

LEVANTAMENTO DA CURVA DE EQUILÍBRIO  
TERMODINÂMICO DO PAR CARVÃO ATIVADO  
C 119 (CARBOMAFRA) E METANOL

03/93

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

*Tarcen*

*Este exemplar corresponde a redação final da tese defendida por Tatumi Kajiyama e aprovada pela Comissão julgadora em 08.02.93.*



LEVANTAMENTO DA CURVA DE EQUILIBRIO TERMODINÂMICO DO PAR CARVÃO  
ATIVADO C 119 (CARBOMAFRA) E METANOL

*Tatumi Kajiyama*

*Engenheiro de Alimentos*

Orientador: Prof. Dr. José Antônio Dermengi Rios

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

Campinas - São Paulo

1993

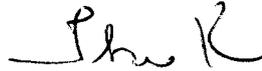


BANCA EXAMINADORA



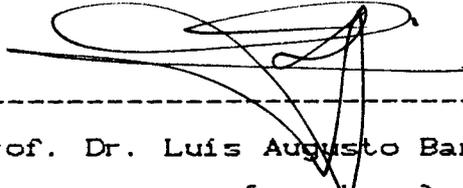
---

Prof. Dr. José Antonio Dermengi Rios  
( orientador )



---

Prof. Dr. Théo Guenter Kuckbusch  
( membro )



---

Prof. Dr. Luís Augusto Barbosa Cortez  
( membro )

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Florência Cecília Menegali  
( suplente )

Campinas, 08 de Fevereiro de 1993.

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. José Antonio Dermengi Rios, pela orientação e dedicação durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Vivaldo Silveira Júnior, pela co-orientação: pelas valiosas sugestões e colaboração.

Aos membros da banca examinadora, professores doutores Théo Guenter Kuckbusch, Florência Cecília Menegalli e Luís Augusto Barbosa Cortez pelas sugestões feitas.

Ao técnico Vinilton César Pereira de Sousa, pela maior parte da construção e montagem do equipamento.

Ao técnico Carlos Pinelli do Lab. de vácuo do Instituto de Física da UNICAMP, pelas construções de partes do equipamento e pelos testes de estanqueidade das partes do protótipo no início da construção.

Aos alunos de iniciação científica: Joel C. Zukowski Júnior pela contribuição na programação para análise de dados, Wesley B. Ambrosio pelos auxílios na montagem do equipamento.

Ao Prof. Lincoln Camargo Neves Filho pelos empréstimos de Instrumentos de montagem e calibrações de equipamentos.

Ao Prof. Dr. João Frederico C.A. Meyer do IMECC da UNICAMP pelo esclarecimento no método de avaliação de análise de dados.

Ao CNPq e FAPESP, pelo suporte financeiro na pesquisa.

À CAPES e FAEP pelas bolsas de estudos.

À Indústria Química Carbomafra, pelo fornecimento do carvão ativado.

À ABIA, pelas cópias e pelas capas da tese.

A todos os funcionários, professores e colegas de pós-graduação que de uma forma ou outra colaboraram.

# ÍNDICE GERAL

	pág.
ÍNDICE DE TABELAS.....	i
ÍNDICE DE FIGURAS.....	ii
NOMENCLATURA.....	ix
RESUMO.....	xi
SUMMARY.....	xii
I - INTRODUÇÃO.....	1
I.1 - MOTIVAÇÃO PARA O TRABALHO.....	3
I.2 - CONCEITOS FUNDAMENTAIS.....	5
I.2.1 - DEFINIÇÃO DE ADSORÇÃO.....	5
I.2.2 - FENÔMENO DE ADSORÇÃO.....	6
I.2.3 - CLASSIFICAÇÃO DE TAMANHO DE POROS: MICROPOROS MESOPOROS E MACROPOROS.....	7
I.2.4 - ISOTERMA DE ADSORÇÃO.....	8
I.2.5 - CARVÕES ATIVADOS.....	10
II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	12
II.1 - MODELO DE DUBININ-RADUSKEVICH.....	12
II.2 - MODELO DE DUBININ-ASTAKHOV.....	16
II.3 - MODELO GENERALIZADO DA EQUAÇÃO DE DUBININ- RADUSKEVICH.....	19
II.4 - MODELO DE RIOS.....	20
II.5 - MODELO DE POTENCIAL LINEARIZADO.....	27
III - MATERIAIS.....	30
III.1 - PERMANENTES.....	30
III.2 - DE CONSUMO.....	36

IV - METODOLOGIA.....	37
IV.1 - PREPARAÇÃO DO APARATO E DA AMOSTRA PARA O EXPERIMENTO.....	37
IV.1.1 - TESTE DE VAZAMENTOS NA CÉLULA DE MEDIDA DE CURVA DE EQUILÍBRIO DO PAR CARVÃO ATIVADO / METANOL.....	38
IV.1.2 - PREPARAÇÃO DE MEDIDOR DE TEMPERATURA.....	39
IV.1.2.1 - INSTALAÇÃO DA SONDA.....	39
IV.1.2.2 - CALIBRAÇÃO DO MEDIDOR DE TEMPERATURA.....	40
IV.1.3 - PREPARAÇÃO DE MEDIDOR DE PRESSÃO.....	41
IV.1.3.1 - CALIBRAÇÃO DO MEDIDOR DE PRESSÃO.....	42
IV.1.4 - PREPARAÇÃO DE MEDIDAS DE MASSA DE METANOL.....	44
IV.1.5 - DETERMINAÇÃO DA UMIDADE DA AMOSTRA DO CARVÃO ATIVADO.....	45
IV.1.6 - COLOCAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO NO REATOR.....	45
IV.1.7 - TRATAMENTO DO ADSORVENTE E ADSORVATO.....	46
IV.2 - PARTE EXPERIMENTAL.....	47
IV.3 - METODOLOGIA DA ANÁLISE DE DADOS.....	49
IV.3.1 - ESTUDO DO MODELO DE DUBININ-ASTAKHOV.....	49
IV.3.1.1 - ANÁLISE DOS PARÂMETROS DA EQUAÇÃO DE DUBININ-ASTAKHOV ENCONTRADOS.....	51
IV.3.2 - ESTUDO DE MODELO DE RIOS.....	52
IV.3.2.1 - ANÁLISE DOS PARÂMETROS ENCONTRADOS $A C_m$ E $B C_m$ DA EQUAÇÃO DE RIOS.....	53
IV.3.3 - ESTUDO DO MODELO DE POTENCIAL LINEARIZADO.....	53
IV.3.3.1 - ANÁLISE DOS PARÂMETROS ENCONTRADOS $A C(\xi)$ E $B C(\xi)$ DA EQUAÇÃO DE POTENCIAL LINEARIZADO.....	54
IV.4 - MÉTODO DE AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS.....	55

V	- DADOS EXPERIMENTAIS E RESULTADOS.....	57
V.1	- CARVÃO ATIVADO C 119.....	57
V.2	- TESTE DE VAZAMENTOS NA CÉLULA DE LEVANTAMENTO DA CURVA DE EQUILÍBRIO DO PAR CARVÃO ATIVADO NACIONAL / METANOL.....	57
V.3	- MASSA DE METANOL SATURADA EM CARVÃO ATIVADO C 119....	58
V.4	- CALIBRAÇÃO DA SONDA.....	58
V.5	- CALIBRAÇÃO DO MEDIDOR DE PRESSÃO.....	58
V.6	- DADOS EXPERIMENTAIS DE PRESSÃO (p) DO SISTEMA, MASSA DE METANOL ADSORVIDA POR kg DE CARVÃO ATIVADO (m) E TEMPERATURA DO SISTEMA (t) DO EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO DO PAR CARVÃO ATIVADO CARBONO 119 / METANOL.....	59
V.7	- ANÁLISE DE DADOS PARA O MODELO DE DUBININ-ASTAKHOV (D-A).....	61
	V.7.1 - ANÁLISE DOS PARÂMETROS ENCONTRADOS (W <sub>0</sub> , n e D) DA EQUAÇÃO D-A.....	64
V.8	- EXTENSÃO DO MODELO DE DUBININ-ASTAKHOV PARA O PAR CARVÃO ATIVADO MICROPOROSO NACIONAL CARBONO C 119 / METANOL.....	67
V.9	- ANÁLISE DE DADOS PARA O MODELO DE EQUAÇÃO DE RIOS....	77
	V.9.1 - RESULTADOS DA ANÁLISE DOS PARÂMETROS A(m) e B(m) ENCONTRADOS DO MODELO DE RIOS....	80
V.10	- EXTENSÃO DA EQUAÇÃO DE RIOS PARA O PAR CARVÃO ATIVADO MICROPOROSO NACIONAL CARBONO 119 / METANOL.....	84
	V.10.1 - ANÁLISE DO RESULTADO DO MODELO DE RIOS QUADRÁTICO PARA O PAR CARVÃO ATIVADO CARBONO 119 / METANOL.....	89
V.11	- ANÁLISE DE DADOS PARA O MODELO DE POTENCIAL LINEARIZADO.....	92
V.12	- EXTENSÃO DO MODELO DE POTENCIAL LINEARIZADO PARA CARVÃO ATIVADO MICROPOROSO NACIONAL 119 / METANOL....	99
VI	- CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	107

VII - BIBLIOGRAFIA.....114

# ÍNDICE DE TABELAS

	pág.
I.1 - Classificação de poros do adsorvente de acordo com sua largura $w$ .....	7
V.1 - Tabelas comparativas de modelos de DUBININ- e ASTAKHOV (D-A), RIOS e Potencial Linearizado	
V.2 (PL) e seus respectivos modelos ajustados: DUBININ-ASTAKHOV Isotérmico (DAI), RIOS Quadrático (RQ) e Potencial Quadrático (PQ).....	110

# ÍNDICE DE FIGURAS

	pág.
I.1 - Quadro explicativo do esquema de trabalho conjunto sobre um refrigerador solar que está sendo desenvolvido no Departamento de Engenharia de Alimentos da Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas.....	4
I.2 - Os cinco tipos de isotermas de adsorção, I a V, na classificação de BRUNAUER, DEMING e TELLER (BDDT) (BRUNAUER et al., 1940), junto com tipo VI, a isoterma em degrau.....	9
II.1 - Gráfico de $\log (n/m \text{ mol g}^{-1})$ contra $\log^2(p^\circ/p)$ para adsorção de benzeno a 20°C sobre uma série de carvão progressivamente ativado preparado de açúcar. B 1 representa o carvão mais ativado e B 5 o carvão menos ativado. (cortesia de DUBININ, citado por GREGG & SING, 1982).....	15
II.2 - (a) Gráfico de $\ln(w/(cm^3 g^{-1}))$ contra $(T/\beta)^2$ ( $=y$ ) para adsorção de óxido nítrico sobre um carvão ativado a 298 K (STOECKILI et al. citado por GREGG & SING, 1982); (b) gráfico D-R para dióxido de enxofre sobre um carvão ativado de açúcar (citado por GREGG & SING, 1982).....	16
II.3 - Desvios de representação de D-R apresentados na classificação de RAND.....	17
II.4 - Isosteras experimentais (pontos) a partir do modelo polinomial (RIOS, 1984).....	21

II.5 - Coeficiente " A " do modelo de RIOS em função da massa d'água ( RIOS, 1984 ).....	23
II.6 - Coeficiente " B " do modelo de RIOS em função da massa d'água ( RIOS, 1984 ).....	25
III.1 - Esquema de montagem dos equipamentos para determinação da curva de equilíbrio termodinâmico do par carvão ativado / metanol.....	30
IV.1 - Esquema da montagem da sonda (Pt-100) instalada no eixo central e centro da célula de levantamento da curva de equilíbrio termodinâmico do par carvão ativado / metanol.....	39
IV.2 - Detalhe do flange cego, normalizado para o vácuo, NW 25 com pinos passantes.....	40
V.1 - Diagrama de estado com as condições de equilíbrios experimentais com carvão ativado nacional carbono 119 / metanol na forma de log p versus $-1/T$ .....	59
V.2 - Gráfico mostrando o ajuste de valor do parâmetro " n " da equação de D-A conforme o método descrito no item IV.3.1 para o par carvão ativado carbono 119 / metanol.....	61
V.3 - Representação do tipo DUBININ-ASTAKHOV do par carvão ativado nacional carbono 119 / metanol.....	62

V.4 - Diagrama de estado tipo D-A com dados de pressões simuladas e experimentais para o par carvão ativado nacional carbono 119 / metanol.....	64
V.5 - Desvios percentuais entre as condições de equilíbrios das pressões simuladas e experimentais para o par carvão ativado nacional carbono 119 / metanol a partir do modelo D-A.....	65
V.6 - Representação do tipo DUBININ-ASTAKHOV Isotérmico do par carvão ativado nacional microporoso carbono 119 / metanol.....	68
V.7 - Dependência do parâmetro " D " do modelo de DAI com a temperatura do sistema em Kelvin.....	69
V.8 - Dependência do parâmetro " $W_0$ " do modelo de DAI com a temperatura em Kelvin do sistema.....	70
V.9 - Diagrama de estado do tipo DAI com as condições de equilíbrios simuladas e experimentais com todos os pontos experimentais.....	72
V.10 - Diagrama de estado tipo DAI com as condições de equilíbrios simuladas e experimentais apenas com os pontos experimentais ajustados.....	73
V.11 - Desvios percentuais entre as condições de equilíbrios de pressões simuladas e experimentais com todos os pontos experimentais para o modelo de DAI.....	74

V.12 - Desvios percentuais entre as condições de equilíbrios de pressões simuladas e experimentais, dando ênfase aos pontos experimentais ajustados do modelo de DAI.....	75
V.13 - Ajuste dos dados experimentais do par carvão ativado microporoso nacional carbono 119 / metanol às retas segundo RIOS.....	77
V.14 - Dependência do parâmetro " A " da equação de RIOS com as massas adsorvidas de metanol em carvão ativado.....	78
V.15 - Dependência do parâmetro " B " da equação de RIOS com as massas de metanol adsorvidas no carvão ativado.....	79
V.16 - Diagrama de estado com as condições de equilíbrios experimentais e simuladas conforme o modelo proposto por RIOS.....	81
V.17 - Desvios percentuais entre as condições de equilíbrios de pressões simuladas e experimentais conforme o modelo de RIOS.....	82
V.18 - Diagrama de estado de equação de RIOS Quadrática com dados experimentais e seu ajuste por uma regressão polinomial para o par carvão ativado nacional microporoso carbono 119 / metanol.....	85

V.19 - Dependência do parâmetro " A " da equação de RIOS Quadrática com as massas de metanol adsorvidas no carvão ativado microporoso carbono 119.....	86
V.20 - Dependência do parâmetro " B " da equação de RIOS Quadrática com as massas de metanol adsorvidas no carvão ativado microporoso carbono 119.....	87
V.21 - Dependência do parâmetro " C " da equação de RIOS Quadrática com as massas de metanol adsorvidas no carvão ativado microporoso carbono 119.....	88
V.22 - Diagrama de estado com as condições de equilíbrios experimentais e calculadas a partir dos parâmetros A(m), B(m) e C(m) da equação de RIOS Quadrática.....	89
V.23 - Desvios percentuais entre as condições de equilíbrios de pressões simuladas e experimentais conforme a equação de RIOS Quadrática.....	90
V.24 - Diagrama de estado com as condições de equilíbrios experimentais com carvão ativado microporoso nacional carbono 119 / metanol na forma de Potencial Linearizado.....	92
V.25 - Ajuste de dados experimentais ao modelo Potencial Linearizado do par carvão ativado microporoso nacional carbono 119 / metanol.....	93

V.26 - Dependência do parâmetro " A " do modelo PL com as massas adsorvidas de metanol em carvão ativado na forma de $[\ln(m_0/m)]^{0,25}$ .....	94
V.27 - Dependência do parâmetro " B " do modelo PL com as massas de metanol adsorvidas no carvão ativado.....	95
V.28 - Diagrama de estado com as condições de equilíbrios experimentais e simuladas conforme o modelo de Potencial Linearizado .....	96
V.29 - Desvios percentuais entre as condições de equilíbrios de pressões experimentais e simuladas conforme o modelo de Potencial Linearizado.....	97
V.30 - Ajuste de uma curva de segundo grau aos dados experimentais para o par carvão ativado nacional microporoso carbono 119 / metanol segundo o modelo de Potencial Quadrático.....	100
V.31 - Dependência do parâmetro " A " do Potencial Quadrático com as massas de metanol adsorvidas no carvão ativado microporoso carbono 119.....	101
V.32 - Dependência do parâmetro " B " do Potencial Quadrático com as massas de metanol adsorvidas no carvão ativado microporoso carbono 119.....	102
V.33 - Dependência do parâmetro " C " do Potencial Quadrático com as massas de metanol adsorvidas no carvão ativado microporoso carbono 119.....	103

V.34 - Diagrama de estado com as condições de equilíbrios experimentais e simuladas conforme o modelo de Potencial Quadrático. As figuras representam os pontos experimentais.....	104
V.35 - Desvios percentuais entre as condições de equilíbrios de pressões experimentais e simuladas conforme o modelo de Potencial Quadrático.....	105

## NOMENCLATURA

A	= potencial de adsorção.....	[J/kg]
A(m)	= parâmetro de equações de RIOS.....	
A(ξ)	= parâmetro de equação de potencial linearizado.....	
B	= constante estrutural do adsorvente.....	
B(m)	= parâmetro da equação de RIOS.....	
B(ξ)	= parâmetro da equação de potencial linearizado.....	
ca	= carvão ativado.....	
D	= parâmetro da equação de DUBININ-ASTAKHOV.....	
D-A	= DUBININ-ASTAKHOV.....	
DAI	= DUBININ-ASTAKHOV ISOTÉRMICO.....	
D-R	= DUBININ-RADUSKEVISH.....	
h	= entalpia.....	[kcal/kg]
h <sub>v</sub>	= entalpia de vaporização do metanol.....	[kcal/kg]
k	= parâmetro característico.....	
m	= massa do adsorvato por unidade da massa do adsorvente.....	[g <sub>adsorvato</sub> /kg <sub>adsorvente</sub> ]
m <sub>0</sub>	= massa do adsorvato saturada em adsorvente à uma determinada temperatura.....	[g <sub>adsorvato</sub> /kg <sub>adsorvente</sub> ]
n	= parâmetro de ajuste da equação DUBININ-ASTAKHOV.....	
p	= pressão do sistema.....	[mbar]
p <sup>o</sup>	= pressão saturada de adsorvato.....	[mbar]
PL	= Potencial Linearizado.....	
PQ	= Potencial Quadrático.....	
R	= constante dos gases ideais.....	[J/kg. °K]
RQ	= RIOS Quadrático.....	
S	= entropia.....	[kcal/kg]

$T$  = temperatura do sistema.....[°K]  
 $U$  = energia interna.....[kcal/kg]  
 $t$  = temperatura do sistema.....[°C]  
 $w$  = largura dos poros.....  
 $W$  = volume do adsorvato adsorvido em adsorvente.....[cm<sup>3</sup>/kg]  
 $W_0$  = volume máximo de saturação do adsorvato.....[cm<sup>3</sup>/kg]

#### LETRAS GREGAS

$\beta$  = constante estrutural do adsorvato.....  
 $\theta$  = grau de enchimento de microporos.....  
 $\rho$  = densidade do adsorvato.....[g/l]  
 $\tau$  = taxa de enchimento.....

#### SUBÍNDICES

$a$  = fase adsorvida.....  
 $g$  = fase gasosa.....  
 $ca$  = carvão ativado.....

## RESUMO

Neste trabalho apresentam-se curvas experimentais de equilíbrios termodinâmicos do par carvão ativado C 119 (Carbomafra) e metanol e os parâmetros experimentais de três equações de estados.

São descritas as etapas de construção, montagem, instrumentação, escolha de materiais, preparação de amostras e equipamentos e obtenção de dados dos parâmetros de modelos matemáticos.

As medidas foram obtidas nas condições de temperatura de 10 a 130 °C, pressão de 15 a 400 mbar e massa de metanol de 20 a 250 g<sub>metanol</sub> / kg<sub>carvão-ativado</sub> em uma célula com 3 kg de carvão ativado.

Foram estudados os modelos de DUBININ-ASTAKHOV, de RIOS e do Potencial Linearizado.

Chegou-se às seguintes conclusões:

- a. O modelo de DUBININ-ASTAKHOV não se adequa ao par estudado.
- b. Os modelos de RIOS e Potencial Linearizado se ajustaram satisfatoriamente ao par estudado (erro médio de 12 %).
- c. Os parâmetros " D " e " W<sub>0</sub> " do modelo de DUBININ-ASTAKHOV apresentaram dependência com a temperatura e várias isotermas.
- d. Reduziram-se os erros médios dos modelos de RIOS e Potencial Linearizado para 4 % com o uso de modelo de segundo grau para expressar as isosteras.

## SUMMARY

This work presents experimental results for the thermodynamic equilibrium of activated carbon C 119 (Carbomafra) and methanol and calculated experimental parameters for three mathematical models, DUBININ-ASTAKHOV, RIOS and Linearized Potential.

This work also describes the stages of construction, assembly and instrumentation of the equipment. The preparation of samples and procedures to obtain the parameters for mathematical models are also considered.

The experiments were carried out under the conditions of temperature from 10 to 130 °C, pressure from 15 to 400 mbar and the amount of methanol adsorbed ranged from 20 to 250  $\frac{\text{g}_{\text{methanol}}}{\text{kg}_{\text{activated-carb}}}$  in a cell with 3 kg of carbon activated.

The following conclusions were obtained:

- a. The DUBININ-ASTAKHOV model was inadequate for the couple studied.
- b. The RIOS and Linearized Potential models could be adjusted satisfactorily to the pair studied (average error of 12 %).
- c. The parameters " D " and "  $W_0$  " of the DUBININ-ASTAKHOV model depend on the temperature.
- d. The average error reduced to 4 % for the RIOS and Linearized Potential models employing a second order equation as a model to express the isosthere.

## I - INTRODUÇÃO

Um dos grandes problemas do mundo atual é sem dúvida a questão da energia. A energia tradicional, não renovável como o petróleo, cada dia que passa se torna escassa e com isso o homem tem partido em busca de fontes de energia alternativa. Uma das melhores fontes de energia é sem dúvida o sol, pois enquanto a vida do homem existir na Terra, com certeza existirá o sol e além do mais é uma fonte que não causa poluição.

Um dos fenômenos físicos que torna viável a utilização da energia solar para efeito de refrigeração é particularmente a adsorção. O trabalho a ser desenvolvido aqui é justamente um estudo da adsorção aplicada à refrigeração, ou à bomba de calor. No Brasil, a curto prazo, a refrigeração nos lugares onde não haja energia elétrica, como em muitas zonas rurais é interessante, pois permite a conservação de muitos produtos que requerem esta condição. Tem-se, como exemplo, alimentos, remédios e outros.

O sistema de bomba de calor seria interessante no aquecimento de domicílios durante o inverno e na revalorização de dejetos térmicos à baixa temperatura. Pode-se também aplicá-la ao conforto térmico como em condicionador de ar.

Apesar de hoje, a energia elétrica ser relativamente não cara, a aplicação da energia solar pode baratear ainda mais, pois ninguém cobra sobre o seu uso.

O objetivo aqui é trabalhar com um sistema de adsorção que seja bastante viável e funcional. O material foi escolhido visando utilizar um produto nacional e ainda desenvolver uma tecnologia própria. Além disso, carvão ativado demonstrou ter uma ótima capacidade de adsorção para com o metanol para condições de temperatura e pressão utilizadas em sistemas de coletores planos à energia solar.

Escolheu-se o metanol, pois este apresenta as seguintes propriedades adequadas ao sistema de refrigeração, tais como:

- alta entalpia de vaporização,  $h_v = 1190 \text{ kJ/kg}$  a  $0^\circ\text{C}$ ;
- pequeno tamanho molecular (4 Å) possibilitando uma adsorção em microporos com diâmetro menor que 20 Å;
- baixo ponto de congelamento ( $-93,9^\circ\text{C}$ ) possibilitando sua evaporação abaixo de  $0^\circ\text{C}$ .

Este trabalho tem como objetivo a determinação das curvas experimentais de equilíbrio termodinâmico do carvão ativado C 119 (Carbomafra) e metanol, e a obtenção dos parâmetros de equações de estado do tipo  $p=f(m,T)$  para as equações de DUBININ-ASTAKHOV, de RIOS e do Potencial de Linearização.

Até hoje, não se dispõe de nenhum dado termodinâmico sobre carvões ativados nacionais, motivo pelo qual é muito importante a obtenção dos parâmetros das curvas de equilíbrio.

## I.1 - MOTIVAÇÃO PARA O TRABALHO

O motivo deste trabalho é obter resultados sobre parâmetros de equilíbrio do par carvão ativado C 119 (Carbomafra) / metanol, dentro de um projeto geral de desenvolvimento de um refrigerador solar por adsorção.

Na figura I.1 descreveu-se um quadro explicativo do esquema do trabalho conjunto que está sendo desenvolvido no Departamento de Engenharia de Alimentos da Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas.

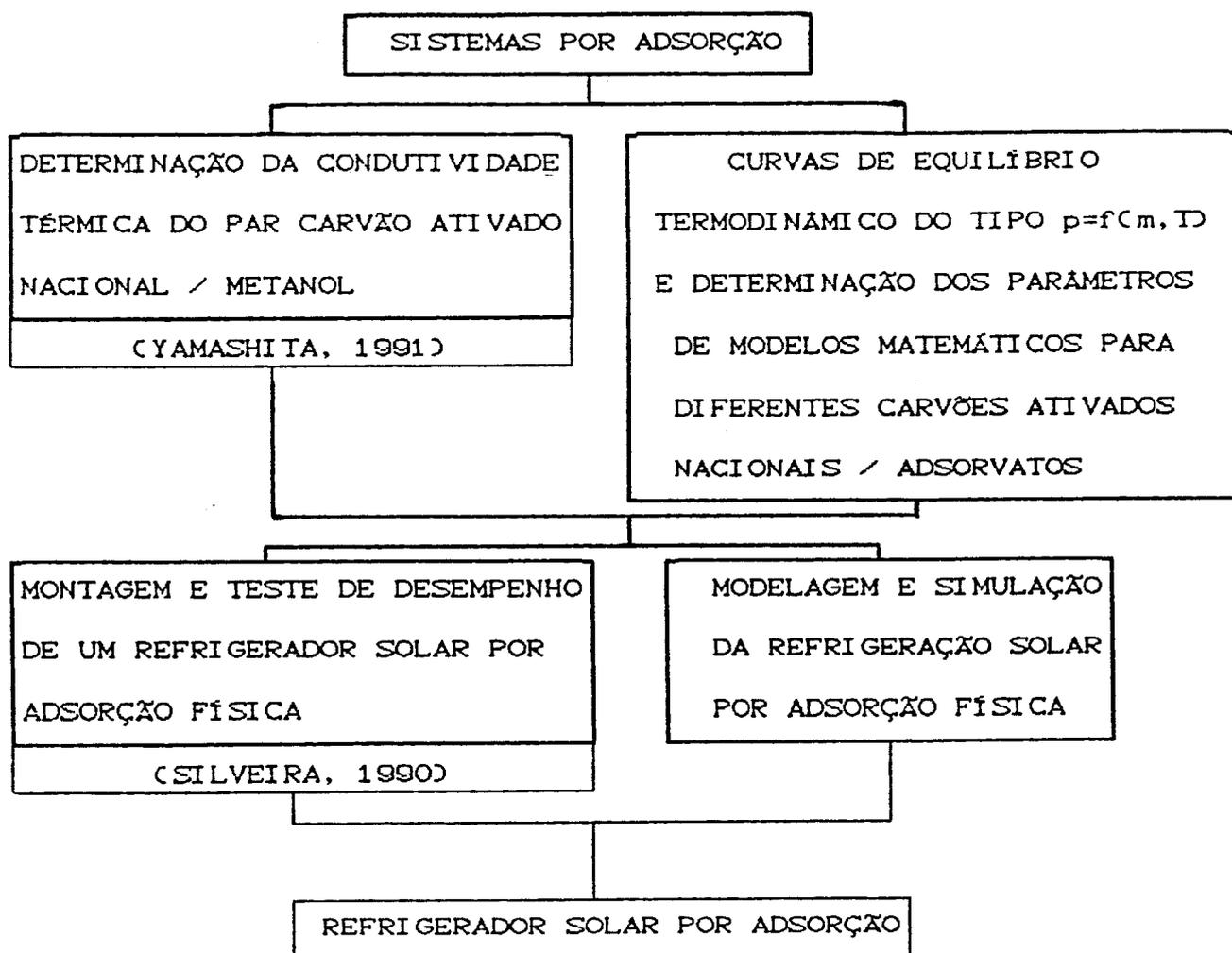


Fig. I.1 - Quadro explicativo do esquema do trabalho conjunto sobre um refrigerador solar que está sendo desenvolvido no Departamento de Engenharia de Alimentos da Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas.

## I.2 - CONCEITOS FUNDAMENTAIS

### I.2.1 - DEFINIÇÃO DE ADSORÇÃO

O termo *adsorção* foi introduzido em 1881 por KAYSER, citado por GREGG & SING (1982), para explicar a condensação de gases sobre a superfície livre, em contraste com *absorção* de gases onde as moléculas de gases penetram no interior do sólido absorvente.

Em 1909 MCBAIN, citado por GREGG & SING (1982), propôs o termo *sorção* e *adsorção*. *Sorção* para *adsorção* sobre a superfície de *absorção*. *Adsorção* para penetração dentro do sólido e condensação por capilaridade dentro dos poros. Por razões de eufonia, os termos nunca foram aproveitados realmente e a designação *adsorção* é freqüentemente empregada para denotar compreensão tanto pela condensação por capilaridade como pela *adsorção* superficial.

Em 1972, *adsorção* (ou *adsorção física*) foi definida internacionalmente (IUPAC, 1972) como o enriquecimento, isto é, *adsorção* positiva ou simplesmente *adsorção*; ou *dessorção*, isto é, *adsorção* negativa de um ou mais componentes.

## I.2.2 - FENÔMENO DE ADSORÇÃO

É de interesse particular um tipo especial de adsorção, aquele entre um material sólido e um gás; apesar de existirem outros tipos de adsorção como, por exemplo, a adsorção de uma solução. Outro exemplo seria a quimissorção onde os processos são dependentes da natureza química dos componentes, porém é de interesse apenas no caso do gás ser inerte em relação ao sólido.

A adsorção é causada pelas forças de atrações entre o sólido e as moléculas de gás. Estas forças são de duas espécies : físicas e químicas dando origem à adsorção física ("van der Waals") e quimissorção, respectivamente. A força de van der Waals causa a condensação de um vapor para um estado próximo ao líquido.

O material realmente adsorvido pelo sólido (o *adsorvente*) é chamado de *adsorvato*, ao contrário do *adsortivo* que é o termo geral para o material na fase gasosa, o qual é capaz de ser adsorvido.

Duas grandezas geométricas são de crucial importância na adsorção : a área superficial do sólido e a porosidade do sólido, uma vez que estão intimamente ligadas ao mecanismo de adsorção.

Pode-se classificar o mecanismo de adsorção em:

- 1) Adsorção camada por camada
- 2) Condensação por capilaridade e
- 3) Preenchimento de volume dos microporos

Estes mecanismos de adsorção são muito importantes porque, conforme os mesmos, tem-se o embasamento dos princípios fundamentais teóricos e também os procedimentos experimentais adequados diversos, ou seja, vários métodos que se adequam em suas condições específicas. No caso particular, é de interesse o mecanismo de preenchimento de volume em microporos.

### I.2.3 - CLASSIFICAÇÃO DE TAMANHO DE POROS: MICROPOROS, MESOPOROS E MACROPOROS

Como já foi frisado antes, o tamanho de poros de um sólido é o que determina o mecanismo de adsorção de gases sobre um sólido.

Os sistemas de poros de sólidos são de muitas espécies diferentes. Os poros individuais podem variar grandemente, em tamanho e formas em um dado sólido, e entre um sólido e outro. A característica de interesse especial para muitos propósitos é a largura  $w$  dos poros, isto é, o diâmetro de um poro cilíndrico, ou a distância entre os lados das paredes de um poro de forma fissurada. Uma classificação conveniente de poros, de acordo com sua largura média originalmente proposta pelo DUBININ (1960) e agora oficialmente adotada pela *União Internacional de Química Pura e Aplicada* (1972), é resumida na tabela I.1

TABELA I.1

Classificação de poros de acordo com sua largura  $w$ .

Com		
Microporos	Menor que	$20 \text{ \AA}$ (2 nm)*
Mesoporos	Entre	20 a 500 $\text{\AA}$ (2 e 50 nm)
Macroporos	Maior que	500 $\text{\AA}$ (50 nm)

$$* 1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m} = 10^{-1} \text{ nm}$$

A base da classificação é aquela em que cada faixa do tamanho dos poros corresponde ao efeito característico de adsorção como manifestado na isoterma (vide item I.4). Em microporos, o potencial de interação é significativamente mais intenso do que em poros mais largos devido à proximidade das paredes, e a quantidade adsorvida (em dada pressão relativa) é correspondentemente aumentada. Em mesoporos, acontece a condensação por capilaridade, com seu loop de histerese característico (GREGG & SING, 1982).

#### I.2.4 - ISOTERMA DE ADSORÇÃO

A isoterma de adsorção é muito útil na avaliação de tamanho de poros de um sólido, conseqüentemente em mecanismo de adsorção.

A quantidade de gás adsorvida por uma amostra de sólido é proporcional à massa  $m'$  da amostra, e depende também da temperatura  $T$ , a pressão  $p$  do vapor, e da natureza do sólido e do gás. Se  $n'$  é a quantidade do gás adsorvida expressa em moles por grama de sólido, então

$$n' = f(p, T, \text{gás}, \text{sólido}) \quad (\text{I-1})$$

Para um dado gás adsortivo sobre um sólido particular mantido a uma temperatura fixa, a equação (I.1) simplifica a

$$n' = f(p)_{T, \text{gás}, \text{sólido}} \quad (\text{I-2})$$

Se a temperatura está abaixo da temperatura crítica de gases, a forma alternativa

$$n' = f(p/p^{\circ})_{T, \text{gás}, \text{sólido}} \quad (\text{I-3})$$

é mais conveniente, onde  $p^{\circ}$  é a pressão de vapor saturado do adsortivo.

Equações (I-2) e (I-3) são expressões da isoterma de adsorção, isto é, a relação entre a quantidade de gás adsorvido e a pressão ou pressão relativa respectivamente, à temperatura constante.

A quantidade de gás adsorvida pode ser expressa de outro modo, como a massa de gás ou o volume reduzido de gás ou ainda por número de moles. Apesar de terem sido descritos muitos tipos de isotermas de adsorção, a sua maioria pode convenientemente ser agrupada em cinco classes, de tipo I a V, de acordo com a classificação originalmente proposta por BRUNAUER, DEMING, DEMING e TELLER (BDDT) (BRUNAUER et al., 1940), conhecida simplesmente pela classificação BRUNAUER. A característica essencial destes tipos é indicada na Fig. I-2.

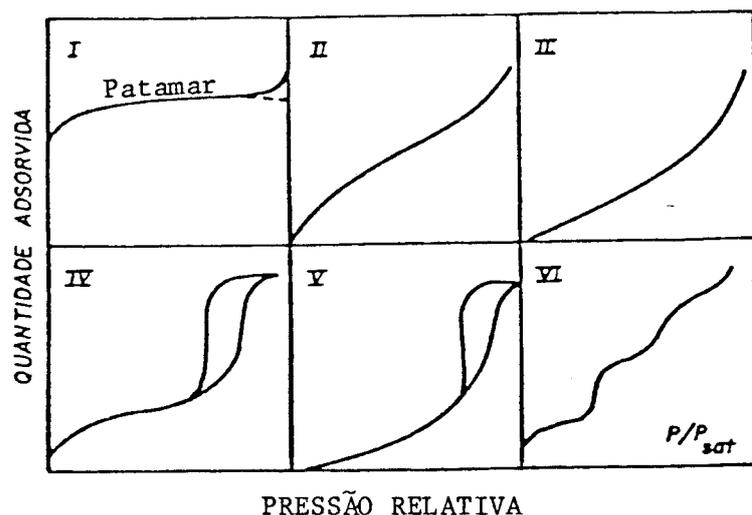


Fig. I.2 - Os cinco tipos de isotermas de adsorção, I a V, na classificação de BRUNAUER, DEMING, DEMING e TELLER (BDDT) (BRUNAUER et al., 1940), juntamente com tipo VI, isoterma em degrau.

Nota-se que as isotermas de tipo IV e tipo V possuem um loop (histerese). A parte inferior representa medidas obtidas pela progressiva adição de gás ao sistema, e a parte superior pela sua progressiva remoção. Efeitos de histerese são sujeitos a aparecer também em outros tipos de isotermas. Além dos cinco tipos clássicos, nota-se a existência de casos limites os quais, como em muitas classificações, dificilmente podem ser classificados em um dos grupos já descritos.

O tipo I caracteriza a adsorção em um sólido microporoso. A adsorção física de gases pelos sólidos não porosos, na maioria dos casos, leva ao tipo II. Os estudos da isoterma de tipo IV levaram a uma estrutura porosa dos sólidos mesoporos.

As isotermas III e V são características de interações fracas entre um gás e um sólido. A isoterma tipo III é caracterizada pelos sólidos não porosos ou aqueles que possuem preferencialmente macroporos. O tipo V é caracterizado pelos mesoporos ou microporos. A isoterma tipo VI, isoterma em degrau, é muito rara.

### I.2.5 - CARVÕES ATIVADOS

Neste trabalho, desejou-se um tipo de carvão ativado que possuísse estruturas microporosas, pois este apresenta um significativo volume de microporos e com isso uma ótima propriedade de adsorver gases.

As matérias-primas usadas na manufatura de carvões ativados em escala industrial podem ser de origem mineral ou vegetal, como por exemplo: casca de coco, madeira, carvões minerais, turfa e outros materiais vegetais.

O processo de produção consiste, primeiramente, em sujeitar o carvão a temperaturas moderadas no forno, sob condições controladas para evitar combustão. Este tratamento remove materiais voláteis dos microporos, porém, até este ponto a estrutura porosa não é adequada para uma adsorção eficiente. Posteriormente, a maiores temperaturas, esta estrutura pode ser desbloqueada para criar microporos que estão ligados aos meso e/ou macroporos (DAVIES & LEGROS citados por SILVEIRA, 1990).

Existem dois processos para ativação do carvão: físicos e químicos (HOUGHTON & WILDMAN citados por SILVEIRA, 1990).

O tipo do método de ativação é responsável pela qualidade do produto final ativado.

O melhor produto é normalmente produzido pela ativação química com ácido fosfórico (HOUGHTON & WILDMAN citados por SILVEIRA, 1990), o qual produz um carvão com uma grande superfície, consistindo de poros de dimensões moleculares. Outra técnica de ativação química é praticada em madeira ou turfa, como matérias-primas, envolvendo o uso de cloreto de zinco e substâncias similares.

O método químico consiste em saturar ou embeber o leito de carvão numa solução, como por exemplo em solução aquosa de cloreto de zinco, seguido por aquecimento à alta temperatura e, assim, o carvão ativado é então lavado com ácido hidrocloreídrico e água e depois secado.

O processo usual de ativação é o processo físico que, por

exemplo, envolve o uso de vapor de água a temperaturas selecionadas e elevadas, promovendo uma oxidação seletiva dos materiais e resultando na produção de poros também de dimensões moleculares (CHOUGHTON & WILDMAN citado por SILVEIRA, 1990).

No método físico, o carvão é ativado com ausência de ar pela passagem de nitrogênio,  $\text{CO}_2$ , vapor de água ou por outro gás inerte pré-aquecido num forno à alta temperatura por um período de tempo definido nas várias patentes existentes de produção de carvão ativado. Hoje tem-se várias pesquisas voltadas ao processo de fabricação de carvões ativados através de materiais sintéticos e outras controlando os tamanho dos poros de acordo com o desejado.

Utilizou-se o carvão ativado Carbono 119 da CARBOMAFRA, por possuir grande números de microporos com diâmetros menores que 40 Å (ASTM). Esta característica é fornecida pelo próprio fabricante, a qual é determinada pelo teste do número de iodo.

O número de iodo é definido como os miligramas de iodo adsorvido por um grama de carbono. O número de iodo pode ser relacionado com a capacidade de adsorver substâncias de baixo peso molecular.

O carvão ativado Carbono 119 é fabricado a partir de cascas de cocos da Bahia. Para a sua ativação é utilizado o processo físico de ativação, quando ocorre uma reação controlada de oxidação, conduzida em fornos. O material é submetido a uma carbonização onde a umidade e os materiais voláteis são removidos através da elevação controlada da temperatura (  $\approx 400^\circ\text{C}$  ). Posteriormente o material é aquecido a  $800 - 1000^\circ\text{C}$ , e o agente ativante físico ( ar / vapor ) é introduzido no carvão.

O carvão ativado Carbono 119 é utilizado para aplicações em fase líquida e gasosa, incluindo recuperação do solvente, remoção de odores, purificação de ar em geral, tratamento de água potável e industrial, além de produtos químicos e alimentícios.

## II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

"As teorias de adsorção física podem ser classificadas em dois grupos com enfoques diversos:

1) As condições de equilíbrios são formuladas do ponto de vista da cinética de gás e/ou expectativa da mecânica-estatística. Esta tem origem nos trabalhos clássicos de LANGMUIR e fundamenta-se em modelos moleculares. Estas teorias levam em conta a característica móvel ou imóvel do filme adsorvido, seu estado bidimensional e as interações laterais.

2) Uma aproximação puramente termodinâmica que provém dos trabalhos de POLANYI (citado por PASSOS, 1980)".

É de interesse neste trabalho apenas o segundo grupo.

### II.1 - MODELO DE DUBININ-RADUSHKEVICH (D-R)

Existem muitos modelos como os de LANGMUIR, VOLMER, FOWLER, HILL-de BOER, BET, etc. (citados por PASSOS, 1980) que explicam bem adsorção em superfícies sem poros ou em poros relativamente grandes, mas não a descrevem bem para microporos. São as teorias do primeiro grupo.

As várias considerações levaram PIERCE, WILEY e SMITH em 1949 e, independentemente, DUBININ a postular que em poros muito pequenos (microporos) o mecanismo de adsorção é o do enchimento dos poros no lugar de cobertura por camadas. Assim, o patamar da isoterma tipo I, conforme a fig. I.2, representa o enchimento de poros com adsorvato por um processo similar mas não idêntico ao da condensação por capilaridade. DUBININ em colaboração com

RADUSHKEVICH (citado por GREGG & SING, 1982) desenvolveu uma equação para estimar o volume microporoso do adsorvente à baixa e à média pressão. Seu tratamento representa uma adaptação da teoria de adsorção de POLANYI, um parâmetro essencial do qual a quantidade A é definida pela expressão:

$$A = R.T.\ln(p^0/p) \quad (\text{II.1})$$

O parâmetro A foi originalmente chamado por POLANYI de "Potencial de Adsorção", mas DUBININ preferiu a designação de trabalho diferencial molar de adsorção, embora  $A = -\Delta G$  (onde  $\Delta G$  é a energia livre diferencial de adsorção) seja, talvez, muito diferente da interação potencial.

De acordo com a idéia de DUBININ, o processo envolve o enchimento de volume do microporo em vez de adsorção camada à camada sobre a parede dos poros. Um segundo parâmetro é, portanto, o grau de enchimento dos microporos, definido por:

$$\theta = W/W_0 \quad (\text{II.2})$$

onde  $W_0$  é o volume total dos microporos e  $W$  o volume do adsorvente que tem sido enchido por adsorvato quando a pressão relativa é  $p^0/p$ .

Um postulado fundamental é que  $\theta$  é uma função de A:

$$\theta = \phi(A/\beta) \quad (\text{II.3})$$

onde  $\beta$  é um fator de escala (constante de similaridade) que leva a "curva característica" de  $\theta$  contra A para diferentes adsorvativos em concordância com a curva para algum adsorvato particular tomado como um padrão arbitrário. DUBININ escolheu benzeno para o adsorvato padrão, portanto  $\beta = 1$ . Uma suposição adicional, baseada em evidência, é que a razão  $A_1:A_2$  para algum par de adsorvatos é independente de  $\theta$ .  $A_1$  e  $A_2$  são potenciais de adsorções do adsorvato tipo 1 e tipo 2 respectivamente. Disto segue que  $\beta$  é uma constante característica do adsorvato, para um dado sistema

solvente.

Da hipótese de que a distribuição do tamanho do poro é Gaussiana, DUBININ e RADUSHKEVICH chegaram à expressão:

$$\theta = \exp\left[-K\left(\frac{A}{\beta}\right)^2\right] \quad (\text{II.4})$$

onde K é um outro parâmetro característico.

Combinando equações (II.1), (II.2) e (II.4) obtém-se

$$W = W_0 \exp\left[-\frac{K}{\beta^2} (RT \cdot \ln p^0/p)^2\right] \quad (\text{II.5})$$

ou

$$\frac{W}{W_0} = \exp\left[-B \left(\frac{T}{\beta}\right)^2 \log^2(p^0/p)\right] \quad (\text{II.6})$$

$$\text{onde } B = 2.303 R^2/K \quad (\text{II.7})$$

A equação (II.6) pode ser transformada para

$$\log W = \log W_0 - D \cdot T^2 \cdot \log^2(p^0/p) \quad (\text{II.8})$$

onde

$$D = \frac{B}{\beta^2} \quad (\text{II.9})$$

W é simplesmente a quantidade adsorvida do adsorvato e é dada por  $W = m/\rho$  onde  $\rho$  é a densidade do adsorvato dentro dos microporos. À temperatura bem abaixo do ponto crítico (próximo ao ponto de ebulição do adsorvato, por exemplo)  $\rho$  pode ser tomado como igual à densidade  $\rho_l$  do líquido adsorvato.

O parâmetro K da equação (II.4) é uma expressão da dispersão da distribuição Gaussiana do volume W cumulativo do microporo sobre o trabalho de adsorção  $A/\beta$ , e é, portanto, determinado pela estrutura porosa. Assim, B também é característica da estrutura porosa do adsorvente [equação (II.7)], e tem

conseqüentemente sido chamado de constante estrutural do adsorvente (DUBININ, 1966).

De acordo com a equação (II.8), o gráfico D-R de  $\log(W)$  (isto é de  $\log(m/\rho_1)$ ) contra  $T^2 \log^2(p^0/p)$  deve ser uma linha reta tendo intersecção igual ao volume total dos microporos  $W_0$ . Da inclinação da curva, pode-se obter o valor de  $B/\beta^2$  (equação (II.6)), mas não de  $\beta$  e  $B$  separadamente.

Para um número substancial de sistemas, o gráfico D-R é de fato uma reta. Na figura II.1 (extraída de GREGG & SING, 1982), a linearidade do gráfico estende-se a uma faixa bastante ampla de pressão.

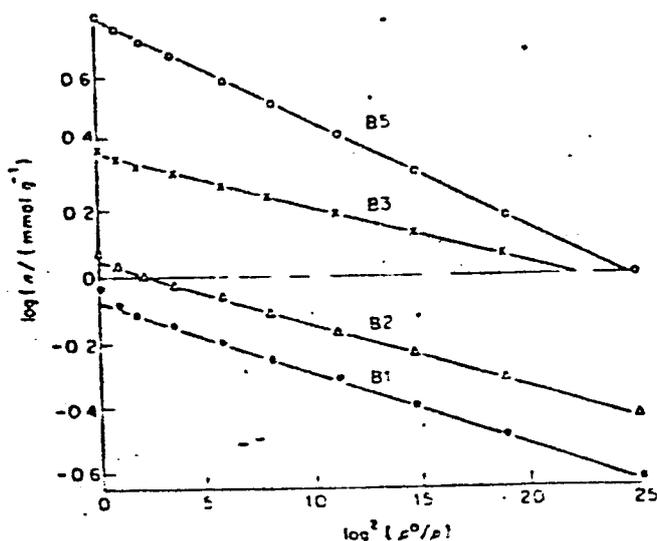


Fig II.1 - Gráfico de  $\log(n/m \text{ mol g}^{-1})$  contra  $\log^2(p^0/p)$  para adsorção de benzeno a  $20^\circ\text{C}$  sobre uma série de carvão progressivamente ativado preparado de açúcar. B 1 representa o carvão mais ativado e B 5 representa o carvão menos ativado (cortesia de DUBININ, citado por GREGG & SING, 1982).

## II.2 - MODELO DE DUBININ-ASTAKHOV (DA)

Freqüentemente, o gráfico D-R desvia-se da linearidade. Algumas vezes o gráfico é convexo em relação ao eixo  $\log^2(p^0/p)$ , como na figura II.2 (a), e algumas vezes côncavo, como na figura II.2 (b).

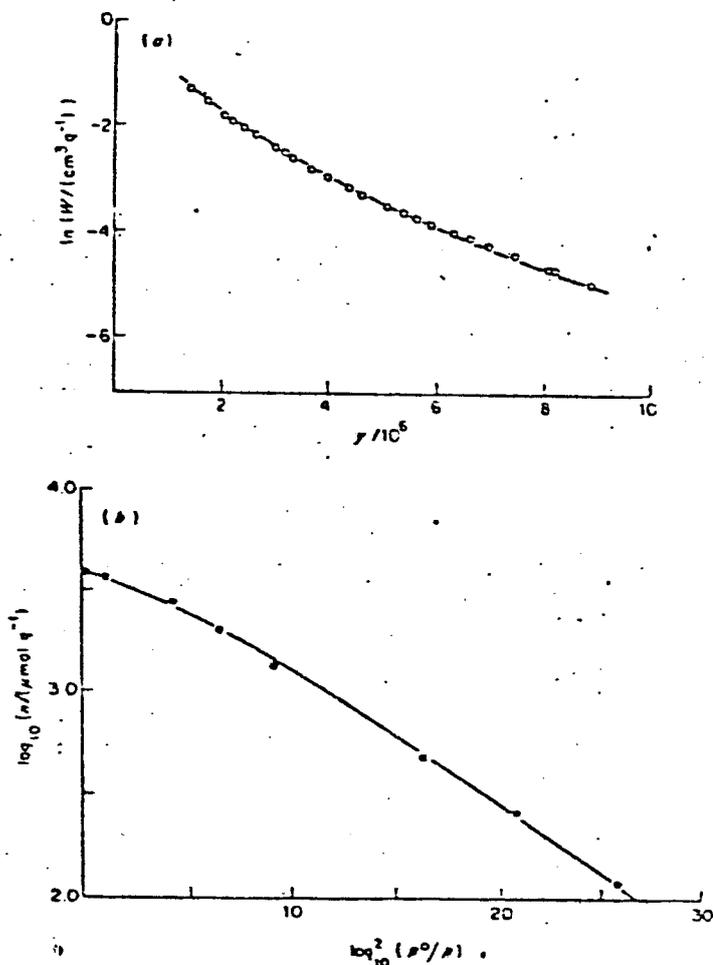


Fig. II.2 (a) - Gráfico de  $\ln(W/(cm^3 g^{-1}))$  contra  $(T/\beta)^2 \log^2(p^0/p)$  ( $=y$ ) para adsorção de óxido nítrico sobre um carvão ativado a 298 K (STOECKILI et al., citados por GREGG & SING, 1982); (b) gráfico D-R para dióxido de enxofre sobre um carvão ativado de açúcar (GREGG & SING, 1982).

RAND (1976) classificou os desvios dos gráficos  $\ln w$  versus  $(T \ln p^0/p)^2$  conforme figura II.3. Os desvios do tipo A são negativos à baixa pressão. Os do tipo B mostram uma curva convexa e os do tipo C são positivos à alta pressão.

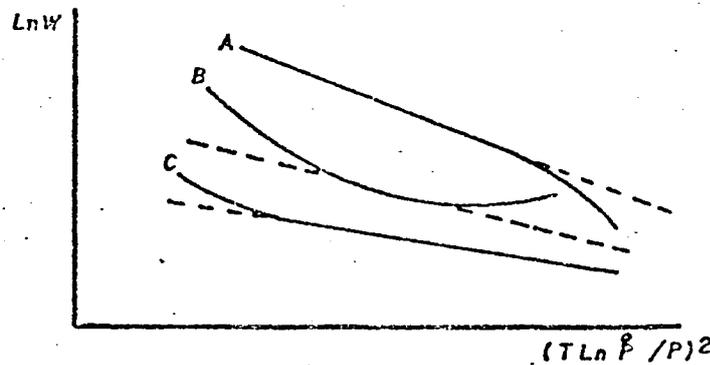


Figura II.3 - Desvios de representação de D-R apresentados na classificação de RAND.

Na tentativa de estender o campo de tratamento da equação D-R, DUBININ e ASTAKHOV têm proposto uma equação mais geral,

$$\theta = \exp \left[ - \left( \frac{A}{\varepsilon} \right)^n \right] \quad (\text{II.10})$$

a qual é baseada na função de distribuição estatística desenvolvida por WEIBULL (1911) em vez de distribuição Gaussiana do tamanho de poros, onde  $\varepsilon$  é uma característica da energia livre de adsorção, equivalente ao valor de A quando  $\theta = 1/e = 0,368$ .

Assim pela referência à equação (II.1), tem-se

$$\theta = \exp \left[ - \left( \frac{RT}{\varepsilon} \right)^n \ln^n(p^{\circ}/p) \right] \quad (\text{II.11})$$

ou

$$\log(W) = \log(W_0) - D' T^n \log^n(p^{\circ}/p) \quad (\text{II.12})$$

onde

$$D' = 2.303^n \left( \frac{R}{\varepsilon} \right)^n \quad (\text{II.13})$$

A equação D-R original é, assim, um caso especial da equação DUBININ-ASTAKHOV, com  $n=2$ . O parâmetro  $\varepsilon$  da equação (II.13) está ligado à constante estrutural B da equação D-R através da expressão:

$$B = \left( 2.303 \frac{R}{\varepsilon} \right)^2 \quad (\text{II.14})$$

quando  $n=2$ .

### II.3 - MODELO GENERALIZADO DA EQUAÇÃO DE DUBININ-RADUSCKEVICH

Outra generalização da equação D-R tem sido proposta pelo STOECKLI (1977), que conclui que quando uma ampla faixa de temperatura é levada em conta, a versão original (II.6) sustenta-se apenas para carvões que têm faixa estreita de distribuição de tamanho de microporos.

Para carvão fortemente ativado com um conjunto heterogêneo de microporos, a isoterma é a soma de contribuições individual dos grupos, cada grupo sendo caracterizado pelo seu próprio  $W_0$  e  $B_j$  e obedecendo a equação D-R. Todas as isotermas podem ser representadas assim:

$$W = \sum_j W_{0,j} \exp \left[ -B_j \left( \frac{T}{\beta} \right)^2 \log^2(p^0/p) \right] \quad (II.15)$$

Para uma distribuição contínua, a soma pode ser obtida pela integração; e assumindo uma distribuição Gaussiana de tamanho, STOECKLI desenvolveu uma expressão a qual fornece o volume total do microporo  $W_0$  e constante estrutural  $B_0$ .

Este procedimento proposto pelo DUBININ e pelo STOECKLI pode ser explicado como uma média de avaliação da distribuição do tamanho de poros.

## II.4 - MODELO DE RIOS

RIOS (1984) estudando um sistema de bomba de calor à adsorção, utilizando um par adsorvente-adsorvato (água-zeólita), desenvolveu uma equação analítica do tipo

$$p = f(m, T) \quad (\text{II.16})$$

onde  $m$  é a massa do adsorvato (água),  $T$  a temperatura do leito do reator e  $p$  a pressão do reator em equilíbrio termodinâmico.

A partir dos pontos experimentais, construiu-se um diagrama do tipo  $\log p$  vs  $(-1/T)$  como mostrado na figura II.4. Cada reta representa uma isostera, ou seja, estados de equilíbrios termodinâmicos a uma massa constante de adsorvato. A partir de cada isostera da figura II.4 constatou-se uma equação do tipo:

$$\log p = A(m) + B(m)/T \quad (\text{II.17})$$

onde  $A(m)$  e  $B(m)$  são os parâmetros a serem determinados para cada isostera. Este tipo de aproximação é sugerido por certos autores como REID et al (1971), RENON (1971) e CHAN (1984) para substâncias puras.

A partir da hipótese de que as retas de cada isostera são lineares e aplicando o método de mínimos quadrados, determinam-se os parâmetros  $A$  e  $B$ ; observa-se que a linearidade das isosteras implica na independência dos parâmetros  $A$  e  $B$  com a temperatura.

RIOS obteve para os parâmetros  $A$  e  $B$  uma função de terceiro grau, ou seja:

$$A(m) = a + b*m + c*m^2 + d*m^3 \quad (\text{II.18})$$

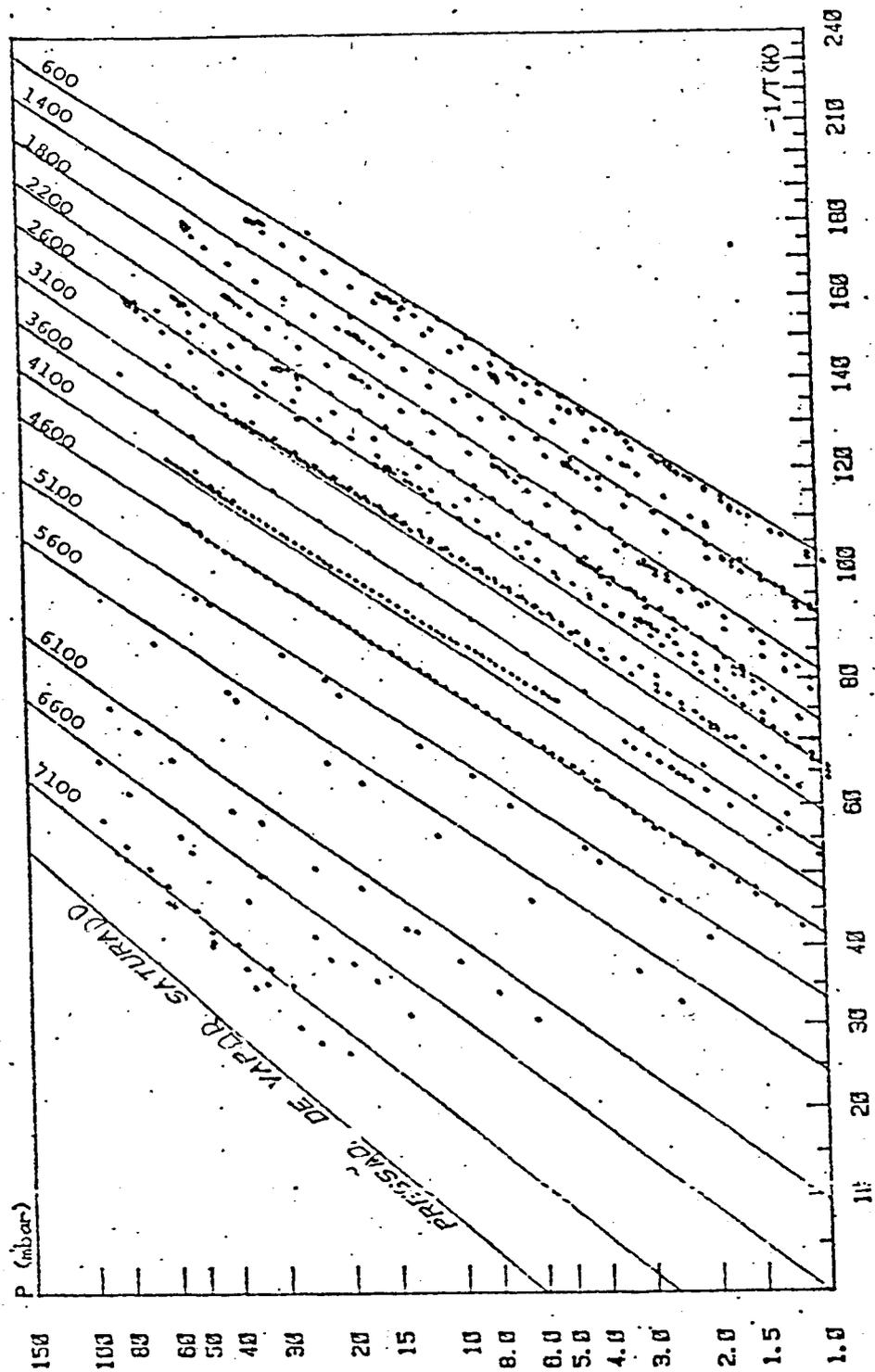


Fig. II.4 - Isothera experimental (pontos) a partir do modelo polinomial (RIOS, 1984).

$$B(m) = a' + b' * m + c' * m^2 + d' * m^3 \quad (II.19)$$

onde a, b, c, d, a', b', c' e d' representam constantes.

Nas figuras (II-5) e (II-6) estão mostrados os diagramas A(m) vs m e B(m) vs m para o par zeólita-água.

RIOS ainda mostra que a expressão (II.17) também pode ser escrita expressando a pressão em função de enchimento  $\tau$  definida por:

$$\tau = m(T)/m_0 \quad (II.20)$$

onde m(T) é a massa do adsorvato e m<sub>0</sub> a massa máxima de adsorvato adsorvível em um adsorvente a uma dada temperatura.

A equação (II.17) se torna então:

$$\log p = A(\tau) + B(\tau)/T \quad (II.21)$$

onde

$$A(\tau) = a_1 + b_1 * \tau + c_1 * \tau^2 + d_1 * \tau^3$$

e

$$B(\tau) = a'_1 + b'_1 * \tau + c'_1 * \tau^2 + d'_1 * \tau^3$$

Por definição a taxa de enchimento ( $\tau$ ) varia entre 0 e 1.

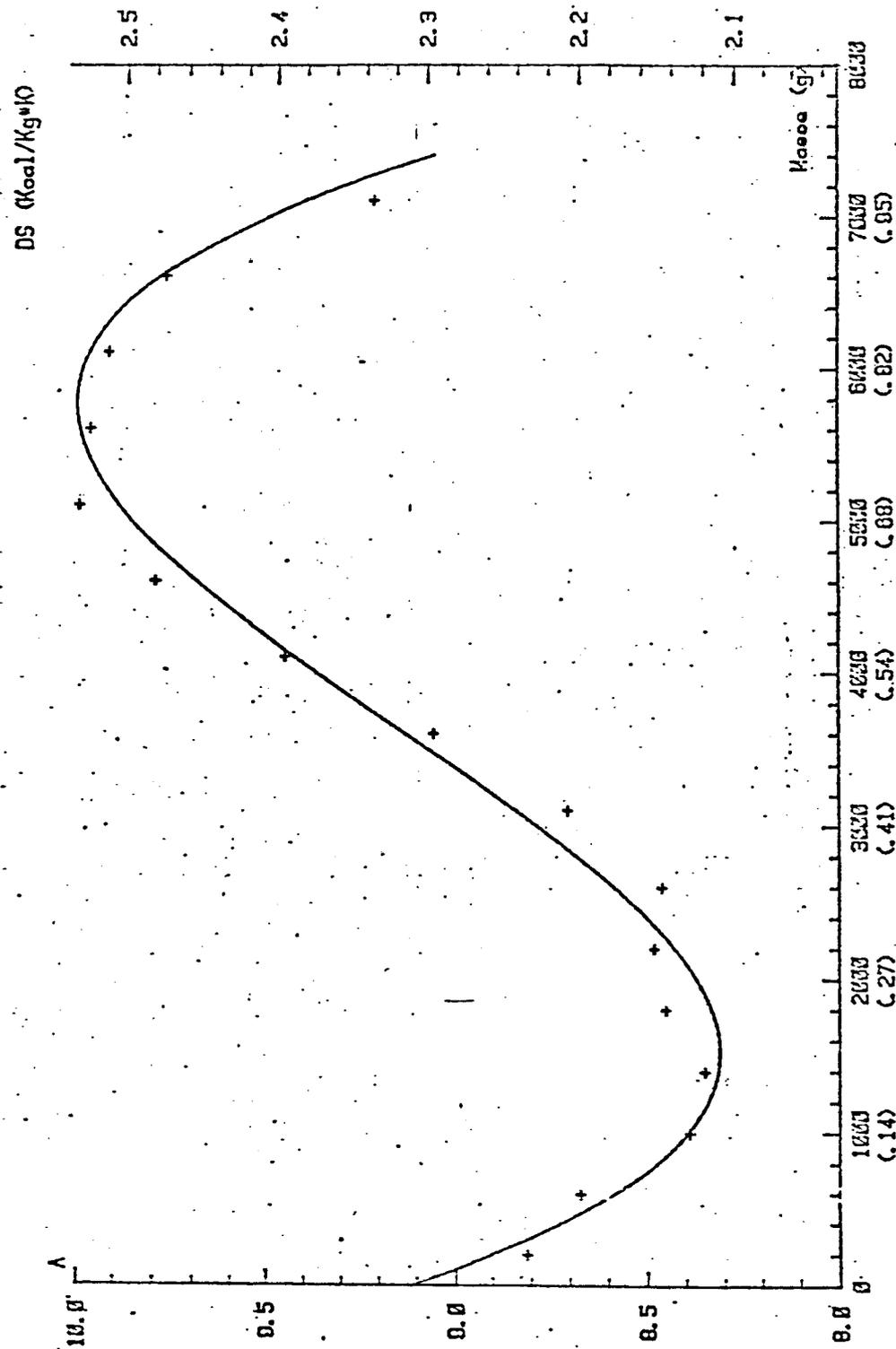


Figura II.5 - Coeficiente " A " em função da massa d'água (RIOS, 1984).

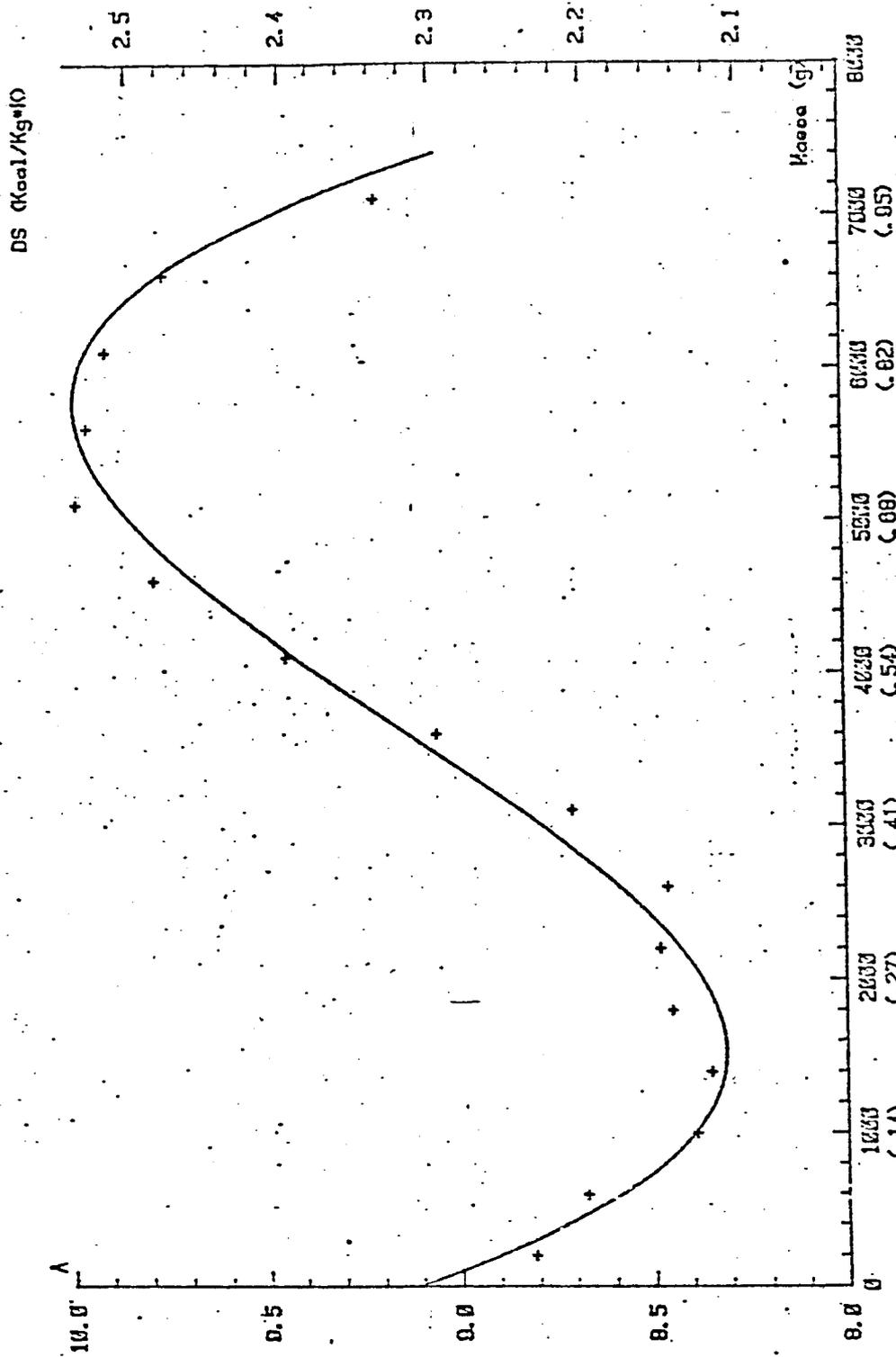


Figura II.6 - Coeficiente " B " em função da massa d'água (RIOS, 1984).

II.4.1 - SIGNIFICADO FÍSICO DE UMA EQUAÇÃO CARACTERÍSTICA DO TIPO  
 $\log p = A(m) + B(m)/T$

Observando a relação de CLAPEYRON

$$\frac{\partial \ln(p)}{\partial (1/T)} = \frac{H_s - H_g}{R} \quad (\text{II.22})$$

e comparando com a equação de RIOS (II.21), tem-se:

$$B(m) = \frac{H_s - H_g}{2,3 \times R} \quad (\text{II.23})$$

Isto é, o coeficiente  $B(m)$ , que representa o ângulo da isostera do diagrama  $(\log p, 1/T)$ , é proporcional ao calor latente de adsorção.

O significado físico do coeficiente  $A(m)$  é baseado na entropia de fase adsorvida dos gases.

Dentro da condição de equilíbrio na interface adsorvido-vapor, tem-se:

$$S_s - S_g = \frac{H_s - H_g}{T} \quad (\text{II.24})$$

onde as grandezas  $S$  e  $H$  representam as entropias e entalpias diferenciais; os índices  $s$  e  $g$  representam, respectivamente, as fases adsorvidas e os gases dos fluidos.

Para a fase gasosa, aproximou-se dos gases perfeitos.

Então, a entropia é escrita :

$$S_g(p, T) = \tilde{S}_g(p', T) - R \ln(p/p') \quad (\text{II.25})$$

onde a pressão  $p'$  é uma pressão de referência.

Colocando (II.25) dentro do (II.24), obtém-se

$$S_s(p, T) - \tilde{S}_g(p', T) + R \ln(p/p') = \frac{H_s' - H_g}{T} \quad (\text{II.26})$$

que pode ser escrito:

$$\ln(p) = \frac{H_s' - H_g}{R \cdot T} + \frac{\tilde{S}_g(p', T) - S_s(p, T) + R \ln(p')}{R} \quad (\text{II.27})$$

Da equação de RIOS tem-se:

$$\ln(p) = \frac{H_s' - H_g}{R \cdot T} + 2,3 \cdot A(m) \quad (\text{II.28})$$

Comparando (II.27) e (II.28), deduz-se que:

$$A(m) = \frac{\tilde{S}_g(p', T) - S_s(p, T) + R \ln(p')}{2,3 \cdot R} \quad (\text{II.29})$$

Portanto, o coeficiente  $A(m)$  da relação (II.29) representa a entropia da fase adsorvida de cada isostera do diagrama

( $\log p \cdot 1/T$ ).

## II.5 - MODELO DE POTENCIAL LINEARIZADO (PL)

" Existem muitos modelos que representam as leis de equilíbrio na adsorção de um gás sobre um sólido. LANGMUIR, BARRIER, DUBININ, etc, são alguns deles. Porém, cada um destes modelos pode concordar bem com muitos experimentos, mas cada um tem seu próprio limite. Em vista de diversidade de fenômenos envolvidos em adsorção, parece impossível achar um modelo universal. O tipo de adsorção deve assim ser definido para casos específicos e não gerais. " ( PONS & GRENIER, 1986 ).

Mesmo a equação de DUBININ-ASTAKHOV, que se aplica bem ao adsorvente microporoso sólido nas faixas intermediária de adsorção, está limitada para valores baixos de  $m$  e também quando se aproxima da saturação, isto é, preenchimento máximo de adsorvato.

PONS e GRENIER (1986), na tentativa de superar a limitação da equação D-A, desenvolveram outra expressão visando os itens abaixo:

- a. Reproduzir corretamente as medidas experimentais.
- b. Dar um valor para a massa máxima adsorvível, consistente com aquele dado pela análise D-A.
- c. Fornecer características físicas e químicas para a fase adsorvato, isto é, no cálculo de calor de adsorção que não deve divergir quando a saturação é aproximada.
- d. Ser tão conveniente quanto possível para uso em computação, isto é, não apresente um cálculo complicado.

Assim, PONS e GRENIER desenvolveram uma equação do tipo:

$$A = R \cdot T \cdot \ln(p^0/p) = A(\xi) + B(\xi) \cdot t \quad (\text{II.30})$$

onde

A é o potencial de adsorção em kJ/kg

R é o constante do gás ideal em J/kg\*°K

T é a temperatura do sistema em °K

p° é a pressão de saturação do adsorvato em mbar

p é a pressão do sistema em mbar

t é a temperatura do sistema em °C

e

$$A(\xi) = q^{st} - L(T) \quad (\text{II.31})$$

q<sup>st</sup> é o calor isostérico de adsorção

L(T) é o calor latente de evaporação do adsorvato à temperatura T

$$B(\xi) = S_a - S_L \quad (\text{II.32})$$

S<sub>a</sub> é a entropia diferencial da fase adsorvida

S<sub>L</sub> é a entropia da fase líquida à T

A(ξ) e B(ξ) são polinômios de segundo grau conforme dados abaixo:

$$A(\xi) = A_0 + A_1 \cdot \xi + A_2 \cdot \xi^2, \quad e$$

$$B(\xi) = B_0 + B_1 \cdot \xi + B_2 \cdot \xi^2$$

onde ξ se define como:

$$\xi = [\ln(m_0/m)]^{0,25}$$

m<sub>0</sub> = máxima massa adsorvível do adsorvato por unidade de adsorvente a uma dada T.

m = massa do adsorvato por unidade de massa de adsorvente.

PONS e GRENIER, baseados na hipótese de que a fase adsorvato tem o mesmo calor específico da fase líquida do adsorvativo, desenvolveram uma lei simples e fenomenológica para adsorção em um adsorvente microporoso sólido.

A expressão  $A = A(\xi) + B(\xi) \cdot t$  representa bem todas as isosteras em uma ampla faixa e o calor de adsorção.

As funções  $A(\xi)$  e  $B(\xi)$  são extraídas da análise da isostera do gráfico  $R.T.\ln(p^{\circ}/p)$  vs  $t$  e têm significado físico dado pelas equações II.32 e II.33

A escolha da funcionalidade de  $\xi$  foi baseada nos seguintes fatos:

- Quando  $m$  tende a zero, a pressão também tende a zero e, com isso,  $A$  tende a um valor muito grande (infinito) para qualquer temperatura  $t$  na faixa investigada.
- O valor de massa adsorvível máximo deve dar uma solução  $A = 0$ .
- A função deve ser simples e de fácil cálculo, particularmente em função de  $m$ ,  $p$  e  $T$ .

Resultando, assim, no modelo matemático abaixo:

$$A = R \cdot T \cdot \ln(p^{\circ}/p) = A(\xi) + B(\xi) \cdot t \quad (\text{II.33})$$

onde

$$\xi = \left[ \ln \left( \frac{m^{\circ}}{m} \right) \right]^{0,25} \quad (\text{II.34})$$

A este modelo PONS e GRENIER chamaram de POTENCIAL LINEARIZADO.

### III - MATERIAIS

#### III.1 - PERMANENTES

Na figura III.1, tem-se o esquema geral de montagem dos equipamentos utilizados para determinação de curvas de equilíbrio termodinâmico do leito empacotado fixo formado por carvão ativado e metanol.

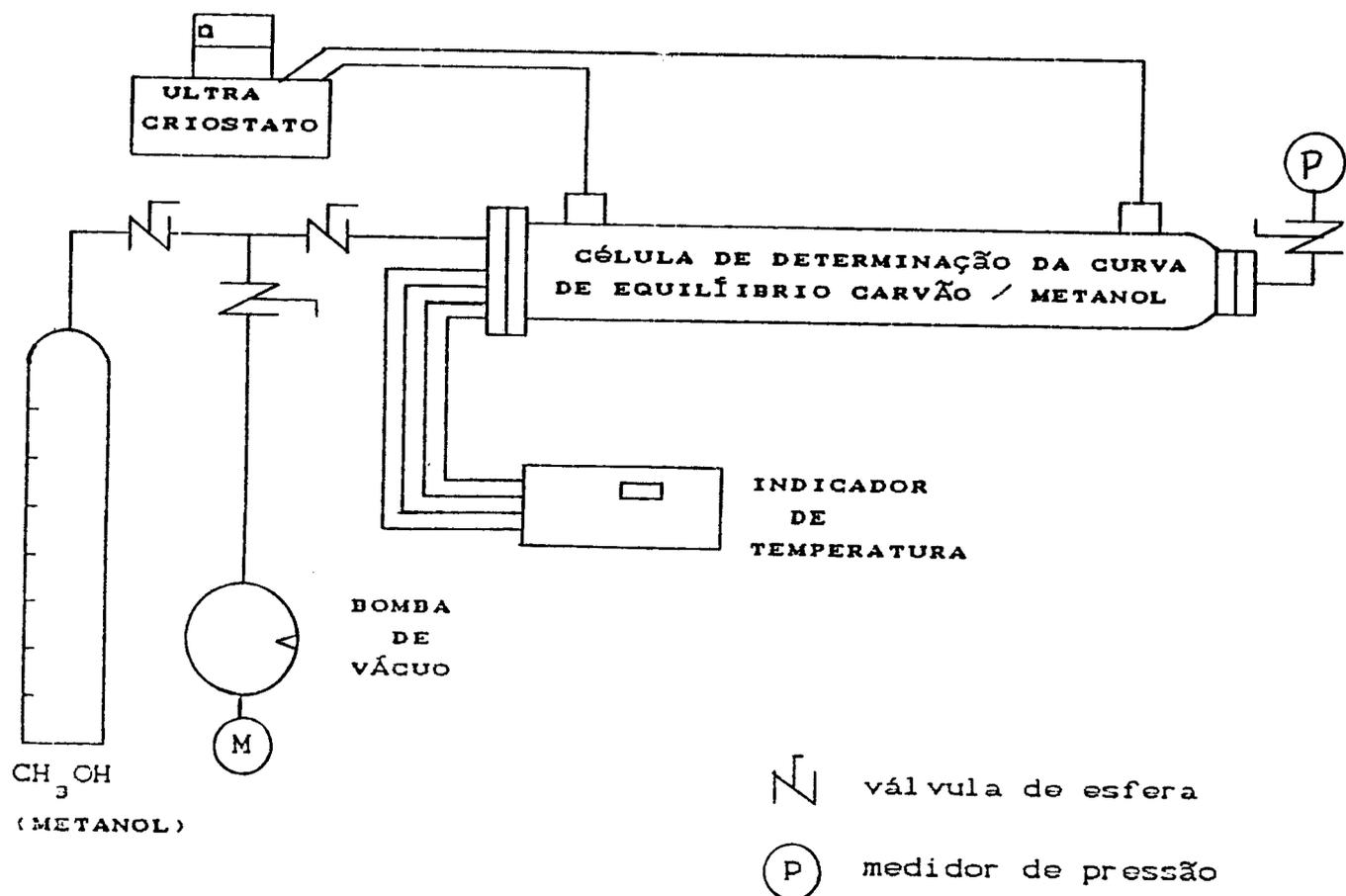


Figura III.1 - Esquema de montagem dos equipamentos para determinação da curva de equilíbrio termodinâmico do par carvão ativado / metanol.

- CÉLULA DE MEDIDA UTILIZADA PARA DETERMINAÇÃO DA CURVA DE EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO DO PAR CARVÃO ATIVADO / METANOL.

Características:

A célula de medida para determinação das curvas de equilíbrio termodinâmico do par carvão ativado / metanol tem o formato cilíndrico com uma camisa externa, por onde passa o fluido térmico.

A célula possui três flanges que possibilitam a:

- conexão para a bomba de vácuo e a garrafa de metanol;
- conexão para a tomada de temperatura;
- conexão para a tomada de pressão.

O material é de aço inoxidável 306. Suas dimensões são de 1 m de comprimento, 126 cm de diâmetro externo e 95 cm de diâmetro interno.

- INDICADOR DIGITAL DE TEMPERATURA PARA SENSORES DE PT-100, MODELO 311-PT, DA ICOS INSTRUMENTOS NUMÉRICOS LTDA.

Características:

escala: - 100,0 a + 199,9 °C

alimentação: 220 V

- SONDA DE RESISTÊNCIA PT-100, DA ECIL.

Montada em 4 fios.

- BANHO TERMOSTATIZADO HAAKE-OPTHERM MODELO EFU, DA OPTO TÉCNICA INSTRUMENTAL LTDA.

Características:

- UNIDADE DE CONTROLE :

Temperatura de operação:  $-50^{\circ}\text{C}$  a  $+150^{\circ}\text{C}$

Sensor de temperatura: Pt 100

Precisão de ajuste da temperatura: 0,5 %

Precisão de indicação da temperatura: 0,5 %

Controle da temperatura: a potência de aquecimento é automaticamente ajustada à carga térmica (Wattomatic)

Potência de aquecimento: 2000 W

Bomba de circulação: vazão máxima 20 l/min.

pressão máxima 200 mbar

Potência máxima consumida: 2050 W

- UNIDADE DE REFRIGERAÇÃO :

Temperatura de trabalho:  $-30^{\circ}\text{C}$  a  $+40^{\circ}\text{C}$

Volume da cuba: 8 l

Compressor: hermético de 1/6 HP

Gás refrigerante: R 502

Isolamento: resina de poliuretano

Potência de refrigeração: 1100 BTUs/h

- BOMBA DE VÁCUO MECÂNICA DE DUPLO ESTÁGIO MODELO D15, DA HF VÁCUO IND. COM. LTDA.

Características:

Capacidade:  $15,5 \text{ m}^3/\text{h}$

Pressão mínima:  $7 \times 10^{-3} \text{ mbar}$

Motor: 1 HP

Rotação da bomba: 540 rpm

- DETECTOR DE VAZAMENTOS SPECTRON 3000S, DA EDWARDS HIGH VACUUM INTERNACIONAL.

Características:

O Spectron 3000S é um detector de vazamentos com espectrômetro de massa, que trabalha baseado na técnica de localização e medida de vazamento do gás hélio. O equipamento é formado por um console de vácuo, onde se encontram o sistema de bombeamento e controle de vácuo, e o módulo de controle de processo, onde estão os visores e a maioria dos controles.

Sensibilidade (equivalente de ar):  $2 \times 10^{-11}$  mbar.l/s, na velocidade normal de bombeamento e  $2 \times 10^{-12}$  mbar.l/s, na velocidade reduzida de bombeamento.

Vazamentos maciços: sistema automático em dois estágios, que permite detectar vazamentos maiores que 2000 mbar l/s.

Bomba de baixo vácuo: mecânica rotativa de dois estágios E2M18. Vazão de  $25 \text{ m}^3/\text{h}$  e pressão mínima de  $2,5 \times 10^{-4}$  mbar.

Bomba de alto vácuo: difusora a vapor de óleo E203S. Vazão de  $288 \text{ m}^3/\text{h}$  e pressão mínima de  $5 \times 10^{-7}$  mbar.

Medidores de pressão Pirani PRM 10K ( $1000$  a  $10^{-3}$  mbar) e PRL 10K ( $1000$  a  $10^{-4}$  mbar), e um " Plus-Built-In Ion Monitor " ( $10^{-3}$  a  $10^{-7}$  mbar).

- ESTUFA DE SECAGEM E ESTERILIZAÇÃO MODELO 320 SE, DA FANEN LTDA. Temperatura máxima  $300^\circ\text{C}$ .

- TRANSMISSOR DE PRESSÃO ABSOLUTA, MODELO LD 200A04, DA SMAR EQUIPAMENTOS IND. LTDA.

Características:

Sensor de pressão: célula capacitiva

Faixa de calibração (span):  $325 \times 10^{-3}$  a 2000 mbar, correspondente a um sinal de saída de 4 a 20 mA.

Precisão:  $\pm 0,2\%$  do span (incluindo linearidade, histerese e repetibilidade).

Limite de temperatura de operação:

- Ambiente: 0 a  $+70^{\circ}\text{C}$
- Fluido de processo na célula:  $-30$  a  $100^{\circ}\text{C}$
- Limite de sobrepressão:  $140 \text{ kg/cm}^2$

Efeito da temperatura:

- Erro total no span máximo:  $\pm 0,01\%$  do span por  $^{\circ}\text{C}$
- Erro total no span mínimo:  $\pm 0,060\%$  do span por  $^{\circ}\text{C}$
- Alimentação: 14 a 35 Vcc, com opção até 45 Vcc

- GARRAFA DE METANOL, construída em vidro Pyrex com volume de 3 l, forma cilíndrica com diâmetro interno de 57 mm graduados em mm à prova de vácuo.

- MULTÍMETRO DIGITAL SÉRIE 300, modelo de mão, da TRIEL INDÚSTRIA E COMÉRCIO LTDA.

- TERMÔMETROS PADRÕES, MODELO A 206 E A 209 respectivamente

Características:

modelo A 206: faixas: de 25 a 55 °C  
precisão: 0,1 °C  
norma: ASTM 64C 2024058 USA

modelo A 209: faixas: de 50 a 80 °C  
precisão: 0,1 °C  
norma: ASTM 65C 2008720 USA

- COLUNA EM U DE MERCÚRIO DE VIDRO COM COMPRIMENTO DE 3,0 m,  
graduado em mm.

- " TRAP ", equipamento de condensação para proteção de bomba  
de vácuo feito com tubo de Kitassato de 3 l.

- VACUÔMETRO DE KRANERER

01 flange para vácuo com pinos passantes, NW 25.

01 cruzeta em aço inoxidável DN 10.

04 válvulas de esfera para vácuo, modelo AOG 70K da WORCESTER,  
DN 10 aço inoxidável 316.

01 anel de vedação (O-ring) marca PARKER para o reator;  
diâmetro interno: 98,02 mm em Silicone (n° 2.241).

01 anel de vedação (O-ring) marca PARKER para o reator;  
diâmetro interno: 107,54 mm em Silicone (n° 2.244).

03 anéis de vedações NW 25 : n° 2017; material BUNA N.

14 anéis de vedações NW 10 : n° 2017, diâmetro interno:  
17,17 mm; material BUNA N.

03 suportes para anéis de vedações, NW 25.

14 anéis de centragens NW 10 , material: aço inoxidável 316.

01 abraçadeira para o flange para o vácuo com pinos passantes DN 25 , marca: EDWARDS, material: aço inoxidável 306.

02 abraçadeiras DN 25, MARCA: EDWARDS, material: aço inoxidável 306.

14 abraçadeiras para os flanges DN 10, marca: EDWARDS, tipo KF 10/16, material: aço inoxidável 306.

### III.2 - MATERIAIS DE CONSUMO

Carvão ativado Carbono 119, das IND. QUÍMICAS CARBOMAFRA S. A.

10 l de metanol PA: MERK S. A. IND. QUÍMICAS.

10 l de acetona PA : MERK S. A. IND. QUÍMICAS.

50 l de nitrogênio líquido.

2 m<sup>3</sup> de gás hélio para testes de vazamentos.

20 l de óleos térmicos Syltherm 900, da DOW CORNING.

01 kg de massa de vedação para vácuo APIEZON Q, da EDWARDS.

10 m de mangueiras em látex especiais para vácuo em diversos diâmetros.

Pequenos materiais: fusíveis, fios, cabos, parafusos, buchas, arruelas, etc.

## IV - METODOLOGIA

### IV.1 - PREPARAÇÃO DO APARATO E DA AMOSTRA PARA O EXPERIMENTO

Antes de efetuar o experimento propriamente dito é necessária uma preparação tanto do reator como das amostras a serem estudadas.

O esquema do aparato é mostrado na fig.III.1

Inicialmente, antes de colocar a amostra no reator, é necessário que cada uma das partes do aparato seja testada quanto à sua estanqueidade ao vácuo.

#### IV.1.1 - TESTE DE VAZAMENTOS NA CÉLULA DE MEDIDA DE CURVA DE EQUILÍBRIO DO PAR CARVÃO ATIVADO / METANOL

Os testes de vazamentos foram realizados pelo detector de vazamentos com espectrômetros de massa (Spectron 3000S), que possui uma bomba primária e outra bomba difusora possibilitando, assim, atingir pressões de alto vácuo ( $10^{-5}$  mbar).

O gás de detecção utilizado neste teste foi o hélio, que devido ao alto coeficiente de difusão é utilizado para detecção de microvazamentos.

Como o equipamento é de alto vácuo, é aspergido o gás hélio nos locais susceptíveis ao vazamentos, como locais de vedação e conexões. Havendo alguma falha na vedação do sistema, o gás é succionado devido ao alto vácuo e é detectado pelo espectrômetro, que indica uma taxa de vazamentos em mbar.litro/segundo, correspondente a um aumento de pressão de 1 mbar por segundo em volume de 1 litro (MOUTINHO et al., 1975).

Porém, antes de iniciar o teste de vazamentos, é necessário preparar o detector, isto é, colocar o nitrogênio no " trap " situado no próprio detector para prevenir danificação do sistema de bombeamento.

Após a verificação de estanqueidade individual, deve-se montar o sistema para então testar o conjunto. Todas as válvulas e conexões utilizadas nos experimentos devem ser igualmente testadas.

Básicamente as medidas a serem tomadas são as temperaturas do sistema, pressões do sistema e massas de metanol adsorvidas no carvão ativado. Abaixo descrever-se-á cada item em detalhes.

## IV.1.2 - PREPARAÇÃO DE MEDIDOR DE TEMPERATURA

Utilizou-se uma sonda de resistência, devido às precisões bem maiores destes sensores (0,01 %) em comparação com outros comumente utilizados (termopares e termistores), a fim de efetuar o monitoramento das temperaturas.

### IV.1.2.1. - INSTALAÇÃO DA SONDA

Uma sonda foi instalada no eixo central e centro do aparato (cilindro) em contato com o carvão ativado conforme a figura IV.1.

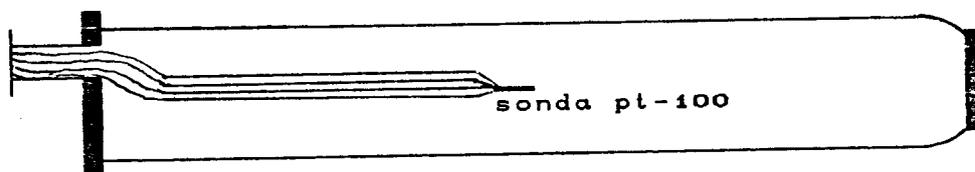


Figura IV.1 - Esquema da montagem da sonda (pt-100) instalada no eixo central e centro da célula de levantamento da curva de equilíbrio termodinâmico do par carvão ativado / metanol.

Como este aparato trabalhará sob vácuo, deve-se conectar as sondas a um flange cego, normalizado para o vácuo, NW 25 com pinos passantes conforme a figura IV.2. Este flange terá a função de possibilitar a passagem dos fios do sensor no interior da célula para o indicador de temperatura.

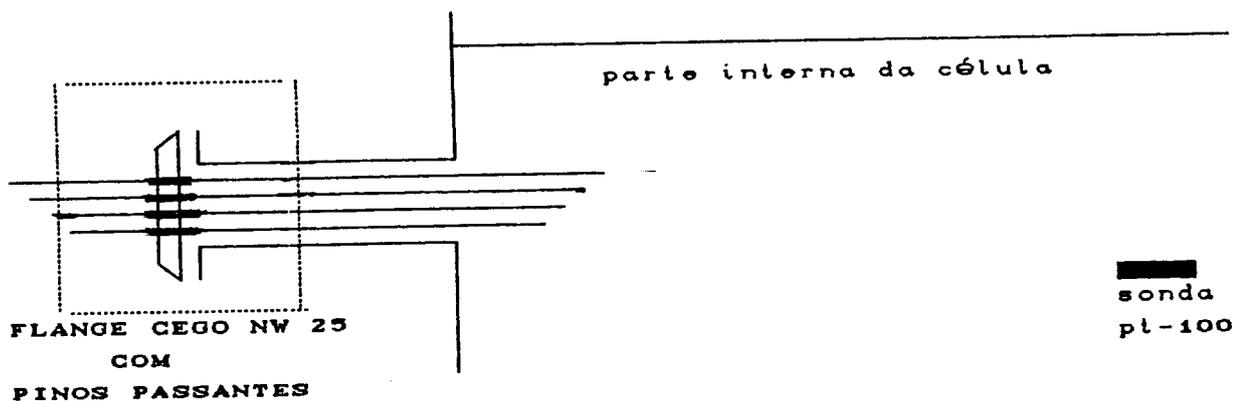


Figura IV.2 - Detalhe do flange cego, normalizado para o vácuo, NW 25 com pinos passantes.

#### IV.1.2.2 - CALIBRAÇÃO DO MEDIDOR DE TEMPERATURA

Para que haja uma medida precisa e sem erro, é necessária uma calibração dos instrumentos de medida.

A calibração do sensor foi feita utilizando-se termômetros padrões de mercúrio e um banho termostaticado, para obter temperaturas constantes.

Inicialmente liga-se o banho termostaticado, com agitação (com água no interior) a uma temperatura desejada. Após a estabilização da temperatura da água, mede-se a mesma com a sonda e o termómetro padrão de precisão de  $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$ . O procedimento das medidas de temperaturas dos termómetros devem ser feito corretamente conforme ISMAIL (1986).

#### IV.1.3 - PREPARAÇÃO DE MEDIDOR DE PRESSÃO

Para o monitoramento de pressões no sistema, utilizou-se um transdutor de pressão absoluta de célula capacitiva com selo.

Quando se trabalha à alta temperatura na célula, deve-se tomar precaução para que não ocorra condensação do gás de metanol na câmara do transdutor. Para evitar isto, deve-se isolar bem ou elevar a temperatura desta câmara de acordo com a pressão a ser medida no sistema. Optou-se pelo segundo por ser mais prático.

Para aquecimento desta câmara, utilizou-se uma fita de resistência elétrica.

O gás de metanol se condensa na câmara do transdutor quando a pressão na mesma atingir a da saturação a temperatura correspondente.

Para calcular esta temperatura de condensação do gás do metanol, utilizaram-se as fórmulas de ANTOINE e de HARLACHER (REID, 1977) dados abaixo:

correlação de ANTOINE:

$$\ln p^{\circ}(T) = A + B/(T+C) \quad \text{para } t < 91^{\circ}\text{C} \quad (\text{IV.1})$$

onde

$$A = 18,5875$$

$$B = -3626,55$$

$$C = -34,29$$

$p^{\circ}(T)$  é a pressão de saturação do metanol a uma temperatura  $T$  em mmHg

$T$  é a temperatura do sistema em Kelvin.

correlação de HARLACHER:

$$\ln p^{\circ}(T) = A - B/T - C \cdot \ln T + D \cdot p^{\circ}(T)/T^2 \quad \text{para } t > 91^{\circ}\text{C}$$

(IV.2)

onde

$$A = 72.268$$

$$B = 7064.2$$

$$C = 7.68$$

$$D = 1.86$$

$p^{\circ}(T)$  é a pressão de saturação de metanol à temperatura  $T$  em mmHg

$T$  é a temperatura do reator em Kelvin

Foi feito um acompanhamento desta temperatura através de um termômetro digital portátil. Portanto, sempre manteve-se uma temperatura na câmara acima desta temperatura de condensação do gás de metanol.

Obs. Como a equação de HARLACHER não é explícita,  $p^{\circ}(T)$  deve ser calculado por um método numérico iterativo. No caso, utilizou-se o método de Newton Raphson.

#### IV.1.3.1 - CALIBRAÇÃO DO MEDIDOR DE PRESSÃO

Utilizou-se um medidor de pressão já de uso anterior, por isso levou-se em conta que já estava calibrado. Optou-se, portanto, fazer uma checagem antes da calibração. Para isto foram utilizados um vacuômetro de baixa pressão, uma bomba de vácuo que chegue à uma pressão até  $7 \cdot 10^{-3}$  mbar, uma coluna de mercúrio para pressões médias e o próprio transdutor.

Este transdutor não possui uma escala visual que dê

valores de pressões diretamente. Então, as medidas foram feitas indiretamente através da corrente elétrica que este transdutor consome a uma determinada pressão. Portanto, é necessário um multímetro que permita a medida da corrente elétrica que circula neste transdutor. Mas como não dispôs-se de um amperímetro, foi montado um outro esquema que meça a voltagem em vez de corrente elétrica através de um resistor ligado em série com o transdutor. Deste modo, a tensão medida neste resistor permite calcular a corrente elétrica e, conseqüentemente, a pressão medida no transdutor. O resistor utilizado foi de 219  $\Omega$ .

Quando se usa uma coluna de mercúrio aberta, precisa-se ter o cuidado de medir a pressão atmosférica do dia com um barômetro e corrigir conforme a temperatura do dia e local, pois com a sua variação o mercúrio se dilata e fornece uma medida errônea. Para isto já existe uma tabela apropriada para esta correção. O local também tem influência na medida.

Com isso tem-se  $p_{\text{medida}} = P_{\text{atmosférica}} - P_{\text{lida-na-coluna-de-mercúrio}}$   
Com as pressões medidas tanto no vacuômetro como na coluna de mercúrio e as voltagens correspondentes medidas no multímetro montar-se-á um gráfico do tipo :

(voltagem medida em multímetro) vs (pressão padrão)

Quanto à calibração de um transdutor de pressão, pode ser feita por comparação com um vacuômetro padrão de precisão para o ponto de início de escala, no caso 1 mbar, e um manômetro de coluna de mercúrio para o fundo de escala, em 400 mbar.

Utiliza-se uma câmara de vácuo com bombeamento contínuo, na qual se conectam o transdutor, o vacuômetro e uma válvula agulha que permita adequar as pressões em seu interior.

O método de calibração consiste em, inicialmente, calibrar o limite mínimo e depois o máximo. Porém, esta operação é repetida várias vezes, pois quando se calibra um dos limites, há um pequeno desvio no outro limite. Após várias repetições, quando os limites não estiverem variando mais, então este transdutor estará calibrado.

#### IV.1.4 - PREPARAÇÃO DE MEDIDAS DE MASSA DE METANOL

As medidas de massas do metanol adsorvidas foram feitas basicamente por diferença de massa de metanol antes e depois de serem adsorvidas pela célula.

Antes de cada adsorção, foram medidos o volume e a temperatura do metanol líquido contido numa garrafa graduada. Utilizando-se das equações IV.3 e IV.4, que fornecem a relação entre a densidade do metanol e a temperatura, foi possível calcular a massa de metanol contida na garrafa.

$$\rho(T) = A + B.T + C.T^2 + D.T^3, \quad \text{para } t \leq 64,7^\circ\text{C} \quad (\text{IV.3})$$

onde

$$A = 1283.31$$

$$B = -3.3389$$

$$C = 8.65165 \times 10^{-3}$$

$$D = -10,1655 \times 10^{-6}$$

$\rho(T)$  é a densidade de metanol líquido à temperatura T em g/l

T é a temperatura do reator em Kelvin

$$\rho(T) = A + B*t \quad \text{para } t > 64,7^\circ\text{C} \quad (\text{IV.4})$$

onde

$$A = 854,2191$$

$$B = -1,5672$$

$\rho(T)$  é a densidade do metanol líquido à temperatura T em g/l

t é a temperatura do reator em graus Celsius.

Após a adsorção e com a temperatura do metanol dentro da garrafa estabilizada, repetiu-se o processo descrito anteriormente e, por diferença, determinou-se a massa adsorvida pelo leito.

#### IV.1.5 - DETERMINAÇÃO DA UMIDADE DA AMOSTRA DO CARVÃO ATIVADO

É necessária a determinação de umidade do carvão ativado porque se quer um peso representativo de um carvão anidro, onde haja na adsorção deste apenas o metanol. Uma amostra de 100 gramas foi separada na hora de preencher o reator para a determinação de umidade. É necessário que a pesagem da amostra do material seja no mesmo dia e hora da pesagem do material a ser preenchido no reator. Isto porque a umidade do carvão ativado varia com a umidade relativa do ar.

O aparato para a determinação de umidade tem que representar a mesma condição que o reator apresenta. Não pode haver vazamentos, de modo que há a necessidade de teste de estanqueidade. É um recipiente pequeno que foi totalmente preenchido por 100 gramas de carvão ativado, contendo uma válvula que garanta a estanqueidade com o meio externo. O aparato foi submetido à alta temperatura ( $130^{\circ}\text{C}$ ) e baixa pressão ( $10^{-3}$  mbar) durante 24 horas.

Após isto, por diferença de peso, determinou-se a umidade do carvão ativado.

Este processo foi repetido várias vezes até que o peso final da amostra entre um procedimento e outro foi igual.

#### IV.1.6 - COLOCAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO NO REATOR

O carvão ativado, antes de ser colocado no reator, foi pesado utilizando um béquer e uma balança que possuía um fundo de escala de 5000 g. Nesta etapa, quando se acondicionou o carvão ativado até a metade, foi instalado o sensor da sonda no centro do cilindro, e então encheu-se completamente até a boca. Ainda para melhor acomodação foi utilizado um vibrador.

#### IV.1.7 - TRATAMENTO DO ADSORVENTE E ADSORVATO

O carvão ativado comercial está adsorvido de muitas moléculas indesejáveis, principalmente de água (umidade). Do mesmo jeito, o metanol líquido contém ar.

É necessária, portanto, uma preparação tanto do leito adsortivo quanto do adsorvato.

Para o adsorvato foi feita uma desaeração, eliminando-se ao máximo os gases dissolvidos, caso contrário obter-se-ão erros nas medidas de pressões devido à contribuição das pressões parciais destes contaminantes. Isto foi feito conectando a bomba de vácuo à garrafa de metanol e deixando o metanol ebulir à baixa pressão e succionar os gases indesejáveis e um pouco de metanol juntos por alguns minutos.

No caso do adsorvente, deverá ser feita sua regeneração, a fim de se eliminar gases anteriormente adsorvidos. A regeneração foi efetuada pela elevação do leito à alta temperatura (120°C) e aplicação de vácuo ( $10^{-3}$  mbar) com uma bomba de vácuo durante 8 horas, a fim de ter adsorvente anidro com a máxima eliminação possível de gases adsorvidos.

Antes de iniciar o experimento, ainda foram efetuadas três lavagens para melhor eliminação de gases que não seja o metanol. A lavagem consiste em adsorver o metanol no carvão ativado previamente desaerado, até atingir o equilíbrio termodinâmico no reator com a temperatura ambiente. Após 24 horas, o leito saturado com o metanol foi aquecido e bombeado por 8 horas.

Antes de bomba de vácuo, foi instalado um "trap" para recolher o metanol a fim de não danificar a bomba de vácuo.

Neste processo de lavagem determinou-se a massa máxima de metanol (ou massa de saturação) adsorvida no carvão ativado. Este processo de lavagem foi repetido três vezes para garantir a eliminação completa de impurezas no carvão ativado.

## IV.2 - PARTE EXPERIMENTAL

Após a preparação do aparato e amostras, o equipamento já estava pronto para o início da coleta de dados experimentais, ou seja, de  $m$ ,  $p$  e  $t$  no equilíbrio termodinâmico.

Utilizou-se, na determinação de massas constantes (isosteras), método que consiste na liberação de quantidades conhecidas de metanol determinadas por diferença de volume e massa para o sistema e que são adsorvidas pelo carvão ativado. Esta metodologia foi aplicada a uma faixa de temperatura de 10 a 120°C, na qual os anéis de vedação em silicone garantem a estanqueidade do aparato. Foram adsorvidas quantidades de massas conhecidas de forma crescente, em pequenos incrementos de aproximadamente de 10 % do total adsorvível, obtendo-se assim 10 patamares diferentes de massas adsorvidas.

Para cada quantidade de massa adsorvida, aplicaram-se aproximadamente 10 temperaturas constantes controladas através de banho termostaticado, variando de 10 em 10°C, obtendo assim aproximadamente 10 pontos de equilíbrio termodinâmico por massa. E como tem-se 10 massas, serão obtidos, então, aproximadamente 100 pontos experimentais de equilíbrios termodinâmicos ao todo.

A cada temperatura constante, mede-se a pressão correspondente após atingir o equilíbrio termodinâmico. Assim serão obtidas as variáveis interrelacionadas:  $m$ ,  $T$  e  $p$  permitindo correlacioná-las.

O critério adotado para o equilíbrio termodinâmico foi: medir a temperatura e a pressão do sistema. Após algum tempo mede-se novamente. Se estas medidas anteriores e posteriores forem exatamente iguais, então o sistema atingiu o equilíbrio termodinâmico. Este tempo entre as medidas foi de 10 minutos. O tempo de estabilização do sistema para atingir o equilíbrio termodinâmico quando a temperatura era próxima a da ambiente foi aproximadamente 6 horas, chegando a mais de 12 horas quando a temperatura de equilíbrio termodinâmico era acima de 100 °C.

O método estático é o método mais preciso; no entanto, para sua utilização com sucesso é necessário o acompanhamento em tempo real dos valores das temperaturas e pressões nos pontos de equilíbrio, pois na realidade estes pontos são atingidos apenas após tempo extremamente longo. A fim de corrigir as medidas únicas tomadas apenas em um ponto, acompanhou-se a curva de tendência ao equilíbrio.

### IV.3 - METODOLOGIA DA ANÁLISE DOS DADOS

Neste trabalho, estudaram-se três modelos físico-matemáticos de adsorção do par adsorvato / adsorvente já definidos. Acharam-se os parâmetros de cada correlação, estudaram-se suas limitações e finalmente compararam-se os três modelos.

Os modelos são:

- a. modelo de DUBININ-ASTAKHOV
- b. modelo de RIOS
- c. modelo de potencial linearizado

#### IV.3.1 - ESTUDO DO MODELO DE DUBININ-ASTAKHOV

A equação de DUBININ-ASTAKHOV é dada por:

$$m = \rho(T) * W_0 * \exp \left[ -D * \left( T * \ln \left( \frac{p^{\circ}(T)}{p(T)} \right) \right)^n \right] \quad (IV.5)$$

onde

m é a massa do metanol adsorvida em gramas por kg de carvão ativado

T é a temperatura do reator em Kelvin

p(T) é a pressão do reator em mmHg a uma temperatura T e massa m

p<sup>o</sup>(T) é a pressão saturada de metanol a uma temperatura T em mmHg

ρ(T) é a densidade do metanol líquido a uma temperatura T em gramas por litro

W<sub>0</sub>, D e n são os parâmetros a serem encontrados

$W_0$  é o volume máximo de saturação do metanol em carvão ativado dados em litros ou  $\text{cm}^3$

$n$  é o parâmetro de ajuste da equação DUBININ-ASTAKHOV

$$D = \frac{B}{\beta^2} \quad (\text{IV.6})$$

onde  $B$  é constante estrutural do adsorvente e  $\beta$  o constante estrutural do adsorvato.

Ainda neste modelo de DUBININ-ASTAKHOV, calcularam-se previamente as densidades conforme as equações IV.3 e IV.4 e as pressões de saturações do metanol em função da temperatura segundo as equações IV.1 e IV.2.

Sabe-se que

$$W = m/\rho(T) \quad (\text{IV.7})$$

Substituindo a equação IV.7 na equação V.5 tem-se

$$W = W_0 \cdot \exp \left[ -D \left( T \cdot \ln \left( \frac{p^{\circ}(T)}{\rho(T)} \right) \right)^n \right] \quad (\text{IV.8})$$

colocando na forma logarítmica tem-se

$$\ln W = \ln W_0 - D \left( T \cdot \ln \left( \frac{p^{\circ}(T)}{\rho(T)} \right) \right)^n \quad (\text{IV.19})$$

Esta equação representa uma reta segundo DUBININ,

onde

$\ln W_0$  representa coeficiente linear da reta

-  $D$  o coeficiente angular da reta

Portanto, atribuindo um valor para o  $n$ , substituindo os valores experimentais e graficando  $\ln W$  vs  $\left[ T \cdot \ln \left( \frac{p^{\circ}(T)}{\rho(T)} \right) \right]^n$ ,

através do método de mínimos quadrados, tem-se os valores de  $W_0$ ,  $D$  e  $n$ .

Para a escolha do  $n$ , inicialmente adotou-se um valor igual a 2 e através da análise estatística da variância ou correlação linear foram sendo refinados os valores de  $n$ , até achar o melhor valor, logo foram obtidas várias retas das quais se escolheu a melhor.

#### IV.3.1.1 - ANÁLISE DOS PARÂMETROS DA EQUAÇÃO DE DUBININ-ASTAKHOV ENCONTRADOS

Substituindo os valores dos parâmetros  $D$ ,  $n$  e  $W_0$  da equação do DUBININ-ASTAKHOV (equação IV.15), encontraram-se as pressões em função de massas e temperaturas escolhidas.

Compararam-se estes valores de pressões encontradas com as experimentais de dois modos:

- a. através do gráfico ( $\ln p$  vs  $-1/T$ ) às massas fixas;
- b. através do gráfico (% erro vs  $t$ ) às massas fixas.

onde

$$\% \text{ erro} = \frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{simulado}}}{P_{\text{exp}}} \times 100 \quad (\text{IV.10})$$

onde  $p_{\text{exp}}$  é o valor experimental

Assim do gráfico do item a, pode-se avaliar visualmente o quanto os valores experimentais desviam do modelo, inclusive as faixas de temperatura e de massa. Do gráfico do item b, pode-se analisar também os parâmetros descritos no item a e, além disso, ter uma noção mais quantitativa dos desvios ou das validades.

#### IV.3.2 - ESTUDO DE MODELO DE RIOS

Como já foi descrito no item II.4, a equação de RIOS é dada pela fórmula abaixo:

$$\ln p = A(m) + B(m)(-1/T) \quad (IV.11)$$

onde

$p$  = pressões do reator em mbar

$T$  = temperatura do reator em Kelvin

$A(m)$  e  $B(m)$  são os parâmetros na forma de função a serem determinados.

A equação IV.11 representa um grupo de retas. Cada reta representa uma isostera, isto é,  $\ln p$  versus  $-1/T$  a uma massa  $m$  fixa de metanol adsorvida no carvão ativado.

$A(m)$  e  $B(m)$  são funções polinomiais dependentes da massa de metanol adsorvida no carvão ativado. Para cada massa fixa,  $A_i$  representa o coeficiente linear e  $B_i$ , o coeficiente angular desta isostera respectivamente.

A partir dos valores experimentais  $p$  e  $T$  a uma massa  $m$  fixa, calcularam-se  $\ln p$  e  $-1/T$  e graficou-se  $\{\ln p \text{ vs } (-1/T)\}$ . Através do método de mínimos quadrados, foram encontrados os coeficientes lineares e angulares  $A_i$  e  $B_i$  das isosteras, onde  $i=1,2,3,\dots,8$ , pois  $i$  representa a quantidade de  $m$  discretas medidas.

Na segunda etapa, graficaram-se  $A_i$  vs  $m$  e  $B_i$  vs  $m$  respectivamente e através do método de mínimos quadrados e regressão polinomial, e segundo uma análise estatística da variância encontraram-se funções polinomiais, uma para  $A(m)$  e outra para  $B(m)$ . Estas curvas representam o melhor ajuste dos gráficos  $A_i$  versus  $m$  e  $B_i$  versus  $m$ .

#### IV.3.2.1 - ANÁLISE DOS PARÂMETROS ENCONTRADOS $A(m)$ e $B(m)$ DA EQUAÇÃO DE RIOS

Mediante os parâmetros determinados  $A(m)$  e  $B(m)$  encontraram-se os valores de pressões  $p$  em função de  $m$  e  $T$  escolhidos que foram substituídos na equação de RIOS.

Na primeira etapa, através destes valores, montou-se um gráfico do tipo  $[\ln p \text{ vs } -1/T]$ , onde as retas representam as isosteras dos valores simulados. Neste mesmo gráfico colocaram-se os valores experimentais na forma  $\ln p$  e  $-1/T$  e assim foi possível compará-los e analisar visualmente os desvios dos pontos experimentais em relação ao modelo estudado. Também possibilitou analisar as faixas de validade do modelo, tanto da temperatura do sistema como da massa de metanol adsorvida no carvão ativado.

Na segunda etapa, montou-se o gráfico do tipo  $\% \text{ erro vs } t$ , o mesmo gráfico citado no item da análise dos parâmetros do modelo D-A. Este gráfico mostrou novamente a tendência do ajuste do modelo de RIOS ao par carvão ativado / metanol e as faixas de validade para a temperatura e massa de metanol adsorvida no carvão ativado. Possibilitou uma análise quantitativa e qualitativa do modelo de RIOS.

#### IV 3.3 - ESTUDO DO MODELO DE POTENCIAL LINEARIZADO

O modelo de potencial linearizado em termos de análises matemáticas é muito parecido com o de RIOS.

A equação é dada abaixo:

$$A = R \cdot T \cdot \ln(p^{\circ}(T)/p(T)) = A(\xi) + B(\xi) \cdot t \quad (\text{IV.12})$$

onde

R é o constante dos gases ideais

$p^{\circ}(T)$  é a pressão saturada do metanol a uma temperatura T em mbar

$p(T)$  é a pressão do reator a uma temperatura T dada em mbar

T é a temperatura do reator em Kelvin

t é a temperatura do reator em graus Celsius

$$\xi = [\ln(m_0/m)]^{0,25}$$

$AC(\xi)$  e  $BC(\xi)$  são parâmetros na forma de funções a serem encontrados;

$m_0$  é a massa do metanol saturada em carvão ativado,

$m$  é a massa do metanol adsorvida em carvão ativado.

De cada isostera obtêm-se os coeficientes linear  $A_i$  e angular  $B_i$ , onde i indica o índice das isosteras.  $i=1,2,3,\dots,8$ .

Graficando  $A_i$  vs  $\xi$  e  $B_i$  vs  $\xi$  e por métodos de mínimos quadrados, encontraram-se os polinômios  $AC(\xi)$  e  $BC(\xi)$  do tipo:

$$AC(\xi) = A + B*\xi + C*\xi^2 + \dots$$

$$BC(\xi) = A' + B'*\xi + C'*\xi^2 + \dots$$

onde

A, B, C, A', B' e C' são constantes de polinômios.

#### IV.3.3.1 - ANÁLISE DOS PARÂMETROS ENCONTRADOS $AC(\xi)$ E $BC(\xi)$ DA EQUAÇÃO DE POTENCIAL LINEARIZADO

Substituindo  $AC(\xi)$  e  $BC(\xi)$  na equação IV.11, e em função de uma temperatura, achou-se uma pressão simulada  $p_{\text{simulada}}$ . Foi comparada esta  $p_{\text{simulada}}$  com a  $p_{\text{experimental}}$  de duas maneiras: através do gráfico  $\ln(p)$  vs  $-1/T$  e % erro vs t. Com isso foi possível verificar a faixa de desvios dos valores como as massas de metanol e temperaturas de trabalho visualmente. Além disso, também foi possível ter uma noção quantitativa de desvio.

#### IV.4 - MÉTODO DE AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS

Para a avaliação dos resultados, utilizaram-se três conceitos :

- Teste t de Student para a regressão linear (CENTENO, 1982).
- Estimativa percentual do erro relativo (BURDEN, 1988) dado pela fórmula:

$$\% \text{ EPER} = 100 * \left[ \frac{\sum_{i=1}^k (X_{i \text{ exp}} - X_{i \text{ aj}})^2}{\sum_{i=1}^k (X_{i \text{ exp}})^2} \right]^{1/2}$$

onde

% EPER é a porcentagem de erro relativo

$X_{i \text{ exp}}$  são os valores experimentais

$X_{i \text{ aj}}$  são os valores ajustados através dos modelos estudados

k é a quantidade de medidas tomadas em equilíbrio termodinâmico

- Erro médio dado pela fórmula

$$\text{EM} = \frac{\left[ \sum_{i=1}^k \frac{|X_{i \text{ exp}} - X_{i \text{ aj}}|}{X_{i \text{ exp}}} * 100 \right]}{k}$$

onde

EM é o erro médio

$X_{i \text{ exp}}$  são os valores experimentais

$X_{i \text{ aj}}$  são os valores ajustados através dos modelos estudados.

k é a quantidade de medidas experimentais do equilíbrio termodinâmico.

Tanto o erro médio como a estimativa percentual do erro relativo têm a finalidade de avaliar entre os valores calculados através dos modelos matemáticos ajustados e os valores experimentais, enquanto o teste t apenas avalia se os pontos experimentais se ajustaram bem a uma reta.

Comparando os gráficos e as avaliações dos resultados dos três modelos, chegou-se ao melhor modelo que se adequa ao par estudado (carvão ativado nacional / metanol). Ainda foi possível, após a análise, adequar estes modelos para o par carvão nacional / metanol estudado.

## V - DADOS EXPERIMENTAIS E RESULTADOS

### V.1 - CARVÃO ATIVADO C 119

- MASSA DE CARVÃO COLOCADA NA CÉLULA DE LEVANTAMENTO DA CURVA DE EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO.

Foram colocados 3380 g de carvão ativado úmido para preencher todo o volume inteiro da célula (7084 cm<sup>3</sup>). Após o tratamento do adsorvato descrito no item IV.1.7 do capítulo IV, a massa de carvão anidro, calculada a partir de sua umidade inicial, foi de 3106 g.

- UMIDADE

A umidade determinada do carvão, em base seca, foi de  $9 \pm 0,01$  % e base úmida foi de  $8 \pm 0,01$  %.

### V.2 - TESTE DE VAZAMENTOS NA CÉLULA DE LEVANTAMENTO DA CURVA DE EQUILÍBRIO DO PAR CARVÃO ATIVADO NACIONAL / METANOL

Utilizando-se o detector de vazamentos, foram obtidos valores menores que  $2 \times 10^{-12}$  mbar.l/s, significando que a célula não apresentava vazamentos na faixa de sensibilidade do detector.

### V.3 - MASSA DE METANOL SATURADA EM CARVÃO ATIVADO C 119.

A massa de metanol saturada em carvão ativado de metanol foi de  $265 \text{ g}_{\text{metanol}} / \text{kg}_{\text{carvão-ativado}}$

### V.4 - CALIBRAÇÃO DA SONDA

Foi feita uma calibração para a sonda, relacionando temperatura do termômetro padrão de mercúrio à temperatura da sonda. Através do método de mínimos quadrados e regressão linear, obteve-se a equação abaixo:

$$t = (-1,615) + (9,877 \times 10^{-1}) * t_{\text{sonda}}$$

$$r = 0,99$$

onde

$t$  é a temperatura lida no termômetro padrão em  $^{\circ}\text{C}$

$t_{\text{sonda}}$  é a temperatura lida na sonda em  $^{\circ}\text{C}$

$r$  é o coeficiente de correlação

### V.5 - CALIBRAÇÃO DO MEDIDOR DE PRESSÃO

Foi feita uma calibração para o transdutor, relacionando voltagem à pressão. Foi feita uma calibração na faixa de 1 mbar a 400 mbar. Através de um método de mínimos quadrados e regressão linear, obteve-se a equação abaixo:

$$p = -98,75 + 93,05 * V$$

$$r = 0,99$$

onde

$p$  é a pressão lida no transdutor em mbar

$V$  é a voltagem lida no multímetro em volts

$r$  é o coeficiente de correlação

V. 6 - DADOS EXPERIMENTAIS DE PRESSÕES (p) DO SISTEMA, MASSAS DE METANOL ADSORVIDAS POR kg DE CARVÃO ATIVADO (m) E TEMPERATURAS DO SISTEMA (t) DO EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO DO PAR CARVÃO ATIVADO CARBONO 119 / METANOL.

As condições de equilíbrio experimentais para o par carvão ativado carbono 119 / metanol estão mostradas no diagrama de estado, conforme a fig. V.1.

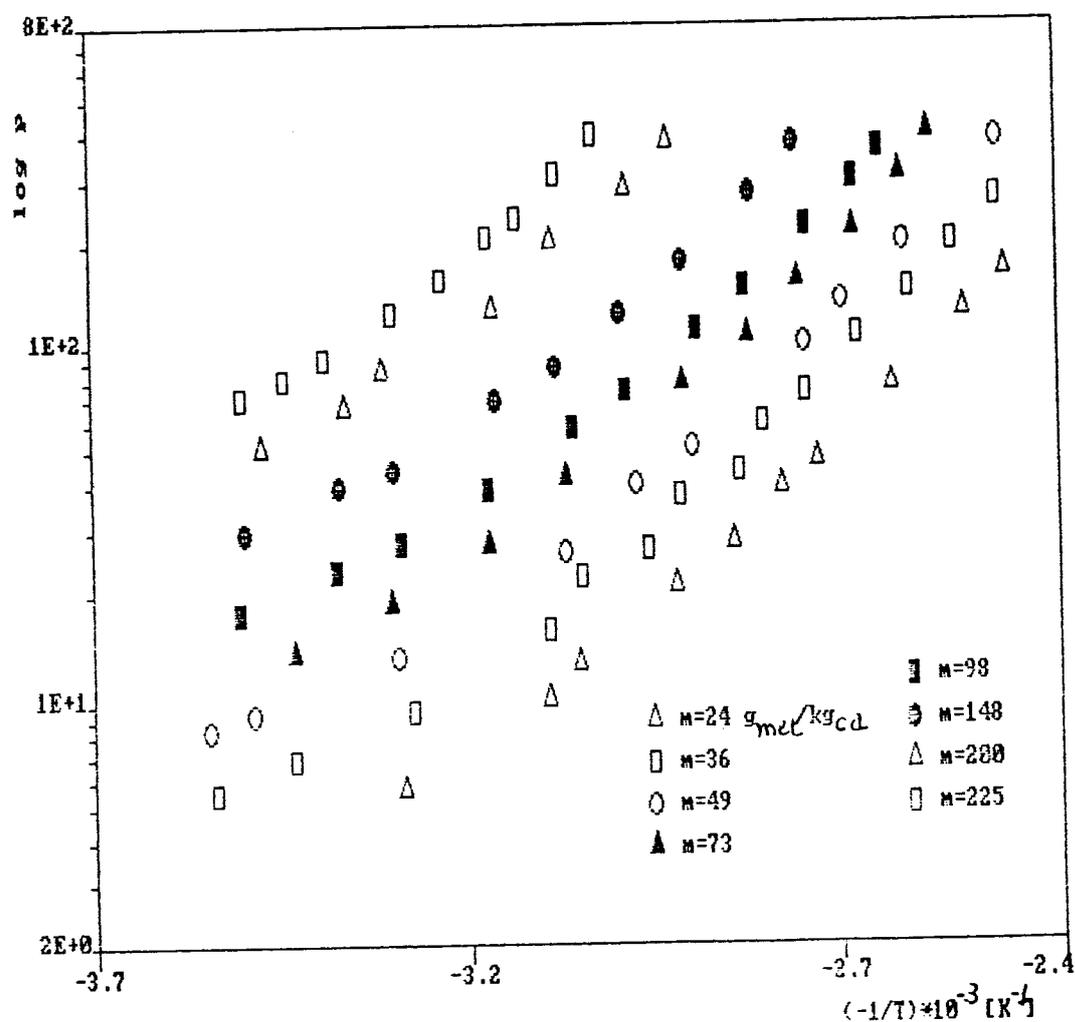


Fig. V.1 - Diagrama de estado com as condições de equilíbrio experimentais com carvão ativado nacional carbono 119 / metanol na forma de  $\log p$  versus  $-1/T$ . T está em K, p em mbar e m em  $\text{g}_{\text{metanol}}/\text{kg}_{\text{carvão ativado}}$ .

Estes dados experimentais ( $p$ ,  $m$  e  $t$ ) do equilíbrio termodinâmico foram obtidos conforme descrito no item IV.2 da parte experimental. Foram corrigidos de acordo com as curvas de calibrações apresentadas nos itens V.4 (temperaturas) e V.5 (pressões) e no caso das massas de metanol foram convertidos nas unidades adequadas de  $g_{\text{metanol}} / kg_{\text{carvão ativado anidro}}$ . Então, calcularam-se os valores  $\log p$  e  $-1/T$  e graficou-se  $\log p$  versus  $-1/T$ , conforme figura V.1. As pressões estão nas unidades de mbar e as temperaturas em Kelvin.

A faixa de valores experimentais de massas de metanol adsorvidas no carvão ativado foi de 24 a 225  $g / kg_{\text{carvão-ativado}}$ .

A faixa de valores de temperaturas experimentais do sistema foi de 10 °C a 120 °C.

As precisões das medidas experimentais foram:

- a. temperaturas do sistema:  $\pm 0,1$  °C;
- b. pressões do sistema:  $\pm 1,5$  % da leitura;
- c. massas de metanol adsorvidas no carvão ativado:  $\pm 1,6$  g.

Analisando o gráfico da figura V.1, observa-se que nos pontos referentes às massas fixas de metanol, adsorvidas no carvão ativado, houve tendências nas formações das curvas bem definidas, comprovando a qualidade confiável dos resultados experimentais conforme descrito no final do item IV.2.

Para a análise de dados para o modelo de D-A, seguiram-se os passos utilizando a metodologia descrita no item IV.3.1 do capítulo IV.

Deste modo, de posse de dados experimentais, o valor do parâmetro  $n$  da equação D-A que apresentou menor variância, utilizando o método de mínimos quadrados, foi  $n=1$ . Este ajuste de " $n$ ", que melhor caracteriza um comportamento linear, está mostrado na figura V.2.

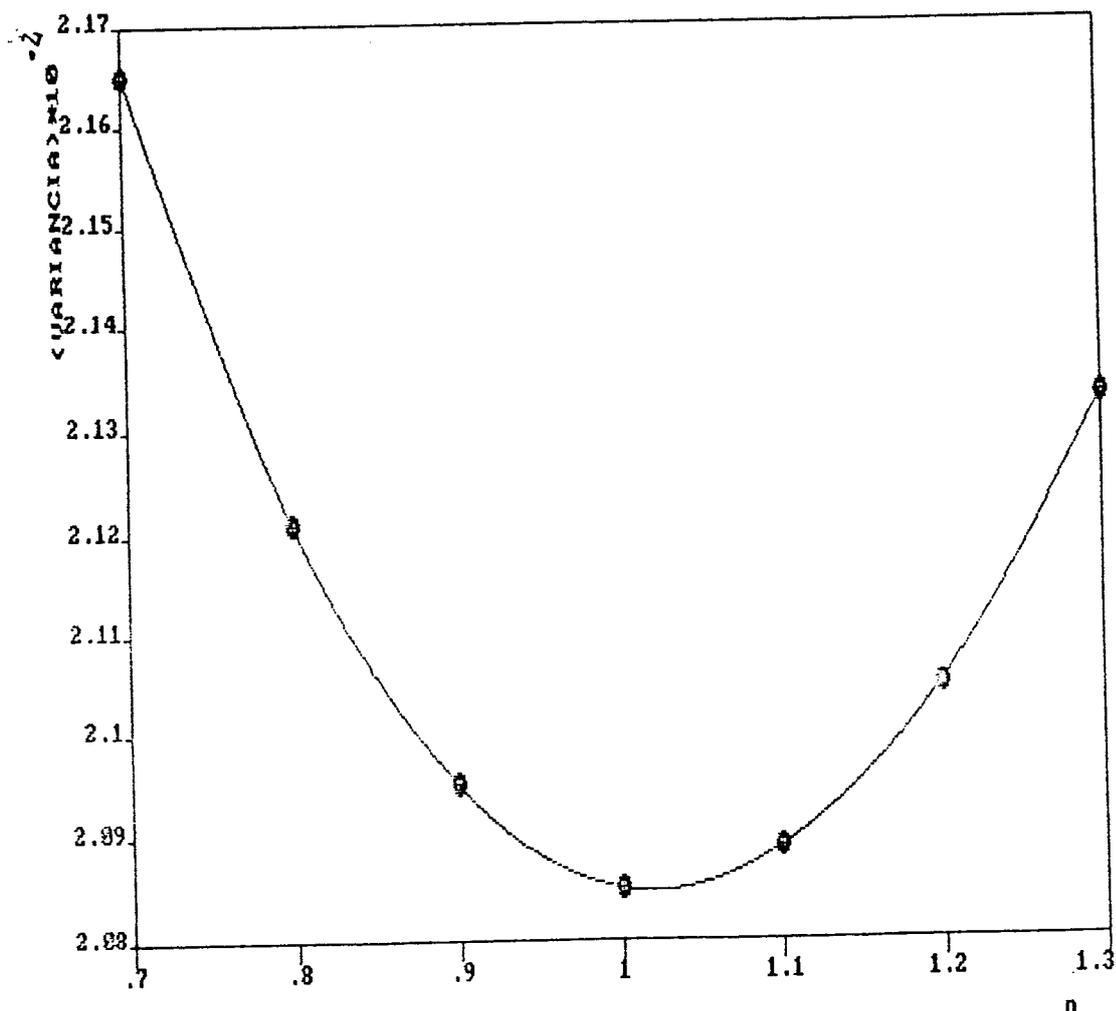


Figura V.2 - Gráfico mostrando o ajuste de valor do parâmetro " $n$ " da equação de D-A conforme o método descrito no item IV.3.1. para o par carvão ativado carbono 119/metanol.

Uma vez encontrado o parâmetro  $n$ , substituindo os valores experimentais na equação D-A e pelo método de mínimos quadrados, obteve-se o resultado conforme o gráfico mostrado na figura V.3.

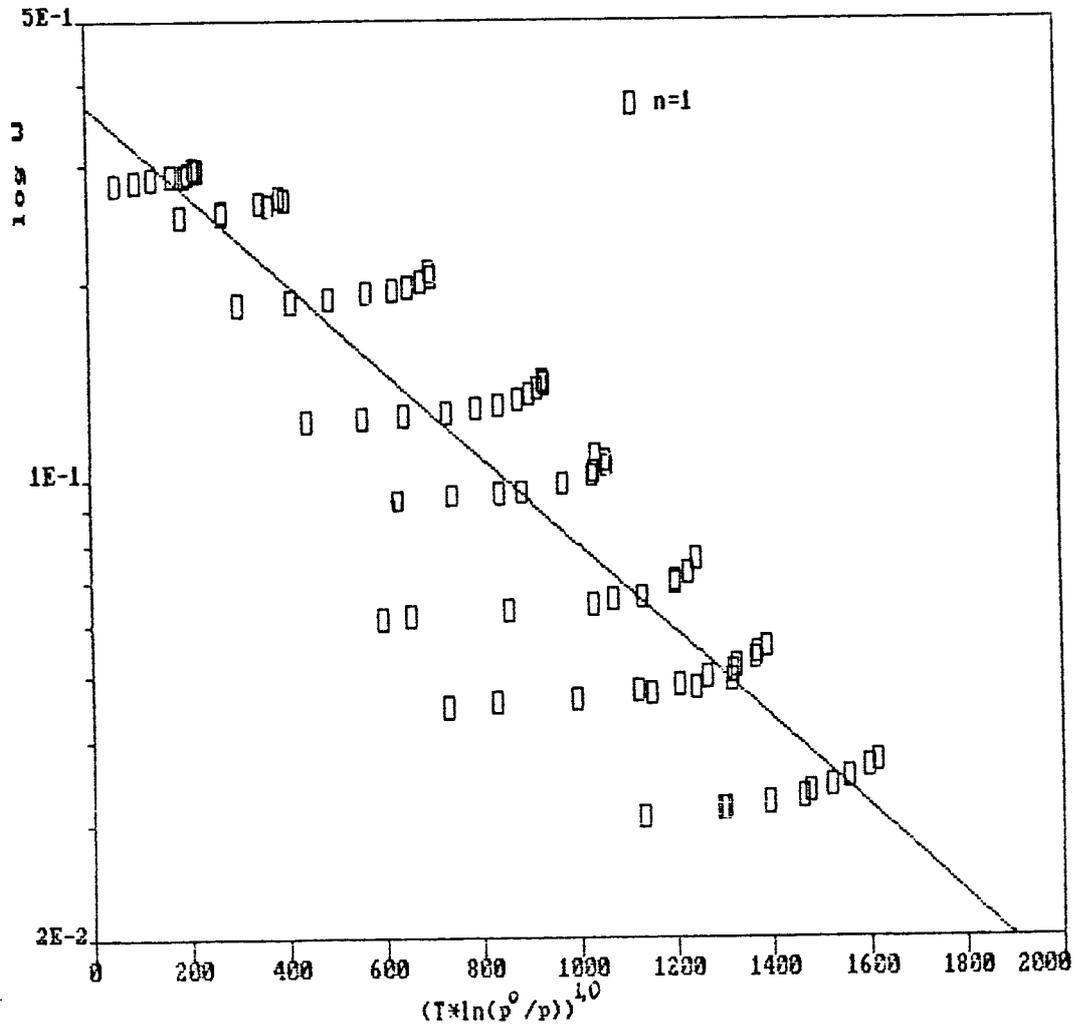


Fig. V.3 - Representação do modelo de DUBININ-ASTAKHOV do par carvão ativado nacional carbono 119 / metanol.

Através do gráfico da figura V.3, obtiveram-se os seguintes parâmetros procurados da equação de D-A.

$$W_0 = 0,368 \text{ l}_{\text{metanol}} / \text{kg}_{\text{carvão-ativado-anidro}}$$
$$D = 1,33 \cdot 10^{-3}$$
$$n = 1,0$$

O valor  $n=1$  encontrado, segundo RAND (1970), indica que o carvão ativado carbono 119 formando par com o adsorvato metanol é bastante ativo.

Não há na literatura valores ótimos para o desempenho na refrigeração solar dos parâmetros  $n$ ,  $D$  e  $W_0$  do par carvão ativado / metanol. Deseja-se um valor maior para  $W_0$ , pois indica que o carvão adsorve maior quantidade de gás de metanol. Para o valor de  $D$ , não se pode analisar separadamente o de  $n$ . Ao se comparar vários pares de metanol / carvão ativados diferentes, para um mesmo  $n$ , aquele par que tiver o menor valor de  $D$  é o mais indicado, pois demonstra que com pequena variação de massa de metanol adsorvida / dessorvida obtêm-se grande quantidade de calor de adsorção / dessorção.

Observando o gráfico da figura V.3, nota-se que há "espalhamentos" dos pontos experimentais em torno da reta ajustada. Estes espalhamentos não eram esperados, pois são indícios de que os pontos experimentais não se ajustaram bem ao modelo estudado. De fato uma avaliação estatística dos dados experimentais, segundo teste  $t$  de Student, não foi significativa nem ao nível de 10 %.

Os pontos experimentais estão mais afastados da reta ajustada para temperaturas mais altas e baixas. Também quanto menor as massas adsorvidas de metanol no carvão ativado, maior é o afastamento.

V.7.1 - ANÁLISE DOS PARÂMETROS ENCONTRADOS ( $W_0$ ,  $n$  e  $D$ ) DA EQUAÇÃO D-A

Uma vez encontrados os parâmetros  $n$ ,  $D$  e  $W_0$  do modelo de D-A, é necessário verificar as suas adequações aos dados reais. Isto é feito basicamente comparando os valores experimentais e simulados conforme descrito no capítulo IV, item 3.1.1.

Estas condições simuladas de equilíbrio com modelo e seus respectivos parâmetros, determinados por metodologia de D-A, são mostradas na fig. V.4, juntamente com os dados experimentais.

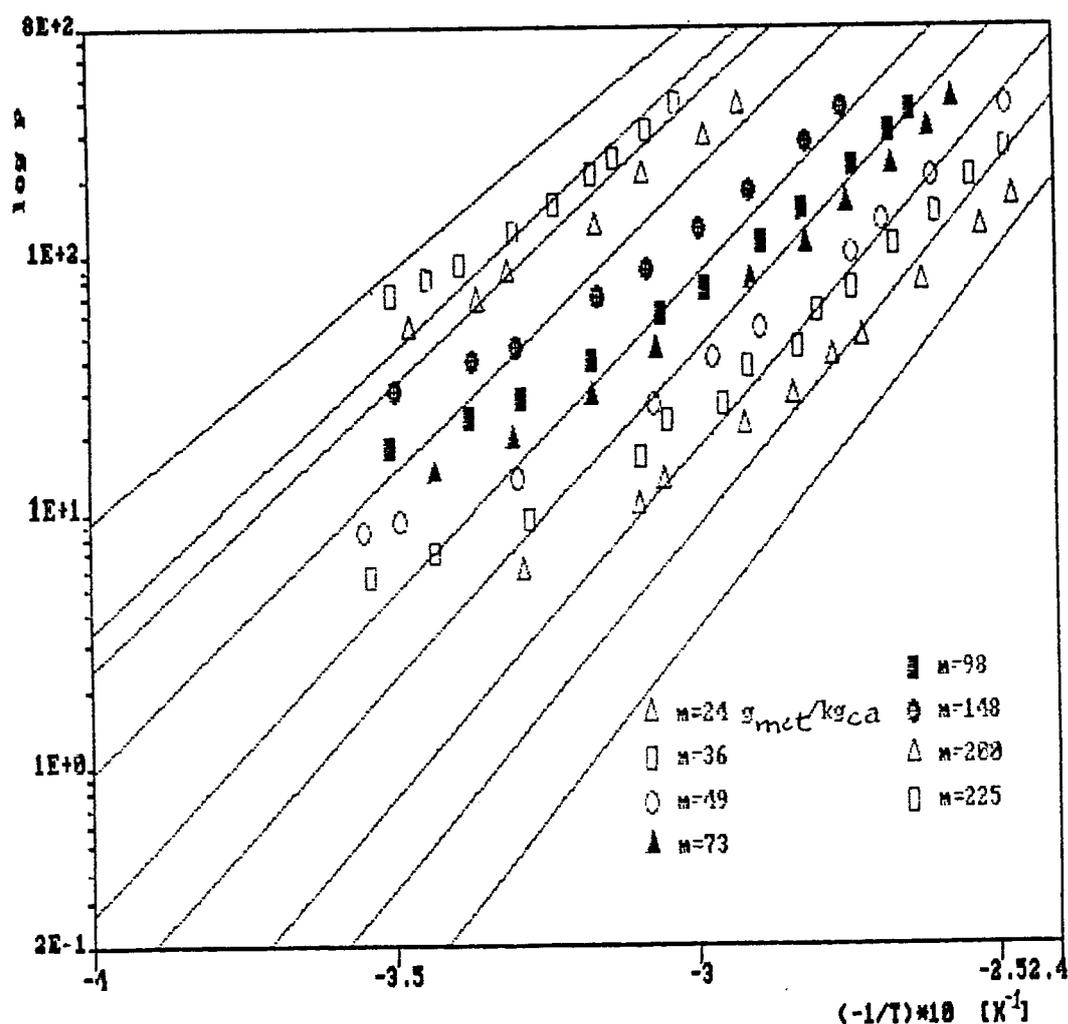


Fig. V.4 - Diagrama de estado tipo D-A com dados de pressões simuladas e experimentais para o par carvão ativado nacional carbono 119 / metanol.

Observando o diagrama da figura V.4., notam-se grandes desvios de pontos experimentais em relação às retas ajustadas de acordo com o modelo D-A. Isto já era esperado, pois este diagrama é o resultado do próprio ajuste de modelo D-A da figura V.3 que apresentava sintoma de não ajuste, só que representado de outra forma.

Também os desvios percentuais calculados entre as condições de equilíbrio simuladas e as experimentais são mostradas na fig. V.5

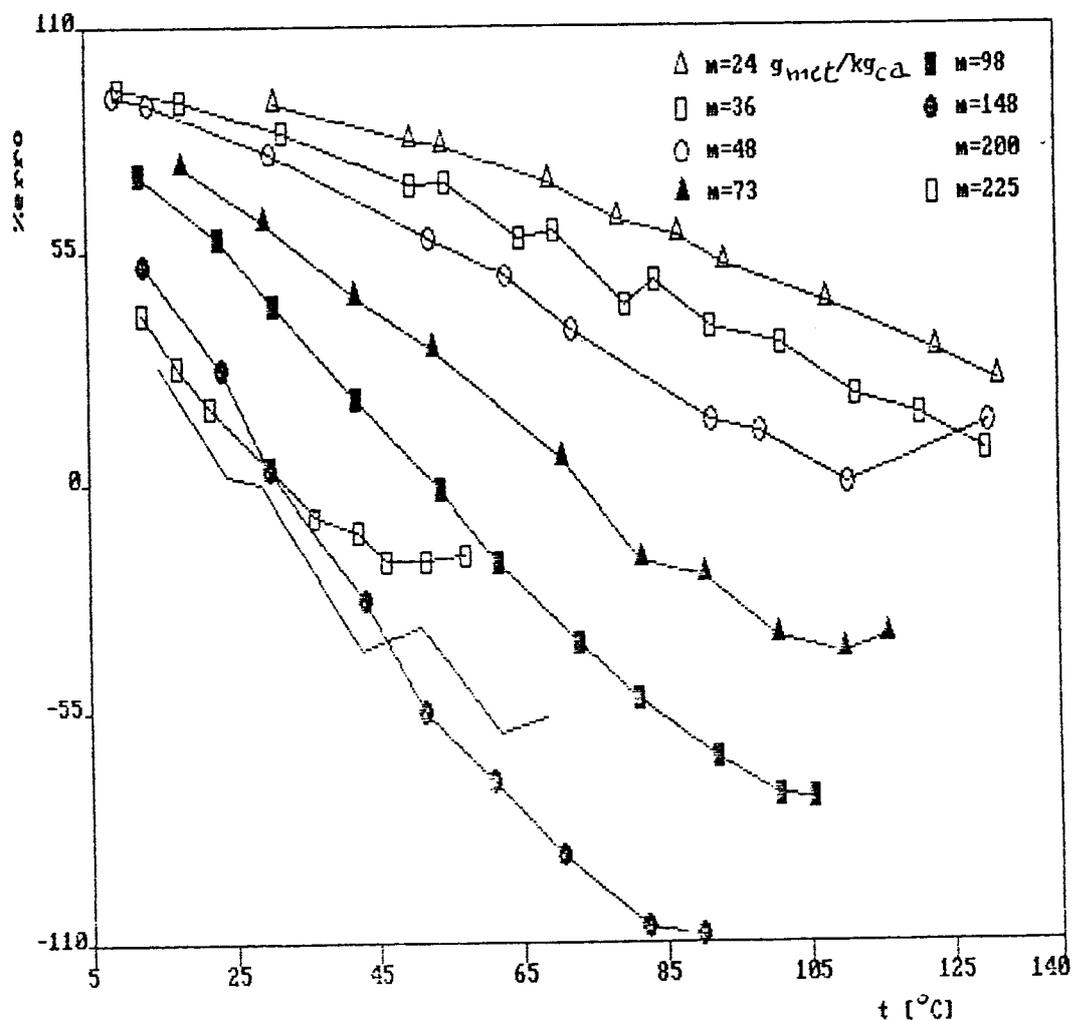


Fig. V.5 - Desvios percentuais entre as condições de equilíbrio das pressões simuladas e experimentais para o par carvão ativado nacional carbono 119 / metanol a partir do modelo D-A.

A figura V.5 mostra a tendência do modelo D-A em relação aos pontos experimentais em função das temperaturas do sistema e massas de metanol adsorvidas no carvão ativado. Nesta nota-se que não há uma "estabilização" de desvios dos pontos experimentais em relação aos ajustados, ao contrário há uma variação contínua com aumento de temperatura. Também em relação às massas de metanol adsorvidas no carvão ativado, quanto menor as massas, os desvios são mais bruscos.

O erro médio entre valores ajustados e experimentais foi de 45 %, chegando a atingir um valor máximo de 100 % para a faixa de temperatura entre 10 a 120 °C e massa de metanol adsorvida de 24 a 225  $\frac{\text{g}_{\text{metanol}}}{\text{kg}_{\text{carvão-ativado}}}$ . Nesta mesma faixa, a estimativa percentual do erro relativo foi de 54 %.

A partir destes resultados pode-se concluir que o modelo de D-A se ajusta muito mal para a descrição do comportamento do par carvão ativado nacional carbono 119 / metanol estudado. Ainda mais, não existe nenhuma faixa de ajuste satisfatória, tanto nas temperaturas do leito como das massas de metanol adsorvida no carvão ativado nacional carbono 119 estudadas.

V.8 - EXTENSÃO DO MODELO DE DUBININ-ASTAKHOV PARA O PAR CARVÃO  
ATIVADO MICROPOROSO NACIONAL CARBONO C 119 / METANOL

Visto que os desvios percentuais são significativos e que a metodologia de determinação dos parâmetros constantes do modelo de D-A não foi satisfatória para o carvão ativado nacional carbono 119 / metanol, propôs-se uma modificação deste modelo, chamando-o de DUBININ-ASTAKHOV Isotérmico (DAI), onde os parâmetros possuem uma dependência com a temperatura. Isotérmico porque, à temperatura constante, o modelo de D-A continua válido.

O modelo de D-A Isotérmico é visto na equação V.1:

$$\ln W = \ln W_0(CT) - D(CT) \left[ T \cdot \ln p^0/p \right]^n \quad (V.1)$$

Observa-se que ao fixar os parâmetros " n ", " W<sub>0</sub> " e " D ", terão uma dependência com a temperatura.

Utilizando as mesmas condições experimentais e aplicando a mesma metodologia para as condições de mesma temperatura, obtêm-se diferentes retas para um mesmo " n " de melhor ajuste linear. Este parâmetro n que apresentou menor variância foi de n = 1,34. A dependência dos outros dois parâmetros D e W<sub>0</sub> é vista na fig. V.6, onde D é o coeficiente angular e W<sub>0</sub> o coeficiente linear da equação V.1 .

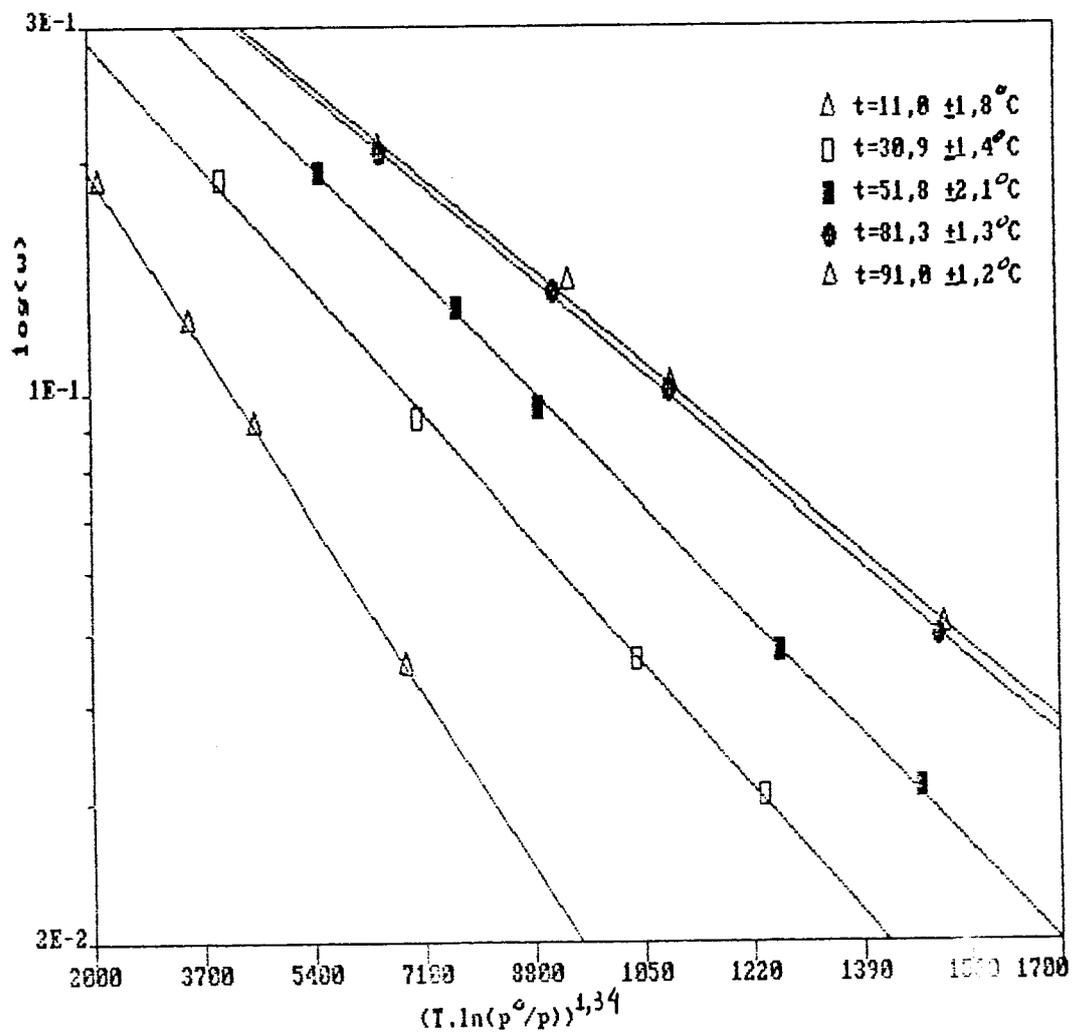


Fig. V.6 - Representação do modelo DUBININ-ASTAKHOV Isotérmico do par carvão ativado nacional microporoso carbono 119 / metanol.

Da figura V.6. observa-se que todos os pontos experimentais praticamente estão situados nas retas ajustadas. De fato a correlação foi significativa a nível de 5 %. Isto já é um indício de que o modelo estudado se ajustou bem aos pontos experimentais.

Já que, para cada isoterma linear da figura V.6 tem-se os coeficientes angular e linear, determinaram-se as suas dependências com as temperaturas ( equações V.2 e V.3 ) mostradas nas fig. V.7 e V.8 respectivamente:

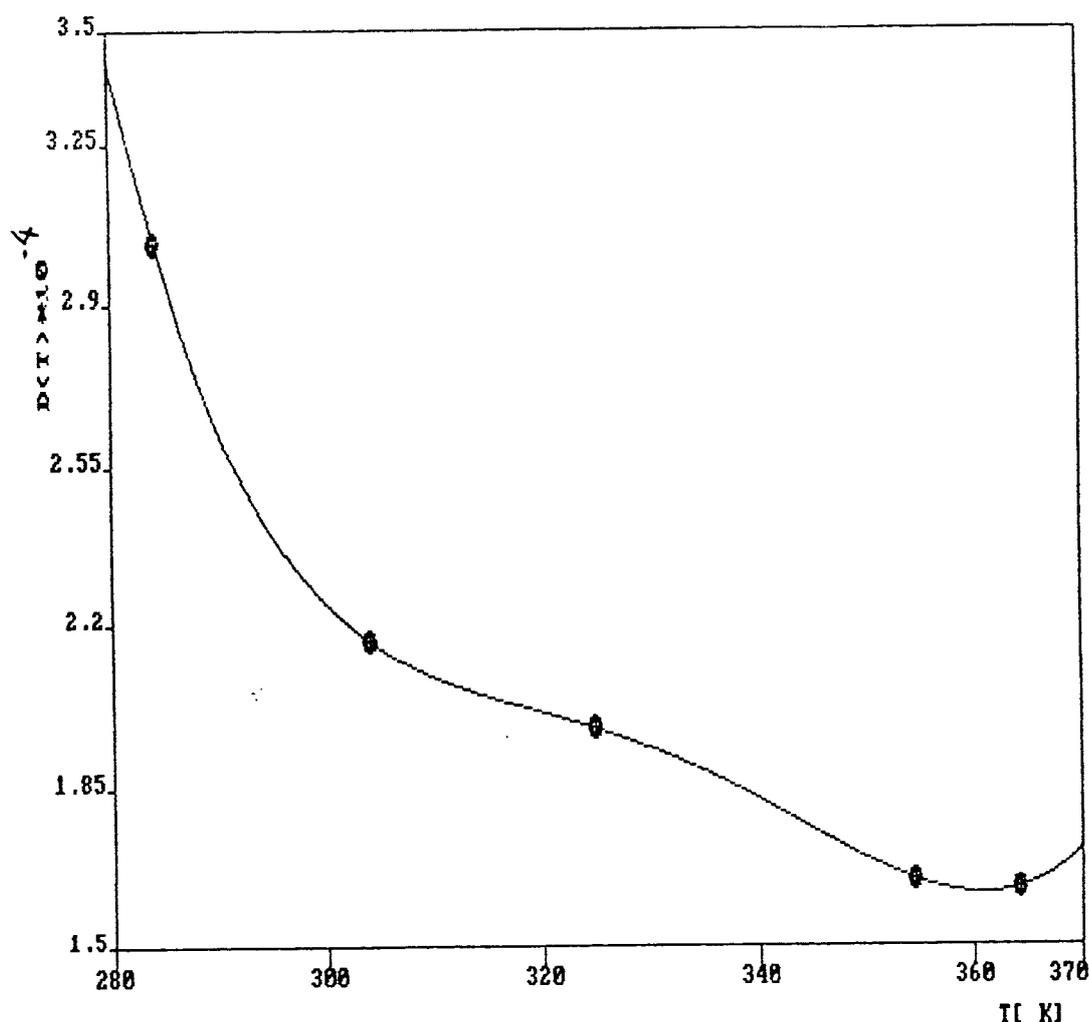


Fig. V.7 - Dependência do parâmetro " D " do modelo de DAI com as temperaturas do sistema em Kelvin.

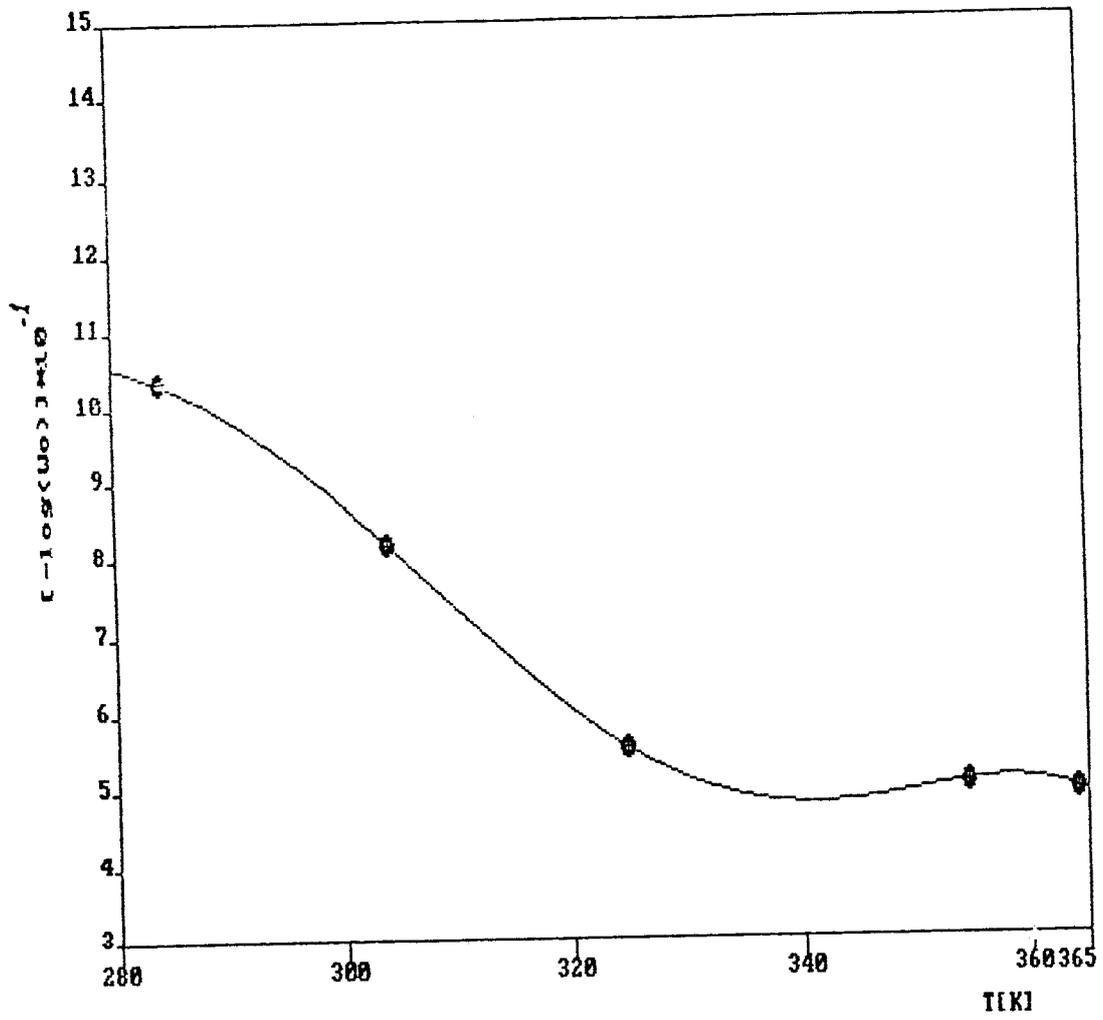


Fig. V.8 - Dependência do parâmetro "Wo" do modelo de DAI com as temperaturas em Kelvin do sistema.

A partir das curvas da fig. V.7 e V.8 obtiveram-se as seguintes equações:

$$D(T) = [ 3,426 - 12,88*\xi + 46,33*\xi^2 - 76,06*\xi^3 + 44,17*\xi^4 ] * 10^{-4} \quad (V.2)$$

$$W_0(T) = \exp [ 38,93 - 308,5*\phi + 493,6*\phi^2 + 249,7*\phi^3 - 1062*\phi^4 + 592,4*\phi^5 ] \quad (V.3)$$

onde

$$\xi = [ T(K) - 280 ] / 120$$

e

$$\phi = [ T(K) - 200 ] / 200$$

Os ajustes de 4<sup>a</sup> e 5<sup>a</sup> ordem são válidos apenas para a faixa de temperatura de 10 a 90 °C e massa de metanol adsorvida abaixo de 148 g<sub>metanol</sub> / kg<sub>carvão-ativado</sub>.

Portanto os parâmetros procurados do modelo de DAI são: n = 1,34 e as equações V.2 e V.3.

Da figura V.6, observaram-se várias isotermas contrariando o esperado conforme a teoria de DUBININ-ASTAKHOV. Desta maneira, cada reta apresenta valores diferentes de D e W<sub>0</sub> conforme equações V.2 e V.3. Os valores de D diminuem com o aumento da temperatura, de acordo com a figura V.7. Da figura V.8, observa-se que os valores de W<sub>0</sub> também diminuem com a temperatura.

A validação do modelo de DUBININ-ASTAKHOV Isotérmico pode ser vista no diagrama de estado, onde graficaram-se as condições de equilíbrios simuladas e as experimentais, conforme as figuras V.9 e V.10.

Os desvios percentuais entre os valores de pressões simuladas e os valores de pressões experimentais estão mostrados na fig. V.11 e V.12.

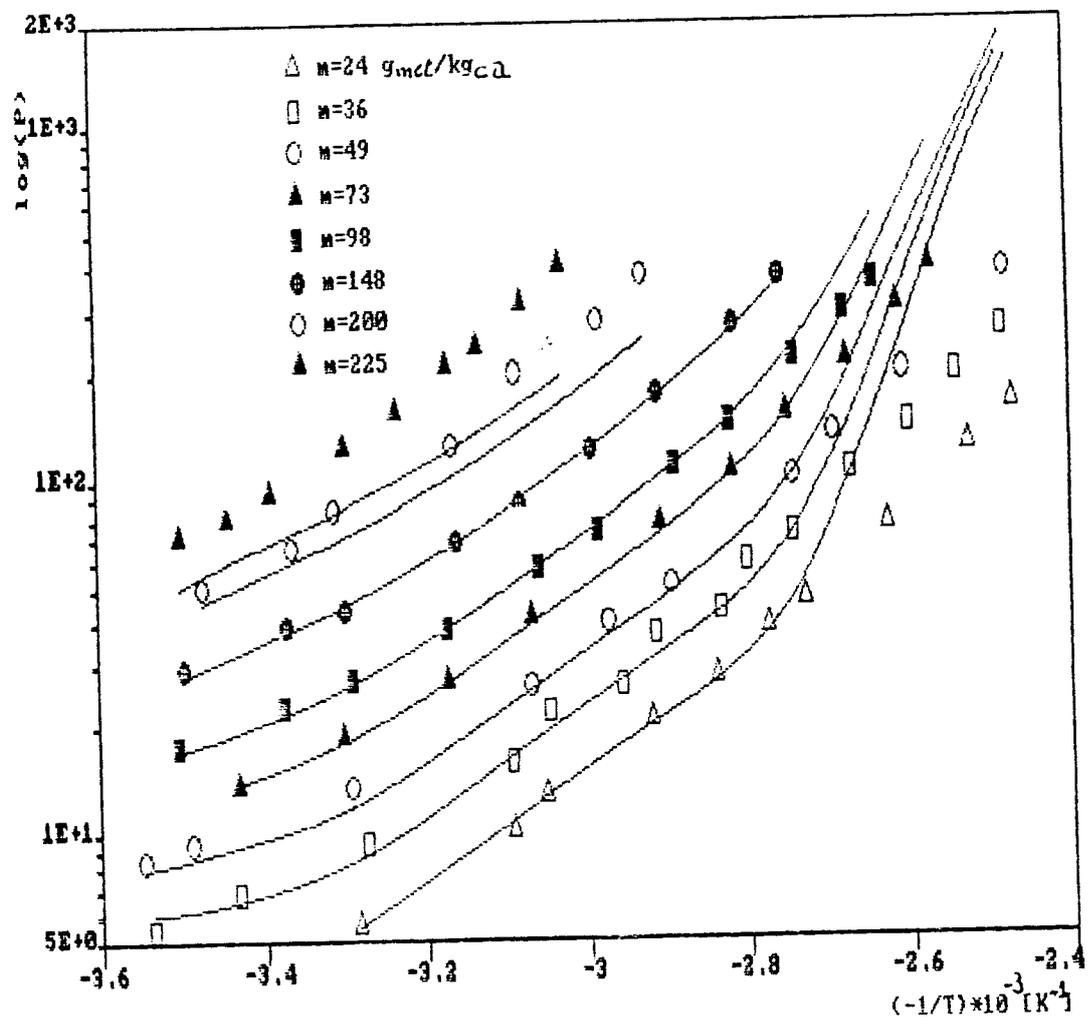


Fig. V.9 - Diagrama de estado do modelo DAI com as condições de equilíbrios simuladas e experimentais com todos os pontos experimentais.

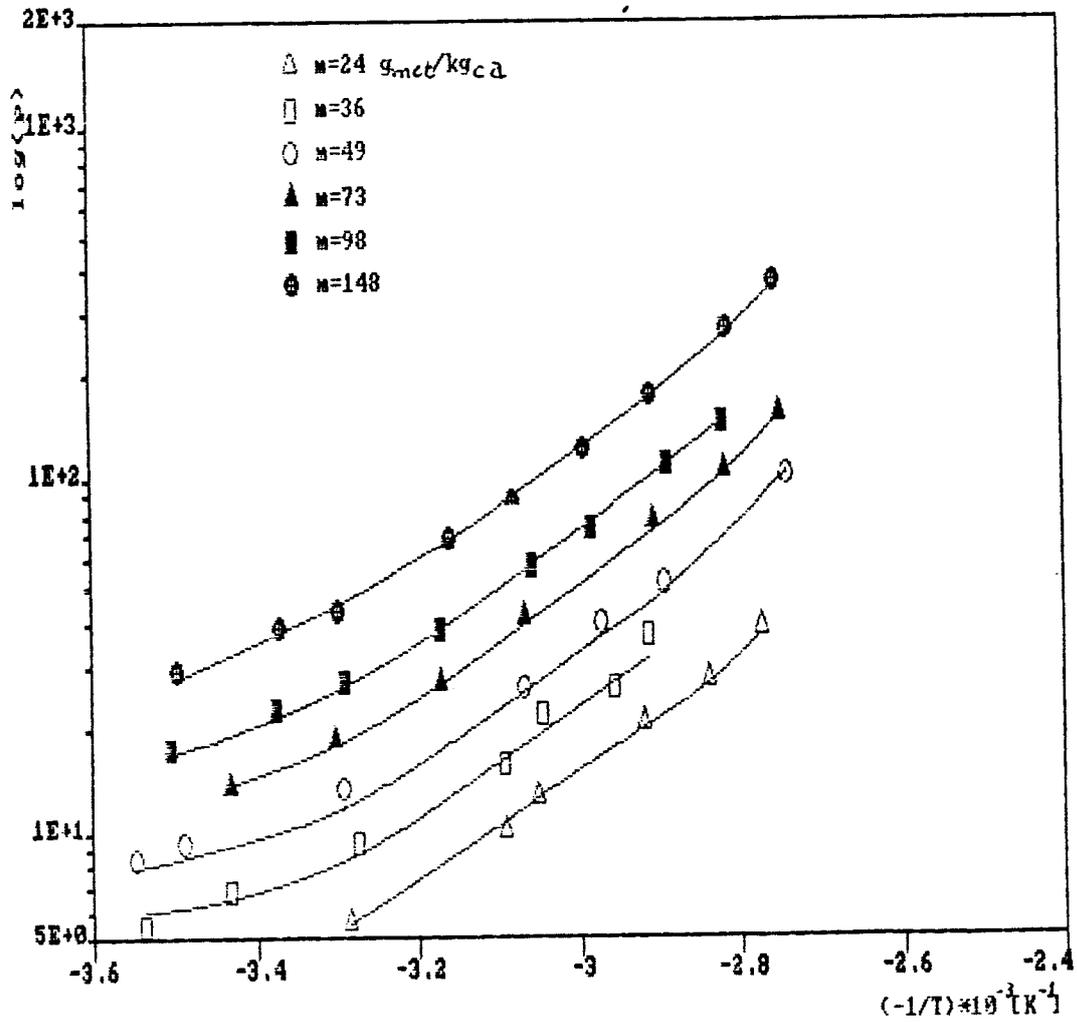


Fig. V.10 - Diagrama de estado do modelo DAI com as condições de equilíbrios simuladas e experimentais apenas com pontos experimentais ajustados.

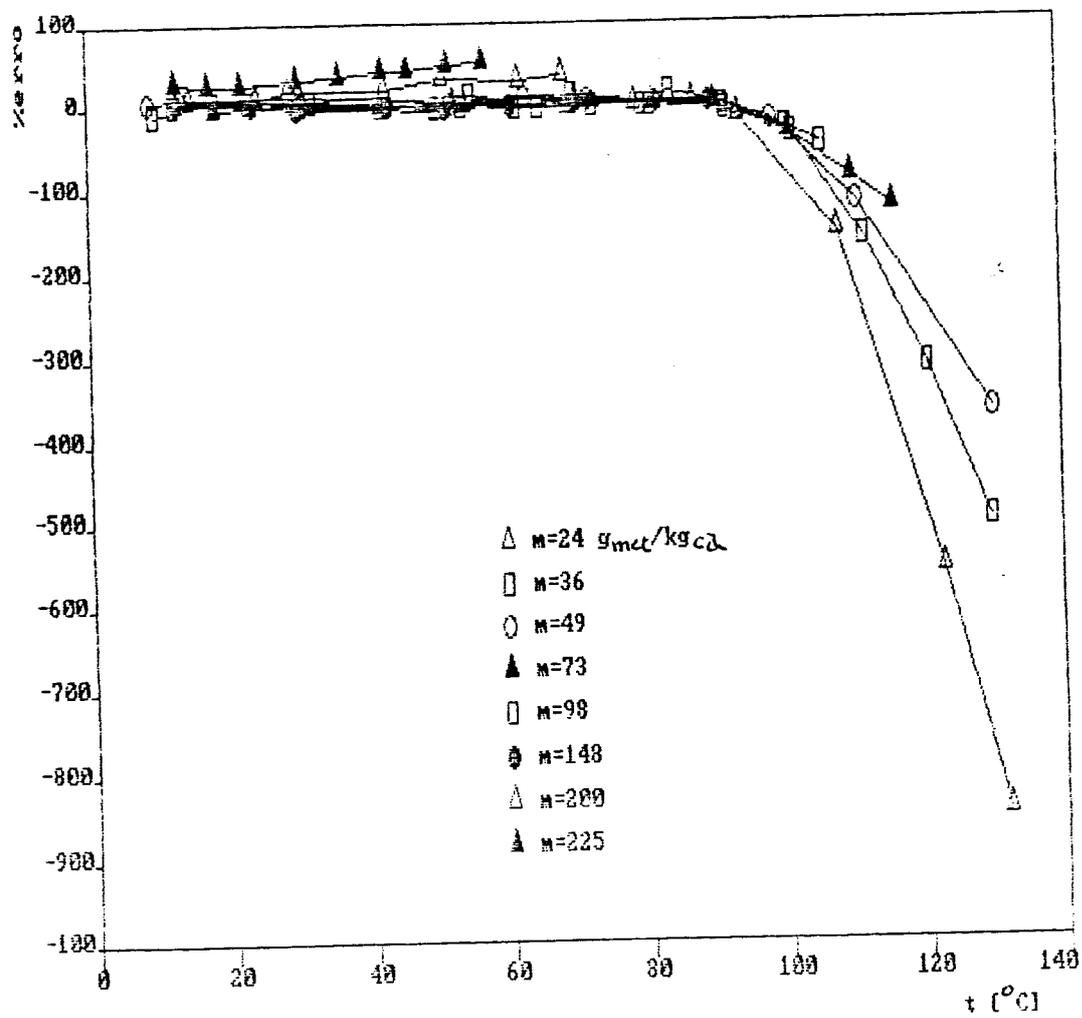


Fig. V.11 - Desvios percentuais entre as condições de equilíbrios de pressões simuladas e experimentais com todos os pontos experimentais para o modelo DAI.

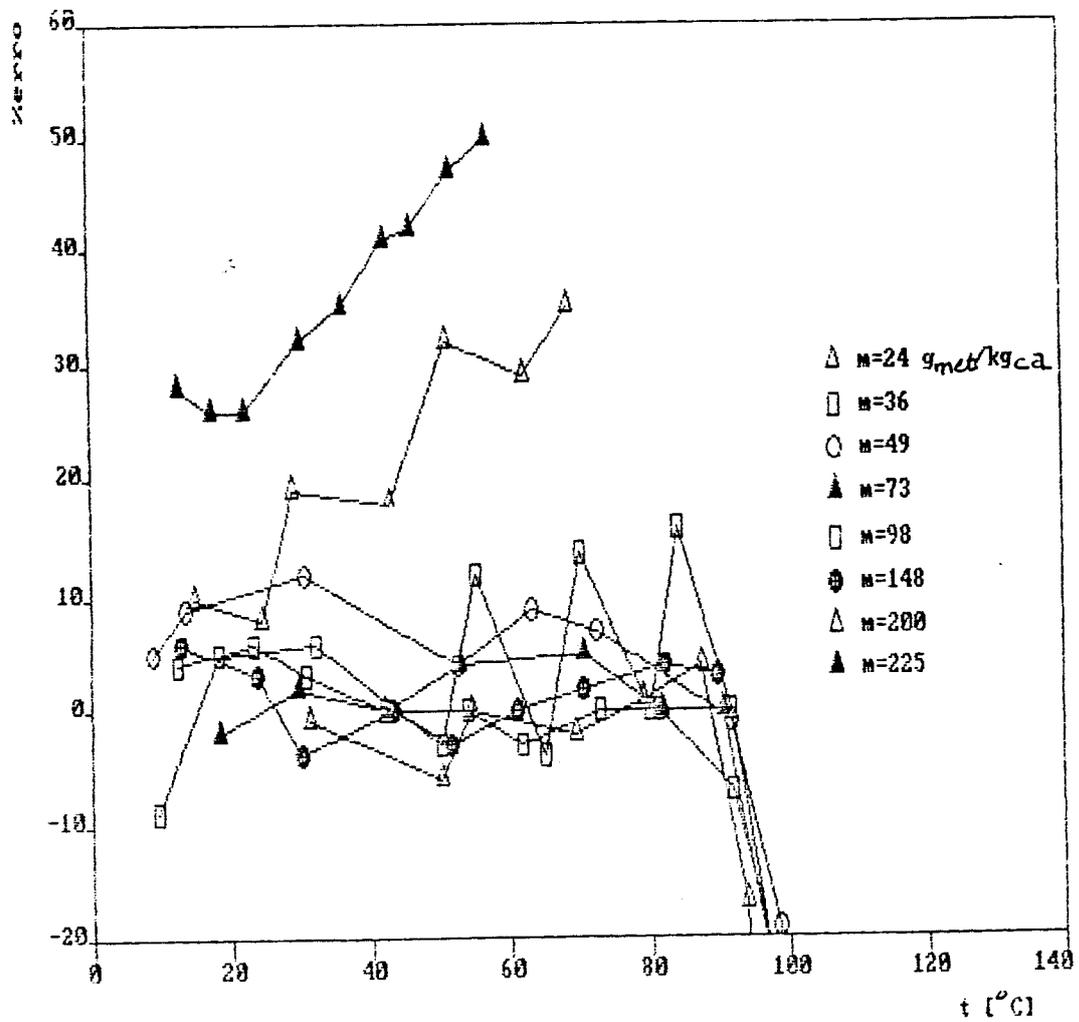


Fig. V.12 - Desvios percentuais entre as condições de equilíbrios de pressões simuladas e experimentais dando ênfase aos pontos experimentais ajustados do modelo de DAI.

A figura V.10 mostra basicamente que o modelo DAI se ajustou aos pontos experimentais. A curva, que ao contrário de D-A não é mais uma reta, praticamente coincide com pontos experimentais. Isto é um indício de que o modelo DAI se ajustou bem aos mesmos. Esta curva está ajustada na faixa de temperatura do sistema entre 10 a 90 °C e massa de metanol adsorvida no carvão ativado entre 24 a 148  $\text{g}_{\text{metanol}} / \text{kg}_{\text{carvão-ativado}}$ .

A figura V.11, que compara os valores ajustados e experimentais, mostra que, ao contrário do modelo de D-A, no modelo DAI há uma estabilização de desvios em torno de erro percentual de 10 % nas mesmas faixas ajustadas. Esta estabilização também é um indício de que o modelo DAI se ajustou bem aos pontos experimentais.

Da curva da figura V.9 observa-se que os pontos experimentais afastam-se muito da curva ajustada acima da temperatura de 90°C, isto porque o modelo está ajustado apenas para a faixa de 10 a 90 °C. Também observa-se que as massas de metanol adsorvidas acima de 148  $\text{g}_{\text{metanol}} / \text{kg}_{\text{ca}}$  afastam da curva ajustada, pois o modelo está ajustado apenas para a faixa de 24 a 148  $\text{g}_{\text{metanol}} / \text{kg}_{\text{ca}}$ .

As limitações das faixas são devidos aos dados experimentais obtidos em um domínio limitado, inferior ao necessário para demais considerações. Não era esperado que os parâmetros de D-A para carvão ativado estudado fossem dependentes da temperatura. Portanto, acredita-se que com um planejamento adequado de experimentos o modelo de D-A Isotérmico pode ser estendido a uma faixa maior de ajuste.

Uma análise e avaliação do modelo de DAI mostrou um resultado bastante satisfatório. Apresentou um erro médio dentro das faixas de temperatura do sistema e massa de metanol adsorvida estudadas, uma média de 4 % e um máximo de 12 % . A estimativa percentual de erro relativo dentro da mesma faixa foi de 3,7 %, bem inferior ao observado no modelo D-A.

V. 9 - ANÁLISE DE DADOS PARA O MODELO DE RIOS

Segundo RIOS conforme descrito no item IV.3.2, o diagrama de estado da figura V.1 representa uma reta para cada isostera. Portanto, utilizando o método de mínimos quadrados para cada isostera, tem-se as seguintes retas conforme a figura V.13.

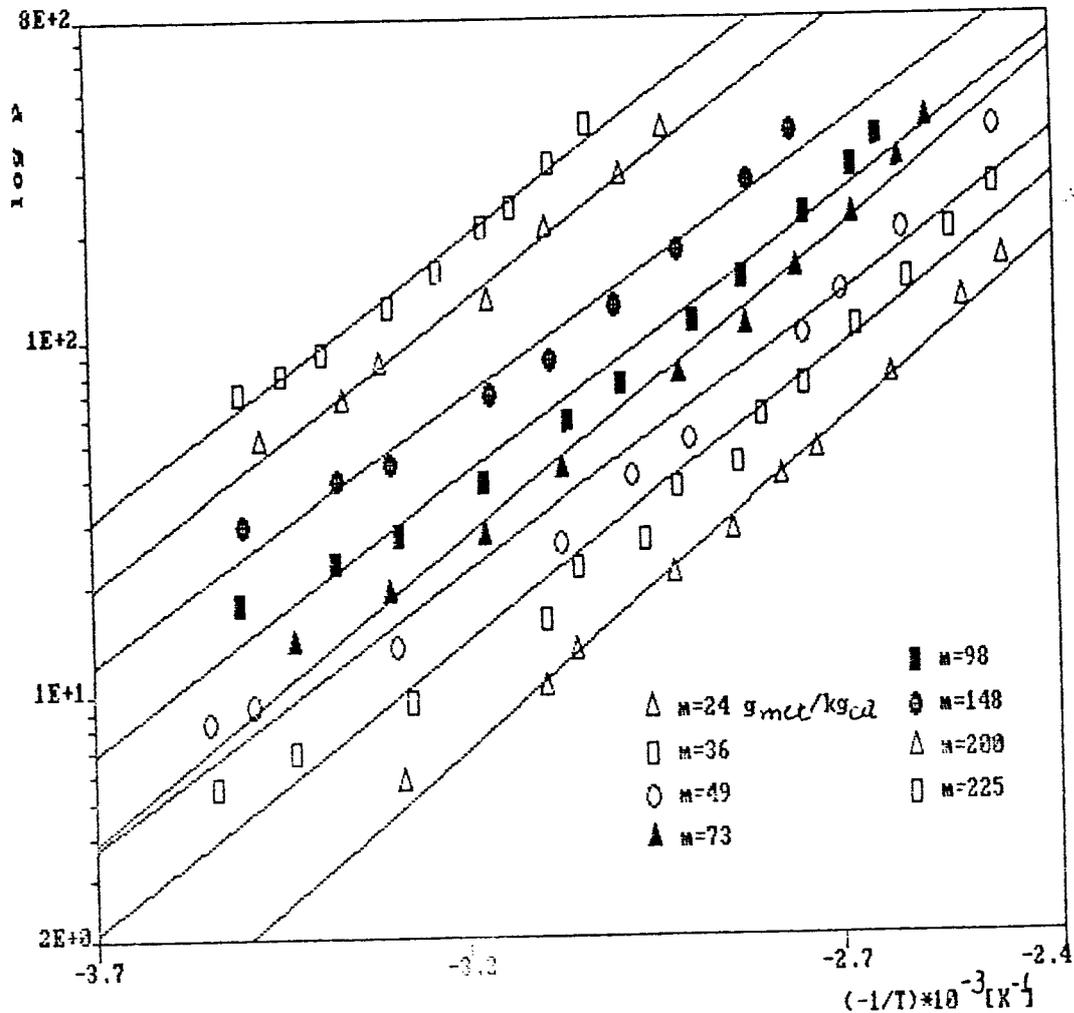


Figura V.13 - Ajuste dos dados experimentais do par carvão ativado microporoso nacional carbono 119 / metanol às retas segundo RIOS.

Observando a figura V.13, nota-se que os pontos experimentais têm uma ligeira tendência de ter valores maiores em

relação às retas ajustadas para as temperaturas baixas e altas. Para as temperaturas médias, os valores são menores chegando a um valor mínimo.

As correlações segundo teste  $t$  de Student foram significativas a nível de 2 a 5 % .

Conforme o método descrito no item IV.3.2, para cada isostera linear da figura V.13 tem-se os coeficientes lineares e angulares, então determinaram-se as suas dependências com as suas respectivas massas de metanol adsorvidas no carvão ativado (equações V.4 e V.5). Isto está mostrado nas figuras V.14 e V.15 respectivamente.

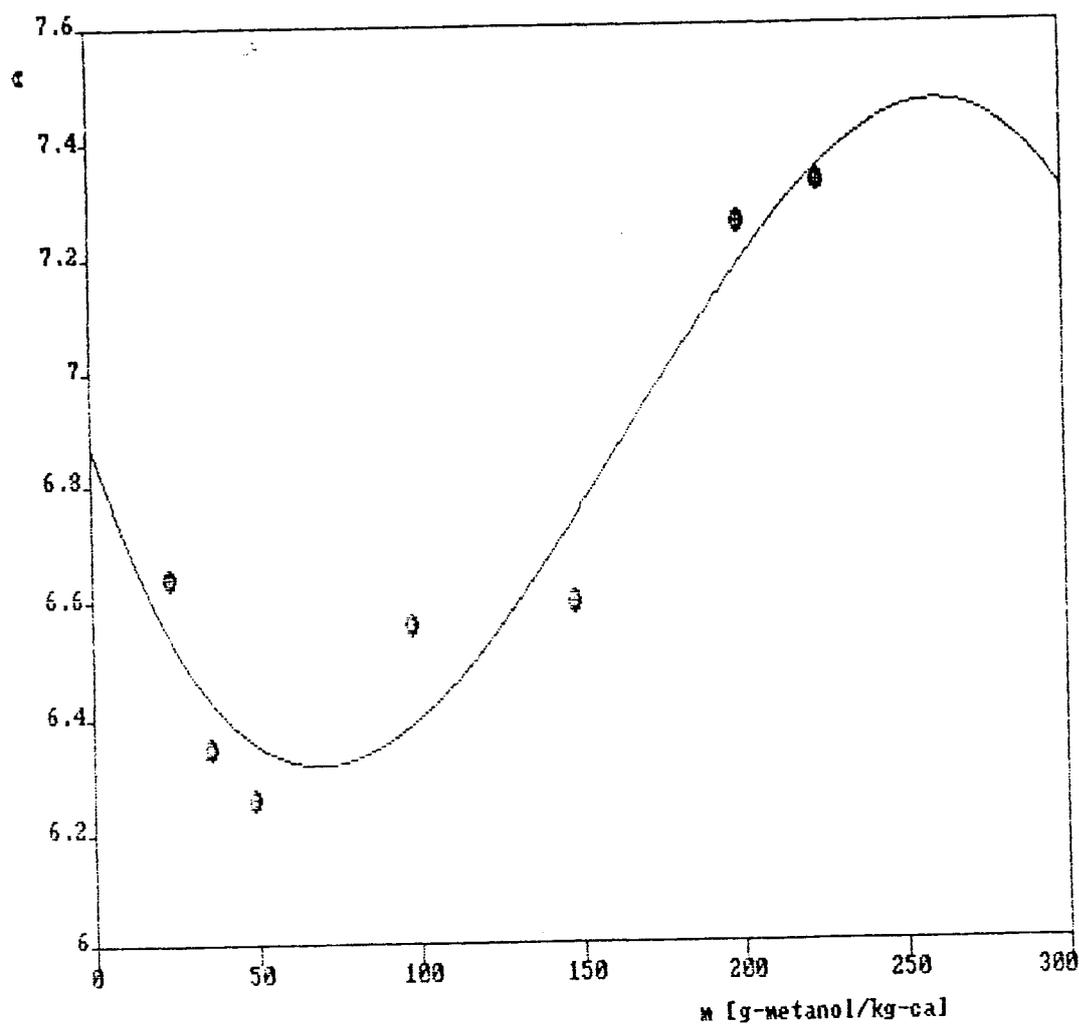


Figura V.14 - Dependência do parâmetro " A " da equação de RIOS com as massas adsorvidas de metanol em carvão ativado.

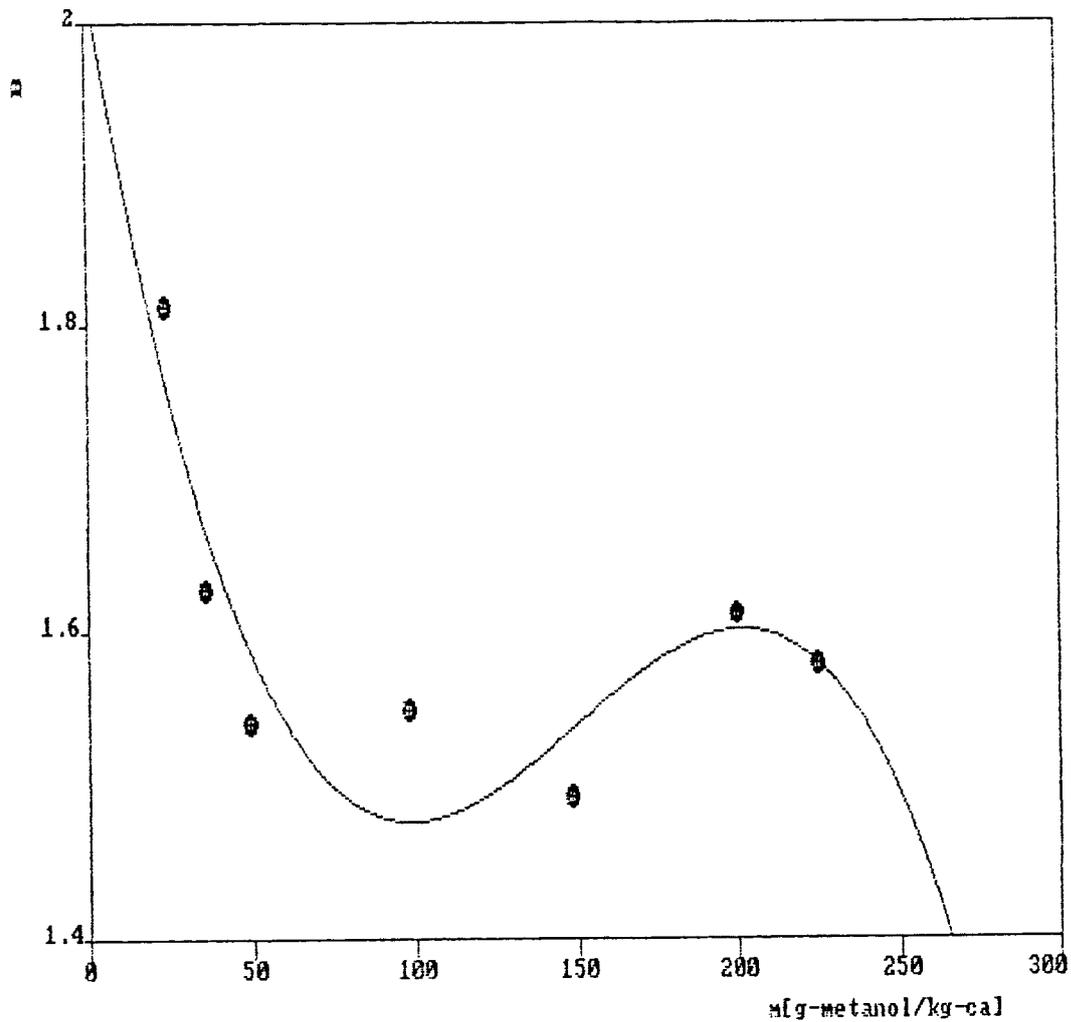


Figura V.15 - Dependência do parâmetro " B " da equação de RIOS com as massas de metanol adsorvidas no carvão ativado.

A partir das curvas da figura V.14 e V.15, obtiveram-se as seguintes equações:

$$A(m) = (6.867 - 5.211 * (m/300) + 14.29 * [(m/300)^2] + 8.634 * [(m/300)^3]) \quad (V.4)$$

c

$$B(m) = (2.031 - 4.048*(m/300) + 9.19*((m/300)^2) - 6.127*((m/300)^3)) \quad (V.5)$$

Estas funções A(m) e B(m) representam, portanto, os parâmetros procurados do modelo de equação de RIOS para o carvão ativado carbono 119 / metanol.

#### V.9.1 - RESULTADOS DA ANÁLISE DOS PARÂMETROS A(m) e B(m) ENCONTRADOS DO MODELO DE RIOS.

Conforme descrito no item IV.3.2.1, a análise dos resultados é feita basicamente comparando-se os dados experimentais com dados calculados através dos parâmetros A(m) e B(m) encontrados.

A figura V.16 mostra uma análise através do diagrama de estado tipo Clapeyron, onde as retas representam os resultados do ajuste do modelo de RIOS e os pontos, os dados experimentais do equilíbrio termodinâmico.

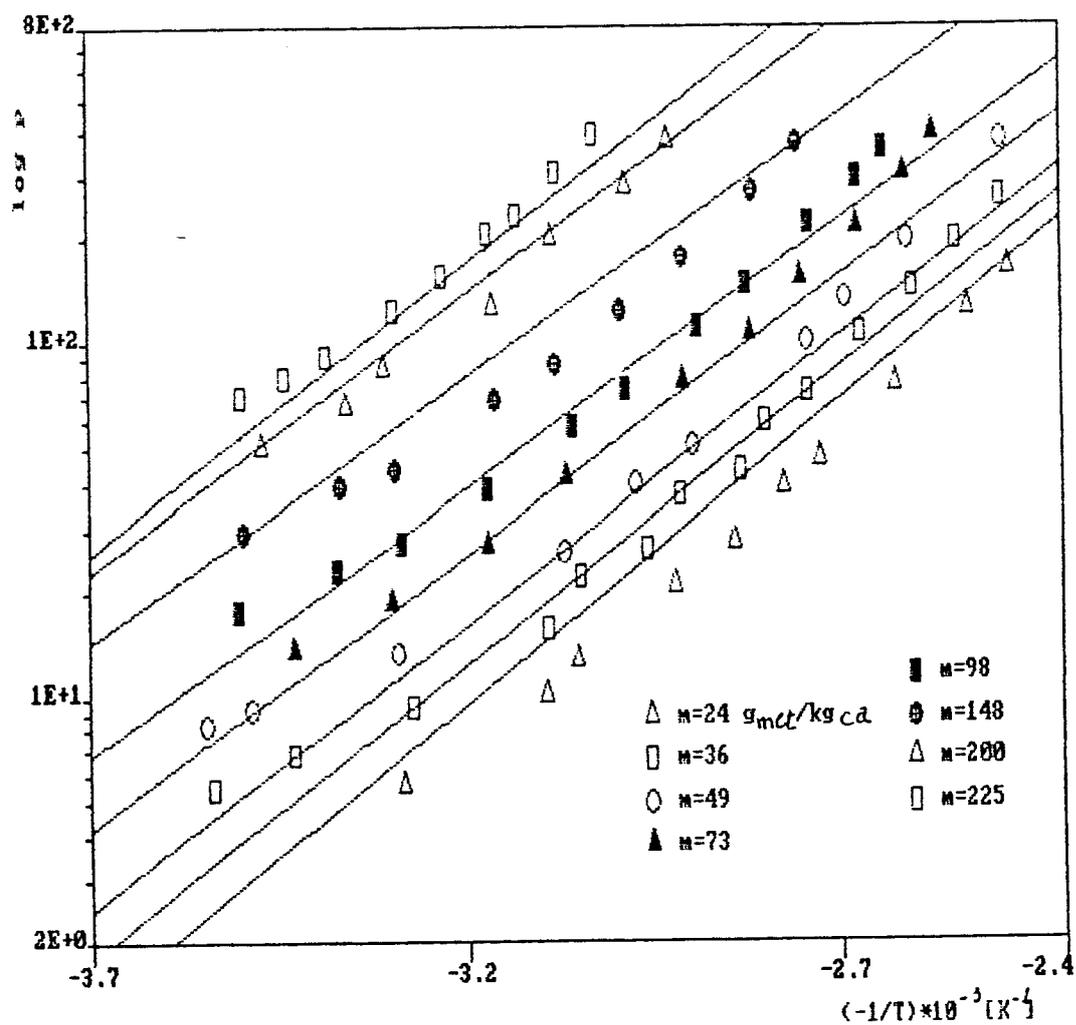


Figura V.16 - Diagrama de estado com as condições de equilíbrios experimentais e simuladas conforme o modelo proposto por RIOS.

Comparando os diagramas das figuras V.13 e V.16, observa-se que são semelhantes indicando que os ajustes dos parâmetros  $A(m)$  e  $B(m)$  reproduziram bem as retas ajustadas a partir dos dados experimentais. Analisando a faixa de temperatura na figura V.16, nota-se que houve bom ajuste nas temperaturas intermediárias, com grandes desvios nas temperaturas altas e baixas. De fato o erro médio foi de 13 % chegando ao máximo de 38 % que é justamente nas temperaturas altas e baixas. Quanto à faixa

de massas de metanol adsorvidas, teve o mesmo comportamento desde o início da adsorção ( $m=0$ ) até a saturação ( $m=m_0$ ), indicando que se ajustou ao modelo estudado.

O segundo tipo de análise é através do erro percentual entre os dados experimentais e ajustados. Isto está mostrado na figura V.17.

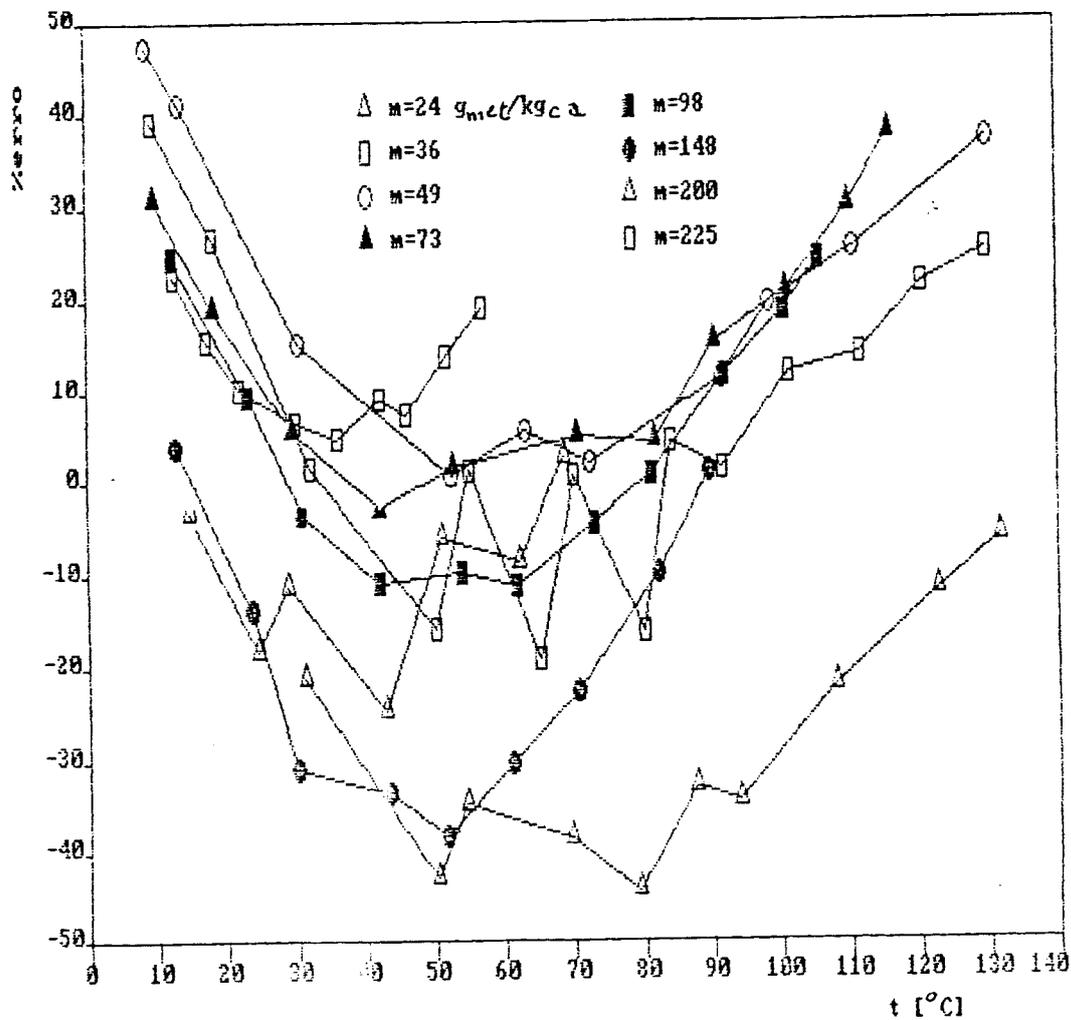


Figura V.17 - Desvios percentuais entre as condições de equilíbrios de pressões simuladas e experimentais conforme o modelo de RIOS.

Observando a figura V.17, nota-se que às baixas

temperaturas o erro é alto e vai diminuindo gradativamente até atingir um mínimo e volta novamente a crescer. Isto se observa para todas as isosteras. Este comportamento é exatamente aquele observado quando se ajustaram os pontos experimentais a uma reta vista na figura V.16, o que era esperado, pois o resultado do erro percentual é o próprio reflexo do ajuste do modelo em cima dos dados experimentais, os quais se tornam muito mais perceptíveis e, portanto, podendo ser analisados com muito mais facilidade e exatidão.

Ainda nesta figura V.17, pode-se notar que os desvios têm uma tendência da forma de uma parábola. Por isso no item seguinte desenvolveu-se uma adaptação do modelo de RIOS não na forma de uma reta, mas uma função quadrática. É a conclusão da análise deste item. Este tipo de equação já foi estudado por PONS & GRENIER (1986), porém no caso deles o par carvão ativado / metanol estudado resultou na equação de RIOS onde no termo do segundo grau  $(-1/T)^2$ , conforme a equação V.6, o coeficiente  $C(m)$  foi zero, de modo que dependendo do carvão ativado o modelo se ajusta melhor. Este tipo de observação já era feito por PONS e GRENIER.

De um modo geral, através das observações das figuras V.16 e V.17 e das avaliações do erro médio, estimativa percentual de 7,38 %, pode-se dizer que o modelo de RIOS se ajustou bem, porém podendo melhorar segundo análise do gráfico de erro percentual, adequando o modelo de RIOS a uma função quadrática. A faixa de temperatura estudada de equilíbrio termodinâmico do sistema foi de 10 a 130 °C. A faixa da massa de metanol adsorvida no carvão ativado não apresentou limitação, isto é, o modelo se ajustou desde o início da adsorção até a saturação.

V.10 - EXTENSÃO DO MODELO DE RIOS PARA O PAR CARVÃO ATIVADO  
MICROPOROSO NACIONAL CARBONO 119 / METANOL

Apesar do modelo de RIOS ter sido satisfatório para o par carvão ativado carbono 119 / metanol, segundo análise do gráfico de erro percentual da figura V.17 indicou que um ajuste na forma quadrática e não linear seria mais apropriado. Também observou-se que as curvas representativas das isosteras da figura V.13 não são lineares, mas quadráticas. Desta maneira propôs-se uma extensão da equação de RIOS chamando-a de EQUAÇÃO DE RIOS QUADRÁTICA. A equação de RIOS Quadrática é vista na equação V.6:

$$\ln(p) = A(m) + B(m)[-1/T] + C(m)[-1/T]^2 \quad (V.6)$$

Os parâmetros  $A(m)$ ,  $B(m)$  e  $C(m)$  são os coeficientes de uma função de segundo grau e são dependentes das massas de metanol adsorvidas no carvão ativado.

Utilizando as mesmas condições experimentais do modelo de RIOS estudado e aplicando a metodologia de mínimos quadrados para cada isostera, obtêm-se diferentes curvas conforme a figura V.18.

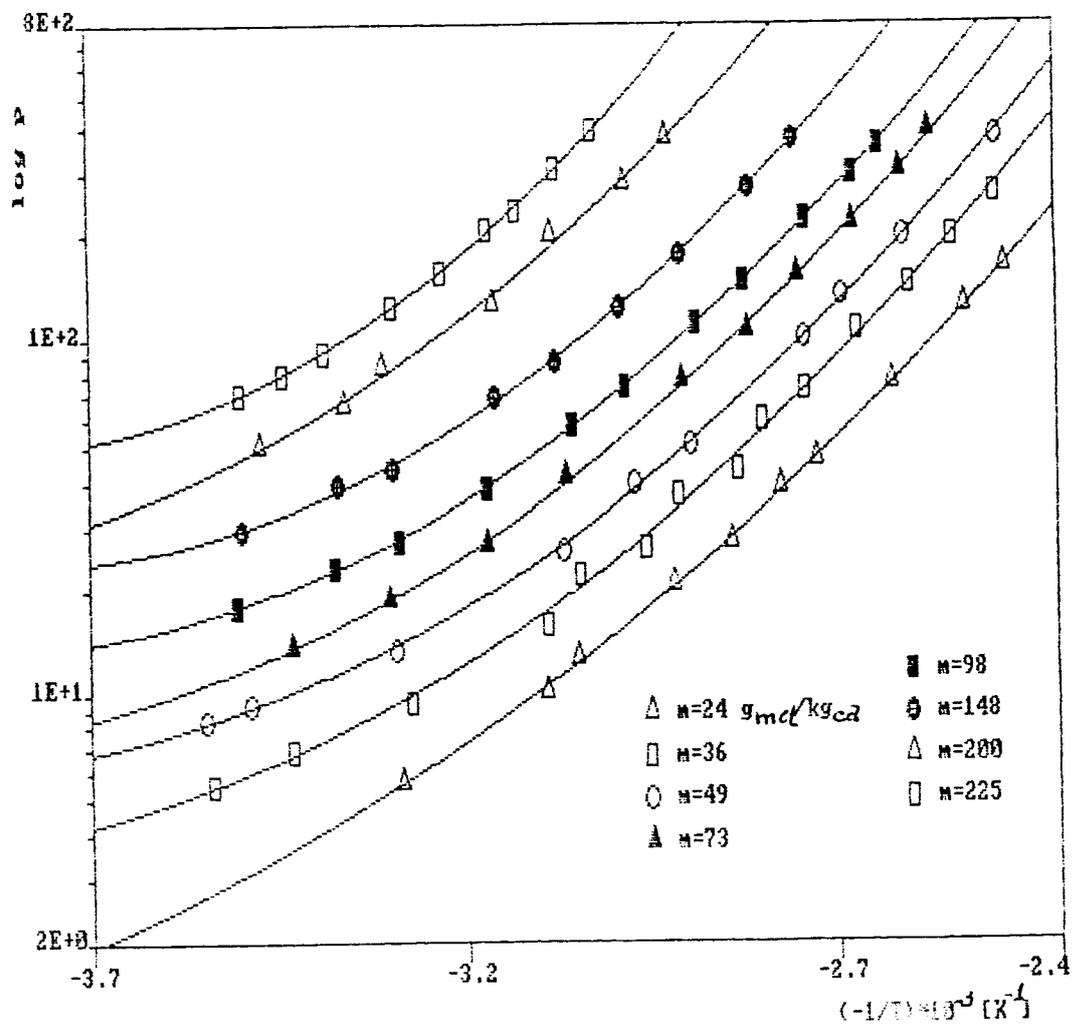


Figura V.18 - Diagrama de estado da equação de RIOS Quadrática com dados experimentais e seu ajuste por uma regressão polinomial para o par carvão ativado nacional microporoso carbono 119 / metanol.

Já que cada isostera da figura V.18 tem os coeficientes de termos independentes  $A(m)$ , de 1º grau  $B(m)$  e de 2º grau  $C(m)$ , então determinaram-se as suas dependências com as massas de metanol adsorvidas no carvão ativado (equações V.7, V.8 e V.9) mostradas nas figuras V.19, V.20 e V.21 respectivamente:

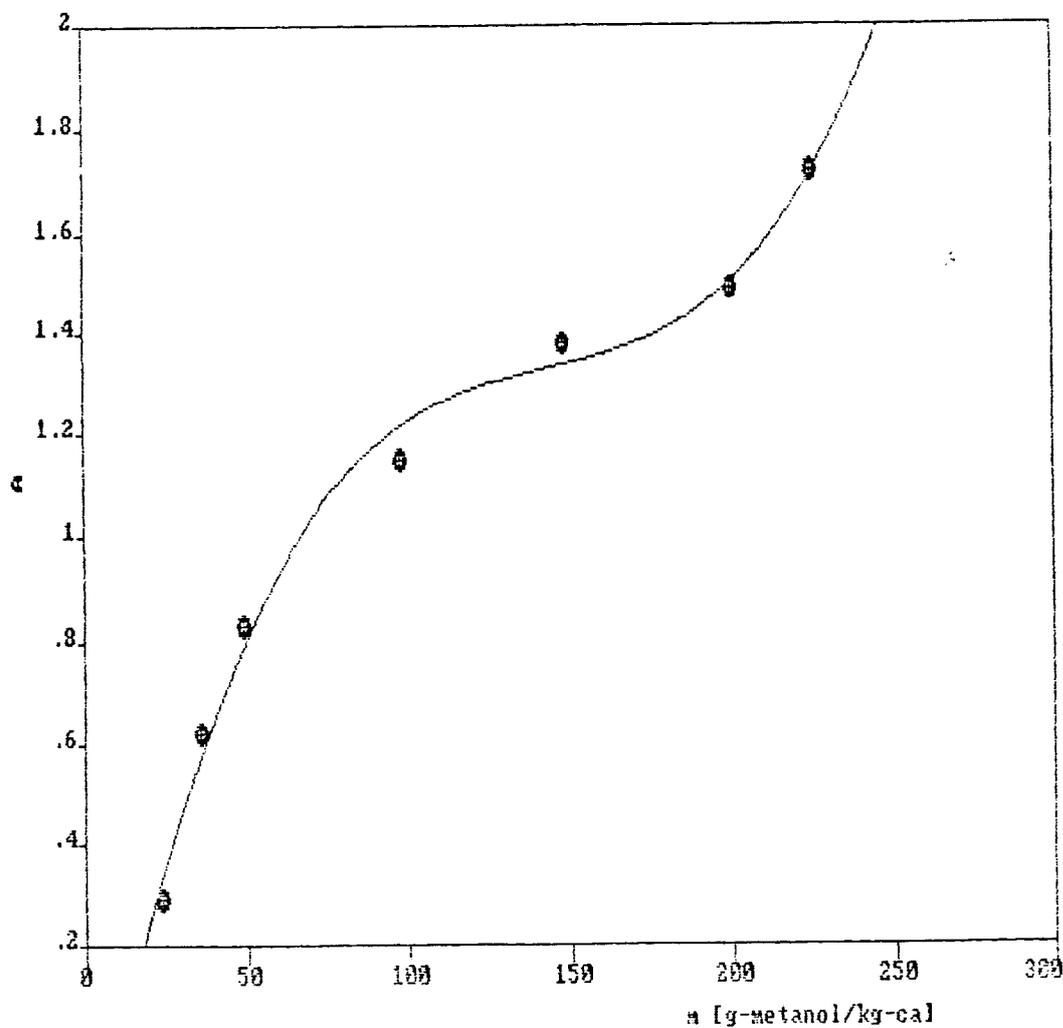
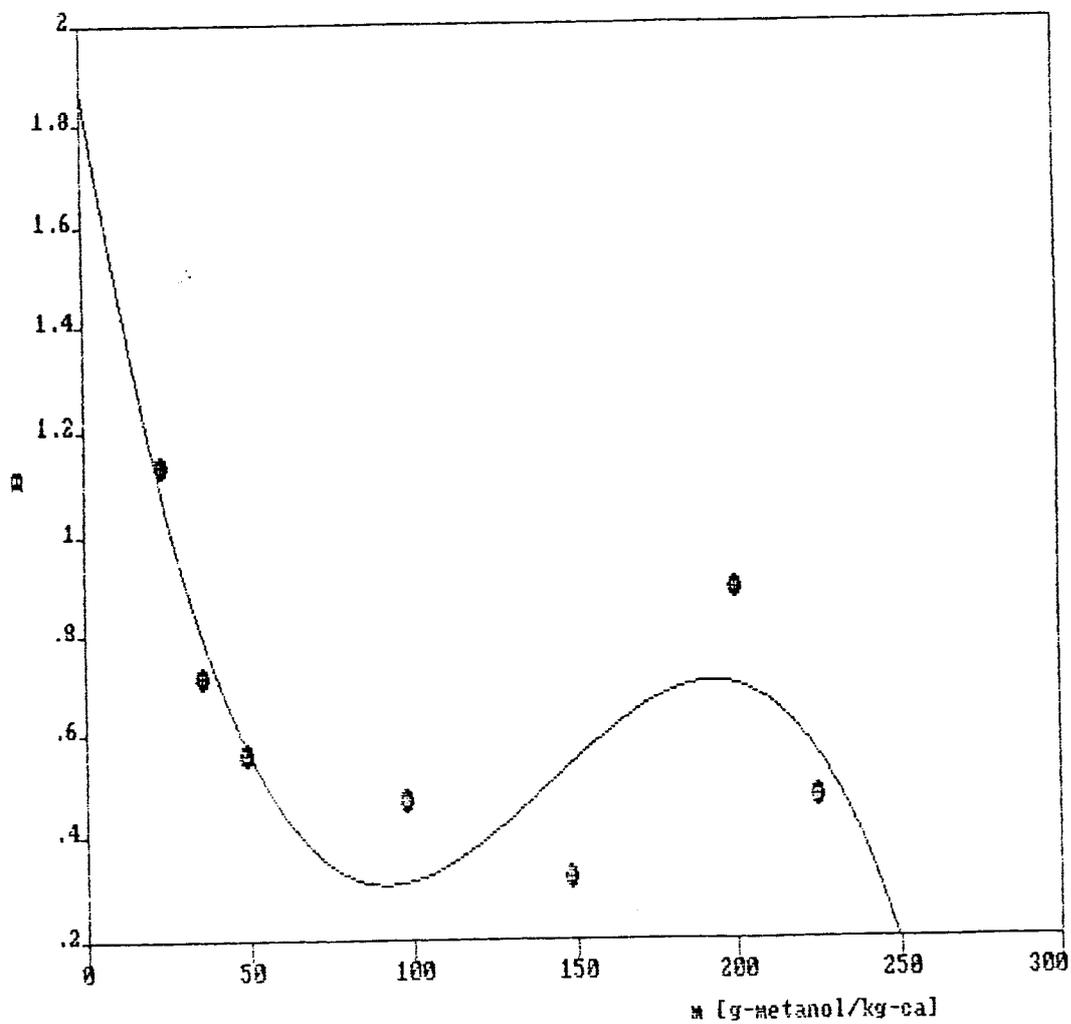


Figura V.19 - Dependência do parâmetro " A " da equação de RIOS Quadrática com as massas de metanol adsorvidas no carvão ativado microporoso carbono 119.



V.20 - Dependência do parâmetro " B " da equação de RIOS Quadrática com as massas de metanol adsorvidas no carvão ativado microporoso carbono 119.

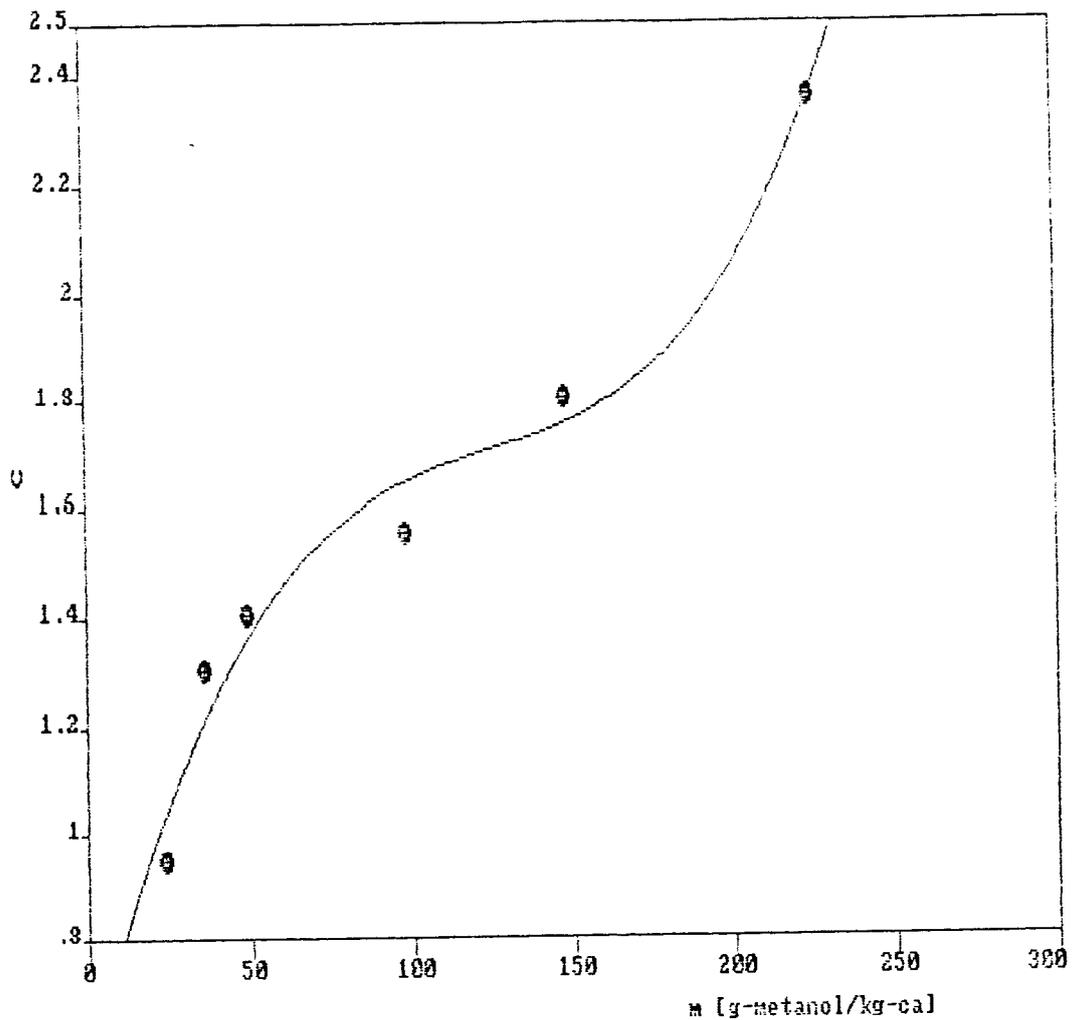


Figura V.21 - Dependência do parâmetro " C " da equação de RIOS Quadrática com as massas de metanol adsorvidas no carvão ativado microporoso carbono 119.

A partir das curvas da figura V.19, V.20 e V.21 obtiveram-se as seguintes equações:

$$A(m) = -.2842 + 9.203*(m/300) - 18.28*(m/300)^2 + 12.76*(m/300)^3 \quad (V.7)$$

$$B(m) = 1.867 - 12.12*(m/300) + 29.25*(m/300)^2 - 20.54*(m/300)^3 \quad (V.8)$$

$$C(m) = .201 + 11.92*(m/300) - 30.63*(m/300)^2 - 24.48*(m/300)^3 \quad (V.9)$$

Estes polinômios de 3º grau são os parâmetros procurados do modelo de RIOS Quadrático.

V.10.1 - ANÁLISE DO RESULTADO DO MODELO DE RIOS QUADRÁTICO PARA O  
PAR CARVÃO ATIVADO CARBONO 119 / METANOL

A validação da equação de RIOS Quadrática pode ser vista no diagrama de estado, onde graficaram-se as condições de equilíbrios simuladas e as experimentais, conforme as figuras V.22 e V.23.

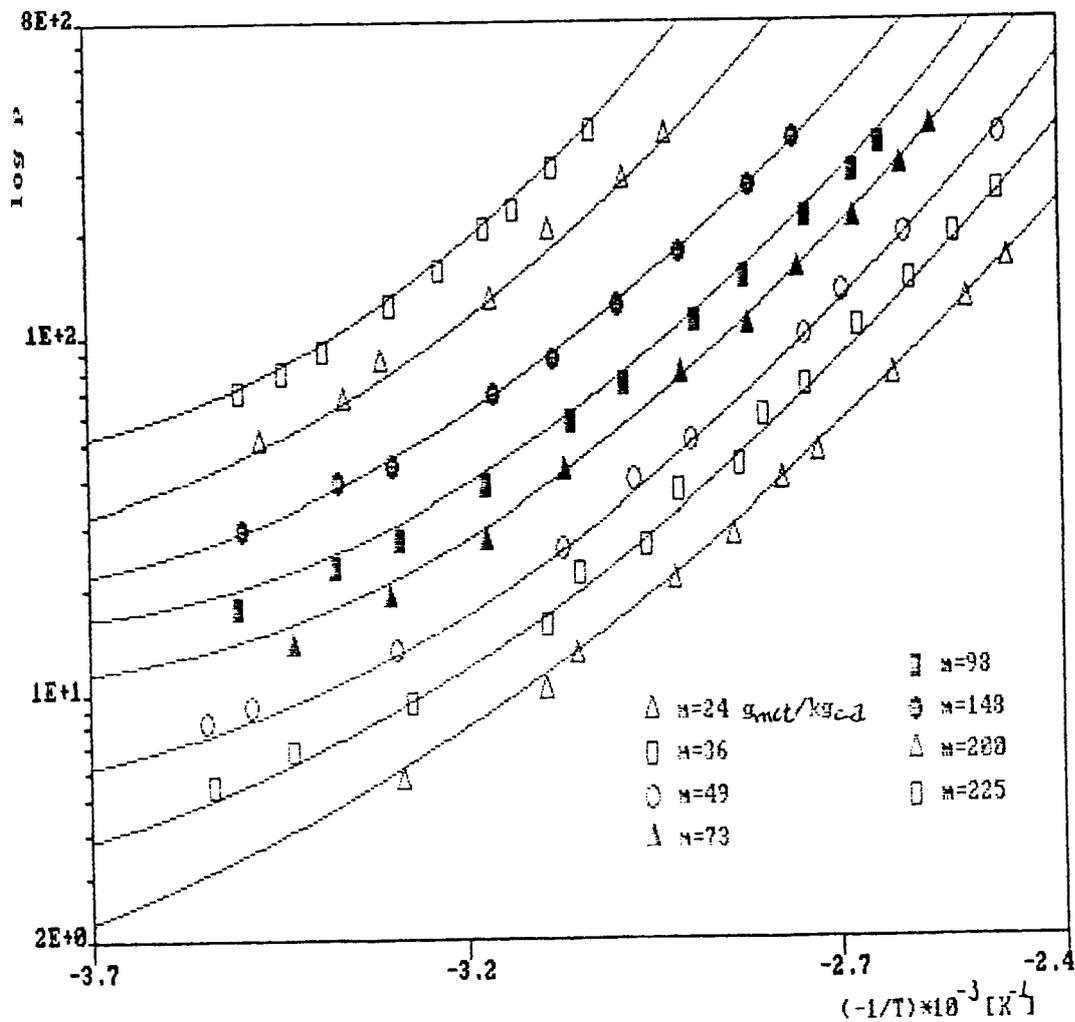


Figura V.22 - Diagrama de estado com as condições de equilíbrios experimentais e simuladas a partir dos parâmetros  $A(m)$ ,  $B(m)$  e  $C(m)$  conforme a equação de RIOS Quadrática.

Para facilitar a análise do modelo de RIOS Quadrático, foi feita uma comparação paralela ao modelo de RIOS. Desta maneira, observando o diagrama da figura V.22 nota-se uma semelhança muito grande com a da figura V.18.

Verifica-se que os pontos experimentais (representados por figuras) praticamente coincidiram com as curvas simuladas a partir dos parâmetros A(m), B(m) e C(m) encontrados no item anterior. Isto é um indício de que realmente o modelo de RIOS Quadrático se ajustou bem aos dados experimentais. Esta evidência foi reforçada com a análise do segundo gráfico (figura V.23) que representa o erro percentual entre os dados medidos e simulados através do modelo de RIOS Quadrático.

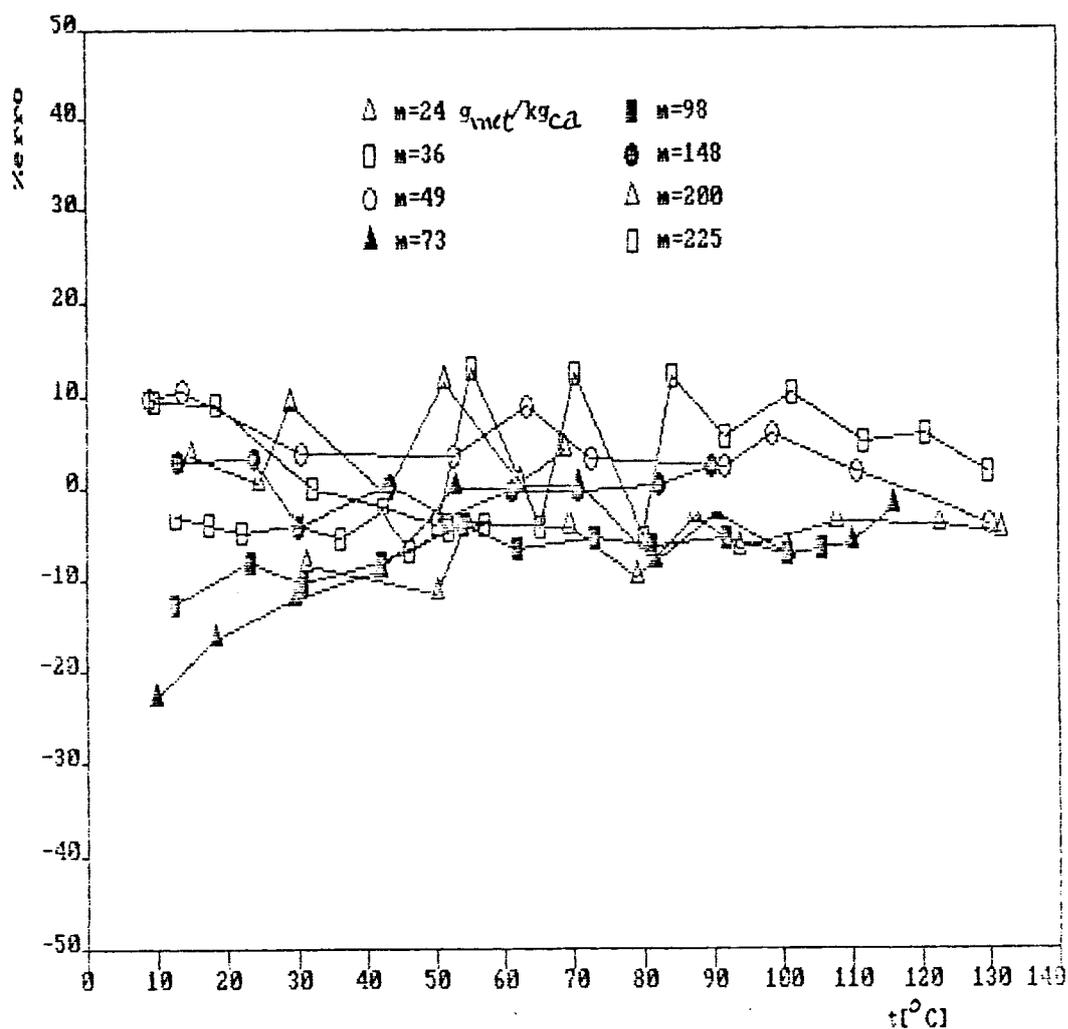


Figura V.23 - Desvios percentuais entre as condições de equilíbrio de pressões simuladas e experimentais conforme a equação de RIOS Quadrática.

Observando a figura V.23, nota-se que há uma " estabilização " de erro percentual entre os dados medidos e ajustados em torno do valor zero. Este fato é uma evidência de que o modelo de RIOS Quadrático se ajustou bem. Ao contrário do modelo de RIOS, não se observam tendências de desvios para temperaturas altas e baixas. Isto pode ser visto comparando as figuras:

a. V.16 com V.18

b. V.17 com V.23

A equação de RIOS Quadrática apresentou um desvio médio percentual de erro de 5,7 % e um máximo de 12 %. Esta percentagem pequena de desvio pode ser atribuída ao erro de leitura nos instrumentos, devido ao não equilíbrio termodinâmico, que apesar de todo o cuidado só é atingido após um tempo muito longo.

A estimativa de erro percentual relativo do modelo de RQ foi de 4,5 % contra 7,3 % do modelo de RIOS.

A faixa de temperatura estudada foi entre 10 a 130 °C. A faixa de massa de metanol adsorvida no carvão ativado não teve restrições, isto é, foi estudada desde o início de adsorção até a saturação. Para todas estas faixas estudadas, este modelo mostrou-se adequado. Portanto, estas são os domínios da validade do mesmo.

A equação de RIOS Quadrático é uma extensão do modelo de RIOS, pois quando o coeficiente  $C(m)$  do modelo de RIOS Quadrático for nulo, este modelo se torna idêntico ao do RIOS. Observa-se, portanto, que a energia trocada na adsorção entre o par carvão ativado microporoso carbono 119 e o metanol, é dependente da temperatura numa isostera contrariando o modelo de RIOS referente a isto. Esta observação depende do tipo de carvão ativado microporoso estudado.

V.11 - ANÁLISE DE DADOS PARA O MODELO DE POTENCIAL LINEARIZADO

As condições de equilíbrios experimentais para o par carvão ativado microporoso nacional carbono 119 / metanol estão mostradas no diagrama de estado, na forma de diagrama de potencial linearizado conforme a fig. V.24 .

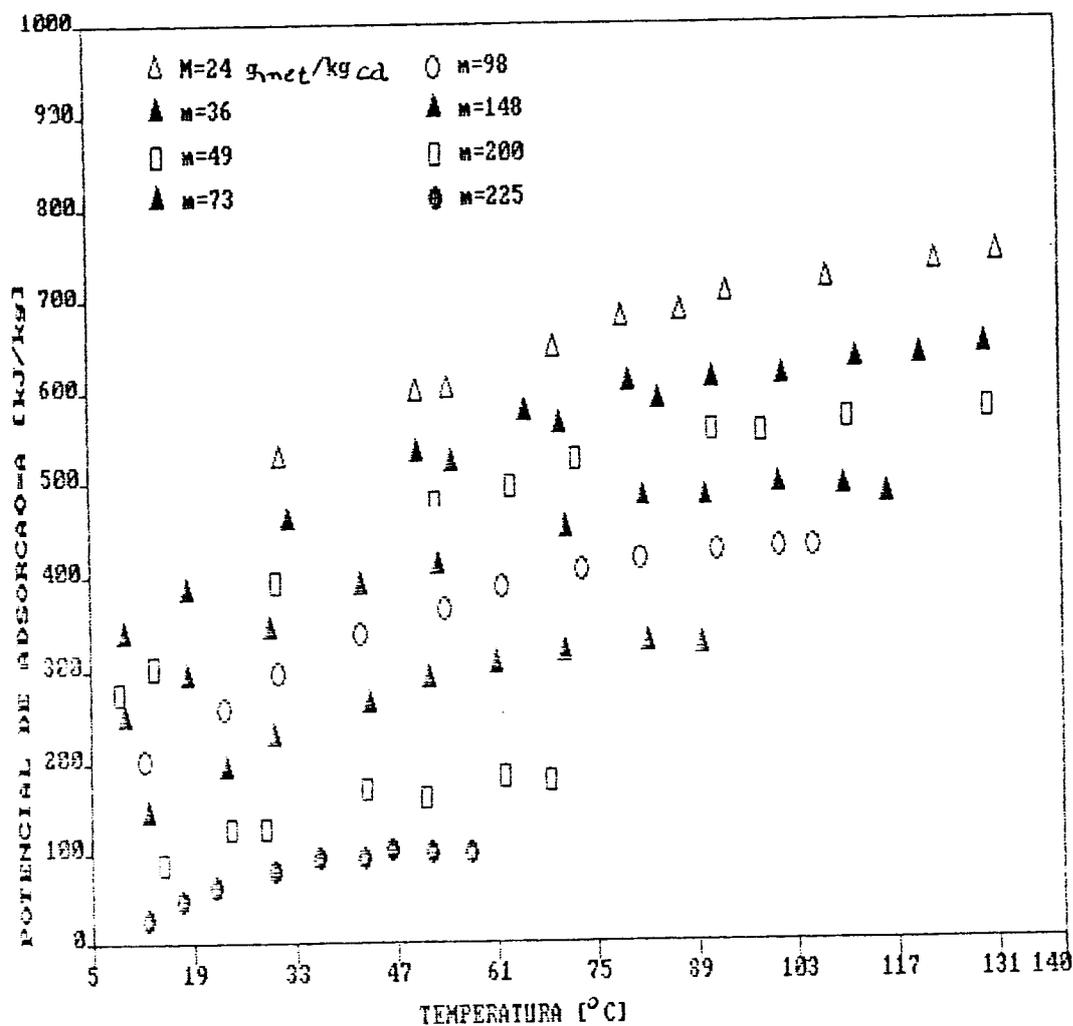


Fig. V.24 - Diagrama de estado com as condições de equilíbrios experimentais com carvão ativado microporoso nacional carbono 119/metanol na forma de potencial linearizado.

Segundo PONS e GRENIER, o diagrama de estado da fig. V.24 representa uma reta para cada isostera. Portanto, utilizando o método de mínimos quadrados para cada isostera, tem-se as seguintes retas conforme a fig. V.25.

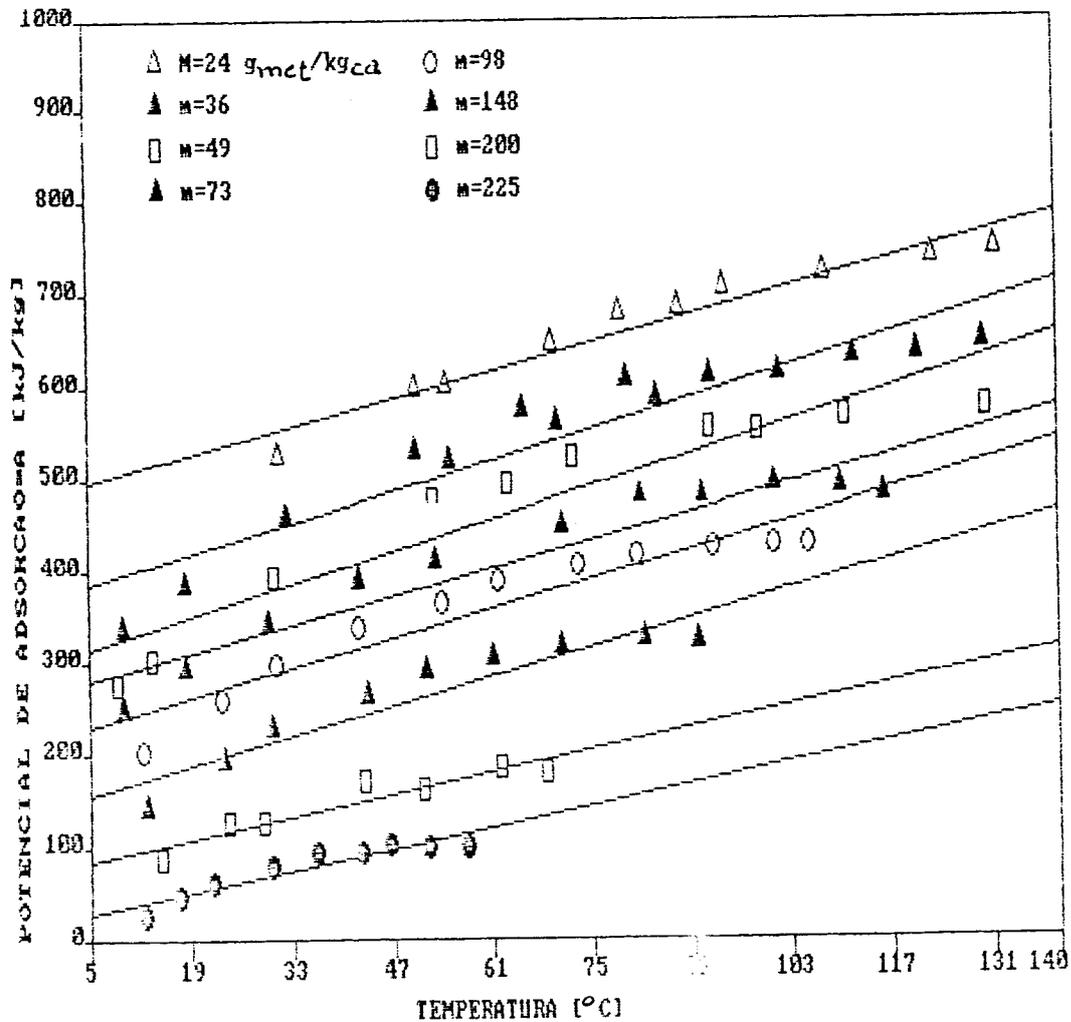


Fig. V.25 - Ajuste de dados experimentais ao modelo de potencial linearizado do par carvão ativado microporoso nacional carbono 119 / metanol.

Já que para cada isostera linear tem-se os coeficientes angular e linear, então determinaram-se as suas dependências (equações V.10 e V.11) com as massas de metanol adsorvidas no carvão ativado mostradas nas figuras V.26 e V.27 respectivamente.

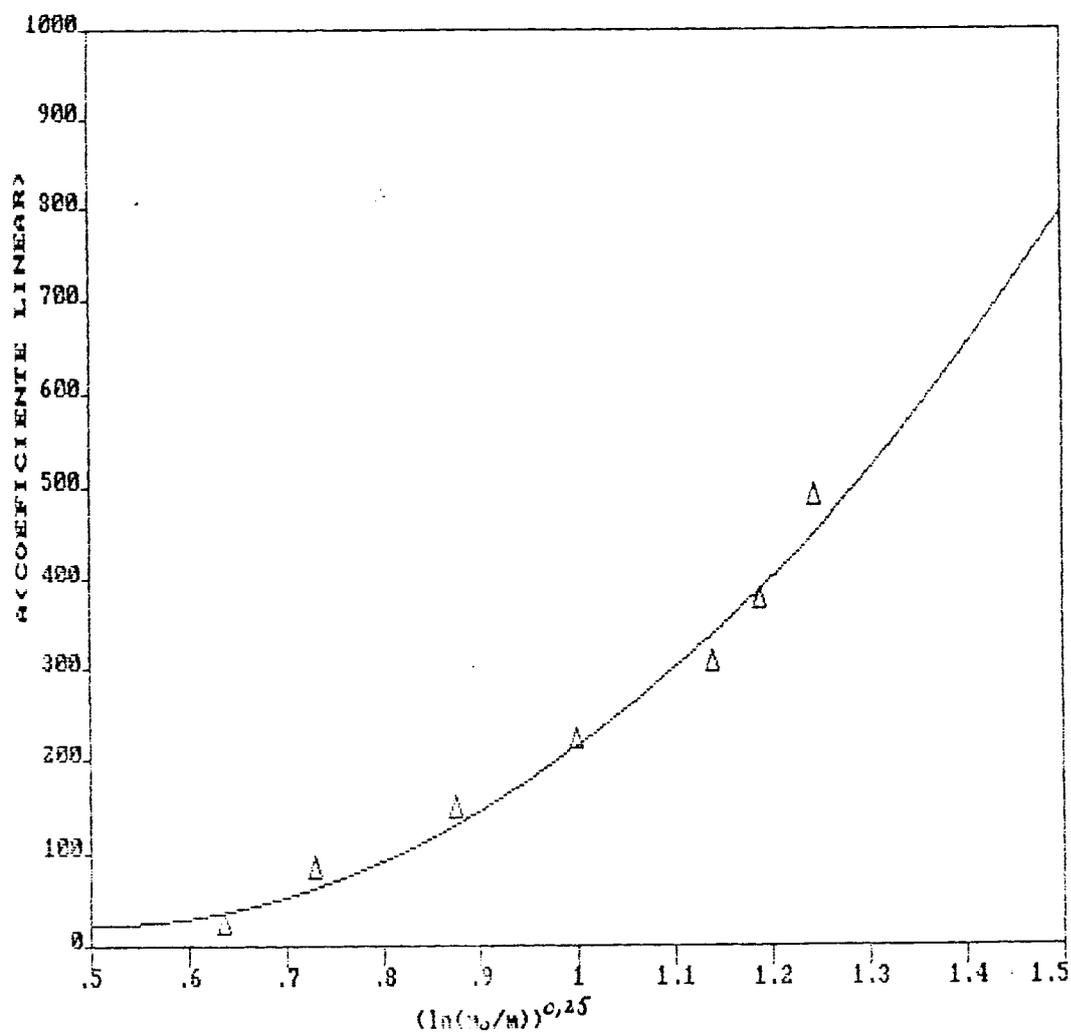


Fig. V.26 - Dependência do parâmetro " A " do modelo de Potencial Linearizado com as massas adsorvidas de metanol em carvão ativado na forma de  $[\ln(m_0/m)]^{0,25}$ .

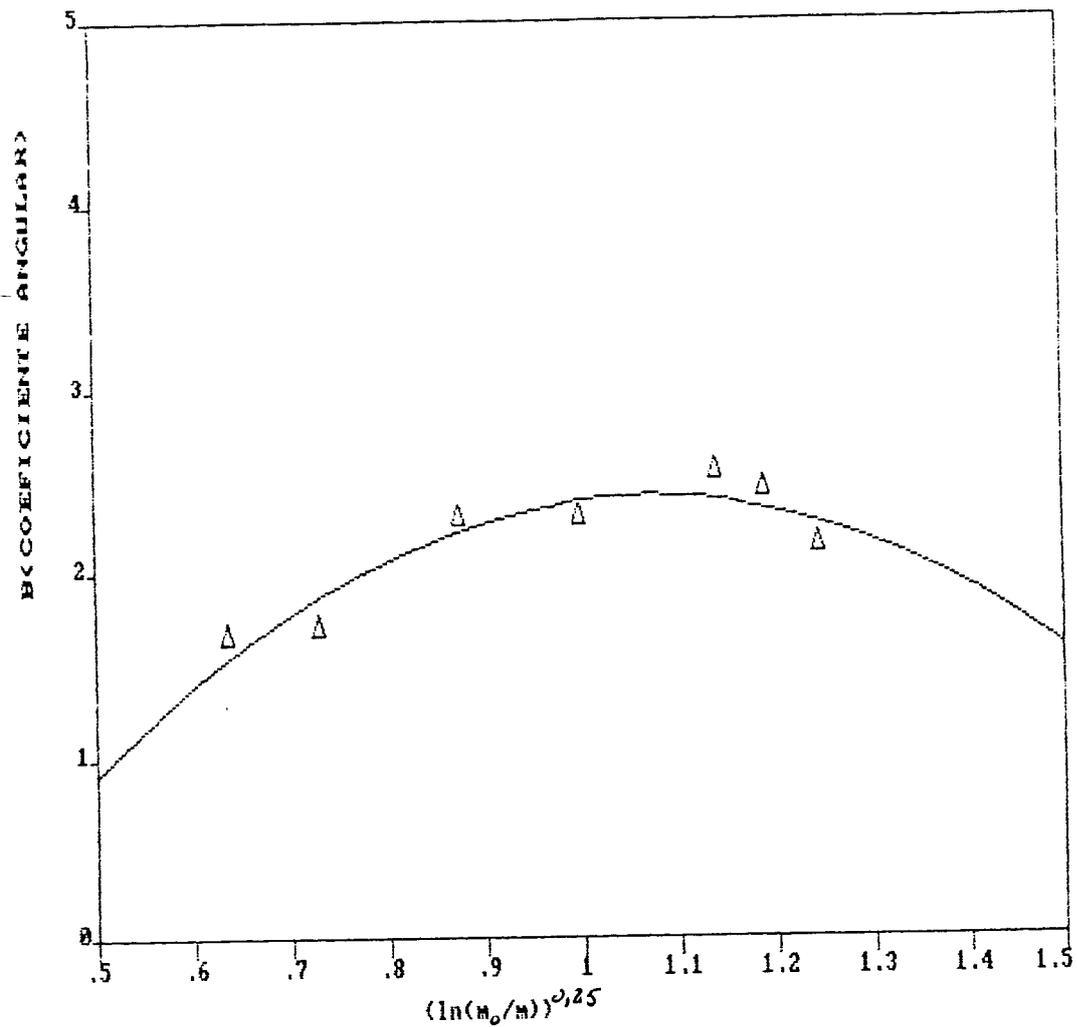


Fig. V.27 - Dependência de parâmetro " B " com as massas de metanol adsorvidas no carvão ativado.

A partir das curvas da fig. V.26 e V.27, obtiveram-se as seguintes equações:

$$A(\xi) = [ 23,42 - 6,506*\xi + 779,9*\xi^2 ] \quad (V.10)$$

e

$$B(\xi) = [ 0,9126 + 5,204*\xi - 4,536*\xi^2 ] \quad (V.11)$$

onde

$$\xi = \{ [\ln(m_0/m)]^{0,25} - 0,5 \}$$

Portanto, estes são os parâmetros procurados  $A(\xi)$  e  $B(\xi)$ .

Não se tem dados dos parâmetros  $AC(\xi)$  e  $BC(\xi)$  na literatura que indique o bom desempenho na refrigeração solar. Uma análise qualitativa mostra que quanto maior o  $BC(\xi)$ , melhor é o par carvão ativado / metanol, pois o potencial de adsorção é maior com a mesma variação de temperatura.

A adequação e seus desvios do modelo de Potencial Linearizado pode ser visto através do diagrama de estado, onde graficaram-se as condições de equilíbrios simuladas e as experimentais, conforme a fig. V.28 e V.29.

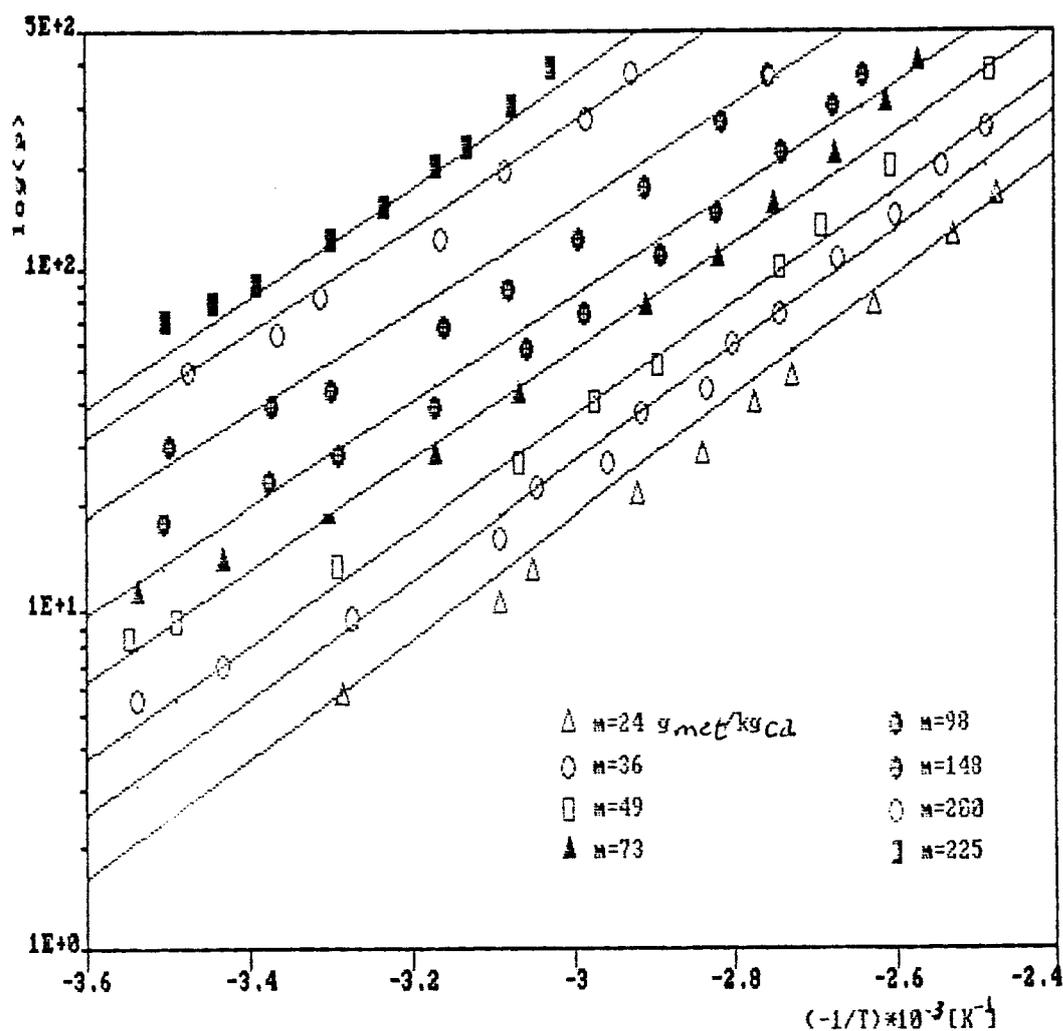


Fig. V.28 - Diagrama de estado com as condições de equilíbrios simuladas e experimentais conforme o modelo de Potencial Linearizado.

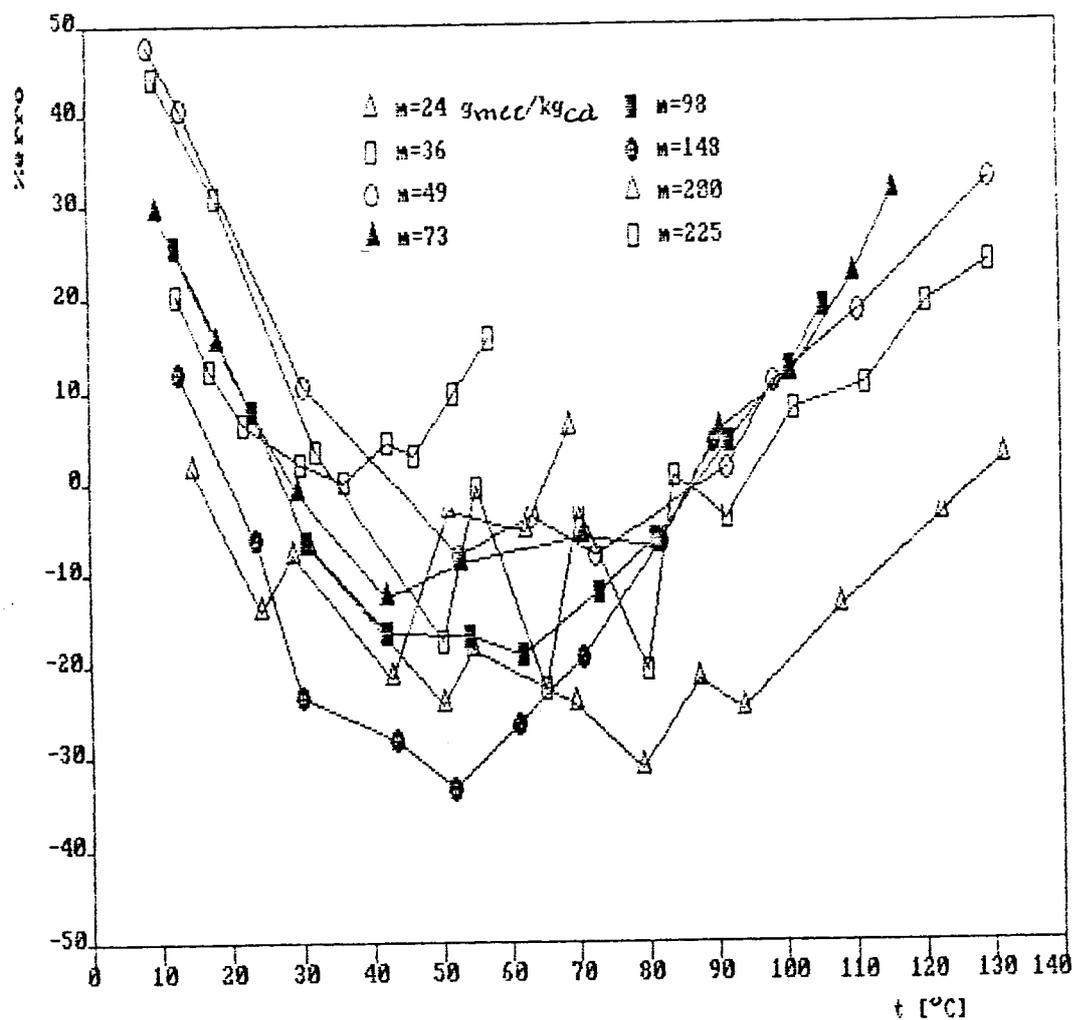


Fig. V.29 - Desvios percentuais entre as condições de equilíbrios de pressões simuladas e experimentais conforme o modelo de Potencial Linearizado.

A figura V.25 representa apenas ajustes dos pontos experimentais às retas. Já as figuras V.28 e V.29 representam comparações entre dados experimentais e calculados através dos parâmetros  $A(\xi)$  e  $B(\xi)$  ajustados do modelo de Potencial Linearizado.

Os valores de potencial de adsorção à baixa temperatura está abaixo da reta ajustada, cresce à medida que a temperatura aumenta e chega a um valor máximo a uma temperatura intermediária, inclusive o valor é maior que a reta ajustada. Finalmente, volta a

decrecer à temperatura alta ficando abaixo da reta. Observando a tendência dos pontos experimentais, assemelha-se a uma parábola. Esta tendência se observa em todas as isosteras. O nível de significância dos ajustes das retas aos dados experimentais obtidos foi de 10 % . Da figura V.28, observa-se que à temperatura baixa os valores experimentais são maiores que os calculados, decrescendo até atingir um valor mínimo onde este é menor que os calculados. Volta novamente a crescer às temperaturas altas. Esta tendência se observa em todas as isosteras.

Na figura V.29, observa-se que às temperaturas baixas os desvios são altos (cerca de 40 %) diminuindo e chegando a um mínimo a uma temperatura intermediária e voltando a aumentar novamente. Ainda pela observação da figura V.29, fica bastante visível um desvio do tipo função quadrática.

A porcentagem de erro apresentado foi de 12 % médio chegando a um máximo de 40 %. Este desvio máximo é atingido justamente nas temperaturas mais altas e baixas. A estimativa de erro relativo foi de 11,2 %. Esta análise foi feita numa faixa de temperatura do sistema entre 10 a 130°C. Quanto à faixa de massa de metanol adsorvida no carvão ativado, estudou-se desde o início da adsorção até a saturação. Portanto, este modelo não apresenta limitação da faixa quanto à massa de metanol adsorvida no carvão ativado estudado.

Ainda através da observação da curva da figura V.28, sobretudo das figura V.25 e figura V.29, o melhor ajuste para o par estudado carvão ativado carbono 119 / metanol para o modelo de Potencial de adsorção " A " vs t não seria uma reta mas uma função de segundo grau. Isto será abordado no próximo tópico.

## V.12 - EXTENSÃO DO MODELO DE POTENCIAL LINEARIZADO PARA O PAR CARVÃO ATIVADO MICROPOROSO NACIONAL CARBONO 119 / METANOL

Visto que os desvios percentuais são significativos e que a metodologia de determinação dos parâmetros do modelo de potencial linearizado não foi satisfatória para o carvão ativado nacional microporoso carbono 119 / metanol, propôs-se uma extensão deste modelo a partir da observação de que a curva representando a isostera no diagrama de equilíbrio visto na fig. V.25 não é linear, mas uma função quadrática. Propôs-se deste modo para este novo modelo o nome de Potencial Quadrática (PQ).

O modelo de Potencial Quadrático é visto na equação V.12

$$A = T \cdot \ln(p^0/p) = A(\xi) + B(\xi) \cdot t + C(\xi) \cdot t^2 \quad (V.12)$$

Os parâmetros  $A(\xi)$ ,  $B(\xi)$  e  $C(\xi)$  são os coeficientes de uma função de segundo grau e são dependentes da massa de metanol adsorvida no carvão ativado.

Utilizando as mesmas condições experimentais do modelo de Potencial Linearizado estudado e aplicando a metodologia de mínimos quadrados para cada isostera, obtêm-se diferentes curvas conforme a fig. V.30.

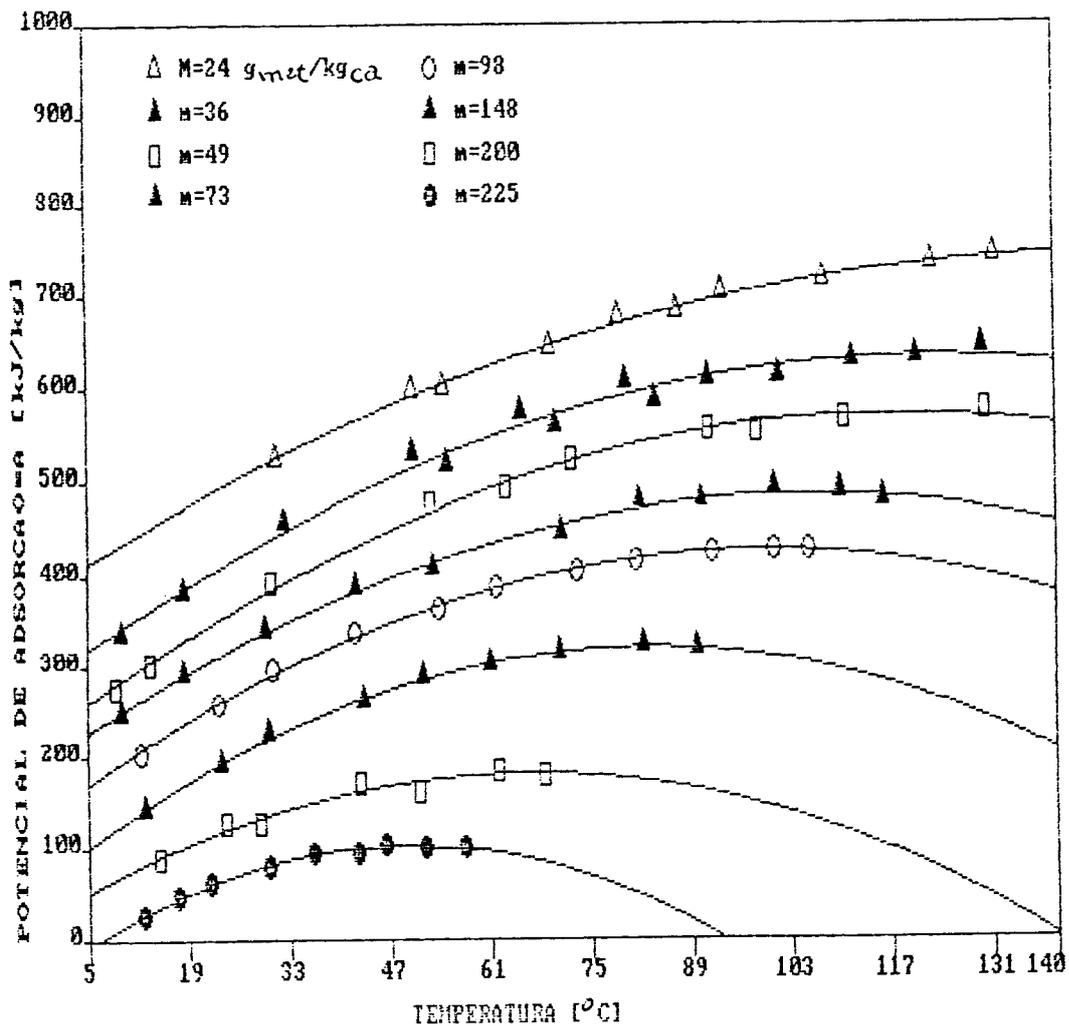


Fig. V.30 - Ajuste de uma curva de segundo grau aos dados experimentais para o par carvão ativado nacional microporoso carbono 119 / metanol segundo modelo de Potencial Quadrático.

Já que para cada isostera tem-se os coeficientes de termos independentes  $A(\xi)$ , de 1º grau  $B(\xi)$  e de 2º grau  $C(\xi)$ , então determinaram-se as suas dependências (equação V.13, V.14 e V.15) com as massas de metanol adsorvidas no carvão ativado. Isto é mostrado nas figuras V.31, V.32 e V.33 respectivamente.

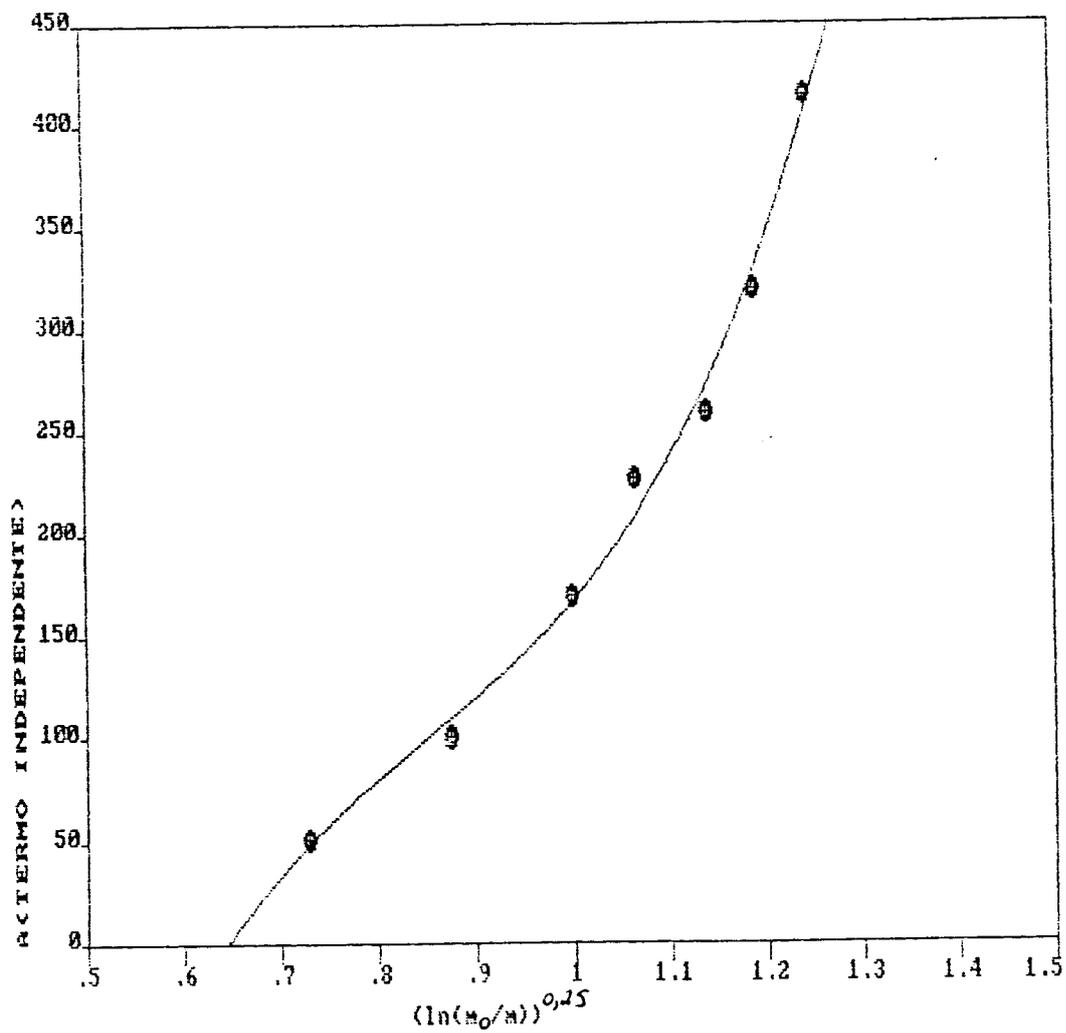


Figura V.31 - Dependência do parâmetro " A " do Potencial Quadrático com as massas de metanol adsorvidas no carvão ativado microporoso carbono 119.

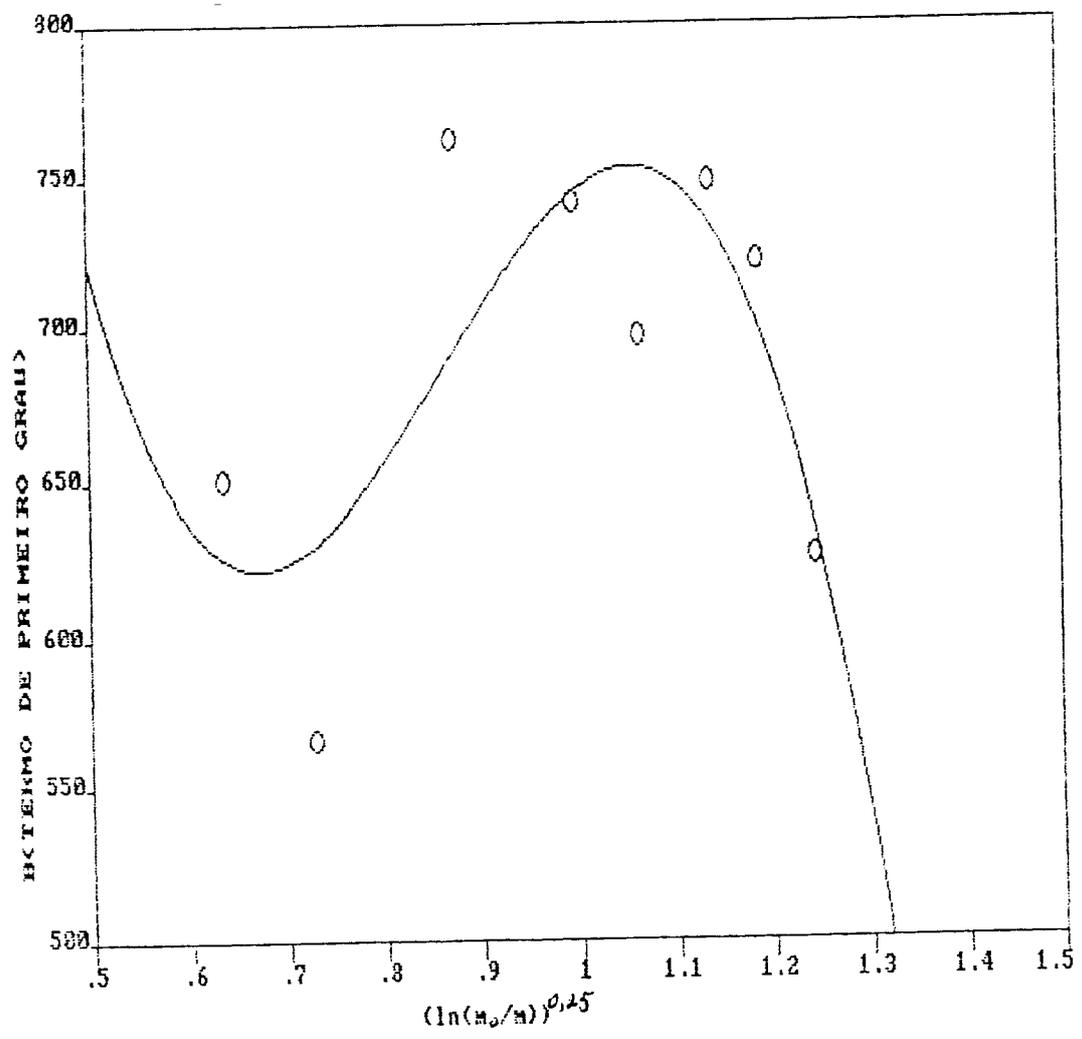


Figura V.32 - Dependência do parâmetro "B" do Potencial Quadrático com as massas de metanol adsorvidas no carvão ativado microporoso carbono 119.

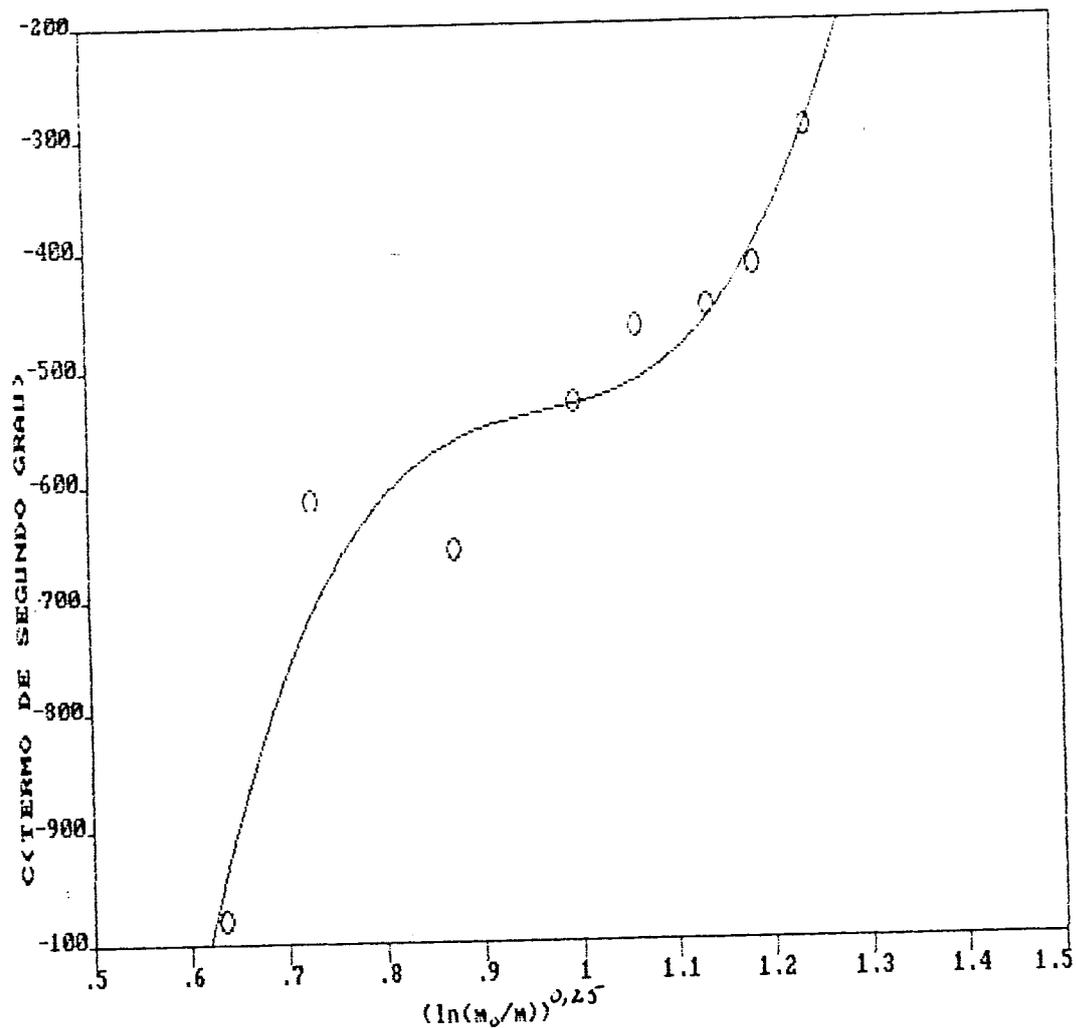


Figura V.33 - Dependência do parâmetro "C" do Potencial Quadrático com as massas de metanol adsorvidas no carvão ativado microporoso carbono 119.

A partir das curvas das figuras V.31, V.32 e V.33 obtiveram-se as seguintes equações:

$$A(\xi) = -161,6 + 1535*\xi - 3339*\xi^2 + 3098*\xi^3 \quad (V.13)$$

$$B(\xi) = 790,8 - 2060*\xi + 7259*\xi^2 - 6433*\xi^3 \quad (V.14)$$

$$C(\xi) = -1633 + 6902*\xi - 14890*\xi^2 + 10820*\xi^3 \quad (V.15)$$

onde  $\xi = ([\ln(m_o/m)]^{0,25}) - 0,5$

Estes são os parâmetros procurados do modelo PQ.

A validação do modelo de Potencial Quadrático pode ser vista no diagrama de estado, onde graficaram-se as condições de equilíbrio simuladas e experimentais, conforme as figuras V.34 e V.35. As condições de equilíbrio são calculadas através dos parâmetros  $A(\xi)$ ,  $B(\xi)$  e  $C(\xi)$ .

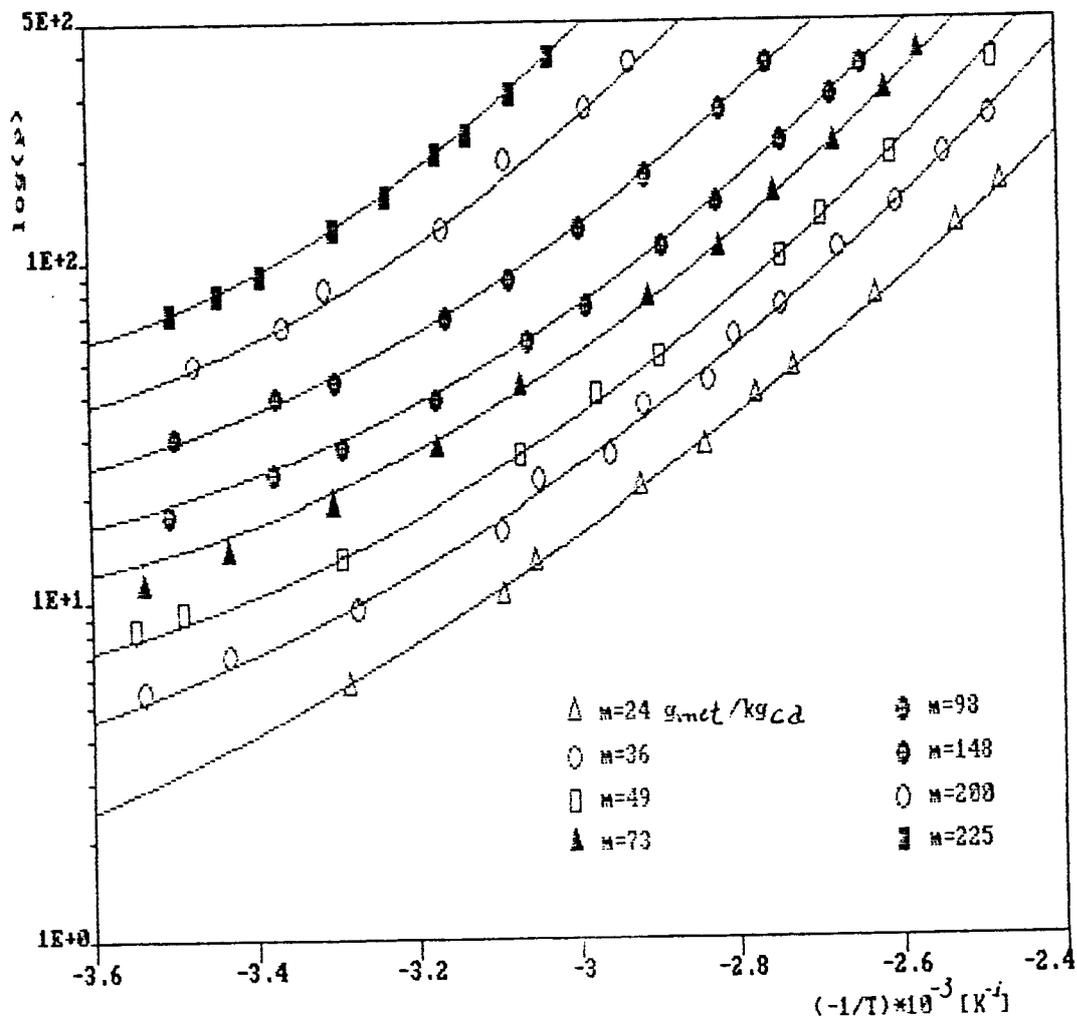


Figura V.34 - Diagrama de estado com as condições de equilíbrio simuladas e experimentais conforme o modelo de Potencial Quadrático. As figuras representam os pontos experimentais.

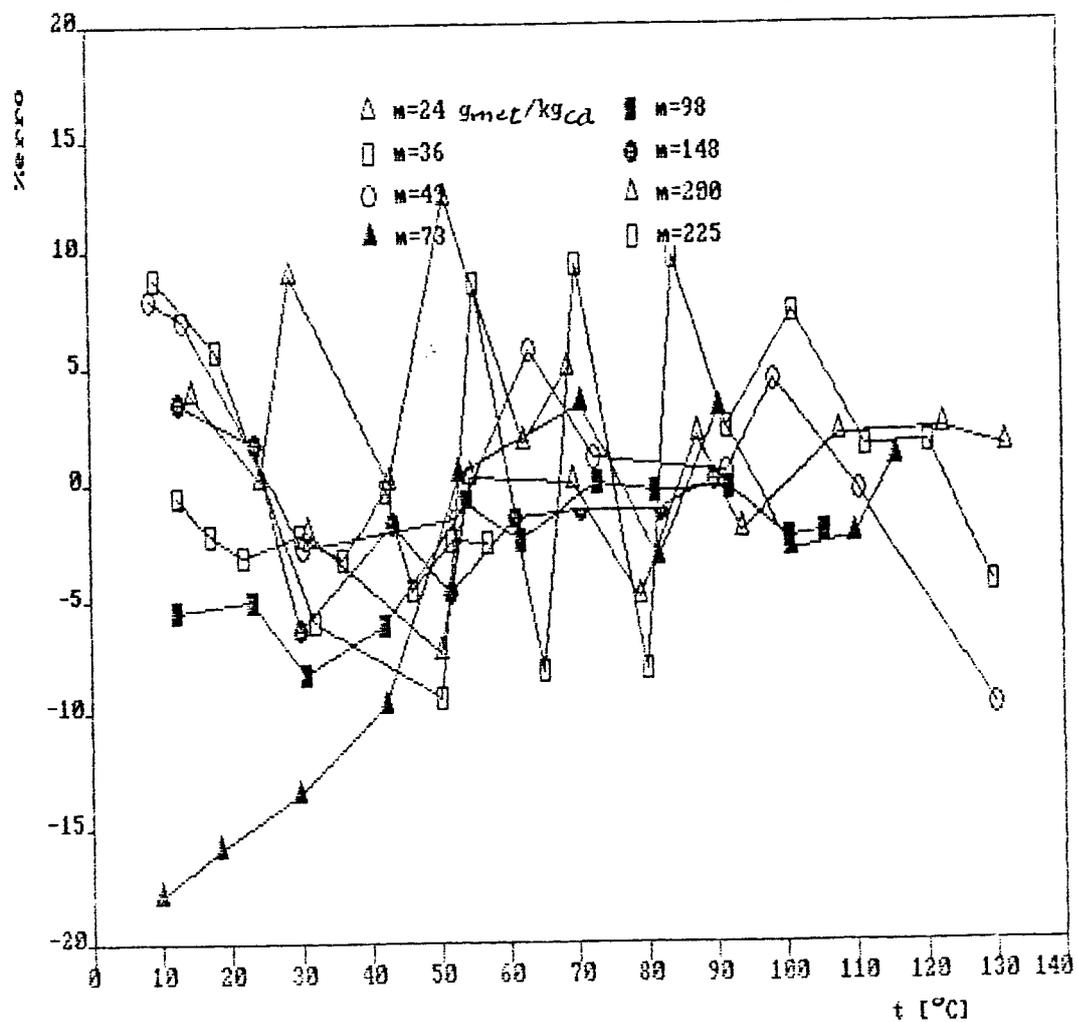


Figura V.35 - Desvios percentuais entre as condições de equilíbrio de pressões simuladas e experimentais conforme o modelo de Potencial Quadrático.

Fazendo uma análise paralela com o modelo de Potencial Linearizado, tem-se:

- a. Na figura V.30, nota-se que um ajuste da curva de 2<sup>o</sup> grau para os dados experimentais é satisfatório, pois praticamente todos os pontos experimentais se sobrepõem à curva ao contrário da figura V.25 do modelo de Potencial Linearizado. Isto é um indício de que o modelo se adequa bem a este tipo de ajuste.
- b. Na figura V.24, o mesmo tipo de observação ao item a é notado.
- c. Observa-se que há uma tendência de "estabilização" de desvios em torno de zero. É uma evidência da adequação do modelo aos dados experimentais. Os picos altos e baixos observados são, já como anteriormente comentado, devido principalmente ao fato de não atingirem o equilíbrio termodinâmico e também devido ao erro de leitura experimental.

O modelo de Potencial Quadrático apresentou um desvio médio percentual de erro de 4 % e um máximo de 10 %. A estimativa do erro relativa foi de 2,8 %. A faixa de temperatura estudada foi entre 10 a 130°C. A faixa de massa de metanol adsorvida no carvão ativado não teve restrições, isto é, foi estudada desde o início de adsorção até a saturação. Para todas estas faixas estudadas este modelo mostrou-se adequado.

O modelo de Potencial Quadrático é uma extensão do modelo de potencial linear, pois quando o coeficiente  $C(\xi)$  do Potencial Quadrático for nulo, este modelo se torna igual ao do Potencial Linear. O Potencial Quadrático tem a vantagem de se ajustar melhor.

## VI - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A partir dos resultados obtidos, chegou-se às seguintes conclusões:

1. A célula de medida e a instrumentação utilizada juntamente com a metodologia experimental para levantamento da curva de equilíbrio e determinação dos parâmetros dos modelos empíricos, que representam o equilíbrio termodinâmico do par adsorvente / adsorvato para baixa pressão, foram comprovadas para obtenções de dados experimentais confiáveis. Isto foi comprovado especificamente para o par carvão ativado carbono 119 / metanol puro.

### 2. - PARAMETROS DOS MODELOS MATEMÁTICOS ESTUDADOS PARA O PAR CARVÃO ATIVADO C 119 (CARBOMAFRA) / METANOL

Os parâmetros dos modelos matemáticos empíricos do par carvão ativado C 119 (Carbomafra)/metanol são:

#### a. Modelo de DUBININ-ASTAKHOV

$$n = 1$$

$$D = 1,33 \cdot 10^{-3}$$

$$w_0 = 0,368 \frac{\text{l}_{\text{metanol}}}{\text{kg}_{\text{carvão-ativado}}}$$

#### b. Modelo de RIOS

$$A(m) = 6,867 - 5,211(m/300) + 14,29[(m/300)^2] + 8,634[(m/300)^3]$$

$$B(m) = 2,031 - 4,048(m/300) + 9,919[(m/300)^2] - 6,127[(m/300)^3]$$

$$0 < m \leq 265 \frac{\text{g}_{\text{metanol}}}{\text{kg}_{\text{carvão-ativado}}}$$

c. Modelo de Potencial Linearizado

$$A(\xi) = 23,42 - 6,506 \cdot \xi + 779,9 \cdot \xi^2$$

$$B(\xi) = 0,9126 + 5,204 \cdot \xi - 4,536 \cdot \xi^2$$

$$\xi = [ \ln(m_0/m) ]^{0,25}$$

$$m_0 = 265 \text{ g}_{\text{metanol}} / \text{kg}_{\text{carvão-ativado}}$$

$$0 < m \leq 265 \text{ g}_{\text{metanol}} / \text{kg}_{\text{carvão-ativado}}$$

d. Modelo de DUBININ-ASTAKHOV Isotérmico

$$n = 1,34$$

$$D(T) = ( 3,426 - 12,88 \cdot \xi + 46,33 \cdot \xi^2 - 76,06 \cdot \xi^3 + 44,17 \cdot \xi^4 ) \cdot 10^{-4}$$

$$W_0(T) = \exp( 38,93 - 308,5 \cdot \phi + 493,6 \cdot \phi^2 + 249,7 \cdot \phi^3 - 1062 \cdot \phi^4 + 592,4 \cdot \phi^5 )$$

$$\xi = [ T(K) - 280 ] / 120$$

$$\phi = [ T(K) - 200 ] / 200$$

$$10 < t < 90 \text{ } ^\circ\text{C}$$

e. Modelo de RIOS Quadrático

$$A(m) = -0,2842 + 9,203 \cdot (m/300) - 18,28 \cdot (m/300)^2 + 12,76 \cdot (m/300)^3$$

$$B(m) = 1,867 - 12,12 \cdot (m/300) + 29,25 \cdot (m/300)^2 - 20,54 \cdot (m/300)^3$$

$$C(m) = 0,201 + 11,92 \cdot (m/300) - 30,63 \cdot (m/300)^2 - 24,48 \cdot (m/300)^3$$

$$0 < m \leq 265 \text{ g}_{\text{metanol}} / \text{kg}_{\text{carvão-ativado}}$$

f. Modelo de Potencial Quadrático

$$A(\xi) = -161,6 + 1535 \cdot \xi - 3339 \cdot \xi^2 + 3098 \cdot \xi^3$$

$$B(\xi) = 790,8 - 2060 \cdot \xi + 7259 \cdot \xi^2 - 6433 \cdot \xi^3$$

$$C(\xi) = -1633 + 6902 \cdot \xi - 14890 \cdot \xi^2 + 10820 \cdot \xi^3$$

$$\xi = ( [ \ln(m_0/m)^{0,25} ] ) - 0,5$$

$$m_0 = 265 \text{ g}_{\text{metanol}} / \text{kg}_{\text{carvão-ativado}}$$

$$0 < m \leq 265 \text{ g}_{\text{metanol}} / \text{kg}_{\text{carvão-ativado}}$$

3. - CONCLUSÕES COMPARATIVAS DOS MODELOS MATEMÁTICOS ESTUDADOS PARA O PAR CARVÃO ATIVADO C 119 (CARBOMAFRA) / METANOL

Nas tabelas VI.1 e VI.2 tem-se os seguintes valores para os modelos estudados:

- a. Percentagem de erro médio
- b. Percentagem de erro máximo
- c. Estimativa percentual do erro relativo em %
- d. Nível de significância da correlação da reta ajustada ao ponto experimental
- e. Faixa de temperatura do sistema estudado
- f. Faixa de massa de metanol adsorvida no carvão ativado estudada

modelos	% de erro médio	% de erro máximo	estimativa percentual do erro relativo	nível de significância da correlação linear
D-A	45 %	100 %	54 %	não foi significativo à nível de 10 %
RIOS	13 %	38 %	7,31 %	2 a 5 %
PL	12 %	40 %	11,2 %	5 %
DAI	4 %	12 %	3,7 %	-----
RQ	5,7 %	12 %	4,5 %	-----
PQ	4 %	10 %	2,8 %	-----

Tabela - VI.1

modelos	faixa de temperatura estudada [°C]	faixa de massa adsorvida no carvão ativado carbono 119 [g <sub>metanol</sub> /kg <sub>c.a.</sub> ]
D-A	10 a 130	-----
RIOS	10 a 130	não houve restrições
PL	10 a 130	não houve restrições
DAI	10 a 90	24 a 148
RQ	10 a 130	não houve restrições.
PQ	10 a 130	não houve restrições

Tabelas VI.1 - Tabelas comparativas de modelos de DUBININ-ASTAKHOV (D-A), RIOS e Potencial Linearizado (PL) e seus respectivos modelos estendidos: DUBININ-ASTAKHOV Isotérmico (DAI), RIOS Quadrático (RQ) e Potencial Quadrático (PQ).

Conforme visto na tabela VI.1, concluiu-se que, dos modelos estudados, os de RIOS e Potencial Linearizado se ajustaram melhor aos valores experimentais representativos do equilíbrio termodinâmico do par carvão ativado microporoso carbono 119 / metanol puro na faixa de temperatura e massa de metanol adsorvida citada acima. Ao contrário, o modelo de DUBININ-ASTAKHOV não ajustou ao par carvão ativado microporoso carbono 119 / metanol puro estudado.

Dos modelos estendidos, o Potencial Quadrático apresentou melhor resultado com percentagem de erro média de 4 %, embora o RIOS Quadrático apresente um resultado bem próximo de 5,7 %. Nestes modelos não houve restrições quanto à massa de metanol adsorvida no carvão. Na faixa de temperatura estudada de 10 a 130 °C, ajustaram-se muito bem. O modelo de DUBININ-ASTAKHOV Isotérmico, apesar de se ajustar bem (igual ao PQ de 4 %) em relação aos

modelos RQ e PQ, ficou limitado na faixa de temperatura e massa de metanol adsorvida no carvão ativado.

Portanto, de todos os modelos estudados, o que melhor se ajustou foi o de Potencial Quadrático.

4. Foi observado experimentalmente que para o par carvão ativado microporoso carbono 119 / metanol puro estudado o gráfico  $\ln(w)$  versus  $[T \cdot \ln(p^0/p)]^n$  não apresenta uma única reta, como modelo de DUBININ-ASTAKHOV prevê nas várias retas às temperaturas constantes (isotermas).

Como consequência os valores dos parâmetros encontrados do modelo empírico DUBININ-ASTAKHOV para o par carvão ativado microporoso carbono 119 / metanol puro não descreveram, de forma satisfatória, os valores determinados a partir de dados experimentais.

Foi proposta, assim, uma modificação deste modelo, de forma que os parâmetros  $D$  e  $W_0$  não sejam mais constantes, mas dependentes das temperatura. O erro percentual médio entre os valores experimentais e os calculados pelo modelo de DUBININ-ASTAKHOV Isotérmico para o par carvão ativado microporoso carbono 119 / metanol puro como já foi descrito na tabela VI.1 foi de 4 %.

5. Observou-se que para o par carvão ativado microporoso carbono 119 / metanol estudado, as isosteras do gráfico  $\ln(p)$  versus  $(-1/T)$  não são lineares como RIOS prevê, mas funções quadráticas.

Conclui-se, portanto, que as energias trocadas durante a adsorção à massa fixa é dependente da temperatura para o par carvão ativado microporoso carbono 119 / metanol.

Desta maneira, os valores dos parâmetros do par carvão ativado microporoso carbono 119 / metanol puro, calculados pelo modelo de RIOS apesar de descreverem da forma satisfatória, podem ser melhorados.

Desta maneira, foi proposta uma modificação deste modelo, de forma que as isosteras do gráfico  $\ln(p)$  versus  $(-1/T)$  não são lineares como RIOS prevê, mas funções quadráticas para o par carvão ativado microporoso carbono 119 / metanol puro estudado. A percentagem de erro médio entre os valores experimentais e os calculados pelo modelo de RIOS Quadrático foi de 5,7 %.

6. Observou-se que, para o par carvão ativado microporoso carbono 119 / metanol puro estudado, as isosteras do gráfico do modelo de Potencial Linearizado não são lineares como PONS e GRENIER prevêem, mas funções quadráticas.

A consequência disto é que os valores dos parâmetros do par carvão ativado microporoso carbono 119 / metanol puro, calculados pelo modelo de Potencial Linearizado, não descreveram de forma satisfatória os valores determinados a partir dos dados experimentais.

Assim, foi proposta uma modificação deste modelo de forma que as isosteras do gráfico  $R.T.\ln(p^0/p)$  versus  $t$  não são lineares como PONS e GRENIER prevêem, mas funções quadráticas para o par carvão ativado microporoso carbono 119 / metanol puro estudado. A percentagem de erro médio entre os valores experimentais e os calculados pelo modelo de Potencial Quadrático observada na tabela VI.1 foi de 4 % .

Sugerem-se para os futuros trabalhos de pesquisa nessa área:

- 1 - Um estudo com vários outros tipos de carvões ativados ainda com o mesmo adsorvato (metanol), a fim de encontrar o melhor tipo de carvão ativado que tenha o máximo de rendimento na produção de efeito frigorífico.
- 2 - Um estudo com outros tipos de adsorvatos, em particular a amônia por possuir uma alta entalpia de vaporização. Espera-se que com isto tenha maior rendimento na produção de efeito frigorífico.
- 3 - Um estudo da verificação da validade dos modelos : Dubinin-Astakhov Modificado, Rios Quadrático e Potencial Quadrático com outros tipos de carvões ativados. E estudar uma possível causa do desvio dos modelos originais.

## VII - BIBLIOGRAFIA

- BERING, B.P.; DUBININ, M.M.; SERPINSKY, V.V. - On thermodynamics of adsorption in micropores. J. Colloid Interface Sci. 38(1): 185-194, 1971.
- BERING, B.P.; DUBININ, M.M.; SERPINSKY, V.V. - Theory of volume filling for vapor adsorption. J. Colloid Interface Sci. 21: 378-396, 1966.
- BRUNAUER, S.; DEMING, L.S.; DEMING, W.S.; TELLER, E. - On a theory of the van der Waals adsorption of gases. J. Amer. Chem. Soc. 62: 1723-1731, 1940.
- BURDEN, R.L. & FAIRES, J.D. - Numerical analysis. Boston, (4<sup>a</sup> ed.) PWS-Kent; 1988.
- CENTENO, A.J. - Curso de estatística aplicada à biologia. Goiânia, Ed. Goiânia, 1982.
- CHAN, C.K. - Adsorption isotherms and heat of adsorption on Hydrogen, neon and nitrogen on activated charcoal. Cryogenics 24(9): 457-458, 1984.
- DUBININ, M.M. - Adsorption in micropores. J. Colloid Interface Sci. 23: 487-499, 1967.
- DUBININ, M.M.; - The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces. - Chem. Rev. 34: 235-241, 1960.

DUBININ, M.M.; - Theory of the bulk saturation of microporous activated charcoals during adsorption of gases and vapours. - Russian Journal of Physical Chemistry 39: 697-704, 1965.

DUBININ, M.M.; VISHNYAKOVA, M.M.; ZHUKOVSKAYA, E.G.; LEON'EV, E.A.; LUK'YANOVICH, V.M.; SARAKHOV, A.I. - Investigation of the porous structure of solids by sorption methods. The structure of intermediate pores and macropores of activated carbons. Russian Journal of Physical Chemistry 34: 959-964, 1960.

GREGG, S.J. & SING, K.S.W. - Adsorption surface area and porosity London and New York, Academic Press, 1982.

HUBER, U. ; STOECKLI, H.F. - A generalization of the filling of heterogeneous micropore systems. J. Colloid. Interface Sci. 67: 195-203, 1978.

ISMAIL, K.A.R. - Técnicas de medidas e instrumentação em engenharia. Campinas, UNICAMP, 1986.

IUPAC manual of symbols and terminology, Appendix 2, Pt. 1 .  
Colloid and Surface Chemistry Pure Appl. Chem. 31:578, 1972.

JAKUBOV, T.S.; KABANOVA, J.N.; SERPINSKY, V.V. - Temperature dependence of adsorption. J. Colloid Interface Sci. 79(1), 170-177, 1981.

MARSH, H. & RAND, B. - Third conference on industrial carbon and graphite. London and New York, Academic Press, (Soc. Chem. Ind.) p.93, 1970.

MOUTINHO, A. M. C. ; SILVA, M. E. S. F. ; CUNHA, M. A. C. M. I. Tecnologia de vácuo. Universidade Nova de Lisboa, 1975.

PASSOS, Evandro Ferreira. - Etude des couples charbon actif / methanol et de leur application a la refrigeration solaire. Lausanne, 1980. These (Docteur es Sciences/Techniques) - Ecole Polytechnique federale de Lausanne - EPFL.

PASSOS, E. ; MEUNIER, F. ; GIANOLA, J. C. - Thermodynamic performance improvement of an intermittent solar-powered refrigeration cycle using adsorption of methanol in activated carbon. Heat Recovery Systems 6(3):259-264, 1986.

PIERCE, C. ; WILEY, J. W. ; SMITH, N. - Capillarity and surface area of charcoal. J. Phys. Chem. 53:669-683, 1949.

PONS, M. & GRENIER, Ph. - A phenomenological adsorption equilibrium law extracted from experimental and theoretical considerations applied to the activated carbon + methanol pair. Carbon. 24(5): 615-625, 1986.

RAND, B. - On the empirical nature of the Dubinin-Radushkevich equation of adsorption. Journal of Colloid and Interface Science 56(2): 337-346, 1976

REID, R. C. ; PRAUSNITZ, J. M. ; SHERWOOD, T. K. - The properties of gases and Liquids. E. U. A., Mac Graw Hill Co, 1987.

RENON, H. Calcul sur ordinateur des equilibres liquide-vapeur et liquide-liquide. Paris, Ed. Technip. ; 1971.

RIOS, Jose Antonio Dermengi. - Contribution a l'etude d'un cycle de pompe a chaleur a adsorption a double effet utilisant le couple zeolithe 13X-eau. Paris, França, 1984. Tese (Doutor em Engenharia energética) - L'Universite Pierre et Marie Curie, Paris VI.

SILVEIRA, Vivaldo Junior. Montagem e desempenho de um refrigerador solar por adsorção física com produção de gelo. Campinas, 1990 Tese (Mestre em Engenharia de Alimentos) - Fac. Eng. Alim. - Universidade Estadual de Campinas.

STOECKLI, F. - A generalization of the Dubinin-Radushkevich equation for the filling of heterogeneous micropore systems. Journal of Colloid and Interface Science 59(1): 184-185, 1977.

YAMASHITA, Fábio. - Determinação da condutividade térmica de um carvão ativado microporoso em presença de metanol. Campinas, 1991. Tese (Mestre em Engenharia de Alimentos) - Fac. Eng. Alim. - Universidade Estadual de Campinas.

WEIBULL, W. - A statistical distribution function ou wide applicability. J. Appl. Mech. 18:293-297, 1911.

