

# ENGENHARIA QUÍMICA: PRINCÍPIOS FUNDAMENTAIS

VOLUME V



EDITORA CONHECIMENTO LIVRE

Frederico Celestino Barbosa

Engenharia química: princípios fundamentais

5ª ed.

Piracanjuba-GO  
Editora Conhecimento Livre  
Piracanjuba-GO

5ª 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

43 f.: il

**DOI:** 10.37423/2022.edcl606

**ISBN:** 978-65-5367-217-8

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.edcl606>

**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**

|                                                                                                    |               |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| <b>CAPÍTULO 1 .....</b>                                                                            | <b>5</b>      |
| ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NO PROCESSO DE ADSORÇÃO:<br>REMEDIAÇÃO DE CORANTES EM ARGILAS  |               |
| Geraldo Martins Rodrigues Filho                                                                    |               |
| Mariana Lima Higino                                                                                |               |
| Eliana Zaroni Megale                                                                               |               |
| Marisa Fernandes Mendes                                                                            |               |
| <b>DOI 10.37423/221006652</b>                                                                      |               |
| <br><b>CAPÍTULO 2 .....</b>                                                                        | <br><b>16</b> |
| ANÁLISE DO POTENCIAL DE GIBBS-DONNAN VIA EQUAÇÃO DE POISSON-BOLTZMANN NA<br>PRESENÇA DE CARGA FIXA |               |
| Nathalia Salles Vernin Barbosa                                                                     |               |
| Eduardo Rocha de Almeida Lima                                                                      |               |
| Pedro Henrique Rodrigues Alijó                                                                     |               |
| Frederico Wanderley Tavares                                                                        |               |
| <b>DOI 10.37423/221006794</b>                                                                      |               |
| <br><b>CAPÍTULO 3 .....</b>                                                                        | <br><b>27</b> |
| ESTUDO DA PRODUÇÃO DO ACETATO DE BUTILA: SIMULAÇÃO E ANÁLISE ECONÔMICA A<br>NÍVEL INDUSTRIAL       |               |
| Mirelle Dayanne Freire de Lima                                                                     |               |
| Rafael Lucas de Freitas Souza                                                                      |               |
| Thamyres Freire da Silva                                                                           |               |
| João Higo dos Santos Raulino                                                                       |               |
| <b>DOI 10.37423/221106810</b>                                                                      |               |
| <br><b>CAPÍTULO 4 .....</b>                                                                        | <br><b>37</b> |
| BIORREMEDIAÇÃO DE SOLO MULTICONTAMINADO COM HIDROCARBONETOS E METAIS<br>EM ESCALA DE MICROCOSMOS.  |               |
| Daniele Leonel da Rocha                                                                            |               |
| Cláudia Duarte da Cunha                                                                            |               |
| Eliana Flávia Camporese Sérvulo                                                                    |               |
| <b>DOI 10.37423/221106897</b>                                                                      |               |



# Capítulo 1



10.37423/221006652

## ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NO PROCESSO DE ADSORÇÃO: REMEDIAÇÃO DE CORANTES EM ARGILAS

*Geraldo Martins Rodrigues Filho*

*Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro*

*Mariana Lima Higino*

*Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro*

*Eliana Zaroni Megale*

*Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro*

*Marisa Fernandes Mendes*

*Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro*



**Resumo** – Este estudo avalia o uso de argilas na remoção dos compostos que conferem cor aos efluentes têxteis, propondo a adsorção como uma técnica viável. Os experimentos foram realizados em triplicata e modo batelada, com fatores: pH natural (6,47), massa de adsorvente (0,2 g), massa de corante na solução (0,2 g), volume de solução corante (50 mL), tempo de contato (240 min.) e temperaturas de 298, 303, 313 e 323 K, utilizando argila ácida Pure Flo Supreme B81 e o corante Amarelo Reativo BF-4G 200%. Foram obtidos os percentuais de remoção e as capacidades de adsorção através do espectrofotômetro de UV-Visível, comprovando a redução da concentração de cor, a eficiência da argila com percentual de remoção chegando a 100 % e quantidade adsorvida de 50 mg/g. A completa remoção de cor foi atingida no primeiro minuto de reação nos ensaios com concentrações de 50 e 100 mg/L para todas as temperaturas, o ensaio a 298 K apresentou melhores resultados, comprovando que este processo é espontâneo.

## INTRODUÇÃO

A poluição dos recursos hídricos é um dos problemas mais indesejáveis relacionados ao meio ambiente no mundo e que necessita de soluções urgentes. A indústria têxtil possui um dos processos produtivos com grande consumo de água e, conseqüentemente, de geração de efluentes que, quando não passam por um tratamento adequado, geram grandes problemas ambientais.

O setor têxtil está no topo das atividades poluidoras devido aos seus processos consumirem grandes volumes de água. Após o tingimento, aproximadamente 15% dos corantes são perdidos na forma de efluentes têxteis (HASSEMER, 2006). O destino dessas águas em ambientes naturais acarreta em conseqüências adversas para a vida aquática (KNITTEL; SCHOLLMEYER 2008; GARCIA et al., 2007). Efluentes têxteis podem ser tratados por métodos biológicos, químicos ou físicos. Cada um destes métodos apresenta vantagens e desvantagens (MARIN et al., 2015). O tratamento de águas residuárias das indústrias têxteis e de produção de corantes apresenta dificuldades que devem ser consideradas importantes. Esses efluentes contêm uma variedade de compostos contaminantes; entre tais, destacam-se os ácidos e bases, compostos tóxicos e de cor elevada. Esses corantes possuem baixa degradabilidade frente aos métodos tradicionais utilizados em seus tratamentos, levando ao descarte de um efluente com um alto índice de coloração (VERMA, DASH e BRUNIA, 2012).

Os corantes comerciais básicos, como trifenilmetano, fenacina e triacina, causam menor deterioração ambiental pela sua maior fotodegradação com perdas de calor em solução, em contrapartida aos corantes básicos modernos como os azos, antraquinóides e outros, que perdem facilmente a cor sobre a fibra (CETESB, 1991; CEPIS, 1995).

Dentre as várias alternativas possíveis, a aplicação de tecnologias limpas providas de processos ambientalmente benéficos e sob desenvolvimento sustentável, são as mais desejadas, mas menos viáveis, pois, na maioria dos casos, necessita de uma completa alteração de todo o processo (DE FREITAS, 2005). Dessa forma, um método físico que pode ser considerado bastante promissor para o tratamento de águas residuais é a adsorção, pois apresenta baixo custo, fácil operação, projeto simples com capacidade para tratar corantes em formas mais concentradas, bem como elevada eficiência (GÖK et al., 2010).

No processo da adsorção, as moléculas se distribuem em duas fases, sendo o adsorvente a fase sólida e o adsorvato, um líquido ou gás (ALVES, 2013). O fenômeno da adsorção é equivalente à acumulação de concentração em uma superfície sólida. É essencialmente uma atração de moléculas de adsorvato,



seja ela gasosa ou líquida para uma superfície adsorvente (sólido poroso). A interação entre adsorvato e adsorvente consiste de forças moleculares como dipolo permanente, dipolo induzido e forças de van der Waals. A concentração preferencial das moléculas de adsorvato na proximidade de uma superfície ocorre pelo fato da superfície do sólido adsorvente estar insaturada, assim o sistema adsorvato e adsorvente tendem a alcançar o equilíbrio quando a adsorção ocorre (THOMAS & CRITTENDEN, 1998).

Dentre os adsorventes mais empregados em diferentes aplicações da adsorção, estão as argilas. Isso se deve às mesmas possuírem aplicações em diversos setores tecnológicos, a exemplo da agricultura e indústrias de cerâmica, metalúrgica, cosméticos, indústria petrolífera, farmacêutica, papel, tintas, entre outras (DUARTE-NETO et al., 2014). A argila montmorilonita possui a estrutura lamelar, capacidade de inchamento em meio aquoso e capacidade de troca catiônica. A superfície lamelar possui cátions de compensação de carga ( $\text{Ca}^+$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{Li}^+$ ), que podem ser trocados por outros cátions metálicos (PESSANHA, 2013). O corante Amarelo Reativo BF-4G 200%, produzido e comercializado pela Texpal Indústria Química, apresenta um sistema de cromóforos ligados a dois sistemas reativos: um grupamento vinil sulfona e outro grupamento cloro triazina, essa dupla possibilidade de ligação aliada à escolha correta do sistema cromóforo mais os grupos solubilizantes dá a este produto uma melhor reprodutibilidade (TEXPAL, 2009). Além disso, apresenta um excelente comportamento de tingimento e boa permeação, sendo muito utilizado em processos de lavanderia industrial e tingimento.

Alguns estudos da literatura investigaram a influência da temperatura no processo de adsorção utilizando argilas, como Besinella Junior et al. (2009), que exploraram efeito da temperatura e do tamanho de partículas na adsorção do corante Remazol Amarelo Ouro RNL em carvão ativado constatando que o aumento na temperatura ou a diminuição do diâmetro das partículas promove aumento no processo de adsorção. Al-Ghouti et al. (2005) estudaram a adsorção dos corantes Azul de Metileno, Cibacron Reativo Preto C-NN e Cibacron Reativo Amarelo Ouro MI-2RN em diatomita. Verificaram que o aumento da temperatura provoca elevação da capacidade máxima de adsorção. Segundo os autores, em temperaturas maiores (50 e 60°C), a capacidade de adsorção aumentou em decorrência do aumento do coeficiente de difusão intrapartículas, ou seja, a difusão intrapartícula é o processo controlador, se comparada com a difusão externa.

A motivação para a realização deste estudo está em propor uma técnica viável, de fácil operação e com baixo custo para a remediação de efluentes têxteis utilizando argila.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 MATERIAIS

O corante usado no referido estudo foi o Amarelo Reativo BF-4G 200%, fabricado e fornecido pela Texpal Indústria Química.

A argila utilizada neste estudo foi a argila clarificante Pure Flo Supreme B81, da empresa Oil-Dri (Chicago-EUA). Segundo Aboissa (2016), a argila ácida possui propriedades físicas específicas, como: pH 4,4, densidade 576-688 g/L, umidade de 15,5%, partículas menores que 45 microns e poro de tamanho 139,371 Å. A matéria-prima para fabricação do produto é composta por argilominerais do grupo esmectita e os argilominerais predominantes nesta argila são a Atapulgita/Montmorilonita.

O reagente de grau analítico usado foi o NaCl P.A.

### 2.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

**Preparação do corante sintético:** Inicialmente preparou-se soluções contendo o corante Amarelo Reativo BF-4G 200%, com concentrações de 50, 100, 150 e 200 mg/L, tal como no efluente real.

**Ensaio de adsorção:** O aparato experimental, apresentado na Figura 1, foi utilizado para os ensaios adsorptivos do corante em argilas e encontra-se no Laboratório de Termodinâmica Aplicada e Biocombustíveis (DEQ/UFRJ). Esse é composto por uma Orbital Digital Shaker (SK-O180-Pro) e um banho maria com circulação externa de água (NT 249-269 Novatecnica). O shaker foi acoplado ao banho termostático de água a fim de atingir e manter a temperatura desejada durante o processo de adsorção.

Em erlenmeyres de 250 mL foram acondicionados e misturados 50 mL de corante, 0,2 g de argila e 10 g de NaCl P.A., que foram colocados no shaker e mantidos em contato de acordo com as temperaturas e os tempos predeterminados.



**Figura 1** – Aparato experimental

Os experimentos foram realizados em triplicata e modo batelada, com os fatores: pH natural da solução (6,47), massa de adsorvente (0,2g), massa de corante na solução (0,2g), volume de solução corante (50 mL), tempo de contato (240 minutos) e temperaturas de 298, 303, 313 e 323 K, utilizando argila ácida Pure Flo Supreme B81, o corante Amarelo Reativo BF-4G 200% e cloreto de sódio P.A. Foram obtidos os percentuais de remoção e as capacidades de adsorção através do espectrofotômetro de UV-Visível.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Observando os resultados no processo para remoção do corante Amarelo Reativo BF 4G 200% nos experimentos realizados em batelada, pode-se perceber a perda de cor no corante após o tratamento com adsorção em argila ácida Pure Flo Supreme B81. Esse resultado do tratamento adsorptivo pode ser observado nas Figuras 1 e 2, a seguir.



**Figura 1** – (a) Corante antes da reação de adsorção e (b) Corante após a reação de adsorção

A determinação do percentual de remoção de cor (%) e a quantidade adsorvida  $q$  (mg/g), foram quantificados utilizando as equações (1) e (2):

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (1)$$

sendo  $C_0$  e  $C_e$  (mg/L) as concentrações inicial e final do corante, respectivamente,  $V$  (L) o volume de efluente e  $W$  (g) a massa de adsorvente.

$$E(\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} = 100 \quad (2)$$

sendo  $E(\%)$  o percentual de remoção de cor,  $C_i$  a concentração inicial do corante e  $C_f$  a concentração final do mesmo. Os percentuais de remoção ( $E(\%)$ ) para as quatro temperaturas estudadas estão apresentados nas Figuras 1- 4, respectivamente.

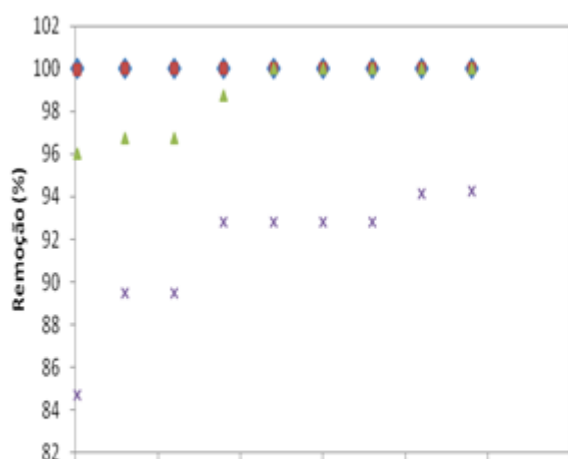


Figura 1 – Percentual de remoção – 298 K – 50 mg/L (♦), 100 mg/L (■), 150 mg/L (▲) e 200 mg/L (×).

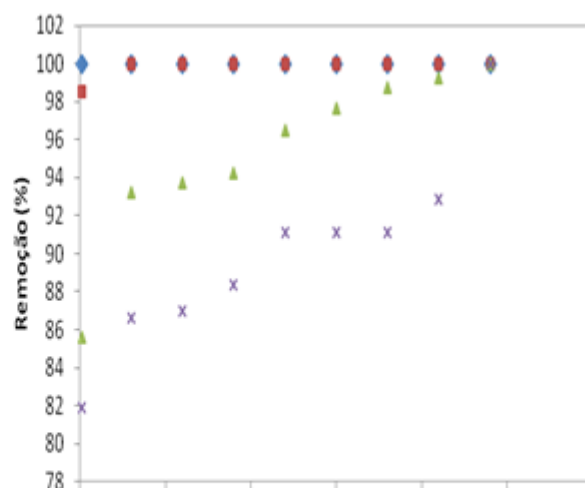


Figura 2 – Percentual de remoção – 303 K – 50 mg/L (♦), 100 mg/L (■), 150 mg/L (▲) e 200 mg/L (×).

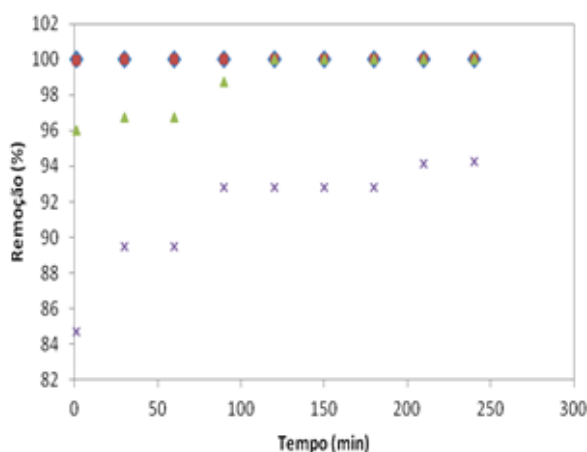


Figura 3 – Percentual de remoção – 313 K – 50 mg/L (♦), 100 mg/L (■), 150 mg/L (▲) e 200 mg/L (×).

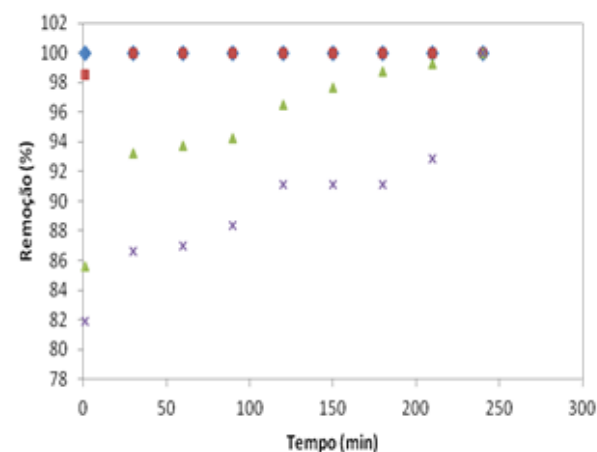


Figura 4 – Percentual de remoção – 323 K – 50 mg/L (♦), 100 mg/L (■), 150 mg/L (▲) e 200 mg/L (×).

Observando as figuras 1-4 acima, podemos confirmar o alto poder adsorvente da argila ácida Pure Flo Supreme B81. Sendo assim considerada um excelente adsorvente, visto que, foram obtidos percentuais a partir de 80 e atingindo a 100% de remoção de cor em todas as temperaturas estudadas. A partir do primeiro minuto de reação, temos 100% de remoção de matéria orgânica, principalmente nos ensaios utilizando concentrações inferiores a 150 mg/L para todas as temperaturas estudadas. Observa-se também, que os melhores resultados obtidos referentes ao percentual de remoção utilizando temperatura de 298 K, ilustrados na Figura 1.

As Figuras 5-8 apresentam os comportamentos para a quantidade adsorvida ( $q$ ) obtidos nos ensaios para as quatro temperaturas estudadas, respectivamente:

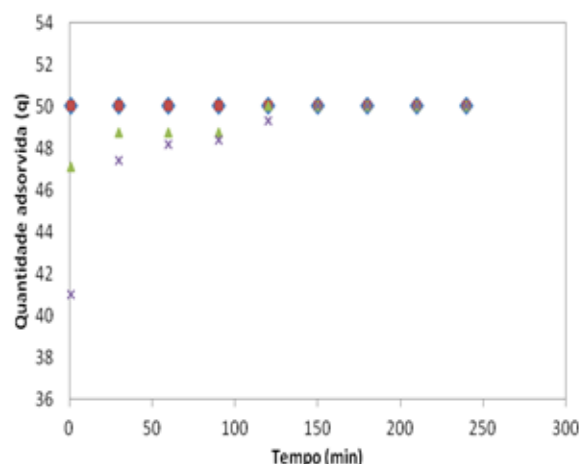


Figura 5 – Quantidade adsorvida – 298 K – 50 mg/L (●), 100 mg/L (■), 150 mg/L (▲) e 200 mg/L (×).

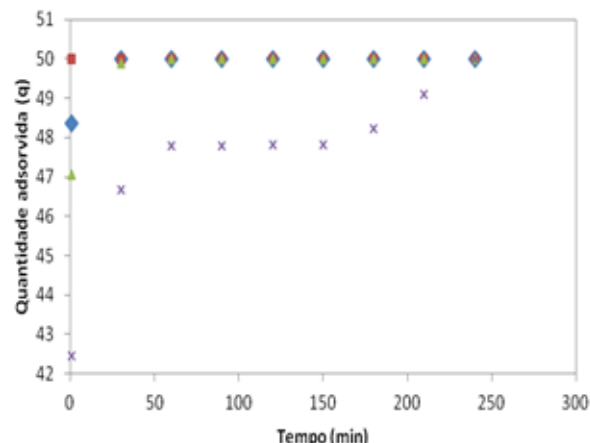


Figura 6 – Quantidade adsorvida – 303 K – 50 mg/L (●), 100 mg/L (■), 150 mg/L (▲) e 200 mg/L (×).

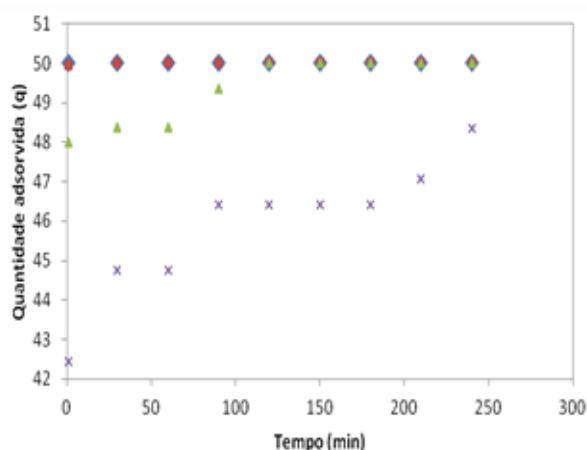


Figura 7 – Quantidade adsorvida – 313 K – 50 mg/L (●), 100 mg/L (■), 150 mg/L (▲) e 200 mg/L (×).

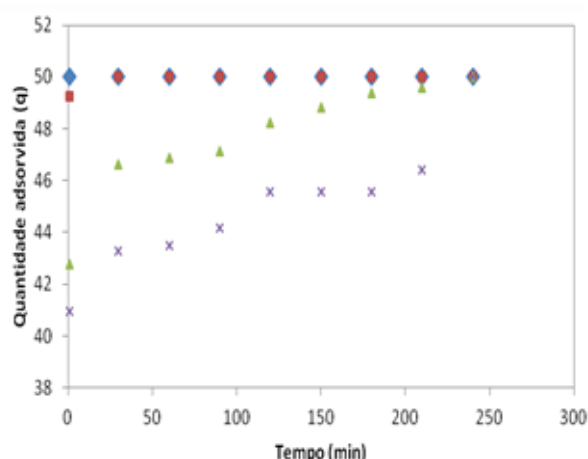


Figura 8 – Quantidade adsorvida – 323 K – 50 mg/L (●), 100 mg/L (■), 150 mg/L (▲) e 200 mg/L (×).

Observando as figuras 5-8 acima, percebe-se que a argila se aproxima do seu máximo poder adsorvivo para a metodologia empregada neste estudo, uma vez que, foram obtidos (q) a partir de 40 e atingindo 50 mg/g em todas as temperaturas estudadas. A partir do primeiro minuto de reação, temos 50 mg/g de quantidade máxima adsorvida de matéria orgânica/grama de argila utilizada, principalmente nos ensaios utilizando concentrações inferiores a 150 mg/L para todas as temperaturas estudadas. Observa-se também, que os melhores resultados, ilustrados na Figura 5, são referentes à quantidade adsorvida utilizando temperatura de 298 K.

Alguns estudos com resultados dispostos na literatura mostram comportamentos semelhantes. Dotto et al. (2011) compararam quitosana, carvão ativado, terra ativada, quitina e terra diatomácea como adsorventes para a remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de



soluções aquosas com diferentes pHs. Os resultados apresentados mostraram que a quitosana em pH 3 foi o melhor adsorvente para todos os corantes, removendo 50, 90 e 80% dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina, respectivamente e foi observado que o aumento da temperatura causou uma diminuição na capacidade de adsorção.

Bulut, Ozacar e Sengil (2008) e Tahir e Rauf (2006) estudaram a adsorção do corante verde malaquita em bentonita das regiões de Islamabad (Paquistão) e Istambul (Turquia), respectivamente. A capacidade de adsorção do corante foi avaliada em diferentes parâmetros, tais como concentração, pH, quantidade de adsorvente e tempo de contato. Nos estudos de Tahir e Rauf (2006), a isoterma apresentou uma quantidade de corante adsorvida por unidade de adsorvente de aproximadamente, 7,2 mg/g, obtendo resultados inferiores aos apresentados neste trabalho.

#### 4. CONCLUSÃO

Diante do exposto, pode-se concluir que a adsorção é uma técnica promissora e viável para a remediação de corantes têxteis a partir da argila ácida Pure Flo Supreme B81. Os melhores resultados obtidos para as temperaturas estudadas são percebidos principalmente nos ensaios utilizando temperatura de 298 K, atingindo 100% de remoção de cor no primeiro minuto do processo. Este comportamento também ocorre nos ensaios para as demais temperaturas em estudo, uma vez que é possível perceber sua ocorrência para as concentrações abaixo de 150 mg/L nos 100 primeiros minutos de reação. O mesmo se observa quando analisamos o comportamento da capacidade adsorvida, chegando a 50 mg/g na maior parte dos ensaios estudados, principalmente nos ensaios em temperatura de 298 K. Foi observado que a elevação da temperatura não causou aumento significativo na capacidade de adsorção.

## 5. REFERÊNCIAS

- ABOISSA. Óleos Vegetais. Disponível em: <http://www.aboissa.com.br/produtos/view/470/terra-clarificante-supreme-pro-active.html>. Acessado em 19/02/2016.
- AL-GHOUTI, M.; KHRAISHEH, M. A. M.; AHMAD, M. N. M.; ALLEN, S. Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: A kinetic study. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 287, n. 1, p. 6-13, 2005.
- ALVES, L. DE S. Estudo do processo de clarificação do óleo de milho nos modos batelada e contínuo. 2013. 97f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Instituto de Tecnologia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Seropédica, Rio de Janeiro.
- BESINELLA JUNIOR, MATSUO, M. S.; WALZ, M.; DASILVA, A. F.; DA SILVA, C. F. Efeito da temperatura e do tamanho de partículas na adsorção do corante Remazol Amarelo Ouro RNL em carvão ativado, *Acta Scientiarum. Technology Maringá*, v. 31, n. 2, p. 185-193, 2009.
- BULUT, E.; OZACAR, M.; SENGIL, I. A. Adsorption of malachite green onto bentonite: equilibrium and kinetic studies and process design. *Microporous and Mesoporous Materials*, Amsterdam, v. 115, n. 3, p. 234-246, nov. 2008.
- CEPIS - CENTRO PANAMERICANO DE INGENIERÍA Y CIENCIAS DEL AMBIENTE. Informe técnico sobre minimización de residuos em la industria textil. Lima: Ops/Cepis/Pub/96.14, p. 52, 1995.
- CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – Nota técnica sobre tecnologia de controle indústria têxtil. NT-22. São Paulo, 31 p. 1991.
- DE FREITAS, A. F. Estudo da adsorção de Ácidos Carboxílicos em Diferentes materiais Adsorventes. 2005. 153f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Instituto de Tecnologia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Seropédica, Rio de Janeiro.
- DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J. O.; PINTO, L. A. A. Remoção dos corantes Azul Brilhante, Amarelo Crepúsculo e Amarelo Tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: Estudos de equilíbrio e termodinâmica, *Quim. Nova*, v. 34, n. 7, p.1193-1199, 2011.
- DUARTE-NETO, J. F.; CARTAXO, J. M.; NEVES, G. A.; MENEZES, R. R. Processos de adsorção de corantes em argilas esmectíticas: uma revisão. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 9, n. 1, p. 51–59, 2014.
- GARCIA, J. C., OLIVEIRA, J. L., SILVA, A. E. C., OLIVEIRA, C. C., NOZAKI, J., DE SOUZA, N. E. Comparative study of the degradation of real textile effluents by photocatalytic reactions involving UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> systems. *Journal of Hazardous Materials*, v. 147, p.105-110, 2007.
- GÖK, O.; ÖZCAN, A. S.; ÖZCAN, A. Adsorption behavior of a textile dye of Reactive Blue 19 from aqueous solutions onto modified bentonite. *Applied Surface Science*. v. 256, p. 5439–5443, 2010.

HASSEMER, M. E. N. Oxidação fotoquímica - UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil. 2006. 175f Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Brasil.

KNITTEL, D.; SCHOLLMAYER, E. Functional group analysis on oxidized surfaces of synthetic textile polymers, *Journal of Hazardous Materials*, n. 154, p. 83-91, 2008.

MARIN, P; Borba, C. E.; MÓDENES, A. N.; DE OLIVEIRA, S. P. D.; PASSAIA, N.; FIGUEIREDO, L. S. Avaliação do efeito da temperatura, pH e granulometria do adsorvente na adsorção do corante Azul Reativo 5G. *Engevista*, v. 17, n. 1, p. 59-68, Março 2015.

PESSANHA, N. F. N. Obtenção e Caracterização de Nanocompósitos Prata/Argila Organofílica. 2013. 97f.

TAHIR, S. S.; RAUF, N. Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay. *Chemosphere*, Oxford, v. 63, n. 11, p. 1842-1848, June 2006.

Texpal Indústria Química. 2009. Boletim técnico do corante Amarelo Reativo BF-4G 200%. Valinhos, SP.

THOMAS W. J. & CRITTENDEN B. *Adsorption Technology and Design*. Butterworth-Heinemann, Oxford, p.282, 1998.

VERMA, A. K.; DASH R. R.; BRUNIA, P. A. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *Journal Environmental Management*, n. 93, p. 154-168, 2012.

## Capítulo 2



10.37423/221006794

# ANÁLISE DO POTENCIAL DE GIBBS-DONNAN VIA EQUAÇÃO DE POISSON-BOLTZMANN NA PRESENÇA DE CARGA FIXA

*Nathalia Salles Vernin Barbosa*

*Universidade do Estado do Rio de Janeiro  
(UERJ)*

*Eduardo Rocha de Almeida Lima*

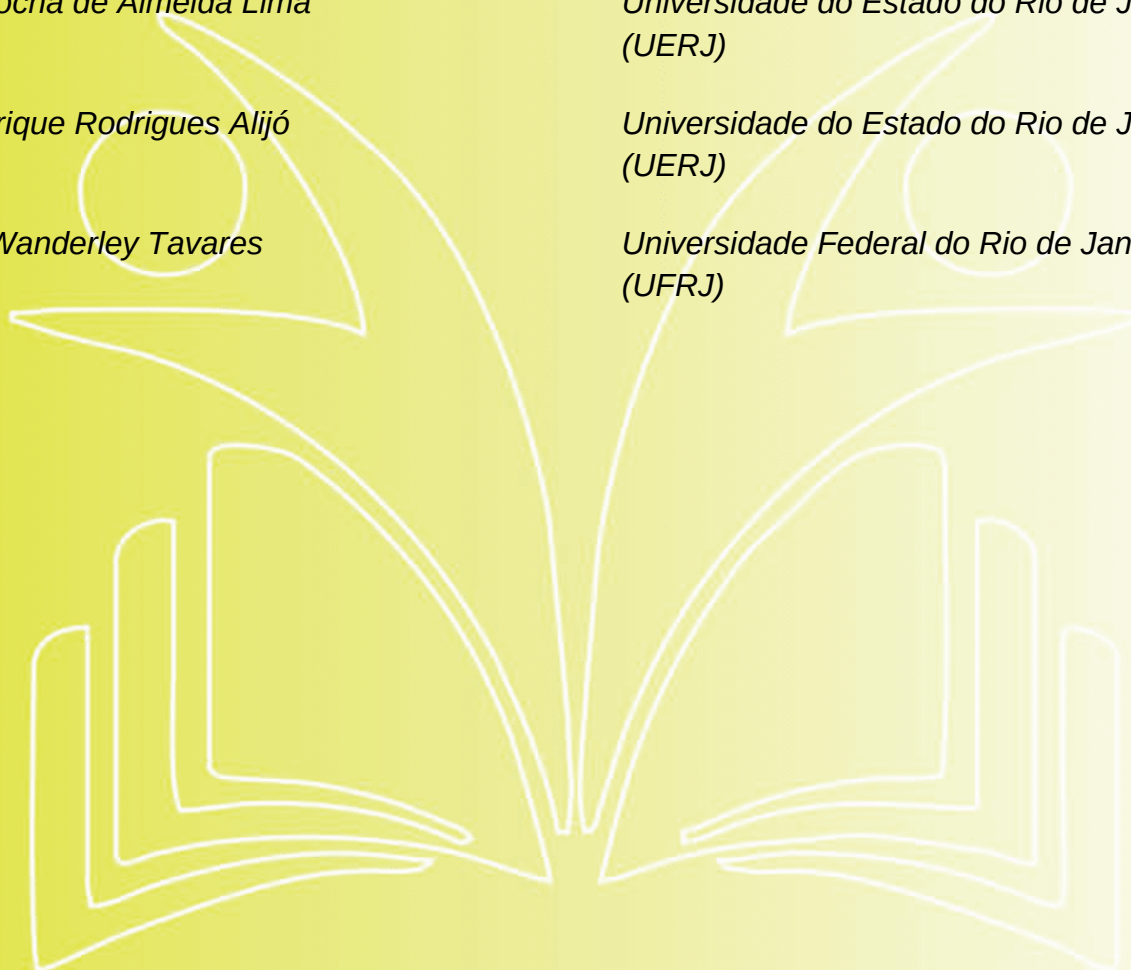
*Universidade do Estado do Rio de Janeiro  
(UERJ)*

*Pedro Henrique Rodrigues Alijó*

*Universidade do Estado do Rio de Janeiro  
(UERJ)*

*Frederico Wanderley Tavares*

*Universidade Federal do Rio de Janeiro  
(UFRJ)*





**Resumo** – O potencial de Gibbs-Donnan aparece quando íons não permeáveis são desigualmente distribuídos entre duas soluções eletrolíticas separadas por uma membrana de permeabilidade seletiva, que permite a passagem de certos íons livremente entre as duas soluções. Essa distribuição de íons deve obedecer às leis da termodinâmica e ao princípio da eletroneutralidade. O objetivo deste trabalho é utilizar a equação de Poisson-Boltzmann (EPB) levando em conta as cargas móveis (íons) e as cargas fixas (proteínas localizadas, por exemplo) simultaneamente nos dois lados da membrana, calculando, além das concentrações iônicas, o potencial transmembrana. Os resultados mostram que a solução obtida da equação de Poisson-Boltzmann é consistente e concordante com o potencial de Gibbs-Donnan calculado pela equação de Nernst.



## 1. INTRODUÇÃO

O potencial de Gibbs-Donnan ocorre quando íons não permeáveis são desigualmente distribuídos entre duas soluções eletrolíticas separadas por uma membrana de permeabilidade seletiva, que permite a passagem de certos íons entre as duas soluções. A distribuição de íons obedece às leis da termodinâmica e ao princípio da eletroneutralidade entre os dois compartimentos ( e ) separados pela membrana (KRYNSKI; TIEN, 1986).

Para obter a diferença de potencial entre os dois compartimentos Prausnitz, Lichtenthaler e Azevedo (1999) abordam a igualdade de potencial químico do solvente entre os dois compartimentos, assim como a igualdade de potencial químico do sal entre os referidos compartimentos. Estes autores ressaltam que a igualdade do potencial químico referente a cada íon é incorreta. Haynie (2008) defende a mesma abordagem. Porém, na literatura, encontram-se controvérsias a respeito do assunto. Krysinski e Tien (1986), Sperelakis (2001) e Mafé et al.(1993) relatam a igualdade de potencial químico de cada espécie iônica e não do sal.

Ambos os caminhos convergem para uma equação que relaciona as concentrações de equilíbrio dos eletrólitos presentes em cada compartimento.

De acordo com a abordagem de Prausnitz, Lichtenthaler e Azevedo (1999), o potencial elétrico através da membrana pode ser calculado pela equação de Nernst:

$$\Delta\psi = \frac{RT}{Fz_i} \ln \frac{a_i^\beta}{a_i^\alpha} \quad (1)$$

Sendo  $\Delta\psi$  a diferença de potencial transmembrana,  $R$  a constante universal dos gases,  $T$  temperatura,  $F$  a constante de Faraday,  $z_i$  a valência do íon  $i$  e  $a_i$  a atividade do íon . É comum considerar a atividade do íon igual à concentração deste.

Controversamente, Krysinski e Tien (1986) igualam o potencial químico dos íons, considerando que o desenvolvimento de um diferencial de pressão não afeta significativamente a distribuição de soluto. Independentemente da abordagem utilizada, ambos os desenvolvimentos conduzem à diferença de potencial calculado pela equação de Nernst.

O potencial de Gibbs-Donnan contribui para o potencial de membrana e partição iônica observados em células biológicas. Nestes sistemas, as macromoléculas presentes no meio citoplasmático são consideradas como polieletrólitos impermeáveis à membrana plasmática.

O objetivo deste trabalho consiste em resolver a equação de Poisson-Boltzmann (EPB), com a inclusão da densidade volumétrica de cargas fixas (polieletrólitos), para os dois meios simultaneamente e obter perfis de concentração dos íons e a diferença de potencial transmembrana. Uma questão importante é mostrar que a solução da EPB é consistente com o potencial transmembrana obtido por meio da equação de Nernst.

## 2. TEORIA

### 2.1. EQUAÇÃO DE POISSON-BOLTZMANN

A equação de Poisson-Boltzmann é uma equação diferencial parcial de segunda ordem. Em sua forma clássica, é obtida a partir da equação de Poisson ao se considerar que a concentração de íons varia com a distância em relação à superfície de acordo com a distribuição de Boltzmann, sendo afetada pelo potencial eletrostático e pela temperatura, conforme abordagem de Gouy-Chapman para dupla camada elétrica.

A distribuição de Boltzmann pode ser descrita por

$$c_i = c_{i,\infty} \exp\left(\frac{-e z_i \psi}{k_B T}\right) \quad (2)$$

em que  $c_i$  é a concentração do íon  $i$  (número de íons por unidade de volume),  $c_{i,\infty}$  é a concentração do íon  $i$  a uma distância infinitamente grande da fase sólida (no seio do fluido,  $\psi_\infty = 0$ ),  $e$  é a carga do elétron,  $z_i$  a valência do íon  $i$ ,  $\psi$  o potencial eletrostático,  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura absoluta.

O produto  $e z_i \psi$  representa o trabalho necessário para transferir um íon do seio da solução ( $\psi_\infty = 0$ ) para o ponto em que o potencial é igual a  $\psi$  o produto  $k_B T$  representa a energia térmica (LIMA, 2008a).

A equação de Poisson, que relaciona a densidade volumétrica de carga  $\rho_l$  com o potencial eletrostático  $\psi$ , pode ser escrita da seguinte forma:

$$\varepsilon_0 \nabla \cdot (\varepsilon \nabla \psi) = -\rho_l \quad (3)$$

Sendo  $\varepsilon_0$  a permissividade do vácuo e  $\varepsilon$  pode ser considerada uniforme, como na teoria de Gouy-Chapman, ou função da posição no espaço, em uma abordagem mais realística (LIMA, 2008a, b, c, d).

Quando não há cargas elétricas envolvidas, o lado direito da Equação (3) anula-se, fazendo com que a equação de Poisson reduza-se a equação de Laplace. Havendo cargas elétricas envolvidas, a densidade volumétrica de carga  $\rho_l$  é expressa pelo somatório das densidades volumétricas de carga móveis ( $\rho_m$ ) e fixas ( $\rho_f$ ):

$$\rho_l = \rho_m + \rho_f \quad (4)$$

$$\rho_m = e \sum_i z_i c_i \quad (5)$$

$$\rho_l = e \sum_i z_i c_i + \rho_f \quad (6)$$

Substituindo a Equação 6 na equação de Poisson (Equação 3), e utilizando a distribuição de Boltzmann (Equação 2), para expressar a concentração de íons, obtém-se a equação de Poisson-Boltzmann, dada por:

$$\varepsilon_0 \nabla \cdot (\varepsilon \nabla \psi) = -e \sum_i z_i c_{i,\infty} \exp\left(\frac{-e z_i \psi}{k_B T}\right) - \rho_f \quad (7)$$

As condições de contorno comumente associadas à Equação 7 podem ser de dois tipos: potencial especificado na superfície ou densidade superficial de carga  $\sigma$  especificada na superfície. Neste trabalho, especificou-se a densidade superficial de carga em  $x \rightarrow \infty$  e  $x \rightarrow -\infty$  sendo iguais a 0, conforme as Equações (8) e (9).

$$\nabla \psi(x)|_{x \rightarrow \infty} = 0 \quad (8)$$

$$\nabla \psi(x)|_{x \rightarrow -\infty} = 0 \quad (9)$$

A equação de Poisson-Boltzmann foi adimensionada e resolvida por meio do método dos elementos finitos com aproximação em *spline* de segunda ordem em um sistema estacionário e unidimensional em coordenadas cartesianas (BARBOSA, 2014).

## 2.2. DENSIDADE VOLUMÉTRICA DE CARGA FIXA

Utilizou-se uma função de regularização para expressar a densidade volumétrica de carga fixa entre os dois compartimentos separados pela membrana de permeabilidade seletiva, de forma a garantir a continuidade e eliminar possíveis problemas numéricos (BARBOSA, 2014).

Funções de regularização são usadas para unir duas funções distintas de uma mesma variável independente. Essa metodologia é importante quando se deseja utilizar a equação de Poisson-Boltzmann simultaneamente para os dois meios, em que se podem obter respostas um pouco diferentes em cada compartimento. A função de regularização serve para gerar uma função contínua em todo o intervalo da referida variável (FREITAS et al., 2012).

A função de regularização utilizada aqui consiste na função tangente hiperbólica. Sejam duas funções genéricas  $g(x)$  e  $h(x)$  de tal forma que:

$$f(x) = \begin{cases} g(x), & \text{para } x \leq x^* \\ h(x), & \text{para } x > x^* \end{cases} \quad (10)$$

A função  $f(x)$  descontínua. Para compatibilizar as duas soluções e transformá-la em uma função contínua  $F(x)$  realiza-se o seguinte equacionamento:

$$F(x) = v(x)h(x) + [1 - v(x)]g(x) \quad (11)$$

sendo:

$$v(x) = \frac{1 + \tanh\left(\frac{x - x^*}{\eta}\right)}{2} \quad (12)$$

O parâmetro  $\eta$  relaciona-se a suavidade da curva. Altos valores de  $\eta$  geram curvas mais suaves, enquanto que baixos valores geram curvas mais bruscas.

### 3. RESULTADOS

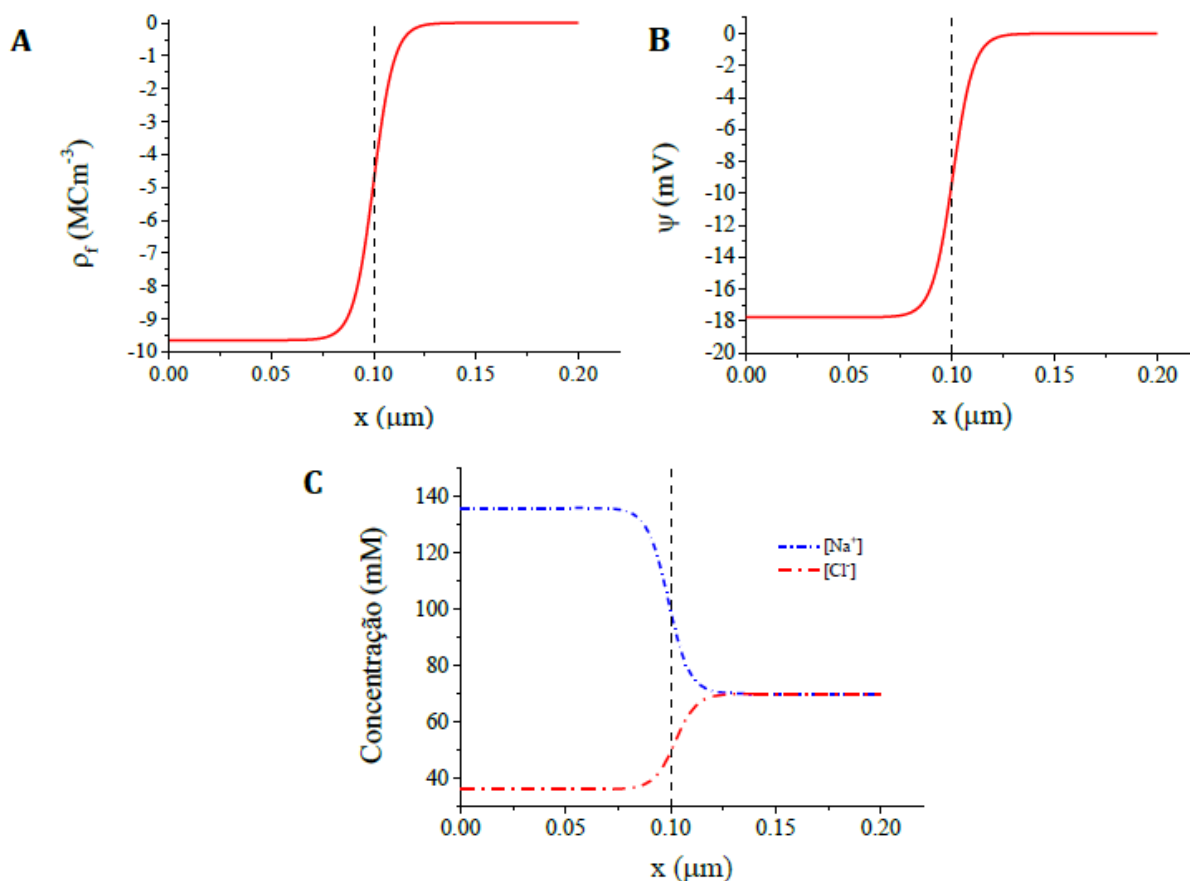
Por meio da abordagem de Krysinski e Tien (1986), Sperelakis (2001) e Mafé et al. (1993) torna-se possível a utilização da distribuição de Boltzmann para descrever o perfil de concentração ao longo de uma solução eletrolítica, uma vez que nestas abordagens há uma igualdade de potencial químico dos íons entre as duas fases separadas pela membrana semipermeável. A utilização da distribuição de Boltzmann (Equação 2) vem da imposição de que o potencial químico de cada íon deve ser invariante com a distância.

A equação de Poisson-Boltzmann clássica unidimensional em coordenadas cartesianas na presença de cargas fixas foi resolvida a fim de comparar com os resultados obtidos pelo equilíbrio de Gibbs-Donnan. Em todas as situações analisadas nesta seção, o meio consiste em uma solução aquosa com eletrólitos a temperatura de 310,15 K e constante dielétrica do meio igual a 74,16. Além disso, a membrana semipermeável não apresenta carga. O primeiro caso analisado refere-se a um sistema eletrolítico com NaCl. No equilíbrio, em um dos compartimentos há uma concentração equivalente constante de proteína (com carga líquida negativa) igual a 100 mEq/L, enquanto que no outro compartimento a concentração no seio da fase fluida é igual a 70 mM de  $\text{Na}^+$  e 70 mM de  $\text{Cl}^-$ . O perfil de densidade volumétrica de carga fixa em  $\text{MCm}^{-3}$  pode ser observado na Figura 1. Para a construção da função de regularização de densidade volumétrica de carga fixa utilizou-se valor de  $\eta$  igual a 0,1.

De acordo com o princípio da eletroneutralidade e leis da termodinâmica, as concentrações de  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  no meio que contém a proteína são respectivamente iguais a 136,02 mM e 36,02 mM. Segundo a equação de Nernst, o potencial de Gibbs-Donnan entre os dois compartimentos separados pela membrana é igual a -17,754 mV.

Por meio da equação de Poisson-Boltzmann, obteve-se uma diferença de potencial entre os seios das fases fluidas igual ao previsto pelo potencial de Gibbs-Donnan (Figura 1B); o mesmo fato ocorreu em relação às concentrações de  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  no seio da fase fluida do compartimento a esquerda (Figura 1C). A membrana é considerada de espessura infinitesimal.



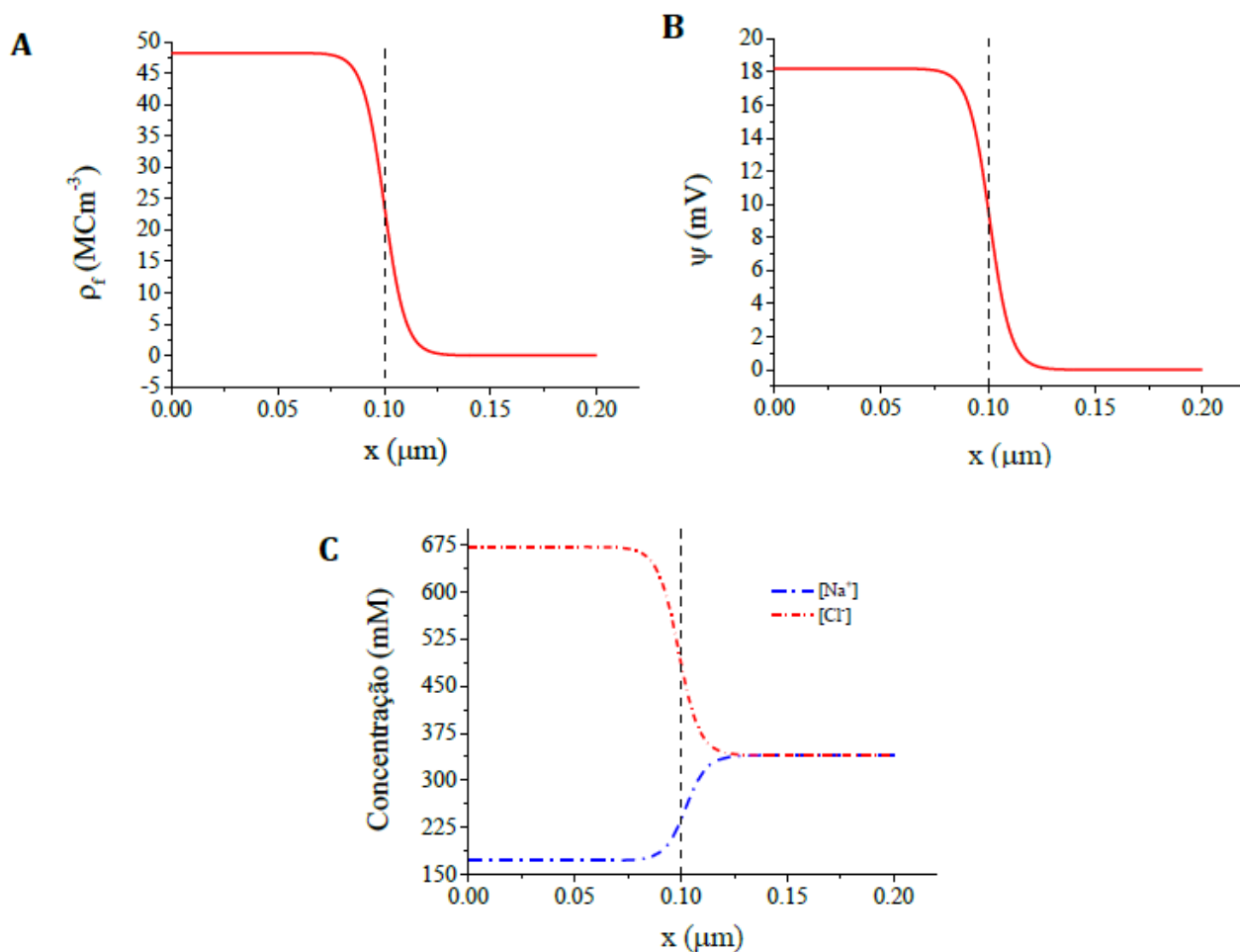


**Figura 1** – Perfil de densidade volumétrica de carga fixa (A), potencial elétrico (B) e concentrações de  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  (C) nas proximidades de uma membrana semipermeável. A linha tracejada preta em  $0.1 \mu\text{m}$  refere-se à localização da membrana. O compartimento da esquerda possui uma concentração equivalente constante de proteínas igual a  $100 \text{ mEq/L}$  no seio da fase fluida, enquanto que no outro compartimento a concentração no seio da fase fluida é igual a  $70 \text{ mM NaCl}$ .

O segundo caso analisado consiste no compartimento à esquerda apresentando  $500 \text{ mM}$  de um cátion impermeável à membrana e o compartimento à direita apresentando concentração de  $340 \text{ mM}$  do sal  $\text{NaCl}$ . Segundo o equilíbrio de Gibbs-Donnan, o potencial elétrico entre os dois compartimentos é igual a  $18,209 \text{ mV}$  e as concentrações de  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  no seio da fase fluida do compartimento à esquerda são iguais a  $172,02 \text{ mM}$  e  $672,02 \text{ mM}$ , respectivamente.

Para a construção do perfil de densidade volumétrica de carga fixa utilizou-se a função de regularização com valor de  $5 = 0,1$ .

A solução da equação de Poisson-Boltzmann com carga fixa forneceu os mesmos valores para o potencial elétrico e concentração dos íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  no seio da fase fluida do compartimento a esquerda, como pode ser observado na Figura 2.

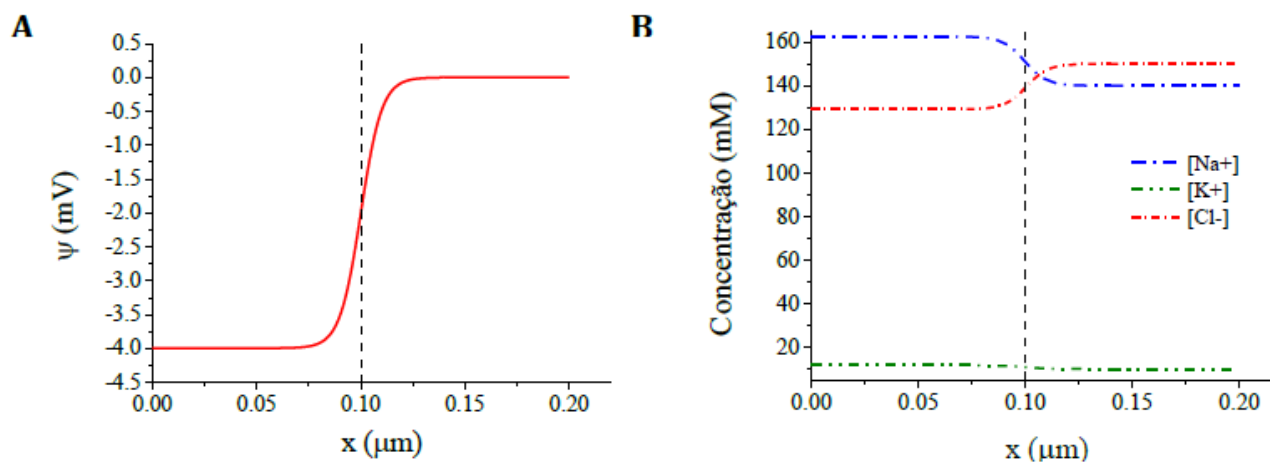


**Figura 2** – Perfil de densidade volumétrica de carga fixa (A), potencial elétrico (B) e concentrações de  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  (C) na presença de uma membrana semipermeável na qual o compartimento a esquerda possui uma concentração de cátion impermeável igual a 500 mM e concentrações de  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  iguais a 172,02 mM e 672,02 mM, respectivamente, no seio da fase fluida, e o compartimento a direita possui concentrações no seio da fase fluida iguais a 340 mM de NaCl. A linha tracejada preta em  $0.1 \mu\text{m}$  refere-se à localização da membrana.

O terceiro caso consiste na presença de proteína em um dos compartimentos, com densidade volumétrica de carga fixa igual a  $-4,34 \text{ MCm}^{-3}$  (concentração equivalente igual a 45 mEq) no seio da fase fluida na presença dos íons  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Cl}^-$ . A concentração desses íons no seio da fase fluida ausente de proteína é igual a 140 mM, 10 mM e 150 mM, respectivamente.

Segundo a teoria do equilíbrio de Gibbs-Donnan, o potencial elétrico entre os dois compartimento no terceiro caso é igual a  $-3,99 \text{ mV}$  e as concentrações de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Cl}^-$  no seio da fase fluida referente ao compartimento com proteína são iguais a 162,57 mM, 11,61 mM e 129,18 mM.

Assim como nos casos anteriores, obteve-se o mesmo resultado para a diferença de potencial e concentrações de íons no seio da fase fluida do compartimento que contém o íon impermeável através da resolução da equação de Poisson-Boltzmann (Figura 3).



**Figura 3** – Perfil do potencial elétrico (A) e concentrações de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Cl}^-$  (B) na presença de uma membrana semipermeável, na qual o compartimento a esquerda possui uma concentração equivalente de proteína impermeável igual a 45 mEq e o compartimento a direita possui concentrações no seio da fase fluida iguais a 140 mM de  $\text{Na}^+$ , 10 mM de  $\text{K}^+$  e 150 mM de  $\text{Cl}^-$ . A linha tracejada preta em  $0.1 \mu\text{m}$  refere-se à localização da membrana.

A linha tracejada preta refere-se à localização da membrana semipermeável.

Dessa forma, é possível observar que o potencial de Gibbs-Donnan (diferença de potencial transmembrana) surge automaticamente da resolução da equação de Poisson-Boltzmann e, desta forma, não precisa ser imposta para tratar sistemas carregados e contendo membranas.

#### 4. CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos, conclui-se que a equação de Poisson-Boltzmann com a inclusão de carga fixa pode ser uma ferramenta útil para analisar potenciais e concentrações iônicas de sistemas contendo membranas de permeabilidade seletiva, típicas de membranas biológicas. Essas membranas apresentam potencial de Gibbs-Donnan (diferença de potencial transmembrana) que surge automaticamente da resolução da equação de Poisson-Boltzmann, conforme mostrado aqui.

## 5. REFERÊNCIAS

- BARBOSA, N. S. V. Aplicação da equação de Poisson-Boltzmann modificada em sistemas biológicos: análise da partição iônica em um eritrócito. 2014. 149 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.
- FREITAS, T. C.; QUINTO, T. C.; SECCHI, A. R.; BISCAIA, E. C. An Efficient adjoint-free dynamic optimization methodology for batch processing using Pontryagin's formulation. In: BOGLE, I. D. L.; FAIRWEATHER, M. (Ed.) 22nd European Symposium on Computer Aided Process Engineering. Amsterdam: Elsevier, 2012.
- HAYNIE, D. T. Biological Thermodynamics. 2. ed. New York: Cambridge University Press, 2008.
- KRYSINSKI, P.; TIEN, H. T. Membrane electrochemistry. *Prog. Surf. Sci.*, v. 23, n. 4, p. 317-412, 1986.
- LIMA, E. R. A. Cálculo de Propriedades físico-químicas de sistemas coloidais via equação de Poisson-Boltzmann. 2008. 144 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa em Pós-Graduação em Engenharia Química, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008a.
- LIMA, E. R. A.; BOSTRÖM, M.; HORINEK, D.; BISCAIA, E. C.; KUNZ, W.; TAVARES, F. W. Co-ion and ion competition effects: ion distributions close to a hydrophobic solid surface in mixed electrolyte solutions. *Langmuir*, v. 24, n. 8, p. 3944-3948, 2008b.
- LIMA, E. R. A.; BOSTRÖM, M.; SERNELIUS, B. E.; HORINEK, D.; NETZ, R. R.; BISCAIA, E. C.; KUNZ, W.; TAVARES, F. W. Forces between air-bubbles in electrolyte solution. *Chem. Phys. Lett.*, v. 458, n. 4-6, p. 299-302, 2008c.
- LIMA, E. R. A.; HORINEK, D.; NETZ, R. R.; BISCAIA, E. C.; TAVARES, F. W.; KUNZ, W.; BOSTRÖM, M. Specific ion adsorption and surface forces in colloid science. *J. Phys. Chem. B*, v. 112, n. 6, p. 1580-1585, 2008d.
- MAFÉ, S.; MANZANARES, J. A.; REISS, H. Donnan phenomena in membranes with charge due to ion adsorption. Effects of the interaction between adsorbed charged groups. *J. Chem. Phys.*, v. 98, n. 3, p. 2325-2331, 1993.
- PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria. 3. ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 1999.
- SPERELAKIS, N. Cell Physiology Source Book: A molecular Approach. 3. ed. Ohio: Academic Press, 2001.



## Capítulo 3



10.37423/221106810

# ESTUDO DA PRODUÇÃO DO ACETATO DE BUTILA: SIMULAÇÃO E ANÁLISE ECONÔMICA A NÍVEL INDUSTRIAL

*Mirelle Dayanne Freire de Lima*

*Universidade Federal da Paraíba*

*Rafael Lucas de Freitas Souza*

*Universidade Federal Rural do Semi Árido*

*Thamyres Freire da Silva*

*Universidade Federal do Ceará*

*João Higo dos Santos Raulino*

*Universidade Federal Rural do Semi Árido*



**Resumo:** A engenharia química está presente em diversas partes do cotidiano. Ela faz uso de métodos para elaboração e execução de projetos. Este trabalho apresenta o processo que é empregado no desenvolvimento de uma planta industrial química, mais especificamente o acetato butila( $C_6H_{12}O_2$ ), que teve como objetivo a simulação do processo, para se obter uma otimização com uma maior conversão de 99,5% do produto desejado e menor custo econômico.

**Palavras-chave:** Projeto; Simulação; Acetato de butila



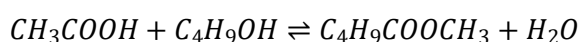
## INTRODUÇÃO

O acetato de butila  $C_6H_{12}O_2$  é um hidrocarboneto linear, alifático com uma função química contendo oxigênio (COMETTO-MUÑIZ, 2002). Também chamado de etanoato de butila é um éster butílico, usado como solvente polar. Apresenta-se na fase líquida, transparente e possui odor característico de frutas, encontrado principalmente em maçã e banana (ATLANTA, 2016). É muito usado para a fabricação de tintas, adesivos e corantes, como solvente de tintas, na indústria de cosméticos e fragrâncias, etc.

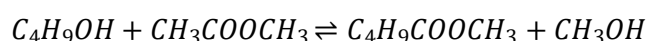
Também há aplicações em couro artificial, tintas de impressão, esmalte para unhas e como intermediário em sínteses orgânicas. Foi publicado um relatório o “World N-Butyl Acetate Market Research Report 2021 (abrangendo EUA, UE, China, Sudeste Asiático, Japão e etc)” mostrando que a expectativa de crescimento no mercado de produção de acetato de butila é 5,94% do CAGR (Compound Annual Growth Rate), significa Taxa de Crescimento Anual Composta entre 2016 e 2021.

Há várias maneiras de se produzir a reação de acetato de butila, esta pode ser mostrada em duas rotas tecnológicas.

1ª rota : É produzida a partir de um processo de esterificação, este é o método mais comum e mais utilizado em processos industriais para obtenção de ésteres. A reação é reversível, onde os reagentes são um ácido carboxílico com um álcool na presença de um catalisador, havendo eliminação de água. A reação possui uma constante de equilíbrio baixa e isso limita a conversão dos reagentes em produtos, ao chegar no estado de equilíbrio o rendimento da reação é baixa. Para melhorar a conversão, pode ser utilizado excesso de um dos reagentes estequiométricos, para fazer a remoção seletiva dos produtos da reação. Para isso, é preciso a remoção da água, para o aumento da conversão. Os reagentes utilizados são ácido acético e butanol. Na reação forma-se o acetato de butila (produto) e água (co-produto).



2ª rota: A segunda rota tecnológica, é produzida a partir de um processo de transesterificação, onde os reagentes necessários são butanol e acetato de metila. Existem duas formas para o processo, e ambos os sistemas produzem o acetato de butila de alta pureza e metanol sem o uso de um agente extrativista. Os processos são: Processo convencional e processo de destilação reativa. Na reação forma-se o acetato de butila (produto) e metanol (co-produto).

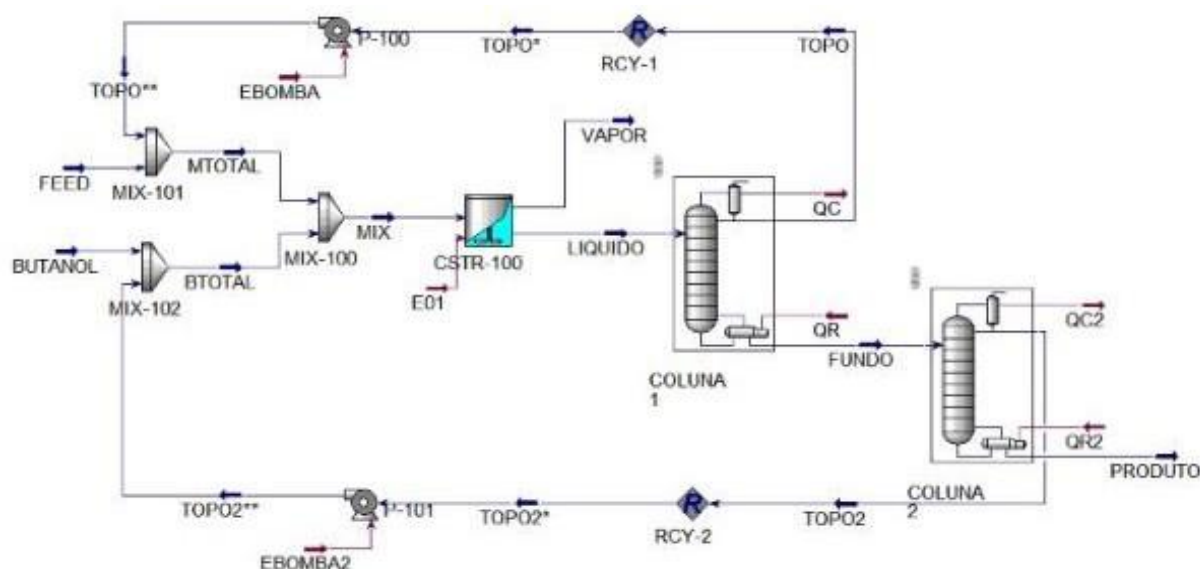


Para a simulação do acetato de butila, é necessário escolher a melhor rota tecnológica para sua produção, e a forma mais econômica para o processo foi a 2ª rota. Após uma análise dos aspectos positivos e negativos em relação às rotas para produzir o acetato de butila, e devido as condições de processo de cada rota, foi visto que apesar da esterificação do ácido acético com o butanol ser o mais usado na produção do produto (acetato de butila), esta apresenta uma grande desvantagem, que é devido a formação de vários azeótropos, um ternário entre butanol, acetato de butila e água, e forma mais dois azeótropos binários (n-butanol/acetato de n-butila e n-butanol/água), dessa forma existe uma dificuldade em separar os componentes da mistura. Além das condições de processo para a fabricação do produto, a primeira rota tem a presença de água, e uma alimentação de ácido acético com baixa concentração, dessa modo a um consumo maior de energia (condensador e reboiler das colunas de destilação) (ARPORNWICHANOP et al., 2008).

A rota de transesterificação é semelhante a da esterificação, em relação a planta de produção. Esta também apresenta uma difícil separação dos elementos da mistura, entretanto sem a presença da água, há a formação de somente dois azeótropos binários (metanol/acetato de metila e n-butanol/acetato de n-butila). O metanol é retirado com alta pureza no fundo da coluna da destilação convencional, a mesma é matéria prima de vários processos, assim é um co-produto na síntese de transesterificação, sendo que o mesmo agrega lucro. Desse modo, o método por transesterificação é interessante para a obtenção do acetato de butila por esse processo. O estudo teve como objetivo mostrar a melhor rota tecnológica na produção do acetato de butila, tendo como base uma planta de operação industrial segundo o estudo de caso do livro de Luyben(2010) na 2ª rota de produção utilizando para isto o software Aspen Hysys.

## METODOLOGIA

O processo proposto para a obtenção do acetato de butila é dado abaixo pela Figura 1.

**Figura 1:** Planta proposta para produção de acetato de butila

**Fonte:** Autoria própria (2018)

O processo é descrito da seguinte forma: a primeira coluna (C1) leva os dois componentes mais leves (acetato de metila e metanol) e os dois componentes pesados pelo fundo (butanol e acetato de butila). O destilado C1 é reciclado para o início do processo. A segunda coluna é alimentada pelo fundo da primeira coluna, que produz acetato de butila de produto no fundo e mais um fluxo de reciclagem.

A base de cálculo utilizada foi a proposta pelo livro do autor Luyben (2011) com algumas adaptações. A planta é alimentada com duas correntes frescas e dois ciclos que se combinam ao passar pelos MIX 101 e 102. A corrente FEED com 50°C, 45,00 kmol/h entra no MIX 101. O MIX 102 recebe a corrente BUTANOL de 45,00 kmol/h, 50°C e rica em butanol. O ciclo (RCY-1) tem uma fração maior de acetato de metila com 0,428 e essa corrente TOPO\*\* chega ao MIX 101 com cerca de 55°C e 15 bar. Já o ciclo 2 (RCY-2), corrente TOPO2\*\*, possui temperatura de cerca de 163,7°C com fluxo de 3974 kmol/h.

A corrente MIX que sai do MIX 100 entra em um reator CSTR -100 é composta por 35,13% acetato de metila, 46,65% metanol e 17,12% butanol. A reação ocorre somente na fase líquida. A corrente LIQUIDO entra na COLUNA 1 a uma temperatura de 100,0°C, pressão de 5 bar, fluxo de  $2,204 \cdot 10^4$  kmol/h e composição de cerca de 34,94% acetato de metila, 46,85% metanol, 16,93% butanol e 1,29% acetato de butila.

A corrente topo será o RCY-1 que retorna para o processo levando a uma economia com reagentes. A corrente de FUNDO com temperatura de 179,4°C, pressão de 6,079 bar e vazão molar de 4019 kmol/h

abastece a COLUNA 2. As razões de refluxo das COLUNAS 1 e 2 foram 0,317 e 1,92. A COLUNA 2 por fim terá a corrente TOPO2 que será RCY-2 retornando para o processo e a corrente PRODUTO com temperatura de 202,2°C, 6,079 bar de pressão e uma vazão molar de 5244 kmol/h e composição de 99,5% de acetato de butila o nosso produto desejado. As razões de refluxo das COLUNAS 1 e 2 foram 0,317 e 1,92.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para obter melhores condições de operação para produzir o acetato de butila, foi avaliado o parâmetro que mostrava a melhor conversão do reator. Assim foi analisada a planta em relação a conversão do produto almejado (acetato de butila). Diferente de Luyben(2010), que usou 3 colunas de destilação, nessa simulação foram apenas duas colunas de destilação, o qual reduziu o número de equipamentos da planta e gasto energético.

Os valores dos índices de custo dos anos de referência de todos os equipamentos foram fornecidos por The Chemical Engineering, pelas tabelas de CEPCI. Para todos os valores obtidos foi levado em consideração o ano de 2018.

**Tabela 1:** Custos de cada equipamento

| <b>Equipamento</b>   | <b>Preço (U\$)</b> | <b>Preço(R\$)</b> | <b>Dimensão</b> |
|----------------------|--------------------|-------------------|-----------------|
| <b>Bomba 1 (in)</b>  | 10.800,00          | 36.689,76         | 16,82           |
| <b>Bomba 2 (in)</b>  | 28.800,00          | 98.496,00         | 11,94           |
| <b>Reator (m³)</b>   | 10.000,00          | 32.400,00         | 5               |
| <b>Coluna 1 (m³)</b> | 90.000,00          | 307.800,00        | 18,39           |
| <b>Coluna 2 (m³)</b> | 90.000,00          | 307.800,00        | 30,04           |

O investimento de capital Total (ITOTAL) foi calculado a partir do somatório do Investimento de Capital Fixo (FCI (ISBL + OSBL + Ceng + Ccont)), e do Capital de Giro (WC).

**Tabela 2:** Investimento de capital fixo

| ISBL         | OSBL         | Ceng*      | Ccont**    | FCI          | WC         |
|--------------|--------------|------------|------------|--------------|------------|
| R\$          | R\$          | R\$        | R\$        | R\$          | R\$ R\$    |
| 2.512.742,00 | 1.005.097,00 | 703.567,87 | 351.783,94 | 4.573.191,17 | 376.911,36 |

\*Ceng: custos de engenharia,\*\*Ccont: custos de contingência.

**Tabela 3 :** Investimento de Capital Total

| ITOTAL            |                  |
|-------------------|------------------|
| R\$ 4.950.102,523 | U\$ 1.451.642,97 |

Por fim tem-se os custos fixos, são aqueles que não se alteram independente do volume que a produção tenha como os equipamentos, instalações e serviços entre outros. A tabela 4 seguir mostra o valor desses custos:

**Tabela 4 :** Custos Fixos

| Custos Fixos                      |                  |                |
|-----------------------------------|------------------|----------------|
| <b>Equipamentos</b>               | R\$ 785.232,00   | U\$ 230.273,31 |
| <b>Instalação de equipamentos</b> | R\$ 669.362,40   | U\$ 196.293,96 |
| <b>Tubulações</b>                 | R\$ 48.998,48    | U\$ 14.369,06  |
| <b>Instrumentação e Controle</b>  | R\$ 251.274,24   | U\$ 73.687,46  |
| <b>Melhorias</b>                  | R\$ 228.659,56   | U\$ 67.055,59  |
| <b>Sistemas elétricos</b>         | R\$ 365.855,29   | U\$ 107.288,94 |
| <b>Terreno</b>                    | R\$ 91.463,82    | U\$ 26.822,23  |
| <b>Instalações e Serviços</b>     | R\$ 267.744,96   | U\$ 78.517,58  |
| <b>Edifícios</b>                  | R\$ 353.354,40   | U\$ 103.622,99 |
| <b>Total</b>                      | R\$ 3.061.945,15 | U\$ 897.931,12 |

Com base nessa configuração final de custos e capital, foi feita uma avaliação econômica da simulação industrial em relação as quantidades de fluxos na planta, comparando-se com Luyben(2010). Como pode-se ver na tabela 5, o investimento da planta revisada foi de U\$ 1.451.642,97 onde uma otimização foi alcançada em relação aos valores do trabalho original (Luyben,2010) em que o investimento de capital total foi de U\$ 2.425.000,00. A vazão de alimentação utilizada originalmente

foi de 100 kmol/h, enquanto a vazão de alimentação utilizada neste trabalho foi de 45 kmol/h. Portanto o ponto principal do estudo foi a conversão do produto desejado de 0,995 ou 99,5%, visto que utilizou-se um menor fluxo de vazão, obtendo uma conversão mais pura comparado ao trabalho original. O custo das colunas do trabalho original possuem valores maiores porque os diâmetros e alturas são maiores e consequentemente a troca de calor também é maior.

**Tabela 5 :Comparação econômica**

|                     | <b>Luyben(2010)</b>                                                                                        | <b>Trabalho revisado</b>                                                                              |
|---------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Fluxos</b>       | Feed = 100 Kmol/h<br>BuOH Feed = 59,4 Kmol/h<br>BuOH Reciclo = 171,2 Kmol/h<br>BuAc produto = 59,32 Kmol/h | Feed = 45 Kmol/h<br>BuOH Feed = 45 Kmol/h<br>BuOH Reciclo = 3974 Kmol/h<br>BuAc produto = 5244 Kmol/h |
| <b>Coluna 1</b>     | H(altura) = 27,08 m<br>D(diâmetro) = 1,72 m<br>Estágios = 37                                               | H(altura) = 10,4 m<br>D(diâmetro) = 1,5 m<br>Estágios = 16                                            |
| <b>Coluna 2</b>     | H(comprimento) = 19,76 m<br>D(diâmetro) = 1,38 m<br>Estágios = 27                                          | H(comprimento) = 17 m<br>D(diâmetro) = 1,5 m<br>Estágios = 26                                         |
| <b>Coluna 3</b>     | H(comprimento) = 34,4 m<br>D(diâmetro) = 1,78 m<br>Estágios = 47                                           | -                                                                                                     |
| <b>Reator</b>       | V = 4 m <sup>3</sup>                                                                                       | V = 5 m <sup>3</sup>                                                                                  |
| <b>Bomba 1</b>      | -                                                                                                          | $\eta = 75\%$<br>D(diâmetro) = 0,437 m<br>P(potência) = 555,1 Kw                                      |
| <b>Bomba 2</b>      | -                                                                                                          | $\eta = 75\%$<br>D(diâmetro) = 0,271 m<br>P(potência) = 154,78 Kw                                     |
| <b>Custos fixos</b> | US\$ 2.888.000,00                                                                                          | US\$ 897.931,12                                                                                       |



|                              |                  |                  |
|------------------------------|------------------|------------------|
| <b>Capital total</b>         | U\$ 2.425.000,00 | U\$ 1.451.642,97 |
| <b>Composição do produto</b> | 0,987            | 0,995            |

## CONCLUSÃO

O projeto do processo de acetato de butila que foi estudado, obteve resultados muito satisfatório. A otimização energética e econômica indicam que, mesmo com vazões de fluxos menores e com reciclos a composição do produto final foi quase pura, sendo 99,5%. Esse resultado se deve a dois fatores. Primeiro, a separação na reciclagem pesada da coluna é mais difícil. Em segundo lugar, é preciso uma fonte de.

As correntes de alimentação fresca são manipuladas para satisfazer a estequiometria da reação e a capacidade de reação do sistema. Duas das colunas de destilação podem usar ao controle.

## REFERÊNCIAS

ARPORNWICHANOP, Amornchai et al. Production of n-butyl acetate from dilute acetic acid and n-butanol using different reactive distillation systems: Economic analysis. JournalOf The Taiwan InstituteOfChemicalEngineers. Bangkok, p. 21-28.

29 jul. 2008. Disponível em: <journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jtice](http://www.elsevier.com/locate/jtice)>. Acesso em: 31 jul. 2008.

ATLANTA. ACETATO DE BUTILA: FICHA DE EMERGÊNCIA. Guarulhos, 2016.1 p.

CENTRO NACIONAL DE INFORMAÇÃO BIOTECNOLÓGICA. US National Library of Medicine (EUA). ButylAcetate.Disponívelem:<[https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Butyl\\_acetate#section=Top](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Butyl_acetate#section=Top)>. Acesso em: 18 fev. 2018.

COMETTO-MUÑIZ, J. Enrique et al. Psychometric functions for the olfactory and trigeminal detectability of butyl acetate and toluene. Journal of Applied Toxicology, v. 22, n. 1, p. 25-30, 2002.

FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTO QUÍMICO: acetato de butila 2011. Disponível em: <<http://www.brisco.com.br/fispq/acetato-de-n-butila.pdf>>. Acesso em: 12 fev. 2018.

LUYBEN, William L.. PRINCIPLES AND CASE STUDIES OF SIMULTANEOUS DESIGN. New Jersey: Alche Wiley, 2010. 329 p.

# Capítulo 4



10.37423/221106897

## BIORREMEDIAÇÃO DE SOLO MULTICONTAMINADO COM HIDROCARBONETOS E METAIS EM ESCALA DE MICROCOSMOS.

*Daniele Leonel da Rocha*

*Centro de Tecnologia Mineral*

*Cláudia Duarte da Cunha*

*Centro de Tecnologia Mineral*

*Eliana Flávia Camporese Sérvulo*

*Escola de Química - Universidade Federal do  
Rio de Janeiro*



**Resumo** – *O presente estudo avaliou a biorremediação de um solo multicontaminado real, oriundo de uma região adjacente a uma refinaria. Os ensaios foram feitos em escala de microcosmos visando aplicação futura em biorreator de fase sólida. Foi utilizada a técnica de bioestimulação aliada ao uso dos surfatantes sintéticos TWEEN 80 e TRITON X-100 e do biossurfatante JBR210. Os melhores resultados de remoção de HTP foram obtidos para os ensaios contendo o surfatante sintético TWEEN 80 (concentração 0,1mg/g de solo), sendo este de 28,5%, seguido pelo uso do TRITON X-100 (concentração de 0,1mg/g de solo), alcançando 24,75%.*

## 1. INTRODUÇÃO

O petróleo é uma mistura complexa constituída de hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos (HPAs), resinas e asfaltenos, sendo os HPAs considerados perigosos devido a seus efeitos tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos, sendo o solo um dos receptores desses contaminantes (Muangchinda et al., 2018). Diversos microrganismos são capazes de oxidar componentes do petróleo aerobicamente. A biorremediação se apresenta como uma forma ecologicamente aceitável de remediação de solos, pois utiliza o potencial metabólico dos microrganismos para a decomposição dos compostos orgânicos. A remediação pode ser realizada ex situ ou in situ, dependendo de vários fatores, que incluem o custo, características do local, tipo e concentração dos poluentes (Trellu, et al., 2016). Com o intuito de acelerar o processo de remediação, podem ser aplicados ao solo surfatantes de origem química ou biológica (biossurfatantes), cujas propriedades tensoativas aumentam a biodisponibilidade dos compostos orgânicos além de permitir a imobilização dos metais (Lopes, 2014). Dessa forma, o presente trabalho avaliou a remoção de HTP (hidrocarbonetos totais de petróleo) em um solo multicontaminado com hidrocarbonetos e metais, em escala de microcosmos, com aplicação de diferentes concentrações (0,1 e 1mg/g de solo) de dois surfatantes de origem sintética (TWEEN 80 e TRITON X-100) e um biossurfatante (JBR210), em escala de microcosmos pelo período de 42 dias, sendo controlada a umidade e a aeração.

## 2. METODOLOGIA

Foi utilizado um solo siltoso, multicontaminado com hidrocarbonetos e metais, proveniente de uma região próxima a uma refinaria de petróleo, localizada na região sudeste do Brasil. O valor de HTP obtido foi em torno de 40.000 mg/kg de solo, correspondendo a 4% (m/m), sendo o pH do solo no início do processo de 6,23. A relação C:N:P foi de 100:10:1. Foi utilizado o biossurfatante comercial JBR210 da empresa JENEIL *Company* com sede nos Estados Unidos. Trata-se de um ramnolipídio, o qual é produzido por uma linhagem de *Pseudomonas aeruginosa*, possuindo 10% de ramnolipídio em sua composição. Foram utilizados como surfatantes de origem sintética o TWEEN 80 e o TRITON X-100. Para os ensaios em microcosmos foram utilizados frascos Erlenmeyer de 500 mL contendo 100g do solo multicontaminado, com a umidade corrigida para 70 % da CRA. Foram utilizadas diferentes concentrações de surfatantes sintéticos e biológico (0,1 e 1 mg/g de solo). Todos os ensaios foram realizados em duplicata, utilizando frascos de sacrifício no período de 42 dias, a fim de avaliar a remoção dos hidrocarbonetos totais de petróleo (HTP). O sistema foi aerado e homogenizado três



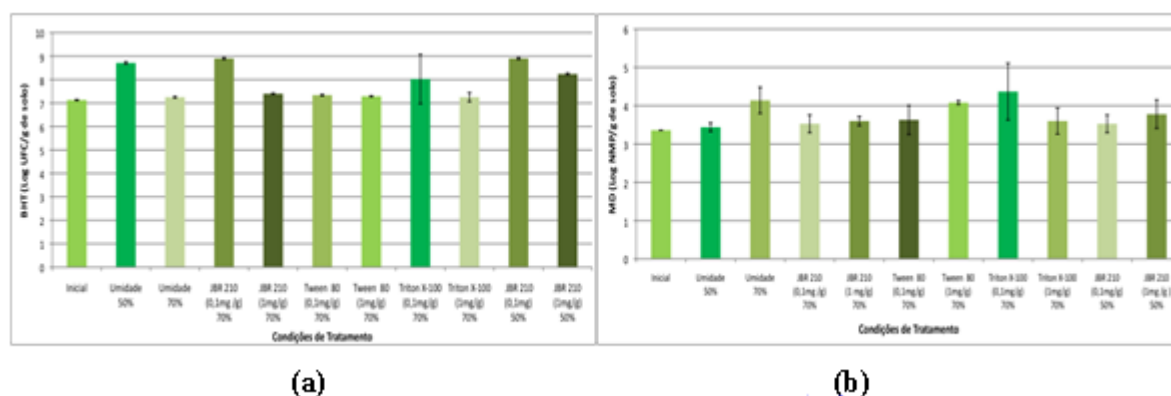
vezes por semana, assim como foi corrigido o teor de umidade para o valor correspondente a cada sistema.

Para o monitoramento dos ensaios foi realizada a contagem de bactérias heterotróficas totais, definindo o número de unidades formadoras de colônias, com os resultados expressos em UFC / g de solo. Para a contagem de bactérias degradadoras de óleo, procedeu-se à estimativa do número mais provável (NMP) por grama de solo. O monitoramento de degradação de óleo foi realizado por espectrometria no infravermelho utilizando o equipamento infracal (modelo HATR – T2, Wilks Enterprise), de acordo com metodologia descrita por Telhado (2009).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores das contagens de bactérias heterotróficas totais, inicial e após o período de 42 dias, estão apresentados na Figura 1a. É possível observar um aumento de quase duas ordens de grandeza para os ensaios com somente correção de umidade para 50% da CRA e com a adição do biossurfatante JBR210 na concentração de 0,1 mg/g de solo, tanto para o ajuste de umidade para 50% e 70% da CRA.

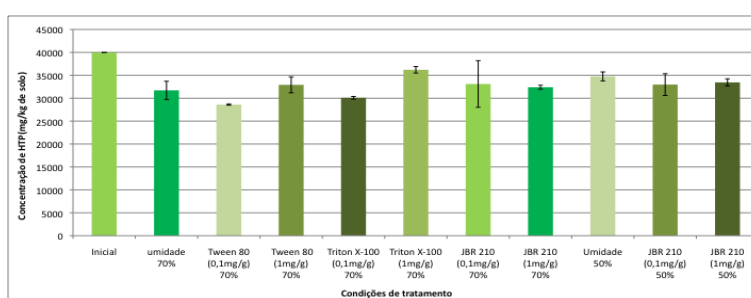
Apesar destes sistemas terem apresentado os maiores valores na contagem de bactérias heterotróficas totais, os valores da contagem de microrganismos degradadores em 42 dias mostraram um comportamento diferenciado, onde os maiores valores foram obtidos para os sistemas com somente correção de umidade para 70% da CRA, e com adição de TRITON X-100 e TWEEN 80, nas concentrações de 1 mg/g de solo e 0,1 mg/g de solo, respectivamente como é apresentado na figura 1b.



**Figura 1.** a) Contagem de bactérias heterotróficas totais (BHT) para os ensaios no tempo inicial (T0h) e em 42 dias. b) Contagem de degradadores de óleo (MD) para o ensaio no tempo inicial (T0h) e em 42 dias.



Na figura 2 é possível observar os resultados da variação da concentração de óleo no período de 42 dias, onde todas as condições apresentaram redução do teor inicial de óleo presente no solo. Os ensaios com o uso dos surfatantes sintéticos TWEEN 80 e TRITON X-100, ambos na concentração de 0,1mg/g de solo, apresentaram valores de concentração final de óleo de 28.610 e 30.100 mg/kg solo, que representam 28,5% e 24,75% de remoção, respectivamente. Foram obtidos valores de remoção de 20,75% para o ensaio controle e 19,25% de remoção no ensaio com concentração de 1mg/g de solo de biossurfatante.



**Figura 2.** Concentração de HTP (mg/kg de solo) nos ensaios em microcosmos em 42 dias.

Em um estudo realizado por Almeida et al. (2012), foi aplicado o surfatante TWEEN 80 na concentração de 10mg/g de solo, em um solo contaminado com 3% (30.000 mg/kg solo) de óleo lubrificante, em Erlenmeyer, com aeração e temperatura de 27° C. Ao final de 68 dias, a remoção de HTP na presença do surfatante alcançou cerca de 37%, enquanto que no ensaio controle obteve-se um valor de 11,1%, confirmando assim a eficiência do surfatante Tween 80 na biorremediação de solos. Resultados promissores foram obtidos por Liu et al. (2011), utilizando microcosmos com solo contaminado com petróleo, com concentração inicial de 140.000 mg/kg de solo. Durante um período de 35 dias, o solo foi homogeneizado e aerado duas vezes por semana, sendo adicionado ramnolipídio na concentração de 100mg/kg de solo, onde se obteve uma degradação de 72,4%. Para o ensaio controle, com somente aeração e homogeneização, a degradação foi de 15,6%, reforçando assim, a potencialidade da aplicação do biossurfatante em ensaios de biorremediação de solos. Em um estudo realizado por Li, et al. (2016), foi realizado um ensaio em microcosmos para o tratamento de um solo contaminado com 13,5mg/Kg de petróleo, utilizando a técnica de bioaumento (consórcio bacteriano isolado de área contaminada) com bioestimulação a partir da aplicação de nutrientes e uma mistura dos surfatantes sintéticos SDS e Triton X-100. Como resultado, as maiores taxas de remoção ocorreram nos ensaios em que a proporção de surfatantes era de 2:1 para Triton X-100 e SDS, respectivamente, obtendo uma remoção de 53% em 60 dias. A aplicação de nutrientes não foi estatisticamente significativa. Estes estudos utilizaram concentrações maiores de surfatantes e maiores tempos de tratamento em relação

ao presente trabalho, não considerando os possíveis efeitos negativos que altas concentrações de agentes tensoativos provocam no solo.

#### 4. CONCLUSÃO

O presente estudo apresentou resultados promissores de degradação de óleo em solos multicontaminados nos ensaios de biorremediação em microcosmos. Os melhores resultados foram obtidos para os ensaios contendo os surfatantes de origem sintética TWEEN 80 e TRITON X-100, na concentração de 0,1mg/g de solo, alcançando 28,5% e 24,75% de remoção, respectivamente, enquanto que para o ensaio controle a remoção foi de 20,75%. Estes resultados serão utilizados nos ensaios em escala ampliada, utilizando biorreatores de bancada.

## 5. REFERENCIAS

ALMEIDA, M.F.B.; SILVA, G.; CIANNELLA, R.C.; RODRIGUES, D.C.G.A.; MARQUES, M. Aplicação de surfactante na biorremediação de solo argiloso contaminado por óleo lubrificante usado. XII Cong. Brasileiro de Ecotoxicologia. Porto de Galinhas – PE. 2012.

LI, J.; GUO, C.; LU, G.; YI,X.; DANG, X. Bioremediation of Petroleum-Contaminated Acid Soil by a Constructed Bacterial Consortium Immobilized on Sawdust: Influences of Multiple Factors. *Water Air Soil Pollut.* 2016.

LIU, P.G.; CHANG, T.C.; WHANG, L.M.; KAO, C.H.; PAN, P.T.; CHENG, S.S. Bioremediation of petroleum hydrocarbon contaminated soil: Effects of strategies and microbial community shift. *Int. Biodeterioration & Biodegradation.* 1119-1127p. 2011.

LOPES,P. R. M. Biorremediação de um solo contaminado com óleo lubrificante pela aplicação de diferentes soluções de surfactante químico e biossurfactante produzido por *Pseudomonasaeroguminosa* LBI. Tese DSc. Ciências Biológicas - Microbiologia Aplicada, Universidade Estadual Paulista, Rio Claro. 2014.

MUANGCHINDA, C.; RUNGSIHIRANRUT, A.; PROMBUTARA, S. PINYAKONG, O. 16S metagenomic analysis reveals adaptability of a mixed-PAH-degrading consortium isolated from crude oil-contaminated sweater to changing environmental conditions. *Journal of Hazardous Materials* 357. 119 - 127p. 2018.

TELHADO, M.C.S.C.L. Avaliação da biodisponibilidade de contaminante orgânico em solo, Dissertação M.Sc., Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, Brasil, 124p, 2009.