5</sup>	502,15 <sup>2</sup>	214,6 <sup>3</sup>
Geranial	152,24	699,97 <sup>4</sup>	25,25 <sup>5</sup>	502,15 <sup>2</sup>	214,6 <sup>3</sup>
β-Simensal	218,36	782,72 <sup>6</sup>	17,64 <sup>5</sup>	592,58 <sup>7</sup>	310,8 <sup>3</sup>
α-Simensal	218,36	794,25 <sup>6</sup>	17,79 <sup>5</sup>	600,06 <sup>7</sup>	310,8 <sup>3</sup>
Butirato de etila	116,16	571 <sup>1</sup>	30,6 <sup>1</sup>	394,15 <sup>2</sup>	148 <sup>3</sup>
α-Pineno	136,24	630,87 <sup>4</sup>	28,91 <sup>5</sup>	429,35 <sup>2</sup>	183,7 <sup>3</sup>
delta-3-careno	136,24	646,74 <sup>4</sup>	28,91 <sup>5</sup>	440,15 <sup>2</sup>	186,2 <sup>3</sup>
β-Mirceno	136,24	642,32 <sup>4</sup>	28,08 <sup>5</sup>	440,15 <sup>2</sup>	207,2 <sup>3</sup>
Valenceno	204,39	780,55 <sup>4</sup>	18,97 <sup>5</sup>	564,52 <sup>2</sup>	280,8 <sup>3</sup>
D-Limoneno	136,24	661,11 <sup>4</sup>	27,56 <sup>5</sup>	451,15 <sup>2</sup>	192,2 <sup>3</sup>
Pseudocomp 1 <sup>8</sup>	111,53	596,59	38,48 <sup>5</sup>	427,35	157,24
Pseudocomp 2 <sup>8</sup>	145,61	659,57	27,00 <sup>5</sup>	455,42	212,47

<sup>1</sup> Dados obtidos do DIPPR (citado por Cardoso et al. 1997).

<sup>2</sup> Dados obtidos do CRC (citado por Cardoso-Filho et al. 1997)

<sup>3</sup> V<sub>eb</sub> estimado usando o método de Le-Bas (citado por Reid et al., 1987)

<sup>4</sup> T<sub>c</sub> estimada usando o método de Joback (Reid et al., 1987), empregando valor T<sub>eb</sub> obtido do CRC.

<sup>5</sup> P<sub>c</sub> estimada usando o método de Joback (Reid et al., 1987).

<sup>6</sup> T<sub>c</sub> estimada usando o método de Joback, empregando valor de T<sub>eb</sub> calculado utilizando o método de Joback (Reid et al., 1987).

<sup>7</sup> T<sub>eb</sub> estimado usando o método de Joback (Reid et al., 1987).

<sup>8</sup> Os valores das propriedades físicas foram calculadas empregando-se a equação A7.1.

## **A7.2. Propriedades Físicas do solvente (d-limoneno).**

### **A7.2.1. Densidade do d-limoneno.**

Foi adotado o valor da densidade do óleo essencial de laranja, cujos resultados estão no apêndice 4.4

### **A7.2.2. Viscosidade do d-limoneno.**

A viscosidade cinemática do d-limoneno foi adotado como o valor da viscosidade do óleo essencial de laranja, medida pela Central Analítica no Instituto de Química da Unicamp. A amostra do óleo essencial de laranja foi termostatizado a 309,15 K e determinada a viscosidade cinemática empregando-se um viscosímetro Cannon Fenske obtendo-se o valor de 1,027 cSt.

## ERRATAS

✓ Na pág. xviii, acrescentar:  $Pe^*$ : Número de Peclet no leito fixo, definido por

$$Pe^* = \frac{\bar{V}_m L}{D_m} \text{ [adimensional].}$$

✓ Na pág. xx, ° linha, onde sê lê:  $k_{12}^d$ , o correto é:  $V_{\text{microp}}$

✓ Na pág. 5, 3° parágrafo, 1° linha, onde sê lê: isoterma de **Freundlich**..., o correto é: ...isoterma de **Langmuir**...

✓ Na pág. 27, 3° parágrafo, 2° linha, onde sê lê:  $1 < K_i C_i^{\text{ref}} < 0$ ., o correto é:  $-1 < K_i C_i^{\text{ref}} < 0$ ...

✓ Na pág. 50, 2° parágrafo, 9° linha, onde sê lê:  $\sigma_{12}^{LJ}$ : Volume molar, o correto é:  $V_1$ : Volume molar....

✓ Na pág. 52, 3° parágrafo, 6° linha, onde sê lê: ..tem sido o mais.., o correto é: ..tem sido a mais....

✓ Na pág. 53, 5° linha, onde sê lê: e o diâmetro da esfera dura efetiva.., o correto é: ...e o diâmetro da esfera rígida efetiva

✓ Na pág. 55, 1° parágrafo, 10° linha, onde sê lê:.. Lennard-Jones  $\sigma_{12}^{LJ}$  e  $\sigma_{12}^{LJ}$  e.., o correto é: ..... Lennard-Jones  $\sigma_{12}^{LJ}$  e  $\epsilon_{12}^{LJ}$ ...

✓ Na pág. 57, 2° parágrafo, 14° linha, onde sê lê:.. parâmetros do modelo ( $\phi$  e  $\epsilon^{LJ}$ ) obtidos e.., o correto é: parâmetros do modelo ( $\sigma^{LJ}$  e  $\epsilon^{LJ}$ ) obtidos...

✓ Na pág. 59, 3° parágrafo, 6° linha, onde sê lê:..No **calcul**o do valor .., o correto é: .. No **cálculo** do valor....

✓ Na pág. 60, 5° parágrafo, 4° linha, onde sê lê:..**calcul**o .., o correto é: .. **cálculo**

✓ Na pág. 63, 4° parágrafo, 3° linha, onde sê lê:..valores de Re baixos (<1,0) a dispersão.., o correto é: ... valores de Re baixos a dispersão...

✓ Na pág. 65, 2° parágrafo, 2° linha, onde sê lê:....válida para  $6 < Pe_d = Re.Sc < 260$ .., o correto é: .....válida para  $6 < Pe_d = \frac{Re.Sc}{\epsilon_m} < 260$ .

✓ Na pág. 65, onde sê lê na equação (3.4.29):  $D_m = 0,67D_{\text{mol}} + 0,5(Re.Sc)^{1,2}$ ; o correto é:  $D_m = 0,67D_{\text{mol}} + 0,5D_{\text{mol}} \left( \frac{Re.Sc}{\epsilon_m} \right)^{1,2}$ .

✓ Na pág. 65, onde sê lê na equação (3.4.30):  $\epsilon_m Pe = 0,2 + 0,011 \left( \frac{Re}{\epsilon_m} \right)^{0,48}$ ; o correto é:  $\epsilon_m Pe = 0,2 + 0,011(Re)^{0,48}$

✓ Na pág. 68, 3° parágrafo, 3° linha, onde sê lê:..**Micromeritics**..., o correto é: ....**Micrometrics**..

✓ Na pág. 69, onde se lê na equação (4.2.3):  $\epsilon_p = \frac{V_{\text{macro/meso}}}{V_{\text{part}}}$ , o correto é:

$$\epsilon_p = \frac{V_{\text{macro/meso}}}{V_{\text{partic}}}$$

✓ Na pág. 70, 3º parágrafo, 2º linha, onde se lê: ...processo de ativação **específico**..., o correto é: ... processo de ativação **específico**.....

✓ Na pág. 88, 3º linha, onde se lê: **(3.3.3)**, o correto é: **(3.3.2)**.

✓ Na pág. 101, 1º parágrafo, 7º linha, onde se lê: ..referência para o **calcul**o da.., o correto é: ... referência para o **cálculo** da...

✓ Na pág. 107, 1º parágrafo, 3º linha, onde se lê: **RM=4,5**, o correto é: **RM=4**

✓ Na pág. 107, 2º parágrafo, 3º linha, onde se lê: **RM=4,5**, o correto é: **RM=4**

✓ Na pág. 110, 2º parágrafo, 1º linha, onde se lê: A figura 5.3.7 **apresentada** os...., o correto é: A figura 5.3.7 **apresenta** os...

✓ Na pág. 111, 2º parágrafo, 1º linha, onde se lê: ...do adsorvente nas **situaç** adsorvente..., o correto é: nas **situações onde as concentrações dos componentes na fase fluida são suficientemente elevadas**.

✓ Na pág. 116, 1º parágrafo, 6º linha, onde se lê: ...no **calcul**o.., o correto é: no **cálculo**...

✓ Na pág. 116, 1º parágrafo, 7º linha, onde se lê: ..feita a **analise**..., o correto é: feita a **análise**...

✓ Na pág. 119, na figura 5.4.1, onde se lê: para **RM=4,5**, o correto é: para **RM=4**.

✓ Na pág. 120, na figura 5.4.3, onde se lê: para **RM=4,5**, o correto é: para **RM=4**.

✓ Na pág. 120, na figura 5.4.4, onde se lê: para **RM=4,5**, o correto é: para **RM=10**.

✓ Na pág. 123, 2º parágrafo, 8º linha, onde se lê: uma **analise**..., o correto é: uma **análise**...

✓ Na pág. 124, na figura 5.4.5, onde se lê: **pagina**, o correto é: **página**.

✓ Na pág. 126, na figura 5.4.6, onde se lê: **pagina**, o correto é: **página**.

✓ Na pág. 132, 2º parágrafo, 4º linha, onde se lê: **(3.3.3)**, o correto é: **(3.3.2)**.

✓ Na pág. 133, na tabela 5.5.1, onde se lê: Eq. **(4.8.2)**, o correto é: Eq. **(3.3.1)**.

✓ Na pág. 133, na tabela 5.5.1, onde se lê: Eq. **(4.8.4)**, o correto é: Eq. **(4.8.1)**.

✓ Na pág. 133, na tabela 5.5.1, onde se lê: Eq. **(4.8.3)**, o correto é: Eq. **(4.3.2)**.

✓ Na pág. 133, na tabela 5.5.1, onde se lê: Eq. **(4.8.5)**, o correto é: Eq. **(4.8.2)**.

✓ Na pág. 135, 1º parágrafo, 6º linha, onde se lê: e uma zona com **aumento**..., o correto é: ....e uma zona com **diminuição**..

✓ Na pág. 138, na figura 6.1, onde se lê:  $\vec{V}_m = \frac{\vec{V}_s}{\epsilon_m}$ , o correto é: ..  $\vec{V}_m = \frac{\vec{V}_s}{\epsilon_m}$  ...

✓ Na pág. 142, na equação (6.2.11), onde se lê:

$$\epsilon_m \frac{\partial C_{mi}}{\partial t} + \epsilon_m \vec{V}_m \frac{\partial C_{mi}}{\partial z} - \epsilon_m D_m \left( \frac{\partial^2 C_{mi}}{\partial z^2} \right) = (1 - \epsilon_m) \frac{\partial \bar{Q}_{pi}^*}{\partial t}, \quad \text{o correto é:}$$

$$\epsilon_m \frac{\partial C_{mi}}{\partial t} + \epsilon_m \vec{V}_m \frac{\partial C_{mi}}{\partial z} - \epsilon_m D_m \left( \frac{\partial^2 C_{mi}}{\partial z^2} \right) = (1 - \epsilon_m) \frac{\partial \bar{Q}_{pi}^*}{\partial t}.$$

✓ Na pág. 142, na equação (6.2.15), onde se lê:

$$\bar{V}_m C_{mi}^0 = \bar{V}_m C_{mi}(t, z = 0+) - D_m \left( \frac{\partial C_{mi}(t, z = 0+)}{\partial z} \right), \quad \text{o correto é:}$$

$$\bar{V}_m C_{mi}^0 = \bar{V}_m C_{mi}(t, z = 0+) - D_m \left( \frac{\partial C_{mi}(t, z = 0+)}{\partial z} \right).$$

✓ Na pág. 147, na equação (6.2.36), onde se lê:  $c_i^*(Fo^*, \bar{r}, \bar{z}) = \Gamma_i^*(Fo^*, \bar{r}, \bar{z}) = 0$ , o correto é:  $c_i^*(0, \bar{r}, \bar{z}) = \Gamma_i^*(0, \bar{r}, \bar{z}) = 0$ .

✓ Na pág. 148, 1º parágrafo, 3º linha, onde se lê:  $\bar{Q}_i^*(Fo^*, \bar{r}, \bar{z})$ , cuja..., o correto é:  $\bar{Q}_i^*(Fo^*, \bar{r}, \bar{z})$ , cuja.....

✓ Na pág. 152, 16º linha, onde se lê:..Como **as maiorias**.., o correto é: ..Como **a maioria**.....

✓ Na pág. 153, 1º parágrafo, 3º linha, onde se lê:..discutido na **capítulo**.., o correto é: ..discutido no **capítulo**....

✓ Na pág. 154, 3º linha, onde se lê:..para o **calculo** .., o correto é: ..para o **cálculo**...

✓ Na pág. 176, na tabela 7.5.4, onde se lê: **7,06E-04 cm<sup>2</sup>/s**, o correto é: **2,49E-04 cm<sup>2</sup>/s**

✓ Na pág. 176, na tabela 7.5.4, onde se lê: **0,71**, o correto é: **2,0**

✓ Na pág. 180, na tabela 7.6.1, onde se lê: **Pe**, o correto é: **Pe\***

✓ Na pág. 188, 3º linha, onde se lê:...tais que promovem o **alargamento** da ZTM,.., o correto é: ..... tais que promovem o **estreitamento** da ZTM,

✓ Na pág. 196, 1º parágrafo, 5º linha, onde se lê:..velocidade no **calculo**.., o correto é: ... .velocidade no **cálculo**...

✓ Na pág. 205, 2º linha, onde se lê:...St/Bi=**1301**....., o correto é: ... St/Bi=**880**..

✓ Na pág. 226, na equação (7.8.1), onde se lê:,  $\eta_{coluna} = \frac{A_1}{A_1 + A_2} = \frac{\int_0^{t_r} (C_{mi}^0 - C_{z=1}) dt}{\int_0^{t_s} (C_{mi}^0 - C_{z=1}) dt}$ ,

o correto é:  $\eta_{coluna} = \frac{A_1}{A_2} = \frac{\int_0^{t_r} (C_{mi}^0 - C_{z=1}) dt}{\int_0^{t_s} (C_{mi}^0 - C_{z=1}) dt}$

✓ Na pág. 233, 1º parágrafo, 10º linha, onde se lê:.. valores do Bi (**Bi<36,66**), St/Bi (St/Bi<77,60) e Pe\*xBi/St (**Pe\*xBi/St>13**), o correto é: .. valores do Bi (**Bi>36,66**), St/Bi (St/Bi<77,60) e Pe\*xBi/St (**Pe\*xBi/St>35,6**)

✓ Na pág. 235, 1º parágrafo, 9º linha, onde se lê:.. Bi>26 e de **Pe\*xBi/St<13**, o correto é: .. Bi>26 e de **Pe\*xBi/St>13**...

✓ Na pág. 242, a figura 787b corresponde a figura 788b.

✓ Na pág. 244, a figura 788b corresponde a figura 787b.

✓ Na pág. 251, 2º parágrafo, 3º linha, onde se lê: maior capacidade de adsorção.; o correto é: . maior capacidade de adsorção, deste.

✓ Na pág. 253, 2º parágrafo, 3º linha, onde se lê: cinéticos  $K_{fi}$  e  $D_m$ , e sofre uma pequena influência do  $D_{fpi}$ .; o correto é: cinéticos  $K_{fi}$ ,  $D_m$  e  $D_{fpi}$ .

✓ Na pág. 315, 4º parágrafo, 5º linha, onde se lê:.  $TA=3/RM=1$  onde.., o correto é: ...  $TA=3/RM=10$  onde

✓ Na pág. 404, 1º parágrafo, 3º linha, onde se lê:. **na.superfície)**, e no item **6.5...**, o correto é: .... :. **na.superfície)**. O item 6.5 foi retirado desta versão da tese.

✓ Na pág. 405, 3º linha, onde se lê:. **peletizados**., o correto é: .**peletizadas**.

✓ Na pág. 412, 3º linha, onde se lê:.  $[M/L^3]$ , o correto é: ..  $[N/L^3]$ .,

✓ Na pág. 415, na equação (A6.3.24), onde se lê:

$$\bar{Q}_{pi}(t) = \frac{1}{V} \iiint_V (\epsilon_p C_{fi} + \rho_{bulk} \Gamma_i) \cdot dv = \frac{3}{R_p^3} \int_0^{R_p} r^2 (\epsilon_p C_{fi} + \rho_{bulk} \Gamma_i) \cdot dr, \dots, \text{ o correto é: } ..$$

$$\frac{d\bar{Q}_{pi}(t)}{dt} = \frac{1}{V} \iiint_V \left( \epsilon_p \frac{\partial C_{fi}}{\partial t} + \rho_{bulk} \frac{\partial \Gamma_i}{\partial t} \right) \cdot dv = \frac{3}{R_p^3} \int_0^{R_p} r^2 \left( \epsilon_p \frac{\partial C_{fi}}{\partial t} + \rho_{bulk} \frac{\partial \Gamma_i}{\partial t} \right) \cdot dr .$$

✓ Na pág. 419, na tabela A6.4.1, onde se lê:.  $Bi_i$ : Número de Biot **definido do componente i**., o correto é:  $Bi_i$ : Número de Biot **do componente i definido**....

✓ Na pág. 419, na tabela A6.4.1, onde se lê:.  $Bi_{si}$ : Número de Biot **definido do componente i**., o correto é: .  $Bi_{si}$ : Número de Biot **do componente i definido**....

✓ Na pág. 420, 2º parágrafo, 1º linha, onde se lê:. simplifica os **modelo** matemáticos., o correto é: ... :. simplifica os **modelos** matemáticos...

✓ Na pág. 420, último parágrafo, 3º linha, onde se lê:. **(equação 6.2.12)**., o correto é: **(equação A6.3.13)**....

✓ Na pág. 426, tabela A7.1, o pseudocomponente 1 especificado nesta tabela corresponde ao agrupamento dos seguintes componentes: etanol, linalol,  $\alpha$ -terpineol, trans-2-hexenal, octanal, nonanal, decanal, dodecanal, citronelal, neral, geranial,  $\alpha$ -sinensal,  $\beta$ -sinensal, butirato de etila; e o pseudocomponente 2 corresponde ao agrupamento dos seguintes componentes:  $\Delta^3$ -careno,  $\beta$ -mirceno,  $\alpha$ -pineno e valenceno.

.....

Referência Bibliográfica:

Seguin, D.; Montillet, A.; Brunjail, D.; Comiti, J. Liquid-solid mass transfer in packed beds of variously shaped particles at low Reynolds numbers: experiments and model. *The Chemical Engineering Journal*. V. 63, p. 1-9, 1996.