

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ANDERSON MARCOS DIAS CANTELI

**RECUPERAÇÃO DO AROMA DE CAFÉ, BENZALDEÍDO, EM COLUNA DE
ADSORÇÃO UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO**

CURITIBA

2013

ANDERSON MARCOS DIAS CANTELI

**RECUPERAÇÃO DO AROMA DE CAFÉ, BENZALDEÍDO, EM COLUNA DE
ADSORÇÃO UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos do setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Alimentos.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Luciana Igarashi Mafra.

Co-Orientadora: Prof.^a Dr.^a Agnes de Paula Scheer.

CURITIBA

2013

Canteli, Anderson Marcos Dias

Recuperação do aroma de café, benzaldeído, em coluna de adsorção utilizando carvão ativado / Anderson Marcos Dias Canteli. – Curitiba, 2013.

129 f. : il.; graf., tab.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos.

Orientadora: Luciana Igarashi Mafra

Coorientadora: Agnes de Paula Scheer

1. Café - Adsorção - Carvão ativado. I. Mafra, Luciana Igarashi.
II. Scheer, Agnes de Paula. III. Título.

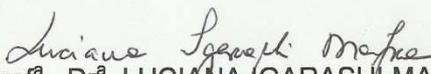
CDD 663.93

ANDERSON MARCOS DIAS CANTELI

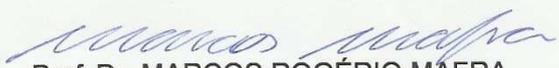
**RECUPERAÇÃO DO AROMA DE CAFÉ, BENZALDEÍDO, EM
COLUNA DE ADSORÇÃO UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, da Universidade Federal do Paraná, pela Comissão formada pelos professores:

Orientadora:


Prof.^a. Dr.^a. LUCIANA GARASHI MAFRA
Setor de Tecnologia, UFPR


Prof. Dr. MARCELINO LUIZ GIMENES
Centro de Tecnologia, UEM


Prof. Dr. MARCOS ROGÉRIO MAFRA
Setor de Tecnologia, UFPR

Curitiba, 19 de março de 2013.

DEDICATÓRIA

Aos meus pais e irmã, pelo apoio e incentivo em todos os momentos de minha vida.

Aos meus amigos e companheira pelo apoio em todas as ocasiões.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por fornecer saúde necessária durante esses dois anos para conduzir este trabalho.

Aos meus pais Alceu e Margarida pelo apoio durante toda esta caminhada. A minha irmã Vanessa pelo apoio e paciência.

As minhas orientadoras Prof.^a Dr.^a Luciana Igarashi-Mafra e Prof.^a Dr.^a Agnes de Paula Sheer, pelos valiosos ensinamentos, pela construtiva troca de ideias, pelo empenho, dedicação e paciência durante esta caminhada.

Ao Prof. Dr. Marcos R. Mafra, pela ajuda e apoio em vários momentos desta jornada, contribuindo com inúmeras sugestões.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos pela oportunidade de realização deste trabalho. A CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

Ao secretário do PPGEAL, Paulo Krainski, pela paciência e auxílio durante o mestrado.

Aos amigos do LATOS, Heron, Thiago, João, Priscila, Paola, Aline, por todos os bons momentos e inúmeras contribuições para dias mais canequianos.

As amigas Dani, Érika e Paola pela grande ajuda, ensinamentos e paciência em momentos de dificuldades.

A minha colaboradora de iniciação científica, Pollyanna, pela colaboração e amizade.

A laboratorista Sheila por sua inestimável ajuda em vários momentos durante este trabalho.

Aos amigos de Republica Jardins pelos momentos de descontração.

A minha companheira Vanessa pela compreensão e ajuda nos momentos difíceis.
Por proporcionar momentos de felicidade e alegria.

E a todos os amigos que contribuíram de alguma forma com este trabalho.

*“As long as you long for the whole, you
can't get a part of at all”*

Tobias Sammet - Avantasia

RESUMO

O consumo de cafés especiais, dentre eles o café solúvel, tem aumentado nos últimos anos. Entretanto, durante o processamento do café solúvel ocorrem perdas de compostos importantes relacionados ao aroma e sabor característicos do café. Estes compostos podem ser recuperados de uma solução aquosa e reincorporados ao produto final. Geralmente o processo de recuperação utiliza processos térmicos que, além de envolver altos gastos energéticos, podem causar degradações devido às altas temperaturas empregadas. Um processo alternativo que se apresenta promissor é a adsorção. Neste trabalho foi avaliado o processo de adsorção em leito fixo, utilizando carvão ativado (Carbomafra 119®) como adsorvente, para recuperar o benzaldeído presente em corrente aquosa. Alguns parâmetros operacionais foram avaliados, tais como a vazão de alimentação ($3,92 - 11,79 \text{ mL min}^{-1}$), altura do leito ($3 - 9 \text{ cm}$), concentração inicial ($91,95 - 444,91 \text{ mg L}^{-1}$) e diâmetro interno da coluna ($6,2 - 12,2 \text{ mm}$). Todos os experimentos em leito fixo foram conduzidos a $20 \text{ }^\circ\text{C}$. O estudo em leito fixo mostrou que com aumento da vazão, a capacidade do leito, capacidade total e tempo de saturação diminuem. Efeito antagônico foi observado para o aumento da altura do leito. O aumento da concentração inicial provocou uma maior adsorção do aroma. O diâmetro interno foi avaliado de quatro formas distintas: i) mantendo vazão e massa de adsorvente constantes; ii) mantendo vazão e altura do leito constantes; iii) mantendo velocidade e massa de adsorvente constantes; iv) mantendo velocidade e altura do leito constantes. Resultados indicam que menores diâmetros apresentam melhor eficiência de recuperação. Os dados obtidos em leito fixo, nas variadas condições, foram descritos utilizando os modelos de Thomas, Yoon e Nelson, Clark, Yan e BDST. Os modelos de Yan e Yoon e Nelson foram os que apresentaram melhores predições dos dados. O modelo de Yoon e Nelson foi o que apresentou os menores desvios em relação aos dados experimentais obtidos. O modelo BDST foi utilizado para estudo de *scale up*, apresentando bons resultados.

Palavras-chave: Curva de ruptura, recuperação de aroma, benzaldeído, modelagem, carvão ativado.

ABSTRACT

The consumption of specialty coffee in Brazil, including instant coffee, has increased in recent years due to rising incomes of the Brazilians. However, during the coffee processing may occur losses of important aroma and flavor compounds. These compounds can be recovered from aqueous solutions and reincorporated into the final product. Usually, this separation takes place through thermal processes, which besides involving high energy costs may cause degradation due to high temperatures used. An alternative process, which appears to be promising, is the adsorption. This work evaluated the adsorption process in fixed bed, using activated carbon (Carbomafra 119 ®) as adsorbent, to recover the benzaldehyde, present in aqueous stream. Some operational parameters were evaluated, such as feed flow rate (3,92 – 11,79 mL min⁻¹), bed height (3 – 9 cm), inlet concentration (91,95 – 444,91 mg L⁻¹) and the column inner diameter (6,2 – 12,2 mm). The fixed bed study shows that an increasing of the flow rate causes a decrease in the capacity of the bed, total capacity and saturation time. An antagonistic effect was observed for increasing the bed height. An increase in the inlet concentration causes higher adsorption of the aroma. The inner diameter was evaluated in four different ways: i) keeping constant flow rate and adsorbent mass; ii) keeping flow rate and bed height constant; iii) keeping fluid velocity and mass of adsorbent constant; iv) keeping fluid velocity and bed height constant; Results show that smaller diameters have better recovery efficiency. The data obtained in fixed bed experiments were described using the Thomas, Yoon and Nelson, Clark, Yan and BDST models. The Yan and Yoon and Nelson models showed the best predictions of the experimental data. The model of Yoon and Nelson was the one with the smallest deviations from the experimental data. The BDST model was used to study the scaling up of the process, showing good results.

Keywords: Breakthrough curve, aroma recovery, benzaldehyde, modeling, activated carbon.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1 - ROTA DO CAFÉ.....	23
FIGURA 2 - DIFERENÇA ENTRE OS GRÃOS DE CAFÉ ROBUSTA E ARÁBICA..	25
FIGURA 3 - DIAGRAMA DE BLOCOS DO PROCESSAMENTO DO CAFÉ SOLÚVEL.....	26
FIGURA 4 - ESTRUTURA QUÍMICA DO BENZALDEÍDO.....	32
FIGURA 5 - ETAPAS DO PROCESSO DE ADSORÇÃO.....	36
FIGURA 6 - ILUSTRAÇÃO CONCEITUAL DO CARVÃO ATIVADO GRANULAR....	39
FIGURA 7 - COMPARATIVO ENTRE A CURVA DE RUPTURA E A POSIÇÃO DA ZONA DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA.....	46
FIGURA 8 - ALTURA DO LEITO.....	47
FIGURA 9 - CÁLCULO DA CAPACIDADE DA COLUNA.....	48
FIGURA 10 - COLUNA DE ADSORÇÃO DE LEITO FIXO.....	61
FIGURA 11 - SISTEMA DE BANCADA - 1 – AGITADOR MAGNÉTICO; 2 – RECIPIENTE DE ARMAZENAGEM DE SOLUÇÃO; 3 – BOMBA PERISTÁLTICA; 4 – COLUNA DE ADSORÇÃO; 5 – MEDIDOR DE TEMPERATURA; 6 – RECIPIENTE DE EFLUENTE; 7 – BANHO TERMOSTÁTICO.....	64
FIGURA 12 - ESPECTRO DE VARREDURA DO BENZALDEÍDO.....	70
FIGURA 13 - CURVA ANALÍTICA PARA A QUANTIFICAÇÃO DE BENZALDEÍDO.	71
FIGURA 14 - COMPARAÇÃO ENTRE AS METODOLOGIAS ANALÍTICAS HPLC E ESPECTROFOTOMÉTRICA.....	73
FIGURA 15 - RESPOSTA DO PLANEJAMENTO FATORIAL FRACIONADO 2^{5-1} ...	74
FIGURA 16 - ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO BENZALDEÍDO. T = 20°C, t = 24 HORAS, AGITAÇÃO = 150 min ⁻¹ - MODELOS DE LANGMUIR E FREUNDLICH.	76
FIGURA 17 - CURVAS DE RUPTURA, EFEITO DA VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO...	81
FIGURA 18 - CURVAS DE RUPTURA, EFEITO DA ALTURA DO LEITO.....	83
FIGURA 19 - CURVAS DE RUPTURA, EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL....	85

FIGURA 20 - GRAFICO DA PORCENTAGEM DE CONCENTRAÇÃO DE SAÍDA <i>versus</i> A CAPACIDADE DO LEITO PARA AS CONCENTRAÇÕES INICIAIS ESTUDADAS.....	87
FIGURA 21 - CURVAS DE RUPTURA, EFEITO DO DIÂMETRO (VAZÃO CONSTANTE).....	89
FIGURA 22 - CURVAS DE RUPTURA, EFEITO DO DIÂMETRO (VAZÃO E ALTURA CONSTANTE).....	90
FIGURA 23 - CURVAS DE RUPTURA, EFEITO DO DIÂMETRO (VELOCIDADE CONSTANTE).....	92
FIGURA 24 - CURVAS DE RUPTURA, EFEITO DO DIÂMETRO (VELOCIDADE E ALTURA CONSTANTE).....	94
FIGURA 25 - VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO <i>VERSUS</i> O COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA (K_{TH}).....	95
FIGURA 26 - COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E TEÓRICOS DAS CURVAS DE RUPTURA PARA A ADSORÇÃO DE BENZALDEÍDO EM CARVÃO ATIVADO EM LEITO FIXO UTILIZANDO O MODELO DE THOMAS. VALORES EXPERIMENTAIS SÃO APRESENTADOS PELOS PONTOS, E A PREDIÇÃO DO MODELO É REPRESENTADA PELAS LINHAS. (a) EFEITO DA VAZÃO. (b) EFEITO DA ALTURA. (c) EFEITO DO DIÂMETRO (VAZÃO E MASSA CONSTANTES) (c) EFEITO DO DIÂMETRO (VAZÃO E ALTURA CONSTANTES). e) EFEITO DO DIÂMETRO (VELOCIDADE E MASSA CONSTANTES). (f) EFEITO DO DIÂMETRO (VELOCIDADE E ALTURA CONSTANTES).....	96
FIGURA 27 - COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E TEÓRICOS DAS CURVAS DE RUPTURA PARA A ADSORÇÃO DE BENZALDEÍDO EM CARVÃO ATIVADO EM LEITO FIXO UTILIZANDO O MODELO DE YOON E NELSON. VALORES EXPERIMENTAIS SÃO APRESENTADOS PELOS PONTOS, E A PREDIÇÃO DO MODELO É REPRESENTADA PELAS LINHAS. (a) EFEITO DA VAZÃO. (b) EFEITO DA ALTURA. (c) EFEITO DO DIÂMETRO (VAZÃO E MASSA CONSTANTES). (d) EFEITO DO DIÂMETRO (VAZÃO E ALTURA CONSTANTES). (e) EFEITO DO DIÂMETRO (VELOCIDADE E MASSA CONSTANTES). (f) EFEITO DO DIÂMETRO (VELOCIDADE E ALTURA CONSTANTES).....	101

FIGURA 28 - COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E TEÓRICOS DAS CURVAS DE RUPTURA PARA A ADSORÇÃO DE BENZALDEÍDO EM CARVÃO ATIVADO EM LEITO FIXO UTILIZANDO O MODELO DE CLARK. VALORES EXPERIMENTAIS SÃO APRESENTADOS PELOS PONTOS, E A PREDIÇÃO DO MODELO É REPRESENTADA PELAS LINHAS. (a) EFEITO DA VAZÃO. (b) EFEITO DA ALTURA. (a) EFEITO DO DIÂMETRO (VAZÃO E MASSA CONSTANTES) (b) EFEITO DO DIÂMETRO (VAZÃO E ALTURA CONSTANTES). (c) EFEITO DO DIÂMETRO (VELOCIDADE E MASSA CONSTANTES). (d) EFEITO DO DIÂMETRO (VELOCIDADE E ALTURA CONSTANTES).	105
FIGURA 29 - COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E TEÓRICOS DAS CURVAS DE RUPTURA PARA A ADSORÇÃO DE BENZALDEÍDO EM CARVÃO ATIVADO EM LEITO FIXO UTILIZANDO O MODELO DE YAN. VALORES EXPERIMENTAIS SÃO APRESENTADOS PELOS PONTOS, E A PREDIÇÃO DO MODELO É REPRESENTADA PELAS LINHAS. (a) EFEITO DA VAZÃO. (b) EFEITO DA ALTURA. (c) EFEITO DO DIÂMETRO (VAZÃO E MASSA CONSTANTES) (d) EFEITO DO DIÂMETRO (VAZÃO E ALTURA CONSTANTES). (e) EFEITO DO DIÂMETRO (VELOCIDADE E MASSA CONSTANTES). (f) EFEITO DO DIÂMETRO (VELOCIDADE E ALTURA CONSTANTES).	108
FIGURA 30 - LINHAS ISO-CONCENTRAÇÃO PARA BREAKTHROUGHS DE 0,20, 0,40, 0,50 E 0,60 PARA DIFERENTES ALTURAS DE LEITO. $C_0 = 431,7 \text{ mg L}^{-1}$; $V = 17,72 \text{ cm min}^{-1}$; $D = 9,2 \text{ mm}$; $Z = 3, 6 \text{ E } 9 \text{ cm}$ DE ALTURA.	109
FIGURA 31 - COMPARATIVO ENTRE OS MODELOS DE YOON E NELSON, YAN E CLARK COM OS DADOS EXPERIMENTAIS REFERENTES AO ENSAIO 1.	112
FIGURA 32: COMPARATIVO ENTRE OS MODELOS DE YOON E NELSON, YAN E CLARK COM OS DADOS EXPERIMENTAIS REFERENTES AO ENSAIO 3.	113

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DE ADSORVENTES UTILIZADOS COMERCIALMENTE.....	38
TABELA 2: PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO BENZALDEÍDO.....	56
TABELA 3: ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS DO CARVÃO ATIVADO GRANULAR DE CASCA DE COCO 119 CARMOMAFRA®.....	57
TABELA 4: DADOS DAS CARACTERÍSTICAS TEXTURAS DO CARVÃO ATIVADO GRANULAR DE CASCA DE COCO CARMOMAFRA® 119.....	57
TABELA 5: VALORES UTILIZADOS NO PLANEJAMENTO FATORIAL FRACIONADO 2^{5-1}	59
TABELA 6: DADOS INICIAIS DAS CURVAS DE RUPTURAS ESTUDADAS.....	65
TABELA 7: CONCENTRAÇÃO E COEFICIENTE DE VARIAÇÃO DOS PONTOS DA CURVA ANALÍTICA DO BENZALDEÍDO.....	72
TABELA 8: PARÂMETROS DAS RETAS DE COMPARAÇÃO ENTRE METODOLOGIAS.....	73
TABELA 9: ESTIMATIVA DOS EFEITOS PARA q_{eq}	75
TABELA 10: PARÂMETROS DOS MODELOS DE LANGMUIR E FREUNDLICH....	77
TABELA 11: POROSIDADE DO LEITO.....	78
TABELA 12: TEMPO DE RESIDÊNCIA SUPERFICIAL E TEMPO DE RESIDÊNCIA VERDADEIRO.....	79
TABELA 13: CONDIÇÕES UTILIZADAS PARA AVALIAR O EFEITO DA VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO.....	80
TABELA 14: DADOS OBTIDOS ATRAVÉS DAS CURVAS DE RUPTURA – EFEITO DA VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO.....	82
TABELA 15: CONDIÇÕES UTILIZADAS PARA AVALIAR O EFEITO DA ALTURA DO LEITO.....	82
TABELA 16: DADOS OBTIDOS ATRAVÉS DAS CURVAS DE RUPTURA – EFEITO DA ALTURA.....	84
TABELA 17: CONDIÇÕES UTILIZADAS PARA AVALIAR O EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL.....	85
TABELA 18: DADOS OBTIDOS ATRAVÉS DAS CURVAS DE RUPTURA – EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL.....	86

TABELA 19: CONDIÇÕES UTILIZADAS PARA AVALIAR O EFEITO DO DIAMETRO (VAZÃO E MASSA CONSTANTE)	88
TABELA 20: DADOS OBTIDOS POR MEIO DAS CURVAS DE RUPTURA – EFEITO DO DIÂMETRO (VAZÃO E MASSA CONSTANTE).....	89
TABELA 21: CONDIÇÕES UTILIZADAS PARA AVALIAR O EFEITO DIAMETRO (VAZÃO E ALTURA CONSTANTE).	90
TABELA 22: DADOS OBTIDOS POR MEIO DAS CURVAS DE RUPTURA – EFEITO DO DIÂMETRO (VAZÃO E ALTURA CONSTANTE).....	91
TABELA 23: CONDIÇÕES UTILIZADAS PARA AVALIAR O EFEITO DIAMETRO (VELOCIDADE CONSTANTE).....	92
TABELA 24: DADOS OBTIDOS POR INTERMÉDIO DAS CURVAS DE RUPTURA – EFEITO DO DIÂMETRO (VELOCIDADE CONSTANTE).....	93
TABELA 25: CONDIÇÕES UTILIZADAS PARA AVALIAR O EFEITO DIAMETRO (VELOCIDADE E ALTURA CONSTANTE).	93
TABELA 26: DADOS OBTIDOS POR INTERMÉDIO DAS CURVAS DE RUPTURA – EFEITO DO DIÂMETRO (VELOCIDADE E ALTURA CONSTANTE).	93
TABELA 27: PARÂMETROS AJUSTADOS PELO MODELO DE THOMAS PARA A ADSORÇÃO DE BENZALDEÍDO EM CARVÃO ATIVADO DE TODOS OS ENSAIOS.	98
TABELA 28: PARÂMETROS AJUSTADOS PELO MODELO DE YOON AND NELSON PARA A ADSORÇÃO DE BENZALDEÍDO EM CARVÃO ATIVADO DE TODOS OS ENSAIOS.....	100
TABELA 29: PARÂMETROS AJUSTADOS PELO MODELO DE CLARK PARA A ADSORÇÃO DE BENZALDEÍDO EM CARVÃO ATIVADO DE TODOS OS ENSAIOS.	104
TABELA 30: PARÂMETROS AJUSTADOS PELO MODELO DE YAN PARA A ADSORÇÃO DE BENZALDEÍDO EM CARVÃO ATIVADO DE TODOS OS ENSAIOS.	107
TABELA 31: PARAMETROS DO MODELO BDST.	110
TABELA 32: PREDIÇÃO DO TEMPO DE SATURAÇÃO PELO MODELO BDST ..	110

LISTA DE SÍMBOLOS

A	—	Parâmetro do modelo de Clark;
A	—	Parâmetro do modelo de Yan;
C_B	—	Concentração de <i>breakpoint</i> (mg L^{-1});
C_{eq}	—	Concentração da solução no equilíbrio (mg L^{-1});
C_L	—	Concentração no limite de operação (mg L^{-1});
C_0	—	Concentração inicial de benzaldeído (mg L^{-1});
C_t	—	Concentração de benzaldeído no tempo t (mg L^{-1});
D	—	Diâmetro da coluna (mm);
D_f	—	Coefficiente de difusão ($\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$);
E	—	Porosidade do leito;
E_{BDST}	—	Erro de t_{sat} do modelo BDST (%);
E_T	—	Erro em relação ao tempo de 50 % de saturação (%);
E_{qleito}	—	Erro em relação a capacidade do leito (%);
E_{qtotal}	—	Erro em relação a capacidade total do leito (%);
K_{BDST}	—	Coefficiente de transferência de massa ($\text{mL mg}^{-1} \text{min}^{-1}$);
K_{CL}	—	Constante cinética Clark (min^{-1});
K_F	—	Constante de Freundlich ($\text{mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$);
K_L	—	Constante de Langmuir (L mg^{-1});
K_{TH}	—	Constante cinética de Thomas (mL (min mg)^{-1});
K_{YN}	—	Constante cinética de Yoon e Nelson (min^{-1});
M	—	Massa de adsorvente (g);
N	—	Fator de intensidade da adsorção;
H	—	Aproveitamento do adsorvente;
N_0	—	Capacidade de adsorção (mg mL^{-1});
P	—	Desempenho da coluna (%);
P	—	Densidade da água (g mL^{-1});
Q	—	Vazão de alimentação da coluna (mg min^{-1});
q_{batelada}	—	Capacidade do adsorvente na saturação em batelada (mg g^{-1});
Q_{esferas}	—	Quantidade de esferas presente no leito fixo;

q_{eq}	— Quantidade em massa de adsorvato retida por massa de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1});
q_{leito}	— Capacidade do leito ($\text{mg}_{\text{benzaldeído}} \text{g}_{\text{adsorvente}}^{-1}$);
q_{max}	— Limite de saturação do adsorvente (mg g^{-1});
q_t	— Quantidade em massa de adsorvato retida por massa de adsorvente em um tempo t (mg g^{-1});
q_{total}	— Quantidade total de benzaldeído recuperada na coluna (mg);
q_{TH}	— Capacidade máxima de sorção do adsorvente de Thomas (mg g^{-1});
q_{YAN}	— Capacidade do leito de Yan (mg g^{-1});
q_{YN}	— Capacidade máxima de adsorção do adsorvente de Yoon e Nelson (mg);
R	— Taxa de adsorção, ($\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$);
R_L	— Fator de separação;
SQE	— Soma dos quadros dos erros;
T	— Tempo (min);
$TCLV$	— Tempo de residência superficial (min);
TRV	— Tempo de residência verdadeiro (min);
t_{sat}	— Tempo para que o leito seja saturado (min);
T	— Tempo necessário para que o adsorvente chegue a 50% da sua saturação (min);
U_0	— Velocidade superficial (cm min^{-1});
V	— Velocidade do fluido (cm min^{-1});
V	— Volume da solução (L);
V_{leito}	— Volume ocupado pelo adsorvente dentro do leito (mL);
V_L	— Volume do leito (mL);
V_{out}	— Volume de efluente (mL);
V_V	— Volume de vazios do leito (mL);
χ^2	— chi quadrado;
Z	— Altura do leito (cm).

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
1.1 OBJETIVO GERAL	20
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	20
2 REVISÃO DA LITERATURA	22
2.1 HISTÓRIA DO CAFÉ	22
2.2. CAFÉ	24
2.3 PROCESSAMENTO DO CAFÉ SOLÚVEL.....	25
2.4 AROMAS DO CAFÉ.....	31
2.5 PROCESSOS DE RECUPERAÇÃO DE AROMAS	32
2.6 RECUPERAÇÃO DE AROMAS E OUTROS COMPONENTES POR ADSORÇÃO	33
2.7 ADSORÇÃO.....	36
2.8 ADSORVENTES.....	37
2.8.1 Carvão ativado.....	38
2.9 FATORES QUE INFLUENCIAM NA ADSORÇÃO.....	40
2.10 ADSORÇÃO EM BATELADA.....	41
2.10.1 Isotermas	43
2.10.1.1 Isoterma de Langmuir	43
2.10.1.2 Isoterma de Freundlich	44
2.11 ADSORÇÃO EM LEITO FIXO.....	44
2.12 MODELOS MATEMÁTICOS.....	48
2.12.1 Modelo de Thomas	49
2.12.2 Modelo de Yoon e Nelson.....	51
2.12.3 Modelo de Clark.....	52
2.12.4 Modelo de Yan.....	53

2.12.5 Modelo “bed depth service time” (BDST).....	53
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	56
3.1 ADSORVATO.....	56
3.2 ADSORVENTE	56
3.3 METODOLOGIA ANALÍTICA	58
3.4 ADSORÇÃO DO BENZALDEÍDO EM BATELADA.....	58
3.4.1 Planejamento Fatorial	58
3.4.2 ISOTERMA DE ADSORÇÃO.....	59
3.5 ADSORÇÃO DO BENZALDEÍDO EM COLUNAS	60
3.5.1 Colunas de adsorção	60
3.6.2 Porosidade do Leito	62
3.6.3 Tempo de contato do leito vazio	63
3.6.4 Processo de adsorção do benzaldeído em coluna	64
3.6.5 Modelos Matemáticos	67
3.6.6 Análises dos erros	67
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	70
4.1 METODOLOGIA ANALÍTICA.....	70
4.1.1 Linearidade	70
4.1.2 Precisão.....	71
4.1.3 Comparação entre as metodologias espectrofotométricas e HPLC	72
4.2 ESTUDO DA ADSORÇÃO EM BATELADA.....	74
4.3 ISOTERMA DE ADSORÇÃO	75
4.4 ESTUDO DA ADSORÇÃO DE BENZALDEÍDO EM COLUNA	77
4.4.1 Porosidade do Leito	77
4.4.2 Tempo de residência	78
4.4.3 Efeito da Vazão de Alimentação.....	80
4.4.4 Efeito da Altura do Leito.....	82

4.4.5 Efeito da Concentração Inicial	84
4.4.6 Efeito do Diâmetro	87
4.5 MODELAGEM.....	94
4.5.1 Modelo de Thomas	95
4.5.2 Modelo de Yoon e Nelson.....	99
4.5.3 Modelo de Clark.....	103
4.5.4 Modelo de Yan.....	106
4.5.5 Modelo BDST	109
4.5.6 Comparação entre os modelos empregados para prever os dados experimentais	111
5 CONCLUSÃO.....	114
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	116
REFERÊNCIAS.....	117
ANEXOS	129

1 INTRODUÇÃO

O café é uma bebida muito consumida e apreciada no Brasil e no mundo. No período entre novembro de 2011 e outubro de 2012, foram consumidas no Brasil cerca de 20,3 milhões de sacas de café, um acréscimo de 3,09 % em relação ao mesmo período anterior correspondente. O consumo per capita foi de 6,23 kg de café em grão ou 4,98 % de café torrado, o que corresponde a quase 83 litros de café consumidos por brasileiros em 2012, aumento superior a 2,0 % em relação ao período correspondente. Estes números superam países como Estados Unidos, Itália e França, ficando atrás somente dos países nórdicos com volume próximo de 13 kg de café torrado por habitante por ano (ABIC, 2013).

Entretanto, este aumento do consumo é menor do que o esperado pela Associação Brasileira de Indústria do Café (ABIC), o que ocorre devido ao aumento do consumo de cafés gourmet, *premium*, superiores e do uso de máquinas de expresso domésticas em decorrência do aumento renda da população (ABIC, 2013).

Devido ao aumento na demanda de cafés especiais, principalmente o café instantâneo ou solúvel, há a necessidade de se desenvolver técnicas mais eficientes e eficazes para a produção destes tipos de café. No entanto, mesmo com grandes investimentos em plantas industriais sofisticadas e com alta tecnologia, durante o processamento do café solúvel ocorrem degradações de compostos responsáveis pelo aroma e sabor característicos do café. Entretanto, estes compostos podem ser recuperados através de uma corrente líquida proveniente da condensação de um spray de água (para desprender o aroma) contendo N_2 utilizado para carregar os aromas até um condensador KROGER CO (1970).

Numerosas técnicas têm sido desenvolvidas visando recuperar estes compostos aromáticos, como, por exemplo, a pervaporação, a extração supercrítica e a separação líquido-vapor.

Entretanto, por estes compostos aromáticos estarem presentes em concentrações muito baixas (FLAMENT & BESSIÈRE-THOMAS, 2002), algumas técnicas, como a adsorção, são mais atrativas para a recuperação destes compostos.

Alguns trabalhos já foram realizados utilizando a adsorção em batelada de aromas do café, como o benzaldeído (RAJORIYA, *et al.*, 2007; ZUIM, *et al.*, 2011), o ácido acético (ZUIM, *et al.*, 2011) e o álcool feniletílico (CARPINÉ, 2011), mostrando

que a adsorção é uma técnica que pode ser utilizada com eficiência na recuperação ou remoção de compostos aromáticos do café. CARPINÉ (2011) também avaliou a adsorção do álcool feniletílico em leito fixo.

O benzaldeído é um dos compostos responsáveis pelo sabor único da bebida café, devido ao seu poderoso odor doce. Entretanto durante o processamento do café solúvel, parte deste componente é perdido e se faz necessário sua recuperação para ser incorporado ao café solúvel afim de manter a qualidade do produto o mais próximo possível do café produzido tradicionalmente.

O estudo da adsorção em leito fixo permite determinar parâmetros importantes, tais como as dimensões do sistema, tempo de contato e fluxo. Além disso, a adsorção em leito fixo tem diversas vantagens em relação ao estudo em batelada, tais como a facilidade de operação, construção, *scale up* e possibilidade de automação.

Neste trabalho foi realizado o estudo da adsorção em coluna de leito fixo, utilizando carvão ativado proveniente de cascas de coco, para a recuperação de um componente importante para a composição do sabor característico do café, o benzaldeído, avaliando diversos parâmetros operacionais.

1.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo avaliar o processo de adsorção em carvão ativado utilizando coluna de leito fixo, com a finalidade de recuperar um dos componentes aromáticos do café, o benzaldeído.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Obter experimentalmente dados que permitam a construção de curvas de ruptura avaliando os seguintes parâmetros:

- ✓ Efeito do diâmetro de coluna;
- ✓ Efeito da altura do leito da coluna;
- ✓ Efeito da vazão de alimentação da coluna;
- ✓ Efeito da concentração de alimentação do leito.

Por fim, modelar as curvas de ruptura utilizando modelos clássicos presentes na literatura.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 HISTÓRIA DO CAFÉ

A primeira referência registrada em manuscritos sobre o café é datada do ano de 575 DC, no lêmén. Inicialmente, o café era consumido pelos etíopes na forma de fruto macerado ou misturado em banha para a refeição. Somente em meados do século X que os frutos começaram a ser fervidos em água utilizando a infusão. Já o processo de torrefação só foi desenvolvido no século XIV, quando a bebida adquiriu forma e gosto como a conhecemos hoje (MARTINS, 2008).

A planta de café é originária da Etiópia, na região de Kafa. Entretanto foi a Arábia que difundiu a cultura do café. Seu nome deriva da palavra árabe “qahwa”, que significa vinho. E por isso, o café era conhecido como “vinho da Arábia”, quando se difundiu pela Europa durante o século XIV (ABIC, 2012a). Nesta época as rotas marítimas mercantilistas eram dominadas pelos árabes, que detinham conhecimento sobre o cultivo do café. Deste modo, a bebida se difundiu no mundo árabe, e rapidamente atingiu a Europa (1615) (MARTINS, 2008).

A partir do século XVII o café, que era produzido somente pelo árabes até então, passa a ser produzido em colônias de exploração Holandesas (Sumatra) e francesas (Sandwich e Bourbon). Com o sucesso da bebida, Espanha e Portugal iniciam o cultivo da planta em suas colônias na América, quando chega ao Brasil no século XVIII (MARTINS, 2008; ABIC, 2012a).

Nesta época a economia brasileira era dominada pela extração do ouro e cultivo da cana de açúcar, e as colônias francesas e holandesas atendiam a demanda do consumo do café na Europa. Por isto, o café só foi começar a ser cultivado no Brasil comercialmente no final do século XVIII, e ganhou força com a vinda da família real no ano de 1808, que foi sacramentada com a abertura dos portos para as nações amigas em 1815 (MARTINS, 2008).

A Figura 1 apresenta a rota que o café fez, saindo da região de Kafa, até a sua chegada à Europa (MARTINS, 2008).

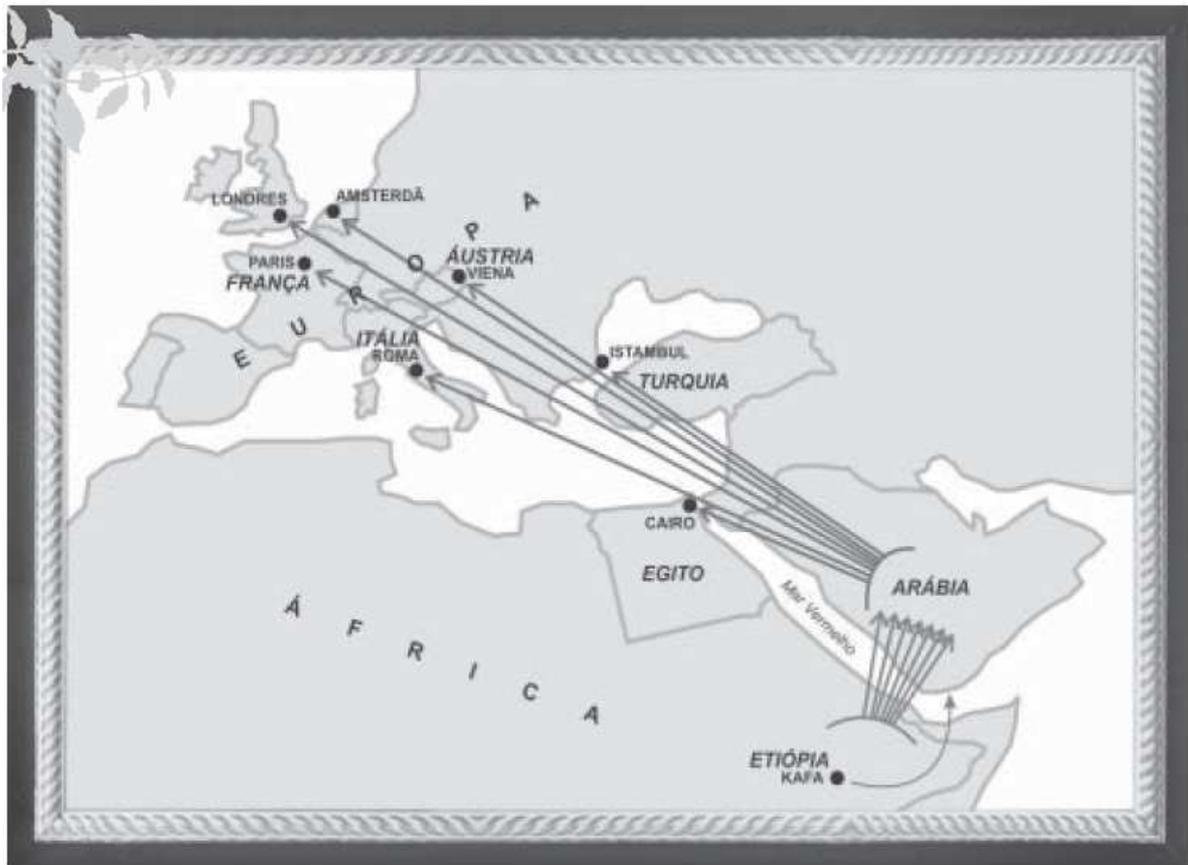


FIGURA 1 - ROTA DO CAFÉ.

Devido às condições climáticas, o cultivo do café se espalhou rapidamente pelo Brasil, sendo cultivado nos estados do Maranhão, Bahia, Rio de Janeiro, São Paulo, Paraná e Minas Gerais (ABIC, 2012a).

Por quase um século, o café foi a grande força econômica brasileira. O cultivo do café possibilitou o surgimento de cidades e, conseqüentemente, centros urbanos por todo o interior do Estado de São Paulo, sul de Minas e norte do Paraná. Devido a grande produção e necessidade de escoar a produção rapidamente, foram construídas ferrovias impulsionando o comércio do café e de outros produtos. Além disso, a cultura do café trouxe grandes contingentes de imigrantes, principalmente italianos e japoneses, o que contribuiu com a diversificação de investimentos e culturas (ABIC, 2012a).

Atualmente, o Brasil é o maior produtor de café do mundo, sendo responsável por 30% da produção mundial. É também o segundo país que mais consome café, ficando atrás somente dos Estados Unidos. Minas Gerais, São Paulo, Espírito Santo, Bahia, Rondônia e Paraná são os estados que se destacam na produção cafeeira (ABIC, 2012a).

Estima-se que em 2013 o Brasil irá produzir entre 46,98 e 50,16 milhões de sacas de 60 kg do produto beneficiado, uma queda entre 7,6 % e 1,3 % em relação ao ano de 2012 causada pelo ano de baixa bienalidade. A produção de café *arábica* representa 74,71 % da produção nacional, sendo Minas Gerais o maior estado produtor (67,93 %). O estado do Espírito Santo deve ser o maior estado produtor do café *robusta*, sendo responsável pela produção de 77,30 % da produção nacional desta variedade (ABIC, 2013b).

2.2. CAFÉ

O café é a *commodity* agrícola com maior valor de exportação do mundo. Seu cultivo tem um importante fator social, pois gera inúmeros postos de trabalho pelo mundo (BERTRAND, *et al.*, 2002).

É uma planta que pertence à família das *Rubiceae*, que inclui mais de seis mil espécies. São oriundas da África e algumas de ilhas situadas no Oceano Índico (MORAES, 2006). As duas espécies com maior importância são a *Coffea arabica* L. e *Coffea canéfora* Pierre ex A. Froehner (também conhecida como *Coffea robusta* L. Tília), que se adaptaram a climas bem diferentes (KY, *et al.*, 2001; TROPICOS, 2013).

Segundo GOUVEIA (1984), as floradas mais importantes ocorrem entre 8 a 12 dias após as primeiras chuvas substanciais que marcam o fim da estação seca, entre os meses de setembro e outubro no Brasil. A colheita geralmente é feita entre os meses de maio e junho.

O café industrializado pode ser classificado em dois grupos: o café torrado e moído; e o café solúvel (MORAES, 2006).

No Brasil, são produzidos duas variedades de café: o *C. arábica* e o *C. canephora* (ABIC, 2012b). O *C. arábica* produz grãos de qualidade superior e corresponde a cerca de 80% da produção mundial de café verde (MORAES, 2006).

Já o *C. canephora* possui lavouras mais produtivas e é mais resistente a doenças, entretanto produz grãos de qualidade inferior. Além disso, o *C. canephora* possui maior teor de sólidos solúveis, e por isso é mais utilizado para a produção de café solúvel (MORAES, 2006).

A Figura 2 apresenta a diferença entre os grãos de café do tipo arábica e do tipo robusta (NASSER, 2012).



FIGURA 2 - DIFERENÇA ENTRE OS GRÃOS DE CAFÉ ROBUSTA E ARÁBICA

Além das diferenças entre variedades de café, outros fatores influenciam na qualidade do café. A variação do clima, solo e quantidade de chuvas propicia variações nas características de acidez, corpo e aroma da bebida (OCTAVIANI, 2005).

2.3 PROCESSAMENTO DO CAFÉ SOLÚVEL

Café solúvel é o produto resultante da desidratação do extrato aquoso obtido exclusivamente do café torrado, utilizando a água como único agente extrator (ANVISA, 2012b).

O primeiro relato oficial de café solúvel data do ano de 1771, quando o governo britânico concedeu patente ao que na época foi denominado de “complexo de café”.

Nos anos que seguem, diversas técnicas de produção de café solúvel têm sido desenvolvidas, obtendo produtos com sabor e textura cada dia mais agradáveis ao consumidor (ESPRESSO, 2012; HALL, 2012).

Atualmente são utilizados quatro processos diferentes para produzir o café solúvel: secagem por pulverização, liofilização, aglomerado e extrato líquido (ABICS, 2012).

A Figura 3 apresenta o diagrama de blocos fluxograma do processamento do café solúvel.

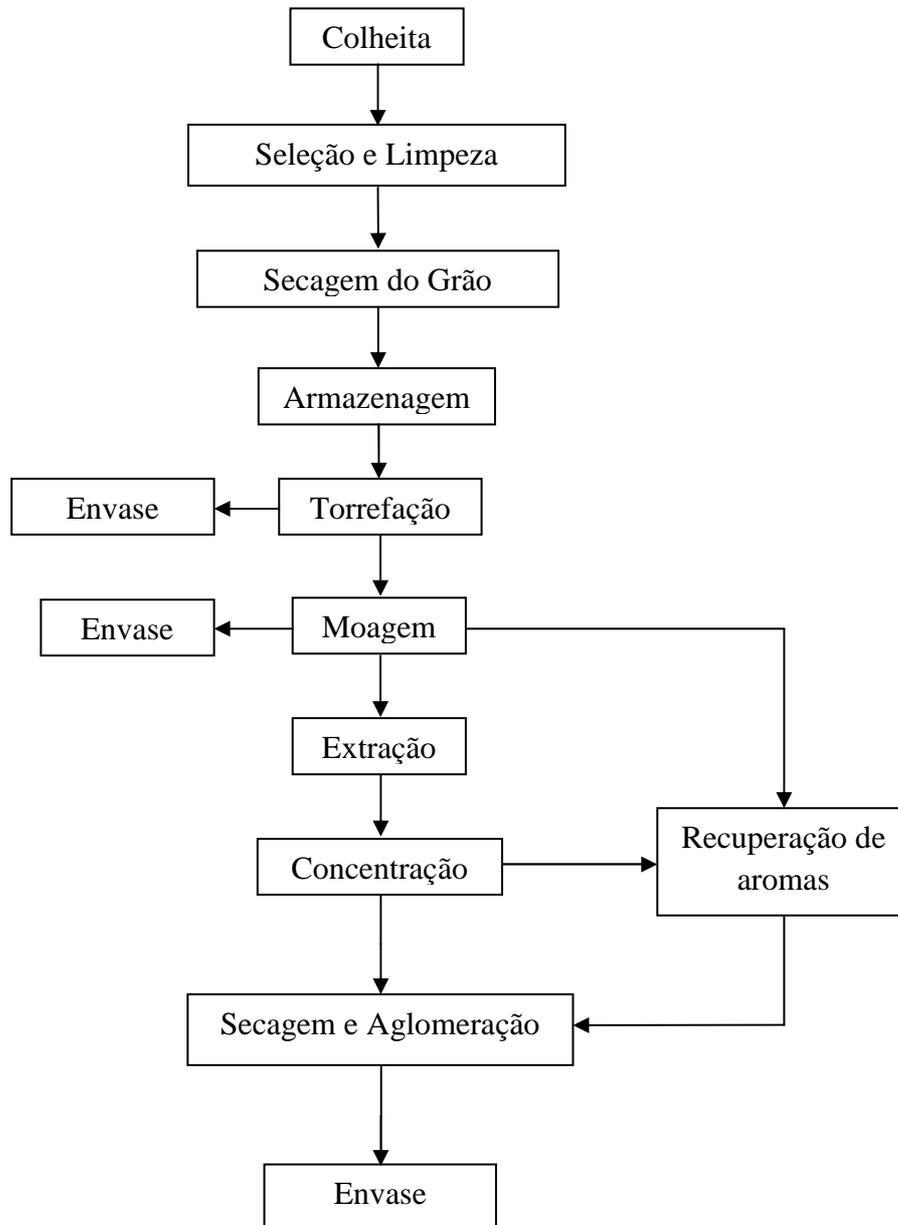


FIGURA 3 - DIAGRAMA DE BLOCOS DO PROCESSAMENTO DO CAFÉ SOLÚVEL.

Colheita

Pode ser feita de forma manual, semimecanizada ou mecanizada. A vantagem da colheita manual é a seleção dos frutos maduros, entretanto é mais lenta quando comparada aos outros tipos de colheita. Já a colheita mecânica é mais rápida, porém não é seletiva em relação à maturação dos frutos (MORAES, 2006).

Para colher grandes quantidades de frutos de café em pouco tempo, a colheita no Brasil geralmente é feita de forma mecânica, de modo que todos os frutos e folhas são recolhidos dos ramos (TOCI & FARAH, 2008).

Entretanto, a colheita deve acontecer quando as plantas apresentarem a maioria de frutos no estágio cereja, pois quantidades muito grandes de frutos verdes causam prejuízos na classificação por tipo, no peso do grão, no desgaste da planta, na qualidade da bebida e conseqüentemente no valor do produto. Recomenda-se iniciar a colheita com no máximo 20% de frutos verdes (PEREIRA, *et al.*, 1999; MORAES, 2006; NUNES, *et al.*, 2012). Por essas razões, cerca de 20% da produção nacional de café contém grãos defeituosos e são considerados inadequados para exportação (TOCI & FARAH, 2008).

Seleção e Limpeza

A lavagem do café é indispensável para obter um produto de boa qualidade. Seu objetivo é eliminar impurezas (poeira, pedregulhos, folhas e insetos) e separar o café, o que pode ser feito por densidade, pois grãos verdes são mais densos que os grãos secos (OCTAVIANI, 2005).

Secagem

A secagem pode ser feita de diversas maneiras, o que influencia diretamente na qualidade do produto final. Pode ser feita em terreiros ou em secadores mecânicos.

Os terreiros devem ficar em locais de topografia plana ou com pouca declividade, sendo revolvidos periodicamente para que todos os grãos sequem por igual. O esparrame deve ser feito em camadas finas para favorecer a troca de umidade do grão com o ar (ESTEVES, 2006).

A secagem mecânica é feita em secadores que produzem ar seco que retira a umidade dos grãos por convecção forçada. Os grãos de café devem ter umidade entre 11 e 12% quando em temperatura ambiente (MORAES, 2006). A utilização de secadoras viabiliza a secagem dos grãos em regiões muito úmidas ou em períodos chuvosos (OCTAVIANI, 2005).

O sistema mais comum de secagem é a secagem mista, onde se combina o uso de secadoras com o terreiro, visando obter uma maior uniformidade dos grãos secos e redução do tempo e secagem. Inicialmente a secagem é feita em terreiros, e é completada em secadoras mecânicas (NUNES, *et al.*, 2012).

Armazenagem

Após a secagem, os grãos podem ir diretamente para a torrefação, mas geralmente ficam armazenados por algum tempo. O armazém deve garantir a integridade dos grãos, ou seja, que os mesmos sejam conservados em lugares secos, ensolarados e bem ventilados. Para garantir isto, o armazém deve: isolar o café do chão, para evitar aumento da umidade; proteger o café das chuvas; armazenar somente café, separando os tipos diferentes de café de forma concisa; controlar o ataque de pragas (insetos e roedores); e manter a condições de temperatura e umidade dentro do armazém tais que não deixem os grãos ganharem umidade, e não ultrapassar de 12% (MORAES, 2006).

Blends

Nesta etapa começa o processo de beneficiamento do café. Os grãos de café que estavam armazenados seguem através de esteiras transportadoras para o forno de torra. Entretanto, antes da torrefação, ocorre a mistura de diferentes tipos de café (*arábica* ou *robusta*) em diferentes graus de maturação do grão, para produzir qualidades típicas de cada fabricante para cada produto diferente. Esta mistura é denominada *blend* (MORAES, 2006).

Torrefação

O café verde não contém o aroma característico e a bebida preparada deste grão é amarga e desagradável ao paladar, pois contém poucos componentes aromáticos quando comparado com o café torrado. A torrefação acontece dentro do forno de torra, onde ocorrem as principais mudanças químicas (principalmente as reações de Maillard e Strecker) e físicas no grão, adquirindo suas características típicas de aroma e sabor (MORAES, 2006).

Durante a torrefação, o grão perde umidade, escurece e expande devido ao acúmulo de gases internos, CO₂, o que permite a formação de poros e bolsos internos. Em temperaturas típicas de torrefação, a temperatura dos grãos fica acima da temperatura de transição vítrea, o que torna o grão borrachudo. Além disso, com o aumento da pressão o grão expande. Após a torrefação, o grão deve ser esfriado para seguir para a moagem, pois quando resfriados a temperatura ambiente, o grão torna-se quebradiço (ANDERSON, *et al.*, 2003).

Moagem

Após o processo de resfriamento (aproximadamente 24 horas após a torra) os grãos são moídos em um sistema de martelos ou a rolos e permanecem em repouso durante cerca de 24 horas para que ocorra a liberação do CO₂ presente nos grãos visando evitar o estufamento na embalagem (MORAES, 2006).

Neste ponto do processo, o café torrado está pronto para ser embalado e ir para as gôndolas dos mercados para ser consumido pela forma tradicional. No entanto, para a produção do café solúvel, o café deve passar por outras operações unitárias, detalhadas a seguir.

Extração

Nesta etapa, os grãos torrados e fragmentados passam pelo processo de extração em vapor (aproximadamente 190°C) ou sob pressão, visando extrair os sólidos solúveis em um processo semelhante ao do coador doméstico (MORAES, 2006). Entretanto, somente uma parte do óleo essencial do café passa para o extrato, e deve ser recuperado.

Recuperação de Aromas

Os aromas voláteis podem ser recuperados antes do extrato ser concentrado, através de uma coluna recuperadora que pode tanto recuperar aromas importantes perdidos durante a moagem que podem ser misturados com o café concentrado para melhorar a qualidade do café solúvel, bem como extrair aromas indesejáveis para produzir um café solúvel neutro.

KROGER CO (1970) patenteou um processo de recuperação de aromas (US3535118) no qual o café torrado e moído entra em uma coluna e mantido a 40 °C. Um spray de água é lançado no café para desprender os aromas. Em seguida, um gás inerte (N₂, geralmente a 44 °C) é alimentado na coluna e passa através dela carregando os aromas. Um condensador operando no topo da coluna (aproximadamente 5 °C), condensa a água do gás, e este gás desidratado passa por um condensador criogênico, onde o aroma é recuperado na forma de pequenos cristais de gelo.

Concentração

O processo de concentração pode ser realizado tanto por evaporação como por congelamento da água (MORAES, 2006). O extrato é concentrado até atingir cerca de 43 % de sólidos solúveis (ESTEVES, 2006).

O concentrado líquido pode ser comercializado, e é principalmente utilizado na indústria de refrigerantes (ESTEVES, 2006).

A secagem do concentrado líquido pode ser realizada de duas formas: a secagem por pulverização ou por liofilização.

Secagem por pulverização (*Spray-dryer*)

O concentrado líquido é pulverizado em uma câmara de ar quente, onde as gotículas são secas transformando-se em pó e recuperadas nos ciclones, produzindo o café solúvel seco ao final do processo (ESTEVES, 2006).

Após essa secagem, o pó seco pode passar por um processo de aglomeração, que consiste em pulverizar o produto que sai do *Spray-dryer* juntamente com vapor d'água, o que irá promover a formação de grânulos (MORAES, 2006).

Secagem por liofilização (*Freeze-drying*)

O concentrado líquido é congelado a temperatura de -50° C, triturado em partículas uniformes, e então segue para uma câmara de vácuo onde ocorre a

sublimação da água à temperatura crítica de fusão, separando a água dos sólidos solúveis, produzindo o café solúvel seco ao final do processo (MORAES, 2006).

2.4 AROMAS DO CAFÉ

O café é conhecido como uma bebida com propriedades estimulantes atribuídas principalmente a presença da cafeína, entretanto, o número de compostos químicos identificados na bebida é grande e alguns deles têm muitos atributos benéficos (ESQUIVEL & JIMÉNEZ, 2012).

Seu aroma é composto por uma mistura complexa de inúmeros compostos voláteis que apresentam qualidades de aroma, intensidades e concentrações diferentes, sendo que, cada componente volátil tem sua contribuição no aroma final do café (MOREIRA, *et al.*, 2000). O aroma é um atributo importante para a aceitação dos consumidores de café (DE MARIA, *et al.*, 1996).

A maioria desses compostos é formada durante a torrefação do café verde (ZUIM, *et al.*, 2011; MOREIRA, *et al.*, 2000). As reações que envolvem a formação do aroma do café são complexas e causadas principalmente devido a degradação do açúcar, proteínas, polissacarídeos durante as reações de Strecker e Maillard (DE MARIA, *et al.*, 1996).

Tais compostos normalmente são encontrados em baixas quantidades, dentre os quais se destacam os fenóis, aldeídos, cetonas, alcoóis, éteres, hidrocarbonetos, ácidos orgânicos, anidridos, ésteres, lactonas, aminas e compostos que contém enxofre (MOREIRA, *et al.*, 2000).

Um destes compostos é o benzaldeído que, segundo FLAMENT & BESSIÈRE-THOMAS (2002), tem sido detectado em quantidades próximas a 1 ppm por diversos autores em café torrado e café verde. Ele tem um poderoso odor doce que remete a amêndoas amargas recém-esmagadas. Possui sabor *burning*, porém doce em diluição apropriada.

O benzaldeído (CAS 100-52-7) é um aldeído aromático utilizado em bebidas, alimentos, fármacos, perfumes e como corante industrial. A estrutura química do benzaldeído é apresentada na Figura 4.

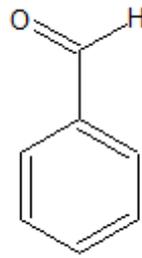


FIGURA 4 - ESTRUTURA QUÍMICA DO BENZALDEÍDO

2.5 PROCESSOS DE RECUPERAÇÃO DE AROMAS

Durante as etapas de extração e concentração a quente, ocorrem degradação e perdas de aromas do café. Tais perdas resultam em uma alteração do aroma e sabor característicos do café solúvel, tornando o produto diferente do café torrado, o que desagrade os consumidores de café em geral (ZUIM, 2010). Portanto, recuperar ou remover estes aromas torna-se importante para produzir o café solúvel de boa qualidade.

Diversos processos têm sido aplicados para a recuperação de aromas de vários alimentos. KARLSSON & TRAGARDH (1997) avaliaram algumas técnicas utilizadas para a separação de aromas, que são: separação líquido-vapor por destilação e evaporação; separação líquido-vapor por condensação parcial; separação por injeção de gás; extração supercrítica; adsorção; e a pervaporação. Eles concluem que a pervaporação é a técnica mais promissora, principalmente nas áreas onde a adsorção e a extração supercrítica são limitadas por problemas práticos.

A separação de compostos aromáticos através da destilação por membranas têm sido comumente utilizada para separar aromas de sucos de frutas. DIBAN *et al.* (2009) avaliaram a influência das variáveis: concentração de alimentação, taxa de alimentação, temperatura e pressão na separação do aroma etil 2,4-decadienoato, o principal aroma da pera, por destilação em membranas. BAGGER-JØRGENSEN *et al.* (2004) utilizaram a destilação em membranas para estudar a recuperação de sete aromas característicos do suco groselha negra em baixas temperaturas (10 a 45° C) e variando a taxa de alimentação (100 a 500 l h⁻¹).

GRACIA *et al.* (2007) avaliaram a técnica de extração supercrítica de aromas a partir de correntes intermediárias do processo industrial da produção de rum. Foram avaliadas a influência de pressão de alimentação (10-25 MPa) e temperatura (313-333 K), obtendo melhores resultados com 10 MPa e 313 K. Foram identificados mais de 25 componentes de aromáticos.

DIBAN *et al.* (2008) estudaram a técnica de pervaporação para recuperar componentes aromáticos da produção de suco de mirtilo, obtendo melhores resultados na medida em que a espessura da membrana era reduzida. ÁLVAREZ *et al.* (2000) avaliaram para a produção de suco de maçã clarificado e aroma de suco de fruta concentrado, utilizando um sistema que integrou um reator enzimático de membrana, osmose inversa e a pervaporação, obtendo suco mais límpido do que quando utiliza-se os métodos tradicionais de clarificação. ASSIS *et al.* (2009) utilizaram o processo de pervaporação para extrair e concentrar compostos aromáticos da bebida do café, avaliando a temperatura do processo que variou entre 293 e 318 K, indicando que a pervaporação é um processo que pode ser utilizado para recuperação de diversos aromas da bebida do café.

Portanto, existem vários processos utilizados para a recuperação de aromas em diversos processos na indústria alimentícia. Visando diminuir os custos energéticos pretende-se avaliar a adsorção como um processo de recuperação de compostos aromáticos do café presentes em correntes líquidas.

2.6 RECUPERAÇÃO DE AROMAS E OUTROS COMPONENTES POR ADSORÇÃO

Pesquisas têm sido feitas com o intuito de avaliar o uso da adsorção como um processo alternativo na recuperação de compostos aromáticos e outras substâncias. Os processos térmicos para recuperação de aromas podem provocar alterações indesejáveis nos compostos, devido à alta temperatura. Além disso, processos alternativos aos processos térmicos visam diminuir os custos energéticos associados a estes (DIBAN *et al.*, 2008).

Para a remoção de um aroma indesejável presente no extrato de café, metil mercaptina, foi utilizado o processo de adsorção em zeólita tipo A. A adequada escolha do tamanho dos poros do adsorvente permitiu uma alta taxa de remoção

deste aroma, enquanto que os componentes desejáveis permaneceram no extrato (KARLSSON & TRAGARDH, 1997).

EDRIS *et al.* (2003) utilizaram carvão ativado proveniente de cascas de pistache, a fim de extrair componentes aromáticos voláteis presentes na água residual da indústria de destilação de óleos essenciais. A remoção destes compostos aromáticos foi considerável, variando de excelente, ≥ 90 %, a moderada, 44 a 77 %. A dessorção dos compostos foi realizada utilizando um solvente de baixo ponto de ebulição, o dietil éter. Os aromas recuperados poderão ser reincorporados aos óleos que lhe deram origem, melhorando sua qualidade.

LUCAS *et al.* (2004) estudaram o processo de adsorção supercrítica em carbono ativado com CO₂ supercrítico para adsorver etilacetato e furfural. O etilacetato foi escolhido por ser um componente significativo do aroma do café e um dos ésteres mais comuns em frutas. Já o furfural é um dos componentes responsáveis pelo “flavour” indesejável no café. Os dados de equilíbrio para ambos os solutos mostraram que quando a temperatura aumenta, a quantidade adsorvida diminui. O mesmo efeito foi observado para o furfural com o aumento da densidade do CO₂. Os valores encontrados para a entalpia de adsorção revelaram que a adsorção é física para ambos os solutos. O adsorvente utilizado não foi seletivo, pois adsorveu os dois compostos.

A recuperação do principal aroma presente em suco de pêra, o etil 2,4-decadienoato foi realizada por DIBAN *et al.* (2007) utilizando coluna de leito fixo com carvão ativado granular. Foi estudada a influência da concentração do etil 2,4-decadienoato na solução de alimentação e do comprimento da coluna. Os dados de equilíbrio dinâmico foram ajustados ao modelo de isoterma de Freundlich. O valor da difusividade intrapartícula foi maior que o coeficiente de difusão molecular, indicando uma importante contribuição da difusão superficial para o parâmetro de difusividade efetiva do poro.

Em trabalho posterior, DIBAN *et al.* (2008), realizaram a recuperação do aroma volátil etil 2,4-decadienoato, por adsorção seguida de dessorção em carvão ativado granular comercial. A dessorção térmica para recuperar e concentrar o aroma foi feita com etanol à temperatura de 322 K, para não causar danos ao composto.

AEHLE *et al.* (2004) avaliaram um procedimento de adsorção em batelada para a recuperação de flavonóides antioxidantes de extrato de folhas de espinafre

(*Spinacia oleracea*). Foram estudadas diferentes resinas e carvões ativados. A escolha do adsorvente foi baseada na alta afinidade do mesmo por compostos fenólicos. Todos os adsorventes estudados mostraram-se eficientes em adsorver polifenóis. No entanto, enquanto grande parte dos flavonóides puderam ser desorvidos das resinas, a maioria dos compostos permaneceu irreversivelmente ligada às matrizes do carvão ativado.

LUCAS & COCERO, (2006) desenvolveram um processo utilizando extração supercrítica com CO₂ para recuperar aromas do café torrado e moído seguido da recuperação do aroma acetato de etila e remoção de compostos voláteis pungentes, o furfural, por adsorção em carvão ativado. Os melhores resultados obtidos foram em baixas temperaturas (308 K) e baixas taxas de fluxo de CO₂ (3 kg h⁻¹), para retenção do acetato de etila e remoção do furfural.

ZUIM *et al.* (2011) avaliaram o processo de adsorção em batelada para a recuperação de dois compostos aromáticos do café solúvel, o benzaldeído e o ácido acético, utilizando carvão ativado de coco como adsorvente. Neste estudo, o equilíbrio cinético para o benzaldeído foi obtido em 6 horas com remoção superior a 99%, enquanto que para o ácido acético foi de 10 horas com remoção máxima de 42%. Também foi avaliado o comportamento da adsorção dos componentes em mistura, mostrando que o benzaldeído tem maior afinidade com o adsorvente utilizado do que o ácido acético, com adsorção maior do que 2000 vezes para o benzaldeído na mistura binária nas temperaturas utilizadas (293, 303 e 313 K).

CARPINÉ (2011) avaliou a adsorção do álcool feniletílico, um composto aromático de interesse na indústria do café solúvel, com o intuito de recuperá-lo para ser reincorporado ao final do processo. Foram utilizados os processos de adsorção em batelada e em coluna, utilizando carvão ativado de coco como adsorvente. No processo em batelada, o tempo de equilíbrio obtido foi de aproximadamente 90 minutos, com mais de 90% de remoção do aroma. No processo em coluna, foi avaliado diferentes vazões de alimentação, altura do leito e concentração inicial do aroma.

Os trabalhos citados demonstram que a adsorção pode ser uma operação promissora para recuperação de aromas de interesse da indústria de alimentos.

2.7 ADSORÇÃO

Sorção é um termo geral que inclui a transferência seletiva para a superfície e/ou dentro do sólido. Em processos de sorção, o soluto é denominado sorbato e o agente de sorção é denominado sorvente. Durante a adsorção, a fase sólida fica saturada ou quase saturada com moléculas, átomos ou íons transferidos da fase fluida (SEADER & HENLEY, 2006).

Adsorção a partir de uma solução envolve a transferência de espécies solúveis a partir da fase líquida para a superfície do adsorvente, uma transferência que é regulada pela dinâmica do sistema que resulta na separação de fase (WEBBER & SMITH, 1985).

A adsorção do soluto presente em fase líquida para um adsorvente consiste em quatro passos, como ilustrado na Figura 5.

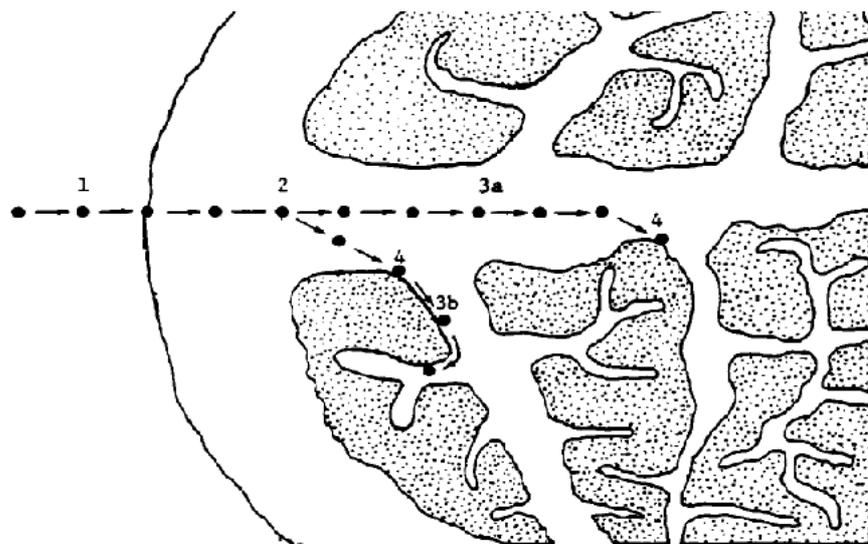


FIGURA 5 - ETAPAS DO PROCESSO DE ADSORÇÃO.

FONTE: ADAPTADO DE WEBBER & SMITH (1985)

- 1) Transporte no seio da solução que envolve o transporte através da solução líquida para a camada limite ao redor do adsorvente (etapa rápida);
- 2) Transporte por difusão do adsorvato da camada limite até a entrada dos poros, chamada difusão externa (etapa lenta);

3) Transporte entre os poros do adsorvente pela difusão molecular através do líquido presente no interior dos poros e difusão ao longo da superfície do adsorvente (etapa lenta);

4) Ligação do adsorvato em um sítio disponível do adsorvente (etapa rápida).

A adsorção em fase líquida é utilizada na remoção de compostos orgânicos da água ou soluções orgânicas, impurezas coloridas de compostos orgânicos, dentro outros (GEANKOPLIS, 1993).

Segundo RUTHVEN (1984), quando se fala em adsorção, é comum haver uma separação entre a adsorção física, que envolve forças intermoleculares fracas, e a quimiossorção, que envolve essencialmente a formação de ligações químicas entre o adsorvente e as moléculas que estão sendo adsorvidas, embora ocorram muitos casos intermediários.

Adsorção física é causada principalmente pelas forças de van der Waals e da força eletrostática entre as moléculas do adsorvato e os átomos que compõem a superfície adsorvente (SUZUKI, 1990).

Já a adsorção química envolve essencialmente a formação de ligações químicas entre adsorvato e a superfície do adsorvente (RUTHVEN, 1984).

2.8 ADSORVENTES

Adsorventes são partículas sólidas porosas utilizadas no processo de adsorção. Para processos práticos de separação, com uma alta capacidade adsortiva, é necessário escolher um adsorvente que possua poros de diâmetro variando entre poucos Ângstrons a poucas dezenas de Ângstrons (RUTHVEN, 1984). Tipicamente, os adsorventes estão na forma de *pellets*, grânulos ou esféricos, que variam de 0,1 mm a 12 mm de tamanho de partícula (GEANKOPLIS, 1993).

Existem vários tipos de adsorventes, dentre os quais se destacam as zeólitas, a sílica gel, as aluminas ativadas, e o carvão ativado.

Estes adsorventes têm uma ampla variedade de formas químicas, tamanho dos poros e diferentes estruturas de superfície, o que reflete no alcance de suas aplicações industriais (DABROWSKI, 2001).

Segundo SEADER & HENLEY (2006), para ser adequado a projetos industriais, o adsorvente deve:

- Possuir alta seletividade,
- Alta capacidade de retenção, para minimizar a quantidade de adsorvente utilizado;
- Favorecer o transporte para uma rápida adsorção;
- Possuir estabilidade química e térmica;
- Possuir baixa solubilidade em contato com o fluido, para preservar a quantidade de adsorvente e as suas propriedades físicas e químicas;
- Dureza e resistência mecânica para evitar o esmagamento e a erosão;
- Facilitar o fluxo;
- Não promover reações químicas indesejáveis;
- Ter a capacidade de ser regenerado;
- E ser economicamente viável (baixo custo).

A Tabela 1 apresenta algumas características físicas dos adsorventes mais utilizados comercialmente.

TABELA 1: CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DE ADSORVENTES UTILIZADOS COMERCIALMENTE

Adsorvente	Natureza	Diâmetro dos poros (Å)	Área de superfície (m ² g ⁻¹)
Sílica Gel	Hidrofílico	20 – 150	300 – 850
Carvão Ativado	Hidrofóbico	10 – 60	200 – 1200
Alumina Ativada	Hidrofílico	10 – 75	320
Zeólitas	Polar-Hidrofílico	3 – 10	600 – 700

FONTE: ADAPTADO DE SEADER & HENLEY (2006)

2.8.1 Carvão ativado

O carvão ativado é o adsorvente mais comumente utilizado nos processos de separação por adsorção. Seu grande uso se deve à grande quantidade de micro e meso poros o que fornece uma elevada área superficial (YANG, 2003).

É largamente utilizado nos processos de purificação e separação, e geralmente é utilizado na forma granular, paletizado, em pó ou moldado (SUZUKI, 1994).

Carvão ativado comercial é produzido a partir de materiais que contenham carbono, tais como o carvão, madeira, castanha, petróleo, coco e polímeros (SUZUKI, 1990).

O processo de produção segue basicamente três passos: preparação do material cru; carbonização em baixa temperatura; e ativação. As condições utilizadas interferem diretamente nas características finais do adsorvente. Dois métodos para ativação são utilizados: ativação a gás ou ativação química (YANG, 2003).

São caracterizados pela sua elevada área de superfície, que varia de 300 a 4000 m² g⁻¹. O diâmetro dos poros varia entre 10 e 30 Å (YANG, 2003). Os microporos, onde a maior parte da adsorção ocorre, estão na forma bidimensional entre duas paredes de grafite e dois planos de átomos de carbono (SUZUKI, 1990). A Figura 6 apresenta uma ilustração conceitual do carvão ativado granular.

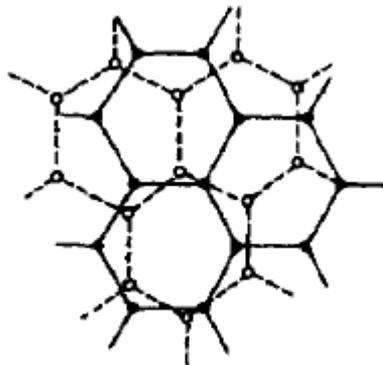


FIGURA 6 - ILUSTRAÇÃO CONCEITUAL DO CARVÃO ATIVADO GRANULAR

FONTE: YANG (2003)

A propriedade única da superfície do carbono ativado é de ser não polar ou ligeiramente polar, resultado dos grupos óxidos e impurezas inorgânicas. Segundo YANG (2003), essa propriedade fornece ao carvão ativado as seguintes vantagens:

- É o único adsorvente comercial que é utilizado sem a necessidade de remoção de umidade;
- Tem uma grande e acessível superfície interna;

- O calor de adsorção é geralmente menor no carvão ativado do que em outros adsorventes. Devido a isto, a regeneração do carvão ativado requer menor energia do que outros adsorventes.

2.9 FATORES QUE INFLUENCIAM NA ADSORÇÃO

A separação por adsorção é o resultado da combinação de diversos parâmetros envolvidos na adsorção física e química (CARPINÉ, 2011). Muitos parâmetros influem diretamente nas propriedades durante o fenômeno da adsorção (BALDISSARELLI, 2006).

Alguns destes fatores são o pH do meio, a temperatura e a natureza do adsorvente (VASQUES, 2008). As características do adsorvato e a seletividade do sistema também são fatores muito importantes.

Seletividade

Segundo RUTHVEN (1984), o requerimento primordial para um processo de adsorção ser econômico é que ele seja altamente seletivo. Para que a separação ocorra, é necessário que o adsorvente seja seletivo e adsorva determinado componente da mistura. Deste modo é conveniente definir um fator de seletividade (α) que mede a facilidade com que os componentes podem ser separados. Esse fator está representado pela Equação 1.

$$\alpha_{AB} = \frac{x_A^s \times x_B^f}{x_B^s \times x_A^f} \quad (1)$$

Onde x_A^s e x_B^s são respectivamente as frações molares do componente A e B na fase adsorvida e x_A^f e x_B^f na fase fluida em equilíbrio.

O fator de seletividade depende do adsorvente utilizado, e é análogo a volatilidade relativa, que mede a facilidade em que os componentes podem ser separados pelo processo de destilação, entretanto não há correlação entre esses fatores (RUTHVEN, 1984).

Concentração inicial do adsorvato

A concentração do adsorvato interfere diretamente no tempo em que a coluna demorará a ser completamente carregada. Quanto mais concentrado o adsorvato, menor o tempo para a coluna atingir a saturação.

Características do adsorvente

Os adsorventes devem oferecer uma baixa queda de pressão e uma boa resistência para suportar seu manejo. Também devem ser seletivos e ter a habilidade de adsorver solutos específicos, por isso é necessário considerar a natureza química do sólido para assegurar uma separação satisfatória (FOUST, *et al.*, 2006).

pH

Segundo VASQUES (2008), baixos valores de pH favorecem a adsorção de ácidos orgânicos enquanto que altos valores favorecem a adsorção de bases orgânicas, no entanto o pH ótimo de adsorção deve ser avaliado para cada caso.

Temperatura

Segundo SOTO *et. al.* (2011), a temperatura influencia a adsorção de duas formas: aumentando a taxa de transporte através da camada limite e dentro dos poros devido a queda da viscosidade da solução; e alterando a capacidade do adsorvente. A adsorção é um processo exotérmico (RUTHVEN, 1984), portanto, é importante garantir o controle da temperatura do processo.

2.10 ADSORÇÃO EM BATELADA

O estudo da adsorção em batelada fornece parâmetros de equilíbrio e dinâmica, que são parâmetros importantes no estudo em leito fixo. Segundo SHEER

(2001), um projeto de adsorção deve ter a capacidade de equilíbrio do adsorvente e informações a respeito da transferência de massa na superfície ou nos poros do adsorvente. Para obter estes dados, são realizados ensaios para a obtenção das isotermas (em batelada) e das curvas de ruptura (contínuo).

Na prática, a capacidade máxima de adsorção não pode ser alcançada devido aos efeitos de transferência de massa envolvidos no contato sólido-líquido (SUZUKI, 1990).

Quando a adsorção ocorre em um recipiente de volume finito (V), a concentração do fluido no recipiente reduz com o progresso a adsorção (SUZUKI, 1990).

Deste modo, considerando que no tempo $t = 0$ o adsorvente está isento de adsorvato ($q_t = 0$, $C_t = C_0$), a quantidade em massa de adsorvato retida por massa de adsorvente em um tempo t (q_t), quando tanto adsorvente como adsorvato fluem continuamente em um reator batelada, pode ser obtida através de um balanço material, apresentado pela Equação 2.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \times V \quad (2)$$

Onde C_0 é a concentração da solução em $t = 0$ (mg L^{-1}), C_t é a concentração da solução no tempo t (mg L^{-1}), V é o volume da solução (L) e m é a massa de adsorvente (g).

Para se obter uma representação bem sucedida da dinâmica de adsorção é necessário uma boa descrição do equilíbrio entre as fases líquidas e sólidas (ALLEN *et. al.*, 2003).

Para o estudo das isotermas, a taxa de adsorção deve ser igual a taxa de dessorção no reator batelada, ou seja, o sistema deve estar em equilíbrio. A quantidade em massa de adsorvato retida por massa de adsorvente no equilíbrio (q_{eq} , mg g^{-1}) pode ser obtida através da Equação 3.

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_{eq})}{m} \times V \quad (3)$$

Onde C_{eq} é a concentração da solução no equilíbrio (mg L^{-1}).

2.10.1 Isotermas

As isotermas fornecem a capacidade do adsorvente, ou seja, a quantidade máxima de adsorvato que pode ser adsorvida pelo adsorvente em uma dada temperatura constante.

Isotermas de adsorção são definidas pela interação adsorvato-adsorvente, e seu conhecimento é essencial para operações de adsorção (SOTO *et. al.*, 2011).

2.10.1.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir assume as seguintes hipóteses (SOTO *et. al.*, 2011):

- Energia de adsorção uniforme ao longo da superfície homogênea do adsorvente;
- Afinidade do soluto igual em todos os sítios de adsorção;
- Nenhuma interação entre as moléculas adsorvidas;
- Formação de monocamada na superfície livre;
- O adsorvente tem capacidade finita de adsorção para o adsorvato

O modelo proposto está representado pela Equação 4.

$$q_{eq} = \frac{q_{max} K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (4)$$

Onde o parâmetro q_{max} é o limite de saturação do adsorvente (mg g^{-1}) e está relacionado com a capacidade máxima de adsorção e K_L é a constante de Langmuir (L mg^{-1}) que é a razão entre a constante cinética de adsorção e constante cinética de dessorção.

A constante de Langmuir permite prever a natureza da adsorção através do fator de separação R_L , definido pela Equação 5.

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_0)} \quad (5)$$

Se $R_L = 0$, a adsorção é irreversível; se $R_L = 1$, a isoterma é linear; se $R_L > 1$, a isoterma não é favorável; e se $0 < R_L < 1$, a adsorção é favorável.

2.10.1.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma da Freundlich é uma equação empírica utilizada para sistemas não ideais com superfícies heterogêneas, e não implica na formação de uma monocamada (SOTO *et. al.*, 2011).

A Equação 6 descreve a Isoterma de Freundlich.

$$q_{eq} = K_F C_{eq}^{1/n} \quad (6)$$

A constante K_F ($\text{mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$) esta relacionada com a capacidade de adsorção do sólido e n indica a intensidade da adsorção (HAMDAOUI & NAFFRECHOUX, 2007).

2.11 ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

A utilização da coluna de leito fixo no processo de adsorção apresenta inúmeras vantagens como facilidade de operação, construção, aumento de escala e possibilidade de automação. Além disso, uma quantidade representativa de solução pode ser continuamente tratada usando uma quantidade definida de adsorvente na coluna (AKSU & GÖNEN, 2004).

Os dados obtidos em batelada geralmente não são aplicáveis a processo de coluna onde o tempo de contato não é suficientemente longo para que o equilíbrio seja atingido (HAN *et. al.*, 2007).

O estudo do equilíbrio dinâmico em colunas fornece informações como as dimensões do sistema, tempo de contato e fluxo (MORENO-CASTILLA, 2004). Observou-se que a altura do leito adsorvente, vazão volumétrica, pH e a concentração de entrada do soluto afetavam de maneira significativa o processo contínuo de adsorção (AKSU & GÖNEN, 2004; YORI *et al.*, 2007; HAN *et al.*, 2008).

O processo de adsorção em leito fixo envolve ciclos constituídos pelas etapas de saturação ou carga da coluna, seguida da dessorção ou regeneração e lavagem (REINOSO, 2004).

A adsorção inicia na entrada da coluna e segue até o seu final. No início uma zona saturada se forma próximo à entrada da coluna, formando uma zona com aumento de concentração, denominada zona de transferência de massa (SUZUKI, 1990). Esta zona caminha ao longo do leito até que toda a coluna fique saturada.

A dinâmica de equilíbrio em colunas de adsorção é determinada pela distribuição do soluto entre o fluido e a superfície sólida. Esse equilíbrio geralmente é expresso em termos de concentração ou através do “carregamento” do adsorvente, que nada mais é do que o preenchimento dos sítios ativos com o adsorbato, expresso em termos mássicos, molares ou volume de adsorbato por unidade de massa por unidade de superfície de área de adsorvente (SEADER & HENLEY, 2006).

A concentração do soluto na fase fluida e no adsorvente muda com o tempo e também com a posição do leito fixo durante o processo de adsorção (GEANKOPLIS, 1993).

Quando o fluido tem seu primeiro contato com o adsorvente na entrada do leito, grande parte da transferência de massa inicia. Enquanto o fluido passa através do leito, a concentração do soluto no fluido cai rapidamente com a distância do leito até zero, muito antes do final do leito. Após um pequeno tempo, o adsorvente na entrada do leito fica saturado com o soluto, e a transferência de massa passa a ocorrer em um ponto um pouco além da entrada. A concentração na saída permanece próxima de zero até que a zona de transferência de massa alcance a saída do leito (GEANKOPLIS, 1993).

O desempenho da coluna de leito fixo é descrita por meio da curva de ruptura. O tempo e a forma da curva de ruptura são parâmetros importantes para a determinação da operação e resposta dinâmica da coluna de adsorção (AKSU & GÖNEN, 2004).

As curvas de ruptura são representadas por gráficos de tempo *versus* C_t/C_o , em que C_t/C_o se refere à razão entre a concentração do soluto na saída da coluna em um dado tempo t e a concentração inicial do soluto na alimentação do sistema (Figura 7).

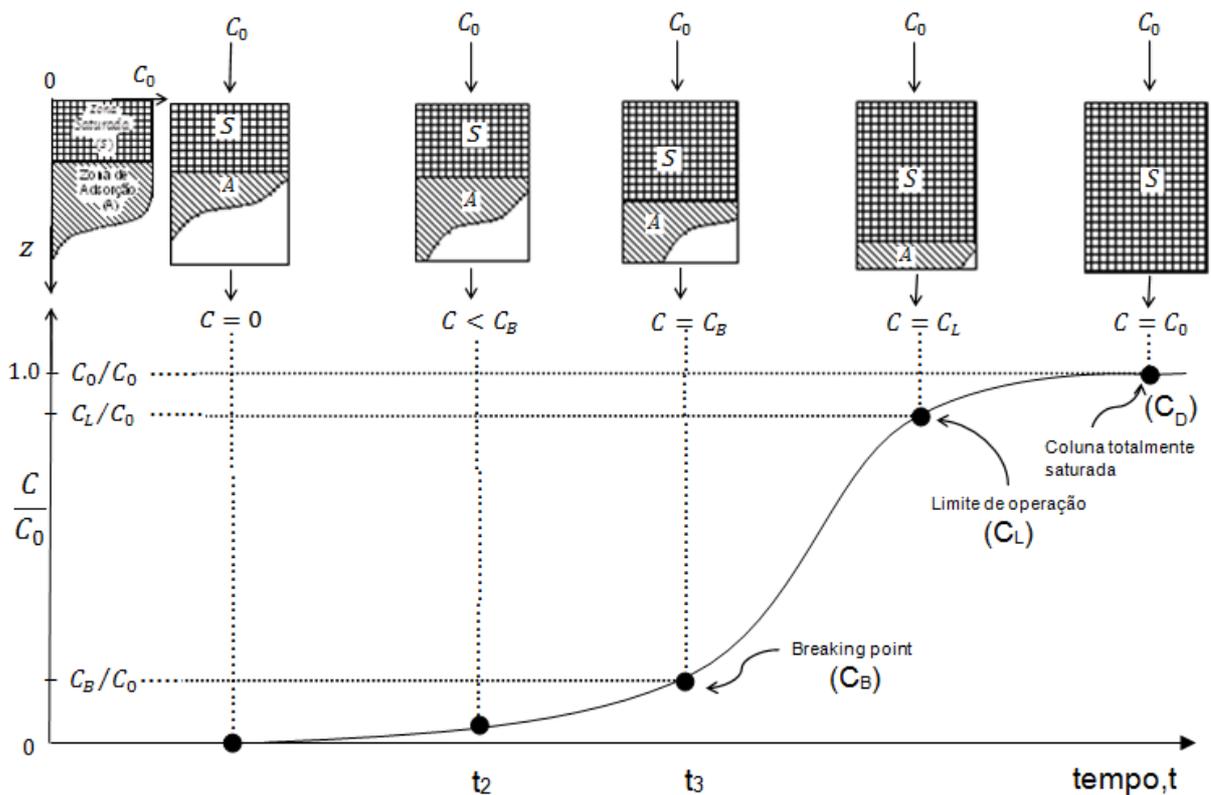


FIGURA 7 - COMPARATIVO ENTRE A CURVA DE RUPTURA E A POSIÇÃO DA ZONA DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA

FONTE: ADAPTADO DE WEBBER & SMITH (1985)

Observa-se por meio da Figura 7 o deslocamento da zona de transferência de massa durante o processo de adsorção com um comparativo acima com a posição da zona de transferência de massa. Do início do processo até o tempo t_2 , a concentração do soluto na saída da coluna é próxima de zero até quando a zona de transferência de massa alcança a saída do leito, no tempo t_3 . Então, a concentração da saída começa a aumentar até chegar ao ponto C_B , que é chamado de “*break point*”. Após alcançar este ponto, a concentração da saída aumenta rapidamente até o ponto C_D que é o final da curva de ruptura, e indica que o leito fica saturado. O “*break point*” é atingido quando a concentração de saída atinge uma concentração particular, que pode ser atribuído para varias razões de C_B/C_0 (SRIVASTAVA *et. al.*, 2008). O ponto C_D é atingido quando se torna próximo de C_0 , ou seja, $C_D/C_0 \approx 1$ (GEANKOPLIS, 1993). O ponto C_L é o limite de operação, onde o uso da coluna é inviável devido a coluna já estar no limite de saturação (WEBBER & SMITH, 1985).

A Figura 8 apresenta o comportamento da zona de transferência de massa em diferentes alturas da coluna. O perfil de concentração no início do processo no tempo t_1 é mostrado na Figura 8, onde a taxa de concentração C/C_0 versus a altura foi plotado, onde C é concentração do fluido em cada ponto do leito, e C_0 é a concentração do fluido na entrada do leito.

Após um pequeno tempo, o sólido próximo a entrada da coluna está praticamente saturado e a maior parte da transferência de massa e adsorção acontece em um ponto ligeiramente acima da entrada da coluna. No tempo t_2 , o perfil da zona de transferência de massa, onde a maior parte mudança de concentração ocorre, se mudou para um pouco a frente na coluna, para o ponto H_2 . O perfil de concentração formado deve ser similar ao formado no ponto H_3 . O sólido na entrada deve estar muito próximo da saturação, e a variação da concentração nesta parte da coluna não deve variar mais. A linha tracejada em H_3 mostra a concentração do fluido em equilíbrio com o sólido. A diferença de concentração é a força motriz para ocorrer a transferência de massa (GEANKOPLIS, 1993).

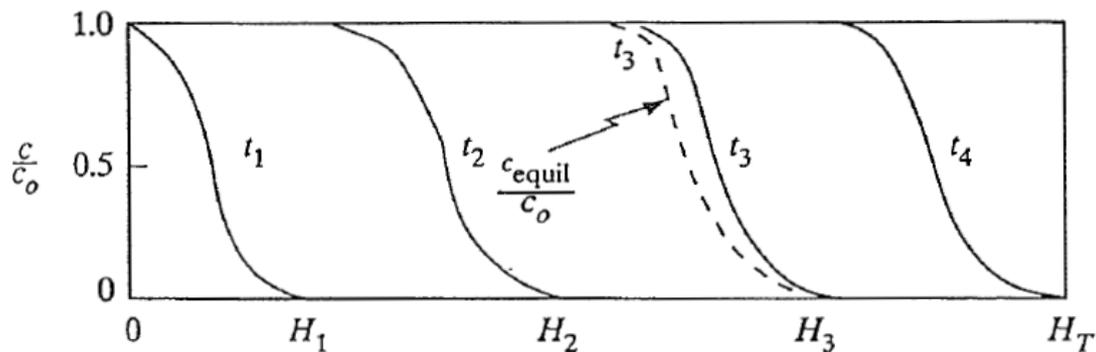


FIGURA 8 - ALTURA DO LEITO

FONTE: GEANKOPLIS (1993).

A capacidade total da coluna q_{total} pode ser estimada pela área entre a curva e a linha em $C/C_0 = 1$, como apresentado na Figura 9, se o leito está completamente saturado e definida pela Equação 7.

$$q_{total} = \frac{Q C_0 t_{sat}}{1000} \quad (7)$$

Onde q_{total} é a quantidade total de benzaldeído recuperada na coluna (mg), Q é a vazão de alimentação da coluna (mg min^{-1}), C_0 é a concentração inicial (mg L^{-1}) e t_{sat} é o tempo para que o leito seja saturado (min).

O t_{sat} é a área da curva de ruptura é definida pela Equação 8.

$$t_{sat} = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (8)$$

Onde C é a concentração de benzaldeído na saída do leito (mg L^{-1}).

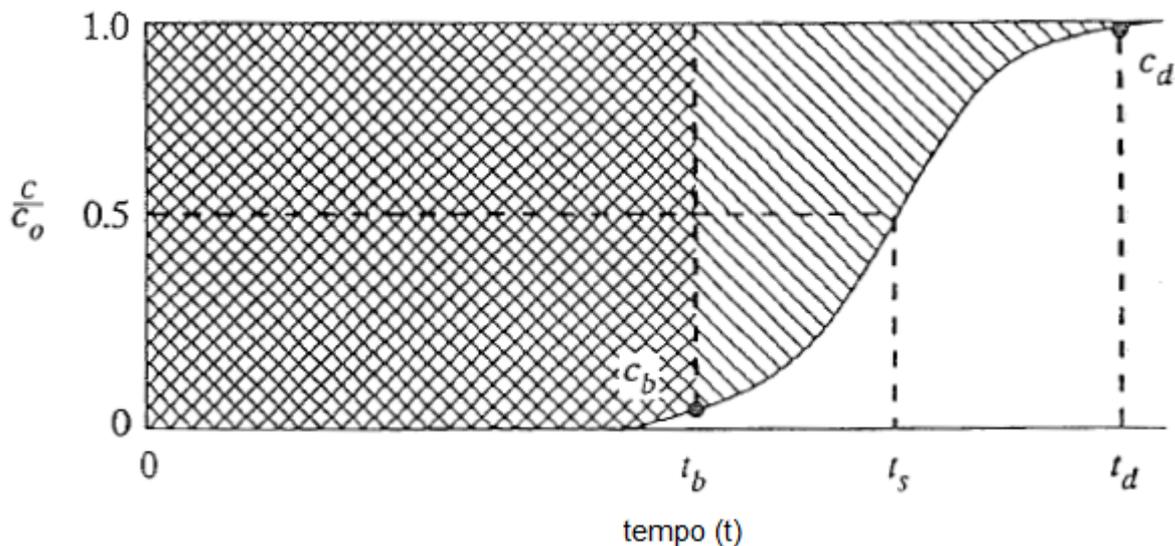


FIGURA 9 - CÁLCULO DA CAPACIDADE DA COLUNA
 FONTE: GEANKOPLIS (1993).

2.12 MODELOS MATEMÁTICOS

Desenvolver um modelo que consiga prever com precisão o comportamento dinâmico do fenômeno da adsorção em leito fixo não é uma tarefa fácil, visto que os perfis de concentração nas fases sólidas e líquidas variam com o espaço e tempo, e então, não operam no estado estacionário (CALERO, 2009; (HAMDAOUI, 2009). A taxa de adsorção (r , $\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$) depende do mecanismo responsável pela

adsorção, que pode ser controlada pela transferência de massa entre adsorvato e a superfície adsorvente ou pela difusão intra – partícula (AKSU & GÖNEN, 2004).

Um balanço material entre as fases sólida e líquida em um sistema de leito fixo tem sido escrito pela Equação 9 (AKSU & GÖNEN, 2004):

$$\varepsilon \left(\frac{\partial C}{\partial t} \right) + U_0 \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right) + (1 - \varepsilon) \left(\frac{\partial q}{\partial t} \right) = D_f \left(\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (9)$$

Onde q é a concentração do adsorvato no adsorvente no tempo t (mg L^{-1}); C é a concentração do adsorvato na solução (mg L^{-1}); z é a altura do leito (cm); ε é a porosidade do leito, U_0 é a velocidade superficial (cm min^{-1}); e D_f é o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$).

A taxa de adsorção é pela Equação 10:

$$r = (1 - \varepsilon) \left(\frac{\partial q}{\partial t} \right) \quad (10)$$

A Equação 9 não é de fácil resolução, e por isto modelos mais simplificados têm sido propostos para prever a adsorção em leito fixo, os quais diferem principalmente no tipo de cinética adotada no modelo.

Alguns destes modelos são discutidos a seguir.

2.12.1 Modelo de Thomas

O modelo desenvolvido por Thomas (1944) é um modelo que tem sido utilizado para representar o desempenho do leito fixo por diversos autores (AKSU & GÖNEN, 2004; ÖZTÜRK & KAVAK, 2005; HAN *et. al.*, 2007; CALERO, *et. al.*, 2009, CARPINÉ, 2011; SALMAN *et. al.*, 2011; SONG *et. al.*, 2011; ALBADARIN *et. al.*, 2012; CHIVOLA *et. al.*, 2012, CHEN *et. al.*, 2012; TAVAKOLI *et. al.*, 2013).

Esse modelo leva em consideração as seguintes aproximações:

- Propriedades físicas constantes do adsorvato e adsorvente;

- Difusão intrapartícula e a resistência externa a transferência de massa são desprezíveis;
- Temperatura e pressão constantes durante todo o processo;
- Dispersão axial e radial desprezíveis na coluna;
- A adsorção no equilíbrio pela equação de Langmuir.

Como a adsorção geralmente não é limitada pela cinética de reação química, mas geralmente controlada pela interface de transferência de massa, há um erro associado ao modelo de Thomas (AKSU & GÖNEN, 2004; CALERO, *et. al.*, 2009).

Este modelo permite determinar a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (q_{TH}) e a constante cinética do fenômeno (K_{TH}), por meio do gráfico do volume de efluente (V_{out}) *versus* C/C_0 .

A solução analítica do modelo de Thomas é apresentada pela Equação (11).

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{K_{TH}}{Q}(q_{TH}m - C_0V_{out})\right]} \quad (11)$$

Em que:

$$V_{out} = Q \times t \quad (12)$$

Substituindo a Equação 12 na Equação 11, obtemos a Equação 13.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{K_{TH}}{Q}(q_{TH}m - C_0Qt)\right]} \quad (13)$$

Onde C_0 (mg mL^{-1}) é a concentração do adsorvato na solução de entrada, C (mg mL^{-1}) é a concentração do adsorvato na saída do leito, Q (mL min^{-1}) é a vazão volumétrica de alimentação do leito, m é a massa de adsorvente (g), t é o tempo de operação (min), q_{TH} ($\text{mg}_{\text{benzaldeído}} \text{g}_{\text{adsorvente}}^{-1}$) é a capacidade máxima de sorção do adsorvente e K_{TH} (mL (min mg)^{-1}) é a constante cinética de Thomas.

2.12.2 Modelo de Yoon e Nelson

Este modelo desenvolvido por Yoon e Nelson (1984) baseia-se no pressuposto de que a taxa de redução da probabilidade de adsorção para cada molécula de adsorvato é proporcional a probabilidade do adsorvato ser adsorvido e a probabilidade de ruptura do adsorvente (AKSU & GÖNEN, 2004; CALERO *et. al.*, 2009).

Este modelo não requer dados detalhados do sistema, tais como características tanto do adsorvato como do adsorvente e propriedades físicas do leito de adsorção (AKSU & GÖNEN, 2004).

O modelo de Yoon e Nelson tem sido utilizado para representar o desempenho do leito fixo por diversos autores (AKSU & GÖNEN, 2004; ÖZTÜRK & KAVAK, 2005; CALERO *et. al.*, 2009; SALMAN *et. al.*, 2011; TAVAKOLI *et. al.*, 2013).

O modelo permite determinar o tempo necessário para que o adsorvente chegue a 50% da sua saturação (τ , min), a constante cinética do processo (K_{YN} , min^{-1}) e a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (q_{YN} , mg), a partir de um gráfico do tempo de adsorção *versus* C/C_0 , e é descrito pela Equação 14.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp[k_{YN}(\tau - t)]} \quad (14)$$

A expressão do modelo de Yoon e Nelson é matematicamente análoga a equação que representa o modelo de Thomas (CALERO *et. al.*, 2009).

Devido a natureza das curvas de ruptura, a quantidade de adsorvato adsorvida pelo adsorvente (q_{YN} , em mg) é metade do total de adsorvato que entra na coluna em um período 2τ (Equação 18) (LIN & WANG, 2002).

$$q_{YN} = \frac{1}{2} C_0 Q 2\tau \quad (15)$$

Que se reduz a Equação 16.

$$q_{YN} = C_0 Q \tau \quad (16)$$

Onde C_0 é a concentração de entrada da coluna (mg mL^{-1}) e Q é a vazão de alimentação (mL min^{-1}).

2.12.3 Modelo de Clark

CLARK (1987) definiu um modelo que combinou a equação de Freundlich (Equação 6) e conceito de transferência de massa (Equação 17), que combinados dão origem ao modelo de Clark (Equação 18) (AKSU & GÖNEN, 2004; SONG *et. al.*, 2011).

$$U_0 \frac{dC}{dz} = k(C - C_{eq}) \quad (17)$$

Onde U_0 é a velocidade superficial (cm min^{-1}).

$$\frac{C}{C_0} = \left(\frac{1}{1 + A \exp(-rt)} \right)^{\frac{1}{n-1}} \quad (18)$$

Onde A é definido pela Equação 19 e r pela Equação 20.

$$A = \left(\frac{C_0^{n-1}}{C_{break}^{n-1}} - 1 \right) \exp(rt_{break}) \quad (19)$$

$$r = (n - 1) \frac{k_{CL}v}{U_0} \quad (20)$$

Onde n é a constante de Freundlich, C_{break} é a concentração de saída no breakthrough (mg mL^{-1}), t_{break} é o tempo de breakthrough (min) e K_{CL} é a constante cinética Clark (min^{-1}), A é a constante do modelo e v é a taxa de migração .

2.12.4 Modelo de Yan

O modelo desenvolvido por Yan (2001) minimiza o erro do modelo de Thomas, especialmente para tempos de operação curtos e longos (CHIVOLA *et. al.*, 2012).

O modelo de Yan tem sido utilizado para representar o desempenho do leito fixo por diversos autores (CALERO *et. al.*, 2009; SONG *et. al.*, 2011; ALBADARIN *et. al.*, 2012; CHIVOLA *et. al.*, 2012; TAVAKOLI *et. al.*, 2013).

O modelo de Yan é descrito pela Equação 21 (ALBADARIN *et. al.*, 2012),

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{Qt}{b}\right)^a} \quad (21)$$

Onde Q é a vazão de alimentação (mL min^{-1}), t é o tempo de operação da coluna (min), a é o parâmetro do modelo de Yan e b é definido pela Equação 22.

$$b = \frac{q_{YAN}m}{C_0} \quad (22)$$

Onde q_{YAN} é a capacidade do leito (mg g^{-1}), m é a massa de adsorvente (g) e C_0 é a concentração inicial.

Substituindo a Equação 22 na Equação 21, obtemos a Equação 23

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{Qq_{YAN}mt}{C_0}\right)^a} \quad (23)$$

2.12.5 Modelo “bed depth service time” (BDST)

BDST é um modelo simples que prediz a relação entre a altura do leito, Z (cm), e o tempo de operação, t (min). Este modelo assume que a taxa de adsorção é controlada pela superfície de reação entre adsorvato e a capacidade não utilizada do

adsorvente (SRIVASTAVA, *et. al.*, 2008; ZOU *et. al.*, 2013). Uma relação linear entre a altura do leito e o tempo de serviço é expressa pela Equação 24.

$$t = \frac{N_0}{C_0 U_0} Z - \frac{1}{K_{BDST} C_0} \ln \left(\frac{C_0}{C_t} - 1 \right) \quad (24)$$

Onde N_0 é a capacidade de adsorção (mg mL^{-1}), C_0 é a concentração inicial (mg mL^{-1}), U_0 é a velocidade do fluido (cm min^{-1}), C_t é a concentração de saída no tempo t (mg mL^{-1}) e K_{BDST} é o coeficiente de transferência de massa deste modelo ($\text{mL mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

Em 50 % de breakthrough ($C_t/C_0 = 0,50$ e $t = t_{0,50}$) ocorre uma indeterminação no termo linear da Equação 27 ($\ln(1)$) e a neste ponto esta equação se reduz a Equação 25 :

$$t_{0,50} = \frac{N_0}{C_0 v} Z \quad (25)$$

Deste modo, o gráfico de $t_{0,50}$, em 50 % de breakthrough, *versus* Z deve formar uma linha que passa pela origem, e N_0 pode ser calculado pelo coeficiente angular (SRIVASTAVA, *et. al.*, 2008)

Uma forma simplificada do modelo BDST é expressa pela Equação 26 (GOEL *et. al.*, 2005).

$$t = aZ - b \quad (26)$$

Onde,

$$a = \frac{N_0}{C_0 v} \quad (27)$$

$$b = \frac{1}{K_{BDST} C_0} \ln \left(\frac{C_0}{C_t} - 1 \right) \quad (28)$$

Em que, a é o coeficiente angular (min cm^{-1}) e b é o coeficiente linear (min) da reta obtida pela Equação 24.

O coeficiente angular da Equação 26 obtido a uma velocidade v pode ser utilizado para se obter o coeficiente angular para uma vazão diferente da inicial através da seguinte relação.

$$a' = a \frac{v}{v'} \quad (29)$$

Onde a' é o coeficiente angular para a nova velocidade v' (cm min^{-1}). O modelo assume que o coeficiente linear não muda com a mudança de velocidade.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Os experimentos deste trabalho foram realizados no Laboratório de Termodinâmica e Operações de Separação (LATOS) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Paraná.

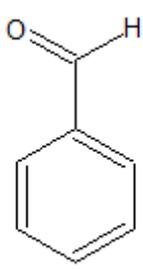
Neste tópico, são apresentados os materiais empregados neste estudo, assim como as metodologias utilizadas para realizar o estudo da adsorção em coluna do benzaldeído.

3.1 ADSORVATO

Neste trabalho os ensaios de adsorção em leito fixo foram realizados com um dos aromas presentes no café, o benzaldeído (CAS100-52-7), fornecido pela empresa *Sigma-Aldrich* com pureza $\geq 99,5\%$.

A Tabela 2 apresenta a estrutura molecular do benzaldeído, bem como suas principais propriedades físico-químicas.

TABELA 2: PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO BENZALDEÍDO.

PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS	ESTRUTURA MOLECULAR
Formula Molecular: C_7H_6O Peso molecular: 106,12 Ponto de fusão: $-26^{\circ}C$ Ponto de ebulição: $179,2^{\circ}C$ Densidade: $1,0415 \text{ g cm}^{-3}$ à $20^{\circ}C$ Solubilidade em água: $6,55 \text{ g L}^{-1}$ à $25^{\circ}C$	

FONTE: SIGMA-ALDRICH (2013).

3.2 ADSORVENTE

O adsorvente comercial granular Carbomafra 119[®] utilizado neste trabalho foi produzido a partir de casca de coco e foi realizado sem nenhum tratamento prévio.

A Tabela 3 apresenta as especificações técnicas do carvão ativado fornecidas pelo fabricante.

TABELA 3: ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS DO CARVÃO ATIVADO GRANULAR DE CASCA DE COCO 119 CARMOMAFRA®.

PROPRIEDADES	DADOS
Cinzas (%)	Max. 10
Umidade (%)	Max. 10
Densidade Aparente (g cm ⁻³)	0,50 ± 0,05
Granulometria	20 mesh (850 µm) – 60 mesh (250 µm)
Dureza (%)	Min, 90
pH	Alcalino
Carbono Fixo (%)	Min 80
Número de Iodo (mg I ₂ g ⁻¹ carvão)	Min 850

A Tabela 4 apresenta as características texturais do adsorvente utilizado neste trabalho.

TABELA 4: DADOS DAS CARACTERÍSTICAS TEXTURAIS DO CARVÃO ATIVADO GRANULAR DE CASCA DE COCO CARMOMAFRA® 119.

Características	Unidades	Valores	%
Área superficial BET	(m ² g ⁻¹)	772	100
Área dos microporos	(m ² g ⁻¹)	735	95,2
Área dos mesoporos	(m ² g ⁻¹)	37	4,8
Diâmetro médio dos poros	(Å)	22,1	-
Volume total dos poros	(cm ³ g ⁻¹)	0,425	100
Volume dos microporos	(cm ³ g ⁻¹)	0,371	87,3
Volume dos mesoporos	(cm ³ g ⁻¹)	0,0539	12,7

FONTE: ZUIM (2010).

3.3 METODOLOGIA ANALÍTICA

A metodologia analítica empregada para quantificar o benzaldeído foi a espectrofotométrica. Para realizar as leituras de absorvância, foram utilizadas cubetas de quartzo preenchidas com aproximadamente 3,5 mL da solução de benzaldeído, que eram inseridas no espectrofotômetro UV (Shimadzu-1800[®]) para quantificação. Sempre que necessário, foram feitas diluições da solução de benzaldeído utilizando micropipetas de 1 mL e 10 mL Transferpette[®] S BRAND.

Para validar a metodologia analítica foram avaliados os parâmetros: linearidade e precisão. Além disto, foi realizada uma comparação entre a análise espectrofotométrica com a quantificação via HPLC utilizada por ZUIM (2010).

3.4 ADSORÇÃO DO BENZALDEÍDO EM BATELADA

Estudos preliminares foram realizados em batelada para determinar quais variáveis têm maior influência na adsorção do benzaldeído em carvão ativado, através de um planejamento fatorial, determinar a capacidade máxima do adsorvente e parâmetros utilizados para modelagem dos dados experimentais, através da isoterma de adsorção.

3.4.1 Planejamento Fatorial

Os parâmetros avaliados nos ensaios em batelada para determinar quais parâmetros têm influencia na adsorção do benzaldeído em carvão ativado foram: temperatura; velocidade de agitação; concentração inicial; massa de adsorvente; e pH. Para realizar este estudo, foi realizado um delineamento fatorial fracionado 2^{5-1} com 4 repetições do ponto central, seguindo a metodologia descrita por RODRIGUES & LEMA (2009). A Tabela 5 apresenta os valores utilizados no planejamento fatorial fracionado. Os ensaios realizados estão dispostos no Anexo I.

Inicialmente, o pH da solução de benzaldeído foi corrigido utilizando soluções de HCl (0,1 N) ou NaOH (0,1 N) até o pH requerido. As leituras de pH foram feitas utilizando pHmetro TEC-2 (Tecnal[®]) com eletrodo de vidro. Após correção do pH,

alíquotas de 30 mL da solução de benzaldeído eram transferidas para um erlenmeyer de 125 mL, que continham carvão ativado previamente pesado.

TABELA 5: VALORES UTILIZADOS NO PLANEJAMENTO FATORIAL FRACIONADO 2^{5-1} .

Variáveis	-1	0	+1
Concentração Inicial (mg L^{-1})	200	500	800
Massa de adsorvente (mg)	100	300	500
pH	3	7	11
Velocidade de agitação (rpm)	50	150	250
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	20	30	40

Os erlenmeyers eram vedados com filme de PVC, e dispostos em incubadora com controle de temperatura e agitação (Tecnal TE-421) durante 24 horas. Após adsorção, as amostras foram filtradas em filtro quantitativo J. Prolab (espessura de 0,25 mm, gramatura de 80 g m^{-2} e diâmetro de 12,5 cm) e quantificados pelo método espectrofotométrico. A capacidade de adsorção foi obtida através de uma balanço de massa (Equação 3). Os experimentos foram conduzidos em triplicata.

3.4.2 ISOTERMA DE ADSORÇÃO

O experimento da isoterma de adsorção foi conduzido em uma incubadora com controle de temperatura (20°C) e agitação (Tecnal TE-421) a uma velocidade constante de 150 rpm. Com o auxílio de uma micropipeta de 10 mL Transferpette® S BRAND, 30 mL de solução aquosa de diferentes concentrações de benzaldeído foram transferidos para erlenmeyers de 125 mL contendo $0,3002 \pm 0,0002 \text{ g}$ de carvão ativado, que foram vedados com filme de PVC.

As soluções de benzaldeído com concentrações na faixa de 50 a 3400 mg L^{-1} foram agitadas juntamente com o adsorvente por 16 horas. Em estudo da adsorção em batelada do benzaldeído em carvão ativado Carbomafra 119 utilizando as mesmas condições deste trabalho, ZUIM *et. al.* (2011) determinou que o tempo para que o equilíbrio fosse atingido era de 6 horas. Entretanto, para fins práticos, as isotermas de adsorção foram conduzidas durante 16 horas. O mesmo foi realizado neste trabalho.

Após adsorção as amostras foram filtradas em filtro quantitativo J. Prolab (espessura de 0,25 mm, gramatura de 80 g m⁻² e diâmetro de 12,5 cm) e quantificados pelo método espectrofotométrico, A capacidade de adsorção foi obtida através de um balanço de massa (Equação 3). Os experimentos foram conduzidos em triplicata. Os dados obtidos foram modelados com as isoterms de Freundlich (Equação 6) e Langmuir (Equações 4 e 5).

3.5 ADSORÇÃO DO BENZALDEÍDO EM COLUNAS

O estudo da adsorção em leito fixo é importante devido a dinâmica deste processo ser muito distante da dinâmica do processo em batelada, o que ocorre devido ao tempo de contato entre adsorvente e adsorvato ser muito diferente entre os dois processos citados acima.

3.5.1 Colunas de adsorção

As colunas de adsorção utilizadas neste trabalho foram confeccionadas de vidro. Foram utilizadas colunas com diâmetro interno de 6,2 mm, 9,2 mm e 12,2 mm, que eram encamisadas para controlar a temperatura durante o processo de adsorção.

O empacotamento da coluna é uma etapa muito importante para o estudo da adsorção em leito fixo, uma vez que fornecerá uniformidade ao leito durante todo o processo de adsorção. Foi realizado da seguinte maneira: na base da coluna foi adicionado uma quantidade de esferas de vidro (Q_{esferas}), com diâmetro de 3 mm, com o intuito de distribuir o fluxo da solução de maneira uniforme através do leito. A quantidade Q_{esferas} variou durante os experimentos com o intuito de manter constante o final da coluna, ou seja, o ultimo elemento presente no leito esteve sempre a 20 mm da saída da coluna, e assim, padronizar os experimentos. Em seguida, foi fixado lã de vidro, com 5 mm de altura, para dar suporte ao adsorvente

A Figura 10 apresenta o esquema da coluna empacotada.

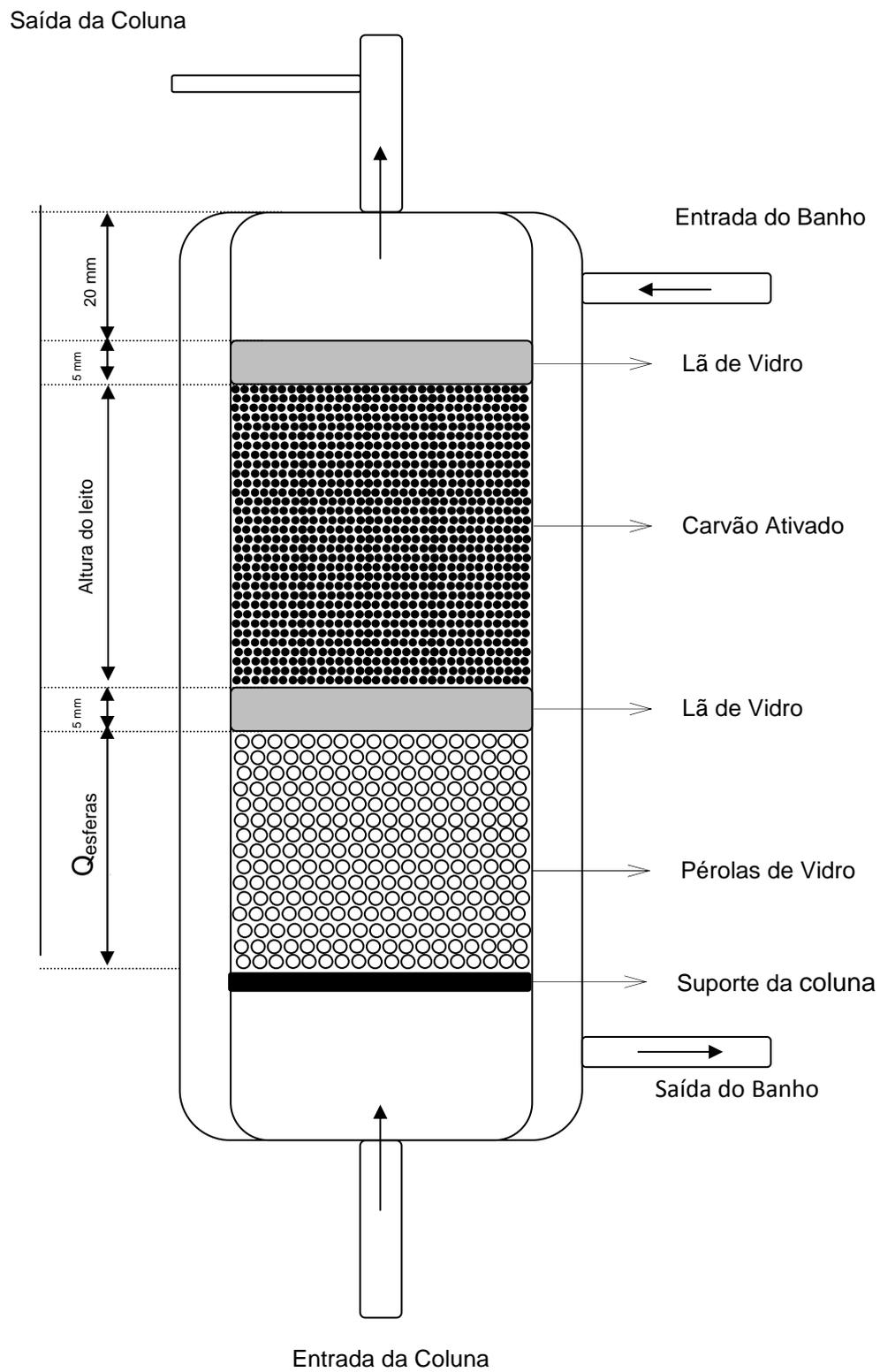


FIGURA 10 - COLUNA DE ADSORÇÃO DE LEITO FIXO

A coluna foi preenchida com água Milli-Q, e adicionou-se o carvão ativado à coluna cuidadosamente, para proporcionar uniformidade ao leito e evitar perdas de adsorvente. Após adicionar o adsorvente, água Milli-Q foi alimentada à coluna por aproximadamente 2 horas na vazão de 3 ml min^{-1} , para a remoção de bolhas de ar presentes no leito.

Após a remoção de todas as bolhas, foi adicionada lã de vidro (0,5 cm de altura) sob o carvão ativado para evitar a fluidização deste durante o experimento. A temperatura do leito fixo foi controlada com água destilada proveniente de um banho termostatizado.

3.6.2 Porosidade do Leito

A porosidade média do leito (ϵ) foi determinada através da medida do volume de vazios do leito (volume de água destilada necessária para preencher o leito) (SILVA, 2001).

Após empacotamento, a parte referente ao adsorvente presente no leito fixo foi esgotada, e a massa de água destilada presente foi determinada. O volume de vazios foi obtido por meio da Equação 30.

$$V_V = \frac{m_{\text{água}}}{\rho} \quad (30)$$

Onde $m_{\text{água}}$ é a massa de água destilada presente na área referente ao adsorvente presente no leito (g), ρ é a densidade da água (g mL^{-1}) e V_V é o volume de vazios do leito (mL).

O volume do leito foi determinado através da Equação 31.

$$V_L = \frac{\pi \times D^2}{4} \times Z \quad (31)$$

Onde D é o diâmetro interno da coluna (cm), Z é a altura do leito (cm) e V_L é o volume do leito (mL).

Então, utilizando a Equação 32, obtém-se a porosidade do leito (fração de vazios).

$$\varepsilon = \frac{V_V}{V_L} \quad (32)$$

3.6.3 Tempo de contato do leito vazio

O tempo de contato do leito vazio (TCLV) é um parâmetro importante no design de colunas de adsorção, pois afeta o formato da curva de ruptura e o tempo de ruptura (SINGH *et. al.*, 2009), e nada mais é do que o tempo necessário para que o líquido preencha a coluna vazia (KO *et. al.*, 2000).

Segundo WAWERU *et. al.*, (2008), o TCLV pode ser obtido de duas maneiras:

i) Tempo de residência superficial (TCLV (min)), que é baseado no volume total da coluna e definido pela Equação 33.

$$TCLV = \frac{V_{leito}}{Q} \quad (33)$$

Onde V_{leito} é o volume ocupado pelo adsorvente dentro do leito (mL) e Q é a vazão volumétrica de alimentação (mL min^{-1}).

ii) Tempo de residência verdadeiro (TRV, (min)), que baseia-se no espaço livre dentro da coluna e definido pela Equação 34.

$$TRV = \frac{\varepsilon \times V_{leito}}{Q} \quad (34)$$

Onde ε é a porosidade do leito.

3.6.4 Processo de adsorção do benzaldeído em coluna

Neste trabalho foi empregado um fluxo ascendente da solução de benzaldeído no leito, que teve fluxo de alimentação mantido constante pela bomba peristáltica Masterflex[®] L/S Digital Drive. A temperatura do leito foi mantida constante por meio de um banho termostático circular (Lab. Companion RW-1025G[®]) através do encamisamento. A temperatura de saída da coluna foi monitorada por um termorresistor (PT 100), situado na saída superior da coluna. Um agitador magnético (Nova Ética 114) foi utilizado para manter a homogeneidade da solução de alimentação.

A Figura 11 apresenta um diagrama do aparato experimental utilizado.

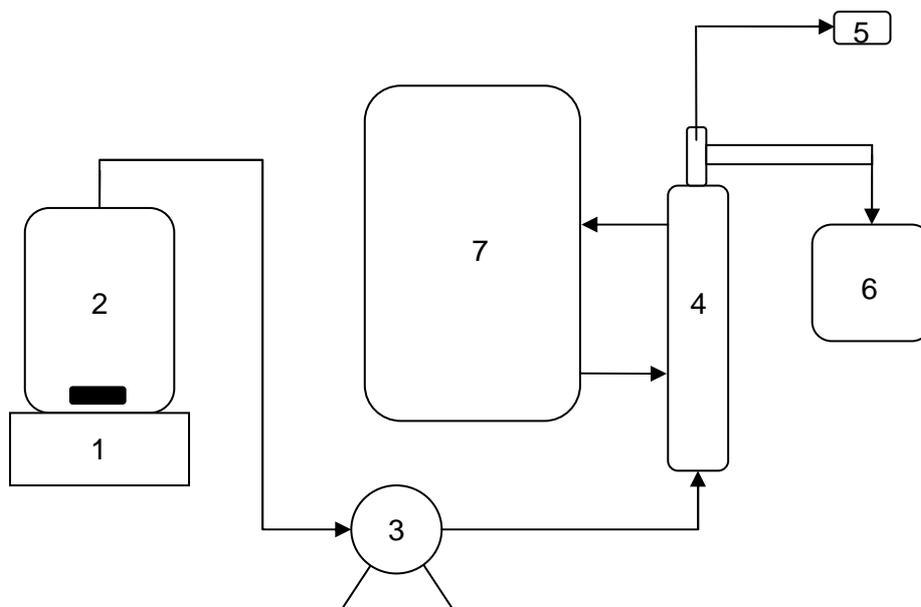


FIGURA 11 - SISTEMA DE BANCADA - 1 – AGITADOR MAGNÉTICO; 2 – RECIPIENTE DE ARMAZENAGEM DE SOLUÇÃO; 3 – BOMBA PERISTÁLTICA; 4 – COLUNA DE ADSORÇÃO; 5 – MEDIDOR DE TEMPERATURA; 6 – RECIPIENTE DE EFLUENTE; 7 – BANHO TERMOSTÁTICO.

Depois de finalizado o empacotamento da coluna, inicia-se a alimentação com solução de benzaldeído. A concentração de saída da coluna foi monitorada em tempos pré-determinados, e a coleta da solução para leitura foi realizada colhendo o volume de solução durante 1 minuto e então quantificada pelo método espectrofotométrico. A concentração de entrada da coluna foi monitorada a cada 30 minutos, e a coleta da solução foi realizada colhendo o volume de solução de 1

minuto e então quantificada pelo método espectrofotométrico. A partir da concentração de entrada e de saída foram obtidas as curvas de ruptura ($C/C_0 \times t$). Sempre que necessário, foram feitas diluições da solução de benzaldeído utilizando micropipetas de 1 mL – 10 mL e 200 μ L – 1000 μ L Transferpette® S BRAND para realizar a quantificação da concentração de entrada e saída do leito.

Foram avaliados a influencia da vazão de alimentação (3,92 mL min⁻¹, 7,85 mL min⁻¹ e 11,78 mL min⁻¹), da altura do leito (3 cm, 6 cm e 9 cm), da concentração de alimentação (91,95 mg L⁻¹, 272,62 mg L⁻¹ e 440,14 mg L⁻¹) e do diâmetro interno (6,2 mm, 9,2 mm e 12,2 mm). O diâmetro interno foi avaliado mantendo-se a vazão de alimentação em 11,78 mL min⁻¹, a velocidade de alimentação em 17,72 cm min⁻¹, a massa de adsorvente em 1,98 \pm 0,01 g e a altura do leito em 3 cm. Os experimentos foram conduzidos a 20 \pm 0,5 °C.

A Tabela 6 apresenta os dados utilizados para realizar os ensaios de obtenção das curvas de ruptura.

TABELA 6: DADOS INICIAIS DAS CURVAS DE RUPTURAS ESTUDADAS

	Q (mL min ⁻¹)	D (mm)	C ₀ (mg L ⁻¹)	Z (cm)	m (g)	v (cm min ⁻¹)
Ensaio 1	3,92	9,2	429,46 \pm 8,36	3	1	5,91
Ensaio 2	7,85	9,2	440,18 \pm 7,16	3	1	11,81
Ensaio 3	11,78	9,2	444,15 \pm 0,57	3	1	17,72
Ensaio 4	11,78	9,2	440,14 \pm 3,07	6	2	17,72
Ensaio 5	11,78	9,2	419,17 \pm 3,44	9	3	17,72
Ensaio 6	11,78	9,2	272,62 \pm 6,36	6	2	17,72
Ensaio 7	11,78	9,2	91,95 \pm 1,41	6	2	17,72
Ensaio 8	5,34	6,2	436,18 \pm 7,12	12	2	17,69
Ensaio 9	11,78	6,2	444,91 \pm 4,25	12	2	39,02
Ensaio 10	11,78	12,2	442,12 \pm 9,70	3	2	10,08
Ensaio 11	20,71	12,2	433,47 \pm 3,16	3	2	17,71

As curvas de ruptura obtidas entre os ensaios apresentados pela Tabela 6 foram avaliadas através dos parâmetros: quantidade total de benzaldeído (q_{total} , Equação 7), a massa total de benzaldeído alimentada na coluna (m_{total} , Equação 36), o desempenho da coluna (P, Equação 35), a capacidade do leito (q_{leito} , Equação 37), e o aproveitamento do adsorvente (η , Equação 38).

O desempenho da coluna (P , %) é definido pela Equação 35. A massa total de adsorvato alimentado no leito (m_{total} , mg) é definido pela Equação 36.

$$P (\%) = \frac{q_{total}}{m_{total}} \times 100 \quad (35)$$

$$m_{total} = C_0 Q t_{sat} \quad (36)$$

Onde m_{total} é a massa total de benzaldeído alimentada na coluna até a sua saturação (mg). A capacidade do leito é definida pela Equação 37 (AKSU & GÖNEN, 2004).

$$q_{leito} = \frac{q_{total}}{m} \quad (37)$$

Onde q_{leito} é a capacidade do leito ($\text{mg}_{\text{benzaldeído}} \text{g}_{\text{adsorvente}}^{-1}$) e m é a massa de carvão ativado presente no leito (g).

O aproveitamento do adsorvente (η) é definido pela Equação 38.

$$\eta = \frac{q_{leito}}{q_{batelada}} \quad (38)$$

Onde $q_{batelada}$ (mg g^{-1}) é a capacidade do adsorvente na saturação, obtida pelos estudos em batelada.

O tempo de saturação experimental (t_{sat} , min) da coluna foi determinado quando foram obtidos dois pontos consecutivos de $C/C_0 > 0,99$, com exceção do efeito da concentração inicial, onde a saturação foi determinada em $C/C_0 = 0,90$. O tempo limite de operação ($t_{0,80}$, min) foi determinado quando $C/C_0 = 0,80$.

3.6.5 Modelos Matemáticos

As curvas de ruptura obtidas experimentalmente foram ajustadas com modelos descritos na literatura. Foram utilizados os modelos de Thomas, Yoon e Nelson, Clark, Yan e BDST.

O modelo de Thomas (Equação 13) foi utilizado para obter a capacidade do leito (q_{TH}) e o coeficiente de transferência de massa (K_{TH}). O modelo de Yoon e Nelson (Equação 14) foi utilizado para obter o tempo de 50 % de saturação do leito (τ) e a capacidade total do leito (q_{YN}). O modelo de Clark (Equação 18) foi utilizado para obter a constante cinética de Clark (K_{CL}). O modelo de Yan (Equação 23) foi utilizado para obter a capacidade do leito (q_{YAN}). Foi realizada uma regressão não linear com os dados experimentais para ajustar cada um destes modelos, através do software OriginPro 8.5.

O modelo BDST (Equação 24) foi utilizado para estudos de *scale up*, utilizando regressão linear para ajustar os dados experimentais, através do software OriginPro 8.5.

Foram modelados os dados experimentais obtidos através dos efeitos da vazão de alimentação, altura do leito e diâmetro interno da coluna.

3.6.6 Análises dos erros

Os modelos matemáticos utilizados para descrever o comportamento do sistema estudado neste trabalho foram avaliados através da soma dos quadros dos erros (SQE) (Equação 39), do chi quadrado (χ^2) (Equação 40), do coeficiente de correlação (R^2) (Equação 41) (KUMAR & SIVANESAN, 2006), além dos erros percentuais para os parâmetros de cada modelo.

$$SQE = \sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{C_t}{C_0} \right)_{cal} - \left(\frac{C_t}{C_0} \right)_{exp} \right]^2 \quad (39)$$

$$x^2 = \sum_{i=1}^n \frac{\left[\left(\frac{C_t}{C_0} \right)_{exp} - \left(\frac{C_t}{C_0} \right)_{cal} \right]^2}{\left(\frac{C_t}{C_0} \right)_{cal}} \quad (40)$$

$$R^2 = \frac{\left[\left(\frac{C_t}{C_0} \right)_{cal} - \overline{\left(\frac{C_t}{C_0} \right)}_{exp} \right]^2}{\Sigma \left\{ \left[\left(\frac{C_t}{C_0} \right)_{cal} - \overline{\left(\frac{C_t}{C_0} \right)}_{exp} \right]^2 - \left[\left(\frac{C_t}{C_0} \right)_{cal} - \left(\frac{C_t}{C_0} \right)_{exp} \right]^2 \right\}} \quad (41)$$

Onde $(C_t/C_0)_{cal}$ é a relação de efluente e influente de benzaldeído obtido através dos modelos estudados, $(C_t/C_0)_{exp}$ é a relação de benzaldeído obtido experimentalmente e N é o número de pontos experimentais.

Também foi avaliado o erro das respostas dos modelos. Para os modelos de Thomas e Yan, foi avaliado o erro em relação a capacidade do leito (E_{qleito} , %) através da Equação 42. Para o modelo de Yoon e Nelson, foi avaliado o erro em relação ao tempo de 50 % de saturação, E_τ , (%) (Equação 43), e o erro em relação a capacidade total do leito, E_{qtotal} , (%) (Equação 44).

$$E_{qleito} = \frac{|q_{leito} - q_{teórico}|}{q_{leito}} \times 100 \quad (42)$$

$$E_\tau = \frac{|t_{50\%}^{exp} - \tau|}{t_{50\%}^{exp}} \times 100 \quad (43)$$

$$E_{qtotal} = \frac{|q_{total} - q_{teórico}|}{q_{total}} \times 100 \quad (44)$$

Para o modelo BDST, o erro (E_{BDST} , %) entre o tempo experimental (t_{exp} , min) e o tempo calculado (t_{cal} , min) foi obtido através da Equação 45.

$$E = \frac{|t_{exp} - t_{cal}|}{t_{exp}} \times 100 \quad (45)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 METODOLOGIA ANALÍTICA

A Figura 12 apresenta o espectro de varredura de comprimento de onda do benzaldeído. O pico de maior absorbância foi obtido no comprimento de onda de 249 nm, sendo este utilizado para quantificar o benzaldeído no presente trabalho.

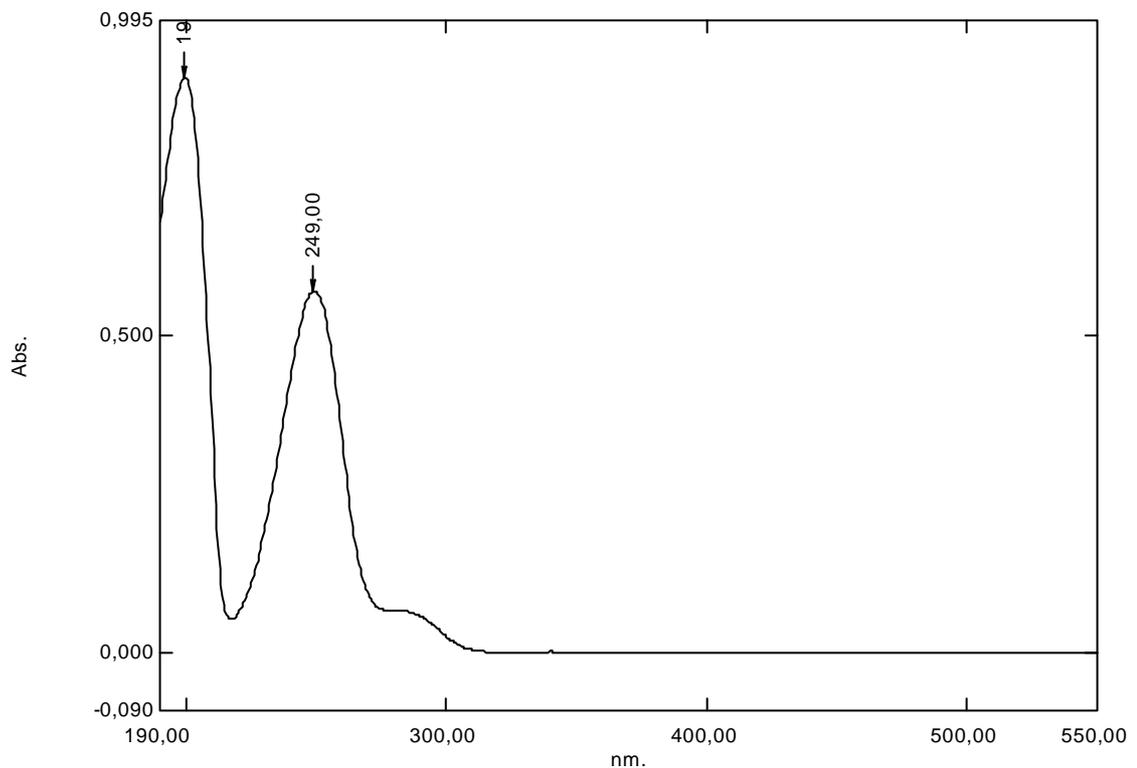


FIGURA 12 - ESPECTRO DE VARREDURA DO BENZALDEÍDO

A validação da metodologia analítica foi realizada de acordo com os parâmetros listados abaixo.

4.1.1 Linearidade

A linearidade representa a capacidade de uma metodologia analítica demonstrar que os resultados obtidos são diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra, dentro de um intervalo especificado (ANVISA,

2012a). De modo análogo, é a habilidade do método de produzir resultados que são diretamente, ou por uma transformação matemática bem estabelecida, proporcionais à concentração do analito dentro de uma faixa (BARROS, 2002).

A Figura 13 apresenta a curva de calibração obtido para o benzaldeído variando a concentração de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ até 6 mg L^{-1} . A Tabela 7 apresenta os parâmetros obtidos por meio da regressão linear.

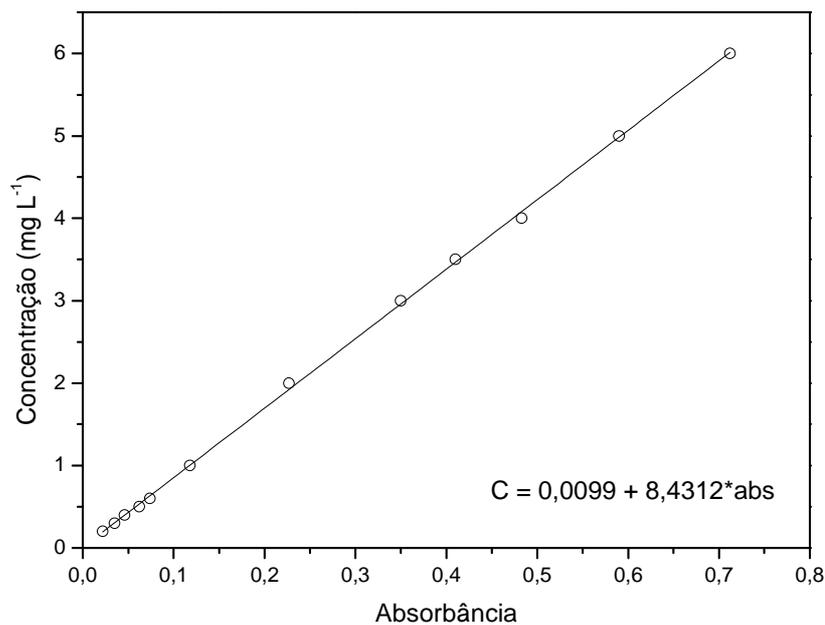


FIGURA 13 - CURVA ANALÍTICA PARA A QUANTIFICAÇÃO DE BENZALDEÍDO.

Segundo ANVISA (2012a) uma curva analítica deve ter coeficiente de correlação (R^2) maior que 0,99 para que seja considerada linear. O valor obtido foi de 0,9995, o que mostra que a curva analítica obtida é linear.

4.1.2 Precisão

É a avaliação da proximidade dos resultados obtidos em uma série de medidas de uma amostragem múltipla de uma mesma amostra (ANVISA, 2012a).

É expressa pelo coeficiente de variação (CV%), através da Equação 46.

$$CV = \frac{DP}{CMD} \times 100 \quad (46)$$

Onde DP é o desvio padrão e CMD a concentração média determinada. O valor máximo aceitável não pode ser superior a 5% (ANVISA, 2012a).

TABELA 7: CONCENTRAÇÃO E COEFICIENTE DE VARIAÇÃO DOS PONTOS DA CURVA ANALÍTICA DO BENZALDEÍDO.

Concentração mg L ⁻¹	CV (%)
0,2	2,7063
0,3	1,6340
0,4	1,2642
0,5	0,9569
0,6	1,6112
1,0	0,4758
2,0	0,6436
3,0	0,1576
3,5	0,3713
4,0	0,1037
5,0	0,2784
6,0	0,2697

Como pode ser observado pela Tabela 7, o coeficiente de correlação deste estudo apresentou valores abaixo dos 5%, o que mostra que o método é preciso.

4.1.3 Comparação entre as metodologias espectrofotométricas e HPLC

A Figura 14 apresenta a comparação dos resultados obtidos para a adsorção do benzaldeído à temperatura de 20 °C durante 24 horas utilizando a análise espectrométrica e HPLC.

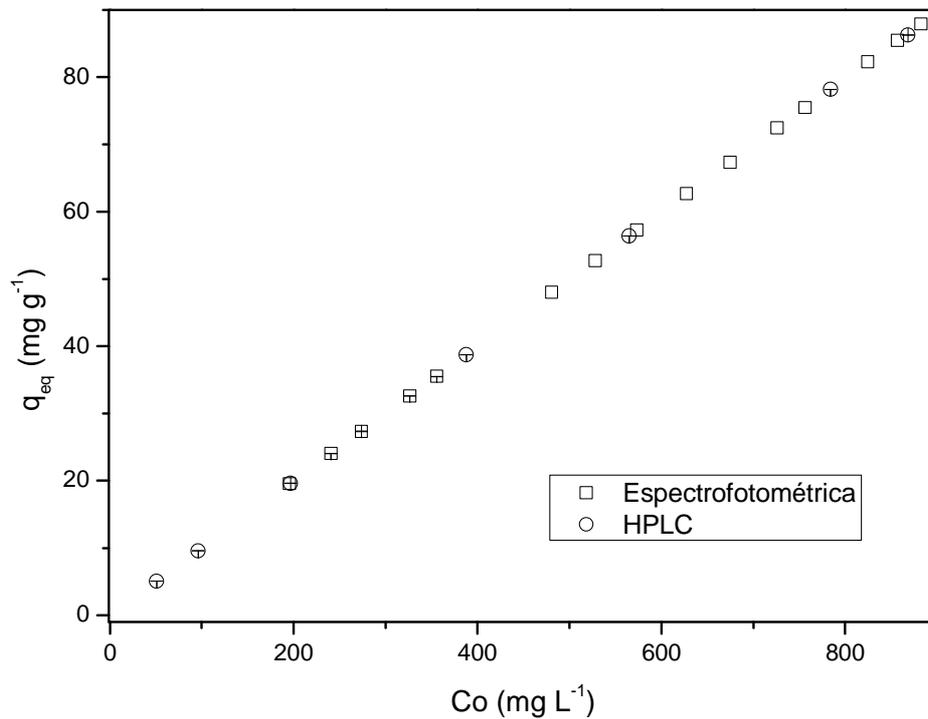


FIGURA 14 - COMPARAÇÃO ENTRE AS METODOLOGIAS ANALÍTICAS HPLC E ESPECTROFOTOMÉTRICA

A Tabela 8 apresenta os valores dos coeficientes angular e linear, assim como o erro para cada parâmetro e o desvio padrão entre as metodologias.

TABELA 8: PARÂMETROS DAS RETAS DE COMPARAÇÃO ENTRE METODOLOGIAS

Metodologia	R ²	A	Erro de A	B	Erro de B
HPLC	1	0,0879	0,0290	0,0993	4,8 E-6
Espectrofotométrica	0,99999	0,0924	0,0767	0,0996	0,0002
Desvio padrão entre as metodologias	-	0,0031	-	1,2 E-5	-

Para validar a metodologia espectrofotométrica também foi realizado o teste de Pearson ao nível de 5 % de significância entre os dados obtidos entre as duas metodologias. O coeficiente de correlação de Pearson (r) foi de 0,9848 (p < 0,0001).

Os dados descritos acima indicam que ambos os métodos podem ser utilizado para quantificar a resposta obtida para a adsorção de benzaldeído em carvão ativado Carbomafra® 119.

Então, a metodologia espectrofotométrica foi escolhida para quantificar o benzaldeído em todos os experimentos realizados neste estudo.

4.2 ESTUDO DA ADSORÇÃO EM BATELADA

Inicialmente, foi realizado um estudo em batelada para avaliar quais as variáveis que têm influência na adsorção. Para tanto, foi realizado um planejamento fatorial fracionado (2^{5-1}) tendo como resposta a capacidade de adsorção do carvão ativado (q_{eq}). As variáveis estudadas foram a massa de adsorvente, concentração inicial do adsorvato, velocidade de agitação, pH e temperatura.

As condições iniciais utilizadas para cada ensaio realizado estão apresentadas no Anexo I. A Figura 15 apresenta um gráfico de barras comparando todos os ensaios realizados para o planejamento fatorial fracionado e as suas respectivas respostas.

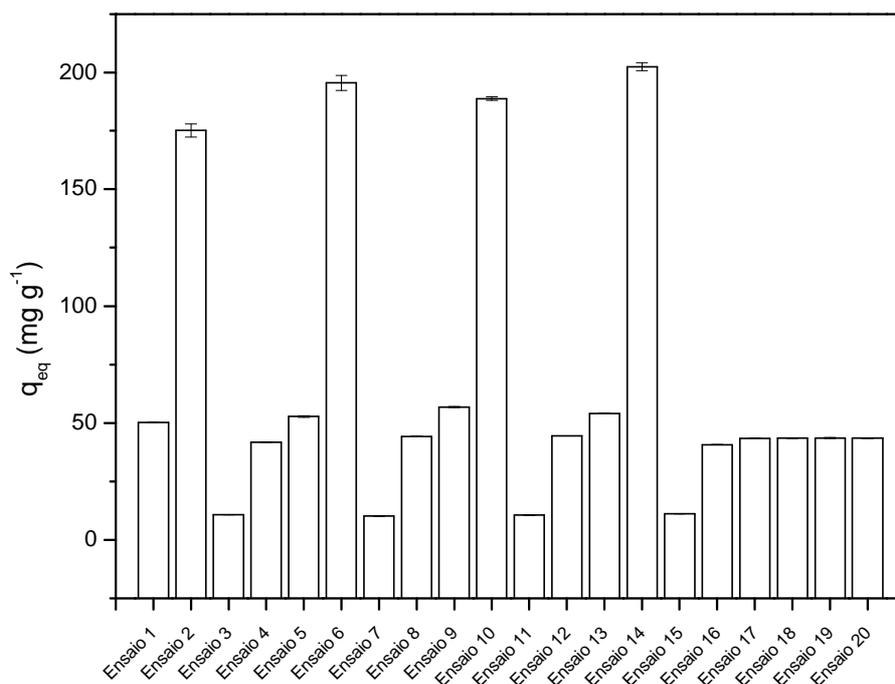


FIGURA 15 - RESPOSTA DO PLANEJAMENTO FATORIAL FRACIONADO 2^{5-1} .

Como pode ser observado pela Figura 15, as respostas dos ensaios 2, 6, 10 e 14 são distantes das respostas obtidas nos outros ensaios. Deste modo, algumas das variáveis estudadas têm influência significativa na adsorção do benzaldeído em carvão ativado. Para confirmar esta suposição e determinar quais variáveis são mais influentes neste processo, foi feita a estimativa dos efeitos para cada variável avaliada, que esta apresentada pela Tabela 9.

TABELA 9: ESTIMATIVA DOS EFEITOS PARA q_{eq} .

	Efeito	Erro Padrão	p - valor
Média	67,9	6,1	< 0,001
C_0 (mg L ⁻¹)	39,4	13,6	0,044
m (g)	-56,8	13,6	0,014
pH	13,4	13,6	0,379
Velocidade de agitação (rpm)	2,8	13,6	0,843
Temperatura (°C)	-0,1	13,6	0,998

Para que a variável estudada tenha influência significativa, ao nível 5 % de confiança, o p-valor deve ser menor que 0,1. Sendo assim, as variáveis pH, velocidade de agitação e temperatura não tem influencia significativa. Logo, somente a concentração inicial e a massa de adsorvente têm influência na adsorção do benzaldeído no carvão ativado Carbomafra® ao nível de 5% de confiança. Portanto, pH e temperatura não foram estudados nos ensaios em leito fixo.

4.3 ISOTERMA DE ADSORÇÃO

Para determinar a quantidade máxima de benzaldeído que o adsorvente é capaz de reter, foi realizada uma isoterma a 20°C, que está ilustrada na Figura 16. As isotermas de Langmuir e Freundlich foram utilizadas no ajuste destes dados experimentais.

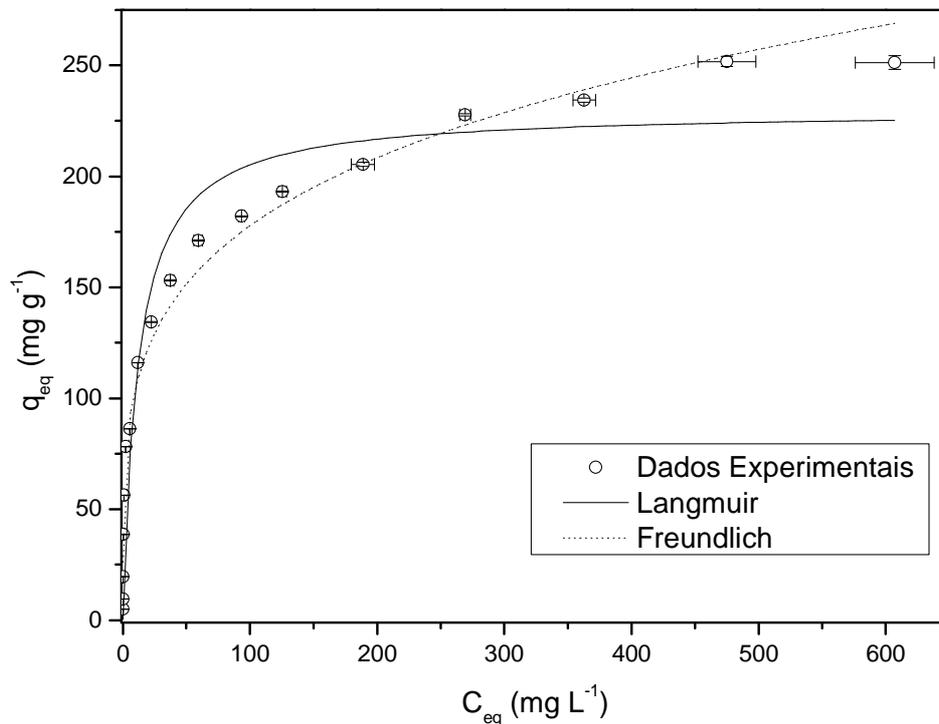


FIGURA 16 - ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO BENZALDEÍDO. T = 20°C, t = 24 HORAS, AGITAÇÃO = 150 min⁻¹. MODELOS DE LANGMUIR E FREUNDLICH.

Observa-se pela Figura 16 que a capacidade máxima do adsorvente foi de $251,2 \pm 2,3$ mg g⁻¹, sendo a concentração de equilíbrio na saturação de $607,0 \pm 30,9$ mg L⁻¹, obtido experimentalmente.

A capacidade máxima de adsorção do carvão ativado Carbomafra® 119 obtida pelo modelo de Langmuir foi de $229,7 \pm 10,3$ mg g⁻¹ (Tabela 10), enquanto que a capacidade máxima obtida experimentalmente foi de $251,2 \pm 2,3$ mg g⁻¹. Esta discrepância se deve ao modelo de Langmuir não ter previsto muito bem os dados experimentais, obtendo um fator de correlação (R^2) menor que 0,9285.

O modelo de Freundlich teve um ajuste dos dados experimentais melhor que o modelo de Langmuir, obtendo um R^2 de 0,9837 (Tabela 10). O valor obtido para n foi de $4,35 \pm 0,20$, o que indica que a superfície do adsorvente é heterogênea. Em seu trabalho, ZUIM (2010) obteve um valor de n de $1,25 \pm 0,06$, que difere do valor obtido neste trabalho. Embora este valor seja diferente, em ambos os estudos ele sugere que a superfície do adsorvente é heterogênea.

A Tabela 10 apresenta os parâmetros dos modelos de Langmuir e Freundlich.

TABELA 10: PARÂMETROS DOS MODELOS DE LANGMUIR E FREUNDLICH.

Modelo	Parâmetros	Valores
Langmuir	q_{\max} (mg g^{-1})	$229,7 \pm 10,3$
	K_L (L mg^{-1})	$0,084 \pm 0,021$
	R^2	0,9285
	x^2	526,1
	SQE	8417,5
	R_L	0,007
Freundlich	$K_F ((\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n})$	$61,67 \pm 3,52$
	n	$4,35 \pm 0,20$
	R^2	0,9837
	x^2	120,1
	SQE	1920,7

4.4 ESTUDO DA ADSORÇÃO DE BENZALDEÍDO EM COLUNA

As curvas de ruptura foram avaliadas variando os parâmetros: vazão de alimentação, altura do leito, concentração inicial do adsorvato e diâmetro interno da coluna. A porosidade do leito e o tempo de contato do leito vazio foram estimados.

4.4.1 Porosidade do Leito

A Tabela 11 apresenta os dados obtidos para a porosidade do leito.

TABELA 11: POROSIDADE DO LEITO.

V_L (mL)	V_V (mL) \pm 0,024	ε \pm 0,013
	0,921	0,518
	0,973	0,542
1,79	0,977	0,544
	0,921	0,513
	0,936	0,521
	0,930	0,518
Média	0,944	0,526

Como pode ser observado pela Tabela 11, a porosidade média do leito de adsorção foi de 0,526, com desvio padrão de 0,013.

4.4.2 Tempo de residência

Observa-se pela Tabela 12 que o tempo de contato do leito vazio TCLV e o tempo de residência verdadeiro TRV aumentam com o aumento dos parâmetros:

- Altura do leito (linhas 3, 4 e 5);
- Diâmetro interno, mantendo altura do leito e vazão de alimentação constantes (linhas 3 e 10);

Os valores de TCLV E TRV diminuem com o aumento de:

- Vazão de alimentação (linhas 1, 2 e 3);
- Diâmetro interno, mantendo massa de adsorvente e velocidade do fluido constantes (linhas 4, 8 e 11);

E estes valores se mantêm constantes com o aumento de:

- Concentração Inicial (linhas 4, 6 3 7)
- Diâmetro, mantendo massa de adsorvente e vazão de alimentação constantes (linhas 4, 9 e 10);
- Diâmetro, mantendo altura do leito e velocidade do fluido constantes (linhas 3 e 11).

A Tabela 12 apresenta os valores de TCLV (min) e TRV (min) para os seus respectivos ensaios.

TABELA 12: TEMPO DE RESIDÊNCIA SUPERFICIAL E TEMPO DE RESIDÊNCIA VERDADEIRO.

Q (mL min ⁻¹)	C ₀ (mg L ⁻¹)	D (mm)	Z (cm)	v (cm min ⁻¹)	V _{leito} (mL)	TCLV (min)	TRV (min)
3,92	429,46 ± 8,36	9,2	3	5,91	2,0	0,51	0,26
7,85	440,18 ± 7,16	9,2	3	11,81	2,0	0,25	0,13
11,78	444,15 ± 0,57	9,2	3	17,72	2,0	0,17	0,09
11,78	440,14 ± 3,07	9,2	6	17,72	4,0	0,34	0,18
11,78	419,17 ± 3,44	9,2	9	17,72	6,0	0,51	0,27
11,78	272,62 ± 6,36	9,2	6	17,72	4,0	0,34	0,18
11,78	91,95 ± 1,41	9,2	6	17,72	4,0	0,34	0,18
5,34	436,18 ± 7,12	6,2	12	17,69	3,6	0,68	0,35
11,78	444,91 ± 4,25	6,2	12	39,02	3,6	0,31	0,16
11,78	442,12 ± 9,70	12,2	3	10,08	3,5	0,30	0,15
20,71	433,47 ± 3,16	12,2	3	17,71	3,5	0,17	0,09

Deste modo, as condições operacionais têm grande influência no tempo de contato entre adsorvente e adsorvato, tornando-se parâmetros importantes no dimensionamento do leito fixo.

4.4.3 Efeito da Vazão de Alimentação

Os ensaios para obter o efeito da vazão são os ensaios 1, 2 e 3, apresentados na Tabela 6.

Nestes ensaios foi avaliada a influência da vazão de alimentação a 3,92 mL min⁻¹, 7,85 mL min⁻¹ e 11,78 mL min⁻¹, mantendo todos os outros parâmetros constantes (Tabela 13).

TABELA 13: CONDIÇÕES UTILIZADAS PARA AVALIAR O EFEITO DA VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO.

Q (mL min ⁻¹)	C ₀ (mg L ⁻¹)	D (mm)	m (g)	Z (cm)
3,92 ± 0,01	429,46 ± 8,36	9,2	0,98 ± 0,01	3
7,85 ± 0,01	440,18 ± 7,16	9,2	0,98 ± 0,01	3
11,78 ± 0,01	444,15 ± 0,57	9,2	0,98 ± 0,01	3

A Figura 17 apresenta as curvas de ruptura para as diferentes vazões avaliadas. Observa-se que o tempo de saturação aumenta significativamente com a redução da vazão de alimentação, sendo 165 min para a vazão de 11,78 mL min⁻¹, 360 min para 7,85 mL min⁻¹ e 626 min para a vazão de 3,92 mL min⁻¹. Isto ocorre devido ao tempo necessário para que o equilíbrio seja atingido ser de 6 h (ZUIM *et. al.*, 2011). Deste modo o aumento da vazão diminui o tempo de retenção, causando um efeito negativo na eficiência da transferência de massa do adsorvato. Deste modo, o tempo de saturação do leito diminui (SINGH *et. al.*, 2009), o que pode ser observado pela Tabela 14.

A capacidade de adsorção do leito, o aproveitamento do carvão ativado e o tempo limite de operação diminuem com o aumento da vazão de alimentação (Tabela 14). Com o aumento da vazão, ocorre uma redução do tempo de residência para que a adsorção ocorra, e por isto a capacidade da coluna reduz (KO *et al.*, 2000; AKSU & GÖNEN, 2004; SINGH *et. al.*, 2009).

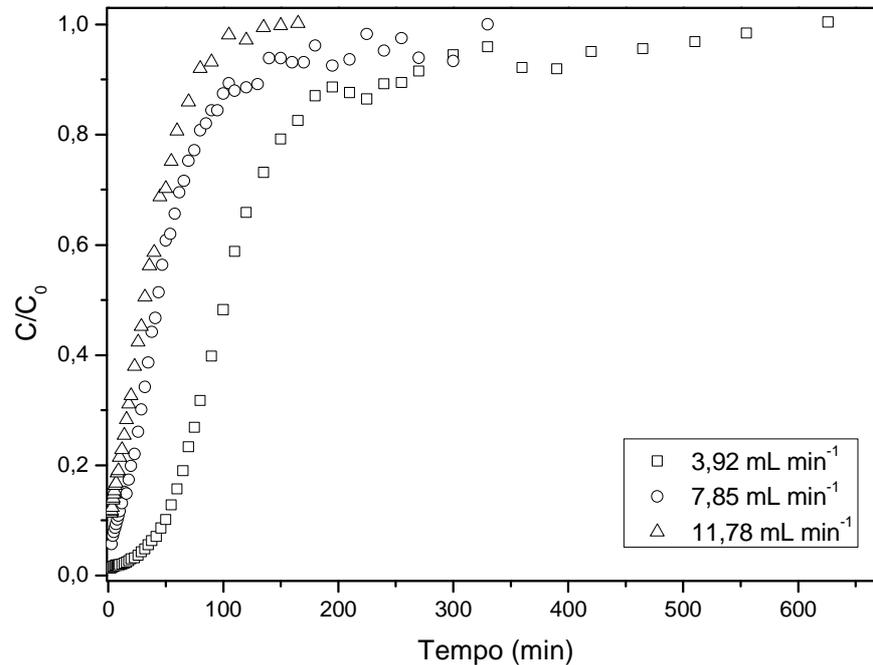


FIGURA 17 - CURVAS DE RUPTURA, EFEITO DA VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO.

O desempenho da coluna (P (%)) é próximo para as vazões de 3,92 e 11,78 mL min⁻¹ (20,6 e 21,3 % respectivamente), entretanto para a vazão intermediária estudada foi de apenas 16,4 %. Isto ocorre devido ao fato de que neste ensaio houve a necessidade de alimentar uma maior quantidade de adsorvato no leito (m_{total} (g)) para que o leito fosse saturado (Tabela 14).

O aumento da vazão de alimentação pode causar perturbações no sistema de leito fixo, o que pode causar variações na zona de transferência de massa. Entretanto, na saturação este fenômeno não é perceptível e estas perturbações não são significativas.

A Tabela 14 apresenta a capacidade de adsorção do leito (q_{leito} (mg g⁻¹)), a capacidade total da coluna (q_{total} (mg)), o rendimento (η), a massa total de benzaldeído alimentado (m_{total} (g)), o desempenho da coluna (P , (%)), o tempo limite de operação ($t_{0,80}$, (min)) e o tempo de saturação (t_{sat} (min)) para as vazões avaliadas.

TABELA 14: DADOS OBTIDOS ATRAVÉS DAS CURVAS DE RUPTURA – EFEITO DA VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO.

Q (mL min ⁻¹)	q _{leito} (mg g ⁻¹)	q _{total} (mg)	η	m _{total} (g)	P (%)	t _{0,80} (min)	t _{sat} (min)
3,92 ± 0,01	217,5	217,5	0,86	1,05	20,6	151	626
7,85 ± 0,01	206,6	206,6	0,82	1,25	16,4	80	330
11,78 ± 0,01	184,5	184,5	0,73	0,86	21,3	60	165

Resultados semelhantes foram obtidos por KO *et. al.*, (2000), AKSU *et. al.*, (2002), QUEK & AL-DURI, (2006) para o efeito da vazão de alimentação do leito.

4.4.4 Efeito da Altura do Leito

Os ensaios para obter o efeito da altura são os ensaios 3, 4 e 5, apresentados na Tabela 6.

Nestes ensaios foi avaliada a influência da altura do leito de 3 cm, 6 cm e 9 cm, mantendo todos os outros parâmetros constantes. Para variar a altura do leito, foram utilizadas diferentes massas de carvão ativado, que foram de 1 g, 2 g e 3 g que correspondiam a 3 cm, 6 cm e 9 cm de altura do leito, respectivamente. Os parâmetros utilizados estão dispostos na Tabela 15.

Nos ensaios referentes ao estudo da vazão de alimentação, obteve-se que a vazão de 11,78 mL min⁻¹ teve o menor tempo de operação, e por este motivo esta vazão foi empregada nos estudos dos outros efeitos.

TABELA 15: CONDIÇÕES UTILIZADAS PARA AVALIAR O EFEITO DA ALTURA DO LEITO.

Z (cm)	C ₀ (mg L ⁻¹)	D (mm)	m (g)	Q (mL min ⁻¹)
3	444,15 ± 0,57	9,2	0,98 ± 0,01	11,78 ± 0,01
6	440,14 ± 3,07	9,2	1,98 ± 0,01	11,78 ± 0,01
9	419,17 ± 3,44	9,2	2,98 ± 0,01	11,78 ± 0,01

Como pode ser observado pela Figura 18, o tempo de saturação aumenta com o aumento da altura do leito (165 min (3 cm) para 270 min (6 cm) ou 740 min (9 cm)). Isto ocorre devido ao aumento da quantidade de adsorvente presente no leito, o que causa um aumento dos sítios disponíveis com o aumento da altura do leito

(QUEK & AL-DURI, 2006; SINGH, 2009). Aumento semelhante foi obtido para o tempo de operação.

A Figura 18 apresenta as curvas de ruptura para as diferentes alturas de leito.

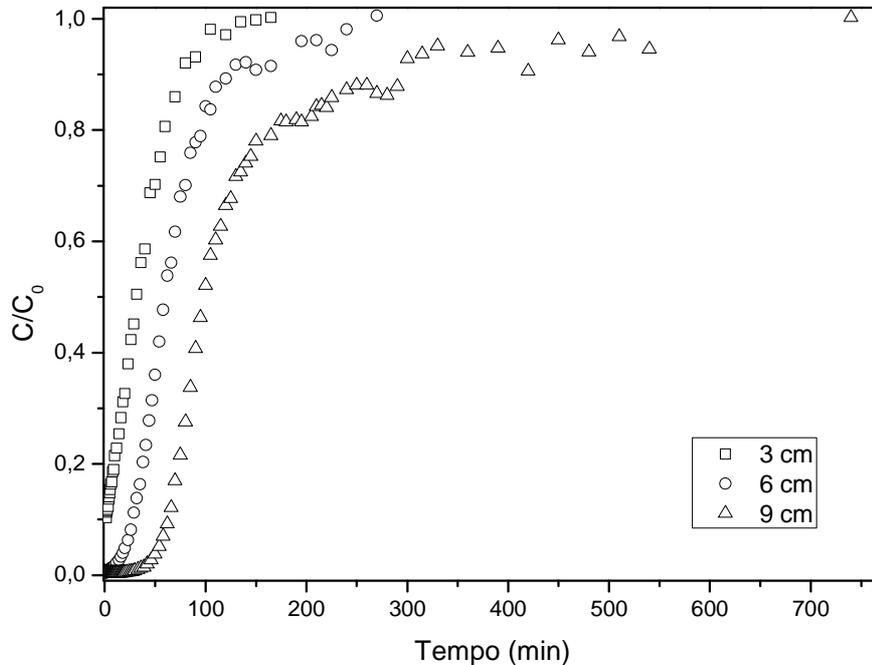


FIGURA 18 - CURVAS DE RUPTURA, EFEITO DA ALTURA DO LEITO.

Como esperado, a quantidade removida total (q_{total} (mg)) aumentou com a altura do leito (184,5 mg (3 cm), 375,1 mg (6 cm), 718,3 mg (9 cm)), devido ao maior número de sítios ativos disponíveis proveniente do aumento da área superficial total (aumento da massa de adsorvente). A capacidade do leito (q_{leito} (mg g^{-1})) obtida para 3 cm e 6 cm foi próxima (184,5 mg g^{-1} e 187,5 mg g^{-1} , respectivamente), mas a capacidade do leito para 9 cm de altura foi de 239,4 mg g^{-1} , mesmo comportamento apresentado pela eficiência da coluna, o que pode ter ocorrido devido ao formato da zona de transferência de massa estar mais próximo do formato em S característico das curvas de ruptura, conforme observado na Figura 18. Outra possibilidade seria o aumento do tempo de residência (Tabela 12) do benzaldeído no leito, o que ocasionou uma maior adsorção, favorecendo o desempenho para esta altura. O aumento da capacidade do leito com o aumento da altura da coluna também foi obtido por HAN *et. al.* (2007), SINGH *et. al.*, (2009), HASFALINA *et. al.* (2012).

A Tabela 16 apresenta a capacidade de adsorção do leito (q_{leito} (mg g^{-1})), a capacidade total da coluna (q_{total} (mg)), o rendimento (η), a massa total de benzaldeído alimentado (m_{total} (g)), o desempenho da coluna (P , %), o tempo limite de operação ($t_{0,80}$ (min)) e o tempo de saturação (t_{sat} (min)) para as diferentes alturas estudadas.

TABELA 16: DADOS OBTIDOS ATRAVÉS DAS CURVAS DE RUPTURA – EFEITO DA ALTURA.

Z (cm)	q_{leito} (mg g^{-1})	q_{total} (mg)	η	m_{total} (g)	P (%)	$t_{0,80}$ (min)	t_{sat} (min)
3	184,5	184,5	0,73	0,863	21,3	60	165
6	187,5	375,1	0,74	1,400	26,8	96	270
9	239,4	718,3	0,95	3,654	19,6	167	740

O desempenho da coluna diminui com o aumento da altura, o que pode ter ocorrido pelo aumento da cauda formada quando foi estudada a maior altura. Este aumento caudal implica haver uma maior perda de benzaldeído, o que reduz o desempenho da coluna. Observa-se que ocorre uma relação inversa entre o aproveitamento do adsorvente (η) e o desempenho do leito (P). Quanto maior o aproveitamento do adsorvente, ou seja, quanto mais próximo de sua saturação, menor o desempenho da coluna, o que ocorre devido ao aumento da perda de adsorvato para que o carvão ativado chegue a saturação. Segundo SRIVASTAVA *et. al.* (2008), esta cauda formada nas curvas de ruptura (aproximação lenta de C/C_0 até 1) é observada em sorção em fase líquida onde a difusão intrapartícula é a taxa limitante do fenômeno.

4.4.5 Efeito da Concentração Inicial

Os ensaios para obter o efeito da concentração inicial são os ensaios 4, 6 e 7, apresentados na Tabela 6.

Nestes ensaios foi avaliada a influência da concentração inicial a $91,95 \pm 1,41 \text{ mg L}^{-1}$, $272,62 \pm 6,36 \text{ mg L}^{-1}$ e $440,14 \pm 3,07 \text{ mg L}^{-1}$. Os parâmetros utilizados estão dispostos na Tabela 17.

TABELA 17: CONDIÇÕES UTILIZADAS PARA AVALIAR O EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL.

C_0 (mg L ⁻¹)	Z (cm)	D (mm)	m (g)	Q (mL min ⁻¹)
91,95 ± 1,41	6	9,2	1,98 ± 0,01	11,78 ± 0,01
272,62 ± 6,36	6	9,2	1,98 ± 0,01	11,78 ± 0,01
440,14 ± 3,07	6	9,2	1,98 ± 0,01	11,78 ± 0,01

A Figura 19 apresenta as curvas de ruptura para as diferentes concentrações iniciais do adsorvato.

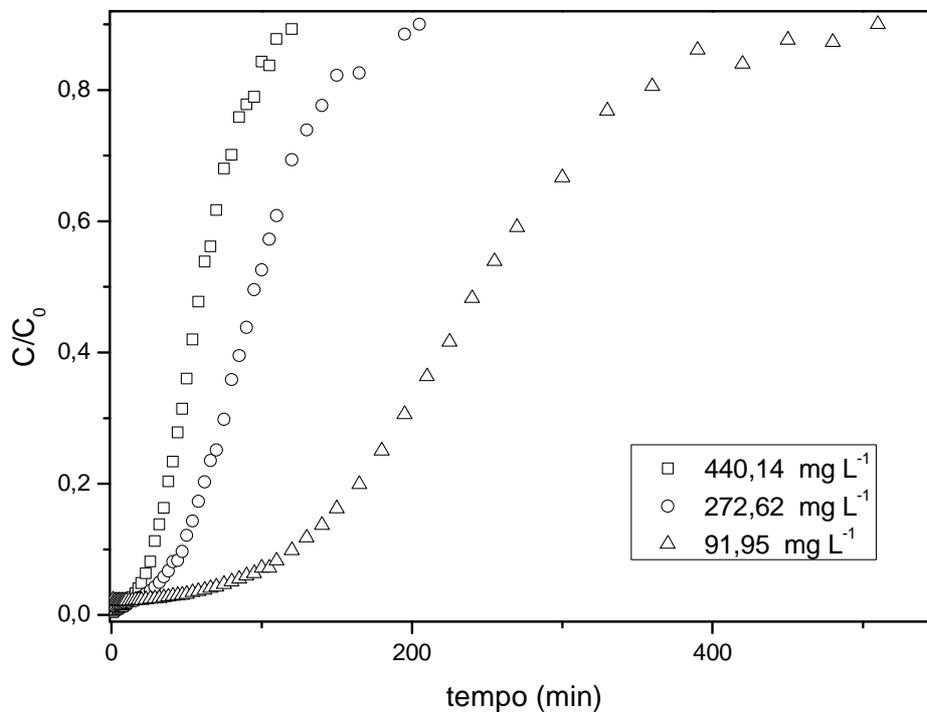


FIGURA 19 - CURVAS DE RUPTURA, EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL.

Observa-se que o gradiente de concentração afeta significativamente a taxa de saturação do carvão, pois em menores valores da concentração inicial do aroma o formato da curva é menos acentuado indicando que a adsorção ocorre de forma mais lenta enquanto que um aumento na concentração torna sua inclinação mais íngreme (Figura 19). Este mesmo comportamento foi obtido por CARPINÉ (2010), HAN *et. al.* (2007), TAN *et. al.* (2008), SALMAN (2011).

A Tabela 18 apresenta a capacidade de adsorção do leite (q_{leito} (mg g^{-1})), a capacidade total da coluna (q_{total} (mg)), o rendimento (η), a massa total de benzaldeído alimentado (m_{total} (g)), o desempenho da coluna (%), o tempo limite de operação ($t_{0,80}$ (min)) e o tempo de saturação (t_{sat} (min)) para todas as concentrações iniciais de $91,95 \pm 1,41 \text{ mg L}^{-1}$, $272,62 \pm 6,36 \text{ mg L}^{-1}$ e $440,14 \pm 3,07 \text{ mg L}^{-1}$.

TABELA 18: DADOS OBTIDOS ATRAVÉS DAS CURVAS DE RUPTURA – EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL.

C_0 (mg L^{-1})	q_{leito} (mg g^{-1})	q_{total} (mg)	η	m_{total} (g)	P (%)	$t_{0,80}$ (min)	t_{sat} (min)
$91,95 \pm 1,41$	142,0	284,1	0,56	0,552	51,4	360	510
$272,62 \pm 6,36$	165,6	331,3	0,66	0,658	50,3	145	205
$440,14 \pm 3,07$	165,3	330,6	0,65	0,777	42,5	96	120

O tempo de saturação e o tempo limite de operação diminuem com o aumento da concentração inicial. Os valores da capacidade do leite, capacidade total e rendimento da coluna são muito próximos para as concentrações de $272,62 \text{ mg L}^{-1}$ e $440,14 \text{ mg L}^{-1}$. Já para a menor concentração inicial ($91,95 \text{ mg L}^{-1}$) todos estes valores são inferiores aos obtidos para as concentrações mais elevadas.

Os resultados indicam que a mudança no gradiente de concentração entre $91,95 \text{ mg L}^{-1}$ e $272,62$ ou $440,14 \text{ mg L}^{-1}$ afeta a taxa de saturação do adsorvente. Com o aumento da concentração inicial, a força motriz para que a adsorção ocorra aumenta, o que implica na redução do tamanho da zona de transferência de massa (GOEL *et. al.*, 2005).

Como era esperado, a capacidade do leite aumenta com o aumento da concentração de alimentação (Figura 20) para as três concentrações iniciais utilizadas. Entretanto percebe-se que os valores obtidos de q_{leito} para as concentrações de $440,1$ e $272,6 \text{ mg L}^{-1}$ obtidas foram muito próximos, um resultado não esperado, pois a força motriz para que o fenômeno da adsorção é o gradiente de concentração, e o aumento do gradiente causado pelo aumento da concentração inicial de $272,6$ para $440,1 \text{ mg L}^{-1}$ não causou mudança significativa na capacidade do leite. Se a diferença entre as concentrações mais altas estudadas não altera a taxa de adsorção, conclui-se que uma diferença menor de concentração inicial próxima a estas duas concentrações estudadas, também não causará alteração na taxa de adsorção.

Deste modo, a diferença na concentração inicial utilizada para se obter os efeitos da vazão, altura, e diâmetro interno, não é significativa.

A Figura 20 apresenta o gráfico de C/C_0 versus a capacidade do leito (mg g^{-1}), para as três concentrações iniciais estudadas. Os valores de C/C_0 estão em porcentagem de 10 a 90 % da saturação do leito.

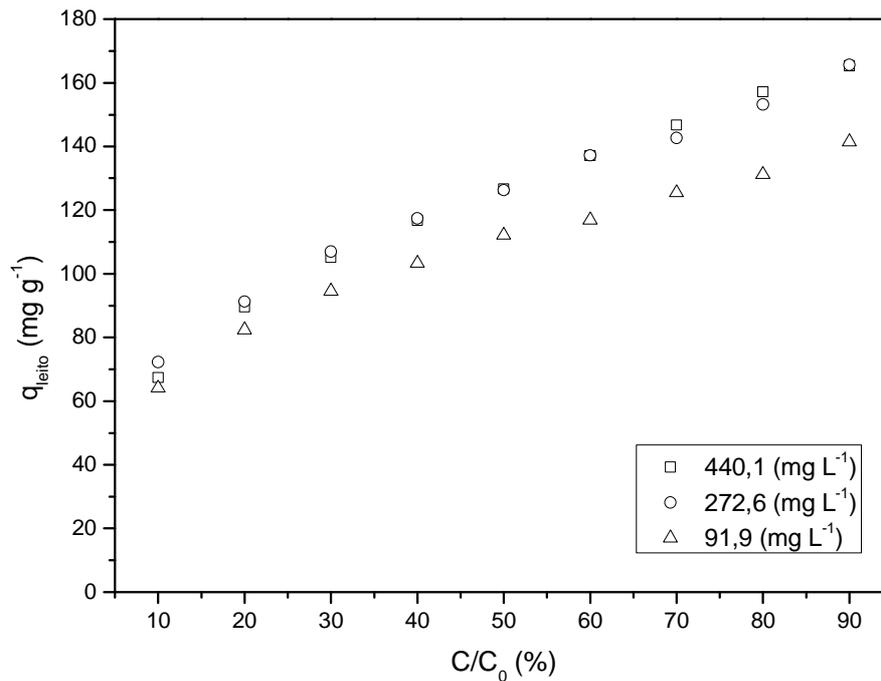


FIGURA 20 - GRAFICO DA PORCENTAGEM DE CONCENTRAÇÃO DE SAÍDA versus A CAPACIDADE DO LEITO PARA AS CONCENTRAÇÕES INICIAIS ESTUDADAS.

4.4.6 Efeito do Diâmetro

Para avaliar o efeito da variação do diâmetro interno, foram utilizadas 3 colunas de 6,2 mm, 9,2 mm e 12,2 mm de diâmetro interno. A concentração inicial utilizada foi de 440 mg L^{-1} e foram utilizadas 1 ou 2 g de adsorvente, dependendo do ensaio.

O efeito da variação do diâmetro interno foi avaliado de quatro maneiras diferentes: i) vazão de alimentação e a massa de adsorvente foram mantidas constantes (11,78 mL min^{-1} e 2 g, respectivamente); ii) vazão de alimentação e a altura do leito foram mantidas constantes (11,78 mL min^{-1} e 3 cm, respectivamente);

iii) velocidade de alimentação e massa de adsorvente foram mantidas constantes ($17,72 \text{ cm min}^{-1}$ e 2 g), respectivamente; iv) e a velocidade de alimentação e a altura do leito foram mantidas constantes ($17,72 \text{ cm min}^{-1}$ e 3 cm , respectivamente).

i) Vazão de alimentação e massa de adsorvente constante;

Os ensaios para obter o efeito do diâmetro mantendo a vazão de alimentação do leito e a massa de adsorvente constante são os ensaios 4, 9 e 10, apresentados na Tabela 6.

Nestes ensaios foi avaliada a influencia do diâmetro interno ($6,2 \text{ mm}$, $9,2 \text{ mm}$ e $12,2 \text{ mm}$), mantendo todos os outros parâmetros constantes, exceto a velocidade do fluido que variou devido a vazão ser mantida constante. Os parâmetros utilizados estão dispostos na Tabela 19.

TABELA 19: CONDIÇÕES UTILIZADAS PARA AVALIAR O EFEITO DO DIAMETRO (VAZÃO E MASSA CONSTANTE)

D (mm)	C_0 (mg L^{-1})	Z (cm)	m (g)	Q (mL min^{-1})	v (cm min^{-1})
6,2	$444,91 \pm 4,25$	12	$1,98 \pm 0,01$	$11,78 \pm 0,01$	39,02
9,2	$440,14 \pm 3,07$	6	$1,98 \pm 0,01$	$11,78 \pm 0,01$	17,72
12,2	$442,12 \pm 9,70$	3	$1,98 \pm 0,01$	$11,78 \pm 0,01$	10,08

A Figura 21 apresenta as curvas de ruptura obtidas para os diferentes diâmetros de coluna.

Pela Figura 21, podemos observar que mesmo alterando o diâmetro interno da coluna, o formato e a posição da zona de transferência de massa não se altera.

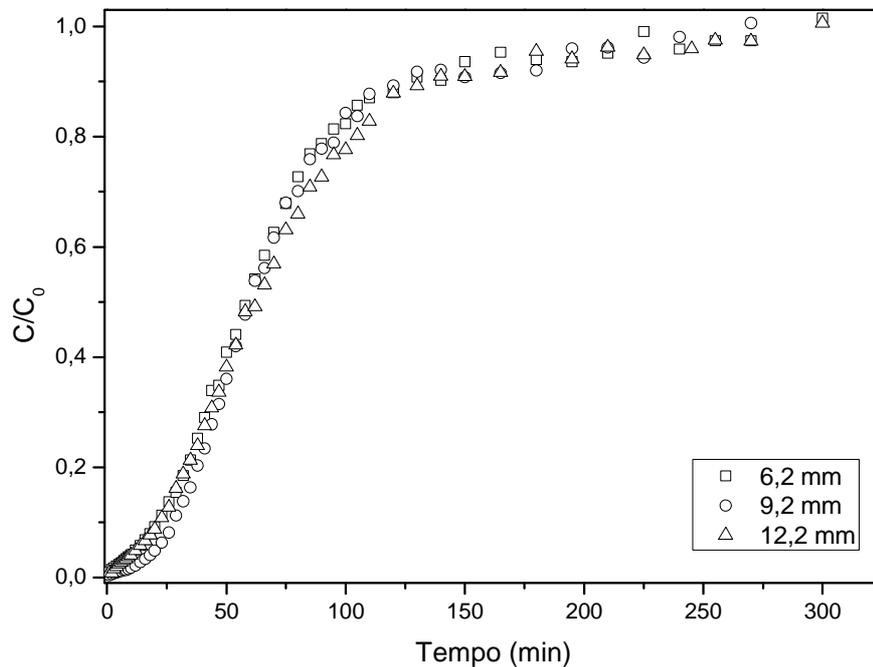


FIGURA 21 - CURVAS DE RUPTURA, EFEITO DO DIÂMETRO (VAZÃO CONSTANTE).

A Tabela 20 apresenta os parâmetros obtidos através das curvas de ruptura. Observa-se que ocorre um aumento da capacidade do leito, capacidade total do leito, rendimento da coluna e tempo de limite de operação com o aumento do diâmetro. Isto ocorre devido ao maior tempo de contato da partícula do adsorvato com a partícula de adsorvente com o aumento do diâmetro, causado pela redução da velocidade do fluido, o que favorece a adsorção do aroma.

TABELA 20: DADOS OBTIDOS POR MEIO DAS CURVAS DE RUPTURA – EFEITO DO DIÂMETRO (VAZÃO E MASSA CONSTANTE).

D (mm)	q_{leito} (mg g^{-1})	q_{total} (mg)	η	m_{total} (g)	P (%)	$t_{0,80}$ (min)	t_{sat} (min)
6,2	181,7	363,4	0,72	1,572	23,1	93	300
9,2	187,5	375,1	0,74	1,400	26,8	96	270
12,2	192,8	385,7	0,77	1,562	24,7	105	300

ii) Vazão de alimentação e altura constante;

Os ensaios para obter o efeito do diâmetro mantendo a vazão de alimentação do leito e a altura do leito constantes são os ensaios 3 e 10 apresentados na Tabela 6.

Nestes ensaios foi avaliada a influência do diâmetro interno (6,2 mm, 9,2 mm e 12,2 mm), mantendo todos os outros parâmetros constantes, exceto a velocidade do fluido que variou, pois a vazão foi mantida constante, e a massa de adsorvente, pois a altura foi mantida constante. Os parâmetros utilizados estão dispostos na Tabela 21.

TABELA 21: CONDIÇÕES UTILIZADAS PARA AVALIAR O EFEITO DIAMETRO (VAZÃO E ALTURA CONSTANTE).

D (cm)	C_0 (mg L ⁻¹)	Z (cm)	m (g)	Q (mL min ⁻¹)	v (cm min ⁻¹)
9,2	444,15 ± 0,57	3	0,98 ± 0,01	11,78 ± 0,01	17,72
12,2	442,12 ± 9,70	3	1,98 ± 0,01	11,78 ± 0,01	10,08

A Figura 22 apresenta as curvas de ruptura obtidas quando o diâmetro interno varia de 9,2 para 12,2 mm.

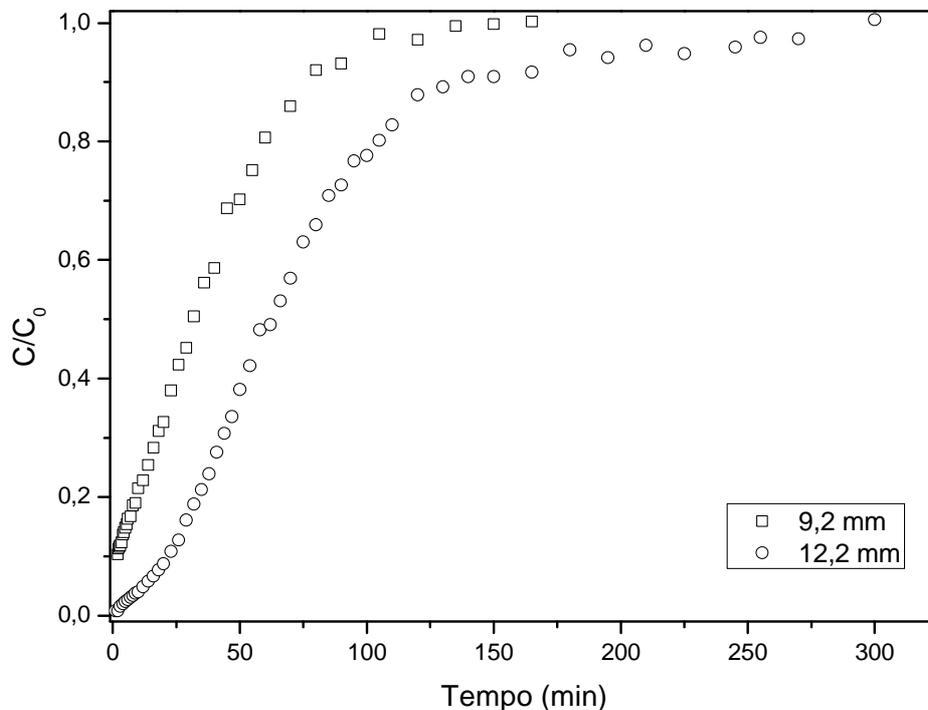


FIGURA 22 - CURVAS DE RUPTURA, EFEITO DO DIÂMETRO (VAZÃO E ALTURA CONSTANTE).

Pela Figura 22 pode-se observar que, o tempo de saturação aumenta com o aumento do diâmetro da coluna, este aumento pode ocasionar caminhos preferenciais do aroma no interior da mesma. É importante ressaltar que, quanto maior o diâmetro interno, maior a dificuldade de empacotar o leito fixo, o que pode promover a formação de caminhos preferenciais.

A Tabela 22 apresenta os parâmetros obtidos por meio das curvas de ruptura.

TABELA 22: DADOS OBTIDOS POR MEIO DAS CURVAS DE RUPTURA – EFEITO DO DIÂMETRO (VAZÃO E ALTURA CONSTANTE).

D (mm)	q_{leito} (mg g ⁻¹)	q_{total} (mg)	η	m_{total} (g)	P (%)	$t_{0,80}$ (min)	t_{sat} (min)
9,2	184,5	184,5	0,73	0,863	21,3	60	165
12,2	192,8	385,7	0,77	1,562	24,7	105	300

Como pode ser observado pela Tabela 22, a capacidade do leito e o rendimento da coluna aumentam com o aumento do diâmetro, o que pode ter ocorrido devido à menor velocidade utilizada para manter a vazão de alimentação constante, e deste modo, o benzaldeído tem um maior tempo de contato com o adsorvente (Tabela 12), o que favorece a sua adsorção.

A capacidade total do leito, o tempo limite de operação e o tempo de saturação aumentam com o aumento do diâmetro interno devido à maior quantidade de sítios ativos presentes no leito decorrentes do aumento da massa de adsorvente presente no leito para o maior diâmetro.

O aproveitamento do carvão ativado aumenta com o aumento do diâmetro interno devido a zona de transferência de massa estar mais pronunciada para o maior diâmetro estudado, como pode ser observado pela Figura 22.

iii) Velocidade do fluido e massa de adsorvente constante;

Os parâmetros utilizados para avaliar o efeito do diâmetro mantendo a velocidade de alimentação do leito e a massa de adsorvente constantes estão apresentadas na Tabela 23 (ensaios 8, 4 e 11 apresentados na Tabela 6).

TABELA 23: CONDIÇÕES UTILIZADAS PARA AVALIAR O EFEITO DIÂMETRO (VELOCIDADE CONSTANTE).

D (mm)	C_0 (mg L ⁻¹)	Z (cm)	m (g)	Q (mL min ⁻¹)	v (cm min ⁻¹)
6,2	436,18 ± 7,12	12	1,98 ± 0,01	5,34 ± 0,01	17,69
9,2	440,14 ± 3,07	6	1,98 ± 0,01	11,78 ± 0,01	17,72
12,2	433,47 ± 3,16	3	1,98 ± 0,01	20,71 ± 0,01	17,71

A Figura 23 apresenta as curvas de ruptura obtidas para os diferentes diâmetros utilizados.

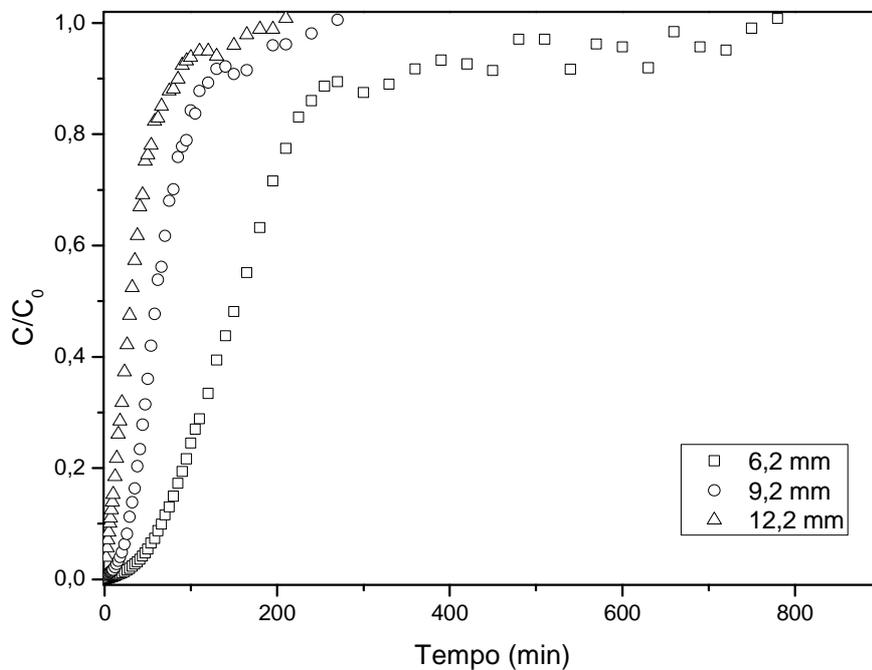


FIGURA 23 - CURVAS DE RUPTURA, EFEITO DO DIÂMETRO (VELOCIDADE CONSTANTE).

Pela Figura 23, pode-se notar que quanto maior o diâmetro, mais rápido se chega à saturação do leito.

Pela Tabela 24 pode-se observar que, na medida em que o diâmetro interno aumenta a capacidade do leito, o aproveitamento do adsorvente tempo limite de operação e o tempo de saturação são reduzidos. A redução destes parâmetros se deve ao fato do tempo de residência do benzaldeído dentro do leito fixo diminuir (Tabela 12), na medida em que o diâmetro interno aumenta. Deste modo, em diâmetros menores, o benzaldeído tem um maior tempo de contato com o carvão

ativado, o que promove uma maior adsorção. Este efeito juntamente com o aumento da turbulência, enfraquece a interação sólido-líquido, e então uma menor adsorção (GOSHADROU & MOHEB, 2011).

TABELA 24: DADOS OBTIDOS POR INTERMÉDIO DAS CURVAS DE RUPTURA – EFEITO DO DIÂMETRO (VELOCIDADE CONSTANTE).

D (mm)	$q_{\text{leito}} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	$q_{\text{total}} \text{ (mg)}$	η	$m_{\text{total}} \text{ (g)}$	P (%)	$t_{0,80} \text{ (min)}$	$t_{\text{sat}} \text{ (min)}$
6,2	214,7	429,4	0,85	1,817	23,6	217	780
9,2	187,5	375,1	0,74	1,400	26,8	96	270
12,2	170,7	341,4	0,68	1,884	18,1	56	210

iv) Velocidade do fluido e altura constante;

Os ensaios para obter o efeito do diâmetro mantendo-se constante a velocidade de alimentação e altura do leito são os ensaios 3 e 11 da Tabela 6, e seus parâmetros estão apresentados na Tabela 25.

TABELA 25: CONDIÇÕES UTILIZADAS PARA AVALIAR O EFEITO DIAMETRO (VELOCIDADE E ALTURA CONSTANTE).

D (mm)	$C_0 \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$	Z (cm)	m (g)	Q (mL min ⁻¹)	v (cm min ⁻¹)
9,2	444,15 ± 0,57	3	0,98 ± 0,01	11,78 ± 0,01	17,72
12,2	433,47 ± 3,16	3	1,98 ± 0,01	20,71 ± 0,01	17,71

Pela Tabela 26 observa-se que a capacidade do leito, o rendimento da coluna e o aproveitamento do adsorvente reduzem com o aumento do diâmetro interno, o que talvez ocorra devido a dispersão axial.

TABELA 26: DADOS OBTIDOS POR INTERMÉDIO DAS CURVAS DE RUPTURA – EFEITO DO DIÂMETRO (VELOCIDADE E ALTURA CONSTANTE).

D (mm)	$q_{\text{leito}} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	$q_{\text{total}} \text{ (mg)}$	η	$m_{\text{total}} \text{ (g)}$	P (%)	$t_{0,80} \text{ (min)}$	$t_{\text{sat}} \text{ (min)}$
9,2	184,5	184,5	0,73	0,863	21,3	60	165
12,2	170,7	341,4	0,68	1,884	18,1	56	210

A Figura 24 apresenta as curvas de ruptura para os diâmetros interno estudados.

Como pode ser observado pela Figura 24, para este efeito, o aumento do diâmetro praticamente não altera o formato da zona de transferência de massa.

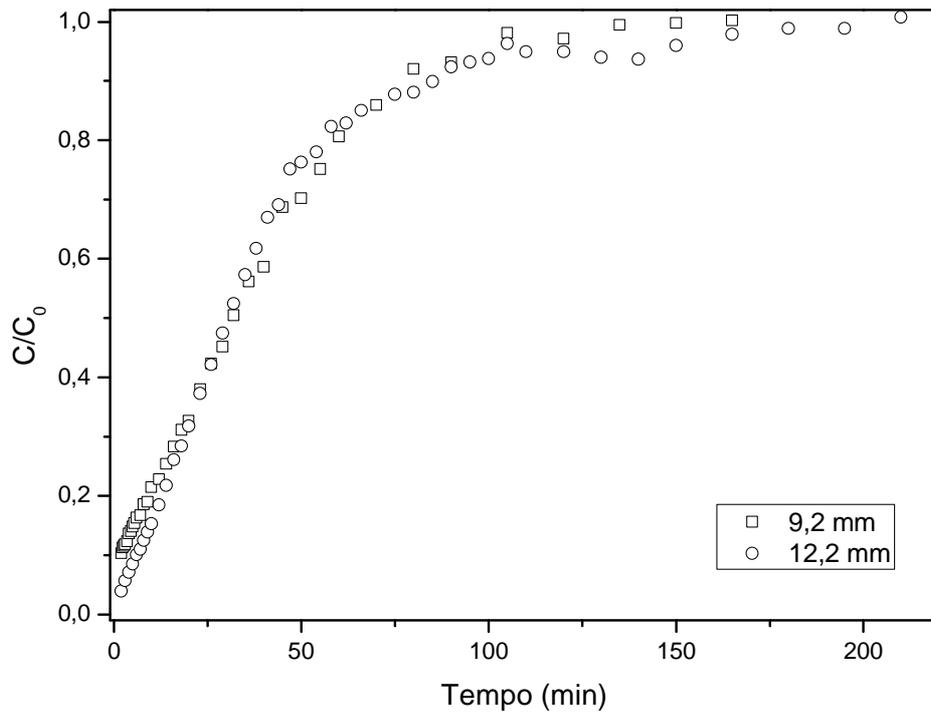


FIGURA 24 - CURVAS DE RUPTURA, EFEITO DO DIÂMETRO (VELOCIDADE E ALTURA CONSTANTE).

Como esperado, o tempo de saturação do leito e a capacidade total aumentam com o aumento do diâmetro interno devido a maior quantidade de sítios ativos presentes no leito fixo. Já tempo limite de operação foi próximo para ambos os diâmetros estudados.

4.5 MODELAGEM

Para realizar a modelagem das curvas de rupturas obtidas neste trabalho, foi feita uma regressão não linear para os modelos utilizando o software ORIGINPRO® 8.5.

4.5.1 Modelo de Thomas

Os dados experimentais foram modelados com o modelo de Thomas para determinar o coeficiente de transferência de massa (K_{TH}) e a capacidade máxima de adsorção (q_{TH}). Os coeficientes foram obtidos realizando uma regressão não-linear com a Equação 13, e seus resultados estão na Tabela 27. Além disto, o desvio em relação ao valor da capacidade do leito obido experimentalmente (q_{leito}) e pelo modelo (q_{TH}) foi calculado através da Equação 42 , e também está apresentado na Tabela 27.

Com o aumento da vazão (Figura 26a) a capacidade de adsorção, q_{TH} , aumenta de 149,1 para 174,5 $mg\ g^{-1}$. O coeficiente de transferência de massa, K_{TH} , também aumenta (0,080 $mL\ mg^{-1}\ min^{-1}$ para 0,131 $mL\ mg^{-1}\ min^{-1}$, Tabela 27). Pela Figura 25, observa-se que o aumento do coeficiente de transferência de massa é linear, o que ocorre devido ao fato de que quando a vazão de alimentação aumenta, a resistência na interface do filme liquido decai, aumentando o coeficiente de transferência de massa (KO *et. al.*, 2001).

O desvio em relação aos dados experimentais ($E_{q_{leito}}$) diminui com o aumento da vazão, acompanhando a tendência do coeficiente de correlação (R^2) que também com o aumento da vazão (Tabela 27).

O gráfico do aumento da vazão de alimentação *versus* o coeficiente de transferência de massa obtido pelo modelo de Thomas está apresentado pela Figura 25.

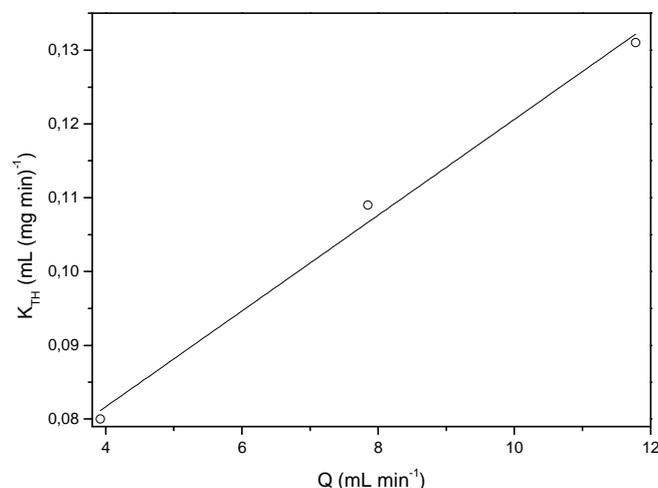
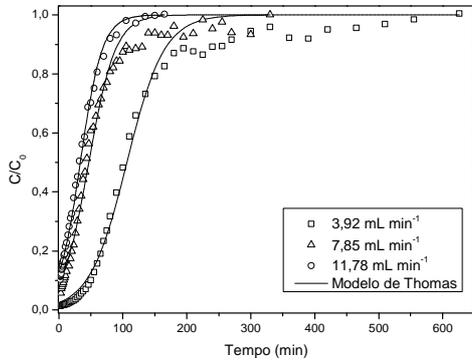
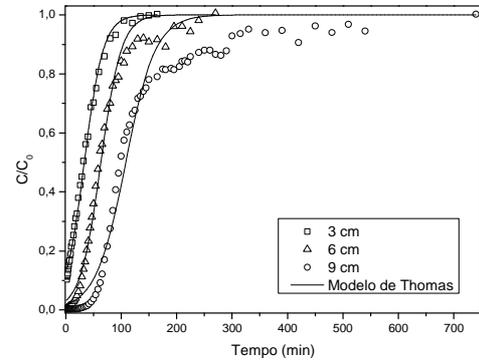


FIGURA 25 - VAZÃO DE ALIMENTAÇÃO *VERSUS* O COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA (K_{TH}).

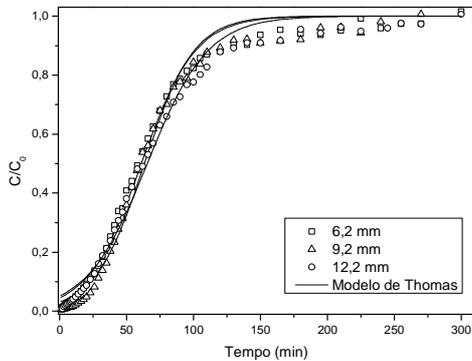
A Figura 26 apresenta os dados experimentais e os preditos pelo modelo de Thomas para os efeitos da vazão, altura e diâmetro interno.



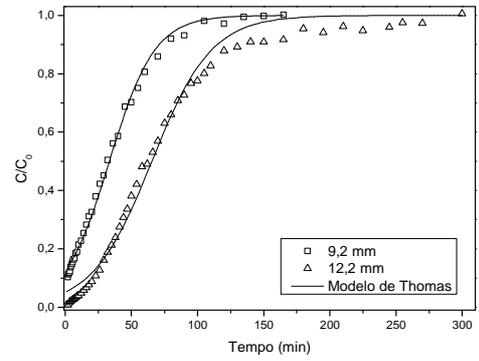
(a)



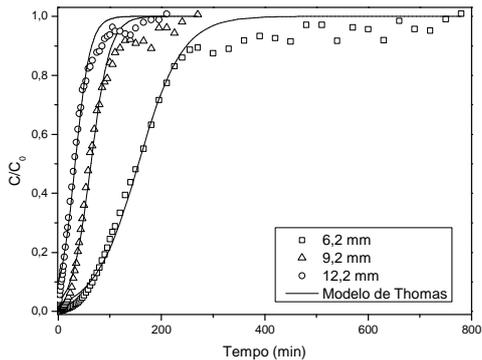
(b)



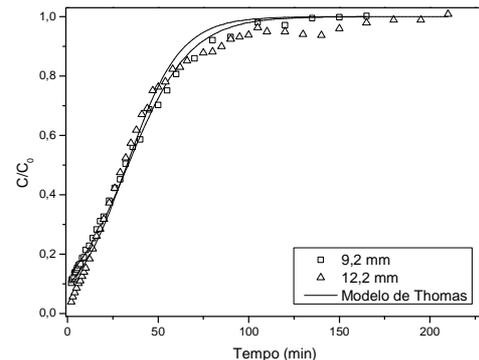
(c)



(d)



(e)



(f)

FIGURA 26 - COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E TEÓRICOS DAS CURVAS DE RUPTURA PARA A ADSORÇÃO DE BENZALDEÍDO EM CARVÃO ATIVADO EM LEITO FIXO UTILIZANDO O MODELO DE THOMAS. VALORES EXPERIMENTAIS SÃO APRESENTADOS PELOS PONTOS, E A PREDIÇÃO DO MODELO É REPRESENTADA PELAS LINHAS. (a) EFEITO DA VAZÃO. (b) EFEITO DA ALTURA. (c) EFEITO DO DIÂMETRO (VAZÃO E MASSA CONSTANTES) (c) EFEITO DO DIÂMETRO (VAZÃO E ALTURA CONSTANTES). e) EFEITO DO

DIÂMETRO (VELOCIDADE E MASSA CONSTANTES). (f) EFEITO DO DIÂMETRO (VELOCIDADE E ALTURA CONSTANTES).

Na medida em que a altura do leito aumenta (Figura 26b), a capacidade do leito (q_{TH}) varia de 174,5 para 164,2 e 177,9 $mg\ g^{-1}$ (Tabela 28). Ocorre uma redução do coeficiente de transferência de massa (K_{TH}) na medida em que a altura aumenta. Os valores de $E_{q_{leito}}$ acompanham inversamente a tendência de R^2 e aumentam com o aumento da altura.

Com o aumento do diâmetro (Figura 26c), mantendo a massa de carvão ativado e a vazão de alimentação constantes, ocorre um aumento de q_{TH} (de 159,68 para 170,41 $mg\ g^{-1}$). O coeficiente de transferência de massa, K_{TH} praticamente não se altera. O coeficiente de correlação R^2 se manteve próximo, assim como o erro da capacidade de leito ($E_{q_{leito}}$), que pouco variou (Tabela 28).

Com o aumento do diâmetro mantendo a altura do leito e vazão de alimentação constantes (Figura 26d), a capacidade do leito (q_{TH}) não varia e o coeficiente de transferência de massa (K_{TH}) diminui (Tabela 28). O coeficiente de correlação, R^2 diminui e o $E_{q_{leito}}$ aumenta.

Quando o diâmetro aumenta mantendo a velocidade de alimentação e massa de carvão ativado constantes (Figura 26e), a capacidade de adsorção do leito (q_{TH}) diminui, assim como o coeficiente de correlação (R^2), enquanto que o erro de q_{TH} se manteve próximo. O coeficiente de transferência de massa aumenta com o aumento do diâmetro interno (Tabela 28).

Com o aumento do diâmetro mantendo a velocidade de alimentação e a altura do leito constante (Figura 26f), o coeficiente de transferência de massa (K_{TH}) aumenta, enquanto que a capacidade do leito diminui (q_{TH}) (Tabela 28). O coeficiente de correlação R^2 também diminui, e o erro da capacidade do leito aumenta com o aumento do diâmetro interno.

Os valores dos coeficientes de correlação (R^2) obtidos para o modelo de Thomas variam de 0,9714 a 0,9961, o que indica que o modelo de Thomas tem uma boa predição da adsorção de benzaldeído com carvão ativado Carbomafra®. O erro em relação a capacidade do leito variou entre 5,4 e 31,4 %, sendo que os maiores erros foram obtidos nos ensaios onde se obteve os menores valores de R^2 (inversamente proporcionais). Os altos valores de R^2 e baixos de x^2 e SQE mostram que o modelo de Thomas é capaz de descrever a adsorção de benzaldeído em carvão ativado.

TABELA 27: PARÂMETROS AJUSTADOS PELO MODELO DE THOMAS PARA A ADSORÇÃO DE BENZALDEÍDO EM CARVÃO ATIVADO DE TODOS OS ENSAIOS.

Q (mL min ⁻¹)	D (mm)	C ₀ (mg L ⁻¹)	Z (cm)	m (g)	v (cm min ⁻¹)	q _{TH} (mg g ⁻¹)	E _{qleito} (%)	K _{TH} (mL mg ⁻¹ min ⁻¹)	SQE	x ²	R ²
3,92	9,2	429,46 ± 8,36	3	1	5,91	149,14 ± 2,69	31,4	0,080 ± 0,004	0,10212	0,00204	0,9874
7,85	9,2	440,18 ± 7,16	3	1	11,81	161,72 ± 3,30	21,7	0,109 ± 0,004	0,10443	0,00213	0,9818
11,78	9,2	444,15 ± 0,57	3	1	17,72	174,48 ± 2,10	5,4	0,131 ± 0,003	0,01458	4,16E-4	0,9961
11,78	9,2	440,14 ± 3,07	6	2	17,72	164,23 ± 2,38	12,4	0,124 ± 0,005	0,08752	0,00186	0,9874
11,78	9,2	419,17 ± 3,44	9	3	17,72	177,95 ± 3,21	25,6	0,088 ± 0,005	0,41247	0,00458	0,9714
5,34	6,2	436,18 ± 7,12	12	2	17,69	180,71 ± 2,38	15,8	0,054 ± 0,002	0,09197	0,00141	0,9913
11,78	6,2	444,91 ± 4,25	12	2	39,02	159,68 ± 2,09	12,1	0,112 ± 0,004	0,06466	0,00132	0,9909
11,78	12,2	442,12 ± 9,70	3	2	10,08	170,41 ± 2,42	11,6	0,101 ± 0,004	0,07414	0,00151	0,9891
20,71	12,2	433,47 ± 3,16	3	2	17,71	146,74 ± 3,04	14,0	0,158 ± 0,007	0,07614	0,00181	0,9849

4.5.2 Modelo de Yoon e Nelson

Os dados experimentais foram modelados com o modelo de Yoon e Nelson para determinar o coeficiente de transferência de massa (K_{YN}), o tempo para o leito atingir 50% de saturação (τ) e a capacidade total do leito (q_{YN}). Estes coeficientes foram obtidos através de uma regressão não linear utilizando a Equação 14 e seus valores estão dispostos na Tabela 28. O tempo de 50 % de saturação foi comparado com o valor obtido experimentalmente através da Equação 43, e seu erro (E_τ) também está apresentado na Tabela 28, assim como o desvio da capacidade total do leito ($E_{q_{total}}$, Equação 44).

Com o aumento da vazão de alimentação (Figura 27a), a capacidade total do leito de adsorção prevista (q_{YN}) varia entre 161,6 e 179,3 mg (Tabela 28). O erro da capacidade total do leito ($E_{q_{total}}$) foi próximo de 20 % para as menores vazões, entretanto para a maior vazão foi menor que 6 %. Já o tempo para que a curva de ruptura atinja 50 % de saturação (τ) diminuiu. O erro percentual de τ (E_τ) foi menor que 9 % para as diferentes vazões. O coeficiente de transferência de massa, K_{YN} , aumenta linearmente com o aumento da vazão de alimentação do mesmo modo que o coeficiente de correlação (R^2) que também aumenta com o aumento da vazão.

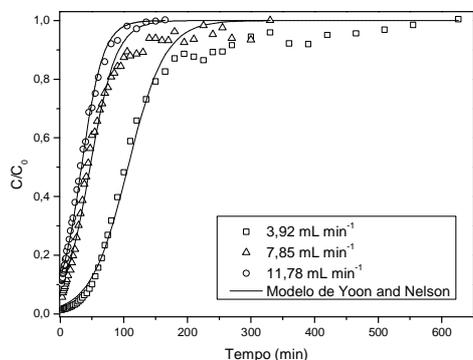
Observa-se pela Tabela 28 que, com o aumento da altura (Figura 27b), a capacidade total do leito (q_{YN}) e o tempo de 50 % de saturação (τ) aumentam. O erro percentual para τ foi menor de 1 % para todas as alturas de leito estudadas. O coeficiente de transferência de massa (K_{YN}) diminuiu com o aumento da altura. O coeficiente de correlação (R^2) também diminuiu com o aumento da altura e o erro relativo a capacidade total do leito ($E_{q_{total}}$) aumentou.

Com o aumento do diâmetro, mantendo a massa de carvão ativado e a vazão de alimentação constantes (Figura 27c), a capacidade total do leito (q_{YN}) aumentou, assim como o tempo de 50% de saturação (τ). O desvio percentual (E_τ) de τ foi menor que 1 % para todos os diâmetros estudados. O coeficiente de transferência de massa (K_{YN}) obtido foi semelhante para os diâmetros estudados, assim como os valores de R^2 e de $E_{q_{total}}$.

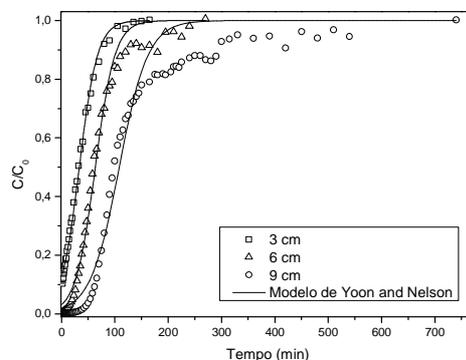
TABELA 28: PARÂMETROS AJUSTADOS PELO MODELO DE YOON AND NELSON PARA A ADSORÇÃO DE BENZALDEÍDO EM CARVÃO ATIVADO DE TODOS OS ENSAIOS

Q (mL min ⁻¹)	D (mm)	C ₀ (mg L ⁻¹)	Z (cm)	m (g)	v (cm min ⁻¹)	q _{YN} (mg)	E _{qtotal} (%)	τ (min)	t _{50%} ^{exp} (min)	E _τ (%)	K _{YN} (min ⁻¹)	SQE	x ²	R ²
3,92	9,2	429,46 ± 8,36	3	1	5,91	179,3	17,5	106,3 ± 1,92	102	4,2	0,034 ± 0,002	0,10212	0,00204	0,9874
7,85	9,2	440,18 ± 7,16	3	1	11,81	161,6	21,8	46,8 ± 0,95	43	8,8	0,048 ± 0,002	0,10443	0,00213	0,9818
11,78	9,2	444,15 ± 0,57	3	1	17,72	174,2	5,6	33,3 ± 0,40	33	0,9	0,058 ± 0,001	0,01458	4,16E-4	0,9961
11,78	9,2	440,14 ± 3,07	6	2	17,72	328,5	12,4	63,37 ± 0,92	63	0,6	0,054 ± 0,002	0,08752	0,00186	0,9874
11,78	9,2	419,17 ± 3,44	9	3	17,72	534,0	25,6	108,15 ± 1,95	108	0,1	0,037 ± 0,002	0,41247	0,00458	0,9714
5,34	6,2	436,18 ± 7,12	12	2	17,69	361,5	15,8	155,2 ± 2,05	154	0,8	0,023 ± 0,0008	0,09197	0,00141	0,9913
11,78	6,2	444,91 ± 4,25	12	2	39,02	319,9	11,9	61,05 ± 0,80	61	0,1	0,050 ± 0,002	0,06466	0,00132	0,9909
11,78	12,2	442,12 ± 9,70	3	2	10,08	340,8	11,6	65,45 ± 0,93	65	0,7	0,044 ± 0,002	0,07414	0,00151	0,9891
20,71	12,2	433,47 ± 3,16	3	2	17,71	293,5	14,0	32,7 ± 0,68	32	2,2	0,068 ± 0,003	0,07614	0,00181	0,9849

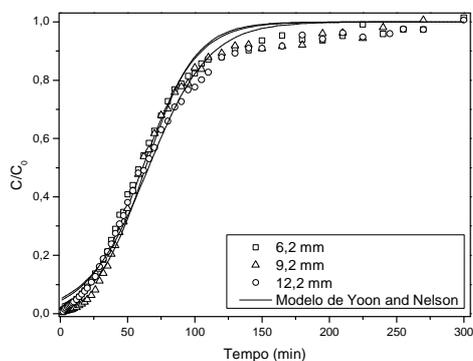
A Figura 27 apresenta os dados experimentais e os preditos pelo modelo de Yoon e Nelson para os efeitos da vazão, altura e diâmetro interno.



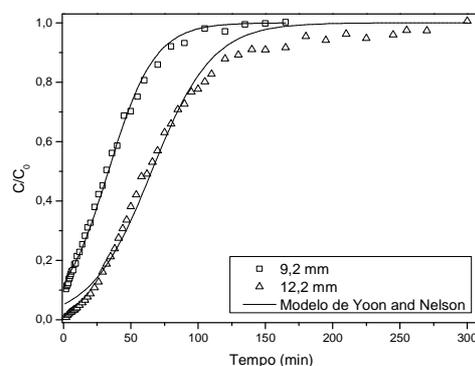
(a)



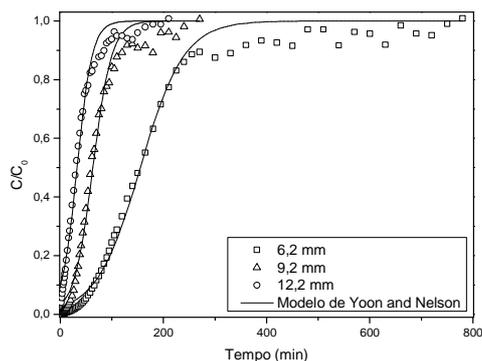
(b)



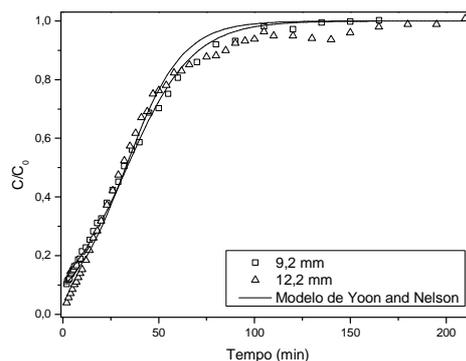
(c)



(d)



(e)



(f)

FIGURA 27 - COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E TEÓRICOS DAS CURVAS DE RUPTURA PARA A ADSORÇÃO DE BENZALDEÍDO EM CARVÃO ATIVADO EM LEITO FIXO UTILIZANDO O MODELO DE YOON E NELSON. VALORES EXPERIMENTAIS SÃO APRESENTADOS PELOS PONTOS, E A PREDIÇÃO DO MODELO É REPRESENTADA PELAS LINHAS. (a) EFEITO DA VAZÃO. (b) EFEITO DA ALTURA. (c) EFEITO DO DIÂMETRO (VAZÃO E MASSA CONSTANTES). (d) EFEITO DO DIÂMETRO (VAZÃO E ALTURA CONSTANTES). (e)

EFEITO DO DIÂMETRO (VELOCIDADE E MASSA CONSTANTES). (f) EFEITO DO DIÂMETRO (VELOCIDADE E ALTURA CONSTANTES).

Como pode ser observado pela Tabela 28, com o aumento do diâmetro mantendo a altura do leito e vazão de alimentação constantes (Figura 27d), a capacidade total do leito (q_{YN}) aumenta, assim como o tempo de 50 % de saturação (τ). Seu erro percentual foi menor que 1 %. O coeficiente de transferência (K_{YN}) de massa diminui, assim como o coeficiente de correlação (R^2), com o aumento do diâmetro interno. O $E_{q_{total}}$ aumenta com o aumento do diâmetro interno.

Com o aumento do diâmetro interno e mantendo a velocidade de alimentação e massa de carvão ativado constantes (Figura 27e), a capacidade total do leito (q_{YN}) diminui, assim como o tempo de 50 % da saturação (τ). Seu erro percentual (E_τ) foi menor que 3 % para todos os diâmetros estudados. O coeficiente de transferência de massa aumenta com o aumento do diâmetro interno. O coeficiente de correlação (R^2) obtido para este efeito diminui com o aumento do diâmetro (Tabela 28). O valor de $E_{q_{total}}$ obtido neste ensaio foi próximo a 14 % para todos os diâmetros.

Com o aumento do diâmetro de 9,2 para 12,2 mm, mantendo a velocidade de alimentação e a altura do leito constantes (Figura 27f), a capacidade total do leito (q_{YN}) aumenta. O valor de τ foi próximo (33 min), com erro percentual (E_τ) menor de 3 %, para os diâmetros estudados. O coeficiente de transferência de massa (K_{YN}) aumenta de 0,058 para 0,068 min^{-1} com o aumento do diâmetro interno. Já coeficiente de correlação (R^2) diminui com o aumento do diâmetro interno. O valor de $E_{q_{total}}$ aumenta.

Os valores do coeficiente de correlação (R^2) obtidos para o modelo de Yoon e Nelson variam de 0,9714 a 0,9961, O erro de τ foi < que 9 % para todos os ensaios. Os valores de $E_{q_{leito}}$ geralmente acompanham inversamente ao valor de R^2 , o que indica que o modelo tem uma boa predição dos dados experimentais obtidos neste trabalho. Percebe-se pela Figura 27 que o modelo se adapta melhor aos dados experimentais quando a curva de ruptura não apresenta uma cauda pronunciada. Altos valores de R^2 e baixos de x^2 e SQE mostram que o modelo de Yoon e Nelson é capaz de descrever a adsorção do aroma em carvão ativado.

4.5.3 Modelo de Clark

O estudo das isotermas mostrou que o modelo de Freundlich pode ser válido para a adsorção de benzaldeído em carvão ativado. A constante deste modelo, n apresentada na Tabela 10, foi utilizada no modelo de Clark (Equação 18) para determinar o coeficiente de transferência de massa (r) e o parâmetro A deste modelo. Estes parâmetros foram obtidos através de uma regressão não linear e seus valores estão dispostos na Tabela 29.

Como pode ser observado pela Tabela 29, os valores do parâmetro A diminuem com o aumento da vazão (Figura 28a). O coeficiente de transferência de massa (r) aumenta de 0,079 a 0,114 min^{-1} com o aumento da vazão. O coeficiente de correlação (R^2) varia de 0,9756 para 0,9602 a 0,9827 com o aumento da vazão.

O coeficiente de transferência de massa (r) e o coeficiente de correlação (R^2) diminuem com o aumento da altura do leito (Figura 28b). O parâmetro A aumenta de 547,3 para 132494,7, com o aumento da altura.

Com o aumento do diâmetro interno mantendo a massa de adsorvente e a vazão de alimentação constantes (Figura 28c), os parâmetros A e r não seguem um comportamento, assim como o coeficiente de correlação.

O parâmetro A aumenta com o aumento do diâmetro interno mantendo vazão e altura do leito constantes (Figura 28d). Já o coeficiente de transferência de massa do modelo, r , e o coeficiente de correlação (R^2) diminuem com o mesmo aumento.

Quando o diâmetro interno aumenta, mantendo a mantendo velocidade do fluido e a massa de adsorvente constantes (Figura 28e), o parâmetro A diminui, enquanto que o parâmetro r aumenta, assim como o coeficiente de correlação (R^2).

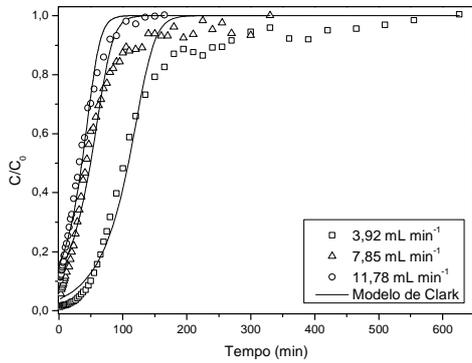
O parâmetro A do modelo de Clark diminui quando o diâmetro aumenta mantendo velocidade e altura do leito constantes, assim como o coeficiente de transferência de massa (Figura 28f). O coeficiente de correlação (R^2) diminui com o aumento do diâmetro interno.

Os valores dos coeficientes de correlação (R^2) obtidos para o modelo de Clark variam entre 0,9543 e 0,9831 que, dentre os modelos estudados, são os menores valores.

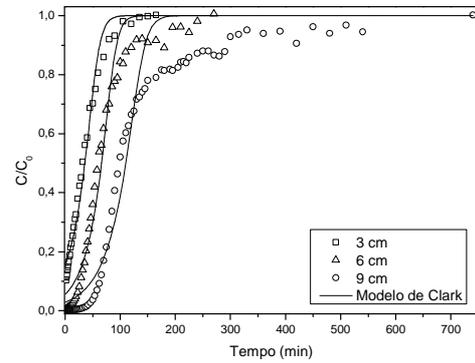
TABELA 29: PARÂMETROS AJUSTADOS PELO MODELO DE CLARK PARA A ADSORÇÃO DE BENZALDEÍDO EM CARVÃO ATIVADO DE TODOS OS ENSAIOS.

Q (mL min ⁻¹)	D (mm)	C ₀ (mg L ⁻¹)	Z (cm)	m (g)	v (cm min ⁻¹)	r (min ⁻¹)	A	SQE	x ²	R ²
3,92	9,2	429,46 ± 8,36	3	1	5,91	0,079 ± 0,006	51853,1 ± 32074,6	0,19838	0,00397	0,9756
7,85	9,2	440,18 ± 7,16	3	1	11,81	0,093 ± 0,006	943,8 ± 316,7	0,2282	0,00466	0,9602
11,78	9,2	444,15 ± 0,57	3	1	17,72	0,114 ± 0,005	547,3 ± 102,9	0,06533	0,00187	0,9827
11,78	9,2	440,14 ± 3,07	6	2	17,72	0,113 ± 0,008	16788,8 ± 9004,8	0,21999	0,00468	0,9684
11,78	9,2	419,17 ± 3,44	9	3	17,72	0,089 ± 0,007	164844,8 ± 132494,7	0,65843	0,00732	0,9543
5,34	6,2	436,18 ± 7,12	12	2	17,69	0,052 ± 0,003	41983,1 ± 18631,6	0,19651	0,00302	0,9814
11,78	6,2	444,91 ± 4,25	12	2	39,02	0,103 ± 0,006	6738,1 ± 2759,6	0,18592	0,00379	0,9738
11,78	12,2	442,12 ± 9,70	3	2	10,08	0,090 ± 0,005	4700,8 ± 1852,8	0,20594	0,0042	0,9697
20,71	12,2	433,47 ± 3,16	3	2	17,71	0,134 ± 0,009	960,3 ± 332,5	0,17434	0,00415	0,9655

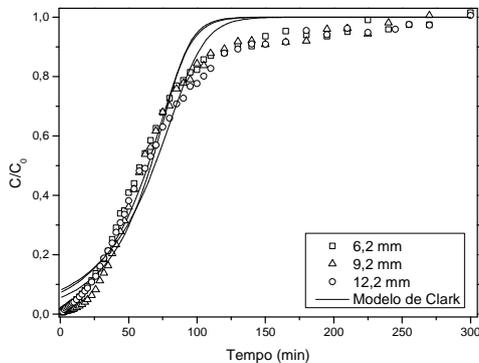
A Figura 28 apresenta as curvas de ruptura modeladas com o modelo de Clark.



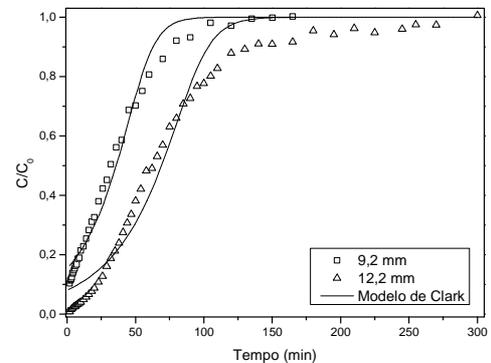
(a)



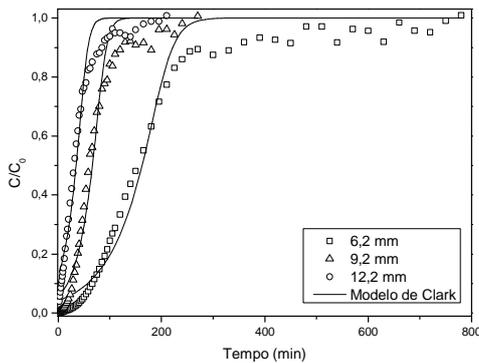
(b)



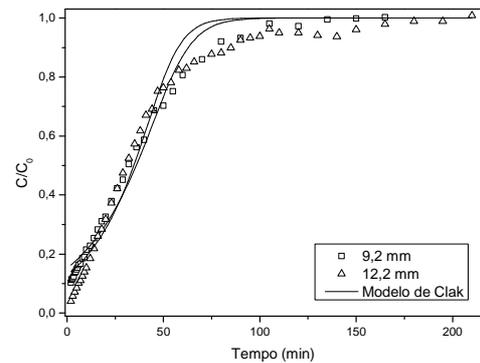
(c)



(d)



(e)



(f)

FIGURA 28 - COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E TEÓRICOS DAS CURVAS DE RUPTURA PARA A ADSORÇÃO DE BENZALDEÍDO EM CARVÃO ATIVADO EM LEITO FIXO UTILIZANDO O MODELO DE CLARK. VALORES EXPERIMENTAIS SÃO APRESENTADOS PELOS PONTOS, E A PREDIÇÃO DO MODELO É REPRESENTADA PELAS LINHAS. (a) EFEITO DA VAZÃO. (b) EFEITO DA ALTURA. (c) EFEITO DO DIÂMETRO (VAZÃO E MASSA CONSTANTES) (b) EFEITO DO DIÂMETRO (VAZÃO E ALTURA CONSTANTES). (c) EFEITO DO DIÂMETRO (VELOCIDADE E MASSA CONSTANTES). (d) EFEITO DO DIÂMETRO (VELOCIDADE E ALTURA CONSTANTES).

4.5.4 Modelo de Yan

Os dados experimentais foram modelados com o modelo de Yan para determinar a capacidade total do leito (q_{YAN} (mg g^{-1})) e o parâmetro a do modelo. Estes parâmetros foram obtidos através de uma regressão não linear com a Equação 21, e seus valores estão dispostos na Tabela 30. Também foi obtido o erro da capacidade do leito ($E_{q_{leito}}$) através da Equação 42.

O parâmetro a diminui com o aumento da vazão (Tabela 30). Já a capacidade do leito (q_{YAN}) obtida na menor vazão foi a mais elevada ($171,1 \text{ mg g}^{-1}$), enquanto que para as vazões maiores foi muito próximo (142 mg g^{-1}). O coeficiente de correlação (R^2) diminui (de 0,9962 para 0,9621) com o aumento da vazão de alimentação. O erro em relação a capacidade da coluna ($E_{q_{leito}}$) não segue uma tendência, e varia entre 21,3 e 31,1 %.

O parâmetro a e a capacidade da coluna aumentam com o aumento da altura do leito (Figura 29b). O erro ($E_{q_{leito}}$) não segue uma tendência e varia entre 17,3 e 27,7 %, acontecendo o mesmo com o coeficiente de correlação (R^2), que varia entre 0,9621 e 0,9979.

Com o aumento do diâmetro interno, mantendo vazão de alimentação e massa de adsorvente constantes (Figura 29c), o valor do parâmetro a do modelo não segue uma tendência (varia 2,438 e 2,946). Por sua vez, a capacidade do leito tem um pequeno aumento de 148,4 para 155,1 mg g^{-1} com o aumento de 6,2 para 9,2 mm, e se mantém próximo para o maior diâmetro ($156,7 \text{ mg g}^{-1}$). O coeficiente de correlação e o erro da capacidade do leito obtidos foram muito próximos, como pode ser observado pela Tabela 30.

Para o aumento o diâmetro interno mantendo vazão de alimentação e altura do leito constantes (Figura 29d), os valores obtidos para o parâmetro a aumentam, assim como a capacidade do leito (Tabela 30). O coeficiente de correlação obtido aumenta, e o erro de q_{YAN} ($E_{q_{leito}}$) diminui com o aumento do diâmetro interno.

Para o aumento do diâmetro interno mantendo a velocidade do fluido e a altura do leito constantes (Figura 29f), o parâmetro a aumenta (Tabela 30), enquanto que a capacidade do leito diminui (de 141,1 para 126,7 mg g^{-1}). O erro percentual da capacidade do leito foi próximo (23,5 e 25,7 %) e o coeficiente de correlação R^2 teve um aumento de 0,9621 para 0,9938 com o aumento do diâmetro.

TABELA 30: PARÂMETROS AJUSTADOS PELO MODELO DE YAN PARA A ADSORÇÃO DE BENZALDEÍDO EM CARVÃO ATIVADO DE TODOS OS ENSAIOS.

Q (mL min ⁻¹)	D (mm)	C ₀ (mg L ⁻¹)	Z (cm)	m (g)	v (cm min ⁻¹)	q _{YAN} (mg g ⁻¹)	E _{qleito} (%)	a	SQE	x ²	R ²
3,92	9,2	429,46 ± 8,36	3	1	5,91	171,1 ± 1,85	21,3	2,94 ± 0,079	0,03092	6,18E-4	0,9962
7,85	9,2	440,18 ± 7,16	3	1	11,81	142,3 ± 2,34	31,1	1,92 ± 0,056	0,05032	0,00103	0,9912
11,78	9,2	444,15 ± 0,57	3	1	17,72	141,1 ± 6,32	23,5	1,48 ± 0,093	0,14344	0,0041	0,9621
11,78	9,2	440,14 ± 3,07	6	2	17,72	155,1 ± 1,002	17,3	2,946 ± 0,053	0,01402	2,98E-4	0,9979
11,78	9,2	419,17 ± 3,44	9	3	17,72	172,9 ± 2,156	27,7	3,043 ± 0,105	0,13836	0,00154	0,9904
5,34	6,2	436,18 ± 7,12	12	2	17,69	171,1 ± 1,533	20,3	2,917 ± 0,065	0,03497	5,38E-4	0,9967
11,78	6,2	444,91 ± 4,25	12	2	39,02	148,4 ± 1,223	18,3	2,613 ± 0,053	0,02043	4,16E-4	0,9971
11,78	12,2	442,12 ± 9,70	3	2	10,08	156,7 ± 1,191	18,7	2,438 ± 0,043	0,01641	3,35E-4	0,9976
20,71	12,2	433,47 ± 3,16	3	2	17,71	126,7 ± 1,979	25,7	1,899 ± 0,050	0,03151	7,51E-4	0,9938

A Figura 29 apresenta as curvas de ruptura dos efeitos da altura, vazão de alimentação e diâmetro interno modeladas com o modelo de Yan.

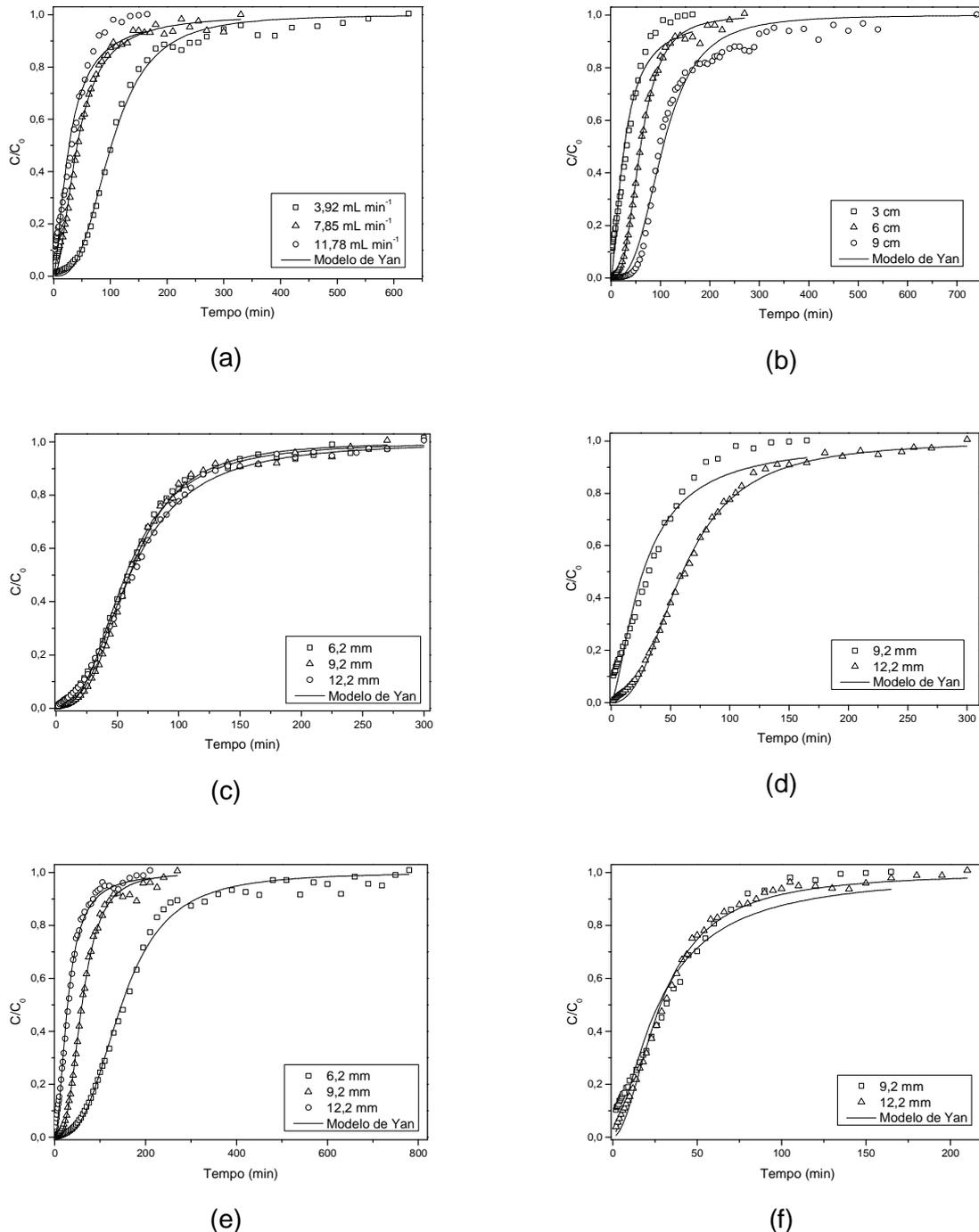


FIGURA 29 - COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS EXPERIMENTAIS E TEÓRICOS DAS CURVAS DE RUPTURA PARA A ADSORÇÃO DE BENZALDEÍDO EM CARVÃO ATIVADO EM LEITO FIXO UTILIZANDO O MODELO DE YAN. VALORES EXPERIMENTAIS SÃO APRESENTADOS PELOS PONTOS, E A PREDIÇÃO DO MODELO É REPRESENTADA PELAS LINHAS. (a) EFEITO DA VAZÃO. (b) EFEITO DA ALTURA. (c) EFEITO DO DIÂMETRO (VAZÃO E MASSA CONSTANTES) (d) EFEITO DO DIÂMETRO (VAZÃO E ALTURA CONSTANTES). (e) EFEITO DO DIÂMETRO

(VELOCIDADE E MASSA CONSTANTES). (f) EFEITO DO DIÂMETRO (VELOCIDADE E ALTURA CONSTANTES).

Os valores dos coeficientes de correlação (R^2) obtidos para o modelo de Yan variam entre 0,9621 e 0,9979. O erro da capacidade do leito (E_{leito}) variou entre 11,2 e 31,1 %, embora na maioria dos casos não tenha seguido uma relação com os valores de R^2 . Entretanto, observa-se pela Figura 29 que este modelo prevê o formato da curva de ruptura nos ensaios onde a cauda formada é mais pronunciada. Os altos valores de R^2 e baixos de x^2 e SQE mostram que o modelo de Yan é capaz de descrever a adsorção de benzaldeído em carvão ativado.

4.5.5 Modelo BDST

A capacidade de adsorção (N_0) e a taxa constante (K_{BDST}) foram obtidas através das linhas obtidas pelo gráfico do t versus Z , para os valores de C_t/C_0 de 0,20, 0,40, 0,50 e 0,60, referentes ao efeito da altura, utilizando C_0 de $440,1 \text{ mg L}^{-1}$, velocidade de alimentação de $17,72 \text{ cm min}^{-1}$, diâmetro interno de 9,2 mm e 3, 6 e 9 cm de altura do leito, apresentadas pela Figura 30.

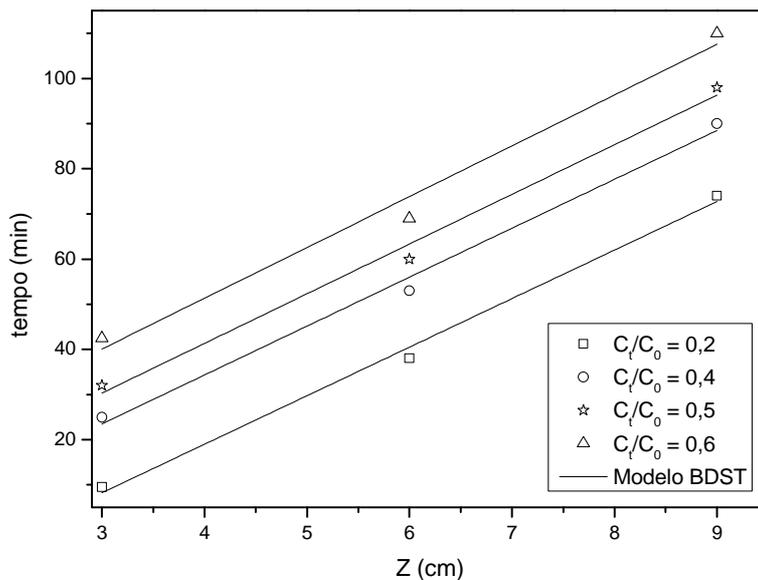


FIGURA 30 - LINHAS ISO-CONCENTRAÇÃO PARA BREAKTHROUGHS DE 0,20, 0,40, 0,50 E 0,60 PARA DIFERENTES ALTURAS DE LEITO. $C_0 = 431,7 \text{ mg L}^{-1}$; $V = 17,72 \text{ cm min}^{-1}$; $D = 9,2 \text{ mm}$; $Z = 3, 6 \text{ E } 9 \text{ cm DE ALTURA}$.

Teoricamente, o gráfico obtido do tempo de 50% de saturação *versus* Z deveria resultar em uma linha que passa através da origem, o que não ocorre ($b \neq 0$), o que pode ser atribuído ao complexo mecanismo de adsorção do benzaldeído pelo carvão ativado e envolve mais de uma taxa constante limitante neste sistema (SHARMA & FORSTER, 1995; ZULFADHLY *et. al.*, 2001).

A equação obtida através da vazão de $11,78 \text{ mL min}^{-1}$ foi utilizada para prever a performance em outras vazões de alimentação ($7,85$ e $3,92 \text{ mL min}^{-1}$).

A Tabela 31 apresenta as constantes do modelo BDST para adsorção de benzaldeído em carvão ativado.

TABELA 31: PARAMETROS DO MODELO BDST.

C_t/C_0	a (min cm^{-1})	b (min)	K_{BDST} ($\text{mL mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	N_0 (mg mL^{-1})	R^2	SQE
0,20	$10,7 \pm 0,7$	$24,0 \pm 4,7$	0,130	82,23	0,9910	9,375
0,40	$10,8 \pm 0,8$	$9,0 \pm 5,6$	0,101	82,87	0,9873	13,500
0,50	$11,0 \pm 0,9$	$2,6 \pm 6,2$	-	84,1	0,9848	16,666
0,60	$11,2 \pm 1,4$	$-6,3 \pm 9,1$	0,144	86,06	0,9697	35,042

Os tempos experimentais (t_{exp} , min) e calculados (t_{cal} , min) estão apresentados na Tabela 32, assim como o erro percentual E (%) (Equação 42) entre t_{cal} e t_{exp} , para os valores de C_t/C_0 de 0,20, 0,40, 0,50 e 0,60.

TABELA 32: PREDIÇÃO DO TEMPO DE SATURAÇÃO PELO MODELO BDST

C_t/C_0	a' (min cm^{-1})	b' (min)	t_{cal} (min)	t_{exp} (min)	E (%)
$Q = 7,85 \text{ mL min}^{-1}$					
0,20	16,1	24,0	24,3	22	10,8
0,40	16,3	9,0	39,7	36	10,4
0,50	16,5	2,6	46,8	43	8,9
0,60	16,8	-6,3	56,9	51	11,7
$Q = 3,92 \text{ mL min}^{-1}$					
0,20	32,2	24,0	72,7	66	8,5
0,40	32,4	9,0	88,4	91	2,8
0,50	32,9	2,6	92,3	102	5,6
0,60	33,7	-6,3	107,5	111	3,1

Pela Tabela 32 observa-se que os valores de E foram baixos e boas predições foram feitas com as vazões de 7,85 e 3,92 mL min⁻¹. Então, as constantes obtidas pelo modelo BDST podem ser utilizadas para prever o tempo para que em outras vazões a razão C_t/C_0 esteja em 0,20, 0,40, 0,50 e 0,60, para a adsorção de benzaldeído em carvão ativado.

4.5.6 Comparação entre os modelos empregados para prever os dados experimentais

Foram aplicados aos dados experimentais os modelos de Thomas, Yoon e Nelson, Clark e Yan. Estes diferem nas aproximações utilizadas para desenvolver cada modelo.

Os modelos de Thomas e Yoon e Nelson obtiveram valores de x^2 , SQE e R^2 idênticos, o que ocorreu devido às equações destes modelos serem matematicamente análogas. Estes modelos não consideram o fenômeno da difusão intrapartícula, caracterizada pela aproximação lenta de C/C_0 até 1 (formação de cauda), fenômeno presente na grande maioria das curvas de ruptura obtidas. Mesmo sendo matematicamente análogos, os modelos apresentaram desvios em relação aos dados experimentais distintos, o que ocorreu devido ao modelo de Yoon e Nelson considerar que a zona de transferência de massa formada entre $0 < C/C_0 < 0,5$ idêntica à zona de transferência de massa formada entre $0,5 < C/C_0 < 1$, o que experimentalmente não ocorre, devido ao fenômeno da difusão intrapartícula. Sendo assim, os parâmetros do modelo de Yoon e Nelson são mais próximos aos dados experimentais, pois considera somente até a metade da zona de transferência de massa, fato facilmente observado pelos valores do erro de τ (Tabela 28).

O modelo de Yan apresentou os melhores valores de x^2 , SQE e R^2 na maioria dos ensaios, principalmente nos quais o fenômeno da difusão intrapartícula está fortemente caracterizado pela formação da cauda. Já o modelo de Clark foi o que obteve os valores menos relevantes de x^2 , SQE e R^2 , o que possivelmente ocorre devido às considerações empregadas pelo modelo.

A Figura 31 apresenta a curva de ruptura obtidas através do ensaio 1, e a Figura 32 os dados obtidos através do ensaio 3, apresentados na Tabela 6,

modelados com os modelos de Yoon e Nelson, Yan e Clark. O modelo de Thomas foi omitido, pois ele sobreporia os dados do modelo de Yoon e Nelson.

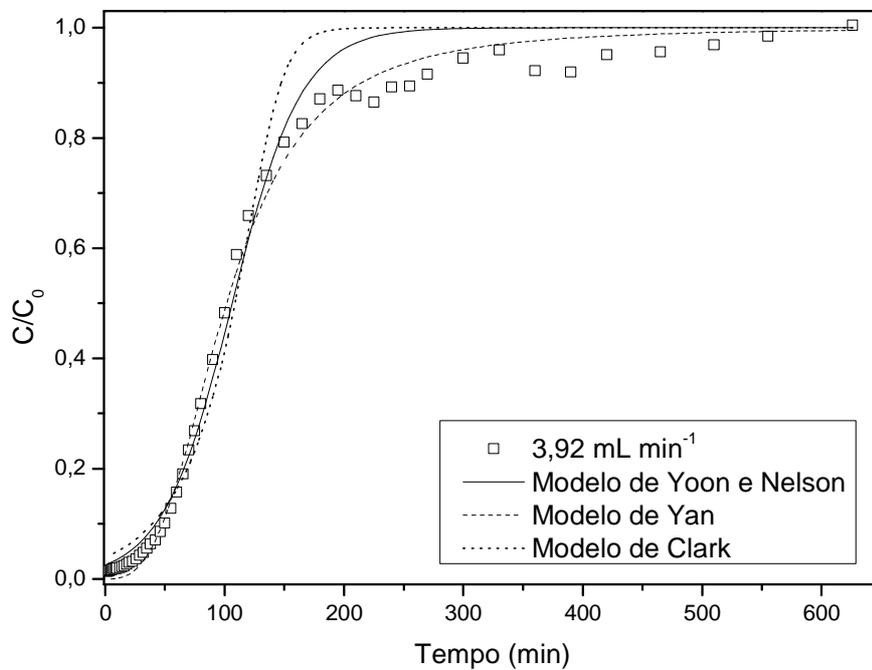


FIGURA 31 - COMPARATIVO ENTRE OS MODELOS DE YOON E NELSON, YAN E CLARK COM OS DADOS EXPERIMENTAIS REFERENTES AO ENSAIO 1.

Como observado pela Figura 31, quando o fenômeno da difusão intrapartícula não é predominante o modelo de Yoon e Nelson prediz os dados experimentais com maior precisão. Já quando o fenômeno da difusão intrapartícula está presente (Figura 32) o modelo que melhor prediz os dados experimentais é o modelo de Yan. Como observado através destas duas Figuras, o modelo de Clark não prevê os dados experimentais com confiabilidade.

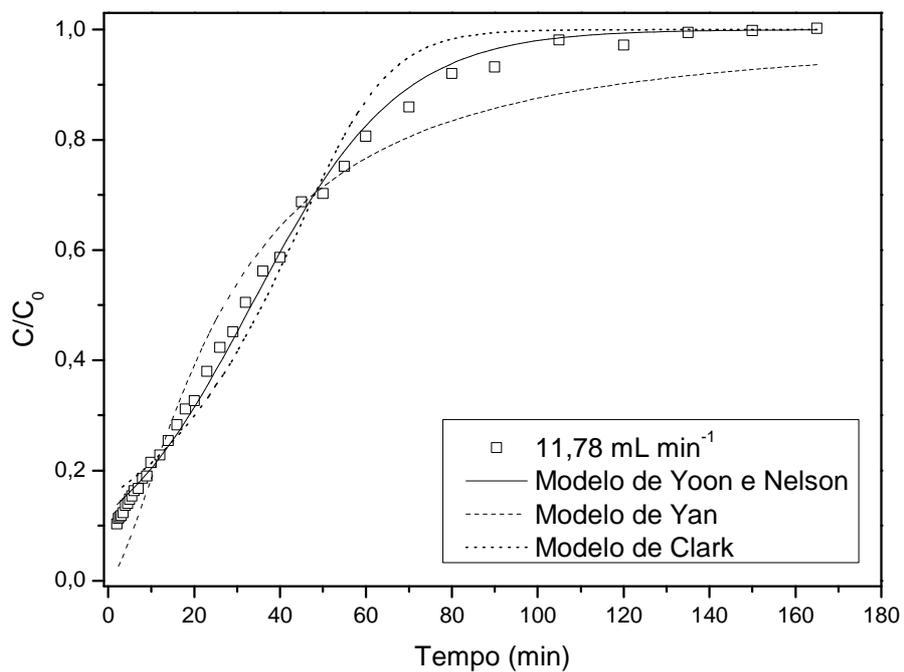


FIGURA 32: COMPARATIVO ENTRE OS MODELOS DE YOON E NELSON, YAN E CLARK COM OS DADOS EXPERIMENTAIS REFERENTES AO ENSAIO 3.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, a adsorção do benzaldeído em carvão ativado produzido a partir de cascas de coco em leito fixo foi estudada. Através das curvas de ruptura obtidas experimentalmente, foi possível determinar o efeito a vazão de alimentação, da altura do leito, da concentração inicial e do diâmetro interno da coluna de adsorção deste aroma. Os modelos de Thomas, Yoon e Nelson, Clark, Yan e BDST foram utilizados para prever o comportamento das curvas de ruptura experimentais.

A metodologia de quantificação utilizada neste trabalho foi comparada com outra metodologia disponível na literatura, a cromatografia líquida de alta eficiência, apresentando resultados satisfatórios.

Estudos preliminares em batelada mostraram que as variáveis temperatura, velocidade de agitação e pH não têm influência significativa na adsorção do aroma. Entretanto, a concentração inicial e a massa de adsorvente têm influencia significativa.

Isoterma a 20 °C foi obtida para determinar a capacidade do adsorvente e parâmetros cinéticos através das isotermas de Langmuir e Freundlich. A isoterma de Freundlich foi a que apresentou a melhor predição dos dados experimentais.

Um aumento na vazão de alimentação provocou uma redução na capacidade de adsorção do leito, no tempo de saturação, no tempo limite de operação, na capacidade total do leito e do aproveitamento do adsorvente utilizado.

Os leitos de adsorção mais elevados apresentaram uma maior capacidade total de adsorção assim como a capacidade do leito, o aproveitamento de adsorvente, o tempo limite de operação e o tempo de saturação.

O aumento da concentração inicial de benzaldeído provocou um aumento da capacidade do leito e total até $C = 272,6 \text{ mg L}^{-1}$. Para uma concentração mais elevada não ocorre mudança na capacidade do leito. Observou-se que os tempos de saturação e limite de operação diminuem com o aumento da concentração inicial.

A mudança no diâmetro interno do leito causa diversas mudanças na configuração do leito fixo. Alterar o diâmetro mantendo a vazão de alimentação e a massa de adsorvente constantes não provocou mudanças no processo, embora tenha sido possível observar valores mais elevados para a capacidade do leito, capacidade total, tempo de saturação, tempo limite de operação e aproveitamento de adsorvente nos maiores diâmetros.

O aumento do diâmetro interno mantendo a vazão de alimentação e altura do leito acarreta em uma maior capacidade de leito e capacidade total de adsorção, causadas pela maior tempo de residência do aroma no leito e da maior quantidade de adsorvente presente no maior diâmetro. Também ocorre aumento no aproveitamento de adsorvente, rendimento da coluna, tempo limite de saturação e tempo limite de quantificação.

A mudança mais drástica nas curvas de ruptura obtidas ocorre quando o diâmetro interno é aumentado mantendo a velocidade do fluido e massa de adsorvente constantes. Este aumento diminui os valores da capacidade do leito, capacidade total, aproveitamento do adsorvente, tempo de saturação e tempo limite de quantificação.

Já quando o diâmetro interno aumenta mantendo a velocidade do fluido e altura do leito constantes, a posição da zona de transferência de massa não se altera, entretanto o aumento do diâmetro causou redução nos parâmetros estudados.

Os modelos de Thomas, Yoon e Nelson, Clark e Yan foram utilizados para prever as curvas de ruptura obtidas experimentalmente. O modelo de Yoon e Nelson foi o que melhor representou os dados experimentais obtidos, principalmente nos ensaios em que o fenômeno da difusão intrapartícula não se apresentava como taxa limitante. O modelo de Yan teve boas predições para os experimentos onde o fenômeno da difusão intrapartícula é predominante. O modelo de Clark não conseguiu prever os dados experimentais com precisão.

O modelo BDST foi utilizado para realizar estudo de *scale up*. Este modelo se mostrou adequado para esta finalidade.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a dessorção do benzaldeído em carvão ativado Carbomafra 119® pra recuperar efetivamente o aroma.
- Avaliar a viabilidade técnica e econômica da dessorção do benzaldeído.
- Estudar a utilização de colunas em série para obter recuperação total do benzaldeído.
- Avaliar o comportamento das curvas de ruptura em sistemas multicomponentes.
- Estudar a adsorção com uma solução real.

REFERÊNCIAS

ABIC, Associação Brasileira Da Indústria De Café. Disponível em: <<http://abic.com.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=38#>>. Acesso em 23/07/2012a.

ABIC, Associação Brasileira Da Indústria De Café. Disponível em: <http://abic.com.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=48#881>>. Acesso em 25/07/2012b.

ABIC, Associação Brasileira Da Indústria De Café. Disponível em: <http://www.abic.com.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?sid=61#2304>>. Acesso em 03/03/2013.

ABIC, Avaliação da Safra Agrícola Cafeeira 2013 - Primeira Estimativa – Janeiro/2013. Disponível em: <<http://www.abic.com.br/publique/media/2013.01.Estimativa.pdf>>. Acesso em: 05/03/2013b.

ABICS, O Café Solúvel. Disponível em <<http://www.abics.com.br/tipos.htm>>. Acesso em 24/07/2012.

AEHLE, E.; GRANDIC, S. E.-L.; RALAINIRINA, R.; BALTORA-ROSSET, S.; MESNARD, F.; PROUILLET, C.; MAZIÈRE, J.-C.; FLINIAUX, M.-A. Development and evaluation of an enriched natural antioxidant preparation obtained from aqueous spinach (*Spinacia oleracea*) extracts by an adsorption procedure. **Food Chemistry**, v. 86, p. 579–585, 2004.

ALBADARIN, A. B.; MANGWANDI, C.; AL-MUHTASEB, A. H.; WALKER, G. M.; ALLEN, S. J.; AHMAD, M. N. M. Modelling and Fixed Bed Column Adsorption of Cr(VI) onto Orthophosphoric Acid-activated Lignin. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 20, p. 460–477, 2012.

ALLEN, S. J.; GAN, Q.; MATTHEWS, R.; JOHNSON, P. A. Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. **Bioresource Technology**, v. 88, p. 143–152, 2003.

ÁLVAREZ, S.; RIERA, F. A.; ÁLVAREZ, R.; COCA, J.; CUPERUS, F. P.; BOUWER, S. T.; BOSWINKEL, G.; GEMERT R. W. V.; VELDSINK, J. W.; GIORNO, L.; DONATO, L.; TODISCO, S.; DRIOLI, E.; OLSSON, J.; TRÄGARDH, G.; GAETA, S. N.; PANYOR, L. A new integrated membrane process for producing clarified Apple juice and apple juice aroma concentrate. **Journal of Food Engineering**, v. 46, p. 109–125, 2000.

ANDERSON, B. A.; SHIMONI, E.; LIARDON, R.; LABUZA, T. P. The diffusion kinetics of carbon dioxide in fresh roasted and ground coffee. **Journal of Food Engineering**, v. 59, p.71–78, 2003.

ANVISA. Resolução - RE nº 899, de 29 de maio de 2003. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/2003/re/899_03re.htm>. Acesso em 05/04/2012a.

ANVISA, Portaria nº 130, de 19 de fevereiro 1999. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/portarias/130_99.htm>. Acesso em 30/08/2012b.

ASSIS, A. V. R.; SARAIVA, S. H.; MATTA, V. M. DA; BIZZO, H. R.; CABRAL, L. M. C. Recuperação dos componentes do aroma da bebida de café por pervaporação. **Boletim CEPPA**, v. 27, n, 1, p. 1–10, 2009.

AKSU, Z.; GÖNEN, F.; DEMIRCAN, Z. Biosorption of chromium(VI) ions by Mowital®B30H resin immobilized activated sludge in a packed bed: comparison with granular activated carbon. **Process Biochemistry**, v. 38, p. 175–186, 2002.

AKSU, Z.; GÖNEN, F. Biosorption of phenol by immobilized activated carbon sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. **Process Biochemistry**, v. 39, p. 599–613, 2004.

BAGGER-JØRGENSEN, R.; MEYER, A. S.; VARMING, C.; JONSSON, G. Recovery of volatile aroma compounds from black currant juice by vacuum membrane distillation. **Journal of Food Engineering**, v. 64, p. 23–31, 2004.

BALDISSARELLI, V. Z. **Estudo da adsorção do corante reativo preto 5 sobre carvão ativado: caracterização do adsorvente e determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos**. 117 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, 2006.

BARROS, C. B. Validação de métodos analíticos. **Biológico**, v.64, n.2, p.175–177, 2002.

BERTRAND, B.; RAMIREZ, G.; TOPART, P.; ANTHONY, F. Resistance of cultivated coffee (*Coffea arabica* and *C. canephora*) trees to corky-root caused by *Meloidogyne arabicida* and *Fusarium oxysporum*, under controlled and field conditions. **Crop Protection**, v. 21, p. 713–719, 2002.

CALERO, M.; HERNÁINZ, F.; BLÁZQUEZ, G.; TENORIO, G.; MARTÍN-LARA, M. A. Study of Cr (III) biosorption in a fixed-bed column. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, p. 886–893, 2009.

CARPINÉ, D. **Recuperação do aroma álcool feniletílico por adsorção em batelada e em coluna**. 115 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

CHEKNANE, B.; BAUDU, M.; BASLY, J.-P.; BOURAS, O.; ZERMANE, F. Modeling of basic green 4 dynamic sorption onto granular organo-inorgano pillared clays (GOICs) in column reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 209, p. 7–12, 2012.

CHEN, S.; YUE, Q.; GAO, B.; LI, Q.; XU, X.; FU, K. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by modified corn stalk: A fixed-bed column study. **Bioresource Technology**, v. 113, p. 114–120, 2012.

CHIVOLA, A.; D'AMATO, E.; BACIOCCHI, R. Ion exchange treatment of groundwater contaminated by arsenic in the presence of sulphate. Breakthrough experiments and modeling. **Water Air Soil Pollut**, v. 223, p. 2373-2386, 2012.

CHU, K. H.; HASHIM, M. A. Copper bisorption on immobilized seaweed biomass: Column breakthrough characteristics. **Journal of Enviromental Sciences**, v. 19, p. 928–932, 2007.

CLARK, R. M. Evaluating the Cost and Performance of Field-Scale Granular Activated Carbon Systems. **Environmental Science Technology**, v. 21, p.573–580, 1987.

DABROWSKI, A. Adsorption – from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, p. 135–224, 2001.

DE MARIA, C. A. B.; TRUGO, L. C.; AQUINO, F. R. N.; MOREIRA, R. F. A.; ALVIANO, C. S. Composition of green coffee water-soluble fractions and identification of volatiles formed during roasting. **Food Chemistry**, v. 55, n. 3, p. 203–207, 1996.

DIBAN, N.; RUIZ, G.; URTIAGA, A.; ORTIZ, I. Granular activated carbon for the recovery of the main pear aroma compound: Viability and kinetic modelling of ethyl-2,4-decadienoate adsorption. **Journal of Food Engineering**, v. 78, p. 1259–1266, 2007.

DIBAN, N.; URTIAGA, A.; ORTIZ, I. Recovery of key components of bilberry aroma using a commercial pervaporation membrane. **Desalination**, v. 224, p. 34–39, 2008.

DIBAN, N.; VOINEA, O. C.; URTIAGA, N.; ORTIZ, I. Vacuum membrane distillation of the main pear aroma compound: Experimental study and mass transfer modeling. **Journal of Membrane Science**, v. 326, p. 64–75, 2009.

EDRIS, A. E.; GIRGIS, B. S.; FADEL, H. H. M. Recovery of volatile aroma components from aqueous waste streams using an activated carbon column. **Food Chemistry**, v. 82, p. 195–202, 2003.

ESPRESSO. History of Instant Coffee. Disponível em: <<http://www.espressocoffeeguide.com/instant-coffee/history-of-instant-coffee/>>. Acesso em 24/07/2012.

ESQUIVEL, P.; JIMÉNEZ, V. M. Functional properties of coffee and coffee by-products. **Food Research International**, v.46, p. 488–495, 2012.

ESTEVEES, B. N. **Influência do processo de secagem por pulverização mecânica (*spray dryer*) no tamanho de partícula e densidade aparente do café solúvel**. 86f. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Escola Politécnica da Universidade Estadual de São Paulo, São Paulo, 2006.

FLAMENT, I.; BESSIÈRE-THOMAS, Y. **Coffee Flavor Chemistry**, West Sussex, John Wiley & Sons, 2002.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. **Principios de Operaciones Unitarias**, 2 ed. México, John Wiley & Sons, 2006.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport Process and Unit Operations**, 3 ed. New Jersey, Prentice-Hall International, 1993.

GOEL, J.; KADIRVELU, K.; RAJAGOPAL, C.; GARG, V. K. Removal of lead(II) by adsorption using treated granular activated carbon: Batch and column studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 125, p. 211–220, 2005.

GOSHADROU, A.; MOHEB, A. Continuous fixed bed adsorption of C. I. *Acid Blue 92* by exfoliated graphite: An experimental and modeling study. **Desalination**, v. 269, p. 170–176, 2011.

GOUVEIA, N. M.; **Estudo da diferenciação e crescimento de gemas florais de *Coffea arabica* L. Observações sobre antese e maturação dos frutos.** 245 f. Dissertação (Mestrado em ciências biológicas), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1984.

GRACIA, I.; RODRÍGUEZ, J. F.; GARCÍA, M. T.; ALVAREZ, A.; GARCÍA, A. Isolation of aroma compounds from sugar cane spirits by supercritical CO₂. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 43, p. 37–42, 2007.

HALL, L. Instant Coffee. Disponível em <<http://www.madehow.com/Volume-3/Instant-Coffee.html>>. Acesso em 24/07/2012.

HAMDAOUI, O.; NAFFRECHOUX, E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, p. 381–394, 2007.

HAMDAOUI, O. Removal of copper(II) from aqueous phase by Purolite C100-MB cation exchange resin in fixed-bed columns: Modeling. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p. 737–746, 2009.

HAN, R.; WANG, Y.; YU, W.; ZOU, W.; SHI, J.; LIU, H. Biosorption of methylene blue from aqueous solution by rice husk in a fixed-bed column. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, p. 712–718, 2007.

HAN, R.; DING, D.; XU, Y.; ZOU, W.; WANG, Y.; LI, Y.; ZOU, L. Use of rice husk for the adsorption of congo red from aqueous solution in column mode. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 2938–2946, 2008.

HASFALINA, C. M.; MARYAM, R. Z.; LUQMAN C. A.; RASHID M. Adsorption of Copper (II) From Aqueous Medium In Fixed-Bed Column By Kenaf Fibres. **APCBEE Procedia**, v. 3, p. 255–263, 2012

KARLSSON, H. O. E.; TRÄGARDH, G. Aroma recovery during beverage processing. **Journal of Food Engineering**, v. 34, p. 159–178, 1997.

KO, D. C. K.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Optimised correlations for the fixed-bed adsorption of metal ions on cone char. **Chemical Engineering Science**, v. 55, p. 5819–5829, 2000.

KO, D. C. K.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Film-pore diffusion model for the fixed-bed sorption of copper and cadmium ions onto bone char. **Water Research**, v. 35, n. 16, p. 3876–3886, 2001.

KROGER CO. Klein, P., Raben I., Herrera, W. R. **Method of making aromatized oil**. US3535118, Oct. 20, 1970.

KUMAR, K. V.; SIVANESAN, S. Pseudo second order kinetic models for safranin onto rice husk: Comparison of linear and non-linear regression analysis. **Process Biochemistry**, v. 41, p. 1198 – 1202, 2006.

KY, C. -L.; LOUARN, J.; DUSSERT, S.; GUYOT, B.; HAMON, S.; NOIROT, M. Caffeine, trigonelline, chlorogenic acids and sucrose diversity in wild *Coffea arabica* L. and *C. canephora* P. accessions. **Food Chemistry**, v.75, p. 223–230, 2001.

LIN, S. H.; WANG, C. S. Treatment of high-strength phenolic wastewater by a new two-step method. **Journal of Hazardous Materials**, v.90, p. 205–216, 2002.

LUCAS, S.; COCERO, M. J.; ZETZL, C.; BRUNNER, G. Adsorption isotherms for ethylacetate and furfural on activated carbon from supercritical carbon dioxide. **Fluid Phase Equilibria**, v. 219, p. 171–179, 2004.

LUCAS, S.; COCERO, M. J. Improvement of soluble coffee aroma using an integrated process of supercritical CO₂ extraction with selective removal of the pungent volatiles by adsorption on activated carbon. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 23, n. 02, p. 197–203, 2006.

MARTINS, A. L.; **História do Café**, São Paulo, Contexto, 2008.

MORAES, I. V. M.; **Processamento de Café**. Rio de Janeiro. Serviço Brasileiro de Normas Técnicas, 20 p. Dossiê Técnico. 2006.

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, v. 42, p. 83–94, 2004.

NASSER, P. Tipos de café: arábica e robusta. Disponível em: <<http://www.mexidodeideias.com.br/index.php/mundo-do-cafe/tipos-de-cafe-arabica-e-robusta/>>. Acesso em 29/07/2012.

NUNES, A. M. L.; SOUZA, F. F.; COSTA, J. N. M.; SANTOS, J. C. F.; COSTA, R. S. C; VENEZIANO, W. **Cultivo do café robusta em Rondônia**. Versão Eletrônica 2005, Disponível em <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Cafe/CultivodoCafeRobustaRO/colheita.htm>>. Acesso em 27/07/2012.

OCTAVIANI, J. C. **Avaliação de secadores horizontais rotativos com utilização de lenha e gás liqüefeito de petróleo em secagem de café cereja descascado desmucilado**. 130 f. Tese (Doutorado em Engenharia Agrícola) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola, Campinas, 2005.

ÖZTÜRK, N.; KAVAK, D. Adsorption of boron from aqueous solutions using fly ash: Batch and column studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 127, p. 81–88, 2005.

PEREIRA, R. C. A.; VASCONCELOS, S. S.; SALES, F. **Colheita e Beneficiamento do Café**. Acre, EMBRAPA - Instruções técnicas, 1999.

QUEK, S. Y.; AL-DURI, B. Application of film-pore diffusion model for the adsorption of metal ions on coir in a fixed-bed column. **Chemical Engineering and Processing**, v. 46, p. 477–485, 2007.

RAJORIYA, R. K.; PRASAD, B.; MISHRA, I. M.; WASEWAR, K. L. Adsorption of benzaldehyde on granular activated carbon: kinetics, equilibrium and thermodynamic. **Chemical and Biochemical Engineering Quarterly**, v. 21, n. 3, p. 219–226, 2007.

REINOSO, F. R.; **Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales**, Madrid: CYTED, 2004.

RODRIGUES, M. I.; LEMMA, A. F. **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos**, 2 ed. Campinas: Casa do Espírito Fé e Amor, 2009

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**, Nova York, John Wiley & Sons, 1984.

SALMAN, J. M.; NJOKU, V. O.; HAMEED, B. H. Batch and fixed-bed adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid onto oil palm frond activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 174, p. 33–40, 2011.

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J. **Separation Process Principles**. 2 ed. Estados Unidos, John Wiley & Sons, 2006.

SHARMA, D. C.; FORSTER, C. F. Column studies into the adsorption of chromium (vi) using sphagnum moss peat. **Bioresource Technology**, v. 52 p. 261–267, 1995

SHEER, A. de P.; **Desenvolvimento de um Sistema para Simulação e Otimização do Processo de Adsorção para Avaliação da Separação de Misturas Líquidas**. 223 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2002.

SHIUE, A; DEN, W.; KANG, Y. H.; HU, S. C.; JOU, Q. T.; LIN, C. H.; HU, V.; LI, S. I. Validation and application of adsorption breakthrough models for the chemical filters used in the make-up air unit (MAU) of cleanroom. **Building and Environment**, v. 46, p. 468–477, 2011.

SIGMA-ALDRICH. Ficha de informações de segurança de produtos químicos. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/b1334?lang=pt®ion=BR>>.

Acesso em: 06/01/2013.

SILVA, E. A. D.; **Estudo da remoção dos íons Cromo (III) e Cobre (II) em colunas de leito fixo pela alga marinha *Sargassum sp.*** 186 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2001.

SINGH, S.; SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D. Fixed-bed study for adsorptive removal of furfural by activated carbon. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 332, p. 50–56, 2009.

SONG, J.; ZOU, W.; BIAN, Y.; SU, F.; HAN, R. Adsorption characteristics of methylene blue by peanut husk in batch and column modes. **Desalination**, v. 265, p. 119–125, 2011.

SOTO, M. L.; MOURE, A.; DOMÍNGUEZ, H.; PARAJÓ, J. C.; Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption: A review. **Journal of Food Engineering**, v. 105, p. 1–27, 2011.

SRIVASTAVA, V. C.; PRASSAD, B.; MISHA, I. M.; MALL, I. D.; SWAMY, M. M. Prediction of breakthrough Curves for Sorptive removal of Phenol by bagasse fly ash packed bed. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, V. 47, P. 1603–1613, 2008.

SUZUKI, M. **Adsorption Engineering**, Amsterdam, Elsevier Science, 1990.

SUZUKI, M. Activated carbon fiber: fundamentals and applications. **Carbon**, v.32, n. 4, p. 577–586, 1994.

TAN, I. A. W.; AHMAD, A. L.; HAMEED, B. H. Adsorption of basic dye using activated carbon prepared from oil palm shell: batch and fixed bed studies. **Desalination**, v. 225, p. 13–28, 2008.

TAVAKOLI, H.; SEPEHRAN, H.; SEMNANI, F.; SAMADFAM, M. Recovery of uranium from UCF liquid waste by anion exchange resin CG-400 - breakthrough curves, elution behavior and modeling studies. **Annals of Nuclear Energy**, v. 54, p. 149–153, 2013.

THOMAS, H. C.; Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System. **Journal of the American Chemical Society**, v 66, p. 1664–1666, 1944.

TOCI, A. T.; FARAH, A. Volatile compounds as potential defective coffee beans' markers. **Food Chemistry**, v.108, p. 1133–1141, 2008.

TROPICOS. Missouri Botanical Garden. Disponível em: <<http://www.tropicos.org/Name/27900017>>. Acesso em 18/02/2013.

VASQUES, A. R. **Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo**. 153 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

WEBER, W. J.; SMITH, E. H. Activated Carbon Adsorption: The State of the Art. **Studies in Environmental Science**, v. 29, p. 455–492, 1986.

WAWERU, M., HERRYGERS, V., VAN LANGENHOVE, H. AND VERSTRAETE, W. **Process Engineering of Biological Waste Gas Purification - in Biotechnology Set**, 2 ed, Weinheim, Wiley-VCH, 2008.

YANG, R. T. **Adsorbents – Fundamentals and Applications**, 1 ed. New Jersey, John Wiley & Sons, 2003.

YORI, J. C.; D'IPPOLITO, S. A.; PIECK, C. L.; VERA, C. R. Deglycerolization of Biodiesel Streams by Adsorption Over Silica Beds. **Energy & Fuels**, v. 21, p. 347–353, 2007.

ZOU, W.; ZHAO, L.; ZHU, L. Adsorption of uranium(VI) by grapefruit peel in a fixed-bed column: experiments and prediction of breakthrough curves. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 295, p. 717-727, 2013.

ZUIM, D. R. **Estudo da adsorção de componentes do aroma de café (benzaldeído e ácido acético) perdidos durante o processo de produção do café solúvel**. 154 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

ZUIM, D. R.; CARPINÉ, D.; DISTLER, G. A. R.; SCHEER, A. de P.; IGARASHI-MAFRA, L.; MAFRA, M. R. Adsorption on two coffee aromas from synthetic aqueous solution onto granular activated carbon derived from coconut husks. **Journal of Food Engineering**, v. 104, p. 284–292, 2011.

ZULFADHLY, Z.; MASHITAH, M. D.; BHATIA, S. Heavy metals removal in fixed-bed column by the macro fungus *Pycnoporus sanguineus*. **Environmental Pollution**, v. 112 p. 463–470, 2001.

ANEXOS**ANEXO I – PLANEJAMENTO FATORAL 2^{5-1} .**

Ensaio	Concentração Inicial (mg/L)	Massa de adsorvente (mg)	pH	Velocidade de agitação (rpm)	Temperatura (°C)
1	200	100	3	50	40
2	800	100	3	50	20
3	200	500	3	50	20
4	800	500	3	50	40
5	200	100	11	50	20
6	800	100	11	50	40
7	200	500	11	50	40
8	800	500	11	50	20
9	200	100	3	250	20
10	800	100	3	250	40
11	200	500	3	250	40
12	800	500	3	250	20
13	200	100	11	250	40
14	800	100	11	250	20
15	200	500	11	250	20
16	800	500	11	250	40
17	500	300	7	150	30
18	500	300	7	150	30
19	500	300	7	150	30
20	500	300	7	150	30