ENGENHARIA QUÍMICA:
PRINCÍPIOS FUNDAMENTAIS

VOLUME IV

EDITORA CONHECIMENTO LIVRE

Frederico Celestino Barbosa

Engenharia química: princípios fundamentais

4ª ed.

Piracanjuba-GO
Editora Conhecimento Livre
Piracanjuba-GO

Copyright© 2022 por Editora Conhecimento Livre

4ª ed.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Barbosa, Frederico Celestino
B238E Engenharia química: princípios fundamentais

/ Frederico Celestino Barbosa. – Piracanjuba-GO

Editora Conhecimento Livre, 2022

189 f.: il
DOI: 10.37423/2022.edcl520
ISBN: 978-65-5367-149-2
Modo de acesso: World Wide Web
Incluir Bibliografia

1. processos-químicos 2. materiais 3. produtos I. Barbosa, Frederico Celestino II. Título

CDU: 660

https://doi.org/10.37423/2022.edcl520

O conteúdo dos artigos e sua correção ortográfica são de responsabilidade exclusiva dos seus respectivos autores.

EDITORA CONHECIMENTO LIVRE

Corpo Editorial

Dr. João Luís Ribeiro Ulhôa

Dra. Eyde Cristianne Saraiva-Bonatto

MSc. Frederico Celestino Barbosa

MSc. Carlos Eduardo de Oliveira Gontijo

MSc. Plínio Ferreira Pires

Editora Conhecimento Livre
Piracanjuba-GO
2022

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 6
O USO DO LABORATÓRIO E PLATAFORMAS VIRTUAIS COMO FERRAMENTA DE APRENDIZAGEM PARA O ENSINO DE QUÍMICA
Neuzani Santos Oliveira
DOI 10.37423/220606017

CAPÍTULO 2 12
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO CARBETO DE MOLIBDÊNIO NANOESTRUTURADO
Kalyanne Keyly Pereira Gomes
Carlson Pereira de Souza
DOI 10.37423/220606070

CAPÍTULO 3 23
ADSORÇÃO NA REMOÇÃO DE CORANTE TÊXTIL UTILIZANDO ARGILA ORGANOFÍLICA: MODELAGEM E ANÁLISE DO PROCESSO
Leonardo Romero Brito Silva
Tellys Lins Almeida Barbosa
Meiry Gláucia Freire Rodrigues
DOI 10.37423/220606079

CAPÍTULO 4 45
PARÂMETROS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA
Jairo Oliveira de Paula Ferreira
Djolse Nascimento Dantas
Julielson Lúcio de Oliveira
Ana Maria de Assis
Fernanda de Souza Fernandes de Oliveira
Lorenna Magalhães Drummond
DOI 10.37423/220606116

CAPÍTULO 5 57
MATHEMATICAL MODELLING TO STUDY THE PERFORMANCE OF THE GASIFICATION PROCESS IN A FIXED BED GASIFIER: APPLICATION OF THE FINITE DIFFERENCE METHOD
Jornandes Dias da Silva
Cláudio César Barros de Oliveira
DOI 10.37423/220606133

CAPÍTULO 6 75
NUMERICAL INVESTIGATION OF CATALYTIC AUTOTHERMAL REFORMING OF METHANE ON NI/Γ-AL2O3 CATALYST IN A LUMPED-PARTICLE FIXED BED MEMBRANE REFORMER
Jornandes Dias da Silva
Juliana Damasceno da Cruz Gouveia de Carvalho
DOI 10.37423/220606134

CAPÍTULO 7 92
NEW APPROACH OF THE STEAM REFORMING OF TOLUENE FOR A SOLAR-POWERED REFORMER SYSTEM: MATHEMATICAL MODELLING AND COMPUTER SIMULATION
Jornandes Dias da Silva
Sérgio Mário Lins Galdino
DOI 10.37423/220606135

CAPÍTULO 8 105
MATHEMATICAL MODELLING FOR THE STORAGE PROCESS OF HYDROGEN IN A CATALYST (ZSM-5)-ASSISTED FIXED BED REACTOR: ADSORPTION AND SIMULATION
Jornandes Dias da Silva
Sérgio Mário Lins Galdino
DOI 10.37423/220606136

CAPÍTULO 9 122
UTILIZAÇÃO DOS CATALISADORES ZIRCÔNIA SULFATADA E ÁCIDO NIÓBICO NA TRANSESTERIFICAÇÃO E ESTERIFICAÇÃO SIMULTÂNEAS DO ÓLEO DE JATROPHA CURCAS L.
Rodrigo Zunta Raia
DOI 10.37423/220606138

CAPÍTULO 10 134
OTIMIZAÇÃO DA ÁREA IRRADIADA E DO ARRANJO DE UM REATOR FOTOQUÍMICO TUBULAR NA DEGRADAÇÃO DO FENOL PELO PROCESSO FOTO-FENTON
André Luís Novais Mota
Osvaldo Chiavone Filho
Zaniel Souto Dantas Procópio
Giselle Kalline Gomes Carvalho
Maria Luiza de Medeiros Teixeira
Kalyanne Keyly Pereira Gomes
DOI 10.37423/220606154

CAPÍTULO 11 145
UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS GERADOS PELA INDÚSTRIA SUCROALCOOLEIRA
Thiago dos Santos Nunes
José Roberto Delalibera Finzer
DOI 10.37423/220606173

CAPÍTULO 12 154
VULCANIZAÇÃO COM DISSULFETO DE TETRAMETILTIURAM (TMTD) SOB O PONTO DE VISTA DA MODELAGEM MOLECULAR. PARTE II: COMBINAÇÕES COM TIAZÓIS E SULFENAMIDAS
Helson Moreira da Costa
Valéria Dutra Ramos
DOI 10.37423/220606224

CAPÍTULO 13 176
COMPUTER SIMULATION OF THE STEAM REFORMING OF TOLUENE PRODUCED OF TAR IN A PACKED BED REACTOR FROM BIOMASS GASIFICATION: A THEORETICAL APPROACH
Jornandes Dias da Silva
Sérgio Mário Lins Galdino
DOI 10.37423/220606225

SUMÁRIO

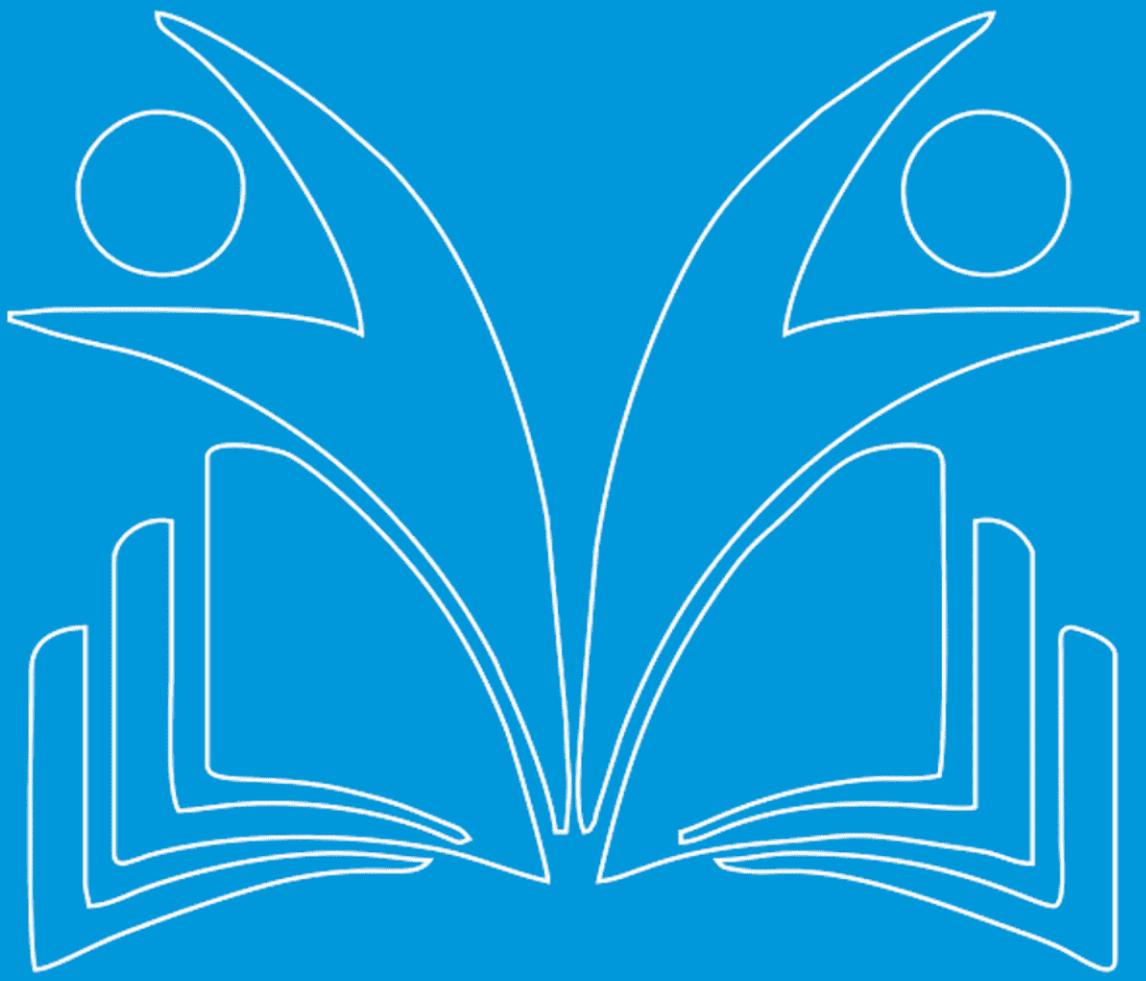
Capítulo 1

10.37423/220606017

O USO DO LABORATÓRIO E PLATAFORMAS VIRTUAIS COMO FERRAMENTA DE APRENDIZAGEM PARA O ENSINO DE QUÍMICA

Neuzani Santos Oliveira

Escola Estadual Antônio Ferreira Sobrinho



INTRODUÇÃO

O distanciamento social e o isolamento com o intuito de prevenir a disseminação do vírus causador da Covid-19 gerou impactos educacionais significativos, tendo em vista o ensino remoto emergencial (ERE) como uma oportunidade de continuar com as aulas.

O entrosamento no período de aulas remotas é fundamental para possibilitar o progresso no processo do ensino-aprendizagem. Pois a comunicação entre aluno e professor é uma das ferramentas utilizada como metodologia para promover a construção do conhecimento de ambos.

Com a aulas remotas, esse processo se tornou difícil, os educadores enfrentaram dificuldades, pois foi necessário se reinventar e muitos tiveram que aprender a lidar com as tecnologias, sem contar que muitos alunos não tinham acesso à internet.

> Especificamente no caso da disciplina de Química, o ensino passou a ser reinventado de uma forma mais complexa do que de outras matérias escolares, uma vez que ela é composta por conteúdos abstratos e complexos; os professores e as próprias instituições de ensino não estavam preparados para lidar com as consequências imediatas da pandemia, o que gerou a necessidade de uma análise aprofundada de aulas adaptadas à nova realidade (RODRIGUES et al.: 2021).

Partindo desse pressuposto, o presente trabalho consiste em uma investigação sobre a utilização de laboratórios virtuais e ferramentas digitais para o ensino de Química a partir da perspectiva dos alunos, bem como das estratégias e recursos utilizados pelo professor da disciplina para proporcionar melhorias no processo de ensino-aprendizagem na sala virtual. Para tanto, fora realizada um estudo do tipo pesquisa, que contou com as contribuições de 15 (quinze) alunos do terceiro ano do ensino médio.

O intuito foi analisar a aceitação dos alunos, se tiveram ou não dificuldade no acesso, se houve absorção do conhecimento, e através dos resultados avaliar se pode ser considerado um recurso de auxílio durante e após as aulas. Analisar o que ainda precisa ser aprimorado para que seja considerado uma ferramenta de uso didático para a disciplina de Química, e se vale a pena continuar usando mesmo agora com a volta das aulas presenciais.

METODOLOGIA

A base para a elaboração do trabalho dá-se na realização de uma pesquisa feita com alunos do terceiro ano do ensino médio, participantes das aulas no formato remoto no período da quarentena devido a pandemia de COVID-19.

Inicialmente foi aplicado como metodologia, o uso de recursos digitais e tecnológicos durante algumas aulas de intervenção da disciplina de Química. Como essas aulas são focadas em habilidades que os discentes apresentaram dificuldades, devem ser ministradas através de métodos e recursos mais dinâmicos e lúdicos, e uma forma encontrada para o uso dessa metodologia foi a utilização de laboratórios e plataformas virtuais.

O objetivo do uso dessas ferramentas foi de facilitar o entendimento de conteúdos mais complexos em que os alunos tiveram uma maior dificuldade, e buscar o interesse e a interação dos alunos durante a ministração das aulas.

Após o desenvolvimento das aulas com a participação dos alunos, a coleta de dados foi realizada através de um questionário de pesquisa para posteriormente ser avaliado os resultados, o questionário foi feito no *Google Forms*, e contou com a participação voluntária dos estudantes.

Foram utilizadas como ferramentas didáticas virtuais durante a aula de intervenção, a plataforma de Simulações Interativas PhET, e o site ChemCollective, onde é possível acessar o laboratório VirtualLab, entre outros.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados e discussões foram baseados na análise do questionário que os discentes responderam, o qual teve por objetivo avaliar o grau de aceitação do uso das ferramentas digitais, ou se contribuiu para melhoria do aprendizado dos conteúdos abordados durante as aulas de química, e se foi de fácil o entendimento e manuseio desses recursos virtuais.

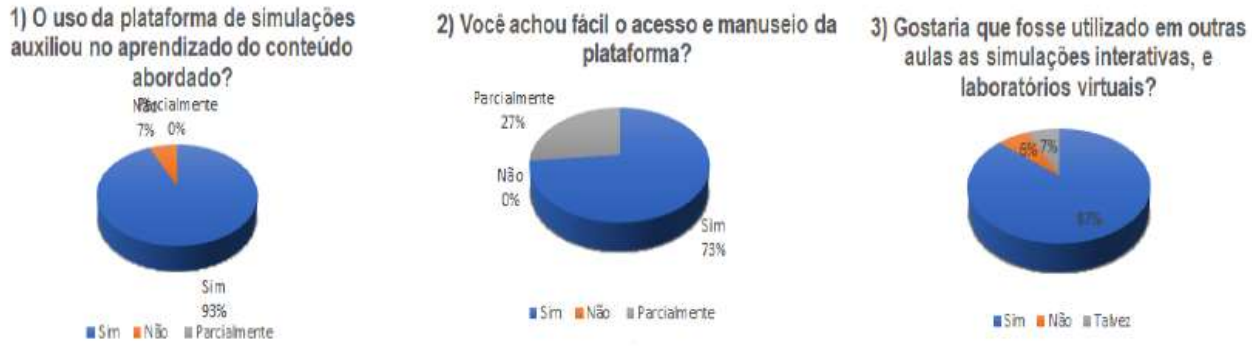
O questionário foi desenvolvido no *Google Forms,* e as respostas foram transportadas para uma planilha do *Microsoft Excel,* as estatísticas foram representadas através de gráficos para uma melhor interpretação das informações obtidas.

Ao indagar se o uso da plataforma de simulações auxiliou no aprendizado do conteúdo abordado. De acordo com o gráfico, 93% dos alunos acreditam que os recursos utilizados auxiliaram no entendimento do conteúdo, enquanto apenas 7% discordam.

Quando indagados se foi fácil o acesso e manuseio da plataforma, a maioria (73%) disseram que sim, enquanto 27% acharam parcialmente fácil, sendo que nenhum (0%) dos alunos participantes considerou difícil.

Ao serem questionados se gostariam que fosse utilizado em outras aulas as simulações e laboratórios virtuais, é possível verificar que 87% dos alunos gostariam que essas ferramentas fossem utilizadas em outras aulas, enquanto apenas 6% discordam, e outros 7% responderam que talvez pudesse ser utilizado esse método de ensino.

Figura 1. Resultado do questionário



Fonte: Autora

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Para promover uma melhoria no processo de ensino-aprendizagem é indispensável que o docente compreenda as tecnologias como suas principais aliadas. As metodologias e recursos aplicados em aula devem ser reinventadas e utilizadas de forma a evidenciar os interesses e opiniões do estudante.

As ferramentas digitais estarão cada vez mais presentes, e para uma melhor utilização será necessário cada vez mais cursos e aperfeiçoamentos para a utilização e aplicação em sala.

Deixar o ensino mais interessante e atrativo já é uma realidade, o educador deixou de ser somente um mediador do ensino, mas também um promotor e instigador de mudanças.

Ainda é complexo pensarmos em um mundo educacional “pós-pandemia”, mesmo com o avanço da vacinação em âmbito nacional, mas é certo que os impactos para o contexto educacional ainda serão sentidos por muito tempo.

Seja no contexto do ensino de Química ou de qualquer outra disciplina, a pandemia representou-se como um momento desafiador, demandando o surgimento de novas habilidades e competências por

parte dos docentes. O presente estudo buscou ressaltar: o papel do professor como promotor de mudanças no âmbito de sua prática profissional, e o aluno como protagonista de todo esse processo.

REFERÊNCIAS

Bianchetti, L. (2001). Da chave de fenda ao laptop: tecnologia digital e novas qualificações: desafios à educação. Florianópolis: Editora Vozes. BRASIL, Parâmetros Curriculares Nacionais: Ensino Médio. Brasília: Ministério da Educação, 1999.

ChemCollective. Recursos online para ensino e aprendizagem de química. Disponível em: http://chemcollective.org/activities/autograded/112. Acesso em: maio de 2021.

PhET Interactive Simulations. Balanceamento de equações químicas. Disponível em: https://phet.colorado.edu/pt_BR/simulations/balancing-chemical-equations. Acesso em: maio de 2021.

RODRIGUES, N.C et al. Digital teaching resources for teaching Chemistry during the Covid-19 pandemic. Research, Society and Development, [S. l.], v. 10, n. 4, p. e22710413978, 2021.

Capítulo 2

10.37423/220606070

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO CARBETO DE MOLIBDÊNIO NANOESTRUTURADO

Kalyanne Keyly Pereira Gomes — *Universidade Federal Rural do Semi-Árido*

Carlson Pereira de Souza — *Universidade Federal do Rio Grande do Norte*

Resumo: A obtenção de carbetos de metais de transição tem recebido uma atenção considerável porque estes materiais tem uma combinação única de propriedades físicas, químicas e mecânicas além de poderem ser usados em aplicações que envolvem condições severas de pressão e temperatura. Neste trabalho o carbeto de molibdênio foi obtido a partir do precursor heptamolibdato de amônio em reator de leito fixo, com uma taxa de aquecimento de 5ºC/min, em fluxo de metano e hidrogênio numa vazão de 15 L/h com 5% de metano para todos os ensaios. As temperaturas estudadas foram 350, 500, 600, 650, 660, 675 e 700ºC nos tempos de isoterma de 0, 60, 120 e 180 minutos, sendo as fases presente, estrutura cristalina e tamanho de cristalitos obtidos por refinamento de estrutura pelo método de Rietveld. O carbeto de molibdênio obtido a 660ºC e 3 horas de reação apresentou o menor tamanho de cristalito que foi de 24 nm, sendo caracterizado por MEV, MET, análise elementar e ICP-AES.

1. INTRODUÇÃO

O estudo da produção e caracterização de materiais ultrafinos e nanoestruturados tem sido um dos temas mais atraentes da pesquisa fundamental e tecnológica nos últimos anos, devido às possibilidades de melhoria das diversas propriedades que os materiais nanoestruturados podem ter em comparação aos materiais obtidos pelos processos convencionais (Patel e Subrahmanyam, 2008). A técnica convencional de preparação dos carbetos, herdada pela industria metalúrgica, envolve a reação do metal, seu hidreto ou o oxido do metal com quantidades apropriadas de carbono. A temperatura de reação é geralmente muito alta, superiores a 1200ºC para o Mo_2C (Levy, 1977). Medeiros *et al.* (2001) apresentaram um método de produção de carbetos de metais refratários (W e Nb) em baixa temperatura, a partir de precursores mais reativos, através de reação gás-sólido. Os precursores utilizados na síntese desses carbetos foram o paratungstato de amônio (APT) e o tri(oxalato)oxiniobato de amônio mono-hidratado. Gu *et al.* (2003) sintetizaram o carbeto de molibdênio com tamanho de cristalito na ordem de 30 nm via co-redução do sódio do penta-cloreto de molibdênio ($MoCl_5$) e tetra-brometo de carbono (CBr_4) em benzeno numa temperatura de 350ºC, mas foram necessárias 12 horas de reação. Mas recentemente Khabbaz *et al.* (2013) obtiveram o carbeto de molibdênio com tamanho de cristalito de 54 nm por moagem de alta energia com uma mistura de MoO_3 e carbono. Neste trabalho o carbeto de molibdênio foi obtido a partir do heptamolibdato de molibdênio sendo aquecido em atmosfera controlada de metano e hidrogênio.

2. METODOLOGIA

O carbeto de molibdênio (Mo_2C) foi produzido a partir do precursor heptamolibdato de amônio [$(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$]. O hidrogênio (H_2) e o metano (CH_4) foram utilizados como gases redutores e fonte de carbono, respectivamente. As reações entre o precursor e a mistura de metano e hidrogênio foram efetuadas em um forno resistivo bipartido, composto de um reator de leito fixo de alumina com 35 mm de diâmetro externo e 80 cm de comprimento. Para acomodar a amostra de precursor no reator de leito fixo foi utilizada uma navícula de 20 mm de largura, 15 mm de altura e 80 mm de comprimento, utilizando para todos os ensaios uma massa de 1,5 gramas, que foi introduzida no tubo de alumina até a parte central do forno, conforme mostra a Figura 1.

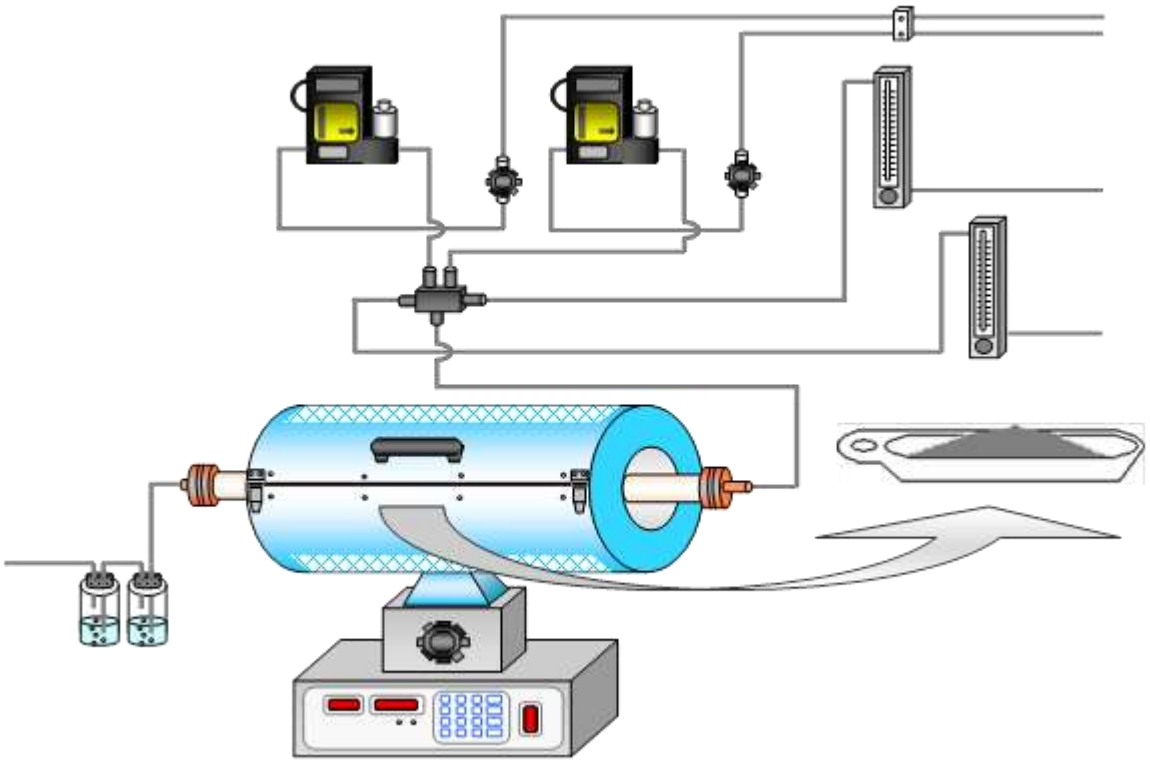


Figura 1 – Forno resistivo bipartido com reator de leito fixo utilizado. 1) Controlador mássico para o gás metano; 2) Controlador mássico para o gás hidrogênio; 3) Rotâmetro do gás argônio; 4) Rotâmetro do gás oxigênio; 5) Forno resistivo bipartido; 6) Reator de leito fixo de alumina; 7) Flanges para a vedação; 8) Navícula de alumina e amostra do precursor; 9) Borbulhadores.

O carbeto de molibdênio foi obtido através de reações de decomposição-redução-carbonetação nas temperaturas de 350, 500, 600, 650, 660, 675 e 700ºC e nos tempos de isoterma de 0, 60, 120 e 180 minutos. A vazão da mistura gasosa usada foi de 15 L/h (H_2/CH_4) com 5% de metano. Ao final da reação de decomposição-redução-carbonetação, o fluxo de gases reagentes foi trocado por um fluxo de argônio (10,8 L/h) e este fluxo foi mantido até a temperatura ambiente. Para o carbeto de molibdênio obtido a 660ºC com tempo de isoterma de 3 horas, após ser atingida a temperatura ambiente, o fluxo de argônio foi trocado por um fluxo de 1% de oxigênio em argônio com vazão total de 10 L/h e este fluxo foi mantido por 3 horas e em seguida foi feita a caracterização do carbeto (Bej, *et al.*, 2003; Wang *et al.*, 2005).

A determinação das fases e estruturas cristalinas dos resíduos obtidos nas reações de decomposição-redução-carbonetação foram obtidos pelo programa HighScore da Philips. Os padrões de difração foram submetidos ao refinamento de estrutura Rietveld utilizando o programa DBWS. Os padrões de difração foram obtidos a temperatura ambiente (24ºC) por um difratômetro convencional para amostra policristalinas da marca Rigaku modelo DMAXB operado numa potência de 40kV/25mA com radiação incidente de Cu. O feixe difratado pela amostra foi monocromatizado por um monocromador

curvo de grafite. O intervalo angular escolhido foi de 2: 10-80º numa varredura contínua com velocidade de 1/4°/min e com passo de 0,02º. A morfologia das partículas foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio eletrônico de varredura da PHILIPS modelo ESEM da marca Philips. As análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realisadas em um microscópio eletrônico de transmissão da Philips-200 kV com acessório de análise química por energia dispersiva (EDS). Para a determinação do teor de carbono e molibdênio do carbeto preparado, foram utilizadas a técnica de análise elementar e espectrometria de emissão atômica (ICP-AES), respectivamente. A análise elementar foi realizada no CHN 2400 da Perkin-Elmer e a espectrometria de emissão atômica com plasma induzido foi realizada no equipamento Spectro Ciros CCD.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 2 apresenta os resultados do refinamento de estrutura nos padrões de difração segundo método de Rietveld (1967). As curvas em preto são os difratogramas experimentais e as curvas representadas em vermelho são os resultados obtidos a partir do programa de refinamento.

Os resultados obtidos no refinamento podem ser visualizados nas Tabelas 1 e 2. A Tabela 1 apresenta informações sobre a composição das fases presentes em cada temperatura mostrando que a reação de decomposição-redução-carbonetação ocorre de acordo com a Equação 1:

$$MoO_3 \rightarrow Mo_4O_{11(Pn21a)} \rightarrow MoO_2 \rightarrow Mo \rightarrow Mo_4O_{11(Pnma)} \rightarrow Mo_2C \qquad (1$$

Já a Tabela 2 apresenta o tamanho de cristalito de cada fase. A 660ºC por 3 horas de reação é obtido o Mo_2C puro e à medida que se aumenta a temperatura da reação, o tamanho dos cristalitos também aumenta, de acordo com a Tabela 2. Quanto maior a temperatura da redução carbonetação maior o tamanho dos cristalitos da fase Mo_2C, que para a melhor condição de síntese ficou em torno de 24 nm. O Mo_2C apresentou rede ortorrômbica e seus parâmetros foram: a = 4.7377Å, b = 6.0125Å, c = 5.2189Å e β = 148.705º.

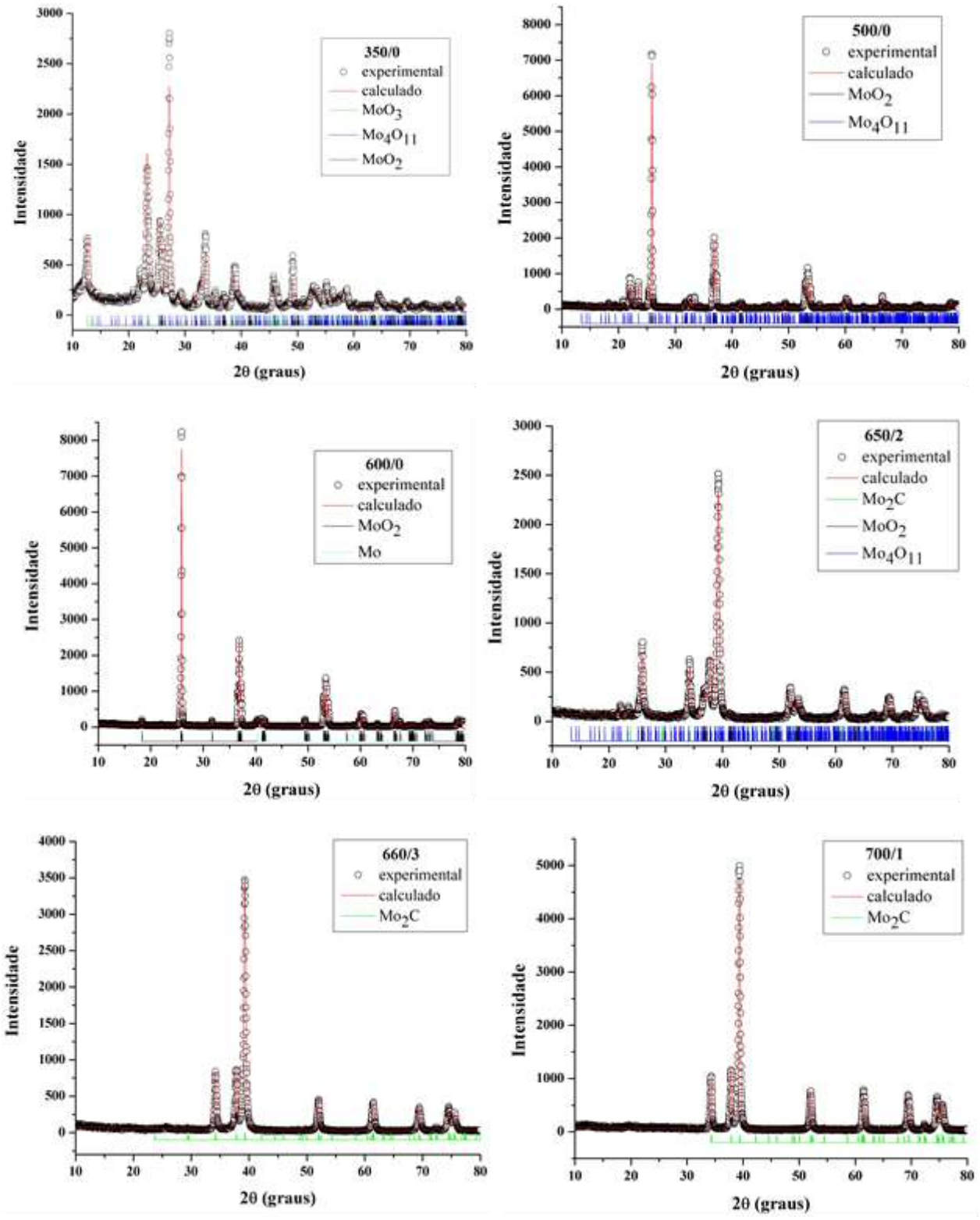


Figura 2 – Refinamento de estrutura aplicado nos padrões de difração para o estudo da decomposição-redução-carbonetação do precursor.

Tabela 1 – Composição das fases presente obtido pelo refinamento de estrutura

Temp./tempo de isoterma ºC/min	Composição em massa (%)					
	MoO_3 (Pbnm)	Mo_4O_{11} (Pn21a)	MoO_2 (P21/c)	Mo (Im3m)	Mo_4O_{11} (Pnma)	Mo_2C (Pbcn)
350/0	80,6	17,6	1,8	-	-	-
500/0	-	25,7	74,3	-	-	-
600/0	-	-	94,5	5,5	-	-
650/0	-	-	74,9	19,7	-	5,4
650/60	-	-	25,4	24,9	4,2	45,6
650/120	-	-	27,5	-	2,4	70,1
660/180	-	-	-	-	-	100,0
675/120	-	-	-	-	-	100,0
700/0	-	-	37,9	50,4	-	11,6
700/60	-	-	-	-	-	100,0

Tabela 2 – Tamanho dos cristalitos das fases obtidas em cada tempo e temperatura

Temp./tempo de isoterma ºC/min	Tamanho de Cristalito (nm)					
	MoO_3 (Pbnm)	Mo_4O_{11} (Pn21a)	MoO_2 (P21/c)	Mo (Im3m)	Mo_4O_{11} (Pnma)	Mo_2C (Pbcn)
350/0	32,0	-	60,0	-	18,1	-
500/0	-	-	80,0	-	73,0	-
600/0	-	-	83,0	10,8	-	-
650/0	-	-	88,0	23,7	-	18,4
650/60	-	57,0	21,1	21,2	-	19,5
650/120	-	34,0	28,1	-	-	19,9
660/180	-	-	-	-	-	24,0
675/120	-	-	-	-	-	27,0
700/0	-	-	90,0	32,0	-	36,0
700/60	-	-	-	-	-	28,5

As Figuras 3 a 5 mostram as micrografias obtidas por MEV dos resíduos obtidos após a decomposição-redução-carbonetação. A morfologia das partículas na sua maioria apresentaram-se uniformes e bastante aglomeradas, com aspecto morfológico de pequenas placas, algumas interligadas e outras não. À medida que aumenta a temperatura de obtenção do carbeto de molibdênio, o tamanho de partículas também aumenta como comprovado pelo refinamento (Tabela 2) e evidenciado nas Figuras 4 e 5. De acordo com a Figura 4 b) observa-se que o carbeto de molibdênio obtido na temperatura de

660ºC por 180 minutos apresentou partículas em nível de microestruturas formadas a partir de agregados de pequenas partículas.

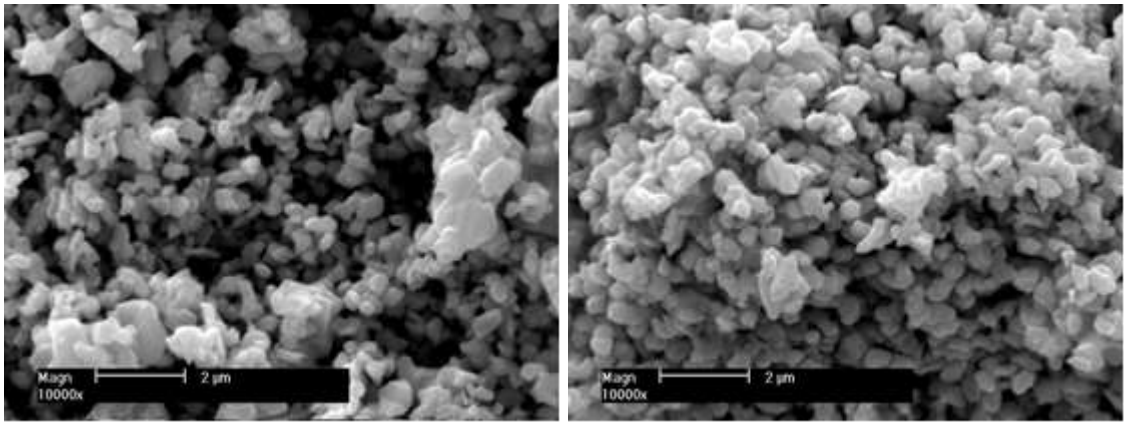


Figura 3 – MEV do precursor tratado: a) 500ºC/0; b) 600ºC/0. Aumento de 1000x.

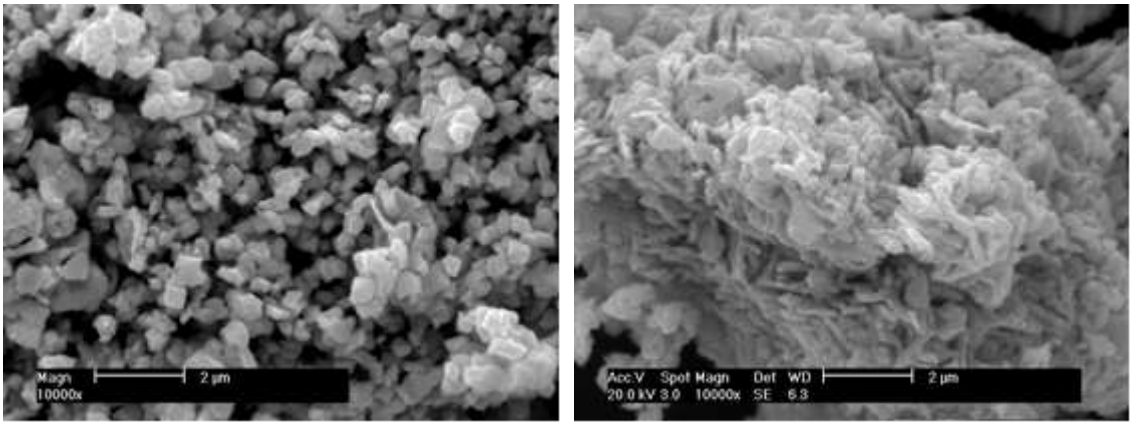


Figura 4 – MEV do precursor tratado: a) 650ºC/1; b) 660ºC/3. Aumento de 1000x.

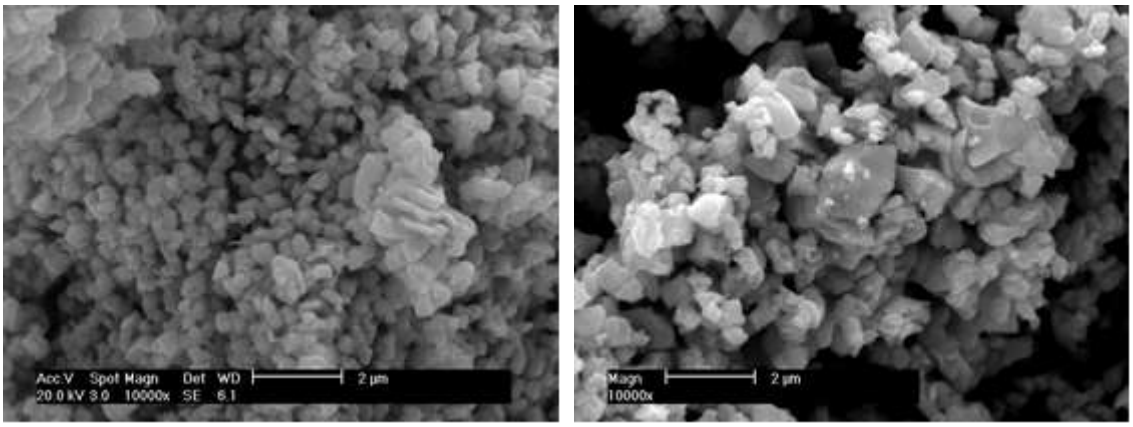


Figura 5 – MEV do precursor tratado: a) 675ºC/2; b) 700ºC/1. Aumento de 1000x.

A Figura 6 mostra a análise de microscopia eletrônica de transmissão do carbeto de molibdênio obtido a 660ºC por 3 horas de isoterma. Observa-se que o carbeto obtido nesta temperatura apresenta-se bastante cristalino, onde é possível identificar os planos cristalinos do material. Além disso é possível

identificar uma região amorfa que circula toda a partícula, que pode ser atribuído ao carbono livre ou ao oxido de molibdênio (MoO_3) proveniente do processo de passivacão.

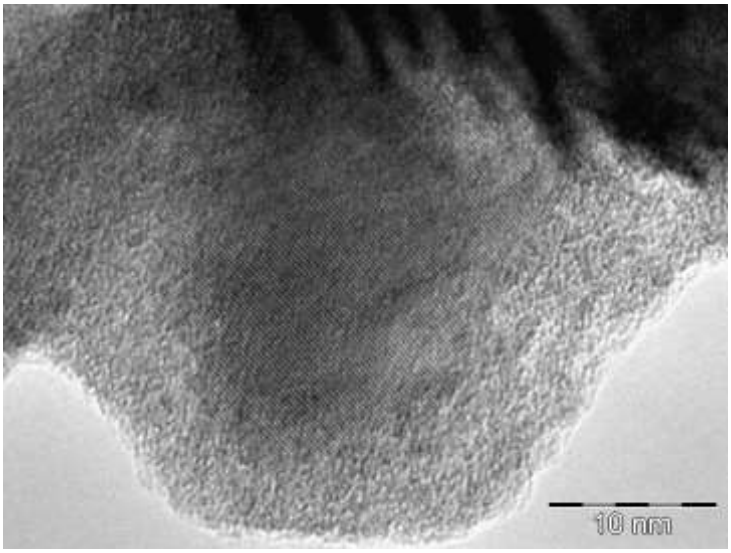


Figura 6 – MET do carbeto de molibdênio obtido a 660ºC/3 hora.

A quantidade relativa de C/Mo depois da decomposição-redução-carbonetação a 660ºC por 3 horas seguida da passivacão, está representada na Tabela 3. Verifica-se que a razão molar está muito próximo do valor teórico (0,5) indicando que a quantidade de carbono livre é pequena. Resultados obtidos por Christofoletti *et al.* (2005) para as temperaturas de 700ºC, 800ºC e 900ºC mostram uma relação C/Mo após a decomposição-redução-carbonetação de 1,34, 1,75 e 2,52 respectivamente. Este excesso de carbono poderia ser atribuído à presença de fases como MoC e MoO_2 não convertida durante a decomposição-redução-carbonetação (Oshikawa *et al.*, 2001), mas de acordo com o refinamento, o carbeto foi obtido puro a 660ºC e estas fases não foram identificadas. A baixa temperatura de obtenção do carbeto de molibdênio através do método em estudo favorece a pequena deposição de carbono livre, assim como, o tamanho de cristalito.

Tabela 3 – Análise quantitativa de Mo e C no carbeto de molibdênio obtido a 660°C por 3 horas

Resultado	% Mo	% C	(C/Mo)[a]
teórico	94,11	5,89	0,50
experimental	93,67	6,33	0,54

[a] Razão molar

4. CONCLUSÃO

Através da reação de decomposição-redução-carbonetação do precursor heptamolibdato de amônio o carbeto de molibdênio foi obtido com 24 nm e uma pequena quantidade de carbono livre e com o refinamento de estrutura pelo método de Rietveld foi possível propor as etapas da reação que representa o processo reacional da síntese do carbeto de molibdênio nanoestruturado.

5. REFERÊNCIAS

BEJ, S. K.; BENNETT, C.A.; THOMPSON, L.T. Acid and base characteristics of molybdenum carbide catalysts. Appl. Catal., v. 250, p. 197-208, 2003

CHRISTOFOLETTI, T.; ASSAF, J. M.; ASSAF, E. M. Methane steam reforming on supported and non-supported molybdenum carbides. J. Chem. Eng., v. 106, p. 97-103, 2005.

GU, Y.; LI, Z.; CHEN, L. Synthesis of nanocrystalline Mo2C via sodium co-reduction of MoCl5 in benzene. Mater. Res. Bull., v. 38, p. 1119-1122, 2003.

KHABBAZ, S.; HONARBAKHSH-RAOUF, A.; ATAIE, A.; SAGHAFI, M. Effect of processing parameters on the mechanochemical synthesis of nanocrystalline molybdenum carbide. Int. J. Refract. Met. Hard. Mater., v. 41, p.402–407, 2013.

LEVY, R.B. Advanced materials in catalysis, New York: Academic press, 1977.

MEDEIROS, F. F. P.; OLIVEIRA, S. A.; SOUZA, C. P.; SILVA, A. G. P.; GOMES, U. U.; SOUZA, J. F. Synthesis of tungsten carbide through gás-solid reaction at low temperatures. Mat. Sci. Eng. A-Struct., v. 315, p. 58-62, 2001.

OSHIKAWA, K.; NAGAI, M.; OMI, S. Characterization of molybdenum carbides for methane reforming by TPR, XRD and XPS. J. Phys.Chem., v. 105, p. 9124-9131, 2001.

PATEL, M.; SUBRAHMANYAM, J. Synthesis of nanocrystalline molybdenum carbide (Mo2C). Mater. Res. Bull., v. 43, p. 2036-2041, 2008.

RIETVELD, H.M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement, Acta Crystallogr., v. 22, p. 151-152, 1967.

WANG, J.; JI, S.; YANG, J. ZHU, Q.; LI, S. Mo2C and Mo2C/Al2O3 catalysts for NO direct decomposition. Catal. Commun., v. 6, p. 389-393, 2005.

Capítulo 3

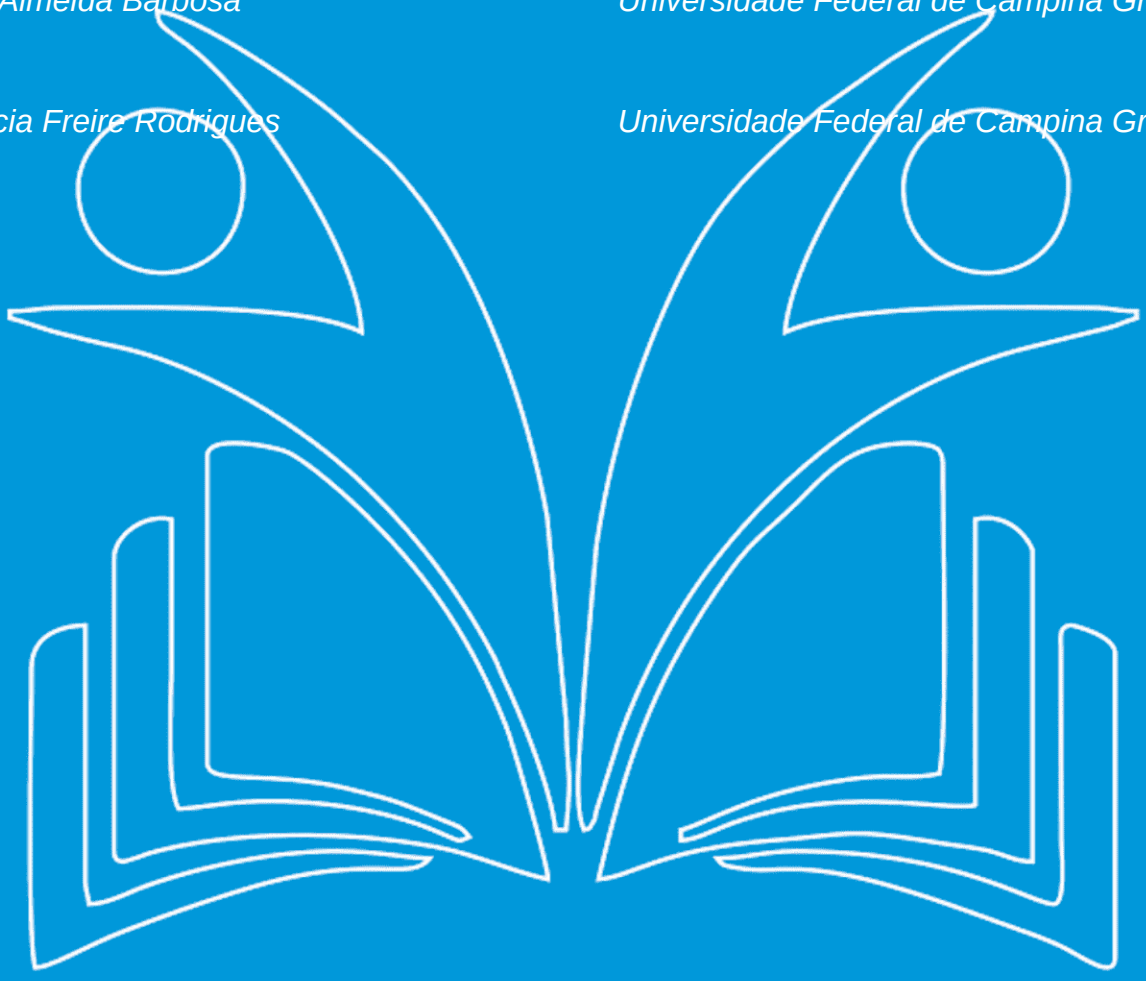
10.37423/220606079

ADSORÇÃO NA REMOÇÃO DE CORANTE TÊXTIL UTILIZANDO ARGILA ORGANOFÍLICA: MODELAGEM E ANÁLISE DO PROCESSO

Leonardo Romero Brito Silva — *Universidade Federal de Campina Grande*

Tellys Lins Almeida Barbosa — *Universidade Federal de Campina Grande*

Meiry Gláucia Freire Rodrigues — *Universidade Federal de Campina Grande*



Resumo: A indústria têxtil impacta, ao mesmo tempo, na economia brasileira como também na poluição da sua fauna e flora por meio da geração e descarte inapropriado de efluentes. Com composição complexa, os efluentes provenientes desse setor industrial possuem todo o arcabouço necessário para serem considerados preocupantes agentes poluidores. Presentes em ambientes aquáticos, comprometem a atividade fotossintética dos seres vivos, ocasionando um desequilíbrio da cadeia alimentar. Dentre as técnicas de tratamento, a adsorção possui grande potencial devido suas características que a definem, obtendo elevadas porcentagens de remoção com custos consideravelmente baixos e simplicidade de operação. Argila é um material rochoso abundante em solo brasileiro que possui atrativas propriedades, que o tornam um ótimo material para uso como adsorvente. Entretanto, é possível por meio de modificações de estrutura incrementar seu potencial. A organofilização consiste em aumentar a distância interplanar do material através da substituição dos cátions trocáveis, os cátions de compensação, favorecendo a adsorção de compostos orgânicos. Dessa forma, este trabalho tem como objetivo organofilizar a argila chocolate e utilizá-la, em escala de laboratório, na adsorção do corante amarelo reativo 145. A composição da argila chocolate *in natura* foi quantificado através da técnica de Espectroscopia de raio x por energia dispersa. Para constatar a eficiência da organofilização, a argila chocolate foi caracterizada por difração de raio x antes e após a organofilização. Um planejamento experimental fatorial foi realizado, avaliando a influência de dois parâmetros: concentração inicial do corante e velocidade de rotação. Com os dados experimentais coletados, foi obtido uma função de transferência com uso de técnicas numéricas no domínio de Laplace. Como resultado, a composição do material está em conformidade com o esperado para argila chocolate, apresentando altas porcentagens de óxido de silício e sódio. Os difratogramas obtidos revelam que a organofilização foi realizado com êxito, pois houve um aumento da distância interplanar de 1,549 para 3,678 nm. Todos os ensaios do planejamento experimental fatorial apresentaram elevadas porcentagens de remoção, acima de 95 %.

Palavras-chave: Argila chocolate, corante amarelo reativo 145, adsorção em sistema de banho finito, cinética de adsorção.

1. INTRODUÇÃO

Os corantes são utilizados em uma gama de processos industriais, como por exemplo na construção civil, na indústria dos cosméticos e alimentícias, entretanto, dois terços do mercado total de corantes é destinado ao setor têxtil, principalmente na execução do beneficiamento têxtil, mais especificamente, no acabamento secundário. Mais de setecentos mil toneladas de corantes são produzidas e destinadas à esta indústria, o que implica em reconhecer o setor têxtil como maior consumidor de corantes, sendo responsável pelo descarte de grandes volumes de efluentes (DILARRI et al., 2016).

Corantes são substância orgânicas insaturadas complexas que possuem a capacidade de absorver luz e proporcionar cor (REHMAN et al., 2020), que é um contaminante que deve ser removido antes de ser descartado em corpos d'água ou no solo (BANAT et al., 1996). Existem centenas de corantes naturais, e principalmente sintéticos, utilizados neste ramo industrial. A grande quantidade de corantes existentes está associada não somente com a necessidade de se obter um vasto leque de cores disponíveis, como também a busca por corantes que apresentam alta afinidade, uniformidade de coloração, resistência ao desbotamento e economicamente viáveis (QUEIROZ et al., 2019).

Os corantes são considerados nocivos ao ser humano pois apresentam propriedades pró-inflamatórias, citotóxicas e genotóxicas. Na água em que se encontram, os corantes dificultam a atividade fotossintética do meio, diminuindo a solubilidade de oxigênio, impactando todo o equilíbrio do ecossistema presente naquele local (LALNUNHLIMI; VEENAGAYATHRI, 2016).

Dentre as técnicas de tratamento de efluentes têxteis usuais da indústria estão a adoção de sistemas de gradeamento, peneiramento, caixa de areia, tanque de equalização, decantador, tanque de aeração, adensador, filtro prensa, coagulação-floculação, leito de secagem, filtração convencional, incineração e lagoa de estabilização aerada (RAMOS et al., 2020).

A adsorção destaca-se dentre as técnicas citadas pois possui um *design* consideravelmente simples, não gera subprodutos tóxicos, além do seu baixo custo de operação e alta eficiência no processo de separação (ABDULHAMEED; MOHAMMAD; JAWAD, 2019). Adsorção é uma operação de transferência de massa em que um gás ou líquido se acumula na interface de um sólido (CRINI, 2006; SINGH et al., 2018). Este processo ocorre como resultado de forças não balanceadas na superfície do sólido, o que atrai moléculas de um fluido em contato (MELLO et al., 2013). A espécie que se acumula na superfície

do material é chamada de adsorvato ou adsorbato, enquanto a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula é chamado de adsorvente ou adsorbente (NASCIMENTO et al., 2020).

Na literatura, é possível encontrar os mais variados materiais utilizados como adsorventes acerca do tema, adsorção de corantes, como por exemplo zeólita mesoporosa, hidrogel compósito de quitosana/óxido de grafeno e serragem de bambu (ZHOU et al., 2019). Porém, as argilas vêm sendo bastante estudadas por conta de suas características atrativas, como por exemplo sua capacidade de troca catiônica, alta porosidade e área superficial atrativa (FARSOUNI EYDI; SHARIATI; KHOSRAVI-NIKOU, 2019).

As argilas são matérias que apresentam elevada plasticidade, constituídos por partículas cristalinas com diâmetro menor do que 2 µm oriundas da decomposição de rochas fedlspáticas, os argilominerais. Suas propriedades, assim como sua estrutura cristalina, são definidas pela composição dos argilominerais que a constituem, o que é influenciada pelo local em que a rocha foi extraída, como também os intemperismos em ela estava sujeito (DUARTE-NETO et al., 2014; WEDEPOHL, 1971).

Pertencente ao grupo da esmectítica, as argilas bentoníticas são constituídas por um conjunto de argilominarais, entre eles, saponita, hectorita, e majoritariamente por montmorillonita, com concentração variando entre 60 e 95 % (DE PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008), cuja fórmula geral é $(Na, Ca)0{,}33(Al, Mg)2Si_4O_{10}(OH)_2.(H_2O)_n$ (CUTRIM; CORTÉS; VALENZUELA-DIAZ, 2015). As placas de montmorillonita tem como característica apresentarem boa capacidade de delaminação quando em contato com água, e tendência de se agregarem no processo de secagem, apresentando um perfil irregular e consideradas muito finas (DE PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008)

A organofilização é uma das técnicas de modificação de superfície que usualmente é realizada através da troca de íons entre os cátions mono ou divalentes presentes na argila e um surfactante catiônico, como os sais quaternários de amônio de cadeia longa (BARUEL et al., 2017). Além desta técnica, a organofilização pode ser realizada através da adsorção íon-dipolo, reação com ácidos, polimerização interlamelar, desidroxilação e calcinação, liofilização, ultrassom e plasma (DE PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008).

Alterações na natureza da superfície do material são obtidas, de hidrofílica para hidrofóbica, aumento da distância interlamelar e da distância basal, o que aumenta o número de sítios ativos expostos. Dessa forma, a organofilização contribui para o aumento na capacidade de adsorção de compostos orgânicos.

O estudo cinético tem como objetivo averiguar o tempo necessário para que a quantidade do contaminante que está sendo adsorvida pelo adsorvente está em equilíbrio dinâmico com quantidade de poluente que está dessorvendo, fato de grande importância em aplicações que envolvem adsorção (BENHOURIA et al., 2015). A capacidade máxima de adsorção é determinada com base no tempo de equilíbrio, o que depende das características físicas e químicas do adsorbato, do adsorvente e do sistema experimental (DUARTE-NETO et al., 2014).

A cinética de adsorção envolve um conjunto de etapas. Inicialmente, ocorre a difusão das moléculas da solução para os espaços da interface, a chamada difusão externa. Em seguida, ocorre a difusão das moléculas na superfície externa, a difusão superficial. Logo após, ocorrem a difusão de moléculas no interior dos poros e a interação das moléculas com os sítios disponíveis na superfície interna, a difusão intrapartícula e a adsorção interna, respectivamente (DĄBROWSKI, 2001).

O estudo cinético é realizado por meio de modelos cinéticos aplicados aos dados experimentais. De acordo com diversas considerações teóricas e experimentais, existem mais de 25 modelos disponíveis na literatura, e a aplicabilidade de cada modelo é constatada quando os dados experimentais obedecem ao modelo utilizado (KHRAISHEH et al., 2002) . Dentre estes modelos, cinéticas de adsorção são usualmente avaliadas com uso do modelo de pseudo-primeira ordem de Lagergren, a primeira equação aplicada para adsorção em sistema líquido/sólido (DUARTE-NETO et al., 2014), dada pela Equação (1):

$$\frac{dq_{(t)}}{dt} = k_1 * \left(q_e - q_{(t)}\right) \quad (1)$$

Em que k_1 é a constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem ($mg.g^{-1}.min^{-1}$), enquanto q_e e q_t são as quantidades adsorvidas ($mg.g^{-1}$) no equilíbrio e em um tempo t, respectivamente.

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), da Unidade Acadêmica de Engenharia Química, localizado no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande (UAEQ/CCT/UFCG), teve como objetivo avaliar o desempenho da argila chocolate organofílica como adsorvente no processo de remoção do corante amarelo reativo 145 em sistema batelada. Além disso, modelar e analisar o processo a partir de dados experimentais, utilizando como recursos o domínio de Laplace e o da frequência.

2. METODOLOGIA

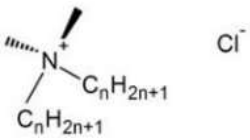
2.1 ORGANOFILIZAÇÃO

A argila foi organofilizada com base na metodologia formulada por Pereira et al. (2005). Por se tratar de uma argila policatiônica é necessário, inicialmente, realizar um tratamento sódico com o intuito de substituir os íons divalentes presentes na argila por um íon monovalente, o sódio.

Em primeiro lugar, a argila é peneirada com uso de uma malha 200 mesh, e em seguida é preparada uma solução aquosa a 4% em peso de argila que se manteve em agitação por 30 minutos. Após o tempo decorrido, foi adicionado uma solução de carbonato de sódio a 20% em aquecimento. Atingindo 95 °C, o material é deixado em agitação por mais 30 minutos, e posteriormente, posto em repouso. Com este procedimento, é obtido a argila chocolate na forma sódica.

Iniciando a organofilização é adicionado o surfactante catiônico cloreto de diestearil dimetil amônio, Praepagen, na proporção de 100 meq/100 g de argila. A Tabela 1 consta informações quanto ao surfactante utilizado. Após 20 minutos de agitação, o material é lavado com água destilada para remover excesso de sal, filtrado e seco a 60 °C por 24 horas. Dessa forma, a argila organofílica é obtida.

Tabela 1 - Propriedades do surfactante Praepagen.

Nome Comercial	Nomenclatura química	Fórmula Química	Estrutura molecular	Peso Molecular ($g.mol^{-1}$)	Percentual de ativo (%)
Praepagen WB	Cloreto de diestearil dimetil amônio	$[(CH_3)_2R_2N^+]Cl^-$		563,1	75

Fonte: adaptado de Mattoso, 2018.

2. CARACTERIZAÇÕES

2.2.1 ESPECTROSCOPIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA

A argila in natureza foi caracterizada por Espectroscopia de raios X por energia dispersiva com o intuito de quantificar os óxidos presentes no material, e consequentemente, sua composição. O princípio desta caracterização consiste na detecção de raios X emitidos pela amostra na ocorrência das transições eletrônicas provenientes do feixe de elétrons

2.2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A argila *in natura* e organofilizada foi caracterizada por difração de raio X com o intuito de quantificar o aumento da distância interplanar proporcionada pela troca de íons entre a argila sodificada e o surfactante Praepagen, além de identificar os picos característicos dos argilominerais presentes na argila chocolate.

O princípio desta caracterização consiste na relação entre o ângulo de difração, proveniente da emissão de radiação com comprimento de onda na mesma ordem de grandeza do espaçamento interatômico do material, e a intensidade dos feixes difratados.

Os picos característicos são observados devido a interferência construtiva das ondas espalhas, que ocorre quando obedecida a Lei de Bragg, que relaciona a distância interplanar e o ângulo de difração, como consta na Equação (2).

$$n * \lambda = 2 * d * sen(\theta) \qquad (2)$$

Em que λ corresponde ao comprimento de onda da radiação utilizada (CuKα - 1,54056 angstrom), n um número múltiplo inteiro e θ o Ângulo de incidência (rad).

2.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL FATORIAL

O planejamento experimental fatorial adotado foi de 2^2 com adição de 3 pontos centrais. Uma matriz de planejamento foi elaborada, onde foram estabelecidos os fatores velocidade de rotação e concentração inicial do corante) os níveis dos fatores (100, 200 e 300 rpm e 20, 50, 80 mg/L, respectivamente) e combinações desses níveis para as variáveis de entrada. A Tabela 2 consta o a matriz de planejamento elaborada.

Tabela 2 - Matriz de ensaios do planejamento fatorial 2^2 incluindo os pontos centrais.

Ensaios	Nível do Fator Concentração (mg/L)	Nível do Fator Rotação (RPM)	Fator Concentração (mg/L)	Fator Rotação (RPM)
1	20	100	-1	-1
2	80	100	+1	-1
3	20	300	-1	+1
4	80	300	+1	+1
5	50	200	0	0
6	50	200	0	0
7	50	200	0	0

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Inicialmente foi preparado um litro de uma solução com concentração de 1000 $mg.L^{-1}$. Com este volume preparado foi possível obter a curva de calibração para o corante amarelo reativo 145, e as soluções com as concentrações desejadas conforme estabelecidas no planejamento experimental. A Tabela 3 traz os resultados obtidos para a curva de calibração, e a Figura 1 retrata as soluções preparadas.

Tabela 3 - Curva de calibração corante amarelo reativo 145.

Absorbância	Concentração	
0,0000	0,000	
0,2223	10,000	
0,2991	20,000	
0,4338	30,000	
0,5964	40,000	Curva Obtida
0,7029	50,000	
0,8557	60,000	$Conc. = 69{,}9704 * A$ $R^2 = 0{,}998395$
1,1169	80,000	
1,4295	100,000	

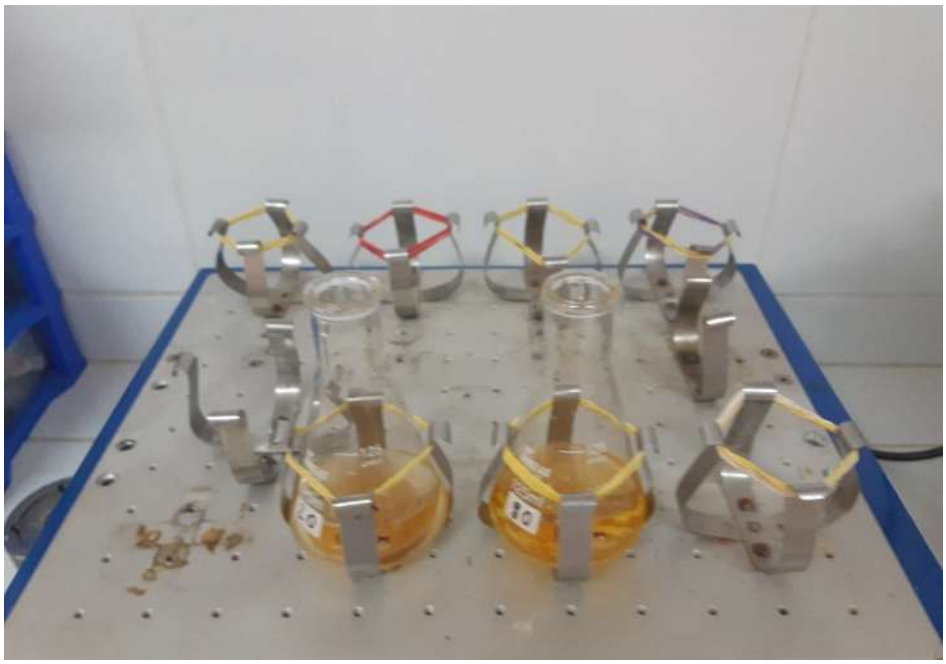
Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Figura 1 - Soluções preparadas para estudo cinético.

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Para cada ensaio foi adicionado, em seus respectivos Erlenmeyers, 50 ml de solução do corante e 0,5 g da argila chocolate organofilizada, conduzidos para a mesa agitadora, como mostra a Figura 2.

Figura 2 - Ensaios em mesa agitadora.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Após uma hora de agitação, o material é filtrado com papel de filtro e analisado com uso de um Espectrofotômetro UV-Vis.

A porcentagem de remoção e capacidade de remoção são determinados com uso das equações 3 e 4 expressas a seguir:

$$R\ (\%) = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} * 100 \qquad (3)$$

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_f) * V}{M} \qquad (4)$$

Em que C_0 representa a concentração inicial (50 mg/L), C_f corresponde a concentração final, V o volume da solução de corante utilizado (50 ml) e M a massa de argila organofílica utilizada (0,5 g).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A argila chocolate *in natura* foi caracterizada com uso do EDX-700 Shimadzu Laboratório de Caracterização da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande.

Os resultados obtidos se encontram na Tabela 4.

Tabela 4 - Análise química.

Componente	Composição (%)
SiO_2	68,78
Al_2O_3	17,26
Fe_2O_3	7,12
MgO	2,36
CaO	1,86
K_2O	0,32
Na_2O	-
TiO_2	0,65
Cr_2O_3	
MnO	0,03
Impurezas	1,60
Total	99,98

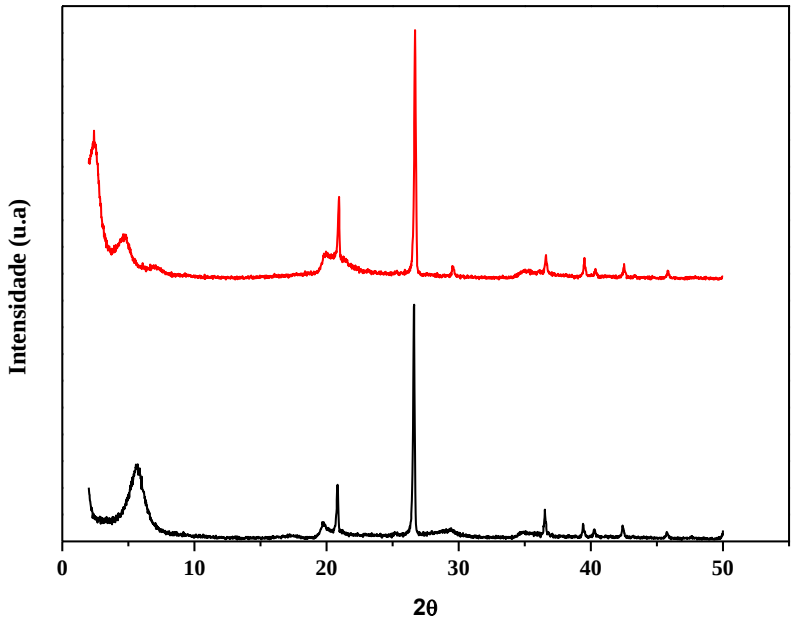
Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

A argila chocolate apresenta como principais componentes os óxidos de silício e de alumínio provenientes, respectivamente, da sílica livre e caulinita presente na amostra (SOUZA-SANTOS, 1989). O óxido de ferro está relacionado ao ferro constituinte das camadas do filossilicato, enquanto os óxidos de magnésio, cálcio e potássio estão presentes como óxidos trocáveis (MENEZES et al., 2009) , o que permite classifica-la como uma argila policatiônica (VIEIRA et al., 2010).

As argilas chocolate in natura e organofilizada foram analisadas no Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV) da Unidade Acadêmica de Engenharia Química (UAEQ) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) com uso de um difratômetro da marca Shimadzu XRD-6000 com radiação CuKα, tensão de 40 KV, corrente de 30 mA, tamanho do passo de 0,020 em 2θ e tempo por passo de 1,0 s, com velocidade de varredura de 2º(2θ)/min, com ângulo 2θ percorrido de 2 a 50º

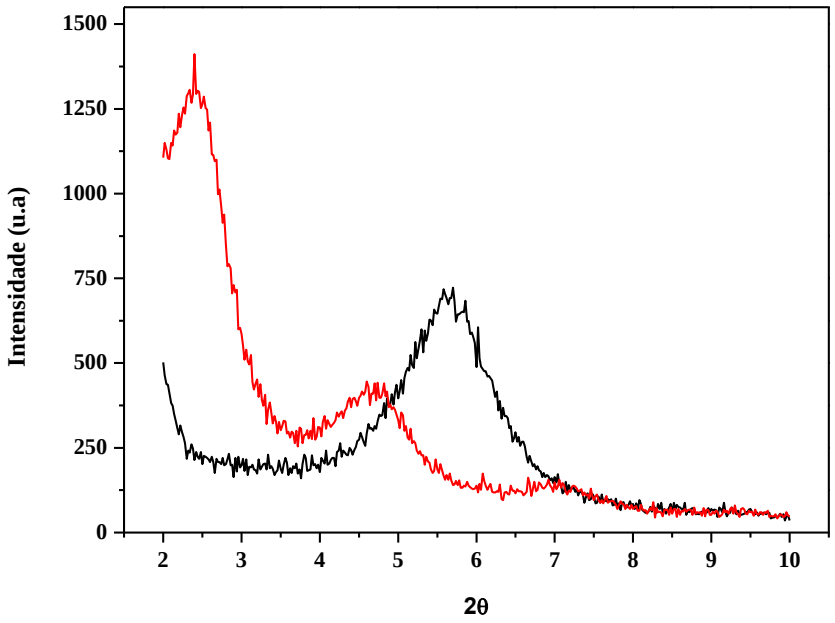
As Figuras 3 e 4 apresentam os difratogramas da argila chocolate in natura (preto) e organofilizada (vermelho).

Figura 3 - Difratogramas da argila in natura e organofilizada.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Figura 4 - Difratogramas da argila *in natura* e organofilizada ampliada.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

É possível identificar a presença de picos característicos da esmectita (5,7 e 35,04 °), quartzo (26,62, 36,52, 39,4, 42,4 e 45,74 °) e caulinita (19,68 °), antes e após a organofilização. Com a ampliação

realizada em 2θ entre 2 e 10 °, é possível observa o deslocamento do primeiro pico referente ao grupo da esmectita para a esquerda, de 5,7 para 2,4 °, o que indica que a organofilização realizada resultou em um aumento da distância interplanar. Este aumento é quantificado com uso da lei de Bragg. Os resultados se encontram na Tabela 5.

Tabela 5 - Distância interplanar antes e após organofilização.

	2θ	θ	θ (rad)	$d_{(001)}$ (nm)
Chocolate *in natura*	5,7	2,85	0,04974	1,549
Chocolate Praepagen	2,4	1,2	0,02094	3,678

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Os resultados comprovam o aumento da distância basal, ou seja, ocorreu uma intercalação dos cátions quaternários de amônio nas camadas interlamelares da argila, tornando-a atrativa para remoção de contaminantes orgânicos. Entretanto, também é observado um pico em 2θ igual a 4,6 ($d_{(001)}$ igual a 1,919 nm), o que indica que nem todas as camadas foram igualmente intercaladas, o que gerou espaçamentos basais diferentes. Isso pode ser explicado pela heterogeneidade de cargas nas camadas, o que acarreta em uma maior concentração de cátions do sal quaternário de amônio em regiões com maior densidade de cargas (FERREIRA et al., 2008).

As porcentagens de remoção e a capacidade de remoção no equilíbrio se encontram na Tabela 6.

Tabela 6 - Resultados obtidos para o planejamento experimental fatorial.

Ensaios	Concentração (mg/L)	Rotação (RPM)	C_f	%R	q_{eq} (mg/g)
1	20	100	0,19	99,05	1,981
2	80	100	0,29	99,64	7,971
3	20	300	0,65	96,75	1,935
4	80	300	0,27	99,66	7,973
5	50	200	0,24	99,52	4,976
6	50	200	0,29	99,42	4,971
7	50	200	0,32	99,36	4,968

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Como é possível observar, todos os ensaios obtiveram elevadas porcentagens de remoção, com uma média de 99,06 %, como é constatado na Figura 5.a (concentração igual 20 $mg.L^{-1}$), Figura 5.b (concentração igual 80 $mg.L^{-1}$) e Figura 5.c (concentração igual 50 $mg.L^{-1}$).

Figura 5 - Ensaios após adsorção.

a)

b)

c)

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Com os dados coletados, foi realizada uma análise de variância (ANOVA) com uso do Software Minitab, com o intuído de verificar a influência significativa ou não dos fatores e da interação entre eles em relação a variável resposta, capacidade de remoção (q_{eq}), com nível de confiança de 95 %. Os resultados obtidos se encontram na Tabela 7.

Tabela 7 - Análise de variância.

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	4	36,1693	9,0423	553612,23	0,000
Linear	2	36,1687	18,0843	1107204,49	0,000
Concentração	1	36,1682	36,1682	2214379,35	0,000
Rotação	1	0,0005	0,0005	29,63	0,032
Quadrado	1	0,0001	0,0001	4,66	0,163
Concentração*Concentração	1	0,0001	0,0001	4,66	0,163
Interação com 2 Fatores	1	0,0006	0,0006	35,27	0,027
Concentração*Rotação	1	0,0006	0,0006	35,27	0,027
Erro	2	0,0000	0,0000		
Total	6	36,1694			

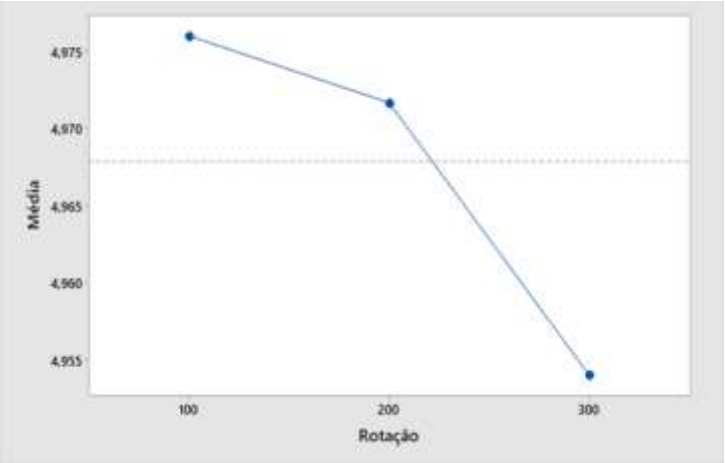
Fonte: Minitab, 2022.

Diante dos valores P obtidos, é possível concluir que não há curvatura na região avaliada, pois o valor P referente ao modelo nomeado 'Quadrado' é de 0,163, maior do que 0,05. Assim, utilizando os coeficientes codificados, é possível obter uma equação, Equação 22, que relaciona a variável resposta (q_{eq}) com os fatores em estudo.

$$q_{eq} = 4{,}965 + 3{,}007.conc - 0{,}011.rotação + 0{,}012.conc.rotação \quad (5)$$

Para prosseguimento dos cálculos é necessário avaliar qual nível do fator rotação foi mais significativo para os resultados obtidos. Assim, com uso do minitab, foi plotado o gráfico de efeitos principais para a variável resposta. O resultado se encontra na Figura 6.

Figura 6 - Gráfico de efeito principal para variável resposta.



Fonte: Minitab, 2022.

Como observado, a rotação de 100 rpm apresentou um resultado superior, o que torna esta rotação como referência para os cálculos posteriores.

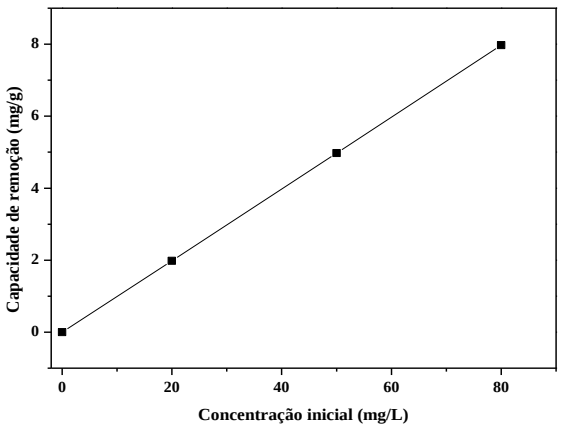
Dessa forma, para uma concentração inicial de 50 mg/L com rotação de 100 RPM, a capacidade de remoção, com uso da Equação 22, é de:

$$q_{eq} = 4{,}965 + 3{,}007 * 0 - 0{,}011 * (-1) + 0{,}012 * 0 * (-1)$$

$$q_{eq} = 4{,}976\, mg/L$$

Com os valores determinados da capacidade de remoção a 100 rpm para os três níveis do fator concentração inicial, foi plotado um gráfico, Figura 7, relacionando a capacidade de remoção e a concentração inicial, aproximando por uma função linear. Nesse contexto:

Figura 7 - Capacidade de remoção versus concentração inicial.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

$$q_{eq} = 0{,}0996 * conc. \quad (6)$$

Neste momento é necessário aplicar os conceitos da transformada de Laplace no modelo de pseudo-primeira ordem. Iniciando da Equação (1):

$$\frac{dq_{(t)}}{dt} = k_1 * \left(q_{eq} - q_{(t)}\right)$$

Utilizando as propriedades do operador de Laplace:

$$\mathcal{L}\left[\frac{dq_{(t)}}{dt}\right] = \mathcal{L}\left[k_1 * \left(q_e - q_{(t)}\right)\right] = \mathcal{L}[k_1 q_e] - \mathcal{L}\left[k_1 q_{(t)}\right] \quad (2)$$

$$sQ(s) - s^0 q(0) = \frac{k_1 q_e}{s} - k_1 Q(s) \quad (3)$$

$$Q(s)(s + k_1) = \frac{k_1 q_e}{s} \;\therefore\; Q(s) = \frac{k_1 q_e}{s * (s + k_1)} \quad (4)$$

Realizando a transformada inversa de Laplace para encontrar a solução do domínio do tempo:

$$\mathcal{L}^{-1}[Q(s)] = \mathcal{L}^{-1}\left[\frac{k_1 q_e}{s * (s + k_1)}\right] \quad (5)$$

$$\mathcal{L}^{-1}[Q(s)] = \mathcal{L}^{-1}\left[\frac{q_e}{s} - \frac{q_e}{s + k_1}\right] = \mathcal{L}^{-1}\left[\frac{q_e}{s}\right] - \mathcal{L}^{-1}\left[\frac{q_e}{s + k_1}\right] \quad (6)$$

$$q_{(t)} = q_e - q_e * e^{-k_1 * t} = q_e(1 - e^{k_1 * t}) \quad (7)$$

Substituindo (24) em (30):

$$q_{(t)} = 0{,}0996 * conc.* (1 - e^{k_1 * t}) \quad (8)$$

Isolando K_1:

$$K_1 = \frac{ln\left(1 - \frac{q_{(t)}}{0{,}0996 * conc.}\right)}{t} \quad (9)$$

O valor de K_1 é determinado para cada concentração inicial, e em seguida, calculado um K_1 médio. Os resultados se encontram na Tabela 8:

Tabela 8 - Cálculo do K_1 médio.

Concentração (mg/L)	$q_{(t)}$ (mg/g)	K_1 (min^{-1})	K_1 (médio)
20	1,981	0,08665	0,102716
50	4,976	0,1187815	
80	7,971	-----	

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Para uso no minitab, o valor de K_1 vai ser utilizado em segundos. Dessa forma:

$$k_1 = 0{,}102716\ \text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1} = 0{,}001711929\ \text{mg.g}^{-1}.\text{seg}^{-1} \quad (10)$$

Substituindo (24) e (33) em (1):

$$\frac{dq_{(t)}}{dt} = k_1 * \left(q_{eq} - q_{(t)}\right) = 0{,}001711929\ * \left(0{,}0996 * conc. - q_{(t)}\right) \quad (34)$$

(36)

$$584{,}1363192 * \frac{dq_{(t)}}{dt} = 0{,}0996 * conc. - q_{(t)}$$

Aplicando o conceito de transformada de Laplace:

$$\mathcal{L}\left[\frac{dq_{(t)}}{dt}\right] = \mathcal{L}[k_1 * (q_e - q_{(t)})] = \mathcal{L}[k_1 q_e] - \mathcal{L}[k_1 q_{(t)}] \quad (37)$$

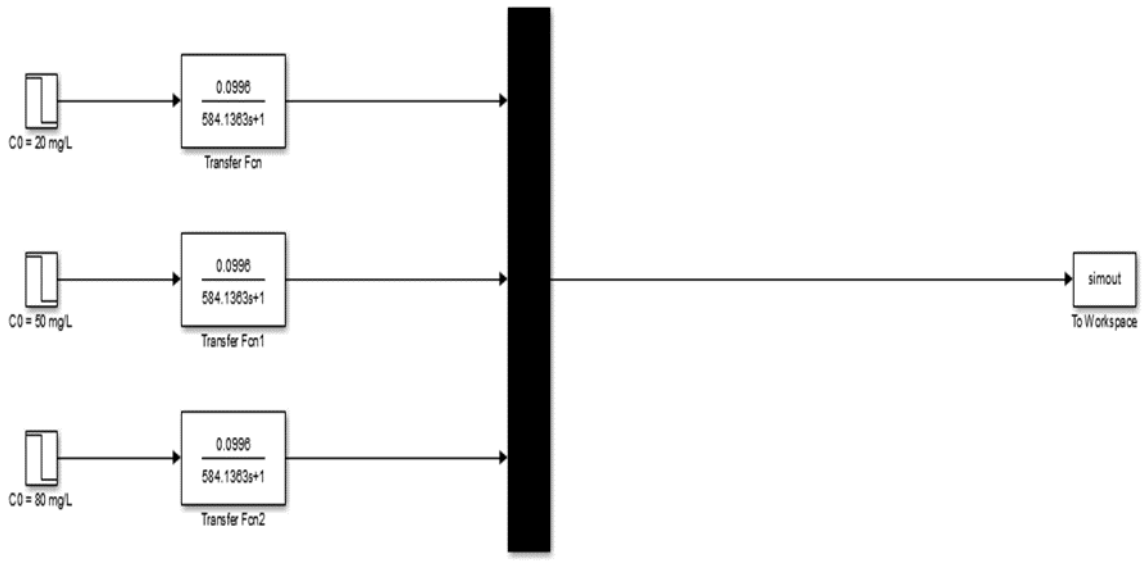
$$\mathcal{L}\left[584{,}1363192 * \frac{dq_{(t)}}{dt}\right] = \mathcal{L}[0{,}0996 * conc. - q_{(t)}] \quad (38)$$

$$584{,}1363192 * s * Q(s) = 0{,}0996 * conc(s) - Q(s) \quad (39)$$

$$\frac{Q(s)}{conc.(s)} = \frac{0{,}0996}{584{,}1363192 * s + 1} \quad (40)$$

A função de transferência é então implementada no Simulink, como demostrada na Figura 8, através de um diagrama de blocos utilizando as entradas do processo (concentrações iniciais), a função de transferência obtida e o bloco denominado Mux juntamente com o bloco workspace, com o intuito de alocar as respostas em um vetor e exportar os resultados para o Matlab, respectivamente.

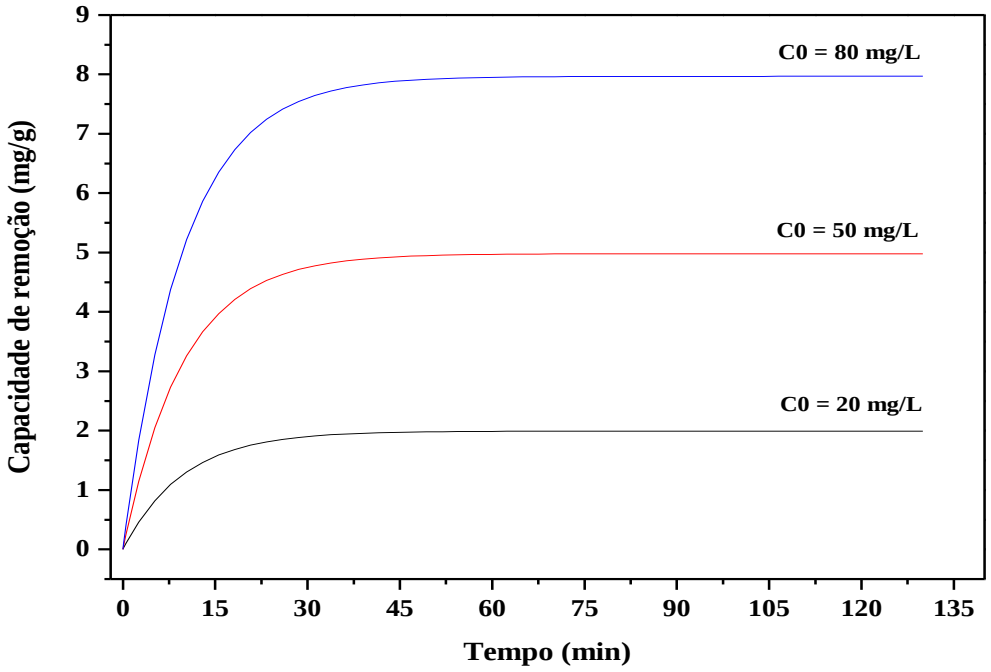
Figura 8 - Implementação no simulink.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

O gráfico obtido se encontra na Figura 9:

Figura 9 - Capacidade de remoção versus tempo.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Com os resultados obtidos, é possível calcular o erro percentual entre o valor esperado e o valor obtido, presente na Tabela 9. Todos os erros percentuais apresentaram valores abaixo de 1 %, com um erro médio de 0,224 %.

Tabela 9 - Erro percentual para cada concentração inicial.

Concentração inicial ($mg.L^{-1}$)	Valor esperado ($mg.g^{-1}$)	Valor obtido ($mg.g^{-1}$)	Erro (%)
20	1,981	1,992	0,555
50	4,976	4,98	0,080
80	7,971	7,968	0,038

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

4. CONCLUSÃO

Diante da técnica de caracterização por Espectrometria de raios x por dispersão de energia, a argila utilizada neste trabalho foi identificada e corresponde a argila chocolate. Após organofilização, a

técnica de difração de raio X quantificou o aumento da distância interplanar alcançado, tornando a argila atrativa para remoção de corantes têxteis.

Todos os ensaios do planejamento experimental fatorial apresentaram excelentes porcentagens de remoção. Com estes dados, foi possível obter uma equação que relacionasse a capacidade de remoção com as variáveis analisadas neste trabalho, rotação e concentração inicial. Com uso das propriedades do operador de Laplace foi obtido uma função de transferência que modela a cinética de adsorção entre a argila chocolate organofilizada e o corante amarelo reativo 145.

Os resultados obtidos apresentaram erros percentuais bem pequenos, abaixo de 1 %, o que evidencia a obtenção de uma efetiva função de transferência de primeira ordem, que possui zero zeros e um polo em -0,00171, o que a classifica como uma função de transferência estável.

5. AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), coordenado pela professora doutora Meiry Gláucia Freire Rodrigues, pelo apoio fundamental para elaboração deste trabalho. Além dela, todos os membros do laboratório são essenciais, sempre dispostos em aprender e ensinar, o que torna a equipe totalmente engajada, preparada e feliz durante a execução e término de cada projeto.

REFERÊNCIAS

ABDULHAMEED, A. S.; MOHAMMAD, A. K. T.; JAWAD, A. H. Application of response surface methodology for enhanced synthesis of chitosan tripolyphosphate/TiO2 nanocomposite and adsorption of reactive orange 16 dye. Journal of Cleaner Production, v. 232, p. 43–56, 2019.

BANAT, I. M. et al. Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: A review. Bioresource Technology, v. 58, n. 3, p. 217–227, 1996.

BARUEL, A. et al. Organofilização E Silanização De Argila Bentonita. Química Nova, v. 41, n. 2, p. 134–139, 2017.

BECKMANN, W. E SEWEKOW, U. Textil Praxis, v. 4, 1991.

BENHOURIA, A. et al. Calcium alginate-bentonite-activated carbon composite beads as highly effective adsorbent for methylene blue. Chemical Engineering Journal, v. 270, p. 621–630, 2015.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. Bioresource Technology, v. 97, n. 9, p. 1061–1085, 2006.

CUTRIM, A. A.; CORTÉS, G. R. M.; VALENZUELA-DIAZ, F. R. Bentonitas da Paraíba. Rio de Janeiro: Interciência, 2015.

DĄBROWSKI, A. Adsorption - From theory to practice. Advances in Colloid and Interface Science, v. 93, n. 1–3, p. 135–224, 2001.

DE PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Organophilic clays: Characteristics, preparation methods, intercalation compounds and characterization techniques. Ceramica, v. 54, n. 330, p. 213–226, 2008.

DILARRI, G. et al. Removal of Dye Toxicity from an Aqueous Solution Using an Industrial Strain of Saccharomyces Cerevisiae (Meyen). Water, Air, and Soil Pollution, v. 227, n. 8, 2016.

DUARTE-NETO, J. F. et al. Processos de adsorção de corantes em argilas esmectíticas: uma revisão. Revista Eletrônica de Materiais e Processos-REMAP, v. 9, 2014.

FARSOUNI EYDI, E.; SHARIATI, A.; KHOSRAVI-NIKOU, M. R. Separation of BTEX compounds (benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes) from aqueous solutions using adsorption process. Journal of Dispersion Science and Technology, v. 40, n. 3, p. 453–463, 2019.

FERREIRA, H. S. et al. Análise da influência do tratamento de purificação no comportamento de inchamento de argilas organofílicas em meios não aquosos. Cerâmica, v. 54, n. 329, p. 77–85, 2008.

KHRAISHEH, M. A. M. et al. Elucidation of controlling steps of reactive dye adsorption on activated carbon. Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 41, n. 6, p. 1651–1657, 2002.

LALNUNHLIMI, S.; VEENAGAYATHRI, K. Decolorization of azo dyes (Direct Blue 151 and Direct Red 31) by moderately alkaliphilic bacterial consortium. Brazilian Journal of Microbiology, v. 47, n. 1, p. 39–46, 2016.

MATTOSO, F. S. Organofilização com sais quaternários de amônio de nanopartículas esfoliadas de argila. 2018. 85 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Florianópolis, 2018.

MELLO, V. F. B. et al. Estudo e caracterização de propriedades da argila esmectita na remoção de corantes têxteis. Revista Materia, v. 18, n. 4, p. 1467–1482, 2013.

MENEZES, R. R. et al. Argilas bentoníticas de Cubati, Paraíba, Brasil: Caracterização física-mineralógica. Cerâmica, v. 55, n. 334, p. 163–169, 2009.

NASCIMENTO, R. F. et al. Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária - UFC, 2020.

PEREIRA, K. R. DE O. et al. Brazilian organoclays as nanostructured sorbents of petroleum-derived hydrocarbons. Materials Research, v. 8, n. 1, p. 77–80, 2005.

QUEIROZ, M. T. A. et al. Reestruturação na forma do tratamento de efluentes têxteis: uma proposta embasada em fundamentos teóricos. Gestão & Produção, v. 26, n. 1, 2019.

RAMOS, M. D. N. et al. Critical analysis of the characteristics of industrial effluents from the textile sector in Brazil. Revista Virtual de Quimica, v. 12, n. 4, p. 913–929, 2020.

REHMAN, A. et al. The application of cationic-nonionic mixed micellar media for enhanced solubilization of Direct Brown 2 dye. Journal of Molecular Liquids, v. 301, 2020.

SOUZA-SANTOS, P. Ciência e Tecnologia de Argilas. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1989.

VIEIRA, M. G. A. et al. Removal of nickel on Bofe bentonite calcined clay in porous bed. Journal of Hazardous Materials, v. 176, n. 1–3, p. 109–118, 2010.

WEDEPOHL, K. H. Environmental influences on the chemical composition of shales and clays. Physics and Chemistry of the Earth, v. 8, n. C, p. 307–333, 1971.

ZHOU, Y. et al. Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review. Environmental Pollution, v. 252, p. 352–365, 2019.

Capítulo 4

10.37423/220606116

PARÂMETROS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO RESIDUAL DE FRITURA

Jairo Oliveira de Paula Ferreira — *Centro Unversitário do Leste de Minas Gerais - Unileste*

Djolse Nascimento Dantas — *Centro Unversitário do Leste de Minas Gerais - Unileste*

Julielson Lúcio de Oliveira — *Centro Unversitário do Leste de Minas Gerais - Unileste*

Ana Maria de Assis — *Centro Unversitário do Leste de Minas Gerais - Unileste*

Fernanda de Souza Fernandes de Oliveira — *Centro Unversitário do Leste de Minas Gerais - Unileste*

Lorenna Magalhães Drummond — *Centro Unversitário do Leste de Minas Gerais - Unileste*

Resumo: No cenário da busca por fontes alternativas e sustentáveis de energia, o biodiesel desempenha um papel importante na atenuação da exploração petrolífera com consequente preservação de recursos naturais não renováveis. Este trabalho propõe a parametrização de um processo que permita a produção de biodiesel a partir do óleo residual de fritura comercial, atenuando assim um potencial impacto ambiental típico da atividade urbana. A eficiência da conversão de óleo residual de fritura a biodiesel depende do método empregado em sua reciclagem. A definição de um método aplicável foi feita a partir de uma combinação de revisões bibliográficas com ensaios específicos de pré tratamento, transesterificação e purificação do biodiesel produzido. Foram definidos métodos analíticos de caracterização dos produtos intermediários e finais de cada ensaio.

Dentre os resultados obtidos destaca-se a eficiência do pré-tratamento na remoção de sólidos sedimentáveis, do método de transesterificação quanto ao tempo de reação e separação de fases, e da correlação entre o índice de acidez e as de etapas de lavagem empregadas no pós-tratamento.

1. INTRODUÇÃO

O descarte indevido do óleo residual de fritura é um problema típico de atividades domésticas e urbanas, constitui um problema antigo e de sérias consequências ambientais. Sabe-se que cada litro de óleo despejado em esgoto tem capacidade para poluir cerca de um milhão de litros de água. Segundo

Fernandes et al (2008), o custo do tratamento de esgoto contaminado com óleo aumenta 45% e sua presença nos rios pode dificultar a entrada de luz e prejudicar a oxigenação da água comprometendo a base da cadeia alimentar do corpo d'água. A decomposição do óleo pode gerar ainda o gás metano, que além de poder formar uma mistura explosiva em contato com o ar atmosférico, é um dos gases que causam o efeito estufa, contribuindo assim para o aquecimento do planeta. Diante desse quadro,

Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA publicou em 2004 um informe técnico contemplando o veto ao descarte de óleo na rede de esgoto.

Embora agências de controle sanitário de vários países sejam uníssonas na proibição do descarte do óleo via esgotos, a ausência de uma cadeia de suprimento adequadamente estruturada para coleta e destinação do óleo residual de fritura, que é outro paradoxo típico de várias regiões do mundo, acaba por contribuir uma segunda situação problemática: o da reutilização do óleo residual de fritura para fins alimentares. Na China, por exemplo, estima-se que mais de cinco milhões de toneladas de óleo residual sejam geradas nos restaurantes urbanos industriais, dos quais 40 a 60% são redirecionados às mesas de diferentes maneiras (Zhang, 2014).

Como a busca por fontes renováveis de energia continua a desempenhar um importante papel para o desenvolvimento sustentável, uma forma de se incentivar o desenvolvimento da cadeia de suprimento do óleo residual de fritura é o seu emprego na geração de energia como biodiesel. O desenvolvimento da utilização do óleo residual de fritura como matéria prima energética passa então a ter apresentar um potencial de maior interesse, logo que tanto o risco sanitário relacionado ao seu reuso alimentar, quanto os prejuízos ambientais oriundos de sua destinação inadequada são indiretamente atenuados.

O termo biodiesel como fonte de energia para motores a combustão interna designa uma mistura de ésteres (mono-alquil) de ácidos graxos derivados de fontes de triacilglicerol, cujas propriedades físico-químicas são semelhantes àquelas do óleo diesel. A conversão de triacilgliceróis – cujas fontes mais amplamente empregadas são os óleos vegetais -, a ésteres de ácidos graxos é predominantemente realizada com o emprego da reação de transesterificação. A reação depende fundamentalmente do

uso de catalisadores em virtude da imiscibilidade entre os reagentes: um álcool (metílico ou etílico) e o óleo vegetal. Os catalisadores mais utilizados na reação de transesterificação são os hidróxidos de sódio e potássio, embora haja outros tipos de catálise, e.g. ácida e enzimática. A eficiência da conversão de uma transesterificação catalisada por álcali depende de um baixo teor de ácidos graxos livres na matéria prima (óleo).

O biodiesel produzido pela transesterificação de óleos vegetais refinados apresenta como desvantagem fatores de natureza econômica: os custos de cultivo e transporte de matérias-primas são mais significativos, e quando somados ao ônus do processo de produção do biodiesel em si, compõem um custo total que pode ser igual, e por vezes superior ao custo da produção do óleo diesel mineral.

Com isso, a utilização do óleo residual de fritura ganha também um destaque econômico, dado ao baixo custo por ele representado ao caracterizar o processo de produção de combustível como sendo o reaproveitamento de um rejeito com grande potencial de oferta. De acordo com Talebian-Kiakalaieh et. al. (2012), a utilização de óleo residual é um componente-chave para reduzir os custos de produção de biodiesel de 60 a 90%.

Entretanto, o óleo residual de fritura representa desafios técnicos quanto a seu emprego para a produção de biodiesel, se comparado ao óleo vegetal refinado. Isso de deve às alterações físico-químicas por ele sofridas quando de seu uso no preparo de alimentos. A exposição do óleo quente ao ar provoca processos oxidativos. A presença de água, proveniente dos alimentos em cocção, desencadeia reações de hidrólise que culminam por produzir ácidos graxos livres. Os produtos dessas reações, associados às contaminações por componentes dos alimentos e à presença de sólidos sedimentáveis conferem ao óleo residual de fritura caraterísticas diferentes daquelas inerentes ao óleo vegetal refinado. Tais características reafirmam a necessidade de se estruturar um processo de pré tratamento visando máxima adequação possível da matéria-prima para o subsequente processo de transesterificação, que por sua vez também está sujeito a alterações de seus parâmetros de acordo com objetivo de se produzir um biodiesel de qualidade com satisfatória eficiência e menor custo.

Segundo Hamze, et al. (2014), uma das mais importantes características biodiesel é a viscosidade, uma vez que ela influencia decisivamente na eficiência dos sistemas injetores, de forma que alta viscosidade pode gerar problemas operacionais. Outra propriedade especialmente interessante em se tratando de biodiesel oriundo de óleo residual de fritura é o índice de acidez, visto que a utilização do óleo no processo de preparo de alimentos o submete a processos físico-químicos que resultam na

presença de mais ácidos graxos livres. O porcentual de ácidos do óleo vegetal refinado varia tipicamente de 0,2 a 0,8 %, Mas é esperado um índice consideravelmente mais alto para o óleo residual.

Portanto, a produção de biodiesel a partir de uma matéria-prima com características diferentes daquela utilizada em processos usuais, implica num processo igualmente diferenciado, tanto nos parâmetros da transesterificação em si, quanto na configuração das etapas de pré-tratamento do óleo e pós-tratamento do biodiesel.

O resultado deste trabalho é a padronização de um processo específico de produção de biodiesel a partir de óleo residual de fritura, que levou em consideração a revisão bibliográfica estudada e a comparação de propriedades dos produtos de ensaios primários e secundários.

2. COLETA E CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

O óleo utilizado nos ensaios foi coletado de um restaurante e lanchonete localizado no campus I do Centro Universitário do Leste de Minas Gerais. Foi preparado um questionário para que informações específicas a respeito do processo de utilização do óleo fossem levantadas. Diariamente em média são atendidos 900 clientes com lanches e refeições, das quais 25% são alimentos preparados com uso de óleo vegetal em sua cocção no local. O óleo vegetal utilizado é o óleo de soja.

O ciclo de utilização e descarte do óleo é orientado por sinais apresentados, a saber: formação de fumaça, espuma excessiva, queda na capacidade de cocção dos alimentos.

Os processos a que se submete o óleo vegetal refinado durante a cocção dos alimentos são os responsáveis pelas alterações de propriedades e características que tornam o óleo residual de fritura diferenciado, e que podem ser também percebidas visualmente, dentre as quais de destacam a presença de sólidos sedimentáveis, maior turbidez e coloração escurecida.

O índice de acidez é uma outra característica que sofre alterações decorrentes do processo de cocção. Segundo a ANVISA (2011), No processo de fritura contínua, utilizado pelas indústrias, ocorre a hidrólise, que é responsável pela formação de ácidos graxos livres. Já no processo de fritura descontínua, empregada por lanchonetes, restaurantes, pastelarias e no uso caseiro, dentre outros, ocorrem as reações de oxidação, hidrólise e polimerização. As substâncias advindas destas três reações são chamadas de compostos polares totais, dentre os quais estão os ácidos graxos livres.

Análises realizadas, tanto do óleo vegetal refinado utilizado pelo estabelecimento comercial em questão, como do óleo residual de fritura por ele cedidos revelaram que os processos oriundos de sua utilização fizeram com que o índice de acidez aumentasse de menos de 0,25 mg de KOH/g para 0,8 mg KOH/g.

De acordo com Talebian-Kiakalaieh et. al. (2012), a viscosidade de óleos vegetais pode alcançar valores de 11 a 17 vezes superior à viscosidade do óleo diesel. A ANP – Agencia Nacional de Petróleo, Gás Natural, e Biocombustíveis, estabelece que a faixa de viscosidade aceitável para o Biodiesel entre 3 e 6 mm^2/s. Medições de viscosidade realizadas indicaram que o óleo residual de fritura após o pré-tratamento apresenta 60 mPa*s a 40ºC, evidenciando que a matéria prima é favorável, do ponto de vista da viscosidade, à produção de biodiesel.

Os sólidos sedimentáveis formados predominantemente por restos dos alimentos processados totalizaram 388,95 mL/L, e a fase líquida apresentou se mostrou heterogênea, evidenciando a necessidade da implementação de um pré-tratamento eficiente, tanto na remoção dos sólidos sedimentáveis, quanto na homogeneização da fase líquida.

3. PRÉ-TRATAMENTO

Os ensaios de filtração realizados para remoção de sólidos sedimentáveis foram: filtração por gravidade com filtro de tecido; filtração por gravidade com papel de 28 µm de diâmetro de poro; filtração por gravidade com papel de 25 µm de diâmetro de poro; filtração a vácuo com papel de 28 µm de diâmetro de poro.

O ensaio de filtração com gravidade com filtro de tecido se mostrou ineficiente, tanto na homogeneização da fase líquida, como na remoção de sólidos sedimentáveis finos. A filtração por gravidade a 28 µm de diâmetro de poro permitiu tanto a remoção de sólidos finos, quanto a homogeneização da fase líquida, evidenciando a presença de sólidos suspensos que foram eficientemente removidos, conforme mostra a figura 1:

Figura 1 – Sólidos sedimentáveis (esquerda), óleo filtrado (centro) e óleo residual de fritura bruto (direita) no processo de filtração por gravidade com papel de 28 µm de diâmetro de poro.

O processo análogo empregado com papel de 25 µm de diâmetro de poro não forneceu um produto com características perceptivelmente diferentes da filtração por gravidade a 28 µm de diâmetro de poro, e o tempo necessário para que se completasse a filtração se estendeu em 40%. Com a filtração a vácuo e papel de 28 µm, o tempo foi reduzido, e conforme esperado, não houve alteração das propriedades macrofísicas do óleo filtrado. que se mostrou mais eficiente foi a filtração em papel de com diâmetro médio de 28 µm

4. ENSAIOS DE TRANSESTERIFICAÇÃO PURIFICAÇÃO

Dentre os métodos utilizados para transesterificação de triglicerídeos, destacam-se a catálise ácida ou alcalina (podendo ser homogêneas ou heterogêneas), catálise enzimática, ou transesterificação em condições supercríticas. A definição da vai de transesterificação utilizada se deu considerando-se a relação mais adequada entre a taxa de conversão, velocidade de reação, custo e consequências ambientais e disponibilidade de meios para a realização dos ensaios no *campus* universitário.

Segundo Carrapato (2010), a transesterificação por catálise homogênea alcalina, além de apresentar extensa investigação laboratorial, tem sido amplamente praticado em escala industrial.

Esse processo ocorre em duas etapas, sendo a primeira a formação de metóxido, que é o produto da reação entre um álcool e o catalizador. No caso da catálise alcalina homogênea os catalisadores mais utilizados são os hidróxidos de sódio e potássio. O segundo passo é a transesterificação propriamente

dita, que, conforme mostrado na figura 2, é a reação do triglicerídeo com o metóxido, formando o propanotriol (glicerina) os ésteres de ácido graxo (biodiesel):

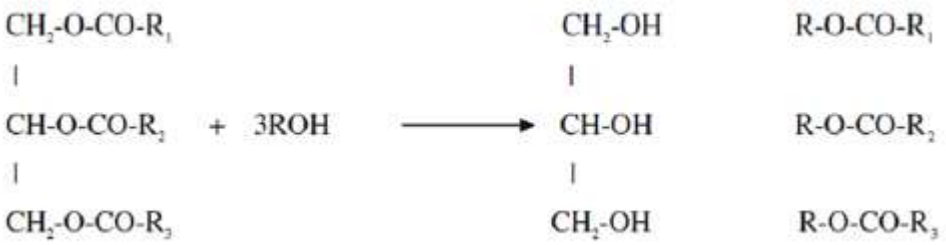


Figura 2 – Reação de transesterificação alcoólica catalisada por álcali. Leung et al, 2014.

Na realização deste trabalho foram feitas duas baterias de ensaios transesterificação e purificação. Com base nos resultados de análises dos produtos intermediários e finais dos processos, ajustaram-se os parâmetros para uma segunda bateria. As principais características constatadas durante os ensaios primários que nortearam reconfigurações no processo para os ensaios secundários foram a formação de emulsões na etapa de purificação e o índice de acidez do produto final. A formação de emulsão, segundo Patle et. al. (2014), deve à presença dos ácidos graxos livres presentes no óleo residual de fritura que, durante o processo de transesterificação, produzem sabões em presença de catalizadores alcalinos, e que que poderiam ser removidos por meios ácidos, seja na via catalítica da transesterificação ou na etapa de purificação.

O processo de purificação empregado consistiu de etapas sucessivas etapas de extração e lavagem. A importância da eficiência nessa etapa é justificada pela possível presença de quantidades consideráveis de ésteres (biodiesel) na fase rica em glicerina e de uma importante quantidade de impurezas na fase rica em ésteres. De acordo com Ardila (2009), devido a esse comportamento tornase necessário entender os equilíbrios de fases líquido-líquido formados com as misturas envolvidas para que se proceda com a purificação do biodiesel.

O álcool e o catalizador utilizados foram respectivamente o metanol e o hidróxido de potássio.

A transesteriicação ocorreu a 60°C. A relação molar estimada álcool óleo foi de 1:3 e a proporção mássica de catalisador foi de 1,6 %. A figura 3 ilustra as etapas e seus parâmetros do ensaios secundários.

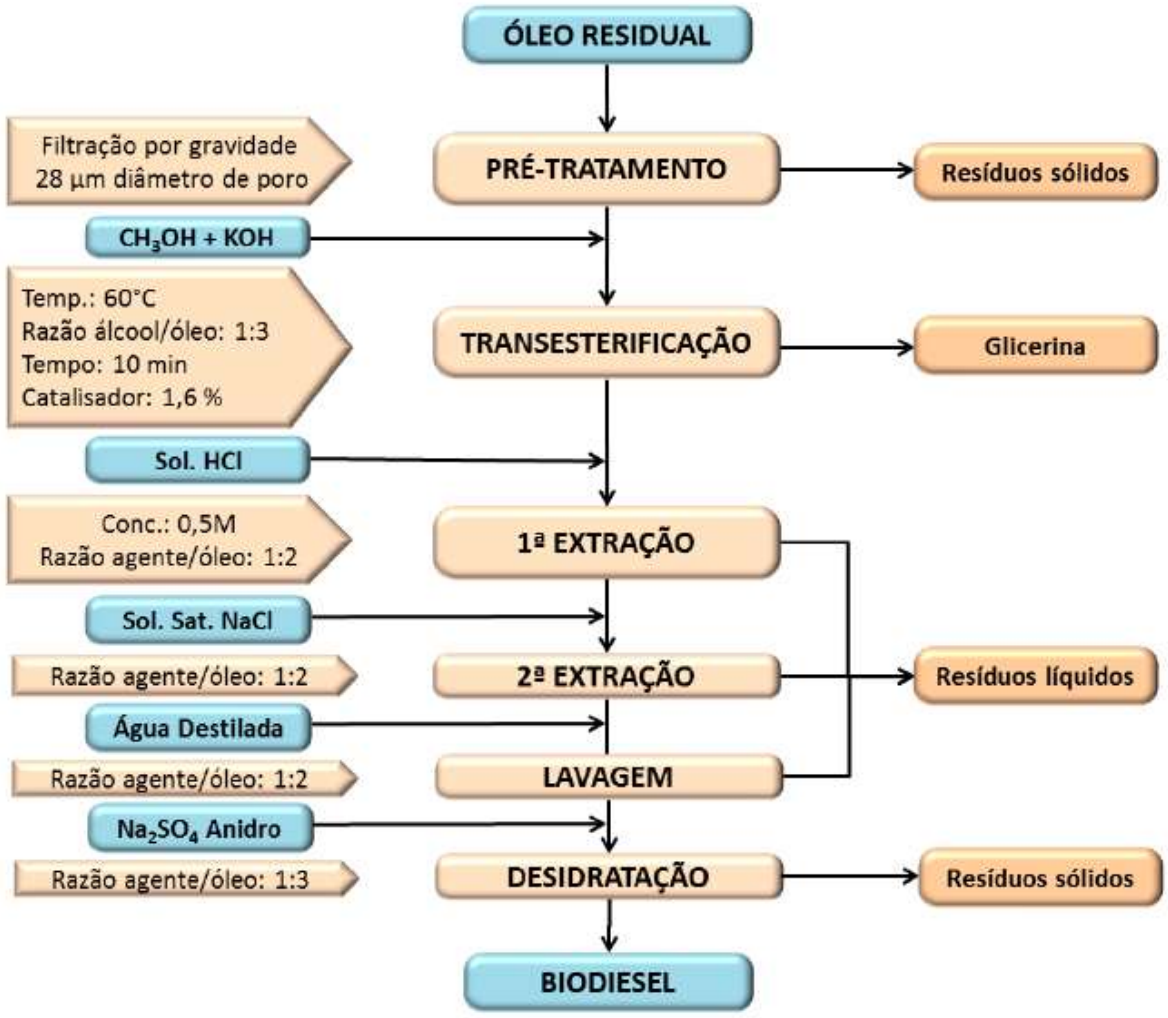


Figura 3. Diagrama do processo empregado para transesterificação e purificação do biodiesel nos ensaios secundários.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante os ensaios primários, a separação das fases se deu com facilidade, sendo que a fase rica em biodiesel se separou totalmente da fase rica em glicerina entre 4 e 6 minutos. Entretanto, após a primeira extração, foi constatada consistente formação de emulsões, especificamente nas etapas de lavagem, consistentes com as observações de Pattle et. al. (2014). O índice de acidez do produto final processo foi de 1,21 mgKOH/g. Considerando que a formação de emulsão está associada a reações de saponificação, que por sua vez são consequências da presença de ácidos graxos livres, supôs-se que a acidez do produto final poderia estar associada à presença desses ácidos. A formação de emulsões associada à presença de ácidos graxos livres pode ser atenuada pelo aumento da temperatura de reação de transesterificação, segundo Arquiza et. al. (2000).

Os ensaios secundários empregaram duas modificações de parâmetros: a temperatura foi elevada de 50 para 60º C e a concentração de ácido clorídrico empregado na primeira extração foi alterada de 0,2 para 0,5 mol/L. A alteração da temperatura se deu com vistas a aumentar a eficiência da transesterificação e o aumento da concentração de ácido objetivou aumentar a eficiência de extração de possíveis ácidos graxos livres presentes na fase rica em biodiesel. Com isso, conseguiu-se reduzir substancialmente a formação de emulsões nas etapas subsequentes, mantidos os tempos para separação de fases, conforme mostrado na figura 4.

Figura 4. Comparativo de formação de emulsões após a primeira extração nos ensaios primários (esquerda) e secundários (direita).

O índice de acidez do produto final dos ensaios secundários foi de 0,48 mg KOH/g. Se comparados aos 1,2 mgKOH/g constatados nos ensaios primários, fica evidenciada a eficácia dos métodos empregados. A viscosidade do biodiesel pós desdratação foi de 9 mPa*s a 40°C, o que 6,667 vezes menor que a da matéria-prima, embora ainda superior à faixa estabelecida pela ANP: 3 a 6 mPa*s a 40°C.

6. CONCLUSÕES

Segundo o índice de acidez, o biodiesel produzido nos ensaios secundários se mostrou adequado às normas da ANP, que estabelecem 0,5 mg KOH/g. A diferença entre os índices dos produtos dos ensaios primários e secundários mostraram que as alterações empregadas no processo de transesterificação e purificação do biodiesel se mostraram eficazes.

A drástica redução na formação de emulsões após a primeira extração das alterações sugere que o aumento temperatura da reação de transesterificação e o aumento da concentração de ácido clorídrico contribuíram significativa e positivamente para a adequação das características do produto às normas da ANP. Estudos posteriores com variações isoladas destes parâmetros mostraram que a alteração na etapa de extração se mostrou mais influente na redução das emulsões e do índice de acides que a alteração da temperatura na reação de transesterificação, evidenciando que o teor predominante dos ácidos graxos livres é uma característica intrínseca da matéria prima. Torna-se interessante, portanto, estudar outras vias de transestericação (e.g.: catálise ácida e heterogênea) e com via etanólica, esperando que se alcance, tanto maior eficiência na transesterificação, quanto mais sustentabilidade ambiental no processo como um todo.

7. REFERÊNCIAS

ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em:

<http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2014/agosto/ranp%2045%20%202014.xml>. Acesso em: 2 set. 2015.

ANVISA. Informe Técnico nº 11: Óleos e Gorduras Utilizados em Frituras, 2004. Disponível em

< http://www.anvisa.gov.br/alimentos/informes/11_051004.htm > Acesso em 11 set. 2015.

ARDILA, Y. C.; MACIEL, M. R. W. Sistemas de Extração Líquido-Líquido Para Processos de Purificação de Biodiesel, 2009.

ARQUIZA, A. C.; BAYUNGAN, M. C.; TAN, R. Production of Biodiesel and Oleochemicals From Used Frying Oil. 2000.

FERNANDES, R. K. M.; PINTO, J. M. B.; MEDEIROS, O. M. de; PEREIRA, C. de A. Biodiesel a Partir de Óleo Residual de Fritura: Alternativa Energética e Desenvolvimento Sócio- Ambiental. 2008.

HAMZE, H.; AKIA, M.; YAZDANI, F. Optimization of Biodiesel Production From The Waste Cooking Oil Using Response Surface Methodology, 2014.

LEUNG, D. Y. C.; WU, X; LEUNG, M. K. H. A Review on Biodiesel Production Using Catalyzed Transesterification, 2010.

PATLE, D. S.; SHARMA, S.; AHMAD, Z.; RANGAIAH, G. P. Multi-Objective Optimization of Two Alkali Catalyzed Processes for Biodiesel From Waste Cooking Oil, 2014.

TALEBIAN-KIAKALAIEH, A.; AMIN, N. A. S.; MAZAHERI, H. A Review on Novel Processes of Biodiesel Production From Waste Cooking Oil, 2012. Powered by

Capítulo 5

10.37423/220606133

MATHEMATICAL MODELLING TO STUDY THE PERFORMANCE OF THE GASIFICATION PROCESS IN A FIXED BED GASIFIER: APPLICATION OF THE FINITE DIFFERENCE METHOD

Jornandes Dias da Silva — *Universidade de Pernambuco - UPE*

Cláudio César Barros de Oliveira — *Universidade de Pernambuco - UPE*

Abstract: The fluidynamics presented in this paper for a fixed bed gasifier consists of estimating the volumetric fraction fields of gas and solid phases, as well as the velocity fields of gas and solid phases and the pressure inside the fixed bed. However, understanding of the flow characteristics has an important role in knowledge of the operation of the gasifier. The analyzed system consists of the fundamental equations of mass balance for the gas and solid phases, as well as the equations of momentum balance for gas and solid phases and an equation for the pressure given by the sum of the momentum balance equations of the gas and solid phases. The sets of equations developed form a partial differential equations (PDEs) system. The PDEs system has been transformed in a ordinary differential equation (ODEs) system using Laplace Transform. The ODEs system has been solved using an implementation of the finite difference method (FDM). The objective of this work is to obtain the profiles of state variables such as volumetric fractions of gas (εg) and solid phases (εs), the velocity profiles of gas (vg) and solid phases (vs) and pressure field (pf).

Keywords: Fluidynamics, fixed bed gasifier, gas-solid, fuel, Laplace transform, finite difference.

1. INTRODUCTION

The mathematical models for the gasification systems are important means to project such systems starting from a laboratory scale to industrial scale as well as starting from an existing system extrapolating them to condition one wants to use [1-4]. A good model will help to identify the performance sensibility of a gasification device through variation of different operation conditions and project parameters. Gasification is a conversion of any solid or liquid fuel into an energetic gas through the process of partial oxidation due to elevated temperatures. The process of gasification occurs naturally in four distinct physical-chemical phases with temperatures of different reactions, such as the drying of biomass, devolatization or pyrolysis, reduction and burning [5-8]. Each of these processes can be analyzed in different equipment, depending on the determined sequence by the characteristics of the project.

The technique of gasification is at first, extremely versatile but there are lots of problems in transforming this theoretical potential into a commercially competitive technology, in spite of already being practical and viable [9]. The difficulties lie not in the basic process of gasification but in the project of a device that transforms the solid fuel into a gas of quality with trusty and security adapted to the particular conditions of the fuel and of the operation [10, 11]. In the case of the gases produced being used for electric energy generation the requirements of cleanness of these gases become of extreme necessity due to the sensitiveness of the gas turbines.

The available gasifiers can be classified in two models such as countercurrent flux and co-current flux [12, 13]. The gasifier of countercurrent flux is a device in which the pyrolized biomass and the air enter into different directions, the gas coming out through the upper part. The tars produced during this phase are dragged by the gases that come out from the gasifier [14-16]. The biomass is gasified in the reduction zone using the energy generated in the chemical reactions that occur in the burning zone.

Two phases can be identified in the transversal section of the bed: (i) the emulsion; (ii) the bubbles. The emulsion contains the solid particles and the gas that move (process of the filtering of the gas) through them. The flux of gas in the emulsion is limited by the minimum velocity of fluidization. Any greater amount of gas passes through the bed as bubbles. The bubbles are practically free of solid particles but in its passage through the bed some particles are dragged by them.

The objective of this paper is to obtain the profiles of the state variables such as the volumetric fractions of the gaseous (g) and solid (s) phases, velocity of the gaseous phase (Vg), velocity of the solid phase (Vs) and the field of pressure (Pf) of a fixed bed gasifier.

2. DIRECT PROBLEM

The governing equations of the mass and moment are focused on gasification zone of developed gasifier of this study. From these balance equations, it is possible to obtain parameters that serve to characterize the process that occurs in the gasifiers. The knowledge of these optimized parameters makes the project of the equipment technically viable for an industrial scale. For the development of the model, some hypothesis were considered: (i) the fluxes are one-dimensional, (ii) the fluid phase is compressible, (iii) all the particles have the same dimension; (iv) the irregular movement and the colliding of the particles are ignored; (v) the friction on the wall is ignored. Based on above hypothesis, it has been developed a mathematical model that includes the governing equations of the mass and moment balances limited to its initial and boundary conditions of each model equation as follows.

- Mass balance for the gas phase;

$$\frac{\partial \varepsilon_g(z,t)}{\partial t} + V_g(z,t)\frac{\partial \varepsilon_g(z,t)}{\partial z} = \left[1-\varepsilon_s(z,t)\right]\frac{g}{V_g(z,t)} \quad (1a)$$

The initial and boundary conditions from Eq. (1a) are given as:

$$\varepsilon_g(z,t) = 0\,;\ \text{for } t \le 0 \text{ and } 0 \le z \le L \quad (1b)$$

$$\varepsilon_g(0,t) = \varepsilon_{g,0}\,;\ \text{for } t \ge 0, \quad (1c)$$

$$\frac{\partial \varepsilon_g(z,t)}{\partial z} = 0\,;\ \text{for } t \ge 0 \quad (1d)$$

- Mass balance for the solid phase;

$$\frac{\partial \varepsilon_s(z,t)}{\partial t} + V_s(z,t)\frac{\partial \varepsilon_s(z,t)}{\partial z} = \left[1-\varepsilon_g(z,t)\right]\frac{g}{V_s(z,t)} \quad (2a)$$

The initial and boundary conditions from Eq. (2a) are given as:

$$\varepsilon_s(z,t) = 0 \text{ ; for } t \le 0 \text{ and } 0 \le z \le L \quad (2b)$$

$$\varepsilon_s(0,t) = \varepsilon_{s,0} \text{ ; for } t > 0 \quad (2c)$$

$$\frac{\partial \varepsilon_s(z,t)}{\partial z} = 0 \text{ ; for } t \ge 0 \quad (2d)$$

- Moment balance for the gas phase;

$$\rho_g \varepsilon_g(z,t) \frac{\partial V_g(z,t)}{\partial t} = -\rho_g \left\{ V_g(z,t) \frac{\partial \varepsilon_g(z,t)}{\partial t} + \left[V_g(z,t) \right]^2 \frac{\partial \varepsilon_g(z,t)}{\partial z} \right\} - 2\rho_g \varepsilon_g(z,t) V_g(z,t) \frac{\partial V_g(z,t)}{\partial z} - \left[1 - \varepsilon_s(z,t) \right] \frac{\partial P_f(z,t)}{\partial z} - g \rho_g \varepsilon_g(z,t) - F_s(z,t) \quad (3a)$$

The initial and boundary conditions from Eq. (3a) are given as:

$$V_g(z,t) = 0 \text{ ; for } t \le 0 \text{ and } 0 \le z \le L \quad (3b)$$

$$V_g(0,t) = V_{g,0} \text{ ; for } t > 0 \quad (3c)$$

$$\frac{\partial V_g(z,t)}{\partial z} = 0 \text{ ; for } t \ge 0 \quad (3d)$$

- Moment balance for the solid phase;

$$\rho_s \varepsilon_s(z,t) \frac{\partial V_s(z,t)}{\partial t} = -\rho_s \left\{ V_s(z,t) \frac{\partial \varepsilon_s(z,t)}{\partial t} + \left[V_g(z,t) \right]^2 \frac{\partial \varepsilon_s(z,t)}{\partial z} \right\} - 2\rho_s \varepsilon_s(z,t) V_s(z,t) \frac{\partial V_s(z,t)}{\partial z} - \left[1 - \varepsilon_g(z,t) \right] \frac{\partial P_f(z,t)}{\partial z} - g \rho_s \varepsilon_s(z,t) - F_s(z,t) \quad (4a)$$

The initial and boundary conditions from Eq. (4a) are given as:

$$V_s(z,t) = 0 \text{ ; for } t \le 0 \text{ and } 0 \le z \le L \quad (4b)$$

$$V_s(0,t) = V_{s,0} \text{ ; for } t > 0 \quad (4c)$$

$$\frac{\partial V_s(z,t)}{\partial z} = 0 \text{ ; for } t \ge 0 \quad (4d)$$

The pressure drop of fluid in gasification zone is the sum of Eq. (3a) and Eq. (4a) as follows.

$$-\frac{\partial P_f(z,t)}{\partial z} = \rho_s\left[\varepsilon_s(z,t)\frac{\partial V_s(z,t)}{\partial t}+V_s(z,t)\frac{\partial \varepsilon_s(z,t)}{\partial z}\right] + \rho_s\left\{\frac{\partial V_s(z,t)}{\partial z}2\,\varepsilon_s(z,t)\,V_s(z,t)+\left[V_s(z,t)\right]^2\frac{\partial \varepsilon_s(z,t)}{\partial z}\right\}+\rho_g$$
$$\left[\varepsilon_g(z,t)\frac{\partial V_g(z,t)}{\partial t}+V_g(z,t)\frac{\partial \varepsilon_g(z,t)}{\partial z}\right]+\rho_g\left\{\frac{\partial V_g(z,t)}{\partial z}2\,\varepsilon_g(z,t)\,V_g(z,t)+\left[V_g(z,t)\right]^2\frac{\partial \varepsilon_g(z,t)}{\partial z}\right\} \qquad (5a)$$
$$+\left[\rho_g\varepsilon_g(z,t)+\rho_s\varepsilon_s(z,t)\right]g$$

The initial and boundary conditions from Eq. (5a) are given as:

$$P_f(z,t)=0\,;\ \text{for } t\le 0 \text{ and } 0\le z\le L \qquad (5b)$$

$$P_f(0,t)=P_{f,0}\,;\ \text{for } t>0 \qquad (5c)$$

$$\frac{\partial P_f(z,t)}{\partial z}=0\,;\ \text{for } t\ge 0 \qquad (5d)$$

Where $F_s(z,t)$ is defined as:

$$F_s(z,t)=\frac{\left(\rho_s-\rho_g\right)}{V_t}\left[1-\varepsilon_s(z,s)\right]\left[V_g(z,t)-V_s(z,t)\right] \qquad (6a)$$

$$V_t=\left(1-\frac{\rho_g}{\rho_s}\right)g\tau \qquad (6b)$$

$$\tau=\frac{d_p^2\rho_s}{k\,\mu_g} \qquad (6c)$$

2.1. APPLICATION OF THE LAPLACE TRANSFORM

The Partial Differential Equation (PDE) system and boundary conditions of each PDE are easily transformed applying the Laplace transform using Eq. (7a) as follows.

$$\bar{\vartheta}_i(z,s)=\int_0^\infty \vartheta_i(z,t)\,e^{-st}dt\,;\ \bar{\vartheta}_i(z,s)=\bar{\varepsilon}_g(z,s),\bar{\varepsilon}_s(z,s),\bar{V}_g(z,s),\bar{V}_s(z,s),\ \text{and}\ \bar{P}_f(z,s) \qquad (7a)$$

The transformed equations are obtained based on Eq. (7a) using the Laplace transformation. Therefore, the transformed equations are shown as follows.

- Mass balance of the gas phase in the Laplace domain;

$$\frac{d\bar{\varepsilon}_g(z,s)}{dz} = \left[1-\bar{\varepsilon}_g(z,s)\right]\frac{g}{\left[\bar{V}_g(z,s)\right]^2} - \frac{s\,\bar{\varepsilon}_g(z,s)}{\bar{V}_g(z,s)} \qquad (8a)$$

Eq. (8a) is depending on the initial and boundary conditions in the Laplace domain;

$$\bar{\varepsilon}_g(z,s) = 0 \text{ ; for } s \le 0 \text{ and } 0 \le z \le L \qquad (8b)$$

$$\bar{\varepsilon}_g(0,s) = \frac{\varepsilon_{g,0}}{s} \text{ ; for } s > 0 \qquad (8c)$$

$$\frac{d\varepsilon_g(z,s)}{dz} = 0 \text{ ; for } s \ge 0 \qquad (8d)$$

- Mass balance of the solid phase in the Laplace domain;

$$\frac{d\bar{\varepsilon}_s(z,s)}{dz} = \left[1-\bar{\varepsilon}_g(z,s)\right]\frac{g}{\left[\bar{V}_s(z,s)\right]^2} - \frac{s\bar{\varepsilon}_s(z,s)}{\bar{V}_s(z,s)} \qquad (9a)$$

Eq. (9a) is depending on the initial and boundary conditions in the Laplace domain;

$$\bar{\varepsilon}_s(z,s) = 0 \text{ ; for } s \le 0 \text{ and } 0 \le z \le L \qquad (9b)$$

$$\bar{\varepsilon}_s(0,s) = \frac{\varepsilon_{s,0}}{s} \text{ ; for } s > 0 \qquad (9c)$$

$$\frac{d\varepsilon_s(z,s)}{dz} = 0 \text{ ; for } s \ge 0 \qquad (9d)$$

- Moment balance of the gas phase in the Laplace domain;

$$\frac{d\bar{V}_g(z,s)}{dz} = -\frac{\bar{V}_g(z,s)}{2\bar{\varepsilon}_g(z,s)}\frac{d\bar{\varepsilon}_g(z,s)}{dz} - \frac{\left[1-\bar{\varepsilon}_g(z,s)\right]}{2\rho_g\bar{\varepsilon}_g(z,s)\bar{V}_g(z,s)}\frac{d\bar{P}_f(z,s)}{dz} - \frac{\bar{F}_s(z,s)}{2\rho_g\bar{\varepsilon}_g(z,s)\bar{V}_g(z,s)} - \frac{g}{2\bar{V}_g(z,s)} - s \qquad (10a)$$

Eq. (10a) is depending on the initial and boundary conditions in the Laplace domain;

$$\bar{V}_g(z,s) = 0 \text{; for } s \le 0 \text{ and } 0 \le z \le L \tag{10b}$$

$$\bar{V}_g(0,s) = \frac{V_{g,0}}{s} \text{; for } s > 0 \tag{10c}$$

$$\frac{dV_g(z,s)}{dz} = 0 \text{; for } s \ge 0 \tag{10d}$$

- Moment balance for the solid phase in the Laplace domain;

$$\frac{d\bar{V}_s(z,s)}{dz} = -\frac{\bar{V}_s(z,s)}{2\bar{\varepsilon}_s(z,s)}\frac{d\bar{\varepsilon}_s(z,s)}{dz} - \frac{\left[1-\bar{\varepsilon}_g(z,s)\right]}{2\rho_g\bar{\varepsilon}_g(z,s)\bar{V}_g(z,s)}\frac{d\bar{P}_f(z,s)}{dz} - \frac{\bar{F}_s(z,s)}{2\rho_s\bar{\varepsilon}_s(z,s)\bar{V}_s(z,s)} - \frac{g}{2\bar{V}_s(z,s)} - s \tag{11a}$$

Eq. (11a) is depending on the initial and boundary conditions in the Laplace domain;

$$\bar{V}_s(z,s) = 0 \text{; for } s \le 0 \text{ and } 0 \le z \le L \tag{11b}$$

$$\bar{V}_s(0,s) = \frac{V_{s,0}}{s} \text{; for } s > 0 \tag{11c}$$

$$\frac{dV_s(z,s)}{dz} = 0 \text{; for } s \ge 0 \tag{11d}$$

The pressure drop of fluid in gasification zone in the Laplace domain is given as;

$$\frac{d\bar{P}_f(z,s)}{dz} = s\left[\rho_s\bar{\varepsilon}_s(z,s)\bar{V}_s(z,s) + \rho_g\bar{\varepsilon}_g(z,s)\bar{V}_g(z,s)\right] + \left[1+\bar{V}_s(z,s)\right]\rho_s\bar{V}_s(z,s)\frac{d\bar{\varepsilon}_s(z,s)}{dz} + \left[1+\bar{V}_g(z,s)\right]\rho_g\bar{V}_g(z,s)\frac{d\bar{\varepsilon}_g(z,s)}{dz} + 2\left[\rho_s\bar{\varepsilon}_s(z,s)\bar{V}_s(z,s)\frac{d\bar{V}_s(z,s)}{dz} + \rho_g\bar{\varepsilon}_g(z,s)\bar{V}_g(z,s)\frac{d\bar{V}_g(z,s)}{dz}\right] + g\left[\rho_g\bar{\varepsilon}_g(z,s) + \rho_s\bar{\varepsilon}_s(z,s)\right] \tag{12a}$$

Eq. (12a) is depending on the initial and boundary conditions in the Laplace domain;

$$\bar{P}_f(z,s) = 0 \text{; for } s \le 0 \text{ and } 0 \le z \le L \quad (12b)$$

$$\bar{P}_f(0,s) = \frac{P_{f,0}}{s} \text{; for } s > 0 \quad (12c)$$

$$\frac{dP_f(z,s)}{dz} = 0 \text{; for } s \ge 0 \quad (12d)$$

Where $\bar{F}_s(z,s)$ is defined in the Laplace domain as:

$$\bar{F}_s(z,s) = \frac{(\rho_s - \rho_g)}{V_t}\left[1-\bar{\varepsilon}_s(z,s)\right]\left[\bar{V}_g(z,s) - \bar{V}_g(z,s)\right] \quad (12e)$$

2.2. NUMERICAL SOLUTION APPLYING THE FINITE DIFFERENCE SCHEME

A system of Ordinary Differential Equations (ODEs) is shown in the Laplace domain and can be seen in Eqs. (8a)-(12e). The transformed equations and its boundary conditions are solved using the Finite Difference (FD) method. In this work, the FD method is used to discretize the system of EDOs towards a system of Algebraic Equations (AEs) and can be found in Ref. [17, 18]. The system of AEs was solved based on Gauss-Seidel iterative method (Eq. (13a)) to find the state variables $(\varepsilon_g, \varepsilon_s, V_g, V_s \text{ and } P_f)$ in the actual time (t) domain.

$$J_j(s_k)\, S_j(s_k) = F_j(s_k) \quad (13a)$$

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

The solution of the developed model have shown the behavior of the volumetric fraction of the gas phase (ε_g), volumetric fraction of the solid phase (ε_s), velocity of the gas phase (V_g), velocity of the gas phase (V_s) and pressure field (P_f) versus the axial space at the exit of the fixed bed gasifier. The data used for the feeding of the computer code developed are presented in the Table (1).

Table 1: Summary of operating conditions in the fixed bed gasifier [19]

Category	Properties	Numerical values
Operating Conditions	Pressure, P_{op}	1.023 bar
	Temperature, T_{op}	550°C
	Volumetric fraction of the gas phase, $\varepsilon_{g,0}$	0.21 (-)
	Volumetric fraction of the solid phase, $\varepsilon_{s,0}$	0.17 (-)
	Velocity of the gas phase, $V_{g,0}$	0.35 m s^{-1}
	Velocity of the solid phase, $V_{s,0}$	0.13 m s^{-1}
	Initial pressure, $P_{f,0}$	1.00 atm
	Diameter of the fixed bed gasifier, d_c	0.10 m
	Standard acceleration of gravity, g	9.81 m s^{-2}
	Spatial variation	0.01
Properties of the gas and solid phases	Density of the gas phase, ρ_g	1150 kg m^{-3}
	Viscosity of the gas phase, μ_g	1.80×10^{-5} Pa s
	Relaxation faction ($0 \leq \tau \leq 1$) of the gas phase, τ	1.50 sec
	Density of the solid phase, ρ_s	1.21 kg m^{-3}
	Diameter of the solid particles, d_p	500 μm
	Constant of the Equation 23, k	0.80 (-)

A model validation procedure was established by comparing between the model for the superficial velocity of the gas phase and Srinivasan and Angirasa [20] according to the Fig. (2).

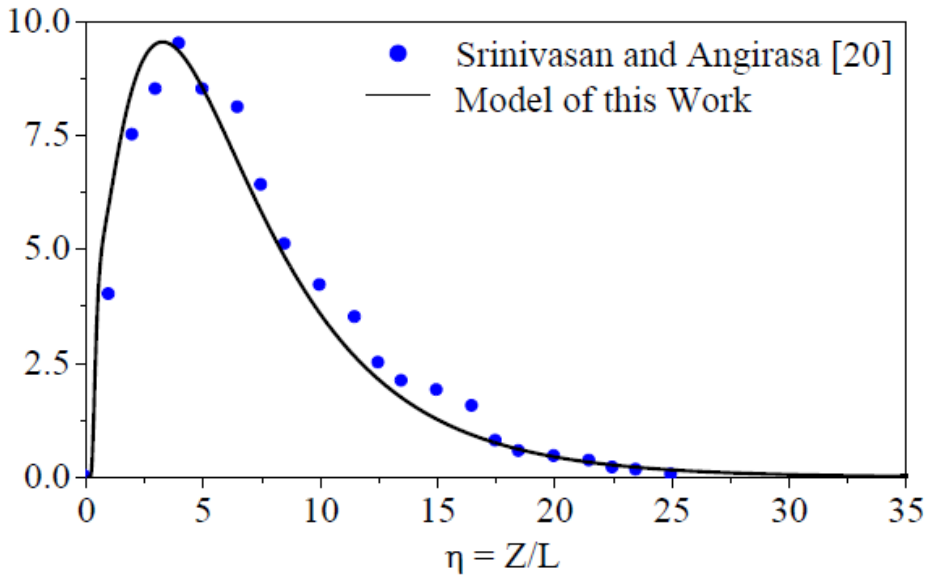


Fig. 2: Comparisons of dimensionless curves for the solution of the model for the superficial velocity of the gas phase.

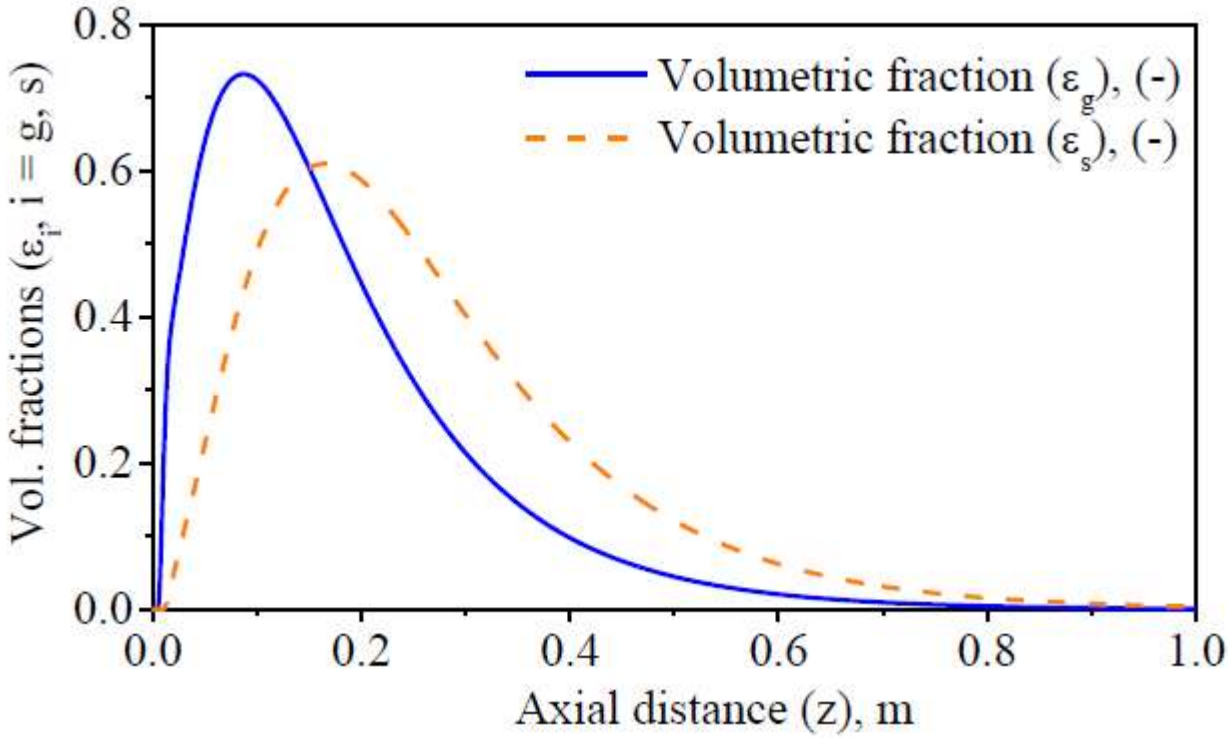


Fig. 3: Profiles of volumetric fractions in the gaseous and solid phases in the cocurrent fixed bed gasifier versus the axial length (1m) of the fixed bed gasifier.

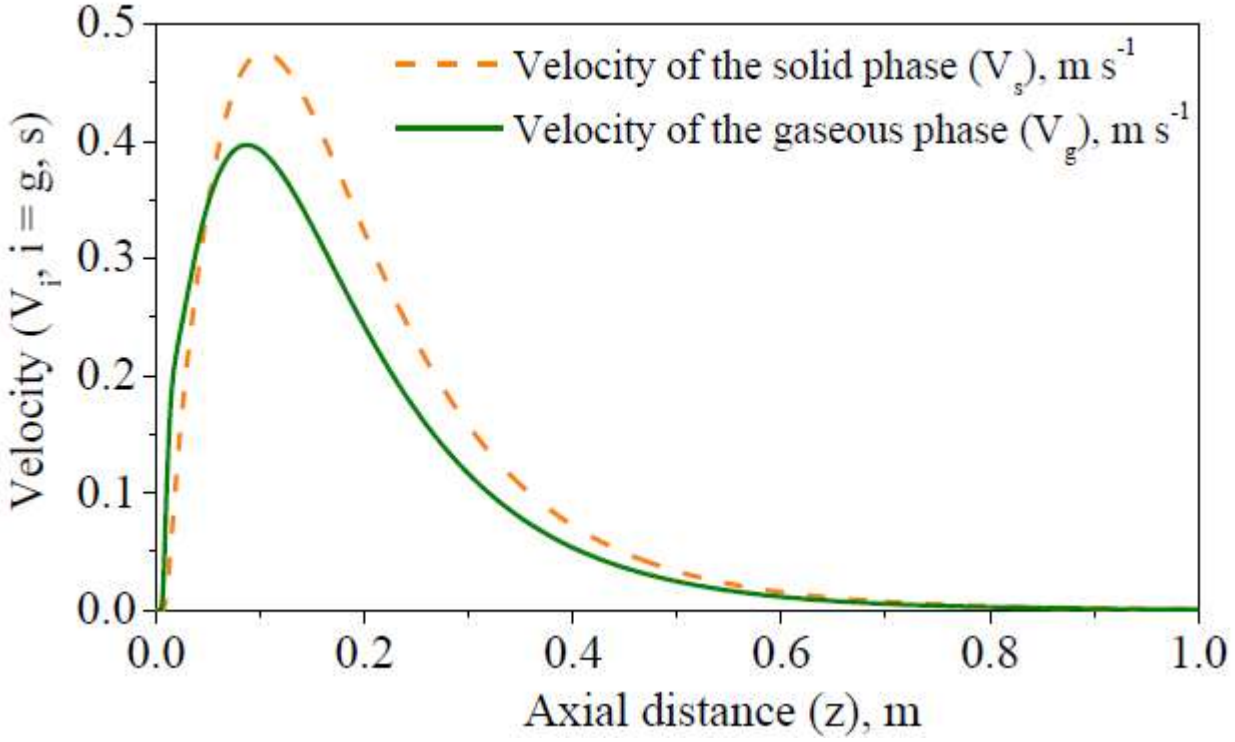


Fig. 4: Profiles of superficial velocities of gaseous and solid phases in the cocurrent fixed bed gasifier versus the axial length (1m) of the fixed bed gasifier.

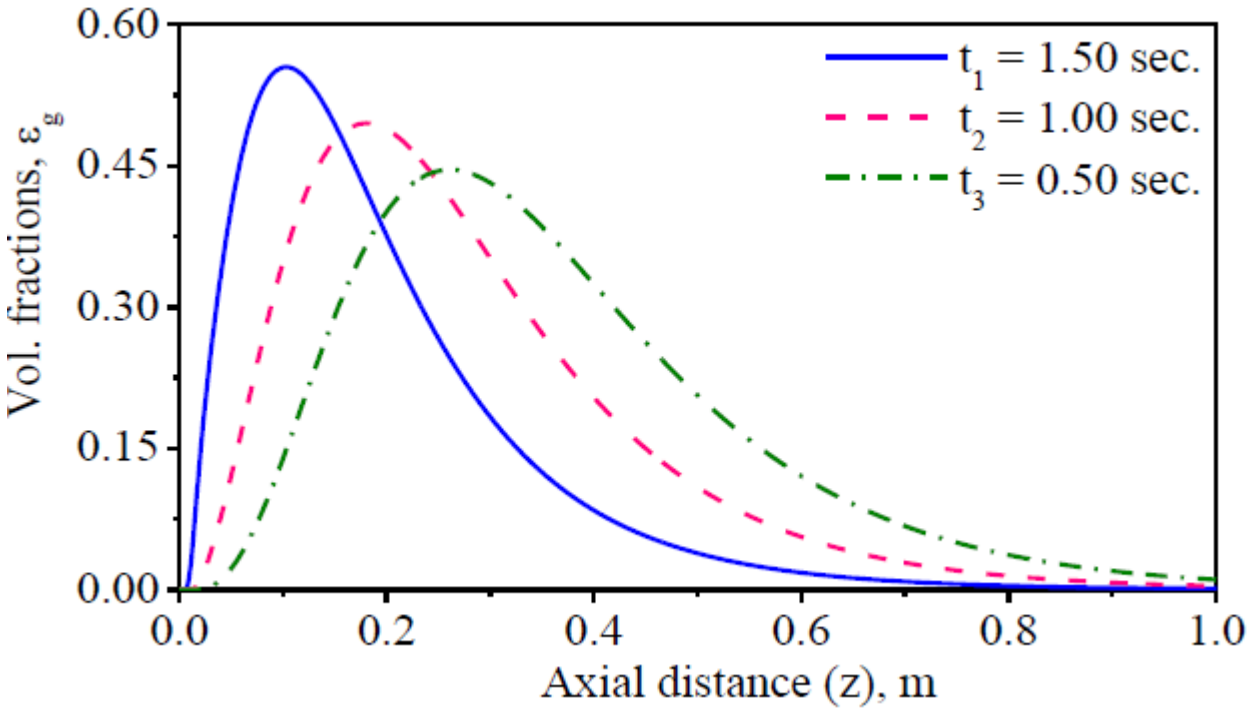


Fig. 5: Profiles of the volumetric fraction in the gaseous phase in the cocurrent fixed bed gasifier versus the axial length (1m) of the fixed bed gasifier using three volumetric fractions (gaseous phase) at the inlet of the fixed bed.

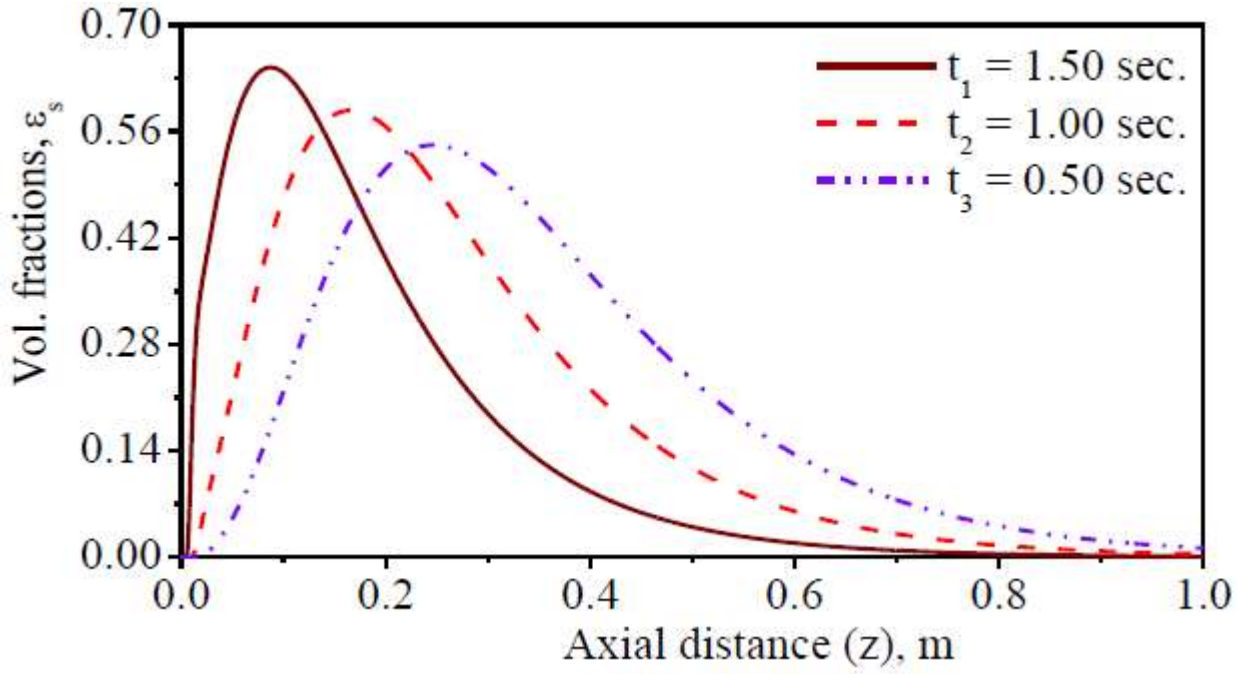


Fig. 6: Profiles of the volumetric fraction in the solid phase in the cocurrent fixed bed gasifier versus the axial length (1m) of the fixed bed gasifier using three volumetric fractions (gaseous phase) at the inlet of the fixed bed.

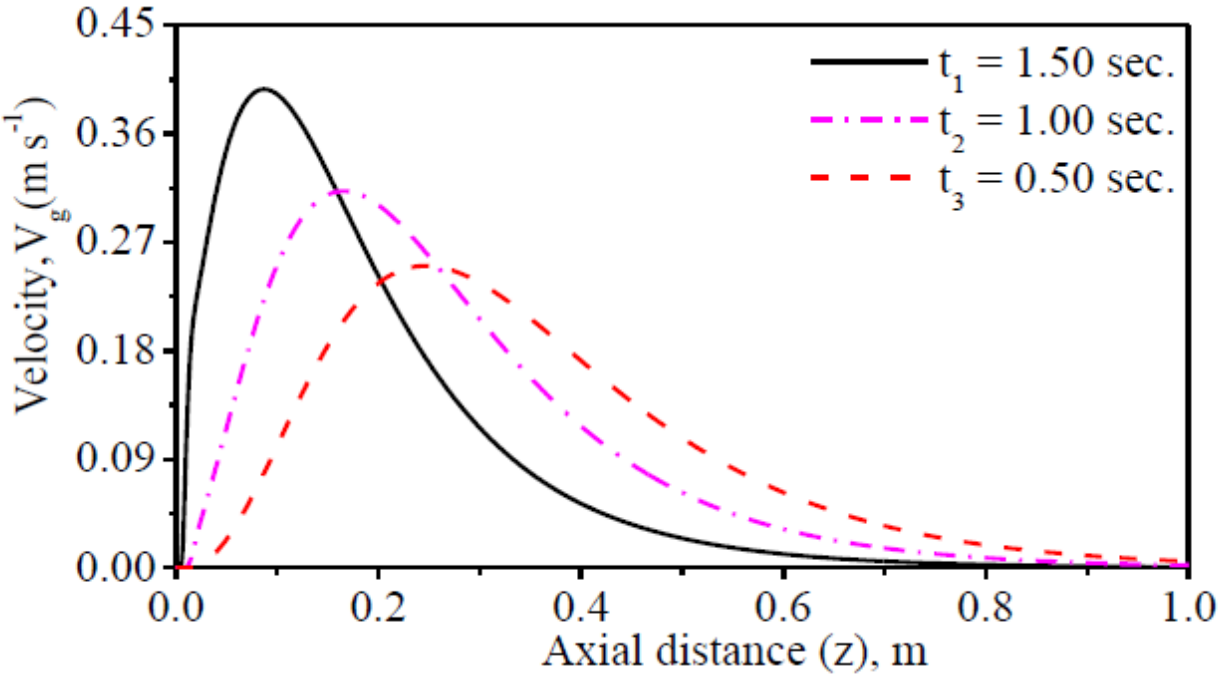


Fig. 7: Profiles of the superficial velocity of the gaseous phase in the cocurrent fixed bed gasifier versus the axial length (1m) of the fixed bed gasifier using three superficial velocities (gaseous phase) at the inlet of the fixed bed.

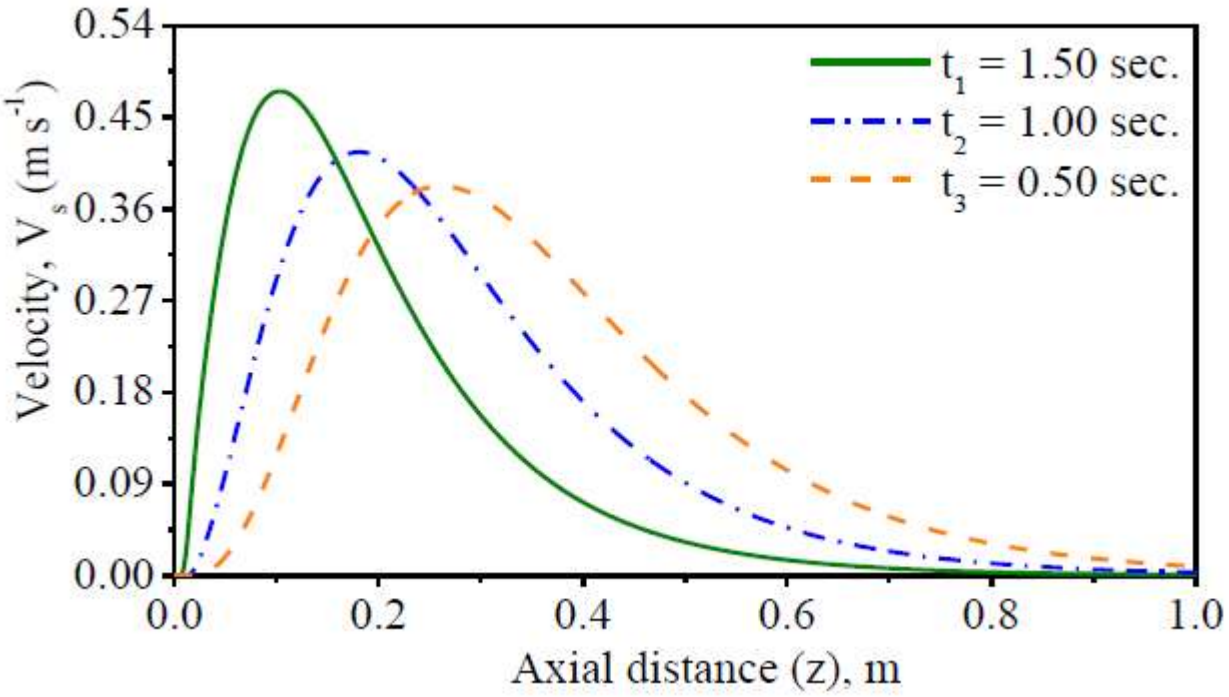


Fig. 8: Profiles of the superficial velocity of the solid phase in the cocurrent fixed bed gasifier versus the axial length (1m) of the fixed bed gasifier using three superficial velocities (gaseous phase) at the inlet of the fixed bed.

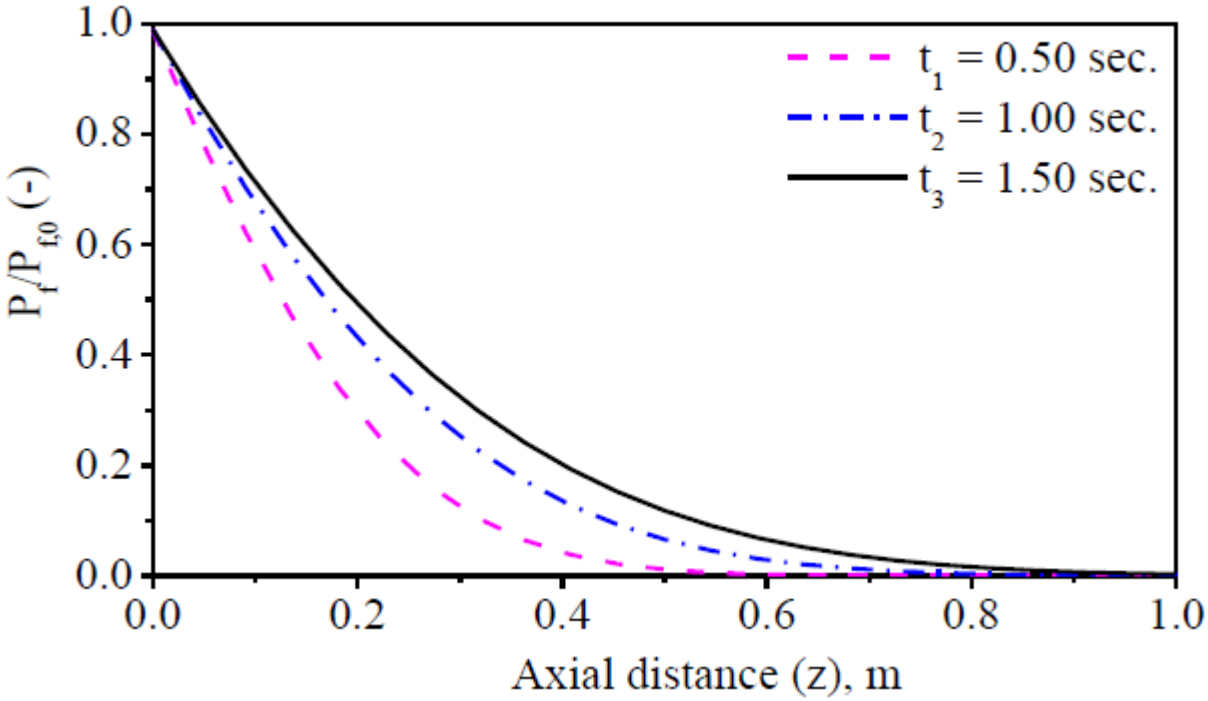


Fig. 9: Profiles of the pressure field in the cocurrent fixed bed gasifier versus the axial length (1m) of the fixed bed gasifier using three superficial velocities (gaseous phase) at the inlet of the fixed bed.

The Fig. (3) shows the profiles for the volumetric fractions in the gaseous and solid phases along the axial distance of the fixed bed gasifier with the physical properties fixed. The Fig (4) presents the profiles of the velocities for the gaseous and solid phases along the axial distance of the fixed bed gasifier with the physical properties fixed.

Figs. (5) and (6) describe the variation for the volumetric fractions of the gaseous and solid phases at different times (t_1 = 1.50 sec, t_2 = 1.00 sec and t_3 = 0.5 sec) with the constant physical parameters. The volumetric fractions of the gaseous and solid phases in Figs. (5) and (6) are initially increasing up to a maximum and then decreasing with the axial distance according to boundary Equations (4) and (8).

Figs (7) and (8) present the variation for velocities of the gaseous and solid phases at different times (t_1 = 1.50 sec, t_2 = 1.00 sec and t_3 = 0.5 sec) with the constant physical properties. Such as in case of the volumetric fractions, the velocities of the gaseous and solid phases in Figs. (7) and (8) are initially increasing up to a maximum and then decreasing with the axial distance according to boundary Equations (12) and (16).

The Fig (9) shows the variation for the pressure field along the axial distance of the fixed bed gasifier with the constant physical properties. This Fig. describes a comparison between three line curves at three times (t_1 = 1.50 sec, t_2 = 1.00 sec and t_3 = 0.5 sec), and as can be seen the pressure field for some z is increasing with respect to time.

4. CONCLUSIONS

The modelling of the gas-solid process of the fixed bed was developed in relation to the volumetric fractions (εg and εs) and the velocities (Vg and Vs) as well as an equation for the pressure field resulting from the adding of equations Vg and Vs. The simulations of this model led us to the following conclusions:

- The validation portrayed a satisfactory prognostication for the numerical experiment conducted for the variable Vg;

- It was allowed by the developed model to analyze the sensitivity of the variables εg and εs with the variable t as well as the variables Vg and Vs;

- It was shown by the variables t great influence on the behavior of the fluidynamic variables of the gas-solid process concerning the control of the process in this equipment;

- In this paper, it was performed simulations using only time (t). However, other variables can be tested.

NOMENCLATURE

dp Diameter of the particles, m

F_s (z, t) Force of interaction between the gas and solid phases per volume unit, kg s^{-2} m^{-2}

g Gravity acceleration, m $^{s-2}$

$P_{f,0}$ Initial pressure, Pa

P_f Pressure field, Pa

t time, seg

V_g (z, t) Velocity of the gaseous phase, m s^{-1}

V_s (z, t) Velocity of the solid phase, m s^{-1}

V_g, 0 Initial velocity of the gaseous phase, m s^{-1}

V_s, 0 Initial velocity of the solid phase, m s^{-1}

V_t Ending velocity, m s^{-1}

U Dimensionless Velocity

z Axial coordinate, m

GREEK LETTERS

$\varepsilon_g(z, t)$ Volumetric fraction of the gas phase

$\varepsilon_s(z, t)$ Volumetric fraction of the solid phase

$\varepsilon_{g,0}$ Volumetric fraction of the initial gaseous phase

$\varepsilon_{s,0}$ Volumetric fraction of the initial solid phase

μ_g Coefficient of viscosity of the gas phase, Pa s

ρ_g Density in the gas phase, kg m-3

ρ_s Density in the solid phase, kg m-3

τ Factor of relaxation ($0 \leq \tau \leq 1$) for the gas phase, s

Δ_z Axial variation, m

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors of this paper would like to thank CNPQ (National Council of Scientific and Technological Development) for the financial support given. (Process 48354/2017/Project/Title: Computer Modeling and Simulation for the Development of the technology of a Gasification Plant in Combined Cycle for the Generation of Electric Energy./Edict CNPq 15/2017 - Universal).

REFERENCES

[1] Kim Y J, Lee1 J M, Kim S D (2000) Modeling of coal gasification in an internally circulating fluidized bed reactor with draught tube. Fuel 79 (1): 77 - 69.

[2] Liang Y, Jing L, Xiangping Z, Suojiang Z (2007) Numerical simulation of the bubbling fluidized bed coal gasification by the kinetic theory of granular flow (KTGF). Fuel 86 (5-6): 734 - 722.

[3] Yang Y B, Phan A N, Ryu C, Sharifi V, Swithenbank J (2007) Mathematical modelling of slow pyrolysis of segregated solid wastes in a packed-bed pyrolyser. Fuel 86 (1-2): 180 - 169.

[4] Nemtsov D A, Zabaniotou A (2008) Mathematical modelling and simulation approaches of agricultural residues air gasification in a bubbling fluidized bed reactor. Chemical Engineering Journal 143 (1-3): 31 - 10.

[5] Abdullah M Z, Husam Z, Yin Pong S L (2003) Analysis of coal flow fluidization test results for various biomass fuels. Biomass & Bioenergy 24 (6): 494 - 487.

[6] Arvelakis P, Vourliotis E, Kakaras E, Koukios G (2001) Effect of leaching oh the ash behavior of wheat straw and olive residue during fluidized bed combustion. Biomass & Bioenergy 20 (6): 470 - 459.

[7] Basu P (1999) Combustion of coal circulating fluidized-bed boilers: a review. Chemical Engineering Science 54 (22): 5547 - 5557.

[8] Petersen I, Werther J (2005) Experimental investigation and modeling of gasification of sewage sludge in the circulating fluidized bed. Chemical Engineering and Processing 44 (7): 717 - 736.

[9] Levenspiel O (2002) Modeling in chemical engineering. Chemical Engineering Science 57 (22-23): 4691 - 4696.

[10] Yang Y B, Lim C N, Goodfellow J, Sharifi V N, Swithenbank J (2005) A diffusion model for particle mixing in a packed bed of burning solids. Fuel 84 (2-3): 213 - 225.

[11] Blasi C D (2000) Dynamic behaviour of stratified downdraft gasifiers. Chemical Engineering Science 55 (15): 2931 - 2944.

[12] Gabra M, Pettersson E, Backman R, Kjellstrom B (2001a) Evaluation of cyclone gasifier performance for gasification of sugar cane residue-Part I: gasification of bagasse. Biomass & Bioenergy 21 (5): 351 - 369.

[13] Gabra M, Pettersson E, Backman R, Kjellstrom B (2001b) Evaluation of cyclone gasifier performance for gasification of sugar cane residue-Part II: gasification of cane trash. Biomass & Bioenergy 21 (5): 371 - 380.

[14] Gabra M, Nordin A, Ohman M, Kjellstrom B (2001c) Alkali retention/separation during bagasse gasification: a comparison between a fluidized bed and a cyclone gasifier. Biomass & Bioenergy 21 (6): 466 - 471.

[15] Gómez M A, Porteiro J, Patiño D, Míguez J L (2014) CFD modelling of thermal conversion and packed bed compaction in biomass combustion. Fuel 117 (Part A): 716-732.

[16] Cooper J, Hallett W L H (2000) A numerical model for packed-bed combustion of char particles. Chemical Engineering Science 55 (20): 4451 - 4460.

[17] Mordis G J, Reddell D L (1991) The Laplace transform finite difference method for simulation of flow through porous media. Water Resources Research 27 (8): 1873 - 1884.

[18] Silva J D, Abreu C A M (2012) Mathematical modeling of a three phase trickle bed reactor. Brazilian Journal of Chemical Engineering 29 (3): 567-576.

[19] Oliveira, C. C. B (2012) Fluidynamics modelling of a concurrent fixed bed gasifier with application of the inversion of numerical Laplace transform. Master dissertation, Polytechnic School-University of Pernambuco, Brazil.

[20] Srinivasan J, Angirasa D (1988) Numerical study of double-diffusive free convection from a vertical surface. Int. J. Heat and Mass Transfer 31 (10): 2033 - 2038.

Capítulo 6

10.37423/220606134

NUMERICAL INVESTIGATION OF CATALYTIC AUTOTHERMAL REFORMING OF METHANE ON NI/Γ-AL2O3 CATALYST IN A LUMPED-PARTICLE FIXED BED MEMBRANE REFORMER

Jornandes Dias da Silva — *Universidade de Pernambuco - UPE*

Juliana Damasceno da Cruz Gouveia de Carvalho — *Universidade de Pernambuco - UPE*

Abstract: Hydrogen is the most abundant chemical substance in the universe. Despite this fact, hydrogen is an energy vector and need to be produced as electricity. Among the existing methods for producing hydrogen, steam reforming is one of the most widely used. However, this technique has thermal efficiency limit since heating of large quantities of steam is required. Auto-thermal reforming of methane is an alternative to cope with this issue. In this sense, this paper aims at presenting the study, development e simulation of a mathematical model capturing the process of the auto-thermal reforming of methane in a fixed bed membrane reactor with nickel catalyst. The model is described by a set of mass and energy balances partial differential equations (EDPs), which are transformed into ordinary differential equations (EDOs) using Coupled Integral Equations Approach (CIEA). This allows obtaining the temperatures profile data as well as evaluate CH4 conversion and H2 production. The results achieved suggests that the membrane performance and the steam reforming process efficiency are affected by the temperature, O2/ CH4 ration, H2O/ CH4 ratio, and pressure gradient (between reaction and permeation zones). The reactor was simulated at temperature of 837 K and pressures of 950 kPa in reaction zone and 150 kPa in permeation zone. The use of a fixed bed configuration makes possible to obtain an energetically self-sufficient process, capable of separating the main product with no further supporting process or even expensive units, providing a cost-effective approach to produce hydrogen

***Keywords*:** autothermal reactor, membrane, hydrogen production, process integration

1. INTRODUCTION

Improvements in energy efficiency along with advances within the development of renewable energy production technologies are needed. Providing the whole society with a growing energy demand is of paramount importance. Despite the still widespread burning of fossil fuels to meet energy consumption, research efforts have been made to meet the energy demand. Studies and advances in developing new technologies have focused on renewable energy production (Molina, 2017; Hernández, 2017; de Carvalho, 2017) in order to offer an alternative energy source. Fossil fuels plants have produced heat and power providing cities worldwide with steam that drives turbines and electricity to the whole society for decades. A large amount of energy comes from burning fossil fuel hydrocarbons. As a result, hydrocarbons such as carbon dioxide (CO2) and water steam (H2O) are released into the atmosphere. Global warming is largely nattributed to an increase in the atmospheric level of greenhouse gases. CO2 is considered as the greenhouse gas mostly influencing the climate change. Several concerns have been raised with respect to the impact in increasing carbon dioxide (CO2) concentrations in Earth's atmosphere. To mitigate the Greenhouse effect, chemical and energy industries have put effort on developing technologies to the energy production from carbon dioxide. Producing hydrogen is considered as a suitable solution to cope with the growing energy demand because it is a clean energy vector and it can be found in almost 75% of the universe. Earlier industrial interest on hydrogen was mainly triggered by the ammonia synthesis during the world wars, and then rigid policies for the diesel performance and quality, the use of hydrogen to remove sulfur from diesel are examples of its application (SOUZA, 2009).

Several processes can be used to produce hydrogen by using different renewable resources such as biomass, water and fossil fuels. In the context of hydrogen production methods from fossil fuels, steam reform (Levalley, 2014), partial oxidation (Holladay, 2009) and autothermal reforming (Halabi, 2008) are highlighted. This paper is focused on the later one. The steam reforming process on light hydrocarbon has been applied to produce hydrogen and synthesis gas (or syngas) in industrial-scale production. Among different types of hydrocarbon being used within the steam reforming process, the methane is the most important because it is the most plentiful high energy density chemical compound on Earth, besides the large gas supply chain. Steam reforming of methane (Ebrahimi, 2017; Settar, 2017) is the most used method for hydrogen production and syngas production. Regardless of being widely used, steam reforming is still not a thermal efficient method, since a large amount of heat is required.

Furthermore, the use of membrane reactor have been studied taking into account the concept of process intensification, in which membranes make possible both produce and separate the hydrogen within the same device, as well as operate at lower temperatures and pressure (Cruz, 2017; Gallucci, 2008; Rodríguez, 2012). The most common Palladium membranes are the most common being used within membrane reactors due to its high selectivity to hydrogen. The amount of heat needed to produce hydrogen by steam reforming of methane could represent up to 33% of the process cost due to the endothermic characteristics of the reforming reactions (de Carvalho, 2017). Using methane within the reaction reforming and combustion fuel has provided promising results in industrial applications (Rodríguez, 2012; Spallina, 2015).

In addition, catalytic steam reforming of methane (CSRM) is the most important process to produce hydrogen. Many efforts of research have been put on using fixed-bed membrane reactors (FBMR) that allows for more efficient process, providing a better support to explore energy consumption savings (Silva, 2016; Cruz and Silva, 2017; Levalley, 2014; Galluci, 2008; Marcoberardino, 2015; Caravella, 2008; Hara, 2008; Kiriakides, 2014; Gallucci, 2013; Gil, 2015) .

Advances within the steam reforming of methane have taken place on finding out the reactor design suitable to cope with the mass transfer limitations as well as the efficient thermal supply (to reactor) aiming at optimizing the process. Within this context, this paper presents a 2D-dimensional heterogeneous model to simulate and analyze the operation of a double membrane fixed bed reactor to produce hydrogen using auto-thermal steam reforming. The model is represented by a set of differential partial equations (DPEs) describing the mass and energy balance. Then, these DPEs are converted into ordinary differential equations (EDOs) by the coupled integral equation method (CIEA), and finally, these equations are solved by finite differences implemented in FORTRAN 95. Results obtained are discussed and the dynamical behavior

of process is analyzed in terms of temperature profiles, components concentration, methane conversion and hydrogen production.

2. PHYSICAL MODEL

Hydrogen is an energy vector and, henceforth, it has to be produced despite it is abundant in the universe. Several renewable resources as, e.g., biomass, water and fossil fuels, can be used to produce hydrogen. Hydrogen production methods from fossil fuels are steam reform (Levalley, 2014), partial oxidation (Holladay, 2009) and autothermal reforming (Halabi, 2008). The steam reforming process

has been using methane to produce hydrogen and synthesis gas (or syngas) in industrial-scale production. Methane is the most plentiful high energy density chemical compound on Earth. Furthermore, there is a large gas supply chain for this hydrocarbon. Regardless of Steam reforming of methane being widely used, it is still not a thermal efficient method because a large amount of heat is required.

The focus on this study lies on the autothermal methane reforming to produce hydrogen. An oxidation reaction is added into the process to supply energy for the reforming reactions, since they are endothermic. The catalytic steam reforming of methane (CSRM) reactions [1-3] (Xu, 1989) and a fourth reaction, i.e., a water gas shift reaction (4) to enhance the production of hydrogen as follows.

$$CH_4 + H_2O_{(g)} \leftrightarrow CO + 3H_2;\ \Delta H^0_{298K} = 205,8kJ/mol \quad (1)$$

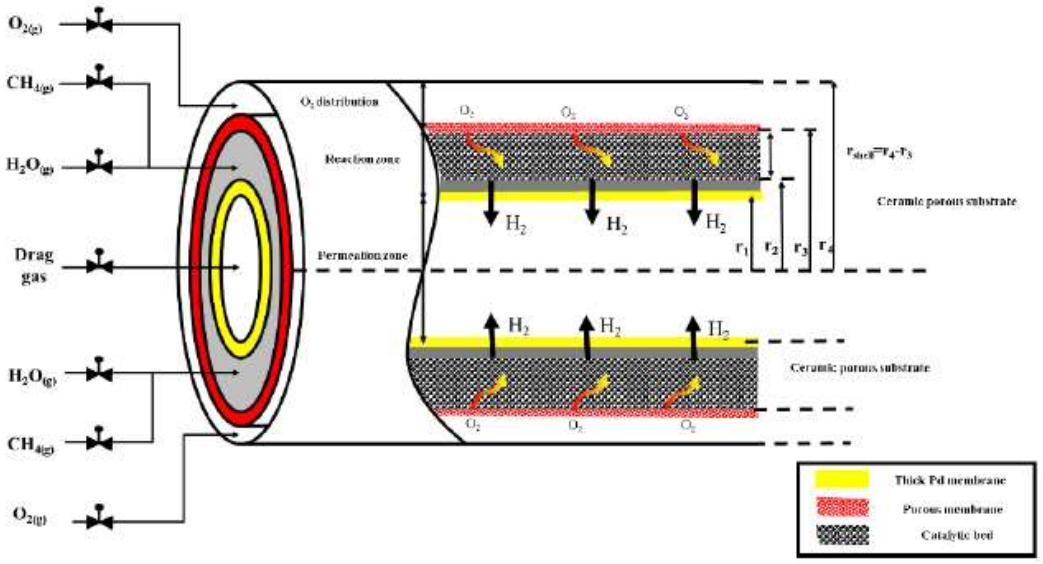
$$CH_4 + 2H_2O_{(g)} \leftrightarrow CO_2 + 4H_2;\ \Delta H^0_{298K} = 169.9kJ/mol \quad (2)$$

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2O;\ \Delta H^0_{298K} = -41,1kJ/mol \quad (3)$$

$$CH_4 + 2O_{2(g)} \leftrightarrow CO_2 + 2H_2O;\ \Delta H^0_{298K} = -802.7kJ/mol \quad (4)$$

A lumped-particle fixed bed membrane reactor with continuous flow was studied and its schematic configuration is shown in Figure 1. It consists of three concentric tubes dividing itself into the reaction zone, permeation zone and inlet oxygen zone. The oxygen is introduced into the oxygen zone, permeating through a perovskite membrane into the reaction zone where all the reactions take place. The hydrogen permeates a palladium membrane and, then, leaves the reactor through the permeation zone.

Figure 1. Schematic configuration of the lumped-particle fixed bed membrane reactor.



3. MATHEMATICAL MODELLING

The models with co-current configuration can be considered as an initial value problem, so it will be possible to estimate the molar concentration of i components in the reactor as well as the temperature profiles in the axial and radial direction. The model of the reactor consist on energy and mass balances for the solid and gaseous phase for the components i (i = H2, O2, CO, CO2, CH4, H2O). For the purpose of this work, the resistance to mass and heat transfers at the gas-solid interface were also considered.

The mathematical approach used in this work had an analytical phase to facilitate the equations resolutions. The CIEA method was used to transform the PDEs in ODEs, in other words, to reduce the number of independent variables without the total loss of information of the variable that as removed from the equation. This technique is very interesting for engineers due to its simplicity and presentation, giving more precise results with less errors and CPU time (Cardoso, 2014). After the analytical work, the equation was solved by finite differences in a FORTRAN 95 code developed by the authors.

The mass and energy balances used in this work are fully described in some of the references highlighted in this paper (de Carvalho, 2017). While these balances are hydrodynamic models that describe the physical and chemical phenomena that happen in the membrane reactor, the kinetic models explain the chemical phenomena that happen during the reactions. In this context, the mathematical models can be used to evaluate some process in chemical reactors of high complexity and non-ideality conditions (Cruz, 2017).

3.1. KINETIC MODELLING

After extensive kinetic studies, the reactions above (1)-(4) were used in the paper according to many studies that considered them to be the main routes for hydrogen production (Xu and Froment, 1989; De Smet et al, 2001; Trimm and Lam, 1980). A nickel catalyst was used in this simulation due to its low cost and high activity (HÜPPMEIER, 2008). Despite that, nickel has a high tendency to deactivate by oxidation processes sintering, coking and sulfur poisoning. A possible solution is to mix the nickel with other supporting substances to help minimize these problems (ceramic supports or γ-alumina), since the dispersion of the nickel catalysts is strongly affected by the surface area and pore size of the carrier substance (Gil et al, 2015). Catalysts based on platinum, palladium or ruthenium is generally used on ceramic supports (Murmura, 2016).

3.2. GOVERNING EQUATIONS OF THE REACTION ZONE

Due to complex geometries and solid-gas flow conditions, gas transport in porous media is described by complicated mathematical models that must be simplified before resolution. For this, it was necessary to develop a mathematical model of two-dimensional steady state for the proposed reactor. The proposed model included heat and diffusion transfer phenomena in the axial and radial directions of the reactor through convection and dispersion, as well as the gas-particle and gas-wall heat exchange. To make possible the analysis of key variables in the proposed mathematical model, the following assumptions are considered (Cruz and Silva, 2017).

a.) Both flows of the axial and radial chemical components are considered;

b.) The system operates on non-isothermal and steady-state conditions;

c.) The density of the reaction mixture is constant;

d.) The model is pseudo-heterogeneous;

e.) The deposition of carbon on the catalytic surface was neglected, so the deactivation of the catalyst will not occur. The steam / methane ratio used in this work was greater than one to avoid the occurrence of this phenomenon;

f.) The gases have an ideal behavior;

g.) The bed has constant porosity in the radial and axial direction;

h.) Hydrocarbons heavier than methane;

i.) The components considered in the model were CH4, H2O, CO, H2, CO2 and O2;

j.) The temperature of the reactor wall is considered constant;

k.) External mass transfer was considered within the control volume of the reactor;

l.) Chemical reactions occur on the surface of the catalyst;

m.) The gases had high surface velocity;

n.) The Reynolds number (NRe) was estimated between 18.7 and 46.4;

o.) The energetic coupling between the solid and gaseous phases was carried out through the convective heat (hgs) term in their respective energy balances;

p.) The particles were uniform in size;

q.) All the reactions considered in the work were promoted by the same catalyst.

Based on the above statements, the mass and energy balances of the process have been formulated and are presented below.

3.3. ENERGY BALANCE OF THE GAS PHASE IN THE REACTION ZONE

An energy balance for the temperature distribution was developed based on energy storage in the gaseous phase. Therefore, this balance equation is given as follows.

$$\rho_{g,sh} C_{p,g,sh} \left(V_{sg,r,shell} \frac{\partial T_{g,shell}}{\partial r_{shell}} + V_{sg,z,shell} \frac{\partial T_{g,shell}}{\partial z} \right) = 2\lambda_{g,r,shell} \frac{\partial^2 T_{g,shell}}{\partial r_{shell}^2} + \lambda_{g,z,shell} \frac{\partial^2 T_{g,shell}}{\partial z^2} - h_{gs,shell} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{3}{R_p} \left(T_{g,shell} - T_{s,shell} \right); 0 \le z \le L_z, 0 \le r_{shell} \le R_{shell}, r_{shell} = r_3 - r_2 \quad (1)$$

In Eq. (1), the first term is the convective heat flux in the radial (r) and axial (z) directions; The second term is the radial dispersion of heat (z); The third term is the axial dispersion of heat (z); The fourth term is the axial dispersion of heat (z); The fifth term is the gas-solid heat transfer; and, the sixth term is the gas-wall heat transfer. All terms of the equation are in kJ/m^{3}h.

Boundary conditions for Eq. (1) are given as follows.

- At the FBMR's inlet (z = 0);

$$\lambda_{g,z,sh} \left. \frac{\partial T_{g,sh}}{\partial z} \right|_{z=0^+} = \rho_{g,shell} C_{p,g,shell} V_{sg,z,shell} \left(T_{g,shell}\Big|_{z=0^+} - T_{op.}^{in} \right) \quad (2)$$

- At the FBMR outlet (z = Lz);

$$\left. \frac{\partial T_{g,shell}}{\partial z} \right|_{z=L_z} = 0 \quad (3)$$

- At the FBMR center (r_{shell} = 0);

$$\left. \frac{\partial T_{g,shell}}{\partial r_{shell}} \right|_{r_{shell}=0} = 0 \quad (4)$$

- At the Diameter center of the tubular membrane (r_{shell} = d_{mt}/2);

$$\lambda_{g,r,shell}\left.\frac{\partial T_{g,shell}}{\partial r_{shell}}\right|_{r_{shell}=d_{mt}/2} = h_{gs}\left(T_{g,shell}-T_m^{fg}\right)+J_{H2}C_{p,H_2}\left(T_{g,shell}-T_m^{fg}\right) \quad (5)$$

3.4. ENERGY BALANCE OF THE SOLID PHASE IN THE REACTION ZONE

An energy balance for the temperature distribution was developed based on energy storage in the solid phase. Thus, this balance equation is given as follows.

$$2\lambda_{s,r,shell}\frac{\partial^2 T_{s,shell}}{\partial r_{shell}^2}+\lambda_{s,z,shell}\frac{\partial^2 T_{s,shell}}{\partial z^2}=h_{gs,shell}\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon}\frac{3}{R_p}\left(T_{g,shell}-T_{s,shell}\right)+\rho_{cat.,shell}\frac{\left(1-\varepsilon_p\right)}{\varepsilon_p}\sum_{j=1}^{4}\left(-\Delta H_{fj},shell\right)\eta_j R_j \quad (6)$$

$$;0\le z\le L_z,\ 0\le r_{shell}\le R_{shell}, r_{shell}=r_3-r_2$$

In Eq. (6), the first term is the radial heat dispersion, the second term is the axial heat dispersion, the third term is the energy whose source is the reaction itself and the fourth term is the heat transfer between the liquid and gaseous phases.

Boundary conditions for Eq. (6) are given as follows.

- At the FBMR's inlet (z=0);

$$T_{s,shell}\Big|_{z=0^+}=T_{op.}^{in.} \quad (7)$$

- At the FBMR outlet ($z=L_z$);

$$\left.\frac{\partial T_{s,shell}}{\partial z}\right|_{z=L_z}=0 \quad (8)$$

- At the FBMR center (r = 0);

$$\left.\frac{\partial T_{s,shell}}{\partial r_{shell}}\right|_{r=0}=0 \quad (9)$$

- At the Diameter center of the tubular membrane (rshell = $d_{mt}/2$);

$$\lambda_{s,r,shell}\left.\frac{\partial T_{s,shell}}{\partial r_{shell}}\right|_{r=d_{mt}/2}=h_{\omega}\left(T_{s,shell}-T_m^{fg}\right)+J_{H_2,shell}C_{p,H_2}\left(T_{s,shell}-T_m^{fg}\right) \quad (10)$$

3.5. ENERGY BALANCE OF THE GASEOUS PHASE IN THE REACTION ZONE

Considering the gas phase, the chemical components are evaluated individually. Henceforth, there are mass balances for the components i = CH_4, H_2O, CO e CO_2:

$$V_{sg,r,shell}\frac{\partial C_{i,shell}}{\partial r_{shell}}+V_{sg,z,shell}\frac{\partial C_{i,shell}}{\partial z}=2D_{ax,r,i,shell}\frac{\partial^2 C_{i,shell}}{\partial r_{shell}^2}+D_{ax,z,i,shell}\frac{\partial^2 C_{i,shell}}{\partial z^2}+k_{gs,shell}\frac{(1-\varepsilon_{ex.})}{\varepsilon_{ex.}}\frac{3}{R_p}\left(C_{p,i,shell}^{surf.}-C_{i,shell}\right);0\le z\le L_z,\ 0\le r_{shell}\le R_{shell}, r_{shell}=r_3-r_2 \quad (11)$$

Considering the Eq. (11), the first and second terms are the convective mass flow in the radial (r) and axial (z) direction of the component i at the gas phase, respectively; The third and fourth term are the convective mass flow in the radial (r) and axial (z) direction of the component i in the gas phase, respectively; The fifth term are the gas-solid mass transfer.

Boundary conditions for Eq. (11) are given as follows.

- At the FBMR's inlet (z=0);

$$D_{ax,z,i,shell}\left.\frac{\partial C_{i,shell}}{\partial z}\right|_{z=0^+}=k_{gs,shell}\left(C_{i,shell}\big|_{z=0^+}-C_{i,shell}^{in.}\right) \quad (12)$$

- At the FBMR outlet ($z=L_z$);

$$\left.\frac{\partial C_{i,shell}}{\partial z}\right|_{z=L_z}=0 \quad (13)$$

- In the FBMR center (r = 0);

$$\left.\frac{\partial C_{i,shell}}{\partial r_{shell}}\right|_{r=0}=0 \quad (14)$$

- In the diameter center of the tubular membrane ($r_{shell} = d_{mt}/2$);

$$D_{ax,r,i,shell}\left.\frac{\partial C_{i,shell}}{\partial r_{shell}}\right|_{r=d_{mt}/2}=k_{gs,shell}\left(C_{i,shell}-C_{p,i,shell}^{surf.}\right)+\frac{k_{gs,shell}P_{i,surf.}}{P_{op}}\frac{\left(C_{H_2,shell}-C_{H_2,\delta}\right)}{1-X_{H_2,\delta}} \quad (15)$$

Since, H_2 and O_2 are elements that permeate through membranes; they have different mass balance, which are given by Eq. (16) below.

$$V_{sg,r,shell}\frac{\partial C_{i,shell}}{\partial r_{shell}}+V_{sg,z,shell}\frac{\partial C_{i,shell}}{\partial z}=2D_{ax,r,i,shell}\frac{\partial^2 C_{i,shell}}{\partial r_{shell}^2}+D_{ax,z,i,shell}\frac{\partial^2 C_{i,shell}}{\partial z^2}+\frac{(1-\varepsilon_{ex.})}{\varepsilon_{ex.}}$$
$$\frac{3}{R_p}k_{gs,shell}\left(C_{p,i,shell}^{surf.}-C_{i,shell}\right)-\frac{\pi}{L_z}J_{i,shell}\ ;0\le z\le L_z,0\le r_{shell}\le R_{shell},r_{shell}=r_3-r_2;i=H_2,O_2 \quad (16)$$

The first and second terms are the convective mass flow in the radial (r) and axial (z) direction of the component i at the gas phase, respectively; The third and fourth term are the convective mass flow in the radial (r) and axial (z) direction of the component i at the gas phase, respectively; The fifth term is the gas-solid mass transfer; The sixth term is to the removal of H2 through the palladium membrane or the passage of O2 by the perovskite membrane. All terms are in (kg|m^{3}h).

Boundary conditions for Eq. (16) are given as follows.

- At the FBMR's inlet (z=0);

$$D_{ax,z,i,shell}\left.\frac{\partial C_{i,shell}}{\partial z}\right|_{z=0^+}=k_{gs,shell}\left(C_{i,shell}\big|_{z=0^+}-C_{i,shell}^{in.}\right) \quad (17)$$

- At the FBMR outlet (z=L_z);

$$\left.\frac{\partial C_{i,shell}}{\partial z}\right|_{z=L_z}=0 \quad (18)$$

- At the FBMR center (r = 0);

$$\left.\frac{\partial C_{i,shell}}{\partial r_{shell}}\right|_{r=0}=0 \quad (19)$$

- At the Diameter center of the tubular membrane (r_{shell} = d_{mt}/2);

$$D_{ax,r,i,shell}\left.\frac{\partial C_{i,shell}}{\partial r_{shell}}\right|_{r=d_{mt}/2}=k_{gs}\left(C_{i,shell}-C_{i,perm}\right) \quad (20)$$

3.6. GENERAL EQUATIONS FOR THE PERMEATION ZONE

Hydrogen permeation through a palladium membrane can occur through different forms depending on the type of membrane. Two assumptions made are: the membrane is dense, and the hydrogen transport occurs through the solution-diffusion mechanism. In addition to membrane properties, the amount of hydrogen permeating through the membrane also depends on the driving force generated by the pressure differential between the two sides of the membrane.

The recovery of hydrogen in the permeation zone can be described through the mass and energy balances shown in Eqs. (21) and (25), respectively.

$$\frac{dY_{H_2,per.}}{dz} = \frac{2\pi R_m L_z}{\delta_m F^{in}_{CH_4}} Q_0 \exp\left(-\frac{E_{H_2}}{RT_{av.}}\right)\left(P^{0.5}_{H_2,per.} - P^{0.5}_{H_2,shell}\right) \quad (21)$$

Boundary conditions for Eq. (21) are given as follows.

- At the FBMR's inlet (outside the permeation zone, z=0);

$$Y_{H_2,per}\Big|_{z=0^+} = 0 \quad (22)$$

- At the FBMR's outlet (outside the permeation zone, z=L_z);

$$\left.\frac{dY_{H_2,per}}{dz}\right|_{z=L_z} = 0 \quad (23)$$

The values of hydrogen recovery make possible to obtain the concentration of hydrogen in the permeation zone according to Eq. (24) below.

$$C_{H_2,per.} = \frac{P_{op.,per.} Y_{H_2,per.}}{RT_{op.,per.}} \quad (24)$$

$$\frac{dT_{per.}}{dz} = \frac{\pi d_{shell}}{Y_{H_2,per.} F_{H_2,0} C^{per.}_{P,H_2}}\left[\frac{Q_0}{\delta_m}\exp\left(-\frac{E_{H_2}}{RT_{av.}}\right)\left(P^{0.5}_{H_2,per.} - P^{0.5}_{H_2,shell}\right)C^{per.}_{P,H_2} + U\frac{d_{per.}}{d_{shell}}\right]\left(T_{g,shell} - T_{per.}\right) \quad (25)$$

Boundary conditions for Eq. (25) are given as follows.

- At the FBMR's inlet (outside the permeation zone, z=0);

$$T_{per}\Big|_{z=0^+} = T_{per.,0} \quad (26)$$

- At the FBMR's outlet (outside the permeation zone, z=L_z);

$$\left.\frac{dT_{per}}{dz}\right|_{z=L_z} = 0 \quad (27)$$

4. NUMERICAL SOLUTION

A heterogeneous model has been developed based on the mass and energy balance in different zones of the reactor for the gaseous, solid and individual phases per component (mass balance). In order to

solve the mathematical modelling of the energy and mass balance equations of the gaseous and solid phases together with the boundary conditions, the Coupled Integral Equations Approach (CIEA) method (Menning, 1983; Correa, 1998; Cardoso, 2014) was applied to transform the Partial Differential Equations (PDEs) into ordinary differential equations (ODEs). It is possible to reduce the number of independent variables without the total loss of information of the variable eliminated from equations. In the context, the transformed equations are solved for more simple method.

5. RESULTS AND DISCUSSION

The investigation of autothermal reforming process of methane was done using a FBMR to analyze the hydrogen production, the conversion of methane as well as the temperature profiles in gas and solid phases. Figure 2 shows the catalyst temperature profiles in different radial coordinate. High temperatures have been observed near to the oxygen membrane while lower temperatures have taken place close to the membrane center. This occurs because the higher oxygen availability closer to the perovskite membrane, resulting in a more often methane combustion.

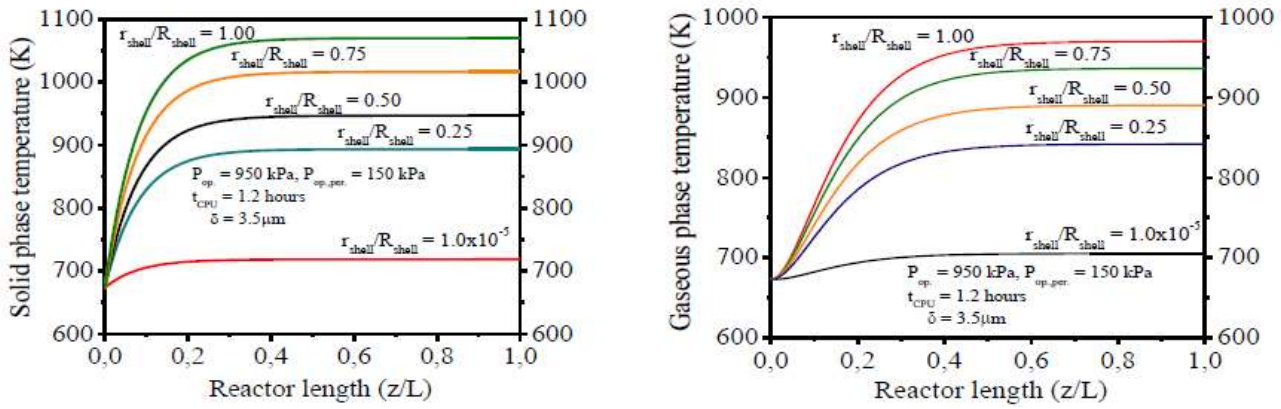


Figure 2. Profile temperatures for the solid phase (left) and for the gaseous phase (right).

Figure 3 shows the temperature profile of the gaseous phase in the reaction zone. As in Figure 2, the higher r_{shell}/R_{shell} value, the greater the proximity to the perovskite membrane. This trend is similar to the temperature profile of the solid phase: higher temperatures are observed near to the perovskite membranes. Note the he process begins at 670 K. Thus, the combustion reaction needs to occur to release the necessary amount of heat for the reforming reactions and the hydrogen production. In Figure 3, no hot spots have been observed; in other words, there was not any lack or excess of energy in any area of the reaction zone. It can also be observed that in the curves with higher temperatures, the stabilization take more time when compared with the lower ones. The operation temperature is a

crucial factor to ensure the process efficiency due to the endothermicity of the reforming reactions (1) and (2).

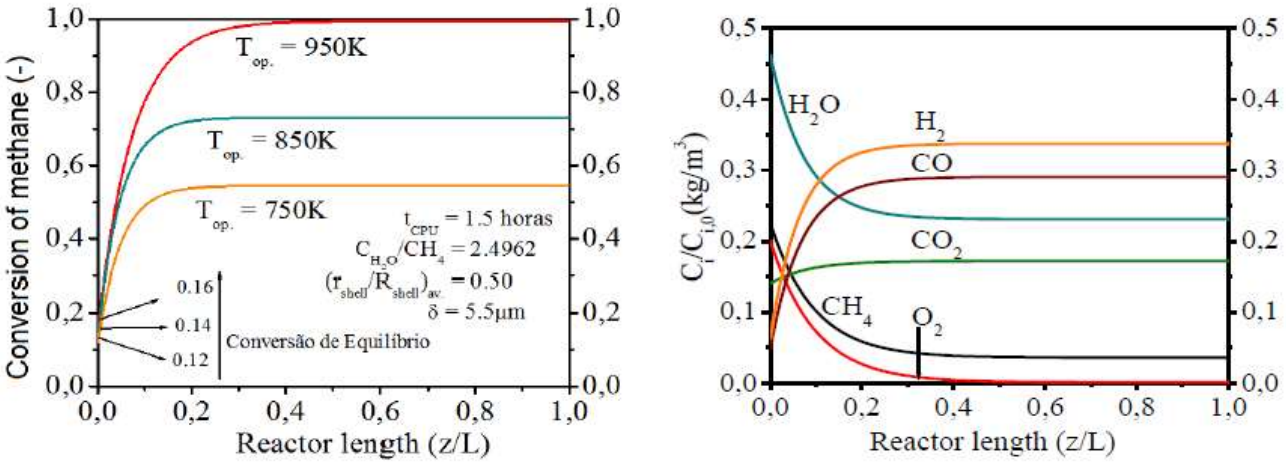
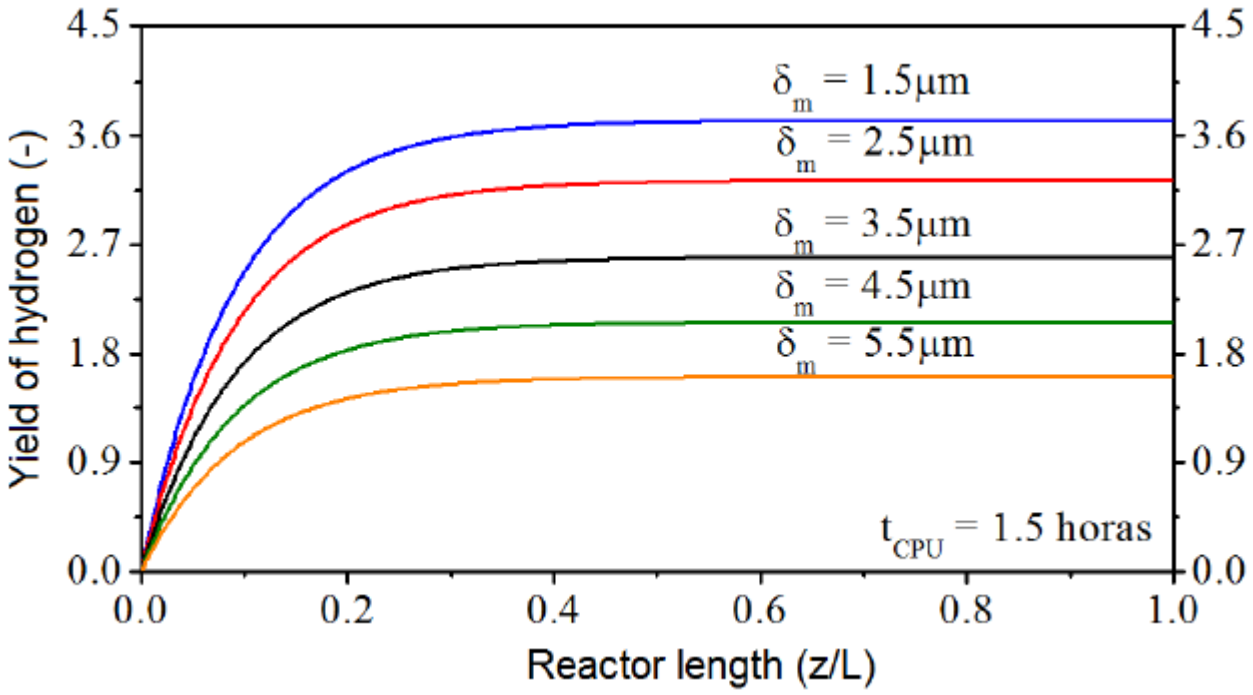


Figure 3. Methane conversion (left) and concentration profile of the components (right)

Figure 4 shows how hydrogen production evolves for different thicknesses as a function of reactor length. Note that the less the membrane thickness, the greater the hydrogen production. It is of paramount importance highlighting that as membrane thickness decreases, the hydrogen diffusion process is sped up.



0

Figure 4. Hydrogen production for different membrane thicknesses

6. CONCLUSIONS

The execution of this work resorted to the numerical methodology to analyze and appreciate the process of the autothermal methane reforming in a membrane reactor to produce hydrogen. It was possible to see through the temperatures and concentration profiles how they increase along the reactor's length and how they are distributed along the reactor length. The CIEA method is a valid resource to analyze two dimensional problems, allowing the researcher to make the mass and energy balance easier to solve without the loss of information. This paper reports an analysis and development of a mathematical model to analyze the production of hydrogen from the autothermal steam reforming of methane using FBMR. The numerical implementation has allowed based on a numerical method (CIEA) to carry out simulations of the mathematical model variables and, therefore, the results have permitted the following conclusions:

1. The mathematical model developed based on autothermal reforming of methane has allowed for analyzing the optimal conversion of methane at different temperatures.

2. The production of hydrogen was carried out using different membrane thickness and, thus, the production of hydrogen increases as the membrane thickness decreases.

REFERENCES

Caravella, A., Di Maio, F. P., Di Renzo, A., 2008. Optimization of membrane area and catalyst distribution in a permeative-stage membrane reactor for methane steam reforming. Journal of Membrane Science 321, p. 209-221.

Cardoso, S. de A., Macêdo, E. N., Quaresma, J. N.N., 2014. Improved lumped solutions for mass transfer analysis in membrane separation process of metals. International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol. 68, p. 599-611.

Correa, E. J., Cotta, R. M., 1998. Enchanced lumped-differential formulations of diffusion problems. Applied Mathematical Modelling 22, p. 137-152.

Cruz, B. M., Silva J. D., 2017. A two-dimensional mathematical model for the catalytic steam reforming of methane in both conventional fixed-bed and fixed-bed membrane reactors for the production of hydrogen. International Journal of Hydrogen, Vol. 42, 23670 – 23690.

De Carvalho, J. D. C. G., 2017. Numerical analysis of the autothermal reforming of methane to produce hydrogen in a fixed bed double membrane reactor. MSc dissertation, Polytechnic University of Pernambuco, Brazil.

Ebrahimi, H., Rahmani, M., 2017. Hydrogen production in membrane microreactor using chemical looping combustion: a dynamic simulation study. Int. J. Hydrogen Energy, 42: 265-278.

Gallucci, F., Basile, A., 2008. Pd-Ag membrane reactor for steam reforming reactions: a comparison between different fuels. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 33: 1671-1687.

Gil, A. G., 2015. Ni/SBA-15 catalysts for combined steam reforming and water gas shift - prepared for use in catalytic membrane reactors. Applied Catalysis A: General 506, p.188-196.

Halabi, M. H., 2008. Modeling and analysis of autothermal reforming of methane to hydrogen in a fixed bed reformer. Chemical Engineering Journal 137, p. 568-578.

Hernández, M.A., Lozada, F., Azcue, J. L., Torrico, J. A., Sguarezi, A. J., 2016. Battery Energy Storage System Applied to Wind Power System Based on Z-Sourcer Inverter Connected to Grid. IEEE Latin America Transactions, 14: 4035-4041.

Kiriakides, A., 2014. Enhancement of pure hydrogen production through the use of a membrane reactor. International Journal of Hydrogen Energy 39, p. 4749-4760.

Levalley, T. L., Richard, A. R., Fan, M., 2014. The progress in water gas shift and steam reforming hydrogen production technologies – a review. International Journal of Hydrogen Energy 39, p.16983-17000.

Marcoberardino, 2015. Fixed bed membrane reactor for hydrogen production from steam methane reforming: experimental and modeling approach. International Journal of Hydrogen Energy 40, 2015, p 7559-7567.

Menning, J., Auerbach, T., Halg W., 1983. Two-point hermite approximations for the solution of linear initial value and boundary value problems. Computer methods in applied mechanics and engineering 39, p. 199-224.

Molina, D.L., Vidal, J. R., Gonzáles, F., 2017. Mathematical Modeling Based on Exergy Analysis for a Bagasse Boiler. IEEE Latin America Transactions, 15: 65- 74.

Rodríguez, M. I., Perdenera, M. N., Borio. D. O., 2012. Two-dimensional modeling of a membrane reactor for ATR of methane. Catalysis Today, Vol. 193, 137-144.

Settar, A., Nebbali, R., Madani, B., Abboudi, S., 2017. Numerical study on the effects of the macropatterned active surfaces on the wall-coated steam methane reformer performances. Int. J. Hydrogen Energy, 2017; 42: 1490-1498.

Silva, J. D., Abreu, C. A. M., 2016. Modelling and simulation in conventional fixed-bed and fixed-bed membrane reactors for the steam reforming methane. International Journal of Hydrogen Energy 41, p. 11660-11654.

Capítulo 7

10.37423/220606135

NEW APPROACH OF THE STEAM REFORMING OF TOLUENE FOR A SOLAR-POWERED REFORMER SYSTEM: MATHEMATICAL MODELLING AND COMPUTER SIMULATION

Jornandes Dias da Silva — *Universidade de Pernambuco - UPE*

Sérgio Mário Lins Galdino — *Universidade de Pernambuco - UPE*

Abstract: The heat and mass transfer processes of the steam reforming of toluene (SRT) in a solar thermochemical reactor (STR) have been numerically studied. The mathematical modeling is focused on the heat and mass transfer phenomena integrated to thermochemical kinetic model in STR. The action of several parameters including the superficial velocity (V_{sg}), residence time (tr) and operating temperature (T_{op}.) were evaluated. As results, when the Vsg is increased, the temperature profiles of the gas phase are remarkably decreasing. The reactant mole concentration (C_7H_9 and H_2O) distributions decrease sharply along the STR length. On the other hand, product mole concentration distributions increase remarkably along the STR length. According to simulated results, the overall conversions of C_7H_9 reach the maximum value of 94.58% at the operating time of 3.0 hours. The dimensionless flow rate (DFR) of (H_2 and CO) products is remarkably increased with the operating temperature and the maximum values of H_2 and CO can be achieved 1.6521, 0.2548 at 1250K.

***Keywords*:** Modelling, Energy, Simulation, Thermochemical.

1. INTRODUCTION

Solar energy is used as a renewable energy sources in recent years because of the environmental problems against conventional power generation methods that depend on fossil fuels. The issues of fossil fuel depletion and climate change have resulted in development of solar industrial process solutions. Reforming system which makes use of solar heat to drive high temperature endothermic chemical reactions are known as solar thermochemical processes (Dolan et al., 2016). Solar thermochemical reforming is based in the use of concentrated solar energy as a heating source of high temperature for conducting an endothermic chemical transformation (Yu and Reitz, 2019; Abdesslem et al., 2013). The solar reforming technology can be employed to produce renewable energies (such as solar hydrogen) from solar thermochemical reaction combinations.

As an emerging energy technology, solar driven steam reforming of toluene (SRT) can be considered as a promising process for producing solar hydrogen (H2). The solar driven toluene reforming is based on the utilization of concentrated solar irradiation (CSI) as an energy source to maintain high operating temperature. Accordingly, it was defined the concept of solar thermochemical reactor (STR) to study the SRT process (Modest, 2013). STR is an important and valuable device for reforming process where many applications can be carried out at high operating temperature. The modelling of STRs is still an open issue, thus the topic is a very actual subject for renewable energy engineering (Ceylan et al., 2017). Usually, physical and chemical parameters are simultaneously coupled in the mathematical model through the fluid-solid mass transfer, fluid-solid heat transfer, momentum transfer and chemical reactions processes (Chen et al., 2018). In this context, mathematical models are efficiently used as tool to analyze the reactor design and operating conditions from STR behavior.

In this work, a mathematical model has been developed to investigate the heat and mass transfer phenomena coupled with thermochemical reaction kinetics in STR. The performance from STR using the SRT process is numerically investigated in terms of the temperature profiles in the gaseous phase. In addition, the reactant and product distributions, effect of the operating time on the overall conversions of toluene, and the dimensionless flow rate (DFR) of H2 relative to initial concentration of toluene, respectively

2. PHYSICAL MODEL

2.1. KINETIC MECHANISM

In this study, the SRT reaction was considered as follows.

$$C_7H_9 + 7H_2O \leftrightarrow 7CO + 11H_2\,;\ \Delta H^0_{298K} = +869.10\,kJ/mol \qquad (1a)$$

The component models of these reactions are defined as toluene (C7H8), oxygen (O2), hydrogen (H2), carbon and monoxide (CO).

2.2. THERMOCHEMICAL MODELLING

The kinetic model of the global rate is given as follows.

$$R_{SRT} = k_r C_{C_7H_9}\,;\ k_r = k_{r,0}\exp\left(\frac{E_a}{RT_g}\right) \qquad (1b)$$

Where R_{SRT} (kmol/kg_{cat} sec) is the global reaction rate, kr (m^3/kgcat sec) is the constant of the global reaction rate (Eq. (1)), C_{C7H9} (kmol/m^3) is the concentration of toluene, respectively; kr,0 (m3/kgcat sec) is the frequency factor, Ea (kJ/kmol) is the activation energy, R (kJ/kmol K) is the universal gas constant, T_g (K) is the gas phase, respectively.

The net rates of each chemical components (ri, i = CH_4, H_2O, CO and H_2) are computed in Table 1 and can be found in Reference (Cruz and Silva, 2017).

Table 1: Net rates of components i from Eq. (1).

Components	Equations of net rates	Components	Equations of net rates
C_7H_9	$r_{C_7H_9} = -\eta_1 R_{SRT}$	CO	$r_{CO} = +7\eta_1 R_{SRT}$
H_2O	$r_{H_2O} = -7\eta_1 R_{SRT}$	H_2	$r_{H_2} = +11\eta_1 R_{SRT}$

2.3. THERMOCHEMICAL PROCESS

In the last two decades, Researches have proven the efficient use of solar thermal energy for driving highly endothermic reforming reactions. For this purpose, a schematic setup (see Fig. 1) was employed to study the SRT process in STR.

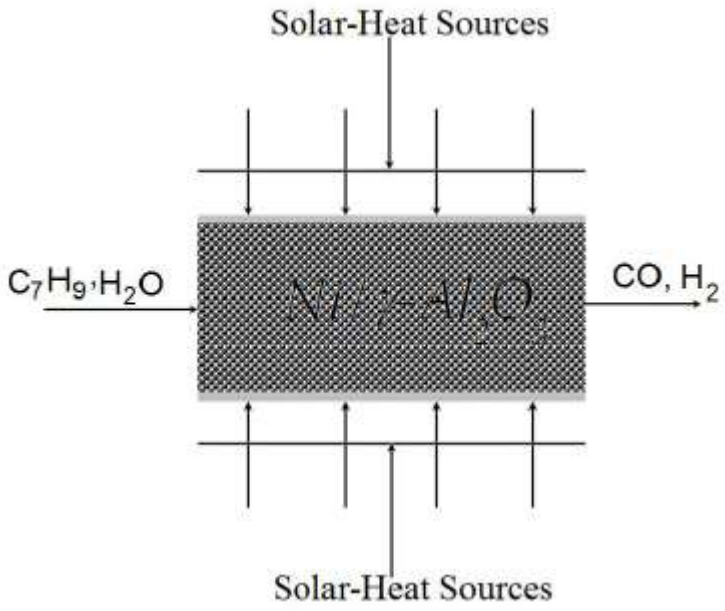


Fig. 1: schematic setup from STR

2.4. STR MODELLING

The main purpose of this section is the development of a precise mathematical model that will be able to simulate the behavior of the SRT processing system. To evaluate the key variables of the developed mathematical modelling, we adopt the following assumptions: (i) ideal gas phase, (ii) axial dispersion inside from STR, (iii) no diffusion phenomena of chemical components at the catalyst surface and inside the catalyst occur, (iv) constant STR pressure (no pressure drop in the STR) and constant superficial velocity, (v) STR operates under dynamic regime, (v)) porosity in the axial direction from STR was considered constant, (vi) constant physical properties (density, catalyst weight, uniform particle sizes) over the range of operating conditions from STR, respectively. Based on the above assumptions, the energy and mass equations (inside from STR) are formulated as follows.

- Energy balance in the gas phase;

$$\sum_{i=1}^{4}\rho_i C_{p,i}\frac{\partial T_g}{\partial t}+\frac{4q_g}{\pi d_c^2}\sum_{i=1}^{4}\rho_i C_{p,i}\frac{\partial T_g}{\partial z_j}=\left(\lambda_g\left(T_g\right)+\frac{16n^2\sigma T_\infty^3}{3k_R}\right)\frac{\partial^2 T_g}{\partial z_j^2}+h_{gs}\frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b}\frac{3}{R_p}\left(T_g-T_s\big|_{r=R_p}\right)+\Delta H_1\eta_1 R_{SRT} \qquad (2a)$$

In the Eq. (2a), ρ_i (kg/m^3) is the density of the gaseous mixture, Tg (K) is the temperature of the gaseous phase, Cp,i (kJ/kg K) is the molar heat capacity at constant pressure of the gaseous mixture, λ_g (W/m K) is the gas thermal conductivity, n (-) is the refractive index, σ (W/m^2 T^4) is the Stefan-

Boltzmann constant, T_∞ (K)) is the ambient temperature, kR (m^{-1}) is the Rosseland extinction coefficient in porous medium, hgs (W/m^2 K) is the gas-solid heat transfer coefficient, ε_b (m^3gas/m^3reactor) is the void fraction of bed, rp (m) is the particle radius, Ts (K) is the temperature of the solid phase, ΔH_1 (kJ/kmol) is the heat of reaction, η_1 (-) is the effectiveness factor from Eq. (1), respectively.

The suitable initial and boundary conditions from Eq. (2a) are given as follows.

- initial condition, i.e., t = 0; the inlet face surface from STR, i.e., z = 0+; at the outlet face surface from ST- μPB reactor, i.e., z = Lz;

$$T_g\big|_{t=0,0\le z\le L_z} = 0 \tag{2b}$$

$$\lambda_g\left(T_g\right)\frac{\partial T_g}{\partial z_j}\bigg|_{z=0^+,t\ge 0} = \frac{4q_g}{\pi d_c^2}\sum_{i=1}^{4}\rho_i C_{p,i}\left(T_g\big|_{z=0^+,t\ge 0} - T_{g,in}\right) \tag{2c}$$

$$\frac{\partial T_g}{\partial z_j}\bigg|_{z=L_z,t\ge 0} = 0 \tag{2d}$$

- Mass balance of components i (i = C_7H_8, H_2O, CO and H_2) in STR;

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{4q_g}{\pi d_c^2}\frac{\partial C_i}{\partial z_j} = D_{ax,i}\frac{\partial^2 C_i}{\partial z_j^2} + \frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b}\eta_1\sum_{i=1}^{4}\rho_i r_i;\ 0\le z\le L_z, t>0 \tag{3a}$$

In Eq. (3a), Ci ($kmol/m^3$) is the concentration of components i in the gas phase, q_g (m^3/sec) is the gas flow rate, d_c (m) is the inner diameter from STR, $D_{ax,i}$ (m^2/sec) is the axial mass dispersion coefficient of components i, ri ($kmol/kg_{cat}$. sec) is the net rates from components i, respectively.

The suitable initial and boundary conditions from Eq. (3a) are reported as follows.

- Initial condition, .i.e., t = 0; at the inlet face from ST-μPB reactor, i.e., z = 0^+; at the outlet face from ST-μPB reactor, i.e., z = Lz;

$$C_i\big|_{t=0,0\le z\le L_z} = 0 \tag{3b}$$

$$\varepsilon_b D_{ax,i}\frac{\partial C_i}{\partial z_j}\bigg|_{z=0^+,t\ge 0} = \frac{4q_g}{\pi d_c^2}\left(C_i\big|_{z=0^+,t\ge 0} - C_{i,in}\right) \tag{3c}$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial z_j}\bigg|_{z=L_z,t\ge 0} = 0 \tag{3d}$$

3. APPLICATION OF THE LAPLACE TRANSFORM

The Laplace transform of unknown functions ($T_g(zj,t)$ and $C_i(z_j,t),\ t \geq 0$) is defined by the integrals (if they exists) from "Eqs. (5a)-(5c)" and these equations can be found in Ref. (Silva et al., 2019). On the other hand, the Laplace transform of the time derivative from partial differential (PD) equations is given by "Eqs. (5d)-(5f)" and these equations are also met in Ref. (Silva et al., 2019). Therefore, Eqs. (2a)-(3d) were transformed to ordinary differential equations (ODEs) in together with their prescribed initial and boundary conditions. As results, transformed equations are reported as follows.

- Energy balance for the gas phase in the Laplace domain;

$$\left(\lambda_g\left(T_g\right)+\frac{16n^2\sigma T_\infty^3}{3k_R}\right)\frac{d^2\bar{T}_g\left(z_j,s_k\right)}{dz_j^2}-\frac{4q_g}{\pi d_c^2}\sum_{i=1}^{4}\rho_i C_{p,i}\frac{d\bar{T}_g\left(z_j,s_k\right)}{dz_j}+\left(h_{gs}\frac{\left(1-\varepsilon_b\right)}{\varepsilon_b}\frac{3}{R_p}-s_k\sum_{i=1}^{4}\rho_i C_{p,i}\right)$$
$$\bar{T}_g\left(z_j,s_k\right)-h_{gs}\frac{\left(1-\varepsilon_b\right)}{\varepsilon_b}\frac{3}{R_p}\bar{T}_s\left(z_j,s_k\right)\Big|_{r=R_p}=0 \qquad (4a)$$

The boundary conditions from Eq. (4a) are transformed in the Laplace domain as follows.

$$\frac{d\bar{T}_g\left(z_j,s_k\right)}{dz_j}\Big|_{z_j=0^+,s_k\geq 0}=\frac{4q_g\sum_{i=1}^{4}\rho_i C_{p,i}}{\pi d_c^2\lambda_g\left(\bar{T}_g\right)}\left(\bar{T}_g\left(z_j,s_k\right)\Big|_{z_j=0^+,s_k\geq 0}-\frac{\bar{T}_g\left(z_j\right)}{s_k}\right) \qquad (4b)$$

$$\frac{d\bar{T}_g\left(z_j,s_k\right)}{dz_j}\Big|_{z_j=L_z,s_k\geq 0}=0 \qquad (4c)$$

- Mass balance of chemical components i in the Laplace domain;

$$D_{ax,i}\frac{d^2\bar{C}_i\left(z_j,s_k\right)}{dz_j^2}-\frac{4q_g}{\pi d_c^2}\frac{d\bar{C}_i\left(z_j,s_k\right)}{dz_j}-s_k\bar{C}_i\left(z_j,s_k\right)+\frac{\left(1-\varepsilon_b\right)}{\varepsilon_b}\eta_1\sum_{i=1}^{4}\bar{r}_i\left(z_j,s_k\right)=0 \qquad (5a)$$

The boundary conditions from Eq. (5a) are shown in the Laplace domain as follows.

$$\varepsilon_b D_{ax,i}\frac{d\bar{C}_i\left(z_j,s_k\right)}{dz_j}\Big|_{z_j=0^+,s_k\geq 0}=\frac{4q_g}{\pi d_c^2}\left(\bar{C}_i\left(z_j,s_k\right)\Big|_{z_j=0^+,s_k\geq 0}-\frac{\bar{C}_i\left(z_j\right)}{s_k}\right) \qquad (5b)$$

$$\frac{d\bar{C}_i\left(z_j,s_k\right)}{dz_j}\Big|_{z_j=L_z,s_k\geq 0}=0 \qquad (5c)$$

3.1. NUMERICAL SOLUTION OF TRANSFORMED EQUATIONS

The mathematical difficulties for solving a system of nonlinear ordinary differential equations are great due to the numerical stability. In view that, some numerical methods have been used to investigate numerical solutions. The selection of numerical method is dependent on the desired accuracy as well as concerns about the stability and robustness of the system while maintaining computational efficiency (Silva, 2015). In this study, the system of the transformed equations (Eqs. (4a) - (5c)) in jointly with the boundary conditions are discretized by finite volume (FV) method. After the discretization from the transformed equations using VF method, the inverse Laplace transformation is applied (Teles and Silva, 2015). The trapezoidal method was used to approximate the transformed functions in time domain and details can found in Ref. (Silva and Oliveira, 2012). It is found that the variation of integration step has negligible influence on the results obtained of this work. Therefore, an integration step of 10-6 was used to reach all the simulated results in this article.

4. RESULTS AND DISCUSSIONS

4.1. PARAMETERS OF THE MATHEMATICAL MODEL

A computational algorithm using the FORTRAN 95 was elaborated by the authors to solve the model equations mentioned in this work. Therefore, operating conditions, kinetic parameters, energy parameters, mass parameters for simulating the SRT process variables are presented in Table 2. As results, some

physical parameters are defined as function of the operating temperature. Thus, these physical parameters were obtained at the operating temperature of the SRT process.

Table 2: Operating conditions, kinetic parameters and mass parameters.

Categories	Properties	Numerical Values
Operation Conditions	Operating pressure (atm)	1.01
	Operating temperature (K)	1800
	Gas flow rate (m^3/sec)	$3.5x10^{-5}$ -5.5 $x10^{-5}$
	Reactor diameter (d_c)	0.032
	Reactor length (m)	0.14
Kinetic parameters	Activation Energy (kJ/kmol K)	196
	Universal Constant of gases (m^3 atm/kmol K)	8.314
	Frequency Factor (m^3/kg_{cat} sec)	$2.26x10^{13}$
Energy parameters	Density of the gaseous mixture (kg/m^3)	0.793
	Molar heat capacity of the gaseous mixture ((kJ/kg	1.079
	K)	0.40
	STR diameter (mm)	109.123
	Gas thermal conductivity (W/m K)	$2.67x10^{-8}$
	Stefan-Boltzmann constant ($W/m^2 T^4$)	300
	Ambient temperature (T_∞, K)	$1.738x10^4$
	Rosseland extinction coefficient (m^{-1})	
Mass parameters	Initial concentration of C_7H_9 ($kmol/m^3$)	0.1501
	Initial concentration of H_2O ($kmol/m^3$)	0.5892
	Initial concentration of H_2 ($kmol/m^3$)	$1.31x10^{-5}$
	Initial concentration of CO ($kmol/m^3$)	$1.06x10^{-8}$
	Axial mass dispersion coefficient of C_7H_9 (m^2/sec)	$6.14x10^{-6}$
	Axial mass dispersion coefficient of H_2O (m^2/sec)	$2.97x10^{-5}$
	Axial mass dispersion coefficient of H_2 (m^2/sec)	$9.02x10^{-6}$
	Axial mass dispersion coefficient of CO (m^2/sec)	$2.01x10^{-5}$
	Void fraction of bed (m^3gas/m^3reactor)	0.41
	Effectiveness factor (-)	0.0139 (1250K)

4.2. TEMPERATURE PROFILES AND REACTANT AND PRODUCT DISTRIBUTIONS

A mathematical model is developed based on heat and mass transfer processes coupled to the kinetic model of the SRT process in STR. Figs. 2 and 3 show the temperature profiles and reactant and product profiles from SRT.

Fig. 2 shows the temperature profiles of the gas phase along STR length with different inlet superficial velocity (V_{sg}). As it can be seen in Fig. 2, five different V_{sg} (0.90 - 1.90 m/sec) are used to check the

effect of these V_{sg} on the temperature the temperature in the gas phase. The temperature profiles of the gas phase decreases from 1800K as the V_{sg} increases. For example, the temperature profiles of the gas phase is of

1242.37K when the V_{sg} is of 0.90 m/sec while it decreases to 1017.91K when the Vsg increases to 1.90 m/sec. Furthermore, the thermal equilibrium temperature on the gas outlet surface increases with the decrease of the Vsg to keep total energy conservation of the SRT process. As consequence, the increase of the V_{sg} can effectively decrease the temperature in the gas phase and temperature gradient which in turn can increase the safety of the fixed bed of the STR.

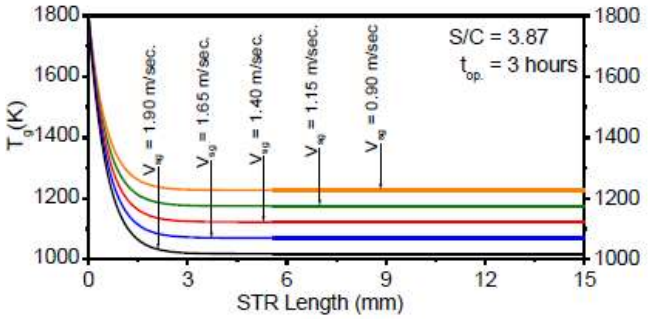


Fig. 2: Comparisons of the temperature profiles of the gas phase along the STR length on Ni/γ-Aℓ2O3.

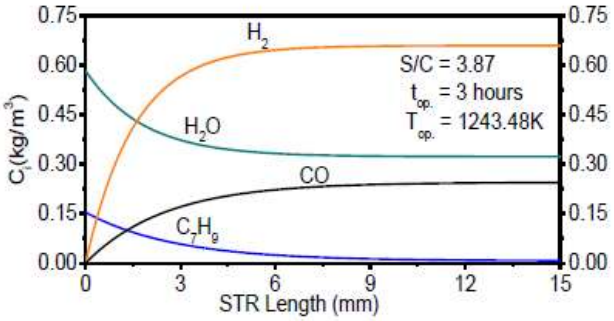


Fig. 3: Reactant and product distributions along the STR length on Ni/γ-Aℓ2O3.

Fig. 3 reports the reactant and product distributions along the fixed bed of the porous medium STR with radiative heat loss. As it was observed in this figure, the reactant mole concentration (C_7H_9, H2O) distributions decrease sharply along the fixed bed and then reactant mole concentration distributions have small fluctuation along the fixed bed up to the gas outlet surface. The mole concentration of H2 increases remarkably due to the thermal energy storage in the gaseous mixture and it reaches its maximum value and then it follows constant up to the outlet surface. On the other hand, the mole concentration of CO increases more slowly along the fixed bed and it achieves its maximum value and so it follows constant up to the gas outlet surface.

4.3. CONVERSIONS OF C_7H_9 AND DRT OF H_2 AND CO

The SRT process can be characterized by the overall conversion of C_7H_9 on the model reaction. After reaching the stable levels of temperatures and concentrations of reactants and products, the overall conversion of C_7H_9 can be computed by Eq. (6a) below.

$$Conver.\ of\ C_7H_8 = 1 - \frac{C_{C_7H_8}}{C_{C_7H_8,0}} \tag{6a}$$

Fig. 4 shows the effect of the operating time on the overall conversion of C_7H_9 on the model reaction at operating conditions of 650 kPa and 1243.48K along the fixed bed from STR with radiative heat loss. beyond that, results of the overall conversion of C_7H_9 on the model reaction were computed at five different operating times. From Fig. 4, the overall conversion of C_7H_9 is achieved to be at the center of outlet surface with the values of 0.0000 (t_1 = 0.00 hour), 0.5204 (t_2 = 1.0 hour), 0.6873 (t_3 = 1.5 hours), 0.8158 (t_4 = 2.0 hours), and 0.9467 (t_5 =3.0 hours), respectively.

The dimensionless flow rate (DFR) of H_2 relative to initial concentration of C_7H_9 can be used as suitable me to compute the amount of H2 in the SRT process. Thus, the calculation of this DFR is carried out by Eq. (6b) as follows.

$$DFR\ of\ H_2 = \frac{C_{H_2}}{C_{C_7H_8,0}} \tag{6b}$$

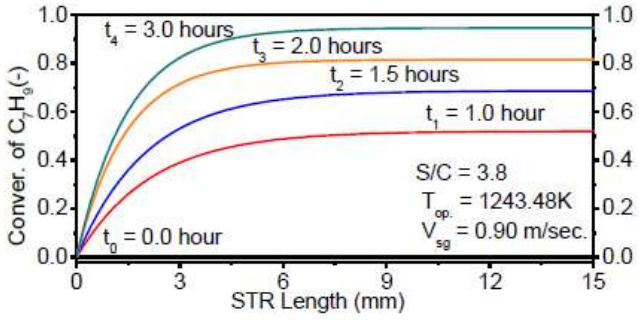


Fig. 4: Effect of the operating time on conversions of C_7H_9 along the STR length of the SRT reaction on Ni/γ-Aℓ2O3 (dp,av. = 96□m) with 9% Ni loading.

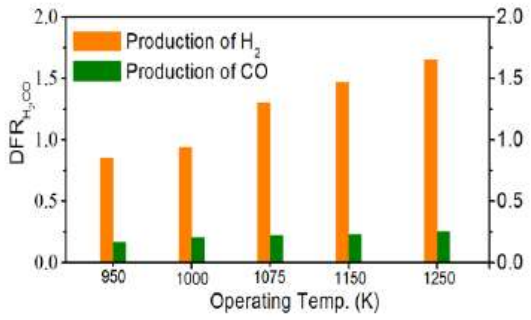


Fig. 5: Effect of the operating temperature on the DRT of H2 and CO of the SRT on Ni/γ-Aℓ2O3 (dp,av. = 96□m) with 9% Ni loading.

Fig. 5 shows the effect of the operating temperature on the DFR of H_2 of the SRT process with radiative heat loss. The DFR of H_2 increases with the increase the operating temperature due to endothermicity of the SRT reaction (Eq.(1a)). As it can be seen in Fig. 5, this fact leads to higher DFR of H_2 at higher operating temperature.

5. CONCLUSIONS

The heat transfer and thermochemical performance of the SRT process are numerically investigated with radiative heat loss. A mathematical model was developed to simulate the heat and mass transport coupled with thermochemical reaction kinetic. For this purpose, the finite volume method was used to solve the mathematical model.

1. The temperature profiles of the gas phase are sharply affected by the Vsg. As results, reaction temperature at the outlet surface region from the STR has varied of $1017.19 < T_{react.} < 1243.48K$.

2. The reactant (C7H9 and H2O) distributions decrease sharply along the STR length while product (H_2 and CO) distributions increase remarkably along the STR length.

3. The overall conversion of C_7H_9 had reached a value of 94.58% at the operating time of 3.0 hours.

4. The DFR of products (H_2 and CO) is remarkably increased with the operating temperature and its maximum values had reached 1.6521 and 0.2548 at 1250K.

REFERENCES

Abdesslem J, Khalifa S, Abdelaziz N, Abdallah M, 2013, Radiative properties effects on unsteady natural convection inside a saturated porous medium. Application for porous heat exchangers, Energy, 61, 224- 233.

Cruz B M, Silva J D, 2017, A two-dimensional mathematical model for the catalytic steam reforming of methane in both conventional fixed-bed and fixed-bed membrane reactors for the Production of hydrogen, Int J Hydrogen Energy, 42, 23670-23690.

Ceylan I, Gurel A E, Ergun A, 2017, The mathematical modeling of concentrated photovoltaic module temperature. Int J Hydrogen Energy, 42, 19641-19653.

Chen X, Wang F, Yan X, Cheng Z, Han Y, Jie Z, 2018, Thermal and chemical analysis of methane dry reforming in a volumetric reactor under highly concentrated solar radiation, Sol Energy, 162, 187-195.

Dolan M D, Beath A C, Hla S, Way J D, Abu El Hawa H W, 2016, An experimental and techno-economic assessment of solar reforming for H2 production. Int J Hydrogen Energy, 41, 14583-14595.

Modest M F, 2013, Radiative Heat Transfer. Burlington: Academic Press, third ed.

Silva P. B. A, Carvalho J. D. C. G, Silva J. D, 2019, Hydrogen adsorption on Ni/□-Aℓ2O3 in a fixed-bed adsorber: Experimental validation and numerical modelling. Int J Hydrogen Energy, 44, 304-317.

Silva J. D, 2015, Numerical modelling for a catalytic trickle-bed reactor using Laplace transform technique. Chem Eng Trans, 43, 1573-1578.

Silva J. D, Oliveira C B, 2012, Fluidynamics modelling for a fixed bed gasifier using Laplace transform finite difference method. Proc Eng, 42, 753-769.

Teles V. H. B, Silva J. D, 2015, Pressure swing adsorption technology using 5A zeolite for the removal of H2S in the fixed bed reactor. Chem Eng Trans, 43, 1111-1116.

Yu Z, Reitz R D, 2019, Numerical investigation of radiative heat transfer in internal combustion engines. Appl Energy, 235,147-163.

Capítulo 8

10.37423/220606136

MATHEMATICAL MODELLING FOR THE STORAGE PROCESS OF HYDROGEN IN A CATALYST (ZSM-5)-ASSISTED FIXED BED REACTOR: ADSORPTION AND SIMULATION

Jornandes Dias da Silva — *Universidade de Pernambuco - UPE*

Sérgio Mário Lins Galdino — *Universidade de Pernambuco - UPE*

Abstract: A physical model for an adsorption column was analyzed with the objective of studying H_2 behavior at the solid particle micropores on ZSM-5. A mathematical model was developed for the adsorption column, which is formed by a coupled partial differential equation system. The simultaneous equations of the mathematical model were solved numerically by the implicit finite difference and orthogonal collocation methods. The numerical techniques used were enough efficient and easy of implementing. The numerical results show a sensibility analysis of H2 in adsorption column with different initial concentration of H_2. The computation code was validated by one additional experiments encountered in the literature.

Keywords: Finite Difference, Orthogonal Collocation, Adsorption, Simulation, Hydrogen.

1. INTRODUCTION

The steam reforming, the reforming with CO_2 and the partial oxidation are important processes for the production of synthesis gas, i.e., a H_2 and CO mixture. H_2 produced of these processes is of large interest for the automobilist industry. The storage of H2 gas is a process many complicated; an option is the storage of H_2 at the catalytic micropores by adsorption (Poirier et al., 2001; Ströbel et al., 1999).

A mathematical model to describe the adsorption storage process of H_2 in a fixed bed column is considered, taking into account effects as axial dispersion in column, intraparticle diffusion at the micropores of the catalytic particles and the rate of change of adsorbed H_2 concentration. Therefore, the mathematical model is formed by a coupled partial differential equation system to analyze the behavior of H_2 component within the adsorption column, as well as within the solid phase and adsorbed H_2 at the surface of the catalytic particles (Silva et al., 2003).

The numerical solution of the partial differential equation system was accomplished with the implicit finite difference and orthogonal collocation methods (Raghavan and Ruthven, 1986; Lee et al., 1999; Ma and Guiochon, 1991; Raghavan et al., 1986). Equation of H_2 component and equation of the adsorption kinetics are both linear equations, and then they were solved by the implicit finite difference method. Equation for H_2 into solid phase is a nonlinear equation; soon it was solved by the orthogonal collocation method.

The objective of this study is used to analyze a two-phase gas-solid model in an adsorption column that allows the simulation of the adsorption of H_2 on ZSM-5. It was realized a sensibility analysis at different initial concentration of H_2. The computer code was validated by comparison using data of the literature.

2. PHYSICAL MODEL

A physical model for the storage of H_2 was presented. In this model, pure H_2 is injected in the gaseous phase (N2) directly according the prototype showed in Fig. (1) below.

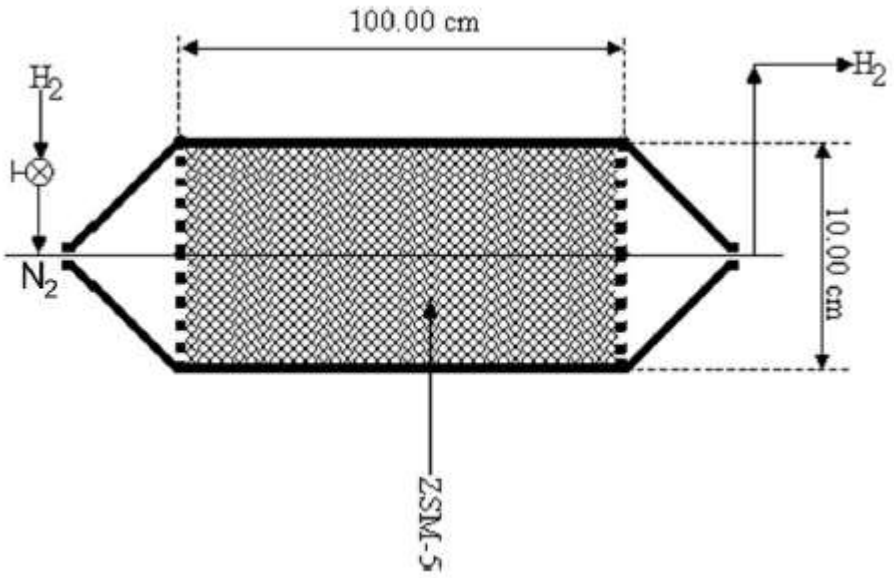


Figure 1: Physical model for the fixed-bed adsorption reactor

3. MATHEMATICAL MODELLING

3.1. MASS BALANCE OF H2 IN THE GASEOUS PHASE

A mathematical model was developed for H_2 component, which has been investigated with the following assumptions: (i) the physical properties of the fluid phase are constant; (ii) there is no radial concentration gradient in the adsorption column; (iii) the flow pattern for H_2 is a plug flow with axial dispersion; (iv) a diffusion pattern for H_2 at the micropores of the solid particles was considered; (v) a kinetic pattern for the adsorbed H_2 at the surface of the solid particles was selected. Based in these assumptions, the conservation governing equations for H_2 component can be combined into the following form:

- Mass balance of H_2;

$$\frac{\partial C_{H_2}}{\partial t} + V_g \frac{\partial C_{H_2}}{\partial z} = D_{z,H_2} \frac{\partial^2 C_{H_2}}{\partial z^2} - k_{m,H_2} \frac{3}{r_p}(1-\varepsilon_i)\left(C_{H_2} - C_{H_2,P}\Big|_{r=R}\right) \quad (1a)$$

- Initial and boundary conditions;

$$C_{H_2}\Big|_{t=0} = C_{H_2,0} \tag{1b}$$

$$D_{z,H_2}\frac{\partial C_{H_2}}{\partial z}\Big|_{z=0^+} = V_g\left(C_{H_2}\Big|_{z=0^+} - C_{H_2,0}\right) \tag{1c}$$

$$\frac{\partial C_{H_2}}{\partial z}\Big|_{z=L} = 0 \tag{1d}$$

3.2. MASS BALANCE OF H_2 INSIDE ZSM-5

A governing equation of the adsorption of H_2 in the solid phase is built based on the mechanism of the gas-solid mass transfer as follows.

- Mass balance for H2 within micropores of the solid phase;

$$\frac{\partial C_{H_2,p}}{\partial t} = D_{eff,H_2}\left(\frac{\partial^2 C_{H_2,p}}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial C_{H_2,p}}{\partial r}\right) - \frac{\partial q_{H_2,ad}}{\partial t} \tag{2a}$$

- Initial and boundary conditions;

$$C_{H_2,p}\Big|_{t=0} = 0 \tag{2b}$$

$$\frac{\partial C_{H_2,p}}{\partial r}\Big|_{r=0} = 0 \tag{2c}$$

$$D_{eff,H_2}\frac{\partial C_{H_2,p}}{\partial r}\Big|_{r=R} = k_{m,H_2}\left(C_{H_2,g} - C_{H_2,p}\Big|_{r=R}\right) \tag{2d}$$

- Mass balance for adsorbed H_2 at the surface of the solid particles;

$$\frac{\partial q_{H_2,ad}}{\partial t} = k_{ad}\left(C_{H_2,p} - \frac{q_{H_2,ad}}{\rho_p K_{ed}}\right) \tag{2e}$$

- the initial condition;

$$q_{H_2,ad}\Big|_{t=0} = 0 \tag{2f}$$

Eqs. (1a) to (2f) can be analyzed in terms of dimensionless variables from the following definitions showed in Tab. (1) below.

Table 1: Dimensionless Concentrations, Dimensionless time, Dimensionless length of Column and Dimensionless Radius of Particle

Dimensionless Variables	Dimensionless Variables	Dimensionless Variables
$\vartheta_{H_2} = \frac{C_{H_2}}{C_{H_2,0}}$	$\vartheta_{H_2,ad} = \frac{q_{H_2,ad}}{C_{H_2,0}}$	$\xi = \frac{z}{L}$
$\vartheta_{H_2,p} = \frac{C_{H_2,p}}{C_{H_2,0}}$	$\tau = \frac{V_g}{L}t$	$\eta = \frac{r}{R}$

Eqs. (1a) to (2f) can be rewritten in terms of dimensionless Variables as follows.

- Dimensionless mass balance of the gas phase;

$$\frac{\partial \vartheta_{H_2}}{\partial t} + \frac{\partial \vartheta_{H_2}}{\partial \xi} = \frac{1}{Pe_g}\frac{\partial^2 \vartheta_{H_2}}{\partial \xi^2} - \alpha_g\left(\vartheta_{H_2} - \vartheta_{H_2,p}\Big|_{\eta=1}\right) \tag{3a}$$

- Initial and boundary conditions have been rewritten in terms of dimensionless Variables;

$$\vartheta_{H_2}\Big|_{\tau=0} = 1.0 \tag{3b}$$

$$\frac{\partial \vartheta_{H_2}}{\partial \xi}\Big|_{\xi=0^+} = Pe_g\left(\vartheta_{H_2}\Big|_{\xi=0^+} - 1\right) \tag{3c}$$

$$\frac{\partial \vartheta_{H_2}}{\partial \xi}\Big|_{\xi=1} = 0 \tag{3d}$$

- Dimensionless mass balance of the solid phase;

$$\frac{\partial \vartheta_{H_2,p}}{\partial \tau} = \beta_g\left(\frac{\partial^2 \vartheta_{H_2,p}}{\partial \eta^2} + \frac{2}{\eta}\frac{\partial \vartheta_{H_2,p}}{\partial \eta}\right) - \frac{\partial \vartheta_{H_2,ad}}{\partial \tau} \tag{4a}$$

$$\vartheta_{H_2,p}\Big|_{\tau=0} = 0 \tag{4b}$$

$$\frac{\partial \vartheta_{H_2,p}}{\partial \eta}\Big|_{\eta=0} = 0 \tag{4c}$$

$$\frac{\partial \vartheta_{H_2,p}}{\partial \eta}\Big|_{\eta=1} = \mathrm{Bi_m}\left(\vartheta_{H_2,g} - \vartheta_{H_2,p}\Big|_{\eta=1}\right) \tag{4d}$$

- Dimensionless mass balance for adsorbed H_2 at the surface of the solid particles;

$$\frac{\partial \vartheta_{H_2,ad}}{\partial \tau} = \mu_1 \left(\vartheta_{H_2,p} - \frac{\vartheta_{H_2,ad}}{\mu_2} \right) \quad (5a)$$

$$\vartheta_{H_2,ad}\Big|_{\tau=0} = 0 \quad (5b)$$

The dimensionless parameters in Eqs. (3a) to (5b) are defined in Tab. (2) below.

Table 2: Dimensionless coefficients from Eqs. (3a) to (5b).

Dimensionless Parameters	Dimensionless Parameters	Dimensionless Parameters
$Pe_g = \frac{LV_g}{D_{z,H_2}}$	$\beta_g = \frac{Deff,H_2}{R_p^2}\frac{L}{V_g}$	$\mu_1 = \frac{k_{ad}L}{V_g}$
$\alpha_g = k_{m,H_2}\frac{3}{r_p}\frac{L}{V_g}(1-\varepsilon_i)$	$Bi_m = \frac{k_{m,H_2}R_P}{D_{eff,H_2}}$	$\mu_2 = \rho_p K_{ad}$

4. ANALYSIS OF THE PHYSICAL PARAMETERS OF THE MODEL

To solve the mathematical model of this work, parameters Vg, $D_{z,H2}$, km, H2, ε_i, $D_{eff,H2}$, kad, ρ_P and Keq in Eqs. (1a) to (2f) must be known. Therefore, parameters Dz,H2, km, H2, and Deff,H2 were estimated by correlations of the literature that will be showed in the procedure below.

The mass axial dispersion of H_2 is calculated using the following correlation (Yang, 1987).

$$\frac{D_{z,H_2}}{LV_g} = \frac{0.3}{Re\ Sc} + \frac{0.5}{1 + 3.8/(Re\ Sc)} \quad (6a)$$

Where $D_{z,H2}$ is the mass axial dispersion coefficient for H_2, Vg is the feed superficial velocity, L is the length of the column, Re is the particle Reynolds number and Sc is the Schmidt number.

The external mass transfer is obtained by mean of a semi-empirical equation (Wakao and Kaguei, 1982).

$$\frac{k_{m,H_2}d_P}{D_{m,H_2}} = 2.0 + 1.1\,(Re)^{0.6}\,(Sc)^{1/3} \quad (6b)$$

Where $k_{m,H2}$ is the gas-solid external mass transfer coefficient, d_P is the diameter of the solid particles and $D_{m,H2}$ is the molecular diffusivity coefficient for H_2 gas.

The effective diffusivity on ZSM-5 was estimated through of the procedure below (Froment, 1990).

$$\frac{1}{D_{eff,H_2}} = \frac{\varepsilon_p}{\tau_0}\left(\frac{1}{D_{k,H_2}} + \frac{1}{D_{m,H_2}}\right) \quad (6c)$$

Where $D_{eff,H2}$ is the effective diffusion coefficient for H_2, τ_0 is the tortuosity factor, $D_{k,H2}$ is the Knudsen diffusivity and ε_i is the internal porosity.

The molecular diffusion coefficient was estimated using a modifying correlation for H_2 gas (Bird et al., 1960).

$$D_{m,H_2} = \frac{1.0\ x10^{-3}\ T^{1.75}}{P\left[\left(\sum V_M\right)_{H_2}^{1/3}\right]^2}\left(\frac{1}{M_{H_2}}\right)^{1/2} \quad (6d)$$

Where P is the operating pressure, T is the operating temperature, $(\sum V_M)_{H2}$ is the molecular volume of H2 and M_{H2} is the molecular weight of H_2.

The diffusivity per unit cross-sectional area of the pore was given by form of Knudsen (Gosiewsk, 1999).

$$D_{k,H_2} = 97\ r_P\left(\frac{T}{M_{H_2}}\right)^{1/2} \quad (6e)$$

Where rP is the pore radius and $D_{k,H2}$ is Knudsen diffusion coefficient for H_2.

5. SOLUTION OF THE PROPOSED EQUATION SYSTEM

Applying the numerical methods for the solution of the partial differential equation system, a number of aspects has to be considered, i. e., (i) the numerical solution should be good approximation to the exact solution; (ii) the numerical method must be efficient, i. e., the computational cost and the memory requirement on a computer are within a reasonable limit. On the other hand, the original problem and the associating numerical problem should be uniquely solvable when corresponding initial and boundary conditions are given. In this work, we investigate a coupled partial differential equation system for H2 within the adsorption column, within the solid phase and at surface of the solid particles. To solve numerically this equation system, a large variety of numerical techniques may be used. Here was focalized on the implicit finite difference method to solve equation of pure H2 and equation of the adsorption kinetics, while equation of H2 within the solid phase was solved by the orthogonal collocation method.

6. RESULTS AND DISCUSSIONS

The numerical analysis focuses on the describing of the simulation of the storage of H2 in a fixed bed adsorption column. The adsorption properties of a porous solid depend principally on the size of its pores, which are classified as micropores (<2nm), mesopores (between 2nm and 50nm) and macropores (>50nm) (Chahine and Bose, 1994). Two types of high-surface-area adsorbent are available commercially, zeolites and micropores carbons. Therefore, the study present was accomplished with ZSM-5. Thus, characteristics of bed, operating conditions, physical properties and adsorbent are reported in Tab. (3) below.

Table 3: Bed Characteristics, Process Conditions, Physical Properties and Adsorbent.

Definitions	Symbols	Values
Length	L	100 cm
Inside Diameter	d_{in}	3.68 cm
Outside Diameter	d_{ex}	4.14 cm
External Porosity	ε_{ex}	0.78
Feed Temperature	T	80K-298K
Total Feed Pressure	P	11 atm - 100 atm
Feed Concentrations for H_2	$C_{H2,0}$	1.26×10^{-2} mol cm^{-3}
Feed Superficial Velocity	V_g	0.26 m s^{-1}
Gas phase density	ρ_g	1.20×10^{-4} g cm^{-3}
Gas phase viscosity	μ_g	2.86×10^{-5} pa s
Pore Radius	r_P	16 μcm
Pellet radius	R_P	0.17 cm
Pellet void fraction	ε_i	0.39
Pellet density	ρ_P	1.16 g cm^{-3}

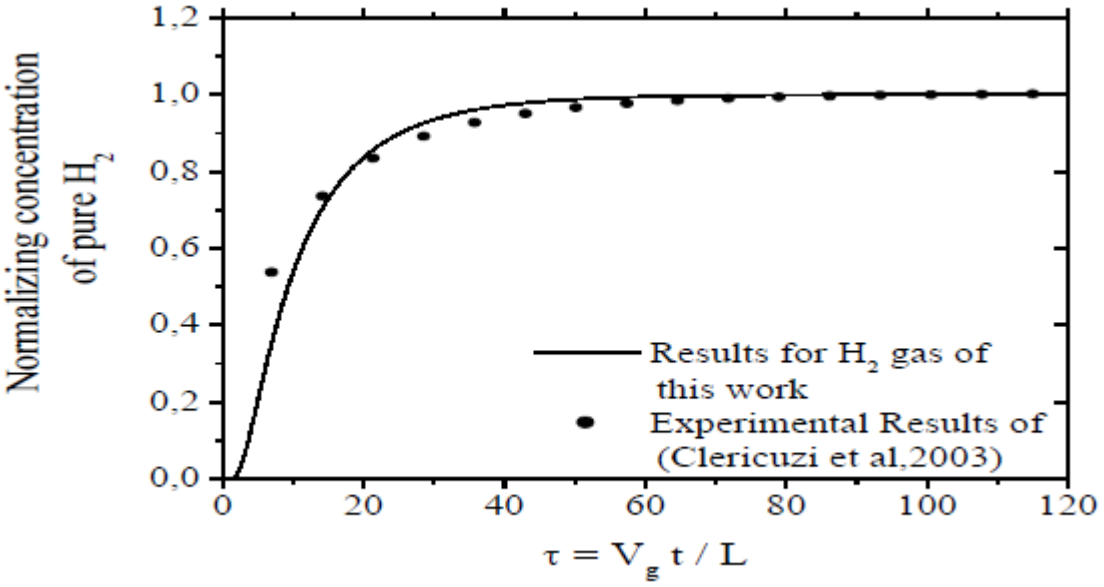
The intrinsic parameters in the mathematical model as the axial dispersion (D_z, H_2), gas-solid external mass transfer (k_m, H_2) and effective diffusivity (D_{eff}, H_2) coefficients for H2 were estimated by Eqs. (6a) to (6c), while the adsorption rate (kad) and adsorption equilibrium (Ked) constants were extracted experimentally in the literature (Silva, 1996). On the other hand, the necessary parameters used in the simulation were summarized in Tab. (4) below.

Table 4: Parameter used in the computation simulations.

Symbols	Values	Units
$D_{z,\,H2}$	0.71 - 1.05	$cm^2\ s^{-1}$
$K_{m,\,H2}$	7.56 - 8.57	$cm\ s^{-1}$
$D_{eff,\,H2}$	$1.86x10^{-2}$	$cm^2\ s^{-1}$
k_{ad}	$1.24x10^{-3}$	s^{-1}
K_{ed}	$1.54x10^{-4}$	$cm^3\ kg^{-1}$
$D_{m,\,H2}$	0.85	$cm^2\ s^{-1}$
$D_{K,\,H2}$	$1.89x10^{-2}$	$cm^2\ s^{-1}$
$(V_M)_{H2}$	7.4	$cm^3\ mol^{-1}$
M_{H2}	2.01	$g\ mol^{-1}$
d_P	0.34	cm

Data have shown in Tab. (4) were used to simulate the storage of H_2 in an adsorption column on ZSM-5. Numerical experiments were accomplished for pure H_2 distributed between the adsorbent particles in the adsorption column, as well as within the adsorbent particles and the quantity of adsorbed H2 at the surface of the adsorbent particles, respectively. Simulations were performed with an intel PENTIUM IV 2.8 Ghz and 1.0 GB RAM. Main program was written in FORTRAN 90. The PDEs system was solved using the implicit finite difference and orthogonal collocation methods. The CPU time was in the order of 1 to 4min with a step 10^{-3} and the tolerance 10^{-5} in every calculation.

Figure 2: comparing of normalizing curve one of this work with the experimental results obtained in the literature, T = 80K and P = 11atm.



The fit between the computed results and experimental results was carried out and, therefore, a sensibility analysis was realized with the initial concentration of hydrogen, CH2,0, for the adsorption column, in solid particles and at surface of the solid particles.

Figs. (3) to (5) were obtained with data of the Tab. (4). The Fig (3) shows a simulation of pure H_2 in ξ = 1.0 of the adsorption column, where Fig. (4) presents a simulation of pure H_2 within the solid particles in η = 1.0 and Fig. (5) describes a simulation of H_2 adsorbed at the surface of the solid particles.

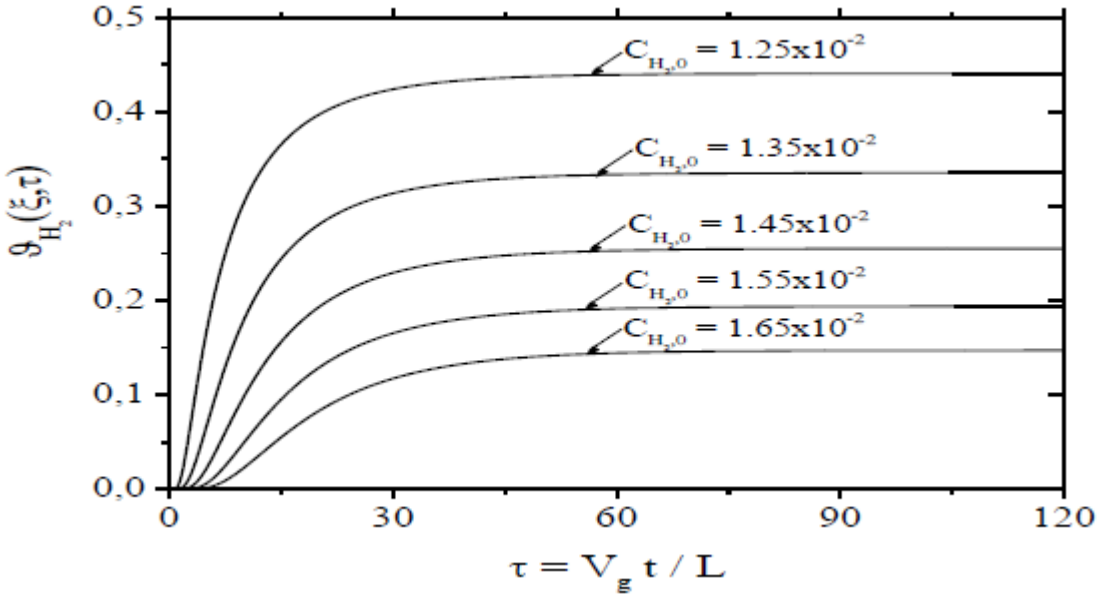


Figure 3: Dimensionless transient response at the exit $(\xi = 1.0)$ of the adsorption column for a variation in the initial concentration of H_2, T = 80K and P = 11atm.

Fig. (4) presents now the effect of the initial concentration of pure H2 on the transient response of H2 within the solid particles at η = 1.0. The increase of the transient response also is accompanied by a substantial decrease in the initial concentration of H2. In this example, transient response of H2 is restored longer quickly to it steady state, i. e., in $\tau = \pm 45$. Therefore, the effect of a low initial concentration of H2 is very significant for the increase of the concentration of H2 in η = 1.0.

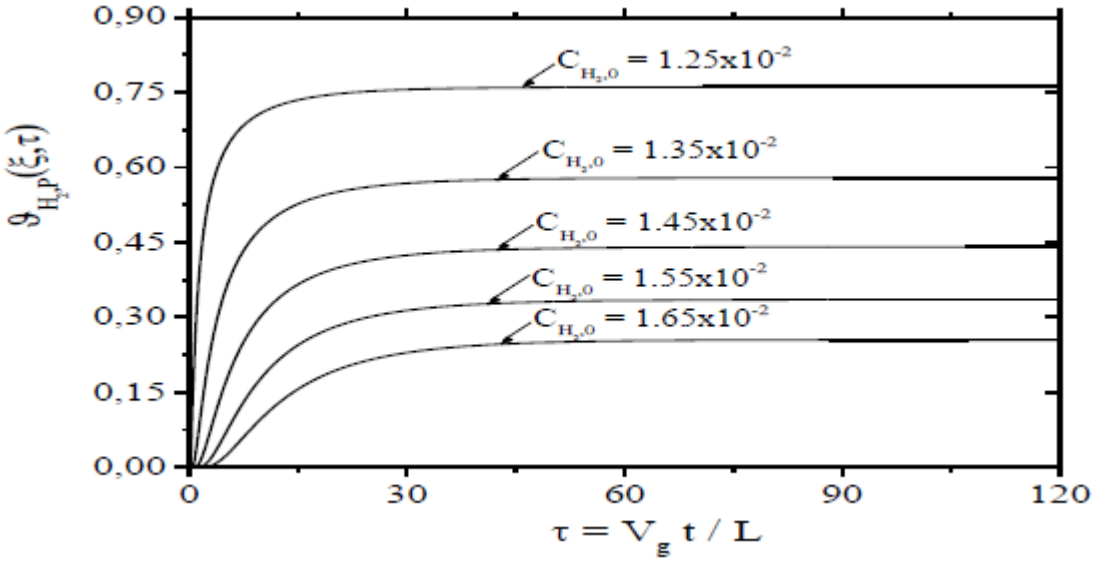


Figure 4: Dimensionless transient response at the exit (. η = 1.0) of the solid particles for a variation in the initial concentration of H_2, T = 80K and P = 11atm.

Fig. (5) reports the effects of the initial concentration of pure H_2 on the concentration adsorbed of H2 at the surface of the solid particles. For this case, the increase of the transient response again is accompanied by a substantial decrease in the initial concentration of H2. In this example, the transient response require a longer time to regain to it new steady state with a $\tau = \pm 70.$

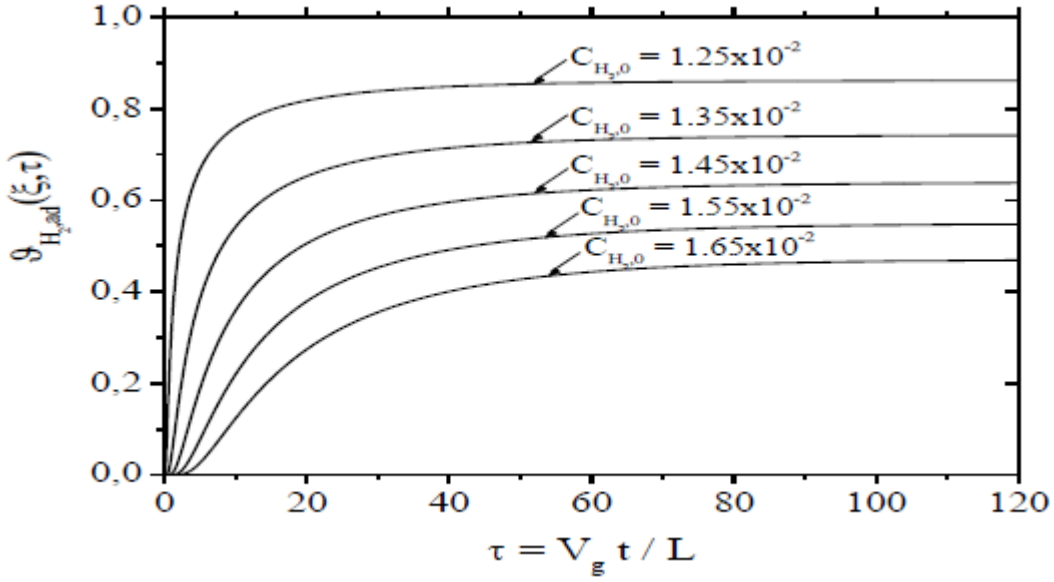


Figure 5: Dimensionless transient response for adsorbed H_2 at the surface of the solid particles for a variation in the initial concentration of H_2, T = 80K and P = 11atm.

6.1. EFFECT OF THE STORAGE TEMPERATURE AND PRESSURE

The amount of gas that can be stored in an adsorption system is dictated by the nature of the adsorbent material and the operating conditions of the storage system, namely the storage temperature and pressure. These temperatures may not be suitable for H_2 storage, as can be seen from Fig. (6), which compares the adsorption of H_2 as a function of pressure for five temperatures. On the other hand, physical adsorption of H_2 gas by the solid is the condition in which the concentration of H_2 molecules at the surface of the solid particles is greater than pure H_2 concentration. This enrichment is caused by the Van der Waals interactions between the solid atoms and the H_2 molecules. So, Fig. (7) shows a comparing between the pure H_2 concentration and the adsorbed H_2 concentration for two temperatures as a function of pressure.

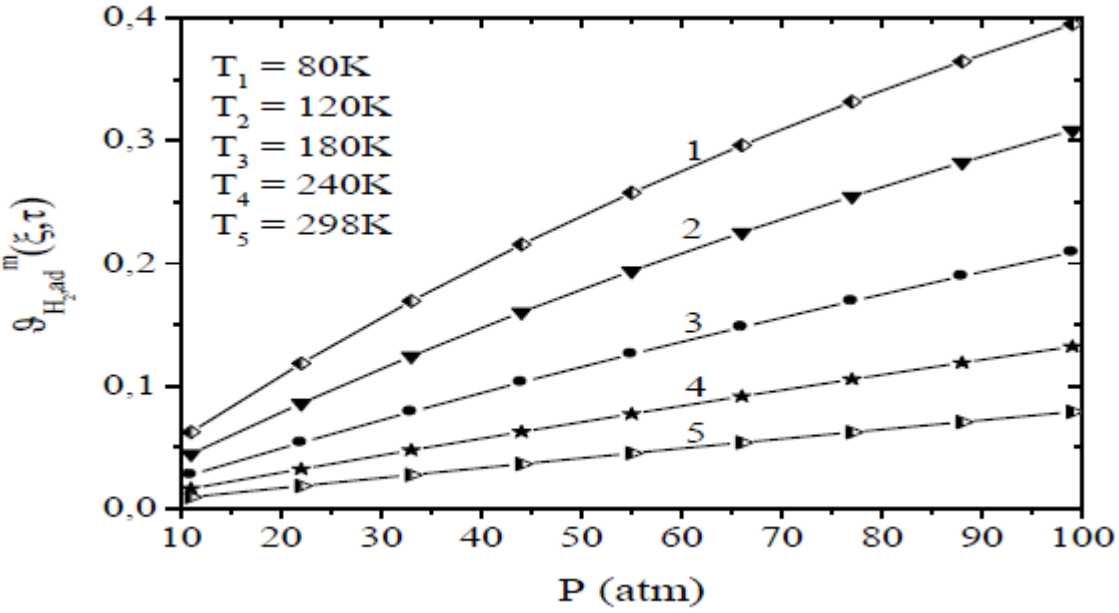


Figure 6: Average concentration of H2 stored at the surface of ZSM-5 in different temperatures

Fig. (6) shows the variation of the average concentration of H2 storage at the surface of the solid particles in different temperatures. In this case, lowering the storage temperature and increasing the operating pressure will increase H_2 adsorption according to Fig. (6). On the other hand, the increase of H_2 storage in low temperature has a direct added cost to the storage system. Therefore, this cost is owing to refrigeration of the storage system.

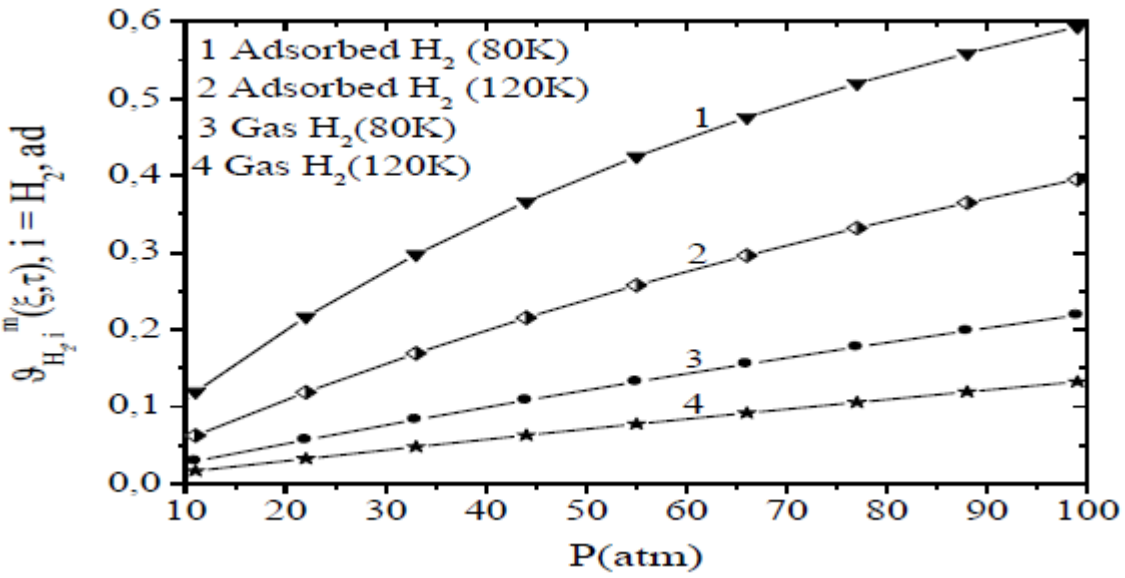


Figure 7: Comparing of H_2 storage of the average H_2 concentration in the adsorption column and the average H_2 concentration at the surface of ZSM-5 in different temperatures

Fig. (7) reports a comparing between the average concentration of adsorbed H_2 at the surface of the solid particles and the average concentration of pure H_2 in two different temperatures. In this Figure, it is observed that the average concentration of adsorbed H_2 at the surface of the solid particles is greater than the average concentration of pure H_2 in two temperatures. Therefore, this enrichment is caused by Van der Waals interactions between the adsorbent (ZSM-5) atoms and H_2 molecules.

7. CONCLUSIONS

The contribution that involves the analysis of the adsorption of hydrogen at micropores of the catalytic particles of a fixed bed column conducted the following conclusions:

1. The studied model presented a good fit between the computed and experimental results.

2. The change of the initial concentration of hydrogen showed strong influence on the transient response of hydrogen in adsorption column, in solid particles and at surface of the solid particles.

3. The storage of hydrogen at surface of the solid particles increased with the decrease of the temperature of the system.

4. The storage in adsorption column increased with the decrease of the temperature of the system.

ACKNOWLEDGMENT

The presented results are part of the project of research Simulation and Advanced Control for Systems of Production of gas of Synthesis to Methanol from Natural Gas. Project CT-petro/Regional: CNPq-FINEP 03/2003. I Process FINEP No 22.02.01.42-00.

NOTATIONS

Bi_m	Mass Biot number
$C_{H2,\,g}$	H_2 concentration, mol/cm^3
$C_{H2,\,P}$	H_2 concentration into solid phase, mol/cm^3
$D_{eff,\,H2}$	effective diffusivity coefficient of the particle for H_2, cm^2/s
$D_{m,\,H2}$	Molecular diffusion coefficient for H_2, cm^2/s
$D_{z,\,H2}$	Mass axial dispersion coefficient for H_2, cm^2/s
$D_{k,\,H2}$	Knudsen diffusivity for H_2, cm^2/s
d_P	Diameter of the particle, cm
d_{in}	Inside diameter of column, cm
d_{ex}	Outside diameter of column, cm
k_{ad}	Adsorption rate constant, s^{-1}
K_{ed}	Adsorption equilibrium constant, cm^3/g
$k_{m,\,H2}$	Gs-solid mass transfer coefficient, cm/s
M_{H2}	Molecular weight for H_2
L	Length of column, cm
P	Operating pressure, atm
r_P	Pore radius, μcm
R_P	Pellet radius, cm
T	Operating temperature, K
V_g	Feed superficial velocity, cm/s
$(V_M)_{H2}$	Molecular volume for H_2

Greek Letters

ε_{ex}	External porosity
ε_i	Internal porosity
ρ_g	Gas phase density, g/cm^3
ρ_P	Pellet density, g/cm^3
μ_g	Gas phase viscosity, pa s

REFERENCES

Bird, R. B.; Stewart, W. E.; Lightfood, E. N. Transport Phenomena. New York, Wiley, 1960.

Chahine, R.; Bose, T. K. Low-Pressure Adsorption Storage of Hydrogen. International Journal Hydrogen Energy, v. 19, No. 2, p. 161-164, 1994.

Clericuzi, G. Z.; Barbosa, C. B.; Souza-Aguiar, E. F.; Medina, N. Comparação de Adsorventes Zeolíticos Contendo Zinco para a Remoção de Enxofre, Utilizando Coluna de Leito Fixo. 1o Congresso de P&D Petróleo e Gás da UFPE, p.241-246, 2003.

Froment, G. F.; Bischoff, B. K. Chemical Reactor Analysis and Design. John Wiley, New York, 1990.

Gosiewski, K.; Bartmann, U.; Moszczynski, M.; Mleczko, L. Effect of the intraparticle mass transport limitations on temperature profiles and catalytic performance of the reverse-flow reactor for the partial oxidation of methane to synthesis gas. Chem. Eng. Sc., v. 54, p. 4589-4602, 1999.

Lee, T. T.; Wang, F. Y.; Newell, R. B. Dynamic simulation of bioreactor systems using orthogonal collocation on finite elements. Computers and Chemical Engineering, v.23,p. 1247-1262, 1999.

Ma, Z.; Guiochon, G. Application of orthogonal collocation on finite elements in the simulation of non-linear chromatography. Computers and Chemical Engineering, v.15,p. 415-426, 1991.

POIRIER, E.; CHAHINE, R.; BOSE, T. K. Hydrogen Adsorption in Carbon Nanostructures. International Journal Hydrogen Energy, v. 26, p. 831-835, 2001.

RAGHAVAN, N. S.; RUTHVEN, D. M. Simulation of chromatographic response in columns packed with bidisperse structured particles. Chemical Engineering Science, v. 40, p. 699 – 706, 1985.

Raghavan, N. S; Hassan, M. M.; Ruthven, D. M. Numerical simulation of a PSA system using a pore diffusion model. Chemical Engineering Science, v. 41, p. 2787 – 2793, 1986.

Silva, J.D., Avaliação Experimental e Modelagem do Processo Gás-Líquido-Sólido em Reatores de Leito Gotejante, M.Sc. thesis, write in Federal University of Pernambuco, Recife - PE, Brazil (1996).

Silva, J. D.; Lima, F. A.; Abreu, C.M. A. M.; Knoechelmann, A. Experimental analysis and evaluation in a Trickle-bed reactor. Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 20, p. 375-390, 2003.

Strobel, R.; Jorissen, L.; Schliermann, T.; Trapp, V.; Schutz, W.; Bohmhmmel, K.; Wolf, G.; Garche, J. Hydrogen Adsorption on Carbon Materials. Journal of Power Sources, v. 84, p. 221-224, 1999.

Yang, R.T. Gas separation by adsorption process, Butterworths, Boston, 1987.

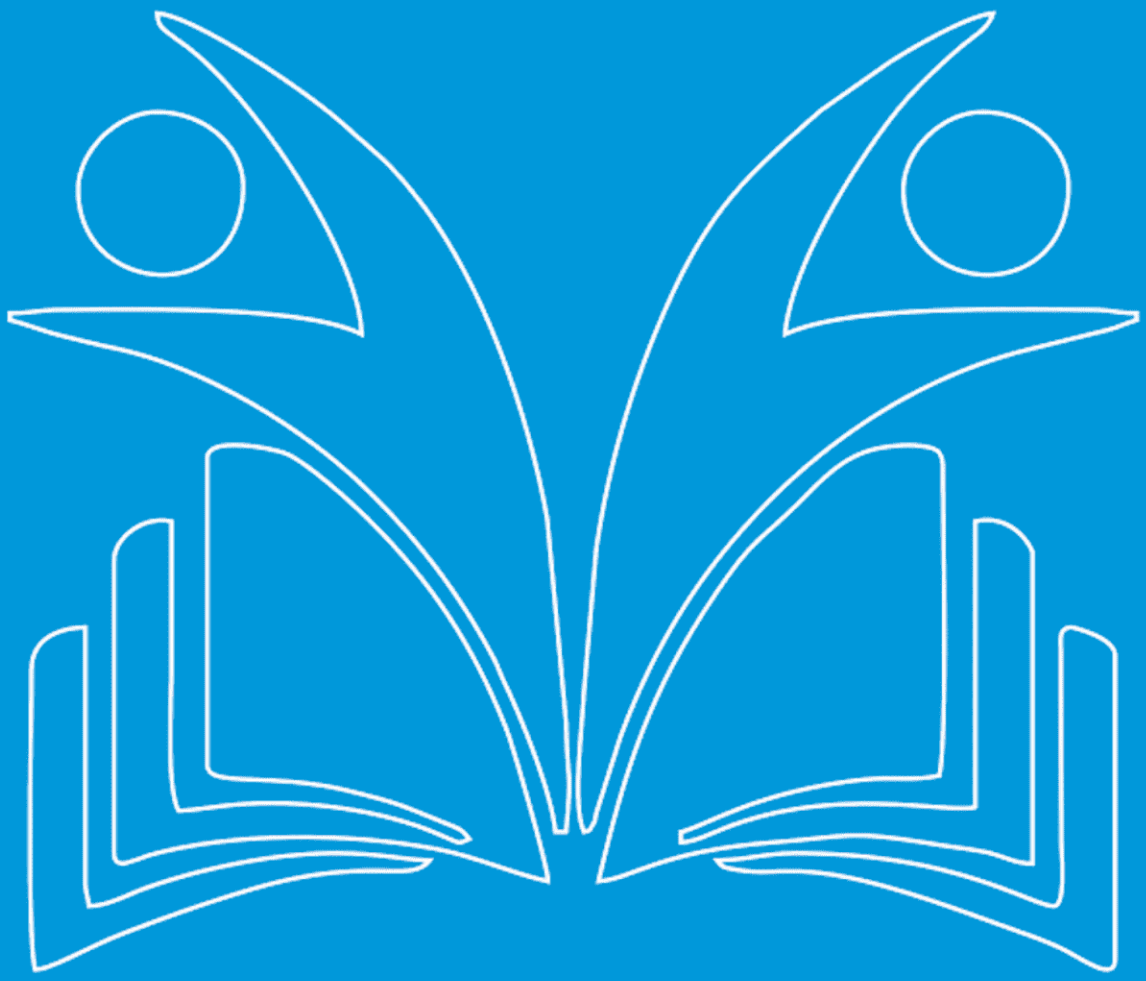
Wakao, N. ; Kaguei, S. Heat and Mass Transfer in Packed beds, Now York, 1930

Capítulo 9

10.37423/220606138

UTILIZAÇÃO DOS CATALISADORES ZIRCÔNIA SULFATADA E ÁCIDO NIÓBICO NA TRANSESTERIFICAÇÃO E ESTERIFICAÇÃO SIMULTÂNEAS DO ÓLEO DE JATROPHA CURCAS L.

Rodrigo Zunta Raia — *Universidade Estadual de Maringá*



Resumo: O objetivo do trabalho foi avaliar o desempenho de zircônia sulfatada e ácido nióbico como catalisadores nas reações simultâneas de transesterificação e esterificação do óleo bruto de *Jatropha curcas L.*, para a obtenção de ésteres etílicos. Para isto, foi determinada a influência do pH final da solução sol-gel (6-8) e da temperatura de calcinação (100-600°C) na acidez total. A análise por TPD/NH_3 mostrou que a acidez total da zircônia sulfatada é inferior a apresentada pelo ácido nióbico, aumentando com o aumento do pH da solução sol-gel. Por outro lado, a amostra de ácido nióbico calcinada a 600°C não apresentou acidez. A DRX mostrou que esta apresentava cristalinidade, diferentemente das amostras tratadas a temperaturas menores. Todas as amostras de ácido nióbico não apresentaram atividade catalítica quando comparadas com um branco e a amostra de zircônia sulfatada (pH8,0) levou ao rendimento em ésteres etílicos mais alto (62%), para a reação a 150°C, razão molar óleo:álcool de 10 e 10% de catalisador.

1. INTRODUÇÃO

O setor de transporte é mundialmente conhecido como um grande consumidor de energia. Neste cenário, o biodiesel representa uma alternativa verde ao diesel de petróleo. Considerado um combustível limpo, biodegradável, não tóxico, oriundo a partir de lipídios renováveis, encontrados em óleos vegetais, gorduras animais e outros materiais graxos, o mesmo pode ser utilizado puro ou como aditivo, não exigindo modificações mecânicas extensas ou despesas para manutenção em motores ciclo Diesel, devido a suas propriedades análogas ao combustível mineral (Berrios *et al.,* 2007; Cavalcanti-Oliveira *et al.*, 2011; Chongkhong *et al.*, 2009; Ma e Hanna, 1999).

Por conter uma grande quantidade de ácidos graxos livres, o processo de transesterificação alcalina, não é o mais recomendado para a produção de biodiesel utilizando óleo de pinhão manso (Lu *et al.*, 2009). Desta maneira, a catálise heterogênea ácida, em que há mais de uma fase no meio reacional, tem despertado grande interesse tanto no âmbito acadêmico, quanto no industrial, por possuir vantagens em relação ao meio catalítico homogêneo, além de atuar simultaneamente na esterificação dos ácidos graxos livres e na transesterificação dos triglicerídeos presentes na matéria prima (Destro, 2012; Rattanaphara *et al.*, 2012).

Por apresentarem propriedades interessantes, muitos catalisadores sólidos têm sido extensivamente utilizados em muitos processos industriais (Corma *et al.*, 1994; Garcia *et al.*, 2008). Óxido de zircônio, quando modificados com ânions, em especial o sulfato, adquire uma atividade catalítica superior à observada para o óxido não modificado (Ganapati e Jayesh, 1999). Ácido nióbico têm se mostrado um eficiente catalisador ácido em reações como isomerização, polimerização, desidratação, hidratação e esterificação (Lebarier *et al.*, 2012).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. SÍNTESE DOS CATALISADORES

O óxido de nióbio de origem comercial, gentilmente cedido pela CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) foi pré-tratado termicamente, em mufla, a 100, 300 e 600°C por 6 horas. As amostras foram nomeadas de Nb 100, Nb 300 e Nb 600. O catalisador zircônia sulfatada foi sintetizado de acordo com a metodologia utilizada por Corma *et al.* (1994). Primeiramente, obteve-se o óxido de zircônio hidratado através do método de precipitação adicionando-se oxicloreto de zircônio ($ZrOCl_{12}.8H_20$) sólido em uma solução de hidróxido de amônia (NH_4OH) contendo 30% (em massa) de

NH_3. A adição ocorreu sobre vigorosa agitação, à temperatura ambiente e variou-se o pH final de precipitação da solução sol-gel formada em 6,0, 7,0 e 8,0. O processo de sulfatação dos óxidos de zircônio produzidos em diferentes pH´s, ocorreu por impregnação com uma solução 0,5 *M* de H_2SO_4, durante uma hora, utilizando 5 ml de solução por grama de óxido a ser impregnado. Posteriormente ao processo de sulfatação, a secagem foi realizada a 160°C/12 horas. Por fim, o processo de calcinação ocorreu a 550°C, com rampa de aquecimento de 1°C/min, durante 3 horas. As amostras foram nomeadas de ZS 6, ZS 7 e ZS 8.

2.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

As amostras foram caracterizadas no Departamento de Engenharia Química (DEQ) da Universidade Estadual de Maringá através das técnicas de difratometria de raios X (DRX), em um equipamento modelo XRD-6000, marca Shimadzu, radiação CuKα, com uma varredura angular de $5°<2\theta<80°$ para o ácido nióbico e $20°<2\theta<65°$ para a zircônia sulfatada e velocidade de varredura de 1°θ/min, por fissisorção de nitrogênio, realizada a 77K em um equipamento modelo ASAP 2020, marca Micrometrics, utilizando o método BET para o cálculo da área superficial específica e por dessorção de amônia a temperatura programada em um equipamento modelo Chembet-3000, marca Quantachrome Instruments, realizada na faixa de 100 a 700°C.

2.3. TESTES CATALÍTICOS

Os testes catalíticos foram conduzidos em reator Parr modelo 4842, com volume interno de 160 mL. O sistema, em batelada, era composto também por uma válvula para retirada de amostras, controle de temperatura e velocidade e medidor de pressão.

Em todas as reações realizadas foram utilizadas a rota etílica e as condições foram 10% de catalisador em relação à massa de óleo inicial, razão molar álcool/óleo de 10, temperatura de 150°C e rotação de 800 rpm, variando-se os catalisadores de cada reação. Foi-se realizada também uma reação não catalítica nas mesmas condições para ser utilizada como branco nas análises. Primeiramente foram pesados o óleo, o álcool e o catalisador no copo do reator. Posteriormente o mesmo foi anexado ao corpo do reator e submetido a uma purga, durante 10 minutos, com nitrogênio, antes de qualquer aquecimento ou agitação. Após a purga iniciou-se o aquecimento do reator, programando-se a temperatura em 150°C. Ao atingir a temperatura determinada iniciou-se a agitação e conseqüente medição do tempo reacional. O tempo total de reação foi de 8 horas e foram retiradas 13 amostras nos tempos de 10, 30, 50, 70, 90, 120, 150, 180, 240, 300, 360, 420 e 480 minutos. Depois de retiradas,

adicionou-se às amostras água destilada para a lavagem do produto reacional e as mesmas foram centrifugadas por 30 minutos visando à separação do conteúdo a ser analisado. Após a coleta do material de interesse, os mesmos foram transferidos para recipientes vials e secos em estufa a 75°C por um período de 12 horas. Posteriormente, as amostras foram armazenadas em freezer a baixas temperaturas.

2.4. ANÁLISE DO RENDIMENTO REACIONAL

Para a caracterização dos ésteres, realizou-se, primeiramente, a preparação da amostra a ser analisada pela técnica de cromatografia gasosa, através da seguinte metodologia: Pesou-se, em um balão volumétrico de 10 mL, 0,02 gramas de amostra. Após anotar a massa, completou-se o volume do balão com hexano. Separadamente em um vial, pesou-se 0,2 mL do padrão interno tricosanoato de metila (C:23), em uma concentração de 1 mg/ml, e também anotou-se a massa. O ultimo passo do preparo da amostra foi transferir uma alíquota de 1 mL da amostra do balão para o vial contendo o padrão interno. Posteriormente analisou-se em um cromatógrafo modelo CP-3800, marca Varian, com detector de ionização de chama (DIC), contendo uma coluna específica de separação de ácidos graxos BP-X70-SG de 30 m x 0,25 mm.

Os cálculos de rendimento em ésteres foram efetuados através da Equação 01 proposta por Visentainer (2011).

$$M_X = M_P \, X \, A_X \, X \, F_{CT} \, / \, A_P \qquad (01)$$

Em que:

M_X = Massa do EMAG (Éster Metílico de Ácido Graxo);

M_P = Massa do padrão;

A_X = Área do EMAG (Éster Metílico de Ácido Graxo);

F_{CT} = Fator de correção teórico;

A_P = Área do padrão.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Os resultados das caracterizações estruturais dos catalisadores ácido nióbico e zircônia sulfatada nos seus diferentes métodos de síntese, obtidos através da técnica de DRX, podem ser visualizados na Figura 02.

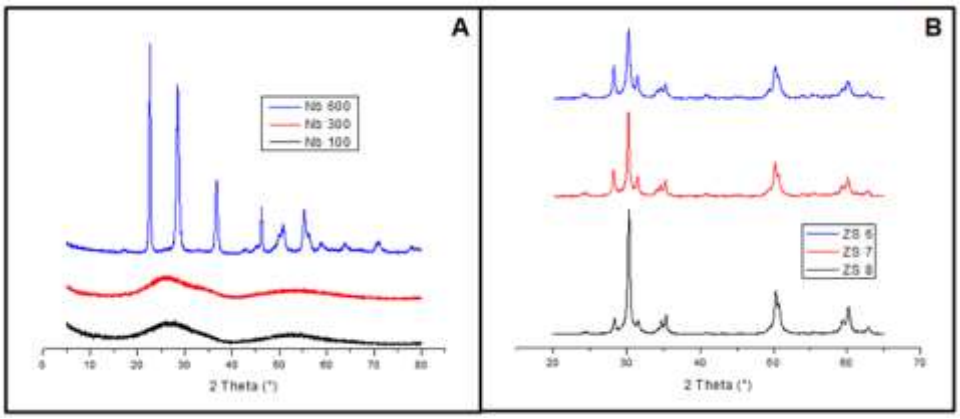


Figura 02 – Difratogramas das amostras de A) Ácido nióbico e B) Zircônia Sulfatada.

Nas amostras do ácido nióbico, verifica-se que a estrutura amorfa do catalisador foi mantida nas temperaturas de 100 e 300°C. Diferentemente, na amostra calcinada a 600°C, os picos de cristalinidade da amostra aparecem nos ângulos 2θ = 22,6; 28,5; 36,7; 46,2; 50,7; 55,2°. Os resultados estão de acordo com Lebarbier *et al.* (2012) e segundo os autores, submetido ao contato com temperaturas entre 550 e 600°C o ácido nióbico sofre uma modificação estrutural, relacionada a transformação de ácido nióbico amorfo em óxido de nióbio cristalino.

Para as amostras de zircônia sulfatada, os difratogramas demonstram que a influência dos diferentes pH´s na estrutura do catalisador estão diretamente ligadas a intensidade das fases características do material. Com o aumento do pH de precipitação da solução sol-gel, verifica-se o proporcional aumento da intensidade da fase tetragonal, cujos picos são localizados em 2θ = 30,2 e próximos a 50 e 60°, e a dimunição da fase monoclínica, com picos localizados em 2θ = 24°, 28,2° e 31,5°, segundo Dosuna-Rodríguez *et al.* (2011).

O Quadro 01 mostra os valores de área específica, calculadas pelo método BET, dos dois catalisadores utilizados em seus diferentes métodos de síntese. Pode-se verificar que as amostras Nb 100 e Nb 300 não apresentam diferença significativa quando comparadas entre si e estão de acordo com o trabalho de Bassan *et al.* (2013), em que os autores obtiveram um valor de 165 m^2/g para uma amostra

calcinada a 300°C. A amostra Nb 600 apresentou queda no valor da área específica devido à transformação cristalina da amostra e se encontra de acordo com o trabalho de Lebarbier *et al.* (2012) que obteve um resultado de área de 38 m^2/g.

As amostras de zircônia sulfatada apresentam valores de área específica próximos nos diferentes métodos de síntese , porém com uma área específica menor se comparada com a literatura. Sun *et al.* (2005) obteve o valor de 86,8 m2/g enquanto Corma *et al* (1994), utilizando a metodologia de síntese aplicada neste trabalho obteve 71, 71 e 127 m2/g para amostras sintetizadas a pH final de 6, 7 e 8,3, respectivamente. Esta diferença pode estar relacionada com os diferentes fatores que podem influenciar nas características da zircônia sulfatada como tipo de precursor do íon zircônio, tipo de agente precipitante, tipo de agente sulfatante e método de impregnação, além da concentração da solução e temperatura de calcinação segundo Yadav e Nair (1999).

Quadro 01 – Valores de área especifica das amostras de ácido nióbico e zircônia sulfatada

Ácido Nióbico		**Zircônia Sulfatada**	
Amostra	Área Específica BET (m2/g)	**Amostra**	Área Específica BET (m2/g)
Nb 100	165 ± 1,88	**ZS 6**	48 ± 0,61
Nb 300	149 ± 0,38	**ZS 7**	53 ± 0,73
Nb 600	27 ± 0,32	**ZS 8**	65 ± 0,93

Visando à obtenção da acidez total de cada amostra, os catalisadores utilizados também foram analisados por TPD/NH_3, os resultados podem ser visualizados na Figura 04. Os valores obtidos para o ácido nióbico estão de acordo com Lebarbier *et al.* (2012), em que amostras calcinadas a temperaturas próximas a 300°C apresentam uma maior acidez, comprovada pela maior área de dessorção da molécula sonda, e amostras calcinadas a temperaturas superiores a 550°C, a qual há a transformação cristalina da amostra, perdem, quase que totalmente, sua acidez.

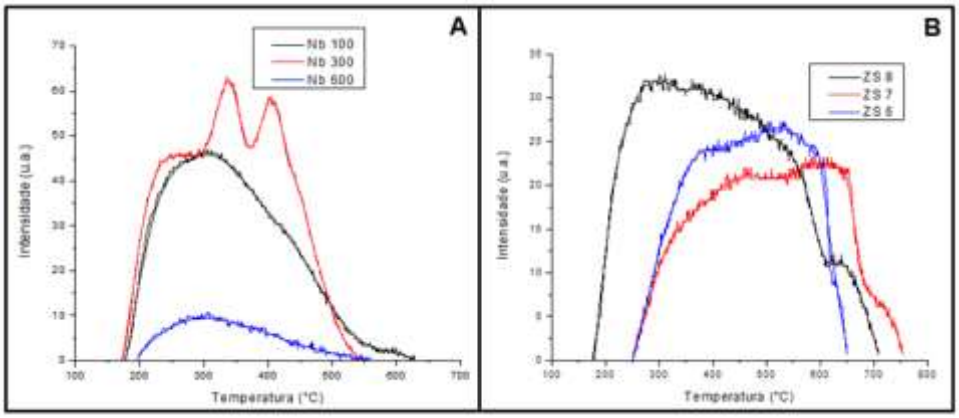


Figura 04 – Curvas de dessorção de amônia das amostras A) Ácido Nióbico e B) Zircônia sulfatada.

Nas amostras de zircônia sulfatada, de acordo com Brum *et al.* (2011) a presença, em maior quantidade, da fase tetragonal implica em uma maior acidez para o catalisador, fato comprovado pela maior área apresentada pela curva de dessorção da amostra sintetizada em pH final igual 8,0 e, conseqüentemente, uma maior atividade catalítica. Os resultados quantificados das amostras sintetizadas podem ser visualizados no Quadro 02.

Quadro 02 – Valores de área especifica das amostras de ácido nióbico e zircônia sulfatada

Ácido Nióbico		**Zircônia Sulfatada**	
Amostra	Acidez Total (mmol NH_3/g)	**Amostra**	Acidez Total (mmol NH_3/g)
Nb 100	0,397	**ZS 6**	0,254
Nb 300	0,455	**ZS 7**	0,302
Nb 600	0,072	**ZS 8**	0,414

3.2. REAÇÃO CATALÍTICA

Após as reações realizadas nas condições já mencionadas e os resultados caracterizados por cromatografia gasosa, obtiveram-se as curvas de rendimento em ésteres para os dois catalisadores utilizados em seus diferentes métodos de síntese, como visualizado na Figura 05.

Os gráficos de rendimento em ésteres das reações catalisadas com ácido nióbico demonstram a não atividade do catalisador para a reação de transesterificação/esterificação simultâneas, resultado não condizente com Gonçalves *et al.* (2010) que encontraram conversões de próximas a 70% para a esterificação de ácidos graxos visando também a produção de biodiesel. Tal fato pode ser explicado utilizando dados obtidos por Silva (2010), em que o monitoramento de amostras de ácido nióbico calcinado a 300°C, em função do tempo, demonstrou diminuição da acidez e da área específica total

ao longo de seis semanas, se comparado com as amostras recém preparadas e caracterizadas. Este tipo de monitoramento não foi realizado neste trabalho e os catalisadores caracterizados não foram utilizados imediatamente, fato que pode comprovar a não atividade do catalisador na reação a qual foi submetido.

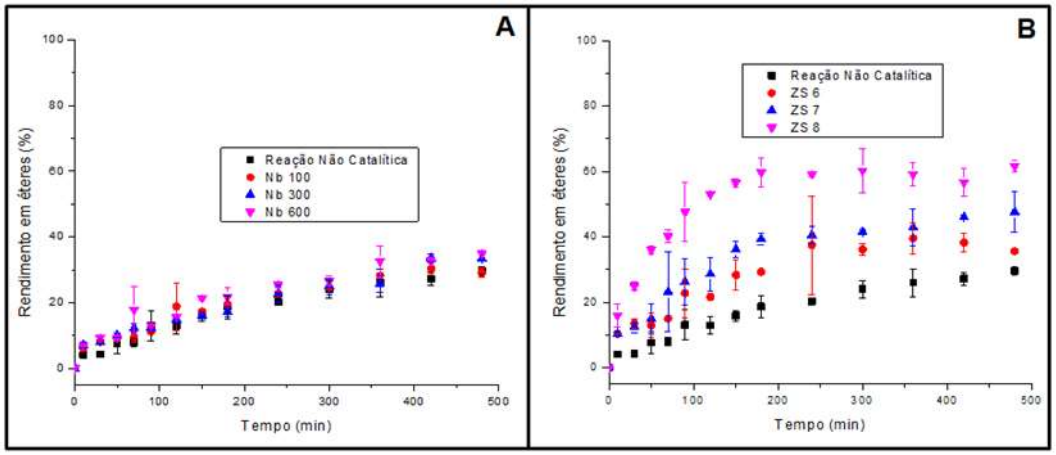


Figura 05 – Rendimento em ésteres das amostras A) Ácido nióbico e B) Zircônia sulfatada.

De forma contrária as reações catalisadas por ácido nióbico, o rendimento em éster das reações utilizando zircônia sulfatada estão de acordo com Brum *et al.* (2011), em que amostras contendo uma maior acidez, devido a maior presença e intensidade da fase tetragonal, apresentam uma maior atividade catalítica. A amostra sintetizada a pH final igual a 8,0 se apresentou mais ativa que as sintetizadas em pH 6,0 e 7,0 pois a intensidade da fase responsável pela acidez do catalisador foi maior. O rendimento da zircônia sulfatada mais ativa foi de aproximadamente 62%, superando o rendimento da reação não catalítica em mais de 50%, justificando sua utilização na reação de transesterificação/esterificação do óleo bruto de pinhão manso para a produção de ésteres etílicos.

4. CONCLUSÕES

Os catalisadores ácido nióbico e zircônia sulfatada foram sintetizados em diferentes metodologias e os mesmos se mostraram sensíveis às mesmas. Para o ácido nióbico as calcinações a 100 e 300°C a estrutura amorfa do catalisador foi mantida e as áreas específicas apresentaram valores muito próximos. A calcinação acima de 550° transformou o ácido nióbico em óxido de nióbio, um composto cristalino com baixa aera superficial específica e acidez total. O rendimento em ésteres das reações catalisadas com o composto não apresentaram superioridade em relação à reação não catalítica, fato que pode ser explicado pela perda de acidez e área superficial com o passar do tempo. A zircônia sulfatada sintetizada em pH 8,0 apresentou maior área específica e maior acidez que as amostras a pH

6,0 e 7,0, devido a maior intensidade da fase tetragonal. A reação catalisada com a mesma (aprox. 62%) apresentou maior rendimento em relação as outras amostras e mais de 50% de superioridade em relação a reação não catalítica, comprovando a eficiência do catalisador na reação teste.

5. REFERÊNCIAS

BASSAN, I. A. L.; NASCIMENTO, D. R.; SAN GIL, R. A. S.; PAIS DA SILVA, M. I.; MOREIRA, C. R.; GONZALEZ, W. A.; FARO JR, A. C.; ONFROY, T.; LACHTER, E. R. Esterification of fatty acids with alcohols over niobium phosphate. Fuel Processing Technology, v. 106, p. 619-624, 2013.

BERRIOS, M.; SILES, J.; MARTÍN, M. A.; MARTÍN, A. A kinetic study of the esterification of free fatty acids (FFA) in sunflower oil. Fuel, v. 86, p. 2383-2388, 2007.

BRUM, S. S.; DOS SANTOS, V. C.; DESTRO, P.; GUERREIRO, M. C. Esterificação de ácidos graxos utilizando zircônia sulfatada e compósitos carvão ativado/zircônia sulfatada como catalisadores. Química Nova, v. 34, n° 9, p. 1511-1516, 2011.

CAVALCANTI-OLIVEIRA, E. A., SILVA, P. R., RAMOS, A. P., ARANDA, D. A. G., FREIRE, D. M. G. Study of Soybean Oil Hydrolysis Catalyzed by Thermomyces lanuginosus Lipase and Its Application to Biodiesel Production via Hydroesterification. Enzyme Research, p. 1-8, 2011.

CHONGKHON, S.; TONGURAI, C.; CHETPATTANANONDH, P. Continuous esterfication for biodiesel production from palm fatty acid distillate using economical process. Renewable Energy, v. 34, p. 1059-1063, 2009.

CORMA, A.; FORNÉS, V.; JUAN-RAJADELL, M. I.; LÓPEZ NIETO, J. M. Influence of preparation conditions on the structure and catalytic properties of SO42-/ZrO2 superacid catalyst. Applied Catalysis A: General, v. 116, p. 151-163, 1994.

DESTRO, P. Preparação e caracterização de catalisadores de zircônia dopada com ferro. 68p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras. Lavras – MG, 2012.

DOSUNA-RODRÍGUEZ, I.; ADRIANY, C.; GAIGNEAUX, E. M. Glycerol acetylation on sulphated zirconia in mild conditions. Catalysis Today, v. 167, p. 56-63, 2010.

GANAPATI, D. Y.; JAYESH, J. N. Sulfated zircônia and its modified versions as promising catalysts for industrial processes. Microporous and Mesoporous Materials, v. 33, p. 1-48, 1999.

GARCIA, C. M.; TEIXEIRA, S.; MARCINIUK, L. L.; SCHUCHARDT, U. Transesterification of soybean oil catalyzed by sulfated zirconia. Bioresource Technology, v. 99, p. 6608-6613, 2008.

GONÇALVES, J. A.; RAMOS, A. L. D.; ROCHA, L. L. L.; DOMINGOS, A. K.; MONTEIRO, R. S.; PERES, J. S.; FURTADO, N. C.; TAFT, C. A.; ARANDA, D. A. G. Niobium oxide solid catalyst: esterification of fatty acids and modeling for biodiesel production. J. Phys. Org. Chem, v. 24, p. 54-64, 2011.

LEBARBIER, V.; HOUALLA, M.; ONFROY, T. New insights into the development of Brønsted acidity of niobic acid. Catalisys Today, v. 192, p. 123-129, 2012.

LU, H., LIU, Y.; ZHOU, HUI.; YANG, Y.; CHEN, M.; LIANG, B. Prodution of biodiesel from Jatropha curcas L. oil. Computers & Chemical Engineering, v. 33, p. 1091-1096, 2009.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. Bioresource Technology, v. 70, p. 1-15, 1999.

RATTANAPHARA, D.; HARVEY, A.; THANAPIMMETHA, A.; SRINOPHAKUN, P. Simultaneou s transesterification and esterification for biodiesel production with and without a sulphated zirconia catalyst. Fuel, v. 97, p. 467-475, 2012.

SILVA, J. B. Síntese, caracterização e avaliação de compostos de nióbio como catalisador ácido em reação modelo. 174p. Tese (Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. São José dos Campos – SP, 2010.

SUN, Y.; MA, S.; DU, Y.; YUAN, L.; WANG, S.; YANG, J.; DENG, F.; XIAO, F. Solvent-Free preparation of nanosized sulfated zirconia with brønsted acidic sites from a simple calcinations. J. Phys. Chem. B, v. 109, n° 7, p. 2567-2572, 2005.

VISENTAINER, J. V. Aspectos analíticos da resposta do detector de ionização em chama para ésteres de ácidos graxos em biodiesel e alimentos. Química Nova, v. 35, n° 2, p. 274-279, 2012.

YADAV, G. D.; NAIR, J. J. Sulfated zirconia and its modified versions as promising catalysts for industrial processes. Microporous and Mesoporous Materials, v. 33, p. 1-48, 1999.

Capítulo 10

10.37423/220606154

OTIMIZAÇÃO DA ÁREA IRRADIADA E DO ARRANJO DE UM REATOR FOTOQUÍMICO TUBULAR NA DEGRADAÇÃO DO FENOL PELO PROCESSO FOTO-FENTON

André Luís Novais Mota — *UFERSA*

Osvaldo Chiavone Filho — *UFRN*

Zaniel Souto Dantas Procópio — *UFRN*

Giselle Kalline Gomes Carvalho — *UFRN*

Maria Luiza de Medeiros Teixeira — *IFRN*

Kalyanne Keyly Pereira Gomes — *UFERSA*

Resumo: Os Processos Oxidativos Avançados (POA) são tecnologias caracterizadas pela geração de radicais hidroxila, substâncias altamente reativas, empregada na degradação de compostos orgânicos. Tais processos estão cada vez se difundindo como uma poderosa ferramenta a ser empregada na degradação da carga orgânica tóxica presentes em efluentes, na forma de compostos dissolvidos, que não podem ser removidos pelos métodos convencionais. Dentre diversos tipos de POA, o processo foto-Fenton tem se destacado pela elevada eficiência. Contudo, um dos fatores que contribuem para o seu não emprego em larga escala é o seu custo relativamente elevado. Utilizando um efluente modelo contendo fenol, foi possível estudar diversas configurações de um reator fotoquímico tubular de modo a maximizar o aproveitamento da radiação. Foi verificado que a eficiência do reator pode melhorar com o aumento da área irradiada, sem necessidade de aumentar a intensidade de luz, reduzindo assim os custos energéticos.

1. INTRODUÇÃO

A crescente conscientização global pela qualidade do meio ambiente e, em específico, pelo ecossistema aquático de nosso planeta, impulsionaram os órgãos responsáveis a criarem leis cada mais rígidas para o despejo de efluentes no meio.

Isso levou a industria a procurar técnicas alternativas para o tratamento de seus resíduos aquosos, visando reduzir os índices de poluentes de seus efluentes ou mesmo a recuperação e reuso das águas residuárias geradas.

Dentre a imensa gama de poluentes que podem estar presentes nos efluentes aquosos, as substâncias orgânicas tóxicas, em particular as que se encontram na forma de compostos dissolvidos na água, representam um grande problema para a industria. Os compostos orgânicos dissolvidos tóxicos (como hidrocarbonetos aromáticos, tais como fenóis, benzeno, tolueno, xilenos etc.) são de difícil remoção, não sendo removidas pelos métodos físico-químicos primários de tratamento (como processos de separação gravitacional, flotação, centrifugação, coagulação/floculação etc.) e o emprego de processos biológicos, que seria o mais adequado para compostos dissolvidos, é limitado pelo índice de toxicidade desses poluentes. Compostos desta natureza estão presentes em diversos efluentes industriais, como da industria têxtil, farmacêutica, petroquímica, dentre outras.

Dentre vários métodos que vêm sendo estudados no tratamento de águas contaminadas com poluentes orgânicos tóxicos, os chamados Processos Oxidativos Avançados (POA) têm mostrado resultados bastante expressivos na redução e degradação destes poluentes em diversos tipos de efluentes (Pignatello, 1992; Andreozzi *et al.*, 1999; Watts *et al.*, 2000; Stepnowski *et al.*, 2002; Tang, 2004; Xu *et al.*, 2007). Os POA são tecnologias caracterizadas pela geração de radicais hidroxila, substâncias altamente reativas e não-seletivas, empregada na degradação de compostos orgânicos tóxicos presentes em um meio (como efluentes e solos).

A principal vantagem destes processos é a capacidade de degradar os compostos orgânicos, levando à redução ou mesmo à total mineralização da carga orgânica tóxica presentes em efluentes aquosos, diminuindo assim a emissão de poluentes no meio ambiente ou mesmo permitindo a recuperação da água para ser utilizada para outros fins (Bolton *et al.*, 2001).

Os POA podem ser classificados em processos homogêneos e heterogêneos, conforme citado por Huang *et al*. (1993), fazendo o uso ou não da luz no processo (fotoquímicos ou não-fotoquímicos), como também classificados por Domènech *et al*. (2001). Nos POA que utilizam luz na reação, como no

processo foto-Fenton ($Fe^{2+}/H_2O_2/UV$), a fonte de radiação UV (lâmpadas especiais) comumente empregada nos reatores fotoquímicos apresenta como desvantagem em sua aplicação industrial, o alto custo de investimento e energético (como as lâmpadas de vapor de mercúrio), além do designer dos reatores, normalmente, não permitir o desenvolvimento de sistemas em grande escala.

O processo foto-Fenton consiste, de forma simplificada, inicialmente, da combinação do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e íons ferrosos (Fe^{2+}), em meio ácido, levando à decomposição do H_2O_2 em um íon hidroxila e um radical hidroxila, e a oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} (reação de Fenton escura), como apresentado na Equação 1. A incidência de radiação UV acarreta na fotólise dos complexos de Fe^{3+}, reduzindo-os a Fe^{2+}, permitindo uma nova reação com o H_2O_2 disponível. A espécie dominante (entre pH 2,5–3,5) no processo foto-Fenton é o complexo férrico $Fe(OH)^{2+}$ (forma simplificada de representar o complexo aquoso $Fe(OH)(H_2O)_5^{2+}$), sendo a fotólise deste complexo (Equação 2) a maior fonte de radicais hidroxila (Faust e Hoigné, 1990).

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^{\bullet} + HO^{-} \quad (1)$$

$$Fe(OH)^{2+} \xrightarrow{h\nu} Fe^{2+} + HO^{\bullet} \quad (2)$$

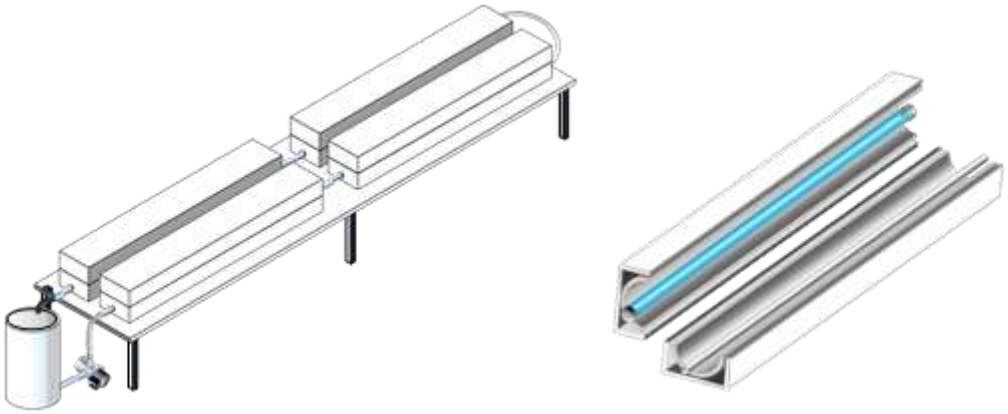
O projeto e a construção de um reator fotoquímico dependem de diversos fatores como a escolha dos materiais, o tipo de refletores, a geometria, tipo de fonte de luz e sistema de refrigeração, caso necessário (Braun *et al*., 1991).

O objetivo deste trabalho foi estudar a área irradiada e a configuração de um reator fotoquímico, através do processo foto-Fenton, visando otimizar o aproveitamento da luz e melhorar a eficiência operacional do próprio reator.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização dos experimentos de degradação fotoquímica pelo processo foto-Fenton foram utilizados os seguintes reagentes: sulfato de ferro heptahidratado ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$), peróxido de hidrogênio (H_2O_2, 30%), ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), além de uma solução inibidora do sistema foto-Fenton, consistindo de uma mistura de iodeto de potássio (KI; 0,1 M), sulfito de sódio (Na_2SO_3; 0,1 M) e hidróxido de sódio (NaOH; 0,1 M). Para a avaliação do processo fotodegradativo, e, consequentemente, do reator, foi utilizado um efluente sintético, consistindo de uma solução preparada com fenol (C_6H_5OH).

Os experimentos foram realizados em um reator fotoquímico tubular composto por quatro módulos, cada um contendo dois refletores parabólicos de alumínio direcionado um para o outro, sendo que um está disposto um tubo de quartzo (área irradiada igual a 0,05 m^2) e no outro, uma lâmpada fluorescente de luz negra (radiação UVA, 320 – 400 nm) de 40 W. Estes módulos são conectados em série e acoplados a um tanque de mistura, com as lâmpadas podendo ser acionadas individualmente. Uma eletro-bomba (34 W) promove a circulação do efluente no sistema. A Figura 1 mostra o esquema do reator. A taxa de incidência de fótons de cada módulo é de $4,5 \times 10^{18}$ fótons·s^{-1}.



(a) (b)

Figura 1 – Visão geral (a) e interna (b) do reator tubular parabólico.

Os refletores parabólicos (também chamados de calha parabólica) possuem um comprimento de 1220 mm, com uma abertura (d) de 160 mm, uma altura h de 68 mm. A Figura 2 mostra o esquema para determinação do valor de *r* (a partir do teorema de Pitágoras) e demais variáveis dimensionais dos refletores parabólicos do reator relacionados ao cálculo do correto posicionamento do tubo no refletor (ponto focal, *f*), utilizando a Equação 3, conforme demonstrado por Stine e Geyer, 2001. O valor de *f* (13 mm) é mostrado na mesma figura.

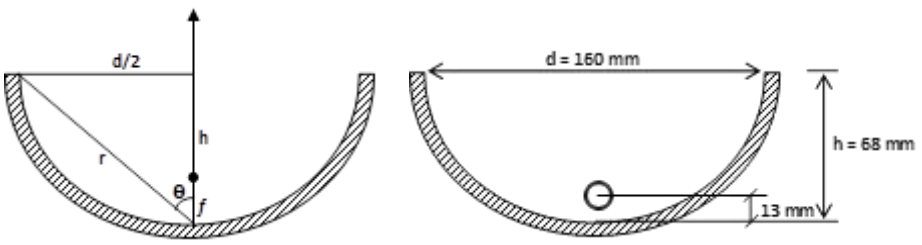


Figura 2 – Esquema para determinação do ponto focal do refletor parabólico.

$$\frac{sen^2\theta}{\cos\theta} = \frac{4f}{r} \quad (3)$$

Onde *f* é a distância focal (distância do vértice ao foco da parábola), *r* é a distância da origem e θ o ângulo formado entre o eixo *x* e *r*, tendo seu vértice na origem e simétrico sobre o eixo x.

Ao longo de cada ensaio experimental, amostras foram coletadas e analisadas para determinação do carbono orgânico total (COT) por meio de um analisador de TOC (*Total Organic Carbon*). Os estão apresentados em termos de percentual do carbono orgânico total degradado (% COT Degradado), que é o percentual de COT presente na amostra em relação ao COT inicial.

Para a avaliação da do arranjo do reator, foi utilizado apenas um dos módulos do reator.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. INFLUÊNCIA DA ÁREA IRRADIADA

A área irradiada (A_{irr}, área lateral externa do tubo de quartzo) do reator foi analisada alterando o acionamento (ou não) da lâmpada de cada módulo do reator.

A Tabela 1 mostra os resultados da variação da área irradiada pelas lâmpadas fluorescentes de luz negra do reator fotoquímico tubular parabólico. Cada 0,05 m^2 de área irradiada equivalem a um tubo de quartzo do reator fotoquímico tubular parabólico irradiado por uma lâmpada fluorescente de luz negra de 40 W. O volume de operação foi de 6 litros e a concentração inicial média do fenol, em termos de carbono orgânico total, foi de 165 mgC/L. As concentrações de íons ferrosos e peróxido de hidrogênio usados foram 1 mM e 100 mM, respectivamente.

Tabela 1 – Percentual de COT degradado obtido para cada área irradiada do reator

T(min)	A_{irr} (m^2)	0	0,05	0,1	0,15	0,2
0		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
5		25,7	21,6	27,2	29,8	28,6
15		28,7	29,3	34,3	34,3	46,2
30		31,3	36,4	40,7	42,6	54,2
45		34,8	51,9	60,7	67,1	79,5
60		39,4	56,9	71,3	79,6	94,8
90		40,5	61,7	79,9	96,9	97,1
120		42,5	80,4	89,8	99,7	100,0

A Figura 3 mostra a evolução da taxa de degradação do fenol com a área irradiada. Como, nos primeiros minutos de reação não há uma diferença significativa entre os resultados dos experimentos, devido a, inicialmente, prevalecer a reação de Fenton (Equação 1), que não necessita de luz para ocorrer (Bossmann *et al.*, 1998). Após estes primeiros minutos de reação, quando as reações que envolvem a luz começam a prevalecer, pode ser observado que a taxa de degradação aumenta com o aumento da área irradiada. Segundo Pignatello (1992), a irradiação UV acelera fortemente a taxa de degradação de poluentes orgânicos do reagente de Fenton. Dessa forma, o aumento da área irradiada favorece a absorção de fótons (luz) pelos complexos foto-reativos que são gerados no mecanismo reacional, responsáveis pela regeneração dos íons ferrosos e ainda leva à formação de mais radicais hidroxila (Equação 2).

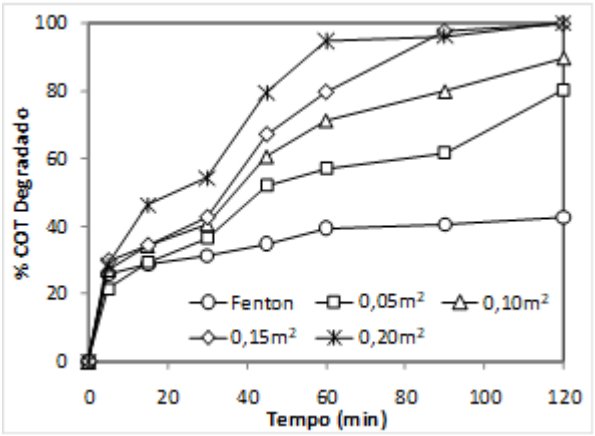


Figura 3 – Influência da área irradiada na degradação do fenol, utilizando lâmpadas fluorescentes de luz negra. Condições: $[H_2O_2]$ = 100 mM; $[Fe^{2+}]$ = 1 mM.

Este comportamento da área irradiada no processo pode ser melhor visualizado nos gráficos da Figura 4, os quais apresentam os percentuais de COT degradado em função da área irradiada para os tempos de 30, 60 e 120 minutos de reação. Pode ser observada uma evolução linear do percentual de degradação do fenol em função da área irradiada, a qual se torna mais acentuada e significativa, com o aumento do tempo, onde prevalecem as reações que envolvem a luz (como a Equação 19) e não a reação de Fenton, esta, mais intensa no início da reação onde a presença do ferro em sua valência II é maior. Ainda pode ser observado que, para o tempo de 120 minutos de reação, o percentual máximo de degradação é alcançado com 0, 15 m^2 de área irradiada. Assim, para este tempo de reação em específico, acima de 0,15 m^2 estaria havendo perda desnecessária de energia, uma vez que aumento da área irradiada aumenta também o número de lâmpadas utilizadas.

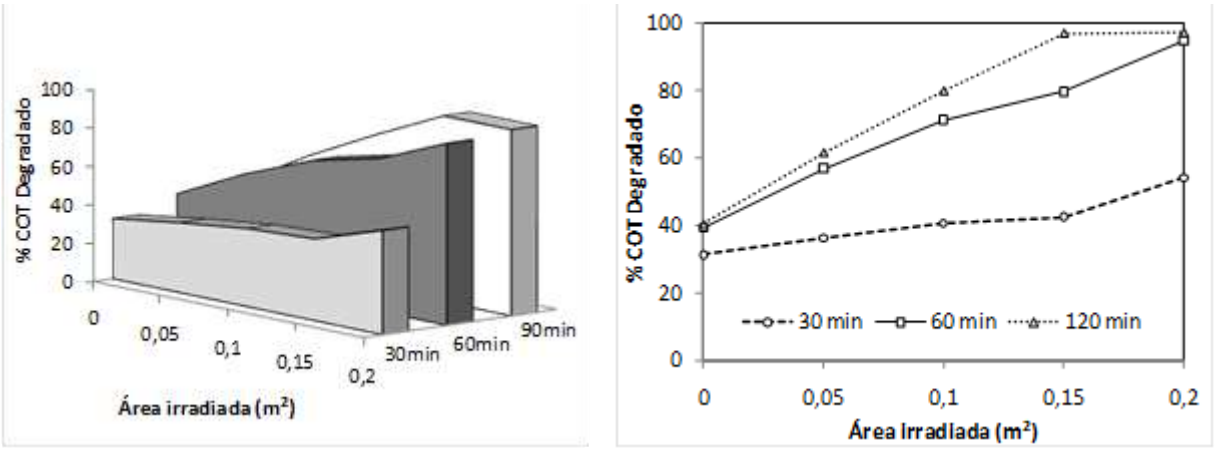
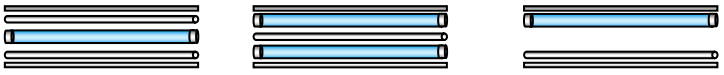


Figura 4 – Percentual de COT degradado em função da área irradiada, para as seguintes condições experimentais: $[H_2O_2]$ = 100 mM; Fe^{2+} = 1mM.

3.2. CONFIGURAÇÃO DO REATOR

Visando aprimorar o emprego das lâmpadas fluorescentes de luz negra no reator fotoquímico tubular parabólico, foram estudadas outras formas de configuração do reator, alterando a disposição das lâmpadas e tubos em um módulo do reator. A Figura 5 mostra as configurações do reator tubular parabólico avaliadas, ou seja, a forma de arranjo das lâmpadas e dos tubos no reator, assim como a quantidade de tubos e lâmpadas utilizados. Os experimentos foram realizados com 100 mM de H_2O_2, 1 mM de íons Fe^{2+} e 6 litros de efluente contendo, em média, 165 mgC/L de fenol. Cada configuração consiste de um número de lâmpadas (mostrados em termos de potência, onde cada 40 W representa uma lâmpada) e tubos (mostrados em termos de área irradiada, onde 0,05 m^2 representa um tubo) arranjados de forma diferente em um módulo do reator (composto por refletores, lâmpadas e tubos).



(a) Conf. 1 (b) Conf. 2 (c) Conf. 3

Figura 5 – Configurações do reator tubular parabólico em função da disposição das lâmpadas e tubos no mesmo. Legendas: Lâmpada Tubo

O gráfico da Figura 6 mostra a comparação entre os três tipos de configuração.

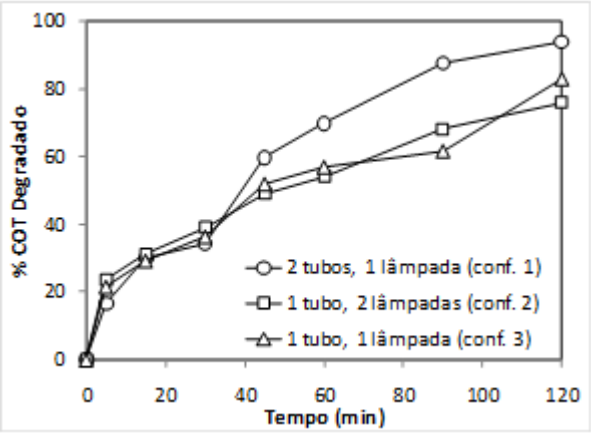


Figura 6 – Comparação da configuração do reator tubular parabólico na degradação do fenol.

Na Figura 6 foi observado que a configuração 1, com uma lâmpada disposta entre dois tubos, apresentou a maior taxa de degradação e praticamente não houve diferença entre as configurações 2 e 3, com 1 tubo disposto entre duas lâmpadas e com 1 lâmpada e 1 tubo, respectivamente. Neste caso, é mostrado que a segunda passagem do efluente dentro do reator contribui para essa maior eficiência de degradação da configuração 1. Tal melhora pode ser atribuída a um aumento no tempo de irradiação do efluente devido ao aumento da área irradiada e, consequentemente, favorecendo as reações fotoquímicas envolvidas. Pode ser observado também que o fato da configuração 2 possuir um maior número de lâmpadas, ou seja, uma maior intensidade luminosa, não contribui para uma melhor performance em relação às configurações 1 e 3, ambas fazendo uso de apenas uma lâmpada. Este resultado indica que o fato de ter dois tubos dispostos no ponto focal (conforme Figura 2) dos refletores (config. 1) promove uma melhor concentração de energia (luz) no tubo do que duas lâmpadas dispostas nos refletores e o tubo no centro (config. 2).

Esse resultado mostra que o aumento da área irradiada, mesmo alterando a disposição dos tubos e das lâmpadas, favorece a absorção de luz pelos complexos foto-reativos do mecanismo reacional do processo foto-Fenton, aumentando assim a taxa de degradação da carga orgânica.

4. CONCLUSÕES

Os resultados mostraram que, para reduzir os custos energéticos com as lâmpadas, é imprescindível fazer um estudo de otimização da intensidade de radiação a ser empregada.

Foi verificado que o aumento da intensidade de luz aumenta a taxa de degradação, mas pela análise da configuração do reator, o aumento da área irradiada, sem necessariamente aumentar a intensidade de luz (com o aumento da quantidade de lâmpadas), é um fator que contribuir para melhorar a

eficiência do aproveitamento da radiação emitida pelas lâmpadas, com isso, reduzindo os custos energéticos do reator.

5. REFERÊNCIAS

XYZTR, S.; ABCDEF, M.; GHIJ, D. Título completo do artigo. Chem. Eng. J., v. 10, p. 10-20, 2009.

SOUZA, C. R. Título do livro. São Paulo: Editora Eeeeee, 2012.

ANDREOZZI, R., CAPRIO, V., INSOLA, A., MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. Catalysis Today, v. 53, p. 51–59, 1999.

BOLTON, J. R., BIRCHER, K. G., TUMAS, W., TOLMAN, C. A. Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation processes. Pure and Applied Chemistry, v. 73, n. 4, p. 627–637, 2001.

BOSSMANN, S. H., OLIVEROS, E., GÖB, S., SIEGWART, S., DAHLEN, E. P., PAYAWAN JR., L., STRAUB, M., WÖRNER, M., BRAUN, A. M., New Evidence against Hydroxyl Radicals as Reactive Intermediates in the Thermal and Photochemically Enhanced Fenton Reactions. Journal of Physical Chemistry A, v. 102, p. 5542-5550, 1998.

BRAUN, A. M., MAURETTE, M. T., OLIVEROS, E. Photochemical Technology. John Wiley & Sons Ltd. Inglaterra, 1991.

DOMÈNECH, X., JARDIM, W. F., LITTER, M. I. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, Capítulo 1: Procesos Avanzados De Oxidación Para La Eliminación de Contaminantes. Editado por Miguel A. Blesa (para CYTED), Argentina, 2001.

FAUST, B. C., HOIGNÉ, J. Photolysis of Fe(III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain. Atmospheric Enviroment, v. 24A, n. 1, p. 79-89, 1990.

HUANG, C. P., DONG, C., TANG, Z. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. Waste Management, v. 13, p. 361-377, 1993.

PIGNATELLO, J. J. Dark and photoassisted Fe3+ catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. Environmental Science & Technology, v. 26, p. 944-951, 1992.

STEPNOWSKI, P., SIEDLECKA, E. M. , BEHREND, P., JASTORFF, B. Enhanced photo-degradation of contaminants in petroleum refinery wastewater. Water Research, v. 36, p. 2167–2172, 2002.

STINE, W. B. STINE, GEYER, M. Power From The Sun, 2001. Disponível em <http://www.powerfromthesun.net/book.htm>. Acessado em 20 de agosto de 2009.

TANG, W. Z., CHEN, R. Z. Decolorization kinetics and mechanisms of commercial dyes by H2O2/Iron powder system. Chemosphere, v. 32, n. 5, p. 947-958, 1996.

WATTS, R. J., DILLY, S. E. Evaluation of iron catalysts for the Fenton-like remediation of diesel-contaminated soils. Journal of Hazardous Materials, v. 51, p. 209-224, 1996.

XU, M., WANG, Q., HAO, Y. Removal of organic carbon from wastepaper pulp effluent by lab-scale solar photo-Fenton process. Journal of Hazardous Materials, v. 148, n. 1-2, p. 103-109, 2007.

Capítulo 11

10.37423/220606173

UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS GERADOS PELA INDÚSTRIA SUCROALCOOLEIRA

Thiago dos Santos Nunes — *Universidade de Uberaba*

José Roberto Delalibera Finzer — *Universidade de Uberaba*

Resumo: A composição química da vinhaça é bastante variável, depende da matéria-prima entre outros aspectos. A vinhaça proveniente de mosto de melaço (mel residual da fabricação do açúcar) é, em geral, mais rica em matéria orgânica e elementos minerais que a de mosto misto (melaço e caldo de cana) e do mosto de caldo de cana. O potássio é o elemento mineral predominante na vinhaça, seguido de cálcio, sulfatos, nitrogênio, fósforo e magnésio. A torta de filtro é um resíduo composto da mistura de bagaço moído e lodo da decantação, sendo proveniente do processo de clarificação do açúcar. Existe uma crescente necessidade de cogeração de energia, para o qual o bagaço da cana-de-açúcar é uma excelente alternativa. Neste trabalho foram abordados alguns resíduos que são reaproveitados pela indústria sucroalcooleira como uma alternativa evitando a contaminação do meio ambiente e trazendo lucros para a empresa, evitando os desperdícios. O resultado encontrado na análise realizada na pol do bagaço foi de 1,8 % estando dentro dos parâmetros desejados que são de 1,5 a 2,3 %, mas para reduzir a perda será necessário aumentar a vazão de água nas moendas. O resultado da pol da torta de filtro na avaliação deste trabalho foi de 1,4 %, estando acima do parâmetro que é de <1 % estando um pouco acima dos parâmetros desejados, para conseguir redução deste parâmetro será necessário aumentar a vazão de água nos filtros. O resultado encontrado de potássio na vinhaça foi 1,73 %, e cálculos efetuados identificam a quantidade de vinhaça que deve ser irrigada em determinada área.

1. INTRODUÇÃO

Neste trabalho foram efetuados estudos de alguns resíduos que são reaproveitados pela indústria sucroalcooleira como uma alternativa de evitar a contaminação do meio ambiente, trazendo lucros para a empresa e evitando os desperdícios. O objetivo do trabalho é descrever um resultado de análise do reaproveitamento destes resíduos pela indústria.

1.1. VINHAÇA

A destilação é processada em três colunas superpostas: A, A1 e D. Nestas, o etanol é separado do vinho (inicialmente com 7º a 10°GL) e sai como vapor com 40º a 50°GL. A coluna A coluna tem por finalidade esgotar a maior quantidade possível de álcool do produto de fundo, que é denominado vinhaça. A vinhaça, retirada em uma proporção aproximada de 13 litros para cada litro de álcool produzido, e é constituída principalmente de água, sais sólidos em suspensão e solúveis e é utilizada na lavoura como fertilizante, sendo seu calor parcialmente recuperado pelo vinho em um trocador de calor. A sua graduação alcoólica não deve ser superior a 0,03°GL.

A composição química da vinhaça é bastante variável, depende da matéria-prima entre outros aspectos. A vinhaça proveniente de mosto de melaço (mel residual da fabricação do açúcar) é, em geral, mais rica em matéria orgânica e elementos minerais que a de mosto misto (melaço e caldo de cana) e do mosto de caldo de cana. O potássio é o elemento mineral predominante na vinhaça, seguido de cálcio, sulfatos, nitrogênio, fósforo e magnésio. Em relação aos micronutrientes, o ferro aparece em maior concentração, seguido do manganês, cobre e zinco em pequenas concentrações (Silva, 1981).

O potássio (K), seguido pelo nitrogênio (N), são os nutrientes mais absorvidos pela cana-de-açúcar, tendo efeitos positivos na altura das plantas, perfilhamento e na produção de colmos de cana-de-açúcar (Otto, 2010). O potássio permite que a planta tenha um uso mais eficiente da água presente no solo, pois ele influencia no fechamento e abertura dos estômatos, havendo uma maior translocação de carboidratos produzidos nas folhas para outros órgãos da planta, tendo uma maior eficiência enzimática, melhorando a qualidade comercial das plantas (Elia, 2009).

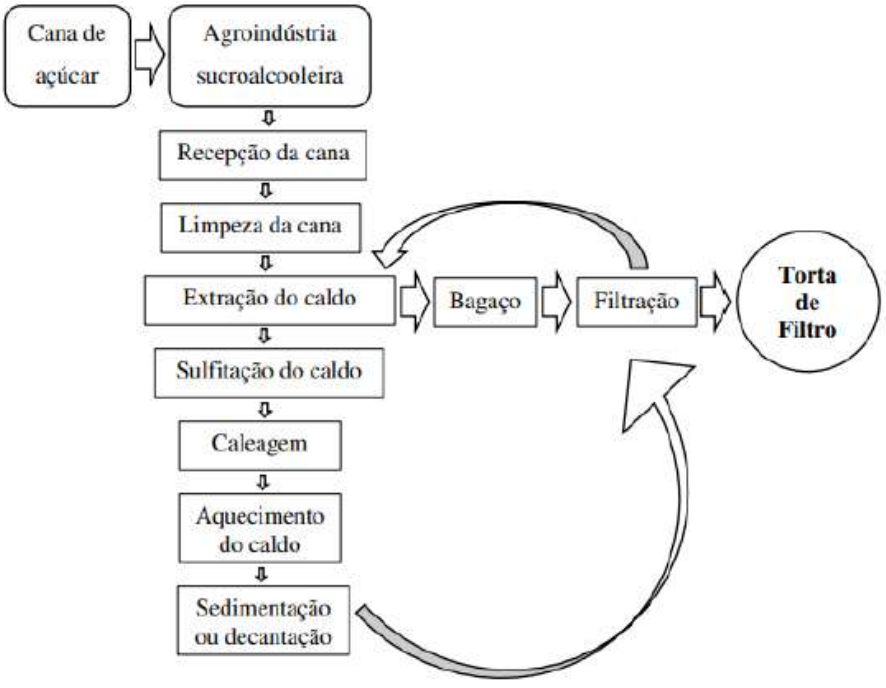
Devido à grande concentração de matéria orgânica, potássio, enxofre e outros elementos benéficos à nutrição de plantas, contidos na vinhaça, o uso agrícola desse resíduo como biofertilizante é indiscutível. A vinhaça pode ser armazenada por um longo período, pois adquire uma estabilização biológica, podendo ser aplicada na lavoura quando necessário (Dalri, 2014).

A vinhaça um líquido residual é o produto de calda na destilação do licor de fermentação do álcool de cana-de-açúcar; também conhecido, regionalmente, por restilo e vinhoto. É produzida em muitos países do mundo como subproduto da produção de álcool; tendo em vista ser a matéria-prima diversificada (cana-de-açúcar na América do Sul, beterraba na Europa), a vinhaça apresenta diferentes propriedades. A concentração de sódio na vinhaça de cana-de-açúcar é menor que na de beterraba e elevados valores desse íon são indesejáveis já que podem causar condições nocivas ao solo e às plantas (Gemtos et al., 1999).

1.2. TORTA DE FILTRO

A torta de filtro é um resíduo composto da mistura de bagaço moído e lodo da decantação, sendo proveniente do processo de clarificação do açúcar (Figura 1). Nesta etapa, o caldo aquecido passa pela sulfitação e recebe uma solução de hidróxido de cálcio, favorecendo a elevação do pH e possibilitando a floculação das substâncias orgânicas coloidais. O caldo, clarificado e limpo, é evaporado para produzir o açúcar, e o lodo, formado pelos compostos insolúveis após um período de decantação, segue para filtração a vácuo, onde é recuperada a sacarose ainda existente. Ao lodo, mistura-se bagaço de cana finamente moído para permitir a consistência apropriada para a filtração a vácuo, que dá origem à torta de filtro (Santos, 2011).

Figura 1: Geração da torta de filtro nas indústrias de açúcar e álcool.



Fonte: Santos, 2011.

A torta de filtro, tem composição química variável e apresenta altos teores de matéria orgânica, fósforo, nitrogênio, cálcio e possui, ainda, teores consideráveis de potássio, magnésio (Nunes Júnior, 2005), e expressivas quantidades de Fe, Mn, Zn e Cu (Cerri et al., 1988). Uma dose de 20 t ha-1 de torta de filtro na base úmida ou 5 t ha-1 na base seca (M.S.) pode fornecer para as necessidades da cana-de-açúcar: 100% do nitrogênio, 50% de fósforo, 15% de potássio, 100% de cálcio e 50% de magnésio (Nunes Júnior, 2005) e pode ser aplicada em área total em pré-plantio, no sulco ou nas entrelinhas de plantio. Nunes Júnior (2005) acrescenta que não é necessário incorporar a torta de filtro quando a cana é colhida sem despalha a fogo. Entretanto, existem poucos estudos sobre a quantidade e forma de aplicação desse resíduo em cana-soca (Medeiros et al., 2003).

1.3. BAGAÇO

De acordo com Lopes e Brito (2009), a cogeração de energia tem como objetivo reforçar a importância do conceito de cogerar, que leva a pensar que muitas coisas descartáveis e inutilizáveis podem ser reutilizadas como fontes renováveis chegando até 100% de aproveitamento.

Nos meses de seca, por exemplo, usando-se o sistema de cogeração de energia na queima do bagaço de cana-de-açúcar, pode haver um equilíbrio na natureza. Como geralmente a energia elétrica usada vem das águas de rios, na seca são necessárias alternativas para geração de energia elétrica para que não haja um apagão, igual ao acontecido em 2002 no Brasil, e também para não afetar o meio ambiente.

Vian (2003) afirma que existe uma crescente necessidade de cogeração de energia, para o qual o bagaço da cana-de-açúcar é uma excelente alternativa. Em face de um mercado mais competitivo, algumas usinas buscam novos caminhos para garantir a remuneração do capital investido, com o aumento da produtividade das unidades industriais. Essas empresas investiram na automação industrial, o qual é um controle automático dos processos, ou seja, o que era feito manualmente passa a ser feito automaticamente por uso de *softwares* e equipamentos modernos, visando a melhoria contínua dos processos e evitando perdas. Esse tipo de melhoria é fundamental para o aproveitamento do bagaço de cana utilizado na cogeração de energia elétrica.

Após a extração do caldo resta ainda no bagaço úmido cerca de 2 a 3% de açúcar que, devido ao alto teor de umidade e à ação microbiana, sofre fermentação, um processo exotérmico, provocando sua deterioração e afetando diretamente suas características, o que, muitas vezes, provoca combustões espontâneas e indesejadas. Essa deterioração é causada, principalmente, por fungos pertencentes à

classe dos Basidiomicetos. Esses fungos dividem-se naqueles que causam a podridão parda, destruindo os polissacarídeos da parede celular (hemicelulose e celulose) e os que causam a podridão branca que, além de polissacarídeos, destroem também a lignina (Teixeira, 1997).

2. MATERIAL E MÉTODOS

As Metodologias Analíticas usadas neste trabalho, são baseadas nas referências bibliográficas da literatura técnica açucareira, nos órgãos de pesquisa do setor açucareiro, nas entidades de normalização, em métodos próprios e ainda em órgãos governamentais de controle de qualidade em alimentos e métodos de clientes.

Os métodos próprios são todos aqueles desenvolvidos internamente na empresa e que fazem parte da rotina do controle de qualidade ao longo dos anos de operação da empresa. A seguir indicam-se os métodos analíticos aplicados às amostras mostrando a quantidade de perdas de açúcar nos resíduos e de outros componentes.

2.1. DETERMINAÇÃO DA POL DO BAGAÇO FINAL

Um amostrador contínuo está localizado na moenda na esteira da saída do bagaço do último terno; Procedimento: Coletar amostra com um saco plástico limpo e seco; Amostra padronizada é obtida de 15 em 15 minutos pelo sistema de amostragem do amostrador; 1 vez por semana, adicionar algodão seco e limpo na parte inferior do amostrador; Com auxílio de pisseta adicionar 50 mL de hidróxido de amônio; A análise é realizada de 2 em 2 horas por cada turno.

Tarar a Balança Semi-analítica com a bacia; Pesar 200 g do bagaço; Transferir para o copo do Digestor e adicionar 2000 mL de água destilada; Acoplar ao Digestor e deixar digerindo por 15 minutos com resfriamento externo; Desligar e retirar o copo de Digestor;

Filtrar o caldo em funil de tela sobre um béquer; Colocar em béquer 200 mL do caldo, adicionar aproximadamente 0,8 g de octapol e agitar com auxílio de um bastão de vidro; Filtrar em papel de filtro qualitativo dobrado em pregas, colocar o funil sobre o béquer e desprezar os primeiros 20 mL do filtrado; Fazer a leitura sacarimétrica, preenchendo o tubo do sacarímetro com três porções da solução. Utilizando a Equação (1), obtém-se o pol do bagaço.

$$Pol\% = Leitura\ Sacarimétrica \cdot 2{,}74 \qquad (1)$$

2.2. DETERMINAÇÃO DE POL EM TORTA DE FILTRO

Pesar 25,0 g (+/-0,03g) de torta de filtro em béquer 250 mL, adicionar aproximadamente 50 mL de água deionizada morna (35-40°C); Com auxílio de bastão de vidro, macerar a amostra transformando-a numa pasta; Transferir quantitativamente a pasta formada, contida na cápsula de pesagem, para um balão de Kohlrauch de 200 mL, lavando bem o béquer e o bastão com água destilada durante a transferência e completar o volume com água deionizada; Homogeneizar; Transferir o conteúdo do balão de Kohlrauch para um béquer de 500 mL; Adicionar no mínimo 6 g de Octapol para cada 200 mL de extrato e agitar bem (agitador magnético ou mecânico) para realizar a clarificação da amostra; Filtrar o conteúdo do béquer em funil com papel de filtro, qualitativo dobrado em pregas recebendo o filtrado em um béquer de 250 mL, desprezando aproximadamente 20 mL do filtrado obtido no início da filtração, até obtenção de no mínimo 100 mL de filtrado; Passar 2 porções de aproximadamente 30 mL do filtrado límpido no sacarímetro, com tubo de polarização de 200 mm, para retirada de água/amostra presente no tubo; Passar a terceira porção de mesmo volume no sacarímetro e realizar a leitura sacarimétrica, fornecida pelo equipamento. A Equação (2), permite calcular a pol da torta de filtro, expressando os resultados em °Z (*Internacional Sugar Scale*).

$$Pol\ da\ Torta\ de\ Filtro = Leitura\ Sacarimétrica \cdot 2 \qquad (2)$$

2.3. DETERMINAÇÃO DE POTÁSSIO EM VINHAÇA

Ligar o aparelho (fotômetro de chamas) 20 minutos antes da realização da análise; Zerar com água destilada; Calibrar com solução Padrão de Cloreto de Potássio 30 ppm; Checar com solução Padrão de Cloreto de Potássio 25 ppm.

Pesar 2,5 mL da amostra em béquer de vidro; Transferir para um erlenmeyer de 25 mL; Adicionar 0,2 g de carvão ativado; Com auxílio de pipeta volumétrica adicionar 50 mL de água destilada; Levar à chapa aquecedora e marcar 5 minutos após a amostra iniciar fervura; Esfriar a amostra em banho de água corrente ou banho-maria a 20ºC; Transferir a amostra para um balão de 250 mL e completar o volume com água destilada; Filtrar a amostra em papel de filtro qualitativo; Realizar leitura da amostra em Fotômetro de chama; Anotar o valor obtido e usar a Equação (3) para obter o resultado final expresso em porcentagem (%) ou ppm.

$$ppm\ \text{de potássio} = \text{Leitura do Fotômetro} \cdot \text{fator} \qquad (3)$$

sendo: fator = volume final da diluição / volume da amostra

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As atividades executadas no laboratório devem ter a temperatura ambiente situada em 21,5 ± 3,5ºC e a umidade relativa no mínimo de 40%, esses parâmetros são relacionados com o conforto térmico e não especificação de análises. O laboratório deve manter condições apropriadas de limpeza e organizações. Utilizar todos os EPIs e EPCs necessários como luva, como exemplo o hidróxido de amônio é irritante ao tecido orgânico, e deve-se realizar o manuseio do mesmo no laboratório industrial em capela de exaustão.

Em um ensaio o resultado encontrado na análise realizada na pol do bagaço foi de 1,8 % estando dentro dos parâmetros que são de 1,5 a 2,3 % adotados pela empresa.

O resultado da pol da torta de filtro foi de 1,4 %, estando acima do parâmetro que é de <1 %.

O resultado encontrado de potássio na vinhaça foi 1,73 %.

4. CONCLUSÃO

Potássio: É um macronutriente importante para a etapa de fermentação alcoólica. É expresso em ppm de potássio (K) em uma amostra analisada. Usando o resultado obtido de 1,73 %, necessita-se efetuar os cálculos em função da análise do solo para obter a quantidade de vinhaça que será irrigada na área, lembrando que, vinhaça: é o material contendo componentes não destiláveis provenientes da Coluna A de destilação. Pol: É a porcentagem em peso de sacarose aparente contida em uma solução açucarada, determinada pelo desvio provocado pela solução no plano da luz polarizada. A pol do bagaço encontrada de 1,8 %, está dentro dos parâmetros desejados, mas para conseguir diminuir a perda será necessário aumentar a vazão de água nas moendas. Já o resultado da pol da torta que foi de 1,4 %, está acima do parâmetro desejado e para obter melhores resultados será necessário aumentar a vazão de água nos filtros.

5. REFERÊNCIAS

CERRI, C.C.; POLO, A.; ANDREUX, F.; LOBO, M.C.; EDUARDO, B.P. Resíduos orgânicos da agroindústria canavieira: 1. características físicas e químicas. STAB: Açúcar, Álcool e Subprodutos, Piracicaba, v.6, n.1, p.34-37, 1988.

DALRI, A. B., et al. Fertirrigação com vinhaça concentrada no desenvolvimento da alface. Revista Agrogeoambiental, v. 6, n. 2, 2014.

ELIA NETO, ANDRÉ. Uso e reuso de água na indústria canavieira. Worksop on the impact os new technologies on the sustentability of the sugarcane/Bioethanol prodution cycle. Campinas, Brasil, 2009.

GEMTOS, T. A.; CHOULIARAS, N.; MARAKIS, S. Vinasse rate, time of application and compaction effect on soil properties and durum wheat crop. Journal of Agriculture and Engineering Research, v.73, n.3, p.283-296, 1999.

LOPES, A. G.; BRITO, E. C. Cogeração de energia elétrica derivada da queima do bagaço da cana-de-açúcar. Monografia (Curso Sequencial de Gestão Ambiental) – Centro Universitário de Lins – Unilins. 2009. MEDEIROS, S.C.L.; RIBEIRO, S.R.; CONEGLIAN, C.M.R. Impactos da agroindústria canavieira sobre o meio ambiente. In: FÓRUM DE ESTUDOS CONTÁBEIS, 3. 2003, Limeira. Anais. Limeira, 2003. p.7.

NUNES JÚNIOR, D. O insumo torta de filtro. IDEA News, Ribeirão Preto, 2005.

OTTO, R.; VITTI, G. C.; LUZ, P. H. C. de. Manejo da adubação potássica na cultura da cana-de-açúcar. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 34, p. 1137-1145, 2010.

SANTOS, D. H.; SILVA, M. D. A.; TIRITAN, C. S.; FOLONI, J. S. S.; ECHER, F. R. Qualidade tecnológica da cana-de-açúcar sob adubação com torta de filtro enriquecida com fosfato solúvel. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, 2011, 15, 443.

SILVA, G. M. de A.; ORLANDO FILHO, J. Caracterização da composição química dos diferentes tipos de vinhaça no Brasil. PLANALSUCAR, 1981.

TEIXEIRA, D. E.; COSTA, A. F.; SANTANA, M. A. E.; Scientia Forestalis 1997, 52, 29.

VIAN, C. E. F. Agroindústria Canavieira – Estratégias Competitivas e Modernização. Átomo, 2003.

Capítulo 12

10.37423/220606224

VULCANIZAÇÃO COM DISSULFETO DE TETRAMETILTIURAM (TMTD) SOB O PONTO DE VISTA DA MODELAGEM MOLECULAR. PARTE II: COMBINAÇÕES COM TIAZÓIS E SULFENAMIDAS

Helson Moreira da Costa

Universidade Estácio de Sá (UNESA/RJ) / Universidade do Estado do Rio de Janeiro (UERJ)

Valéria Dutra Ramos

Universidade Estácio de Sá (UNESA/RJ)

Resumo: A análise de vulcanizados de borracha natural com diferentes aceleradores (tiurans, tiazóis e a sulfenamida CBS) sozinhos ou em combinações binárias de tiurans/tiazóis ou tiurans/CBS foi conduzida através da modelagem molecular. O método semiempírico AM1 foi escolhido e os dados teóricos foram confrontados com os experimentos de DEBNATH e BASU (1996). A análise de regressão dos melhores subconjuntos permitiu verificar que parâmetros específicos das moléculas dos aceleradores como, por exemplo, a área superficial específica (A/V), a dureza (η), a eletrofilicidade (ω) e o momento dipolar (μ), têm relação influência direta no tempo de pré-cura (t_{s2}), no tempo ótimo de cura (t_{90}) e tensão máxima (σ_t). Por sua vez, a determinação teórica de parâmetros termodinâmicos e de equilíbrio químico para reações específicas da vulcanização também exibiram coerência satisfatória com os experimentos.

***Palavras-chaves*:** Vulcanização; Modelagem Molecular; Tiurans.

INTRODUÇÃO

Dentre os componentes de uma mistura elastomérica, os aceleradores são substâncias destinadas a alterar a velocidade de vulcanização e/ou diminuir o tempo necessário para atingir se um índice satisfatório de cura. Desta forma, os aceleradores possuem um papel fundamental, pois permitem não apenas controlar o tempo da reação, mas também obter um índice satisfatório nos parâmetros de vulcanização, no tempo e temperatura desejada, melhorando as propriedades físico-químicas do produto final (GOBBI, 2019).

O ácido ditiocarbâmico é um ácido é altamente instável em temperatura ambiente. Sua estabilização pode ocorrer através da formação de sais com metais ou aminas, formando a família de aceleradores do tipo ditiocarbamatos. Outra maneira de estabilização é através da dimerização entre duas moléculas de ácido ditiocarbâmico, originando a família de aceleradores do tipo tiurans. Os dissulfetos de tiuran, sozinhos ou combinados com outros aceleradores do grupo dos tiazóis, têm tido extrema importância e popularidade na indústria da borracha por pelo menos cinco décadas, sobretudo pela eficiente capacidade de reticulação. Ainda que os vulcanizados atinjam propriedades de interesse tecnológico desejáveis, os tiurans derivados de aminas secundárias (por exemplo, o TMTD) geram nitrosaminas carcinogênicas, o que coloca em risco a saúde humana e o meio ambiente (DEBNATH e BASU, 1996; GOBBI, 2019).

De acordo com RODRIGUES (2001), um dos mais importantes avanços no planejamento e descoberta de novos fármacos tem sido a utilização da modelagem molecular. Ela tem se firmado como uma ferramenta indispensável não somente no processo de descoberta de novos fármacos, mas também na otimização de um protótipo já existente ou obtido pelo próprio estudo de modelagem molecular. Por sua vez, DA COSTA e RAMOS (2021[a,b], 2022[a,b]) têm usado a modelagem molecular, através dos métodos semiempíricos, na interpretação de diversos aspectos referentes à vulcanização de elastômeros.

Assim sendo, neste manuscrito, as interações sinérgicas entre dissulfetos de tiuran com tiazóis e sulfenamidas durante a vulcanização da borracha natural, em ausência de carga, descritas experimentalmente por DEBNATH e BASU (1996), serão avaliadas do ponto de vista teórico através da modelagem molecular. O objetivo é dar continuidade aos estudos iniciados em DA COSTA e RAMOS (2022[b]).

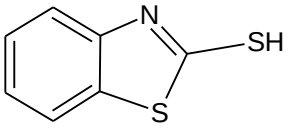
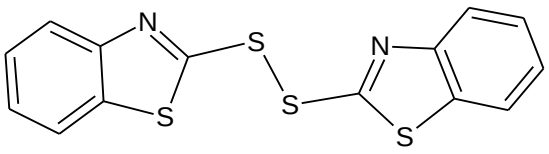
EXPERIMENTAL

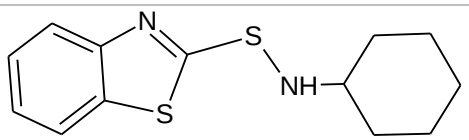
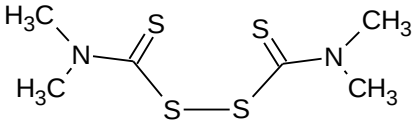
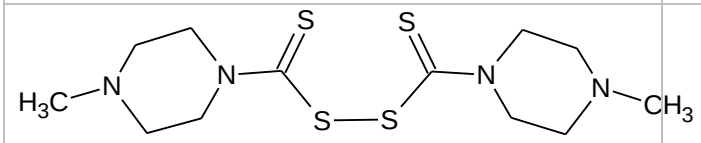
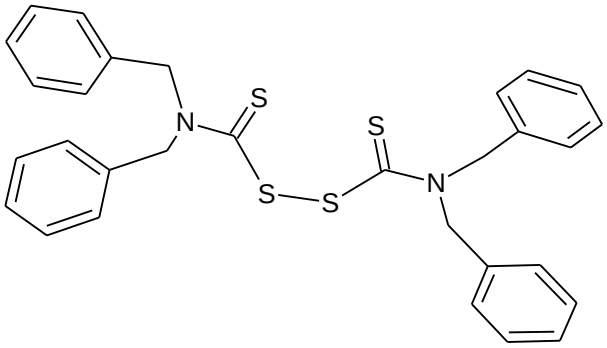
A rotina experimental adotada envolveu primeiramente a construção das espécies químicas e o cálculo da geometria molecular otimizada, ou seja, da estrutura tridimensional da molécula que apresenta a menor energia potencial. Tal etapa é primordial para que as propriedades moleculares de interesse possam ser estimadas como, por exemplo, a área superficial e o volume molecular; a polarizabilidade (α); a lipossolubilidade (log P); a massa molar; a energia dos orbitais de fronteira (HOMO – orbital molecular ocupado mais alto, e LUMO – orbital molecular não ocupado mais baixo); a entalpia padrão de formação (ΔH_f^o); e, a entropia padrão de formação (ΔS_f^o). Além disso, outras propriedades importantes podem ser calculadas conforme as equações descritas por Thanikaivelan et al. (2000).

A fim de se obter a análise conformacional das moléculas e o estado de mínima energia, o programa HyperChem 7.0™® foi utilizado. As diretrizes escolhidas para a modelagem molecular foram: método semiempírico AM1; carga total igual a 0; pareamento de spin pelo método RHF; limite de convergência de 10^{-3} e 8.000 ciclos para o limite de interações. Além disso, o algoritmo de Polak-Ribiere (gradiente conjugado) para as interações e um RMS de 10^{-3} kcal/Å.mol foram selecionados.

De acordo com DEBNATH e BASU (1996), borracha natural (NR, RMA-1X), não tratada, foi misturada em uma calandra com 5 phr de óxido de zinco, 2 phr de ácido esteárico, 0,5 phr de enxofre diferentes aceleradores, cujas estruturas químicas, nomenclaturas e abreviações podem ser visualizadas na Tabela 1. Os parâmetros de vulcanização (tempo de pré-cura e tempo ótimo de cura) foram obtidos em 140°C, 160°C e 170°C. A resistência à tração foi obtida segundo a norma ASTM adequada, após a vulcanização e o corte dos corpos de prova para o ensaio.

Tabela 1: Estruturas químicas, nomenclaturas e abreviações dos diferentes aceleradores orgânicos

Estrutura Química	**Nomenclatura***	**Abreviação**
	1,3-benzotiazol-2-tiol	MBT
	2,2’-dissulfanodiilbis(1,3-benzotiazol)	MBTS

	*N*-(1,3-benzotiazol-2-ilsulfanil)ciclohexanamina	CBS
	[dissulfanodiilbis(carbonotioilnitrilo)] tetrametano	TMTD
	bis(4-metilpiperazin-1-il)ditioperoxianidrido	MPTD
	dissulfeto de tetrabenziltiuram**	TBzTD

*Nomenclatura segundo a versão gratuita do programa ACD/ChemSketch; **Nome comercial

RESULTADOS E DISCUSSÃO

ANÁLISE DA AÇÃO INDIVIDUAL DOS ACELERADORES

A discussão será inicialmente devotada à influência dos aceleradores quando usados de forma individual nas composições de NR. Segundo DEBNATH e BASU (1996), as espécies foram empregadas em quantidades equivalentes a 9 milimols por 100 partes de borracha (9 mmol phr).

A fim de correlacionar o efeito dos parâmetros teóricos, estimados pela modelagem molecular para os diferentes aceleradores, e os parâmetros de vulcanização determinados experimentalmente por DEBNATH e BASU (1996), a *análise de regressão dos melhores subconjuntos* foi selecionada. Tal técnica estatística permite comparar modelos de regressão diferentes que contém os subconjuntos das variáveis preditoras especificadas. A técnica seleciona os modelos com melhor ajuste (maiores valores de r^2) que contêm uma preditora, duas preditoras e assim por diante. A regressão dos melhores subconjuntos é uma maneira eficiente de identificar modelos que se ajustam adequadamente aos dados com o mínimo de preditoras possível (MINITAB, 2022).

Três subconjuntos foram criados para as correlações com o tempo de pré-cura (t_{s2}), o tempo ótimo de cura (t_{90}), e a resistência à tração (σ_t) das composições de NR. Os resultados estão resumidos na Tabela 2, sendo que os melhores modelos foram selecionados de acordo com os valores de r^2, r^2 ajustado e r^2 predito. O r^2 representa a porcentagem de variação na resposta que é explicada pelo modelo. O r^2 ajustado é a porcentagem de variação na resposta que é explicada pelo modelo, ajustada para o número de preditores do modelo em relação ao número de observações. O r^2 predito é calculado com uma fórmula que é equivalente a remover sistematicamente cada observação do conjunto de dados, estimando a equação de regressão e determinando quão bem o modelo prediz a observação removida (MINITAB, 2022).

Os subconjuntos delineados foram:

Subconjunto 1: parâmetros moleculares – lipossolubilidade (log P), momento dipolar (μ), polarizabilidade (α) e eletrofilicidade (ω);

Subconjunto 2: parâmetros moleculares – área superficial específica (A/V), dureza (η), polarizabilidade (α) e eletrofilicidade (ω); e,

Subconjunto 3: parâmetros energéticos – energia potencial (E_{pot}), entropia padrão de formação (ΔS_f^o) e entalpia padrão de formação (ΔH_f^o).

Através dos resultados expressos na Tabela 2, de modo geral, percebe-se que:

- À exceção do subconjunto 1 no caso do tempo de pré-cura (t_{s2}), as demais correlações entre os dados experimentais e os parâmetros teóricos, estimados pela modelagem molecular, foram bastante satisfatórias com valores de r^2 superiores a 89% e com r^2 ajustados superiores a 45%; e,

Os parâmetros termodinâmicos (ΔS_f^o e ΔH_f^o) e de energia potencial (E_{pot}), estimados teoricamente para os aceleradores, parecem não ter quaisquer efeitos sobre o tempo de pré-cura. Para o tempo ótimo de cura (t_{90}) e a tensão máxima (σ_t), correlações acentuadas foram determinadas ($r^2 > 94\%$). Através dos polinômios de regressão, a entropia padrão de formação surge como o parâmetro de maior relevância.

Tabela 2: Correlações entre os parâmetros moleculares e energéticos das diferentes moléculas de aceleradores e os parâmetros experimentais determinados na vulcanização da borracha natural

Parâmetro	Subconjunto	r^2	r^2 (aj.)	Equação
Tempo de pré-cura (t_{s2}), min	1	66,8	44,7	$t_{s2} = 4,80 – 1,854*\mu + 2,89*\omega$
	2	89,5	47,3	$t_{s2} = 167 – 422*A/V + 28,0*\eta + 10,24*\omega - 0,911*\alpha$
Tempo ótimo de cura (t_{90}), min	1	97,8	94,4	$t_{90} = 9,14 + 7,67*\omega + 0,241*\alpha - 4,924*\mu$
	2	98,7	96,7	$t_{90} = - 287,5 + 63,26*\eta + 20,92*\omega + 0,552*\alpha$
	3	95,3	88,1	$t_{90} = 61,68 – 0,00980*E_{pot} – 608*\Delta S_f^o + 0,2319*\Delta H_f^o$
Tensão máxima (σ_t), MPa	1	95,0	87,4	$\sigma_t = 13,87 + 1,962*\log P + 0,884*\mu - 0,2581*\alpha$
	2	89,4	73,6	$\sigma_t = 60,2 + 37,3*A/V – 15,60*\eta - 4,27*\omega$
	3	94,1	85,2	$\sigma_t = 2,36 + 0,003172*E_{pot} + 169,7*\Delta S_f^o – 0,0265*\Delta H_f^o$

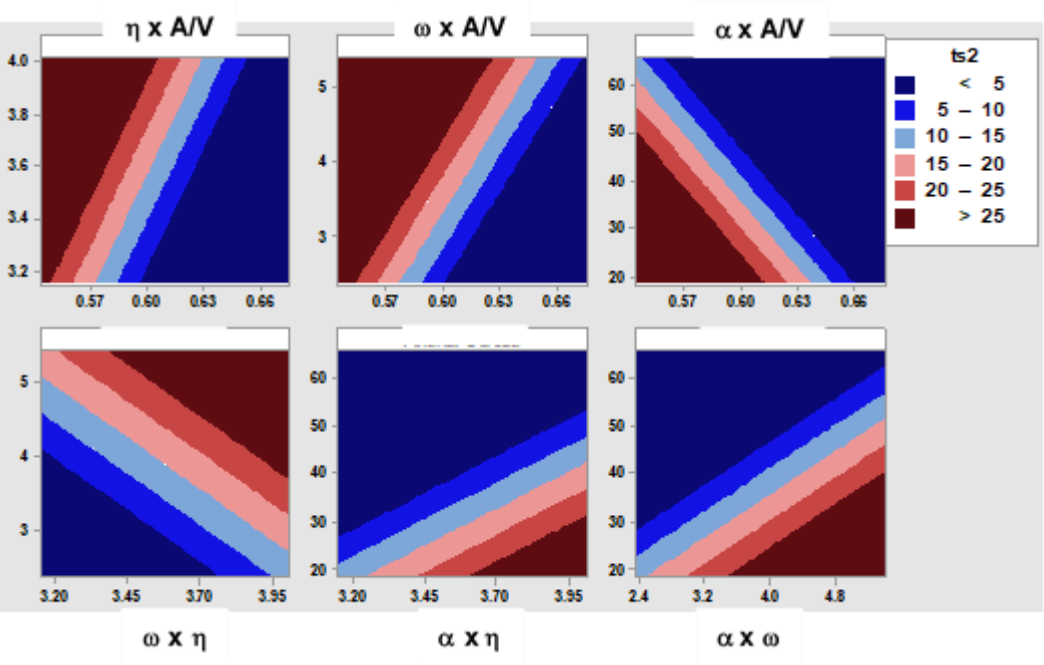
O tempo de pré-cura (t_{s2}) refere-se à vulcanização prematura, isto é, a reticulação da composição durante o estágio de processamento. Isto reduz as propriedades plásticas da composição interferindo na operação de moldagem do produto final. Portanto, o tempo de pré-cura, geralmente, define o tempo disponível para o processamento antes do início da vulcanização, em uma temperatura particular (SABOYA, 2014). Através da Tabela 2, pode ser verificado que parâmetros como a razão A/V, dureza (η) e eletrofilicidade (ω) são significativos na vulcanização prematura ou não das composições de NR. O momento dipolar (μ) e a polarizabilidade (α) parecem ser fatores complementares, observando-se os polinômios de regressão e os coeficientes de correlação.

Na Figura 1 são apresentadas as correlações aos pares entre os parâmetros teóricos das moléculas dos aceleradores e o tempo de pré-cura levando-se em consideração o subconjunto 2 da Tabela 2, visto que propiciou um polinômio com valor mais significativo de r^2.

A área superficial específica, estimada pela razão $A_{molécula}$ / $V_{molécula}$, embora seja um resultado hipotético permite inferir como tal propriedade pode influenciar o desempenho e a processabilidade dos aceleradores orgânicos, visto que a velocidade de uma reação heterogênea depende da área de contato existente entre as fases (ATKINS et al., 2018). Por sua vez, a dureza (η) das espécies pode ser estimada a partir das energias do HOMO e do LUMO, as quais têm sido usadas há algumas décadas como índices de reatividade química. O parâmetro η corresponde à metade do valor do GAP (diferença

entre as energias dos orbitais HOMO-LUMO, o qual é um importante indicador de estabilidade molecular). De acordo com HOUSECROFT e SHARPE (2013) e MIESSLER et al. (2014), moléculas com baixo valor de GAP são mais reativas; por sua vez, moléculas com alto valor de GAP apresentam alta estabilidade; logo, tendem a demonstrar baixa reatividade.

Figura 1: Efeitos dos parâmetros moleculares teóricos dos aceleradores sobre o tempo de pré-cura (t_{s2}) das composições de NR. O polinômio para o subconjunto 2 foi considerado e os parâmetros são apresentados em pares Y x X com os valores de t_{s2} codificados por cores



O efeito da basicidade dos aceleradores na vulcanização é reportado na literatura em investigações tão antigas quanto KRATZ et al. (1949), onde uma correlação efetiva entre o poder de aceleração e a força básica (constante de dissociação, K_b) foi definida para espécies como a anilina, metilanilina, dimetilanilina, *o*-, *m*- e *p*-fenilenodiaminas e *o*-, *m*- e *p*-toluidinas. De forma geral, uma menor porcentagem de enxofre combinado foi encontrada quando a constante K_b se tornou menor. Além disto, a introdução de grupamentos substituintes que apresentam ressonância ou que permitem rearranjos da molécula resultaram em um decréscimo da atividade do acelerador.

Finalmente, a polarizabilidade (α) está associada à capacidade de distorção da nuvem eletrônica de uma espécie química (átomo, íon ou molécula). Quanto maior o tamanho da nuvem eletrônica (raio atômico, raio covalente ou raio de van der Waal), mais polarizável será a espécie. Quanto mais polarizável for a espécie, mais facilmente são formados os dipolos induzidos. Dessa forma, o aumento na polarizabilidade aumenta o caráter polar da espécie, aumentando a força de interação do tipo forças de London (SHRIVER e ATKINS, 2003).

De um modo geral, na Figura 1, pôde ser observado que menores tempos de pré-cura (t_{s2}), ou seja, composições de NR como um início prematuro do processo de reticulação, foram alcançados quando as moléculas dos aceleradores exibiram maiores razões A/V e foram menos duras (menores η), mais básicas (menores ω) e mais polarizáveis (maiores α). Os efeitos mais significativos nas mudanças dos parâmetros moleculares foram verificados no caso dos tiazois MBT e MBTS. A sulfenamida CBS aproximou-se em desempenho ao tiazol MBTS, fato que possivelmente está relacionado ao mecanismo reacional próprio das sulfenamidas, conforme discutido em DA COSTA e RAMOS (2021[a,b]). Por sua vez, os tiurans TMTD e MPTD mostraram similaridades nos parâmetros moleculares e nos valores de t_{s2}. Contudo, o TBzTD diferiu dos demais tiurans. Certamente, existe também um efeito de impedimento estérico, gerado pelos volumosos grupamentos benzil presentes na estrutura do TBzTD, associado ao comportamento verificado.

Além do fator estérico, um exemplo do efeito da estrutura nas moléculas dos tiruans é visto na Figura 2, onde os mapas de potencial eletrostático são delineados para o TMTD, MPTD e TBzTD. Na molécula de TMTD, as regiões em vermelho (regiões de concentração de cargas negativas) dispõem-se claramente sobre os átomos de N e de enxofre, enquanto as regiões em azul (regiões de concentração de cargas positivas) localizam-se junto aos átomos de H dos grupamentos metil ($-CH_3$). Quando os grupamentos metil-piperazina são inseridos na estrutura química e dão origem ao MPTD, as regiões em vermelho são empurradas para as extremidades da molécula e concentram-se nos N. Ao mesmo tempo, as regiões em azul passam a se distribuir por praticamente toda a molécula, atenuando a concentração de cargas negativas presentes nos átomos de S. A inclusão na estrutura química de quatro grupamentos benzil ($-CH_2-C_6H_5$) para a geração do TBzTD não apenas “engaiola” os átomos de S do tiuram, mas também altera drasticamente a distribuição de cargas parciais. As regiões em vermelho ficam em destaque e concentram-se essencialmente nos anéis benzênicos, onde existe alta densidade eletrônica; ao passo que, as regiões azuladas distribuem-se pelos H presentes nos anéis benzênicos.

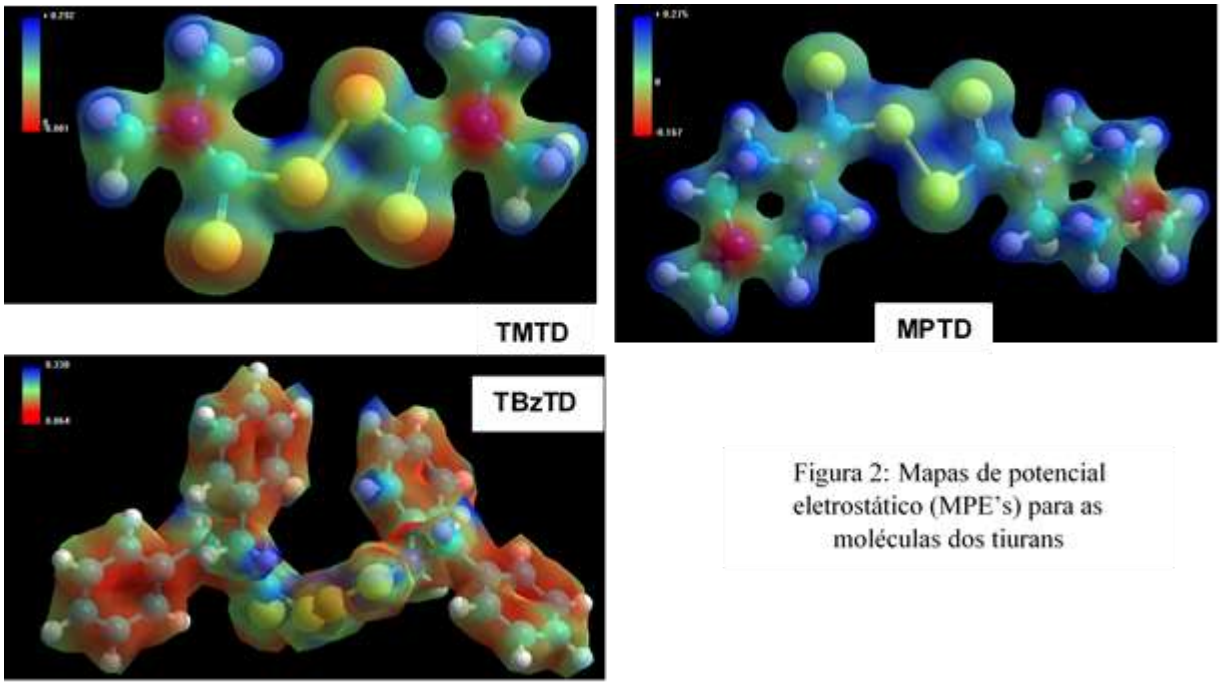
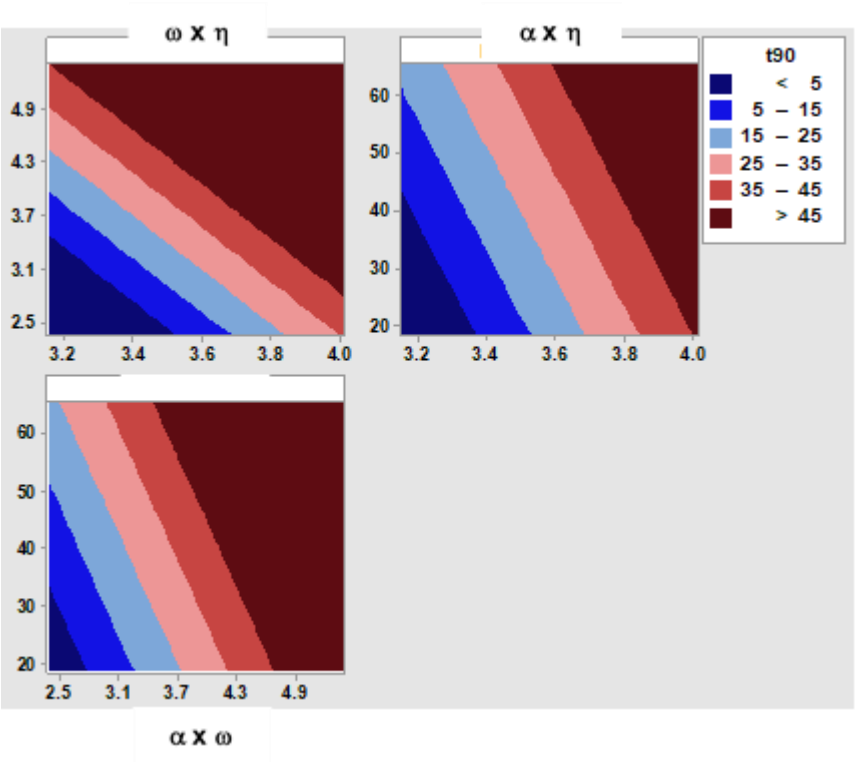


Figura 2: Mapas de potencial eletrostático (MPE's) para as moléculas dos tiurans

O tempo ótimo de cura (t_{90}) é o tempo necessário durante a vulcanização para que uma dada quantidade de ligações cruzadas seja formada, conduzindo a um nível desejado de propriedades (SABOYA, 2014). A partir da Tabela 2, verifica-se que os subconjuntos de parâmetros moleculares e energéticos das diferentes moléculas de aceleradores correlacionam-se de maneira bastante significativa com os dados experimentais de t_{90} de DEBNATH e BASU (1996).

O subconjunto 2, cujo polinômio de regressão alcançou um r^2 de 98,7% e um r^2 ajustado de 96,7%, está representado graficamente na Figura 3. Na Figura em questão, os efeitos dos parâmetros de dureza (η), eletrofilicidade (ω) e polarizabilidade (α) sobre o tempo ótimo de cura (t_{90}) são analisados aos pares. Essencialmente, maiores tempos de cura mostraram-se necessários quanto mais duros, mais eletrofílicos (mais ácidos) e mais polarizáveis foram as moléculas de aceleradores testadas. Novamente, à exemplo do que encontrado em t_{s2}, os efeitos mais significativos nas mudanças dos parâmetros moleculares foram verificados no caso dos tiazois MBT e MBTS. Os tiurans TMTD e MPTD foram similares, enquanto o TBzTD mostrou-se diferente dos demais por conjugar o efeito de impedimento estérico e o efeito dos parâmetros η, ω e α. Desta vez, a sulfenamida CBS (t_{90} = 27,5 min; ω = 2,37 eV; e, η = 3,92 eV) aproximou-se em desempenho ao MBT (t_{90} = 33,0 min; ω = 2,72 eV; e, η = 4,01 eV).

Figura 3: Efeitos dos parâmetros moleculares teóricos dos aceleradores sobre o tempo ótimo de cura (t_{90}) das composições de NR. O polinômio para o subconjunto 2 foi considerado e os parâmetros são apresentados em pares Y x X com os valores de t_{90} codificados por cores



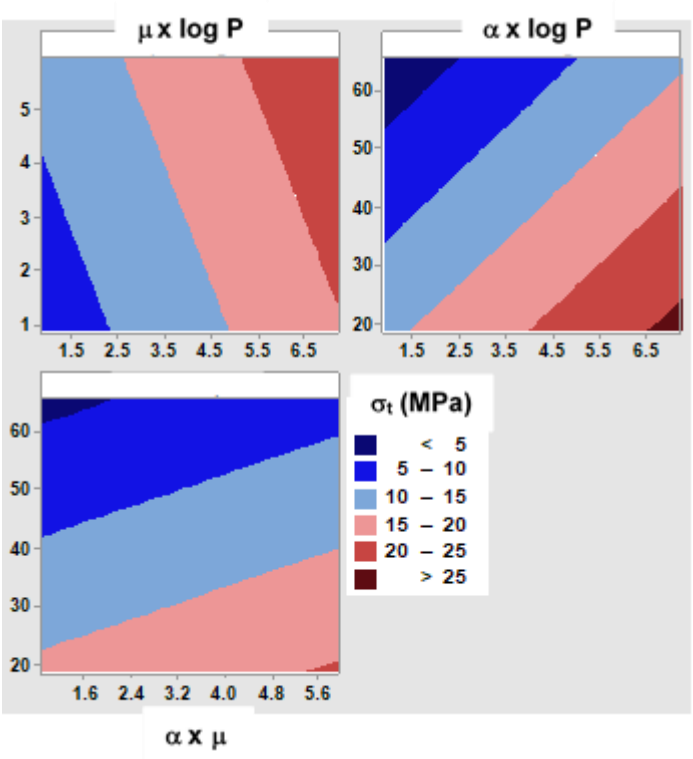
A tensão máxima (σ_t) ou limite de resistência à tração é definida como a tensão máxima que o material suporta sem apresentar nenhum traço de fratura interna ou externa no corpo de prova. Após esse nível de tensão, o material iniciará o processo de fratura (GARCIA et al., 2012). Por intermédio da Tabela 2, pode ser visto que os subconjuntos de parâmetros moleculares e energéticos das diferentes moléculas de aceleradores correlacionam-se também de maneira bastante significativa com os dados experimentais de σ_t de DEBNATH e BASU (1996). Desta vez, no entanto, foi o subconjunto 1 aquele que gerou o polinômio de regressão com valores de r^2 e r^2 ajustado mais significativos, 95,0% e 87,4%, respectivamente.

Na Figura 4, os efeitos da lipossolubilidade (log P), do momento dipolar (μ) e da polarizabilidade (α) sobre a tensão máxima (σ_t) estão representados. Os efeitos são apresentados aos pares. Genericamente, uma maior resistência à tração é alcançada quando na composição da borracha natural os aceleradores empregados dispõem de maiores lipossolubilidades, maiores momentos dipolares e menores polarizabilidades.

Convém ressaltar que a lipossolubilidade pode ser estimada pelo log do coeficiente de partição (log P), o qual é determinado através da partição de um composto entre dois líquidos imiscíveis, sendo uma fase orgânica (*n*-octanol) e uma fase aquosa em um pH onde as moléculas encontram-se na forma

neutra. Se log P = 0, então, P = 1 e, portanto, X tem a mesma afinidade por ambas as fases. Se log P < 0, então, P < 1 e a tendência de X é a de se dissolver preferencialmente na fase aquosa. Quanto menor log P, mais hidrofílico é X. Por outro lado, se log P > 0, então, P > 1 e a afinidade de X é maior pela fase orgânica. Quanto maior log P, mais hidrofóbico é X (USP, 2021). Por sua vez, o momento dipolar (μ) corresponde à medida quantitativa da polaridade da molécula e é definido como o produto da grandeza de um dos centros de carga pela distância entre os centros (RUSSELL, 1994).

Figura 4: Efeitos dos parâmetros moleculares teóricos dos aceleradores sobre a tensão máxima (σ_t) das composições de NR. O polinômio para o subconjunto 1 foi considerado e os parâmetros são apresentados em pares Y x X com os valores de σ_t codificados por cores



Os maiores valores de tensão máxima (σ_t) foram encontrados nas composições de NR contendo um tiuram como acelerador. O papel de acelerador orgânico e doador de enxofre pode ser um argumento válido para explicar tal desempenho, conforme sugere DEBNATH e BASU (1996). O desempenho superior do TMTD em relação aos demais tiurans possivelmente está associado a fatores estruturais presentes na molécula (conformação com menor impedimento estérico) em conjunto com os parâmetros log P, μ e α. Quanto aos tiazóis, ainda que os parâmetros moleculares do MBTS tenham sido superiores aos do MBT, os aceleradores podem ser considerados equivalentes em desempenho, pois os valores de σ_t foram de 10,6 MPa e 11,3 MPa, respectivamente. Finalmente, a sulfenamida CBS, cuja composição de NR mostrou um σ_t de 12,8 MPa, possui apenas a lipossolubilidade (log P) como

parâmetro molecular superior aos tiazóis. Assim sendo, se CBS propiciou uma rede de ligações cruzadas mais efetiva, refletida em desempenho superior, provavelmente isto é em função do mecanismo reacional próprio das sulfenamidas, conforme discutido por DA COSTA e RAMOS (2021[a,b]).

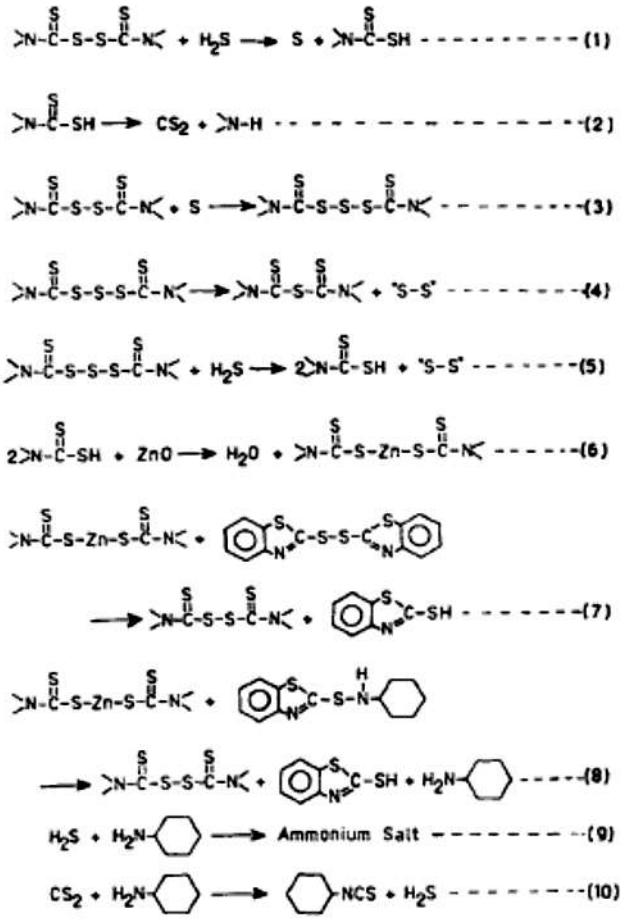
ANÁLISE DA AÇÃO COMBINADA DOS ACELERADORES – TIURANS E CBS OU TIURANS E TIAZÓIS

Na Figura 5 um esquema reacional foi proposto por DEBNATH e BASU (1996) para explicar o mecanismo de interação entre os aceleradores do tipo tiurans e os demais (tiazóis e a sulfenamida CBS). O esquema exibe os prováveis caminhos (etapas 1 a 8) para a transformação do dimetilditiocarbamato de zinco (ZDC), sob influência do MBTS e CBS, em presença de H_2S, o qual é formado durante o processo de vulcanização. As etapas 1, 4 e 5 conduzem à reticulação da borracha, enquanto as etapas 7 e 8 indicam um caminho para a regeneração do TMTD. É necessário mencionar que o MBT formado no meio produz elevadas quantidades de TMTD a partir do ZDC, quantidades maiores do que aquelas geradas pela simples adição de MBT ao sistema.

A ciclohexilamina gerada a partir do CBS (etapa 8) encontra-se disponível para formar um complexo sulfurante ativo na presença de ZnO e enxofre e, então, CBS teria uma elevada atividade vulcanizante quando comparada à exibida pelo MBTS. No entanto, isto não foi observado. Este fenômeno pode ser explicado pela reação da ciclohexilamina com o H_2S (etapa 9) e com o CS_2 (etapa 10). A captura do H_2S pela ciclohexilamina não somente evita a formação do complexo, mas também afeta de forma contundente as etapas 1 a 5. Como resultado, ocorre a diminuição da concentração de ligações cruzadas por enxofre. Há também outro caminho (etapa 10) para a redução da quantidade de ciclohexilamina. Isto, posteriormente, diminui a concentração do complexo sulfurante e, portanto, o número de ligações cruzadas por enxofre nos vulcanizados do sistema TMTD-CBS (DEBNATH e BASU, 1996).

Dimetilamina é gerada a partir do TMTD durante a vulcanização. Assim como a ciclohexilamina, é também esperado que reaja com o H_2S. Pode se assumir que o efeito é aproximadamente o mesmo nos sistemas MBTS-TMTD e CBS-TMTD. Obviamente a ausência das etapas 9 e 10 no sistema MBTS-TMTD permite que uma quantidade de ligações cruzadas maior seja alcançada, ou seja, uma sinergia elevada é atingida quando comparada ao sistema CBS-TMTD (DEBNATH e BASU, 1996).

Figura 5: Mecanismo reacional proposto por DEBNATH e BASU (1996) em sistemas binários de aceleradores do tipo tiurans e tiazóis ou tiurans e a sulfenamida CBS



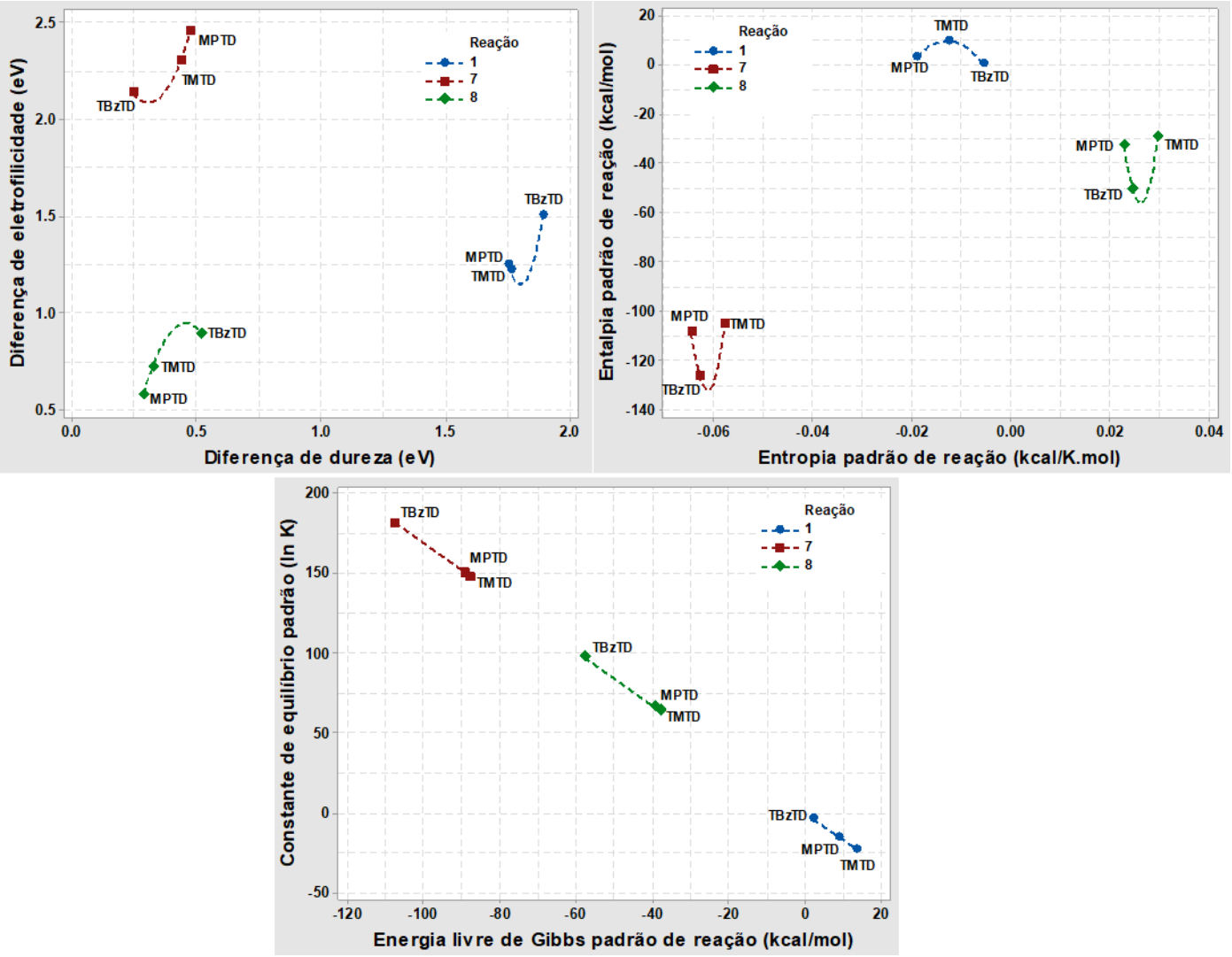
Com base na Figura 5, as reações 1, 7 e 8 foram selecionadas para a modelagem e a interpretação dos resultados teóricos. Na Figura 6 os resultados teóricos são exibidos. A diferença entre as durezas ($\Delta\eta$) e as eletrofilicidades ($\Delta\omega$) dos reagentes das reações 1, 7 e 8, assim como os parâmetros estimados para a entropia padrão de reação (ΔS_r^o), a entalpia padrão de reação (ΔH_r^o), a energia livre de Gibbs padrão de reação (ΔG_r^o) e a constante de equilíbrio da reação na condição padrão ($\mathbf{\ln K_{eq}^o}$).

Na Figura 5 as reações 1, 7 e 8 foram inicialmente interpretadas de forma qualitativa através do princípio de Pearson (princípio HSAB): "Os ácidos duros preferem ligar-se a bases duras e os ácidos moles preferem ligar-se a bases moles" (Housecroft e Sharpe, 2013; Miessler *et. al.*, 2014). Assim sendo, as diferenças entre as durezas ($\Delta\eta$'s) foram plotadas contra as diferenças de eletrofilicidades ($\Delta\omega$) entre os reagentes presentes em tais reações.

Foi possível observar que na reação 1, onde as espécies reagentes são os tiurans e o sulfeto de hidrogênio (H_2S), as diferenças nas durezas foram as maiores encontradas. Por outro lado, as

diferenças de eletrofilicidades situaram-se em valores intermediários entre as reações 7 e 8. Teoricamente, os tiurans TMTD e MPTD seriam igualmente favorecidos nas reações com H_2S, ao passo que TBzTD encontraria maiores dificuldades para uma interação efetiva.

Figura 5: Parâmetros teóricos estimados para as reações 1, 7 e 8 do mecanismo reacional proposto por DEBNATH e BASU (1996)



Quanto aos valores de ΔH^o_r, todos os tiurans exibiram valores endotérmicos para a reação 1, o que é condizente com a natureza do processo de vulcanização. A entalpia padrão da reação 1 com TMTD foi estimada em +9,7 kcal/mol, enquanto com TBzTD foi cerca de +0,4 kcal/mol. Além disso, há um aumento crescente da entropia padrão da reação 1 na ordem crescente MPTD < TMTD < TBzTD.

Com relação a energia livre de Gibbs padrão e a constante de equilíbrio químico da reação 1, os dados exibidos na Figura 5 confirmam o esperado para uma reação endotérmica e que precisa de elevadas temperaturas para sua ocorrência. Nenhum tiuram demonstrou tendência a reagir de forma

espontânea com o sulfeto de hidrogênio, sendo que a razão $K^{o}_{eq,TBzTD} / K^{o}_{eq,TMTD} \approx 2{,}37 \times 10^{8}$. Em outras palavras, a reação 1 conduzida com TBzTD apresentou, aproximadamente, cem milhões de vezes mais espontaneidade na interação com o H_2S, em 298 K, do que o tiuram TMTD como reagente.

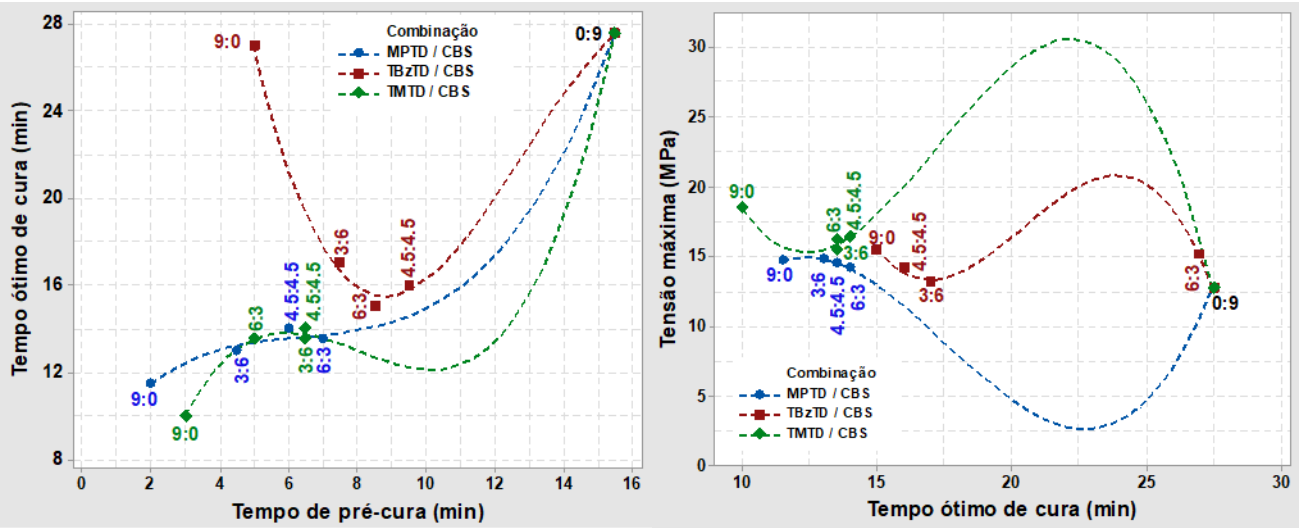
As reações 7 e 8, segundo DEBNATH e BASU (1996), não são favoráveis à vulcanização da borracha natural. Tais reações envolvem as interações de carbamatos de zinco e MBTS (reação 7) ou CBS (reação 8). As diferenças entre as durezas situam-se na mesma faixa de valores em ambas as reações. Por outro lado, os dados de $\Delta\omega$'s para a reação dos carbamatos e MBTS foram ao menos o dobro daqueles encontrados na reação 8.

As reações dos carbamatos de zinco seja com MBTS ou com CBS apresentaram natureza exotérmica na condição padrão. Contudo, os dados de ΔH^{o}_{r} para as reações 7 foram substancialmente mais negativos – por exemplo, com o carbamato de zinco gerado a partir de TBzTD obteve-se -126,3 kcal/mol na reação com MBTS, ao passo que a mesma espécie na reação com CBS gerou -50,4 kcal/mol. Por fim, entre todas as reações, as reações 8 foram aquelas com os maiores aumentos de entropia padrão de reação, conforme se observa na Figura 5.

As reações 7 foram, independentes do tipo do carbamato de zinco, mais espontâneas (valores mais negativos para o ΔG^{o}_{r}) do que as reações 8, ou seja, a interação com o MBTS foi mais favorecida do que a interação com o CBS. Além disso, por consequência, as constantes de equilíbrio também foram muito mais expressivas nas interações com o MBTS. Por exemplo, o cálculo da razão $K^{o}_{eq,TBzTD,MBTS} / K^{o}_{eq,TBzTD,CBS} \approx 3{,}35 \times 10^{36}$ demonstra o quão mais fácil é o carbamato de zinco do TBzTD reagir com o MBTS do que com o CBS.

Na Figura 6 estão representados graficamente os dados experimentais obtidos por DEBNATH e BASU (1996). Parâmetros como o tempo de pré-cura (t_{s2}), o tempo ótimo de cura (t_{90}) e a tensão máxima (σ_t) são exibidos. As composições de NR foram vulcanizadas usando-se diferentes combinações de tiurans e CBS, onde as proporções apresentadas dizem respeito a razão em milimols (mmols) do par de aceleradores testado, ou seja, 4.5:4.5 corresponde, por exemplo, a uma composição vulcanizada com 4.5 mmol de tiuram em conjunto com 4.5 mmol de CBS.

Figura 6: Propriedades das composições de NR determinadas experimentalmente por DEBNATH e BASU (1996) para as composições vulcanizadas com tiurans e CBS



Através da Figura 6 pode ser verificado que as combinações TMTD/CBS e MPTD/CBS exibem essencialmente o mesmo padrão de comportamento para as composições de NR quanto aos parâmetros t_{90} e t_{s2}. O aumento gradual da quantidade de CBS elevou o tempo de pré-cura, mas não alterou de forma significativa o tempo ótimo de cura. Em outras palavras, a presença da sulfenamida garantiu um ganho de segurança no processamento por evitar uma cura prematura, porém não estendeu demasiadamente a duração da vulcanização. Para fins comparativos, na combinação TMTD/CBS o t_{s2} passou de 3,0 min da composição apenas com TMTD (9:0) para valores entre 5 min e 6,5 min nas composições 6:3 a 3:6. No que concerne à combinação MPTD/CBS, o t_{s2} passou de 2,0 min na composição apenas com MPTD (9:0) para uma faixa entre 4,5 min e 7 min das composições 3:6 a 6:3.

O efeito de interação mais significativo ou sinérgico foi observado no sistema combinado de aceleradores TBzTD/CBS. Em função das proporções usadas, não apenas houve ganho em segurança de processo (elevação do t_{s2}), mas também uma maior velocidade para a conclusão do processo cura (diminuição do t_{90}). De acordo com os experimentos de DEBNATH e BASU (1996), o t_{90} foi reduzido de 27,0 min (TBzTD/CBS 9:0) para valores entre 15 min e 17 min dependendo da proporção entre os compostos aceleradores. Paralelamente, o t_{s2} sofreu um incremento de 5,0 min em TBzTD/CBS 9:0 para 7,5 min a 8,5 min das composições binárias.

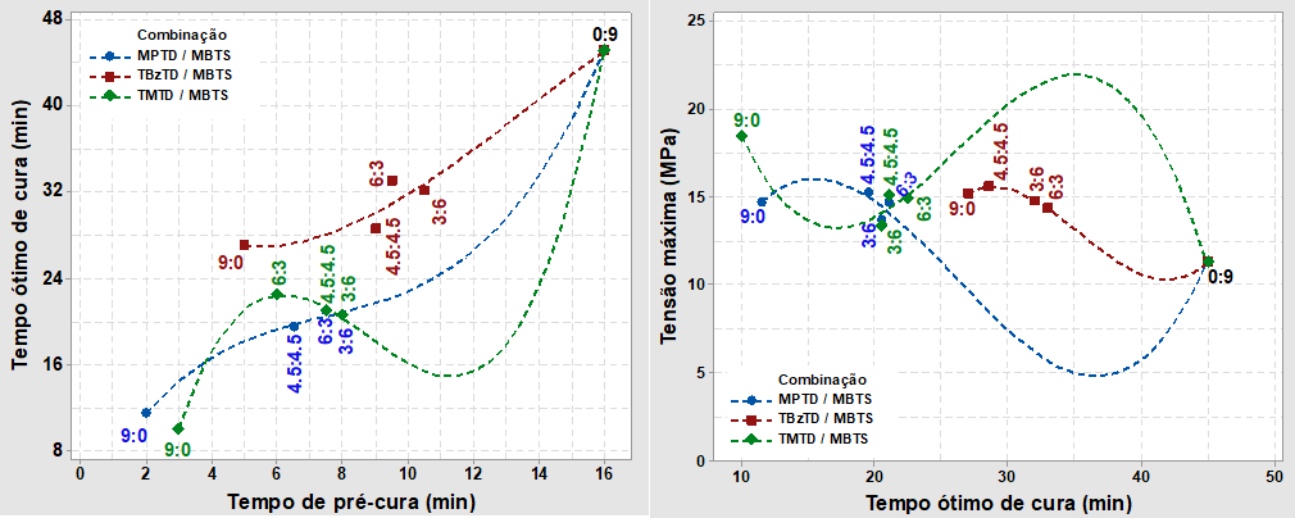
Os dados experimentais de DEBNATH e BASU (1996) confirmam as previsões teóricas da modelagem molecular. Particularmente, os desempenhos similares das combinações TMTD/CBS e MPTD/CBS

foram condizentes com os dados estimados na Figura 5 no gráfico de $\Delta\omega$ versus $\Delta\eta$. Ao mesmo tempo, o efeito sinérgico significativo entre TBzTD/CBS poderia ser esperado considerando-se na Figura 5 os dados do gráfico ln K^{o}_{eq} versus ΔG^{o}_{r}.

Outro aspecto importante das previsões teóricas da modelagem molecular pode ser encontrado nos gráficos da Figura 5 quando se comparam as reações 1 e 8. A manutenção ou a perda em alguma extensão de desempenho mecânico, por intermédio da análise dos valores de tensão máxima na Figura 6 para as composições de NR, poderia ser explicado pela maior ou menor facilidade de ocorrência da reação 8 em detrimento à reação 1. Por exemplo, TBzTD demonstrou a reação 8, nas condições padrão, com uma espontaneidade e com um equilíbrio químico muito mais favoráveis do que as reações com TMTD ou MPTD. Ao mesmo tempo, a reação 8 com TBzTD também foi muito mais propícia para ocorrência do que a reação 1 com a mesma espécie. Desta forma, não por acaso, σ_t sofre gradual redução com o aumento da proporção de CBS no sistema TBzTD/CBS.

Na Figura 7 estão representados graficamente os dados experimentais obtidos por DEBNATH e BASU (1996) para as composições de NR vulcanizadas com as diferentes combinações entre os tiurans e MBTS. Parâmetros como o tempo de pré-cura (t_{s2}), o tempo ótimo de cura (t_{90}) e a tensão máxima (σ_t) são exibidos.

Figura 7: Propriedades das composições de NR determinadas experimentalmente por DEBNATH e BASU (1996) para as composições vulcanizadas com tiurans e MBTS



De acordo com as previsões teóricas da modelagem molecular, as interações dos tiurans com o acelerador MBTS são mais expressivas do que no caso da sulfenamida CBS. Por meio da análise da Figura 5, pode ser verificado que a reação 7 não somente exibiu os maiores valores no gráfico $\Delta\omega$

versus $\Delta\eta$, mas também alcançou os valores mais significativos para a espontaneidade. Em consequência dos valores mais negativos de ΔG^{o}_{r} terem sido encontrados para a reação 7, um equilíbrio químico extremamente favorável aos produtos também há de ser ressaltado.

Visto que a reação 7 não conduz à reticulação da borracha natural, o impacto da adição de maiores teores de MBTS refletiu-se na vulcanização através do aumento de t_{s2} de forma mais acentuada do que no caso do CBS, conforme se observa na comparação entre os gráficos das Figuras 6 e 7. De igual maneira, um aumento mais significativo em t_{90} também foi verificado. Com relação à propriedade mecânica, as composições de NR com tiurans/MBTS apresentaram valores de σ_t ligeiramente inferiores às composições com tiurans/CBS. Além disso, o aumento gradativo de MBTS provocou uma redução da tensão máxima alcançada nos vulcanizados.

É possível especular, então, que as previsões teóricas, obtidas pela modelagem molecular das reações 1, 7 e 8, atingiram um grau satisfatório de previsibilidade. Portanto, o comportamento dos sistemas de vulcanização de NR com aceleradores binários, segundo os experimentos de DEBNATH e BASU (1996), tem condições de ser projetado através da modelagem teórica das espécies químicas e reações de interesse.

CONCLUSÕES

A modelagem molecular foi aplicada baseada nos experimentos de DEBNATH e BASU (1996), onde a borracha natural (NR) foi vulcanizada com diferentes combinações de aceleradores tiazóis/tiurans ou CBS/tiurans. Os dados teóricos foram confrontados com os resultados experimentais e as seguintes conclusões puderam ser tiradas:

- O desempenho individual dos aceleradores foi avaliado pela análise de regressão dos melhores subconjuntos, a qual mostrou satisfatórios coeficientes de regressão entre os polinômios obtidos e os parâmetros investigados. Para o tempo de pré-cura (t_{s2}), o aumento da área superficial específica (A/V) do acelerador tende a tornar a cura prematura mais acentuada. Por sua vez, o tempo ótimo de cura (t_{90}) é estendido conforme o acelerador exibe uma maior dureza (η), um aumento de eletrofilicidade (ω), uma diminuição do momento dipolar (μ) e/ou um redução da entropia padrão de formação (ΔS^{o}_{f}). Quanto à tração máxima (σ_t), os vulcanizados têm a propriedade melhorada quando os aceleradores possuem maior razão A/V, lipossolubilidade (log P) na matriz elastomérica e/ou dispõem de maiores valores de ΔS^{o}_{f}; e,

- O desempenho das combinações entre os tiurans e os tiazóis ou CBS foi acompanhado pela modelagem de reações químicas consideradas de importância no mecanismo proposto de DEBNATH e BASU (1996). Neste caso, a modelagem molecular, através dos parâmetros termodinâmicos de ΔH^{o}_{r} e ΔG^{o}_{r} e da constante de equilíbrio padrão da reação ($\ln K^{o}_{eq}$), permitiu uma simulação coerente com os dados experimentais atingidos.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001. Os autores também agradecem aos órgãos de fomento CNPq e FAPERJ, e ao programa Bolsa Pesquisa & Produtividade 2022 da Universidade Estácio de Sá (UNESA).

REFERÊNCIAS

ATKINS, P., JONES, L., LAVERMAN, L. – Princípios de Química. Questionando a vida moderna e o meio ambiente. Bookman Editora Ltda., 7ed, 2018.

aDA COSTA, H. M., RAMOS, V. D. – Vulcanização, aceleradores e modelagem molecular – Sulfenamidas. Brazilian Journal of Development, 2021, DOI: 10.34117/bjdv7n8-657.

bDA COSTA, H. M., RAMOS, V. – Vulcanização com sulfenamidas e composto modelo – Uma interpretação através da modelagem molecular. Brazilian Journal of Development, 2021, DOI: 10.34117/bjdv7n12-283.

aDA COSTA, H. M., RAMOS, V. D. - Estudo da vulcanização da borracha natural sob o ponto de vista da modelagem molecular. Parte 1: Sulfenamidas cíclicas. Brazilian Journal of Development, 2022, DOI:10.34117/bjdv8n4-550.

bDA COSTA, H. M., RAMOS, V. D. - Vulcanização com dissulfeto de tetrametiltiuram (TMTD) sob o ponto de vista da modelagem molecular. Parte I: Formação de polissulfetos. Brazilian Journal of Development, 2022, DOI: 10.34117/bjdv8n4-618.

DEBNATH, S.C.; BASU, D. K. – Studies on the effect of thiuram disulfide on NR vulcanization accelerated by thiazole-based accelerator systems. Journal of Applied Polymer Science, v.60(6), p.845-855, 1996.

GARCIA, A.; SPIM, J. A.; DOS SANTOS, C. A. – Ensaios dos Materiais. Livros Técnicos e Científicos Editora - LTC, 2ed, 2012.

GOBBI, V. G. - Estudo comparativo entre os aceleradores TMTD, TBzTD e ZBEC na vulcanização do elastômero isobutileno-isopreno. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, Rio de Janeiro, RJ, Julho de 2019.

HOUSECROFT, C. E., SHARPE, A. G. Química Inorgânica. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda., 4ed, v.1, 2013.

KRATZ, G. D., YOUNG Jr., H. H., KATZ, I. – Action of Organic Accelerators in Vulcanization of Rubber. Effect of Basicity. Rubber Chemistry and Tecnhology, 22(3), 756-758, 1949.

MIESSLER, G. L., FISCHER, P. J., TARR, D. A. Química Inorgânica. Pearson Education do Brasil, 5ed, 2014.

MINITAB – Suporte de ajuda online. Endereço eletrônico: https://support.minitab.com/pt-br/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/regression/how-to/best-subsets-regression/perform-the-analysis/enter-your-data/. Consulta em Junho de 2022.

RODRIGUES, C. R. – Processos modernos no desenvolvimento de fármacos: Modelagem molecular. Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola, n.3, p.43-49, Maio 2001.

RUSSELL, J. B. Química Geral. Pearson Universidades, 2ed, v.1, 1994.

SABOYA, J. C. C. – Efeito dos óleos vegetais de linhaça e de amendoim sobre a vulcanização da borracha natural (NR). Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de

Materiais, Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, Rio de Janeiro, RJ, Janeiro de 2014.

SHRIVER, D. F., ATKINS, P. W. Química Inorgânica, Bookman Companhia Editora, 3ed, 2003.

THANIKAIVELAN, P.; SUBRAMANIAN, V.; RAO, J. R.; NAIR, B. U. – Application of quantum chemical descriptor in quantitative structure activity and structure property relationship. Chemical Physics Letters, v.323(1-2), p.59–70, 2000.

USP – Métodos em química medicinal. Endereço eletrônico:

http://www.gradadm.ifsc.usp.br/dados/20122/FFI0763-1/Modulo_20_1.pdf. Consulta em maio de 2022.

Capítulo 13

10.37423/220606225

COMPUTER SIMULATION OF THE STEAM REFORMING OF TOLUENE PRODUCED OF TAR IN A PACKED BED REACTOR FROM BIOMASS GASIFICATION: A THEORETICAL APPROACH

Jornandes Dias da Silva — *Universidade de Pernambuco - UPE*

Sérgio Mário Lins Galdino — *Universidade de Pernambuco - UPE*

Abstract: The study presents a mathematical model to analyze the dynamic evolution of molar concentrations of toluene (C_7H_8), water vapor (H_2O) carbon monoxide (CO), hydrogen (H_2), methane (CH4) and carbon dioxide (CO_2) in a catalytic reactor of fixed bed. The mathematical model was discretized using the method of lines (MDLs) to transform the system of partial differential equations (PDEs) in a system of ordinary differential equations (ODEs). The system of ODEs has been solved through of the method of Runge-Kutta Gill to estimate the chemical species $C7H_8$, H_2O, CO, H_2, CH_4 and CO_2.The estimation allows the quantification of individual forecasts of the variables presented in this study. However, valuable information can be obtained from the estimated behaviors in catalytic fixed bed reactor. The model has allowed the validation of chemical species (H_2, CO and CO_2) by comparing the optimized values. Besides, the concentrations of chemical species C_7H_8, H_2O, CO, H_2, CH_4 and CO_2 were studied.

Keywords: Steam Reforming, Toluene, Mathematical Modelling,

1. INTRODUCTION

The global interest with the depletion of fossil fuels and rising environmental problems associated with the use of these sources has attracted the attention of researchers to develop new processes for power generation based on renewable sources. Biomass has been considered a renewable energy source. Alternatively, the biomass can be converted into gaseous fuel through gasification technology. The gasification of biomass is a promising technology for power generation and chemical productions. The major problem for commercialization of biomass gasification is the quality of the gas produced (post-gasification gas). Among the impurities present in the post-gasification gas, tar is a serious problem for the gas produced from biomass.

Normally, the gas produced for a fixed bed or fluidized gasifier contains about 10% to 20% of tar with 14.2 % toluene, 13.9 % of hydrocarbon with one aromatic ring, 9.6% naphthalene, 7.8% of hydrocarbons with two aromatic rings, 3.6 % of hydrocarbons with three aromatic rings, 0.8 % of hydrocarbons with four aromatic rings, 4.6 % of phenolic compounds, 6.5 % of heterocyclic compounds and 1 % others. The removal or destruction of tar is seen as one of the major technical challenges to be overcome for the commercial success of advanced gasification technologies. According Bona et al., (2008), the catalytic reforming of tar increases the calorific value of the gas produced and the overall efficiency of the thermochemical conversion process. Toluene being the main component of tar, the present work has been focused on modelling of steam reforming of toluene (SRT) in a catalytic fixed bed reactor (CFBR).

A complete description of the process of mixing (H_2O + toluene) in diluent gas (Air) of solid catalytic particles in the catalytic reactors of LF involves hydrodynamic aspects of this mixture. Among these aspects, there is heat transfer from the gas-solid interphase, mass transfer from the gas-solid interphase, diffusion of chemical components into the pores of the catalyst and the gas-solid interactions such as adsorption, desorption and reaction. Emphasizing the modelling of catalytic reactors of LF, refers to the application of able dynamic models to describe the phenomenology of realistic transient and stationary regimes, enabling secure and reliable reviews on control and process optimization (Silva and Abreu, 2012).

The mathematical modelling and computer simulation for the CFBR are in continuous development, aiming to improve knowledge of the phenomenological processes of this equipment. As applications, the CFBRs are applied in the process of the chemical, biochemical, petrochemical and oil refineries to process hydrodesulfurization, hydrotreatment and hydrocracking (Silva, 2012).

The main objective of this paper was the development of a dynamic mathematical model to study isothermal steam reforming of toluene in a CFBR. The model has allowed a validation of chemical species (H_2, CO and CO_2) by comparing the optimized values. Additionally, the net rates of chemical species (C_7H_8, H_2, CO, H_2 and CH_4) were studied as well as the concentrations for chemical species (C7H8, H2, CO, H_2, CH^4 and CO_2).

2. DIRECT PROBLEM

A conceptual schematic of the CFBR was developed to investigate the SRT according to the Figure 1 below. For this work, toluene was selected as one tar model compound which will be analyzed at different temperatures (750-900oC).

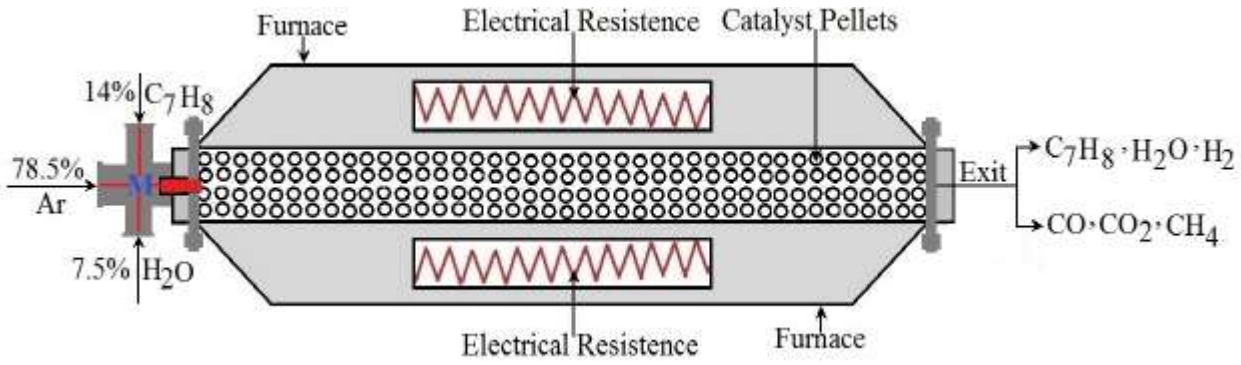


Figure 1: schematic of the CFBR for the SRT

2.1. KINETIC MECHANISM

The kinetic models treat the mechanisms, rates of chemical reactions and the resulting concentrations of chemical species at any point in time and space of a system. These models are generally related to specific processes, providing important considerations for relating the mechanisms of reactions and ways to increase the rate of a reaction or process. The process discussed here has involved the main reactions of steam reforming of toluene. In normal operation, the reaction (1) is the steam reforming of toluene, the reaction (2) presents the partial steam reforming reaction of methane and (3) shows the reaction water-gas Shift. The reaction (1) is an irreversible reaction, while the reactions (2) and (3) are reversible (equilibrium) as follows.

$$C_7H_8 + 7H_2O \rightarrow 7CO + 11H_2;\ \Delta H^0_{298K} = +869{,}17\,kJ\,mol^{-1} \quad (1a)$$

$$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2;\ \Delta H^0_{298K} = +206{,}12\,kJ\,mol^{-1} \quad (1b)$$

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2;\ \Delta H^0_{298K} = -41{,}17\,kJ\,mol^{-1} \quad (1c)$$

Thermodynamically, the reactions (1a) and (1b) are endothermic and the reaction (1c) is exothermic. The components of these reaction models are defined as toluene ($C7H_8$), water (H_2O), carbon monoxide (CO), hydrogen (H2), methane (CH_4) and carbon dioxide (CO_2). The stoichiometric coefficients for these model components have been presented in Table 1 below.

Table 1: Stoichiometric coefficients ν_{ij} of the components of the reactions

Reactions	C_7H_8	H_2O	CO	H_2	CH_4	CO_2
1a	-1	-7	+7	+11	0	0
1b	0	-1	+1	+3	-1	0
1c	0	-1	-1	+1	0	+1

2.2. KINETIC MODELLING

The kinetic mathematical model presented here considers only three homogeneous reactions according to the reactions (1a), (1b) and (1c) for the SRT. The overall rates for chemical reactions (1a), (1b) and (1c) are presented below with their respective kinetic parameters.

$$R_{1a} = k_1 C_{C_7H_8} \quad (2a)$$

$$R_{1b} = k_2 \left(C_{CH_4} C_{H_2O} - \beta_1 C_{CO} C_{H_2}^2 \right) \quad (2b)$$

$$R_{1c} = k_3 \left(C_{CO} C_{H_2O} - \beta_2 C_{CO_2} C_{H_2} \right) \quad (2c)$$

The net rates, ri, for each component type of the reactions (2b), (2b) and (2c) have been obtained using the following equation (Oliveira and Silva, 2012).

$$r_i = \sum_{j=1}^{n} \eta_j \sigma_{ij} R_j \quad (2d)$$

Where ri is the net rate of components i, ν_{ij} is the stoichiometric coefficient of the reactions and Rj is the reaction rates. From Eq. (2d), the net rates of each component i can be reported in Table 2 as follows.

Table 2: Net rates of components of the reactants and products.

Components	Components
$r_{C_7H_8} = -\eta_{1a} R_{1a}$	$r_{H_2} = \left(11\eta_{1a} R_{1a} + 3\eta_{1b} R_{1b} + \eta_{1c} R_{1c}\right)$
$r_{H_2O} = -\left(7\eta_{1a} R_{1a} + \eta_{1b} R_{1b} + \eta_{1c} R_{1d}\right)$	$r_{CH_4} = -\eta_{1b} R_{1b}$
$r_{CO} = 7\eta_{1a} R_{1a} + \eta_{1b} R_{1b} - \eta_{1c} R_{1c}$	$r_{CO_2} = +\eta_{1c} R_{1c}$

2.3. CATALYTIC REACTOR

The mathematical modelling can act significantly to explain the evolution of model components of chemical reactions (1a), (1b) and (1c) in CFBR. For this work, the equations of the model components involved terms of chemical species accumulation, convection of chemical species, dispersions of chemical species and the net rates of model component in the work reactions considered for the process (Oliveira and Silva, 2012). Based on these assumptions, a simplified mathematical model for the CFBR is formulated by the simplified equations of model components which describe the dynamic behavior. In the reaction zone of the CFBR, the mass balance equations of the model components of the reactions (1a), (1b) and (1c) (reactants and products) have been described as follows.

- Energy balance for the solid phase;

$$T_s = T_g - \beta_3 \left[\Delta H_{1a}^{800^\circ C} \eta_1 k_1 C_{C_7H_8} + \Delta H_{1b}^{800^\circ C} \eta_2 k_2 \left(C_{CH_4} C_{H_2O} - \beta_1 C_{CO} C_{H_2}^2 \right) + \Delta H_{1c}^{800^\circ C} \eta_3 k_3 \left(C_{CO} C_{H_2O} - \beta_2 C_{CO_2} C_{H_2} \right) \right] \quad (3a)$$

Where,

$$\beta_3 = \frac{\rho_{cat}\left(1 - \varepsilon_s\right)}{S_h h_{gs}}$$

- Energy exchange with the surroundings;

$$T_w = \frac{1}{\left[l_w U_{gb} + r_c h_w ln\left(\frac{r_c + l_w}{r_c} \right) \right]} \left[r_c h_w ln\left(\frac{r_c + l_w}{r_c} \right) T_g + l_w U_{gb} T_{Furnace} \right] \quad (3b)$$

- Energy balance for the gaseous phase;

$$\frac{dT_g}{dz} = \frac{\pi d_c^2}{2Q_g \rho_g C_{p,g}} \left[\left(s_h h_{gs} + \frac{2h_w}{r_c} \right) T_g - s_h h_{gs} T_s + \frac{2h_w}{r_c} T_w \right] \quad (3c)$$

- The boundary conditions of Eq. (3c) are given as follows:

$$T_g\Big|_{z=0^+} = T_{g,ent.} \quad (3d)$$

$$\left.\frac{dT_g}{dz}\right|_{z=L} = 0 \quad (3e)$$

- Mass balance for C_7H_8;

$$\frac{dC_{C_7H_8}}{dz} = -\frac{\pi d_c^2}{4Q_g} \frac{(1-\varepsilon_s)}{\varepsilon_g} \eta_1 k_1 C_{C_7H_8} \quad (4a)$$

- The boundary conditions of Eq. (4a) are given as follows;

$$C_{C_7H_8}\Big|_{z=0^+} = C_{C_7H_8,ent.} \quad (4b)$$

$$\left.\frac{dC_{C_7H_8}}{dz}\right|_{z=L} = 0 \quad (4c)$$

- Mass balance for H_2O;

$$\frac{dC_{H_2O}}{dz} = -\frac{\pi d_c^2}{4Q_g} \frac{(1-\varepsilon_s)}{\varepsilon_g} \left[7\eta_1 k_1 C_{C_7H_8} + \eta_2 k_2 \left(C_{CH_4} C_{H_2O} - \beta_1 C_{CO} C_{H_2}^2 \right) + \eta_3 k_3 \left(C_{CO} C_{H_2O} - \beta_2 C_{CO_2} C_{H_2} \right) \right] \quad (5a)$$

- The boundary conditions of Eq. (5a) are given as follows;

$$C_{H_2O}\Big|_{z=0^+} = C_{H_2O,ent.} \quad (5b)$$

$$\left.\frac{dC_{H_2O}}{dz}\right|_{z=L} = 0 \quad (5c)$$

- Mass balance for CO;

$$\frac{dC_{CO}}{dz} = \frac{\pi d_c^2}{4Q_g} \frac{(1-\varepsilon_s)}{\varepsilon_g} \left[7\eta_1 k_1 C_{C_7H_8} + \eta_2 k_2 \left(C_{CH_4} C_{H_2O} - \beta_1 C_{CO} C_{H_2}^2 \right) - \eta_3 k_3 \left(C_{CO} C_{H_2O} - \beta_2 C_{CO_2} C_{H_2} \right) \right] \quad (6a)$$

- The boundary conditions of Eq. (6a) are given as follows;

$$C_{CO}\Big|_{z=0^+} = C_{CO,ent.} \tag{6b}$$

$$\left.\frac{dC_{CO}}{dz}\right|_{z=L} = 0 \tag{6c}$$

- Mass balance for H2;

$$\frac{dC_{H_2}}{dz} = \frac{\pi d_c^2}{4Q_g}\frac{(1-\varepsilon_s)}{\varepsilon_g}\Big[11\eta_1 k_1 C_{C_7H_8} + 3\eta_2 k_2\left(C_{CH_4} C_{H_2O} - \beta_1 C_{CO} C_{H_2}^2\right) + \eta_3 k_3 \left(C_{CO} C_{H_2O} - \beta_2 C_{CO_2} C_{H_2}\right)\Big] \tag{7a}$$

- The boundary conditions of Eq. (7a) are given as follows;

$$C_{H_2}\Big|_{z=0^+} = C_{H_2,ent.} \tag{7b}$$

$$\left.\frac{dC_{H_2}}{dz}\right|_{z=L} = 0 \tag{7c}$$

- Mass balance for CH_4;

$$\frac{dC_{CH_4}}{dz} = -\frac{\pi d_c^2}{4Q_g}\frac{(1-\varepsilon_s)}{\varepsilon_g}\eta_2 k_2\left(C_{CH_4} C_{H_2O} - \beta_1 C_{CO} C_{H_2}^2\right) \tag{8a}$$

- The boundary conditions of Eq. (8a) are given as follows;

$$C_{CH_4}\Big|_{z=0^+} = C_{CH_4,ent.} \tag{8b}$$

$$\left.\frac{dC_{CH_4}}{dz}\right|_{z=L} = 0 \tag{8c}$$

- Mass balance for CO_2;

$$\frac{dC_{CO_2}}{dz} = \frac{\pi d_c^2}{4Q_g}\frac{(1-\varepsilon_s)}{\varepsilon_g}\eta_3 k_3\left(C_{CO} C_{H_2O} - \beta_2 C_{CO_2} C_{H_2}\right) \tag{9a}$$

- The boundary conditions of Eq. (9a) are given as follows;

$$C_{CO_2}\Big|_{z=0^+} = C_{CO_2,ent.} \tag{9b}$$

$$\left.\frac{dC_{CO_2}}{dz}\right|_{z=L} = 0 \tag{9c}$$

- Momentum balance with the Ergun equation;

$$-\frac{dP}{dz} = \frac{150\,\mu_g\left(1-\varepsilon_g\right)^2}{\varepsilon_g^2 d_p^2} V_{sg} + \frac{1.75\left(1-\varepsilon_g\right)\rho_g}{\varepsilon_g^3 d_p} V_{sg}^2 \tag{10a}$$

- The boundary conditions of Eq. (10a) are given as follows;

$$P\Big|_{z=0^+} = P_{ent.} \tag{10b}$$

$$\left.\frac{dP}{dz}\right|_{z=L} = 0 \tag{10c}$$

2.4. APPLICATION OF THE RUNGE-KUTTA GILL METHOD

The set of the ordinary differential equations (EDOs) has been solved using the Runge-Kutta Gill method (Silva and Oliveira, 2013). A computer code was developed to solve the system of EDOs applying the Runge-Kutta Gill method with automatic step size and double precision to ensure accuracy.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

The mathematical modelling was developed to analyze the molar concentrations of chemical species (C_7H_8, H_2O, CO, H_2, CH_4 and CO_2). The governing equations of the modelling developed of this study were used to analyze the evolution of chemical species as a function of the physical length of CFBR. A computational code was fed with parameters reported in Table 2. In this table, it was shown the operational parameters in the reaction region of CFBR.

Table 2: Operating conditions, properties of the gas and solid phases used in the simulation were extracted of the following references (Silva, 2012; Zhao et al, 2010; Yao et al. 2007)

Categories	Properties	Values
Operation Conditions	Operation temperature of the gas phase, Tg °C	400
	Operation temperature of the solid phase, Ts °C	400
	Operation pressure, P_{op} atm	1.011
	Gas flow rate, Q_g m^3 s^{-1}	$2.367x10^{-2}$
	Flow of water vapour, Q_v m^3 s^{-1}	$2.561x10^{-4}$
	Initial concentration of C_7H_8, $C_{C7H8,0}$ kg m^{-3}	0.145
	Initial concentration of H_2O, $C_{H2O,0}$ kg m^{-3}	0.052
	Initial concentration of CO, $C_{CO,0}$ kg m^{-3}	0.000
	Initial concentration of H_2, $C_{H2,0}$ kg m^{-3}	0.000
	Initial concentration of CH_4, $C_{CH4,0}$ kg m^{-3}	0.100
	Initial concentration of CO_2, $C_{CO2,0}$ kg m^{-3}	0.000
	Catalytic reactor diameter, d_r m	0.032
Gas properties	Void fraction of the gaseous phase, ε_g (-)	0.360
	Density of the gaseous phase, ρ_g kg m^{-3}	0.0756
	Diffusion coefficient of C_7H_8, D_{C7H8} m^2 s^{-1}	$1.571x10^{-5}$
	Diffusion coefficient of H_2O, D_{H2O} m^2 s^{-1}	$2.113x10^{-5}$
	Diffusion coefficient of CO, D_{CO} m^2 s^{-1}	$1.567x10^{-5}$
	Diffusion coefficient of H_2, D_{H2} m^2 s^{-1}	$6.915x10^{-6}$
	Diffusion coefficient of CH_4, D_{CH4} m^2 s^{-1}	$3.337x10^{-5}$
	Diffusion coefficient for CO_2, D_{CO2} m^2 s^{-1}	$8.987x10^{-6}$
Properties of the solid phase	Void fraction of the solid phase, ε_s (-)	0.614
	Density of the solid phase, ρ_s kg m^{-3}	$1.250x10^3$
	Solid particle diameter, d_p m	0.00046
Reactions heats and effectiveness factors	Reaction heat of reaction (1a), $\Delta H_{r,1}$ 850 °C, kJ mol^{-1}	$+ 639.291x10^3$
	Reaction heat of reaction (1b), $\Delta H_{r,2}$ 850 °C, kJ mol^{-1}	$+ 206.191x10^3$
	Reaction heat of reaction (1c), $\Delta H_{r,3}$ 850 °C, kJ mol^{-1}	$- 89.231x10^3$
	Effectiveness factor of reaction (1a), η_1	0.067
	Effectiveness factor of reaction (1b), η_2	0.073
	Effectiveness factor of reaction (1c), η_3	0.573

Figure 2 shows the comparative experimental data of the literature and data of the present study optimized. The comparison shows a good fit of the experimental and optimized for the gases H2, CO and CO2.

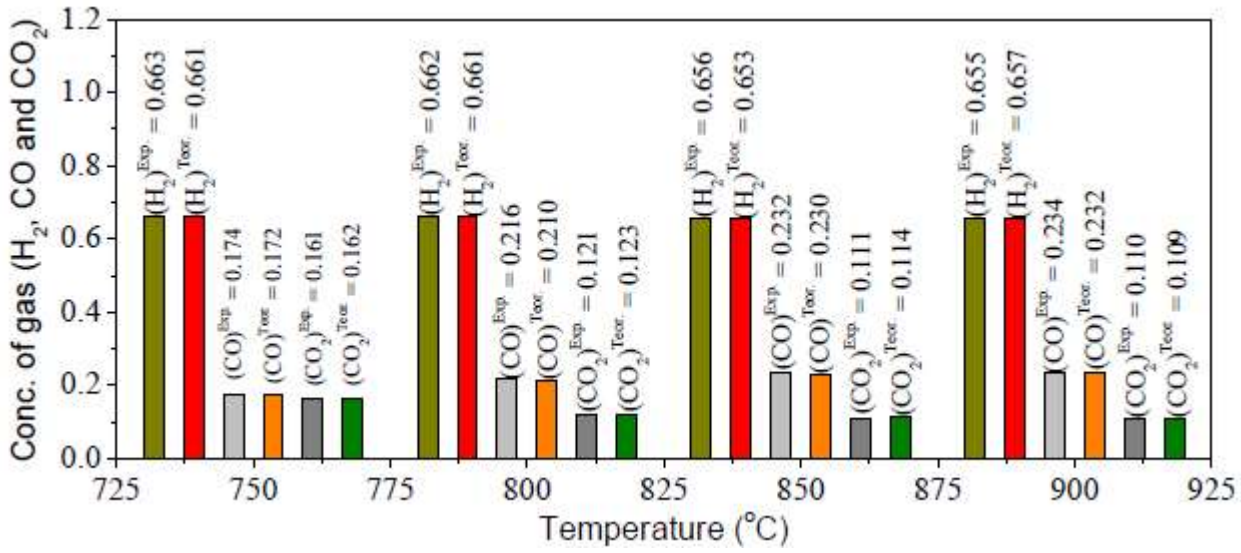


Figure 2: Comparison between experimental data of Zhao et al.(2010) and the results of this optimized study for four different temperatures (750°C, 800°C, 850°C and 900°C) with Q_g = 2.367 x 10^{-2} m3 s^{-1}, Q_v = 2.561 x 10^{-2} m3 $s^{-1}$and z = 1m in CFBR.

Figure 3 reports the evolution of C_7H_8, H_2O, CO, H_2, CH_4, and CO_2 versus the time variable in CFBR. Chemical species CO, CO_2 and H_2 are produced from the initial values of C_{CO} = 0.00, C_{H2} = 0.00 and C_{CO2} = 0.00 until reaching a maximum value at the operating conditions adopted, while chemical species C_7H_8, H2O and CH_4 have been consumed from the initial values Y_{C7H8} = 0.148, Y_{H2O} = 0.052 and Y_{CH4} = 0.101. Chemical species H_2 and CO in ± 80 s. reached steady state, while the chemical species CO_2 reached a maximum and then decreases reaching a steady state at ± 70 sec. For chemical species C7H8, H2O and CH4, it is observed that they were completely consumed between (20-40) sec.

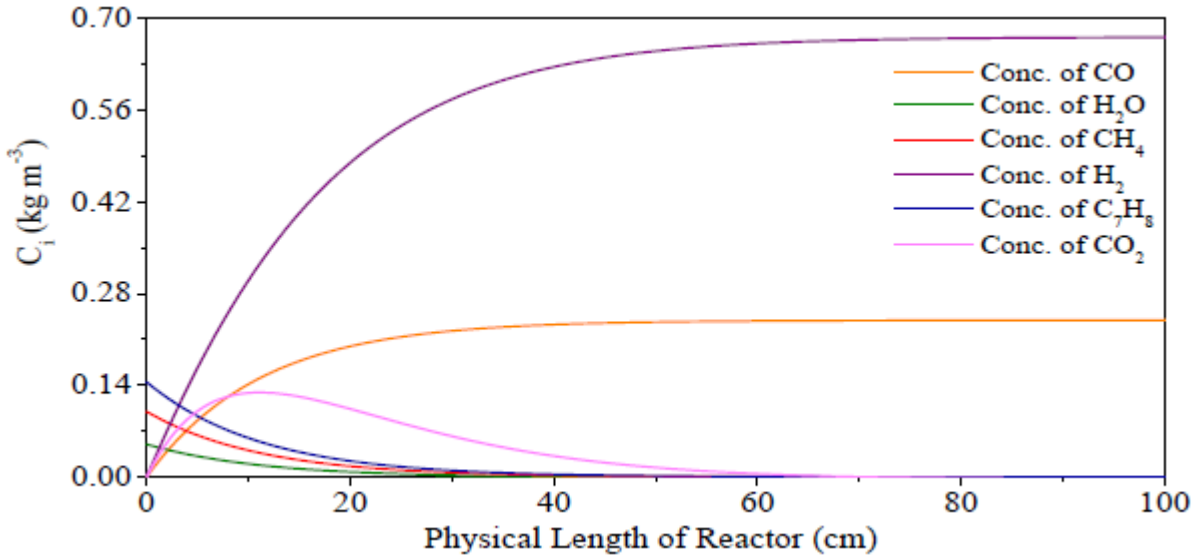


Figure 3: Profiles of the concentrations of species C_7 H_8, H_2O, H_2, CH_4, CO and CO_2 in function of time at the exit of the CFBR on the conditions: z =1 m, Qg=6.87x10^{-6}m^3 s^{-1} and at t = 8 sec of computer time.

The Figure 4 shows the net rates of each chemical species relative to the time variable in CFBR. The net rates $r_{H2,}$ rCO, r_{CO2} reported an increase between 0.00 sec. to 100 sec. due to increased production of chemical species H_2, CO and CO_2 at 800oC. The net rates r_{C7H8}, rCH4 and r_{H2O} suffer because of decreasing consumption of chemical species C_7H_8, C_{H4} and H_2O at 800ºC.

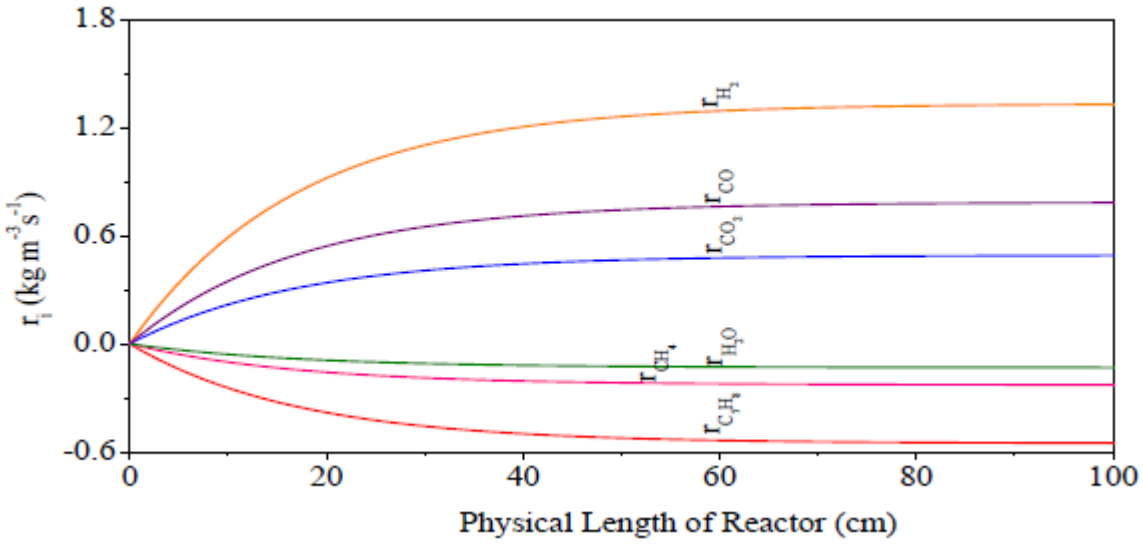


Figure 4: Profiles of net rates of species C_7 H_8, H_2O, H_2, CH_4, CO and CO_2 in function of time at the exit of the CFBR under the following conditions: z =1 m, Q_g = 6.87x10^{-6}m^3 s^{-1} and at t = 8 sec of computer time

4. CONCLUSIONS

Conducted in the context of reform of the line of aromatic components, this research will resort numerical methodology in order to carry out the development of the process in isothermal catalytic reactor of LF. In conditions allowed for this research, the method of Runge-Kutta Gill was used to predict chemical species (C_7H_8, H_2O, CO, H_2, CH_4, and CO_2). The development of computer code to process and analyze the behavior of the variables in this research allowed the following conclusions:

- The model developed for the CFBR led to calculations of optimized concentrations of chemical species H_2, CO and CO_2, validation confirmed by comparing the optimized results of this research and the results obtained by Zhao et al., (2010);

- Consumption and production have shown the evolution of chemical species of C_7H_8, H_2, CO, H_2, CH_4, and CO_2 versus time.

- The net rates (r_{C7H8}, r_{H2O}, r_{CO}, r_{H2}, r_{CH4} and r_{CO2}) of each chemical species were calculated. Since the net rates r_{CO}, rH2 and rCO2 showed in the Figure 1 increases, while the net rates $r_{C7H8,}$ r_{CH4} and r_{H2O} reported in the Figure 1 decrease;

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors of this paper would like to thank CNPQ (National Council of Scientific and Technological Development) for the financial support given. (Process 48354/2019).

REFERENCES

Bona, S., Guillén, P. J., Alcalte, G., García, L., Bilbao, R. 2008, Toluene Steam Reforming Using Co-precipitated Ni/Al Catalysts Modified with Lanthanum or Cobalt, Chemical Engineering Journal, 137, 587-597.

Oliveira C.C.B., da Silva J.D., 2012, Dynamic modelling of the gasification region of a bubbling fluidized bed gasifier, Chemical Engineering Transactions, 29, 841-846.

Silva J.D., Abreu C.A.M., 2012, Mathematical modeling of a three-phase trickle bed reactor. Brazilian Journal of Chemical. Engineering, 29(3), 567-576

Silva J. D., 2012, Dynamic Modelling for a trickle-bed reactor using the numerical inverse Laplace transform technique. Procedia Engineering., 42, 454-470.

Xiu, G.; Li, P.; Rodrigues, A. E.,2002, New Generalized for improving sorption-enhanced reaction process, Chemical Engineering Science, 58, 3425-3437.

Yao B. Y.; Anh N. P., Changkook R.; Vida S.; Jim S., 2007, Mathematical modelling of slow pyrolysis of segregated solid wastes in a packed-bed pyrolyser. Fuel, 86, 169-180.

Zhao B.; Zhang X.; Chem L.; Qu R.; Meng G.; Yi X.; Sun L., 2010, Steam Reforming of Toluene as Model Compound of Biomass Pyrolysis Tar for Hydrogen. Biomass and Bioenergy, 34, 140-144.