

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Nº083

P

P

E

Q



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL E MODELAGEM DO PROCESSO  
CONTÍNUO DE ADSORÇÃO DO PRETO REMAZOL B  
EM COLUNA DE LEITO FIXO DE CARVÃO ATIVADO

*Marco Antonio Carlos da Silva*

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**Marco Antonio Carlos da Silva**

**AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL E MODELAGEM DO PROCESSO  
CONTÍNUO DE ADSORÇÃO DO PRETO REMAZOL B EM COLUNA  
DE LEITO FIXO DE CARVÃO ATIVADO.**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos

Linha de Pesquisa: Processos Químicos Industriais

Orientadores: Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho

Prof. Dr<sup>a</sup>. Eliane Bezerra de Moraes Medeiros

**Recife/PE**

**Departamento de Engenharia Química da UFPE**

**Maiio/2006**

**S586a**

**Silva, Marco Antonio Carlos da**

Avaliação experimental e modelagem do processo contínuo de adsorção do preto remazol b em coluna de leito fixo de carvão ativado / Marco Antonio Carlos da Silva. – Recife: O Autor, 2006.

xxi, 127 f.; il. (algumas color.), gráfs., tabs.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2006.

Inclui referência bibliográfica e anexos.

**1. Engenharia Química. 2. Carvão ativado. 3. Adsorção. 4. Coluna de leito fixo. 5. Efluentes têxteis. I. Título.**

**660.2 CDD (22.ed.)**

**UFPE/BCTG/2006-117**

Dissertação de mestrado apresentada e aprovada em 03 de maio de 2006 pela banca examinadora constituída pelos professores:



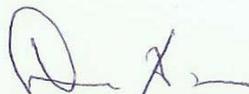
---

Prof.Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho  
(DEQ-UFPE)



---

ProfªDra. Eliane Bezerra de Moraes Medeiros  
(DEQ-UFPE)



---

Prof.Dr. César Augusto Moraes de Abreu  
(DEQ-UFPE)



---

Prof.Dr. Michel François Fossy  
(DEQ-UFCEG)

Dedico este trabalho aos meus pais Antonio e Ivaneide Ferreira Carlos, por tudo que eles sempre fizeram por mim e ao seu amor sempre presente em minha vida, a minha amada esposa Simone por tudo aquilo que passamos, pelo carinho e cumplicidade em todas as horas e a minha filha Ana Carolina (Carol), a razão da minha vida.

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer inicialmente a Deus por toda iluminação, proteção, força, e coragem concedidas.

Ao meu pai Antonio Alves e em especial a minha mãe Ivaneide Ferreira por todo carinho e dedicação eternos.

A minha amada esposa Simone Lobato pela compreensão, companhia, carinho e amor em todas as horas.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química da UFPE, pela oportunidade de realizar essa pesquisa com toda a estrutura disponível e a todos os professores do Programa.

Aos Professores Nelson Medeiros e Eliane Bezerra pela orientação, apoio, confiança e amizade essenciais para o cumprimento deste trabalho, bem como pelo profissionalismo e competência com que guiaram o caminho dessa pesquisa.

Ao Professor César Abreu, pela ajuda preciosa em nosso trabalho.

Ao Professor Augusto Knoechelmann, pelas críticas e sugestões.

Aos meus amigos da turma de Mestrado entrada 2004: Ana Cássia, Ana Fabricia, João Pessoa, Cláudia Cunha e Antônio Matias, pela companhia e amizade.

Aos meus amigos Sidney de Oliveira, Aleksandros Souza, Renato Teles e Waldomiro Queiros, pelo incentivo, companhia e ajuda imprescindíveis para a realização da pesquisa, como também pelos momentos de descontração.

À Professora Sandra Sarmiento pelos conselhos e experiência de vida.

A Laisse Maranhão, Fernando, Manoel, Édson (Bira), Carlos, Gilvan, Marcos, Marcelo, Edvan e Dona Dora, que contribuíram de várias formas no decorrer desse trabalho.

A todos meus familiares, amigos e amigas que contribuíram direta ou indiretamente para realização desse trabalho.

Ao CNPq pela concessão da bolsa e pelos recursos do programa.

## SUMÁRIO

SUMÁRIO.....	vi
LISTA DE FIGURAS.....	x
LISTA DE TABELAS.....	xiii
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xv
LISTA DE SÍMBOLOS.....	xvi
RESUMO.....	xix
ABSTRACT.....	xxi
1. INTRODUÇÃO.....	02
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	06
2.1. INDÚSTRIA TÊXTIL.....	06
2.1.1. EFLUENTES TÊXTEIS.....	06
2.1.2. CORANTES.....	07
2.1.2.1. CORANTES REATIVOS.....	08
2.1.3. ASPECTOS AMBIENTAIS E TOXICOLÓGICOS DOS CORANTES.....	09
2.1.4. RECUPERAÇÃO E REUSO DE EFLUENTES TÊXTEIS.....	11
2.1.6. MATERIAIS UTILIZADOS COMO ADSORVENTES NA REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS DE EFLUENTES.....	15
2.1.7. RESULTADOS ENCONTRADOS NA LITERATURA SOBRE ADSORÇÃO DE CORANTES.....	19
2.2. FENÔMENO DE ADSORÇÃO.....	22
2.2.1. TIPOS DE ADSORÇÃO.....	23
2.2.2. FATORES QUE INFLUENCIAM A ADSORÇÃO.....	25
2.3. CARVÃO ATIVADO.....	26
2.3.1. ESTRUTURA E PROPRIEDADES DO CARVÃO ATIVADO.....	27
2.3.2. PREPARAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO.....	28
2.4. CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	29
2.5. ADSORÇÃO EM COLUNAS DE LEITO FIXO.....	31
2.5. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	32

3. MODELAGEM.....	36
3.1. MODELO DE LANGMUIR-FREUNDLICH.....	36
3.2. CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE LANGMUIR PARA A REMOÇÃO DO ADSORBATO DO EFLUENTE.....	39
3.3. ANÁLISE DINÂMICA DO PROCESSO LÍQUIDO-SÓLIDO.....	40
3.3.1. BALANÇO DE MASSA NA FASE LÍQUIDA.....	42
3.3.2. BALANÇO DE MASSA NA FASE SÓLIDA.....	45
3.3.2.1. BALANÇO DE MASSA TOMANDO-SE COMO MECANISMO CONTROLADOR A TRANSFERÊNCIA DE MASSA NA SUPERFÍCIE DO SÓLIDO.....	46
3.3.2.2. BALANÇO DE MASSA TOMANDO-SE COMO MECANISMO CONTROLADOR A TRANSFERÊNCIA DE MASSA NA CAMADA EXTERNA.....	47
3.3.3. CONDIÇÕES INICIAIS E DE CONTORNO.....	48
3.3.4. ANÁLISE DINÂMICA DE SISTEMAS PELA TÉCNICA DE DISTRIBUIÇÃO DE TEMPOS DE RESIDÊNCIA.....	50
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	56
4.1. MATERIAIS.....	56
4.1.1. ADSORVENTE.....	56
4.1.2. ADSORBATO.....	57
4.1.3. REAGENTES UTILIZADOS.....	57
4.1.4. EQUIPAMENTOS.....	57
4.2. MÉTODOS.....	58
4.2.1. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES.....	58
4.2.2. PREPARAÇÃO DO ADSORVENTE CARVÃO ATIVADO.....	59
4.2.3. MÉTODOS ANALÍTICOS.....	59
4.2.4. ESTUDO CINÉTICO DE ADSORÇÃO DO CORANTE PRETO REMAZOL B 133% EM REATOR BATELADA.....	60
4.2.4. ESTUDO DE EQUILÍBRIO DA ADSORÇÃO DO CORANTE PRETO REMAZOL B 133% EM REATOR BATELADA.....	61
4.2.5. ESTUDO DA DISTRIBUIÇÃO DO TEMPO DE RESIDÊNCIA EM COLUNA DE LEITO FIXO.....	62

4.2.6. ESTUDO DA ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO.....	63
4.2.7. DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE DO LEITO.....	65
4.2.8. DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE GLOBAL DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA NO PROCESSO DINÂMICO EM COLUNA DE LEITO FIXO.....	65
5. RESULTADO E DISCUSSÃO.....	67
5.1. ESTUDO ESPECTROFOTOMÉTRICO DO CORANTE PRETO REMAZOL B 133%.....	67
5.2. CÁLCULO DO DIÂMETRO MÉDIO DAS PARTÍCULAS DO LEITO DE CARVÃO ATIVADO.....	68
5.3. INFLUÊNCIA DO pH NA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DO CARVÃO ATIVADO.....	70
5.4. EFEITO DA MASSA DE ADSORVENTE.....	72
5.5. CINÉTICA DE ADSORÇÃO PARA O CORANTE PRETO REMAZOL B 133%.....	75
5.6. EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO.....	77
5.7. MODELAGEM DO PROCESSO DE ADSORÇÃO.....	81
5.8. CURVAS DA DTR EXPERIMENTAIS DO PROCESSO DINÂMICO EM COLUNA DE LEITO FIXO.....	87
5.9. MODELOS DE DISPERSÃO PARA ESCOAMENTO NÃO-IDEAL.....	89
5.9.1. AJUSTE DO MODELO PARA DISPERSÃO DE PEQUENA INTENSIDADE.....	90
5.9.2. AJUSTE DO MODELO PARA DISPERSÃO DE GRANDE INTENSIDADE PARA RECIPIENTES FECHADOS.....	92
5.9.3. MODELO PROPOSTO POR VAN DEEMTER.....	93
4.9.4. CONSTANTE GLOBAL DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA NO PROCESSO DINÂMICO EM COLUNA DE LEITO FIXO.....	101
5.9.5. MODELAGEM DINÂMICA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO.....	102
6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	108
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	113

ANEXO I.....	118
ANEXO II.....	119
ANEXO III.....	120
ANEXO IV.....	121
ANEXO V.....	122
ANEXO VI.....	123
ANEXO VII.....	124
ANEXO VIII.....	125
ANEXO IX.....	126
ANEXO X.....	127

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	- Fórmula estrutural do corante Preto Remazol B (AL-DEGS, 2000).....	09
Figura 2.2	- Estrutura do carvão ativado.....	27
Figura 2.3	- Esquema do processo de preparação e ativação do carvão ativado.....	29
Figura 2.4	- Sistema industrial de adsorção em leito fixo.....	32
Figura 2.5	- Isotermas de adsorção.....	33
Figura 3.1	- Representação esquemática do volume de controle adotado para os balanços na unidade de leito fixo.....	42
Figura 3.2	- Representação esquemática da condição de contorno na entrada do leito.....	49
Figura 3.3	- Representação esquemática da condição de contorno na saída do leito.....	49
Figura 3.4	- Representação gráfica da perturbação e resposta tipo degrau positivo.....	51
Figura 3.5	- Representação gráfica da perturbação e resposta tipo degrau negativo.....	51
Figura 3.6	- Curva de distribuição de idade de saída, E, para um fluido escoando através de um leito de partícula numa coluna como resposta a um sinal de entrada tipo impulso ideal.....	52
Figura 3.7	- Sinal da curva C, obtido como resposta a um sinal de entrada tipo impulso ideal.....	53
Figura 4.1	- Reator mecanicamente agitado.....	61
Figura 4.2	- Montagem experimental da avaliação dinâmica da coluna.....	62
Figura 4.3	- Montagem experimental da adsorção em coluna de leito fixo.....	64
Figura 5.1	- Curva de calibração para o corante Preto Remazol B 133%.....	68

Figura 5.2	- Influência da capacidade de adsorção do carvão ativado em função do tempo, sobre diversos valores de pH. Condições operacionais: $M_{ads} = 10g$ ; $C_{Bi0} = 10mg/L$ ; $V_{BL} = 0,5L$ ; Agitação 300rpm; $T = 30^{\circ}C$ .....	71
Figura 5.3	- Efeito do pH sobre a quantidade de corante adsorvida. Condições operacionais: $M_{ads} = 10g$ ; $C_{Bi0} = 10mg/L$ ; $V_{BL} = 0,5L$ ; Agitação 300rpm; $T = 30^{\circ}C$ ; Tempo de contato 120 min.....	72
Figura 5.4	- Efeito da massa do adsorvente sobre a quantidade de corante adsorvida. Condições operacionais: $pH = 7$ ; $C_{Bi0} = 10mg/L$ ; $V_{BL} = 0,5L$ ; Agitação 300rpm; $T = 30^{\circ}C$ ; Tempo de contato de 120 min.....	73
Figura 5.5	- Efeito da massa do adsorvente sobre a quantidade adsorvida de corante em função do tempo. Condições operacionais: $pH = 7$ ; $C_{Bi0} = 10mg/L$ ; $V_{BL} = 0,5L$ ; Agitação 300rpm; $T = 30^{\circ}C$ .....	74
Figura 5.6	- Influência da concentração normalizada do corante Preto Remazol B 133% em função do tempo sobre diversas massas de carvão ativado. Condições operacionais: $pH = 7$ ; $C_{Bi0} = 10mg/L$ ; $V_{BL} = 0,5L$ ; Agitação 300rpm; $T = 30^{\circ}C$ .....	74
Figura 5.7	- Cinética de adsorção para o corante Preto Remazol B 133%. Condições operacionais: $pH = 7$ ; $M_{ads} = 5g$ ; $V_{BL} = 0,5L$ ; Agitação 300rpm; $T = 30^{\circ}C$ .....	76
Figura 5.8	- Fração adsorvida do corante Preto Remazol B 133% em função do tempo. Condições operacionais: $pH = 7$ ; $M_{ads} = 5g$ ; $V_{BL} = 0,5L$ ; Agitação 300rpm; $T = 30^{\circ}C$ .....	77
Figura 5.9	- Isoterma de equilíbrio de adsorção do corante Preto Remazol B 133% sobre carvão ativado. Condições operacionais: $pH = 7$ ; $M_{ads} = 5g$ ; $V_{BL} = 0,5L$ ; Agitação 300rpm; $T = 30^{\circ}C$ .....	78
Figura 5.10	- Linearização do modelo de adsorção de Langmuir-Freundlich para o corante Preto Remazol B 133% e o carvão ativado.....	79
Figura 5.11	- Comparação entre valores experimentais e modelo cinético. Condições operacionais: $pH = 7$ ; $C_{Bi0} = 20mg/L$ ; $M_{ads} = 5g$ ; $V_{BL} = 0,5L$ ; Agitação 300rpm; $T = 30^{\circ}C$ .....	83
Figura 5.12	- Comparação entre valores experimentais e modelo cinético. Condições operacionais: $pH = 7$ ; $C_{Bi0} = 30mg/L$ ; $M_{ads} = 5g$ ; $V_{BL} = 0,5L$ ; Agitação 300rpm; $T = 30^{\circ}C$ .....	83
Figura 5.13	- Comparação entre valores experimentais e modelo cinético. Condições operacionais: $pH = 7$ ; $C_{Bi0} = 40mg/L$ ; $M_{ads} = 5g$ ; $V_{BL} = 0,5L$ ; Agitação 300rpm; $T = 30^{\circ}C$ .....	84

Figura 5.14	- Comparação entre valores experimentais e modelo cinético. Condições operacionais: pH = 7; $C_{Bi0} = 50\text{mg/L}$ ; $M_{ads} = 5\text{g}$ ; $V_{BL} = 0,5\text{L}$ ; Agitação 300rpm; $T = 30^{\circ}\text{C}$ .....	84
Figura 5.15	- Comparação entre valores experimentais e modelo cinético. Condições operacionais: pH = 7; $C_{Bi0} = 60\text{mg/L}$ ; $M_{ads} = 5\text{g}$ ; $V_{BL} = 0,5\text{L}$ ; Agitação 300rpm; $T = 30^{\circ}\text{C}$ .....	85
Figura 5.16	- Perfis hidrodinâmicos da coluna de leito fixo. Condições operacionais: Vazões de 4,69 $\text{cm}^3/\text{min}$ , 8,24 $\text{cm}^3/\text{min}$ , 11,33 $\text{cm}^3/\text{min}$ , 14,55 $\text{cm}^3/\text{min}$ , 18,05 $\text{cm}^3/\text{min}$ e 21,80 $\text{cm}^3/\text{min}$ , $T = 30^{\circ}\text{C}$ e Altura do leito fixo de 80 cm.....	87
Figura 5.17	- Ajuste exponencial para a variação do tempo de retenção médio em função da vazão do sistema.....	89
Figura 5.18	- Representação esquemática do sistema cromatográfico contínuo (VAN DEEMTER <i>et al.</i> , 1956).....	94
Figura 5.19	- Ajuste linear 1: Desconsiderando os efeitos da difusão molecular.....	96
Figura 5.20	- Ajuste linear 2: Desconsiderando os efeitos da dispersão axial no sistema.....	97
Figura 5.21	- Ajuste linear 3: Desconsiderando os efeitos da transferência de massa no sistema.....	97
Figura 5.22	- Ajuste linear para o primeiro momento da DTR.....	99
Figura 5.23	- Comparação entre os dados experimentais e os modelos que descrevem os perfis de concentração na saída da coluna para vazão de escoamento de 14,55 $\text{cm}^3/\text{min}$ .....	105
Figura 5.24	- Comparação entre os dados experimentais e os modelos que descrevem os perfis de concentração na saída da coluna para vazão de escoamento de 21,08 $\text{cm}^3/\text{min}$ .....	105

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	- Vantagens e desvantagens dos métodos atuais a remoção de corantes de efluentes utilizados na indústria têxtil.....	12
Tabela 2.2	- Resultados encontrados na literatura da capacidade de adsorção (q) de corantes em carvão ativado comercial (OLIVEIRA, 2003).	20
Tabela 2.3	- Resultados encontrados na literatura de parâmetros de adsorção de corantes em diversos adsorventes.....	21
Tabela 2.4	- Estudo Comparativo Adsorção Física e Quimissorção (CAVALCANTE JR., 1998).....	23
Tabela 3.1	- Fator <i>RL</i> para cada tipo de isotermas.....	39
Tabela 4.1	- Características físicas do adsorvente.....	56
Tabela 4.2	- Reagentes utilizados no trabalho.....	57
Tabela 4.3	- Equipamentos utilizados no trabalho.....	58
Tabela 4.4	- Soluções tampões no trabalho.....	59
Tabela 4.5	- Características da Coluna.....	62
Tabela 5.1	- Análise granulométrica da amostra de carvão ativado.....	69
Tabela 5.2	- Influência do pH na adsorção do corante Preto Remazol B 133%.....	70
Tabela 5.3	- Influência da massa do adsorvente na adsorção do corante Preto Remazol B 133%.....	73
Tabela 5.4	- Valores dos parâmetros de adsorção para o corante Preto Remazol B 133% e carvão ativado.....	80
Tabela 5.5	- Comparativo para a capacidade de adsorção de corantes em carvão ativado.....	80
Tabela 5.6	- Valores encontrados para o fator adimensional de separação do Corante Preto Remazol B 133% na fase fluida.....	81
Tabela 5.7	- Resultados obtidos a partir da otimização de parâmetros cinéticos do modelo. Condições operacionais: pH = 7; $C_{Bi0}$ = 60mg/L; $M_{ads}$ = 5g; $V_{BL}$ = 0,5L; Agitação 300rpm; T = 30°C.....	86

Tabela 5.8	- Resultados obtidos das análises dos perfis hidrodinâmicos da coluna de leito fixo.....	88
Tabela 5.9	- Valores experimentais obtidos a partir do ajuste do modelo para dispersão de pequena intensidade.....	91
Tabela 5.10	- Valores experimentais obtidos a partir do ajuste do modelo para dispersão de grande intensidade para recipientes fechados.....	93
Tabela 5.11	- Resultados para os valores dos termos $A$ , $B$ e $C$ obtidos através dos ajustes lineares das Equações (5.16), (5.18) e (5.19).....	98
Tabela 5.12	- Resultados dos valores experimentais do modelo dinâmico proposto por VAN DEEMTER <i>et al.</i> (1956).....	100
Tabela 5.13	- Resultados dos valores experimentais para a constante global de transferência de massa.....	101
Tabela 5.14	- Parâmetros finais utilizadas no modelo dinâmico do processo de adsorção em coluna de leito fixo para vazão de escoamento de $14,55 \text{ cm}^3/\text{min}$ .....	103
Tabela 5.15	- Parâmetros finais utilizadas no modelo dinâmico do processo de adsorção em coluna de leito fixo para vazão de escoamento de $21,08 \text{ cm}^3/\text{min}$ .....	104

## LISTA DE ABREVIATURAS

<b>Sigla</b>	<b>Descrição</b>
DTR	Distribuição dos Tempos de Residência
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio

## LISTA DE SÍMBOLOS

$A$	Área da seção transversal da coluna ( $\text{cm}^2$ ).
$C$	Sinal de resposta do traçador.
$C_i$	Sinal de resposta do traçador em cada intervalo de tempo ( $\mu\text{cm}$ )
$C_{Bo}$	Concentração residual na fase sólida das espécies previamente ligada ao adsorvente ( $\text{mg/l}$ ).
$C_e$	Concentração de equilíbrio do adsorbato na fase líquida ( $\text{mg/L}$ )
$C_{em}$	Concentração inicial do adsorbato na fase líquida ( $\text{mg/L}$ )
$C_{Bi}$	Concentração do adsorbato na fase líquida no sistema em batelada ( $\text{mg/L}$ ).
$C_{Di0}$	Concentração inicial do adsorbato na fase líquida no sistema dinâmico ( $\text{mg/cm}^3$ ).
$C_{Di}$	Concentração do adsorbato na fase líquida no sistema dinâmico ( $\text{mg/cm}^3$ ).
$\dot{C}_{Di}$	Concentração da espécie $i$ na fase líquida em equilíbrio com a fase sólida no sistema dinâmico ( $\text{mg/cm}^3$ ).
$\bar{C}_{Di}$	Concentração da espécie $i$ na fase sólida no sistema dinâmico ( $\text{mg/cm}^3$ ).
$D_e$	Coefficiente de difusão efetivo ( $\text{cm}^2/\text{min}$ ).
$D_{Za}$	Coefficiente de dispersão axial ( $\text{cm}^2/\text{min}$ ).
$\bar{D}_{PM}$	Diâmetro médio das partículas de carvão ativado ( $\text{mm}$ ).
$\bar{D}_{pi}$	Diâmetro médio aritmético da abertura entre a peneira ( $i-1$ ) e a peneira ( $i$ ) ( $\text{mm}$ ).
$E$	Distribuição de tempos de residência.
$h$	Altura do leito de adsorvente ( $\text{cm}$ ).
$L$	Largura do leito de adsorvente ( $\text{cm}$ ).
$K'$	Fator de retenção.
$k_{ads}$	Constante de adsorção ( $\text{L/mg}$ ).

$K_{eq}$	Constante de equilíbrio de adsorção (L.min/mg).
$k_d$	Constante de dessorção ( $\text{min}^{-1}$ ).
$K_L$	Coefficiente global de transferência de massa ( $\text{min}^{-1}$ ).
$k$	Constante de equilíbrio de adsorção, definida em função do adsorbato presente ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ).
$K_m$	Coefficiente global de transferência de massa (cm/min).
$km$	Ordem do momento da DTR (adimensional).
$M_{ads}$	Massa do adsorvente (g).
$Mo$	Momento da DTR .
$Mo_1$	Primeiro momento da DTR .
$Mo_2$	Segundo momento da DTR .
$\dot{m}_i$	Massa da espécie $i$ na fase sólida em equilíbrio com a massa da espécie $i$ na fase líquida (mg).
$\bar{m}_i$	Massa da espécie $i$ na fase adsorvida (mg).
$m_{ci}$	Massa de carvão ativado retido na peneira ( $i$ ) (g).
$N_{iz}$	Fluxo mássico total da espécie $i$ na fase fluida do leito na direção $z$ ( $\text{mg}/\text{min}.\text{cm}^2$ ).
$Pe$	Número de Peclet.
$q$	Capacidade de adsorção do sorbato (mg/g).
$q_0^*$	Capacidade inicial de adsorção do sorbato (mg/g).
$\dot{q}$	Concentração da espécie $i$ na fase sólida em equilíbrio com a concentração da espécie na fase líquida (mg/g).
$\bar{q}_i$	Concentração da espécie química $i$ na fase adsorvida (mg/g).
$q_m$	Máxima concentração do adsorbato adsorvido pelo adsorvente (mg/g).
$RL$	Fator adimensional de separação do soluto na fase fluida.
$t$	Tempo de adsorção (min).
$t_0$	Tempo espacial (min).

$t_m$	Tempo característico de transferência de massa (min).
$t_R$	Tempo de retenção médio (min).
$t_i$	Tempo referente a cada medida de resposta do traçador (min).
$u_Z$	Velocidade intersticial na direção Z (cm/min).
$U_Z$	Velocidade linear na direção Z (cm/min).
$V_{BL}$	Volume da solução no sistema em batelada (l).
$V_{DL}$	Volume do líquido dentro do volume de controle no sistema dinâmico (cm <sup>3</sup> ).
$V_{DS}$	Volume da fase sólida dentro do volume de controle no sistema dinâmico (cm <sup>3</sup> ).
$V_{DV}$	Volume de vazios dentro do volume de controle no sistema dinâmico (cm <sup>3</sup> ).
$V_{DVC}$	Volume correspondente ao volume de controle do leito no sistema dinâmico (cm <sup>3</sup> ).
$W$	Massa de adsorvente no leito (g).
$x_i$	Fração da amostra de carvão ativado retida na peneira ( $i$ ).
$X$	Concentração reduzida do soluto na fase fluida.
$Y$	Concentração reduzida do soluto na fase adsorvida.
$Z$	Extensão da direção de escoamento (cm).

### Símbolos Gregos

$\sigma^2$	Variância ou medida de espalhamento da curva (min <sup>2</sup> ).
$\alpha$	Coefficiente de partição que relaciona a concentração na superfície da partícula com a concentração no seu interior.
$\varepsilon_L$	Porosidade do leito (adimensional).
$\varepsilon_P$	Porosidade da partícula (adimensional).
$\rho_{aparente}$	Densidade aparente do leito (g/cm <sup>3</sup> ).
$\rho_P$	Densidade aparente do carvão ativado (g/cm <sup>3</sup> ).

## RESUMO

Um dos maiores problemas associados à sociedade moderna é a contaminação das águas naturais e o setor têxtil tem se mostrado um grande responsável na contaminação das águas no cenário mundial. O processo de adsorção tem sido muito utilizado, por ser eficiente e de baixo custo. O objetivo deste trabalho é estudar a remoção do corante Preto Remazol B por adsorção utilizando o carvão ativado com diâmetro médio de 1,09 mm em coluna de leito fixo. Estudos de equilíbrio e cinética de adsorção foram conduzidos em um reator mecanicamente agitado, com velocidade de agitação igual a 300 rpm e  $T=30^{\circ}\text{C}$ , e variação do pH, massa de adsorvente e a concentração inicial de adsorbato. Os resultados foram avaliados num espectrofotômetro UV-VIS a  $\lambda=597\text{nm}$ . O modelo cinético de adsorção do tipo Langmuir-Freundlich, foi proposto para melhor representar os dados experimentais.

A natureza heterogênea complexa de uma coluna a leito fixo faz aparecer vários aspectos, onde o conhecimento da sua dinâmica é indispensável ao seu dimensionamento e a sua extrapolação. A análise dinâmica do sistema deu-se mediante aplicação de uma solução de cloreto de potássio a 0,005M como traçador em forma de pulso a qual foi medida com respostas em termos de condutividade na saída do sistema, avaliando a vazão volumétrica de alimentação sob parâmetros hidrodinâmicos e de transferência de massa, em particular a DTR em fase líquida. Os dados experimentais foram comparados com modelos de dispersão axial. Estudos cinéticos e das isotermas de equilíbrio foram realizados num reator batelada de capacidade de 1L, permitindo avaliar a eficiência da adsorção quantificada pela medida da concentração do Preto Remazol B, num

espectrofotômetro UV-VIS a  $\lambda=597\text{nm}$ . O modelo cinético de adsorção do tipo Langmuir-Freundlich, foi proposto para melhor representar os dados experimentais.

**PALAVRAS-CHAVE:** carvão ativado; adsorção; coluna de leito fixo; efluentes têxteis.

## ABSTRACT

One of the greatest problems associated with modern society is the pollution of natural waters, where the textile industry has contributed negatively. Adsorption processes have been used because of their efficiency and low cost. The objective of this work was to remove Remazol Black B dye by adsorption on activated carbon with 1.09 mm average diameter, in column of fixed bed. Equilibrium and kinetic adsorption studies were conducted in a mechanically agitated reactor, with a speed of 300 rpm and at 30°C, and variation of pH, mass of adsorbent and initial concentration of adsorbate. The results were evaluated with an UV-VIS spectrophotometer. At  $\lambda = 597$  nm. A Langmuir- Freundlich model for the kinetic adsorption was employed to represent the experimental results.

The complex behavior of a fixed bed column presents a series of problems where its dynamics must be known in order to solve them and design it. The dynamic analysis of the system was performed with a 0.05M KCl solution as a tracer in the form of a pulse. The responses were measured at the outlet in terms of conductivity. The volumetric feed rate as a function under of hydrodynamic parameters and mass transfer and the RDT in of the liquid phase were also evaluated. The experimental data were compared with axial dispersion models. The kinetic and the equilibrium isotherms studies were performed in a 1L batch reactor, by evaluating the adsorption efficiency obtained from the Remazol Black B concentration measurements in UV-VIS Spectrophotometer at  $\lambda=597$ nm. The proposed adsorption kinetic model was of the Langmuir-Freudlich type.

KEY-WORDS: Dynamic evaluation, adsorption column, activated carbon, isotherms,

---

---

# INTRODUÇÃO

---

---

## **1. INTRODUÇÃO**

A indústria têxtil é uma das maiores geradoras de efluentes líquidos, devido à grande quantidade de água utilizada em seu processo produtivo. Os efluentes provenientes dos processos de produção têxtil são complexos, contendo uma ampla variedade de corantes e outros produtos tais como dispersantes, detergentes, umectantes, ácidos, bases, sais, oxidantes, entre outros.

Os efluentes líquidos que provém das águas de lavagem representam 60% a 70% do total do consumo de água em uma indústria têxtil. Em geral, estes efluentes têxteis são altamente coloridos, com altas demandas químicas e biológicas de oxigênio, alta condutividade e normalmente são alcalinos.

A presença de corantes nos rios, lagos e córregos, mesmo em baixas concentrações, atraem a atenção do público e das entidades ligadas à proteção e preservação ambiental. As baixas concentrações de corantes nos cursos de água são suficientes para apresentar níveis de coloração inaceitáveis por razões psicológicas ou estéticas. Devido à crescente preocupação com o meio ambiente, vem-se utilizando sistemas de tratamento de águas que visam à remoção dos contaminantes e posterior descarga do efluente ao ambiente; porém, por causa de regulamentações mais rigorosas e vantagens econômicas, a tendência do tratamento de efluentes vem mudando para uma perspectiva de recuperação e reuso do efluente tratado.

Visando o desenvolvimento da tecnologia de remoção da cor em efluentes têxteis, o presente trabalho teve como objetivo realizar avaliações experimentais e previsões quantitativas sobre o comportamento do processo de remoção da cor por adsorção, em coluna de leito fixo utilizando o carvão ativado como adsorvente, de soluções finitas do corante Preto Remazol B 133%. Associado às avaliações, foi aplicado uma técnica

dinâmica contínua, segundo a distribuição do tempo de residência (DTR), tendo em vista a determinação do efeito de transferência de massa fluido - sólido. Os Corantes Reativos constituem uma classe de corantes que vêm sendo utilizados em escala crescente pelas indústrias têxteis brasileiras devido à sua reatividade com as fibras e estabilidade da cor, sendo o Preto Remazol B o corante largamente utilizado como base nas formulações de varias cores comercialmente viáveis, e largamente utilizado pelas empresas situadas na região Nordeste do Brasil.

A pesquisa foi desenvolvida utilizando um conjunto de métodos e técnicas objetivando:

- avaliação do carvão ativo como adsorvente no processo de remoção de cor por adsorção em coluna de leito fixo;
- determinação do perfil hidrodinâmico da coluna de leito fixo segundo a distribuição do tempo de residência (DTR);
- determinação da cinética e do equilíbrio de adsorção via isoterma de Langmuir, como as quantificações da capacidade adsortiva, constante de equilíbrio de adsorção, constante de adsorção e ordem da cinética de adsorção;
- verificação da influência da vazão de alimentação, na adsorção em colunas de leito fixo em escala laboratorial;
- solução das equações do modelo matemático a partir das equações de conservação da espécie química envolvida no processo de adsorção;
- modelagem do processo de adsorção em colunas de leito fixo;
- validação dos modelos fenomenológicos por comparação com os dados experimentais;

- determinação dos parâmetros representativos dos fenômenos hidrodinâmicos, de transferência de massa e interação fluido – sólido processo de contato solução de corante carvão ativo.

O presente trabalho está estruturado em capítulos, conforme descrito a seguir:

*Capítulo II* – Revisão Bibliográfica: revisão com enfoque na remoção dos corantes de efluentes Têxteis e seus aspectos ambientais.

*Capítulo III* – Modelagem: elaboração de modelos para o processo de adsorção com enfoque na utilização da técnica da DTR e a aplicação de modelo dinâmico para análise e quantificação de parâmetros do processo.

*Capítulo IV* – Materiais e Métodos: relaciona os materiais e equipamentos utilizados e descreve os métodos aplicados na pesquisa.

*Capítulo V* – Resultados e Discussão: apresentados e discutidos os principais resultados experimentais obtidos das avaliações dos processos de adsorção em coluna de leito fixo e do processo dinâmico contínuo; formulação de um modelo dinâmico validado para os resultados das operações em coluna de leito fixo; na seqüência, os resultados experimentais de medidas da DTR são identificados com o modelo de Van Deemter, garantindo quantificação de parâmetros do processo.

*Capítulo VI* – Conclusões e Perspectivas: principais conclusões obtidas neste trabalho, bem como sugestões para o desenvolvimento de trabalhos futuros estão presentes neste capítulo.

---

---

## **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

---

---

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Este capítulo mostra um levantamento dos principais aspectos relacionados às indústrias têxteis e ao processo de adsorção em coluna de leito fixo, com o intuito de avaliar questões referentes aos fenômenos de transporte de massa no processo de adsorção em coluna de leito fixo.

### **2.1. INDÚSTRIA TÊXTIL**

As indústrias têxteis consomem grandes volumes de água. Tipicamente 200 – 400L são necessários para produzir 1kg de tecido acabado. Com isso os processos de pré-tratamento, tingimento e acabamento têxtil dão origem a uma grande quantidade de despejos (PERUZZO, 2003). A recuperação e reuso destes efluentes constituem o maior desafio enfrentado pelas indústrias têxteis nacionais e internacionais, com a finalidade de reduzir os custos do processo industrial.

Os despejos gerados pelas indústrias variam à medida que a pesquisa e o desenvolvimento produzem novos reagentes, novos maquinários e novas técnicas também, conforme a demanda do consumidor, outros tipos de tecidos e cores.

#### **2.1.1. EFLUENTES TÊXTEIS**

A descarga dos efluentes líquidos das indústrias têxteis contém um alto teor de corantes orgânicos sintéticos, uma grande quantidade de surfactantes, sólidos dissolvidos e possivelmente metais pesados como cromo, níquel e cobre (OLIVEIRA, 2003) que lançados nos rios sem tratamento adequado causam destruição à vida aquática. A maior

fonte de poluição de efluentes têxteis vem do tingimento e processos de acabamento que são atividades envolvidas na etapa de beneficiamento da produção têxtil. Os maiores poluentes incluem sólidos suspensos, altas demanda química de oxigênio (DQO) e demanda biológica de oxigênio (DBO), e grandes quantidades de calor, cor, acidez, basicidade e outros contaminantes inorgânicos (OLIVEIRA, 2003).

### **2.1.2. CORANTES**

Os corantes são compostos químicos orgânicos que possuem a propriedade de absorver luz visível seletivamente, razão pela qual aparecem coloridos, devido à presença de grupos cromóforos tais como nitro, nitroso, azo e carbonila. A cor destes compostos é intensificada e/ou modificada por grupos auxocromos tais como etila, nitro, amino, sulfônico, hidroxila, metóxi, etóxi, cloro e bromo. A estabilidade da molécula do corante é diretamente associada à força de ligação química dos átomos componentes dos grupos cromóforos e auxocromos. Um dos aspectos mais importantes dos corantes é a sua durabilidade, ou propriedade de permanência sem alteração de sua cor, a isso chamamos de resistência ou solidez à luz (SALEM, 1995). Além disso, os grupos auxocromos sulfônicos tornam a molécula do corante solúvel em meio aquoso e aumentam a afinidade pelas fibras no processo de tingimento. A fácil percepção visual da presença de corantes nos cursos de água, mesmo em pequenas concentrações, atrai a atenção do público e de entidades de proteção ambiental. Suas concentrações podem ser menores que 1 ppm, isto é, inferiores a outros compostos químicos em águas residuárias e, mesmo assim, serão detectáveis por método espectrofotométrico. Ao diminuir a transparência da água e impedir a penetração da radiação solar, esses rejeitos coloridos diminuem a atividade fotossintética e provocam distúrbios na solubilidade dos gases, causando danos nas guelras e brânquias dos

organismos aquáticos, além de perturbar seus locais de desova e refúgio. Esses compostos podem permanecer por cerca de 50 anos em ambientes aquáticos, pondo em risco a estabilidade desses ecossistemas e a vida em seu entorno. A coloração de efluente não é um problema simplesmente óptico, ela é na realidade, subordinada a um outro parâmetro: DQO (Demanda Química de Oxigênio), que representa a grandeza decisiva do resíduo orgânico nas águas servidas. A coloração é causada por partes deste resíduo.

### **2.1.2.1. CORANTES REATIVOS**

Os efluentes coloridos estão particularmente associados com alguns corantes azos reativos que são utilizados nas indústrias têxteis. Estes corantes representam aproximadamente 30% do total do mercado de corantes. As propriedades interessantes destes corantes incluem o fato que eles estabelecem um amplo alcance de tonalidades brilhantes (PEARCE, 2003). Os corantes reativos são compostos que contêm um ou dois grupos químicos capazes de formar ligações covalentes entre um carbono ou fósforo de sua estrutura e um oxigênio, nitrogênio ou enxofre de uma hidroxila, amina ou mercaptana, respectivamente, do substrato. Estes corantes apresentam três problemas fundamentais durante o processo de tingimento: a reação do grupo eletrofílico do corante reativo com a água (hidrólise) competindo com a reação de fixação (formação de ligação covalente entre o corante e o substrato têxtil), o corante hidrolisado não reage com a fibra; a afinidade dos corantes reativos deve ser ajustada às condições de aplicação; a solidez à lavagem dos corantes reativos que depende da estabilidade da ligação corante-fibra (BONAN, 2002). Geralmente, os corantes reativos apresentam um grupo cromóforo também conhecido como azo, antraquinonas, nitro, etc. e grupos auxiliares que são responsáveis pela fixação à fibra têxtil. No entanto, o grupo mais representativo e largamente empregado pertence à

família dos azos corantes segundo a Figura 2.1 e que se caracteriza por apresentar um ou mais grupamentos – N = N – ligados a grupamentos aromáticos (ALDEGS, 2000). Atualmente, aproximadamente 50% dos corantes produzidos são utilizados na indústria têxtil (BISHOP, 1996).

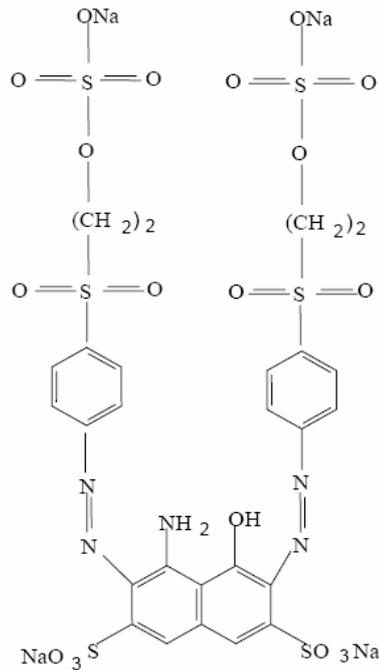


Figura 2.1 – Fórmula estrutural do corante Preto Remazol B (AL-DEGS, 2000).

### 2.1.3. ASPECTOS AMBIENTAIS E TOXICOLÓGICOS DOS CORANTES

Em geral, os corantes não são biodegradáveis nos processos convencionais de tratamento aeróbicos de efluentes industriais. Alguns corantes demonstraram uma degradação aeróbica em condições especiais com microorganismos adaptados e em longo tempo de duração (BROWN, 1993). Este processo é pouco provável de ser aplicado na prática.

Contrastando-se com este comportamento, muitos corantes, especialmente os azos, são degradados sob condições anaeróbias ou anóxicas. Esta degradação varia em função da estrutura do corante e das condições biológicas.

A resistência a biodegradação aeróbia, contudo tem a vantagem de que a molécula do corante, com suas pronunciadas propriedades de adsorção, permanece intacta durante o processo de tratamento biológico, conservando assim a sua capacidade de ser eliminado por adsorção.

Devido a sua alta afinidade com os substratos, muitos corantes são adsorvidos pelas lamas bioativadas durante o tratamento de efluentes, sendo assim, eliminado do efluente final tratado (SANDOZ, 1993). O grau de adsorção varia conforme a estrutura do corante às condições de tratamento como processo biológico, tempo de exposição e outros fatores do efluente como pH e temperatura.

Certos corantes para serem eliminados necessitam de combinação de processo biológico e físico-químico associados.

Segundo alguns autores (ETAD, 1996) não existem provas concretas de efeitos carcinogênicos dos corantes orgânicos no homem. Entretanto, em estudos com animais, em contacto e em longo prazo, alguns corantes revelaram-se cancerígenos. Estes estudos foram confirmados por provas experimentais segundo critérios da “International Agency for Research on Cancer”- IARC, para cerca doze corantes (IARC, 1982).

Entretanto, há indícios justificados de suspeita de efeito carcinogênicos causado por determinados corantes azo os quais podem metabolizar no organismo, aminas aromáticas comprovadamente carcinogênicas. Exemplo: corantes derivados de benzidinas.

O risco maior pode existir em situações com exposição elevada e pouco controlável, tais como pinturas de cabelo, guache de dedo, tingimento doméstico como também em indústrias com insuficiente higiene de trabalho. Nestas últimas foram detectadas benzidina em seus metabólitos na urina dos manipuladores.

Estes riscos potenciais motivaram a suspensão, pelos tradicionais fabricantes de corantes, da produção de derivados benzidínicos a partir de 1970. Pelo mesmo motivo nos anos 90 deixou-se de fabricar derivados de o-tolidina e de o-dianisidina.

De modo geral pode-se concluir que somente determinados corantes azo são capazes por redução metabólica de gerar certas aminas cancerígenas. Entretanto, a grande maioria dos corantes azos é isenta de qualquer suspeita.

Contudo, certos autores, devido à extraordinária complexidade das moléculas dos corantes e de suas propriedades, fazem a restrição de que essa redução poderia ser só parcial ou sequer poderia ocorrer.

#### **2.1.4. RECUPERAÇÃO E REUSO DE EFLUENTES TÊXTEIS.**

Muitos são os métodos utilizados no tratamento de efluentes têxteis e estes podem ser divididos em 3 categorias de processo: químicos, físicos e biológicos. Os processos químicos promovem reações dos corantes com alguma substância que o converta em subprodutos menos prejudicial ao meio ambiente. Os processos físicos são baseados na remoção dos corantes do efluente por meio de sua retenção em meios adsorventes ou filtrantes. Por último, os processos biológicos que utilizam oxidação através de bactérias em condições aeróbias ou anaeróbias na degradação da carga orgânica presente nos efluentes.

A Tabela 2.1 apresenta alguns dos métodos de remoção de corantes utilizados na indústria têxtil.

TABELA 2.1 – Vantagens e desvantagens dos métodos atuais a remoção de corantes de efluentes utilizados na indústria têxtil.

Método	Vantagens	Desvantagens
Reagentes Fentons	Efetiva descoloração do corante.	Geração de lodo.
Ozonização	Aplicação no estado gasoso: não há alteração no	Tempo de meia vida curto (20 minutos).
Fotoquímica	Não há produção de lodo.	Formação de subprodutos.
Destruição eletroquímica	Destruição de compostos não perigosos.	Alto custo de eletricidade.
Adsorção	Boa remoção de corantes.	Requer regeneração ou recolhimento do
Filtração / Membranas	Remove todo tipo de corantes.	Produção de lodo concentrado.
Processos Aeróbios	Boa remoção de carga orgânica	Baixa eficiência na degradação dos corantes
Processos Anaeróbios	Boa eficiência na degradação dos corantes	Necessita ser acompanhado de tratamento aeróbio.
Troca de íons	Na regeneração não perde adsorvente.	Não é efetivo para todos os corantes
Irradiação	Oxidação efetiva em escala laboratorial.	Requer alta concentração de O <sub>2</sub> dissolvido.

A redução do volume de efluentes, através da recuperação de produtos químicos e subprodutos sem o comprometimento da qualidade do produto acabado, constituem o maior desafio enfrentado pela indústria têxtil (PERUZZO, 2003).

Os custos para o tratamento de despejos líquidos da indústria têxtil têm sofrido aumentos constantes devido às regulamentações mais rigorosas e às vantagens econômicas proporcionadas através do reuso destes despejos. As indústrias tendem a investir cada vez na recuperação e reuso de efluentes têxteis. Estes fatos desencadearam o desenvolvimento de processos integrados que ajudam a minimizar sistematicamente, sobretudo, a taxa de fluxo de águas residuárias de várias plantas que usam água em suas atividades (JÖDICKE, 2001).

Exemplos industriais baseados na recuperação e reuso são:

- a) reuso direto da água de processos não contaminados, por exemplo, água resfriada para uso geral em indústrias;
- b) processo cascata: água utilizada em processos que requerem alta qualidade para outros processos que requerem qualidade de água inferior, por exemplo, enxágüe final como primeira operação de lavagem;
- c) tratamento de águas residuárias de uma fonte para reuso em outros processos;
- d) tratamento “loop” fechado e reciclo de águas residuárias de fontes particulares para reuso direto no processo; estes muitas vezes acompanhados por recuperação de processos químicos, por produtos e energia térmica.

CIARDELLI & RANIERI (2000) pesquisaram dois tipos diferentes de tratamento de ozonização e eletrofloculação. O tratamento por meio de ozônio remove bem os corantes (95 – 99%) e as águas tratadas foram reusadas satisfatoriamente. Apesar da demanda química de oxigênio (DQO) de águas tratadas estarem na faixa de (75 – 120

mg/L), estas são consideradas usualmente altas para reciclagem, especialmente no tingimento de cores claras.

O tratamento eletroquímico mostrou-se muito eficiente na remoção de corantes (80 – 100%) e DQO (70 – 90%). Além disso, a remoção de íons clorados e sulfatos foram detectados. A remoção de material flocculante (pós – tratamento) deve ser, contudo, aperfeiçoada; além disso, a estabilidade e a relação custo/benefício torna esta técnica viável em escala industrial.

NEAMTU et al. (2002) estudaram a fotodegradação de três corantes azos reativos não hidrolisados em solução aquosa. Seis diferentes doses de peróxido foram usadas. Os resultados confirmaram que o processo UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para pré-tratamento de resíduos têxteis, nas condições de operação ótimas, é adequado.

Os corantes, em águas que contém sais do primeiro banho, de tingimento podem ser reciclados usando técnicas de adsorção sobre carvão ativado. O alto teor de sal promove a adsorção em carvão ativado desde que o processo de adsorção dependa da concentração. Além disso, o processo de adsorção produz água que não contém corantes, mas contém sais e energia para subseqüentes lavagens.

A água de lavagem livre de sais, mas contendo corantes, pode ser reciclada usando membranas de filtração, com a qual oferece econômica limpeza e benefícios quando comparadas com outras tecnologias de tratamento testadas (Agência de Proteção Ambiental Dinamarquesa, 1998).

DHALE & MAHAJANI (1999) estudaram o tratamento de águas residuárias com corantes reativos (procion azul turquesa CI25) para reuso e descarte utilizando uma tecnologia híbrida, separação por membrana (nanofiltração) seguida de ação sonora e

oxidação úmida. Eles concluíram que a tecnologia híbrida para o tratamento e reuso é promissora. A descoloração atingida foi superior a 99%. A aplicação de ultrassom seguida pela oxidação úmida é mais efetiva em condições próximas à neutralidade quando comparada com as condições básicas.

ARSLAN et al. (2000) estudaram o tratamento fotocatalítico heterogêneo de dois efluentes de tinturaria sintéticos usando diferentes fotocatalisadores de dióxido de titânio e condições de reação. Os resultados delinearam claramente a importância da seleção da condição de reação mais favorável e a alta eficiência de remoção atingida dos fotocatalisadores para os casos de tratamento específicos.

CUNHA et al. (2000) estudaram a utilização de enzimas na indústria têxtil e concluíram que a tecnologia enzimática permite a produção de produtos finais de melhor qualidade em relação ao aspecto visual, ao toque e às propriedades de resistência, devido à alta especificidade e disponibilidade a um maior número de processos de acabamento. Inclusive a implementação operacional desta tecnologia, na maioria dos casos, pode ser realizada nos equipamentos já existentes na planta.

#### **2.1.6. MATERIAIS UTILIZADOS COMO ADSORVENTES NA REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS DE EFLUENTES.**

Carvão ativado (pó ou granular) é um excelente adsorvente utilizado para purificar, desintoxicar, desodorizar, filtrar, descolorir, declorificar, remover ou modificar sabor e concentração de uma infinidade de materiais líquidos e gasosos (OLIVEIRA, 2003). No caso do carvão ativado granular (GAC), uma considerável quantidade de poros mostram ser uma passagem e a extensão do macroporo determina a taxa de transferência de massa

adequada para sua aplicação. Fibras de carvão ativado (ACF) constituem um novo grupo de adsorventes carbonados; eles são caracterizados por diâmetro de fibra pequeno (na ordem de 10 $\mu$ m) e taxa de transferência de massa alta; elas apresentam vantagens sobre o carvão ativado granular e carvão ativado em pó, e podem encontrar uma área extensa de aplicação para tratamentos (KUTICS & SUZUKI, 1992).

A remoção de corantes de efluentes líquidos de forma econômica permanece um problema importante, embora vários sistemas usando técnicas de adsorção tenham sido investigados. Carvão ativado, que é predominantemente usado na adsorção de poluentes e tem custo elevado, tem sido grande fonte de pesquisa no estudo de adsorção de corantes têxteis devido a sua propriedade na remoção de cores do efluente (NASSAR et al., 1995; NASSAR & MAGDY, 1997), influenciando muitos trabalhos que utilizaram adsorventes de baixo custo como sílica gel, pedaços de lã, materiais argilosos com sucesso na remoção de cor e metais (EL-GEUNDI, 1997; SINGH et al. 1994).

PERUCH & MOREIRA (1997) estudaram a adsorção dos corantes têxteis amarelos do grupo monoclorotriazina e diclorotriazina sobre carvão ativado, que mostrou ser um bom adsorvente, e observaram que o corante diclorotriazina amarelo é adsorvido mais rapidamente e em maior extensão que a monoclorotriazina.

PERUCH & MOREIRA (1997) estudaram a adsorção dos corantes amarelos do grupo monoclorotriazina e diclorotriazina sobre alumina que mostrou ser um excelente adsorvente com adsorção física, a adsorção de diclorotriazina amarelo ocorre em maior extensão que a monoclorotriazina.

AL-DEGS et al. (2000) estudaram a adsorção de três corantes reativos sobre o carvão ativado Filtrasorb 400 e atribuiu uma alta capacidade de adsorção deste material durante o processo mostrando uma abordagem inovadora para investigar a adsorção destes corantes através da modificação da superfície química do carvão e caracterização de um modelo resultante procurando por funções apropriadas para cada tipo de corante. Existe ainda uma vasta pesquisa no desenvolvimento de novos adsorventes aplicados à remoção de corantes têxteis, podendo-se referenciar os esforços de LIN (1993) que utilizou diatomita, alumina ativada, peneiras moleculares e serragem de madeira na adsorção do corante Red 60. ZANOTTA et al. (2000) também realizaram um estudo com alumina ativada e carvão ativado na remoção dos corantes monoclorotriazina amarelo e monoclorotriazina vermelho por adsorção. Os adsorventes utilizados mostraram-se adequados para a remoção de corantes de soluções aquosas em coluna recheada, sendo que a alumina apresentou resultado superior em relação ao carvão ativado granular.

MCKAY et al. (1981) utilizaram partículas de turfa na adsorção em batelada do corante Astrazone Blue 69. MCKAY et al. (1982) utilizaram a quitina para adsorver os corantes Acid Blue 25 e Blue 158, Mordant Yellow 5 e Direct Red 84.

KIMURA et al. (2000) utilizaram microesferas de quitosana reticuladas na adsorção do corante Remazol Brilliant Orange 3R (Reativo Laranja 16) com variação do pH. Foi observado que as microesferas de quitosana em pH ácido foram mais efetivas na adsorção do que em pH alcalino. Este novo suporte adsorvente pode ser empregado em processos de adsorção estáticos e dinâmicos, possui grande estabilidade em meio ácido e, neste caso pode ser utilizado na remoção de corantes de efluentes têxteis ácidos ou alcalinos. FELIX et al. (2000) estudaram a adsorção de corantes reativos (Turquesa Drimarem K-2B, Azul Marinho Levafix EBNA e Procion Laranja H-ER) pela floculação

da quitosana. Os resultados sugerem estudos com outros efluentes para verificar a possibilidade do uso deste polieletrólito catiônico na remoção da cor de efluentes industriais têxteis. FURLAN et al. (2000) utilizaram o biopolímero quitosana na adsorção do corante C. I Amarelo Reativo 135 e concluíram que a capacidade máxima de adsorção depende da temperatura, o mecanismo de adsorção ocorre por adsorção física, em pH alcalino a adsorção física diminui.

SOUZA et al. (2000) estudaram a clarificação de efluentes da indústria têxtil utilizando vermiculita ativada como adsorvente e concluíram que as trocas iônicas mais eficazes foram realizadas com soluções aquosas de HCl 1M. A 25° C ocorreram as melhores remoções de carbono orgânico total dando indício de adsorção física. A vermiculita ativada mostrou ser um bom agente adsorvente alternativo, pois quando comparado com o carvão ativado apresenta a mesma eficiência. FINCATO et al. (2000) estudaram a remoção do corante Rodamina B de efluentes de tingimento de ágatas por adsorção na biomassa do macrófito aquático *Salvinia* sp. e concluíram que a biomassa seca do macrófito aquático *Salvinia* sp. remove eficientemente a cor rosa-avermelhada produzida pela Rodamina B.

MOREIRA et al. (2000) estudaram as isotermas de adsorção dos corantes reativos monoclorotriazina vermelha e monoclorotriazina amarela. Os resultados mostraram que as isotermas de adsorção foram favoráveis, sendo que a adsorção da monoclorotriazina vermelha ocorreu em maior extensão do que a do corante monoclorotriazina amarela para o mesmo adsorvente. O processo é exotérmico e físico. O carvão mineral utilizado ativado por pirólise demonstrou ser um ótimo adsorvente mesmo comparado ao carvão ativado comercial.

OLIVEIRA (2003) utilizou o bagaço de cana-de-açúcar na adsorção de corantes reativos de efluentes têxteis, apresentando capacidade de adsorção próxima a do carvão ativado.

AKSU et al. (2005) utilizaram a biomassa seca da alga *Chlorella vulgaris* na bioadsorção dos corantes Preto Remazol B, Vermelho Remazol RR e Amarelo Ouro Remazol RNL. Os resultados mostraram que a biomassa seca da alga *Chlorella vulgaris* indubitavelmente um potencial eficaz e efetivo remoção de corantes reativos. Além disso, este processo de bioadsorção pode ser adotado como um custo mais baixo na descoloração de efluentes sendo uma alternativa em substituição a materiais mais caros como carbono ativado. ROBINSON, et al (2002) utilizaram a palha de trigo tratado com NaOH, espiga de milho moída e casca de cevada na adsorção dos corantes Amarelo Cibacrom C-2R, Vermelho Cibacron C-2G, Azul Cibacron C-R, Preto Remazol B e Vermelho Remazol RB em mistura aquosa e concluíram que os adsorventes estudados removem eficientemente a cor produzida pelos corantes na solução aquosa, mesmo considerando o alto tempo de contato necessário para o processo de adsorção.

Todos esses materiais adsorventes aparecem como alternativas ao carvão ativado que é amplamente utilizado e pesquisado na adsorção dos corantes têxteis.

### **2.1.7. RESULTADOS ENCONTRADOS NA LITERATURA SOBRE ADSORÇÃO DE CORANTES**

As Tabelas 2.2 e 2.3 apresentam alguns resultados da literatura segundo OLIVEIRA (2003), comparando vários adsorventes utilizados no processo de adsorção de corantes da indústria têxtil, observando um aumento do valor da capacidade de adsorção

( $q$ ) do carvão comercial e de diversos adsorventes do tipo produtos naturais, tanto para o corante Remazol Black B quanto para outros corantes utilizados.

Tabela 2.2 – Resultados encontrados na literatura da capacidade de adsorção ( $q$ ) de corantes em carvão ativado comercial (OLIVEIRA, 2003).

Adsorvente	$q$ (mg/g)	t (min)	Corante	Referência
Carvão Comercial	1111	-	Remazol Black B	AL-DEGS et al. (2000)
Carvão Comercial	434	-	Remazol Golden Yellow	AL-DEGS et al. (2000)
Carvão Comercial	400	-	Remazol Red	AL-DEGS et al. (2000)

Tabela 2.3 – Resultados encontrados na literatura de parâmetros de adsorção de corantes em diversos adsorventes.

Adsorvente	$q$ (mg/g)	$t$ (min)	Corante	Referência
Carvão de casca de eucalipto	90	-	Remazol Black B	MORAIS et al. (1999)
Carvão de casca de coco	11,04	< 400	Vermelho Remazol RG	BONAN et al. (2002)
Serragem	2,19	400		
Microesfera de quitosana	30,4 (pH 2) 5,69 (pH 5)	480	Remazol Brillant Orange 3R	KIMURA et al. (2000)
Salvina sp	133	360	Rodamina B	FINCATO, et al. (2000)
Mesocarpo de coco verde	2,93	90	Remazol Black B	LEAL (2003)
Alumina	20,48	55	Monoclorotriazina Amarelo	ZANOTTA et al. (2000)
Carvão	0,68	20	Monoclorotriazina Amarelo	
Carvão	0,38	25	Monoclorotriazina Vermelho	
Biomassa da alga <i>Chlorella vulgaris</i>	196,1 (pH 2)	< 240	Vermelho Remazol RR	AKSU et al. (2005)
	555,6 (pH 2)	< 240	Preto Remazol B	
	71,9 (pH 2)	< 240	Amarelo Ouro Remazol RNL	
Palha de trigo tratado com NaOH	5,6	6000	Corantes Reativos da Classe Cibacron e Remazol em Mistura Aquosa	ROBINSON et al (2002)
Espiga de milho moída	9,1	6000		
Casaca de cevada	7,5	1560		

## 2.2. FENÔMENO DE ADSORÇÃO

Adsorção física é um fenômeno pelo qual as moléculas de um fluido (gás, vapor ou líquido) se concentram espontaneamente sobre uma superfície (geralmente sólida), sem passar por uma reação química. De um modo geral, a adsorção parece ocorrer como resultado de forças não balanceadas na superfície, criando um campo de força no ambiente ao redor, que atrai as moléculas de um fluido em contato por um tempo finito. O tempo de residência da molécula sobre a superfície é função direta da energia com a qual a molécula está sendo retida, ou seja, a energia de adsorção determina a força com a qual a molécula é adsorvida em relação a outras moléculas no campo de forças. Denomina-se *adsorvente* o sólido sobre o qual ocorre o fenômeno *adsortivo*; e *adsorbato*, a(s) espécie(s) química(s) retida(s) pelo adsorvente. A redução na energia potencial de uma molécula de um fluido qualquer na vizinhança de uma superfície sólida é consequência da sua interação com os átomos, ou moléculas (da superfície) e ocasiona a tendência de aumento da densidade molecular na superfície do sólido, em comparação ao fluido livre. As forças de adsorção envolvidas dependem diretamente da natureza tanto do sólido como do adsorbato, e podem ser classificadas em três tipos:

- a) forças dispersão-repulsão (Van der Waals);
- b) forças eletrostáticas (polarização, dipolo e quadripolo);
- c) forças de interação sorbato-sorbato.

A adsorção física, ou fisissorção, que constitui o princípio de vários processos de separação e purificação, é um fenômeno reversível não-específico e normalmente ocorre com a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície adsorvente. As energias liberadas são relativamente baixas (na ordem de 5-10 kcal/mol) se comparadas

àquelas liberadas na adsorção química. Os processos de separação de componentes de misturas por adsorção normalmente baseiam-se na adsorção física, dada sua reversibilidade, que facilita a recuperação dos componentes adsorvidos.

A remoção de corantes de efluentes têxteis por adsorção tem sido relatada em vários trabalhos (MCKAY, 1982; LONGHINOTTI, 1998). A grande vantagem deste processo é a possibilidade de recuperação do corante na forma concentrada e a reutilização do adsorvente no processo.

### 2.2.1. TIPOS DE ADSORÇÃO

A Tabela 2.4 mostra um comparativo entre estes tipos de adsorção (CAVALCANTE JR., 1998).

TABELA 2.4 – Estudo Comparativo Adsorção Física e Quimissorção (CAVALCANTE JR., 1998).

Adsorção Física	Quimissorção
Baixo calor de adsorção	Alto calor de adsorção
Não específica	Altamente específica
Não dissociação de espécies adsorvidas	Pode envolver dissociação
Somente significativa a baixas temperaturas	Possível em ampla variação de temperatura
Rápida, não-ativada, reversível	Ativada, pode ser lenta e irreversível
Sem transferência de elétrons, mesmo que ocorra a polarização do soluto	Transferência de elétron levando a formação de ligação química entre soluto e superfície
Monocamada ou multicamada	Somente monocamada

No equilíbrio, a pressão parcial da substância adsorvente iguala-se àquela da fase gasosa; através do abaixamento da pressão da fase gasosa ou aumento da temperatura, o gás adsorvido é rapidamente dessorvido, mantendo suas características. Este tipo de adsorção acontece devido às forças intermoleculares envolvendo dipolos. Uma molécula que apresenta separação das cargas positiva e negativa possui um momento de dipolo que pode ser permanente ou não. A natureza desta diferença de polaridade é a responsável pelo aparecimento de forças secundárias de ligação e pontes de hidrogênio e forças de Van der Waals (CAVALCANTE JR., 1998).

A adsorção física é caracterizada pelo baixo calor de adsorção e pelo fato de o equilíbrio ser reversível e estabelecido rapidamente.

Por outro lado, a adsorção química ou quimissorção é resultado de interação química entre a superfície do sólido e as moléculas da substância adsorvida. A força das ligações químicas em questão é muito maior que aquelas encontradas na adsorção física, e é acompanhada de um alto calor de adsorção. O processo é frequentemente irreversível e, na dessorção, a substância inicialmente adsorvida sofre mudanças na sua estrutura (CAVALCANTE JR., 1998).

Na adsorção química, a atração entre o adsorvente e o adsorbato pode ser comparada com a ligação covalente entre átomos. O adsorbato não consegue se acumular em mais do que uma única camada e por ser um tipo de fenômeno extremamente específico, a ligação pode ser específica para grupos funcionais ou sítios particulares.

Para ambos o tipo de adsorção descrito acima é de fundamental importância que o sólido adsorvente tenha uma grande superfície de contato, ou seja, deve ser altamente

poroso apresentando capilares através dos quais as moléculas de gás possam penetrar e “banhar” o sólido (CAVALCANTE JR., 1998).

### **2.2.2. FATORES QUE INFLUENCIAM A ADSORÇÃO**

Vários fatores internos e externos ao adsorvente interferem diretamente no processo de adsorção. Dentre eles, citam-se (RUTHVEN, 1984):

– área superficial do adsorvente: Uma área superficial específica grande é preferível por aumentar a capacidade de adsorção, mas a criação de uma área superficial interna grande em volume limitado inevitavelmente provoca o aparecimento de grande número de poros de tamanho pequeno em superfície de adsorção. O tamanho do microporo determina a capacidade das moléculas de soluto de acessá-lo, de tal modo que a distribuição de tamanho do poro é outra propriedade importante para a caracterização de adsorvidividade de adsorventes;

– temperatura: Normalmente, as reações de adsorção são exotérmicas. Assim sendo, o aumento da temperatura diminui o grau de adsorção. As alterações na entalpia de adsorção são, em geral, da ordem dos calores de condensação, e assim, variações reduzidas de temperatura não alteram significativamente o processo de adsorção;

– pH: O pH da solução onde se encontra o soluto pode influenciar o grau de adsorção, visto que íons hidrogênio e hidróxido podem ser fortemente adsorvidos, e a adsorção de outros íons é grandemente influenciada pelo pH. Uma vez que a adsorção ocorre devido às forças intermoleculares, a presença de íons na solução exerce influência direta na adsorção;

- múltiplos solutos: Diferentes solutos presentes na solução podem aumentar mutuamente a adsorção, agir relativamente independentes ou interferir um com o outro;
- natureza do adsorvente e do soluto: As características físico-químicas do adsorvente e do adsorbato influenciam grandemente na taxa e na capacidade de adsorção, pois sua solubilidade será de grande relevância, assim como o número de compostos a serem adsorvidos;
- polaridade: A polaridade superficial corresponde a afinidade com substâncias polares tais como a água. Adsorventes polares são chamados hidrofílicos, enquanto os não-polares são hidrofóbicos. Adsorventes, como o carvão, são tipicamente não polares.

O carvão ativado é o adsorvente mais amplamente utilizado na atualidade (PERUZZO, 2003). Ele é utilizado para adsorção de compostos orgânicos e algumas moléculas inorgânicas de alto peso molecular. A capacidade de adsorção de um composto é incrementada com:

- a) aumento do peso molecular;
- b) alto número de grupos funcionais, tais como compostos com duplas ligações ou compostos halogênicos;
- c) aumento da polaridade da molécula.

### **2.3. CARVÃO ATIVADO**

O nome carvão ativado se aplica a uma série de carvões porosos preparados artificialmente para que apresentem um elevado grau de porosidade e uma alta superfície

interna. Estas características são as responsáveis por suas propriedades adsorventes, que são utilizadas amplamente em muitas aplicações em fase gasosa e líquida.

O carvão ativado é um adsorvente muito versátil, porque o tamanho e a distribuição de seus poros na sua estrutura podem ser controlados para satisfazer as necessidades das tecnologias atuais e futuras. Mais ainda, podem ser satisfeitas as necessidades específicas da indústria por meio da possibilidade de preparar estes materiais com uma grande variedade de formas físicas tais como pós, grãos, fibras e telas. Por outro lado, por meio da seleção apropriada da matéria prima, os métodos de ativação e controle das variáveis do processo de produção podem ser adaptados aos adsorventes, com propriedades específicas para satisfazer as necessidades diversas, como purificação de água potável ou o controle das emissões de gases produzidos da queima da gasolina em automóveis.

### 2.3.1. ESTRUTURA E PROPRIEDADES DO CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado possui uma área superficial interna na faixa de 500 – 1500 m<sup>2</sup>/g e esta grande área faz deste um efetivo adsorvente (PERUZZO, 2003). A Figura 2.2 apresenta a estrutura do carvão ativado.

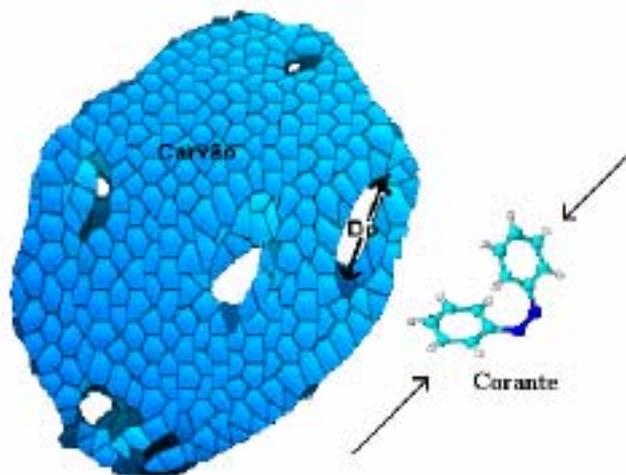


Figura 2.2 - Estrutura do carvão ativado.

Do ponto de vista estrutural, o carvão ativado pode ser definido como um material carbonáceo poroso que foi submetido à reação com gases, às vezes com a adição de produtos químicos, como por exemplo, ácido fosfórico ou cloreto de zinco durante a carbonização, para aumentar a porosidade. A estrutura é constituída por um grupo irregular de camadas de carbono, e os espaços entre as camadas constituem a porosidade.

A superfície específica e as dimensões dos poros dependem da matéria prima e das condições de carbonização e ativação usadas. Esses tamanhos dos poros vão desde os menores, chamados microporos (até 2,0 nm), até os mesoporos (de 2,0 a 50 nm) e macroporos (maiores que 50 nm). Embora a maioria dos processos de adsorção ocorra nos microporos, responsável por mais de 90% da superfície específica, o mesoporo e o macroporo são extraordinariamente importantes no carvão ativado, porque são esses que facilitam o acesso das espécies que se deixam adsorver ao interior da partícula.

Em processos de adsorção envolvendo corantes de uma maneira geral, o fenômeno de adsorção ocorre mais especificamente nos mesoporos e macroporos, isto devido ao tamanho e complexidade das moléculas de corantes, diminuindo assim seu acesso aos microporos.

### **2.3.2. PREPARAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO**

Os carvões ativados comerciais são produzidos a partir de materiais carbonáceos, especialmente carvões minerais (betuminoso, sub-betuminoso e lignita), turfa, madeira, ou cascas de materiais vegetais. A escolha da matéria prima é função de sua disponibilidade, preço e pureza. Esses processos de produção podem ser divididos em dois tipos: ativação física, também chamada térmica, e ativação química. A porosidade dos carvões preparados

por meio de ativação física é resultado da gaseificação do material carbonizado em temperaturas altas, enquanto a porosidade que é obtida em ativação química é gerada pela reação de desidratação química que acontece a temperaturas muito mais baixas. A Figura 2.3 apresenta o processo de preparação e ativação do carvão ativado.

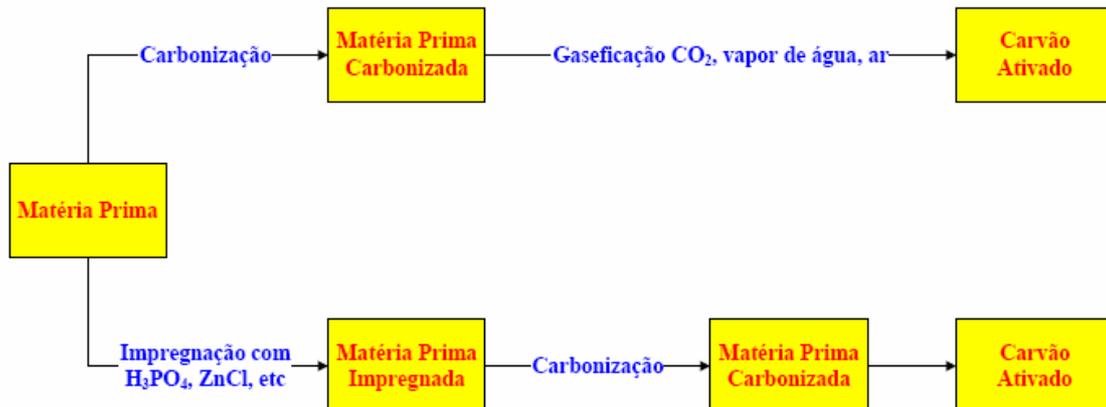


Figura 2.3 – Esquema do processo de preparação e ativação do carvão ativado.

## 2.4. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

MOREIRA et al. (2000) estudaram as cinéticas de adsorção dos corantes vermelho e amarelo monoclorotriazina em carvão ativado comercial, onde concluíram que os parâmetros de Langmuir e Freundlich se ajustaram bem aos dados experimentais. Os resultados também indicaram que as isotermas de adsorção foram favoráveis, sendo que a adsorção do vermelho monoclorotriazina ocorreu em maior extensão do que o corante amarelo monoclorotriazina na remoção do corante mesmo adsorvente.

ZANOTTA et al. (2000) estudaram as cinéticas dos corantes vermelho e amarelo monoclorotriazina em alumina ativada ( $Al_2O_3$ ), onde mostraram que as curvas de simulação para as isotermas de Langmuir e Freundlich utilizando os respectivos parâmetros obtidos nos ensaios em batelada com as curvas experimentais necessitaram de

otimização dos parâmetros, através de interação matemática. E que a adsorção dos corantes em alumina é mais rápida do que sobre carvão ativado.

KIMURA et al. (2000) estudaram as cinéticas do corante Laranja Remazol 3R em microesferas de quitosana reticulares, onde concluíram que os valores que tornam favoráveis as isothermas de Langmuir estão situados quando  $q/q_m$  se aproxima de 1 e  $C_e/C_{em}$  se aproxima de 0.

OLIVEIRA (2003) estudou o processo de adsorção do corante Preto remazol B em carvão ativado e bagaço de cana, onde concluiu que para as duas isothermas de equilíbrio de adsorção se comportaram segundo o modelo de Langmuir, indicando uma adsorção irreversível do corante, com o carvão ativado apresentando uma maior capacidade de adsorção que o bagaço de cana-de-açúcar,  $q = 1,176$  mg/g e  $q = 1,098$  mg/g, respectivamente.

AKSU et al. (2005) estudaram as cinéticas de adsorção do corante Preto Remazol B, Vermelho Remazol RR e Amarelo Ouro Remazol RNL em biomassa seca da alga *Chlorella vulgaris*. Onde concluíram que os valores para o  $K_{ads}$  e  $q_m$  apresentaram melhores coeficientes de correlação para cada corante para taxa de adsorção de segundo-ordem, onde as constantes diminuíram com o valor da concentração de cada corante. Os resultados também indicaram que o aumento da temperatura até 35°C aumenta a constante de equilíbrio com taxa de segundo-ordem para o corante Preto Remazol B, mas o aumento da temperatura de 25 para 55°C causou uma diminuição nas constantes de equilíbrio com taxas de segundo-ordem dos outros corantes.

ROBINSON et al (2002) estudaram a adsorção dos corantes Amarelo Cibacrom C-2R, Vermelho Cibacron C-2G, Azul Cibacron C-R, Preto Remazol B e Vermelho Remazol RB em mistura aquosa em palha de trigo tratado com NaOH, espiga de milho moída e casca de cevada, onde concluíram que os valores negativos encontrados para as constantes

das isotermas de Langmuir e Freundlich mostram a incapacidade dos modelos isotérmicos em explicar a adsorção processo.

## **2.5. ADSORÇÃO EM COLUNAS DE LEITO FIXO**

O processo de adsorção de componentes de misturas fluidas através de colunas de leito fixo de materiais adsorventes porosos é uma das várias aplicações em Engenharia Química (PERUZZO, 2003). Além de processos industriais, estes incluem processos cromatográficos para propósitos preparativos e analíticos (PERUZZO, 2003). Várias características da dinâmica de adsorção em colunas de leito fixo fazem à tarefa de modelagem e simulação particularmente difícil. Estas incluem não linearidades nas isotermas de equilíbrio de adsorção, efeitos de interferência devido à competição do soluto por sítios adsorventes, resistência à transferência de massa entre a fase fluida e a fase sólida e fenômeno de dispersão fluidodinâmica (PERUZZO, 2003). A interação destes efeitos produz frentes de concentração com algum grau de inclinação às quais se movem ao longo da coluna durante o processo de adsorção. Industrialmente, um sistema de adsorção utiliza duas colunas: a primeira trabalha em um ciclo de adsorção e a segunda num ciclo de dessorção, o qual é necessário para a regeneração do adsorvente. A regeneração é o tratamento do adsorvente para remover o soluto adsorvido e poder reutilizar este adsorvente; esta geralmente consiste na passagem de um solvente químico através do leito, porém, se o produto adsorvido tem uma alta volatilidade, pode se utilizar uma regeneração térmica mediante passagem do vapor. A Figura 2.4 apresenta um sistema típico de adsorção industrial.

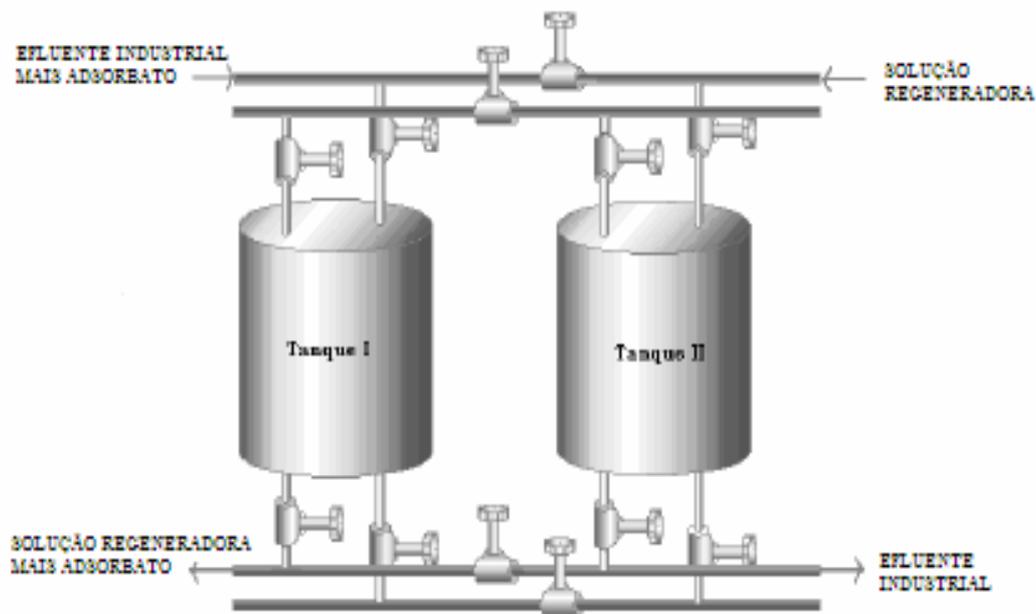


Figura 2.4 – Sistema industrial de adsorção em leito fixo.

## 2.5. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas. O procedimento experimental é bastante simples: basta colocar em contato a solução contendo o componente a ser adsorvido com diferentes massas de adsorvente até atingir o equilíbrio. Após a filtração pode-se obter a concentração de equilíbrio em solução ( $C_e$  em mg/L) e a capacidade de adsorção do adsorbato ( $q$  em mg/g). Os gráficos assim obtidos são as isotermas e podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. Elas mostram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura. Algumas formas mais comuns estão apresentadas na Figura 2.5. A isoterma linear passa pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. Isotermas convexas são favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto.

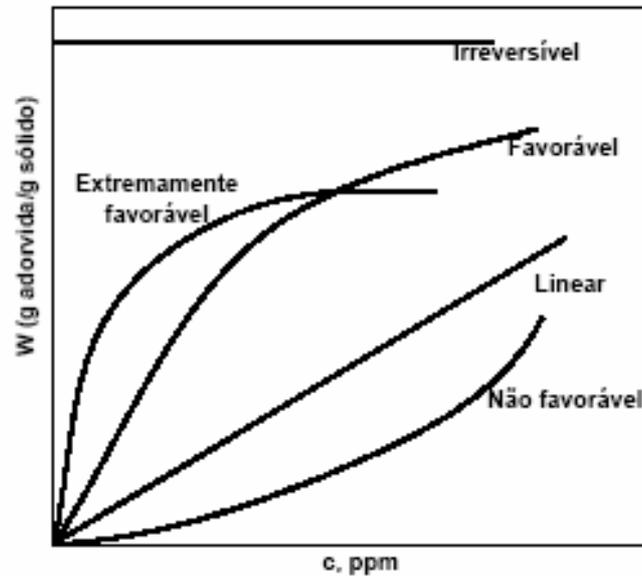


Figura 2.5 - Isotermas de adsorção.

A descrição da adsorção sobre um sólido poroso requer um entendimento do comportamento do equilíbrio e do fenômeno de transferência de massa. Em princípio, a cinética de adsorção pode ser regida por diferentes processos:

- Difusão das moléculas de corante da solução para a superfície externa dos adsorventes (camada limite);
- Adsorção das moléculas do corante na superfície externa da partícula através de interações moleculares;
- Difusão das moléculas do corante da superfície externa para o interior da partícula (difusão efetiva);
- Adsorção no interior da partícula.

Um dos vários processos anteriores pode ser muito mais lento que outros e, neste caso, ele determina a taxa de adsorção. De outra forma, como a adsorção é exotérmica, o calor de adsorção deve ser removido por transferência de calor e uma diferença de

---

temperatura entre a partícula adsorvente e a fase fluida se apresenta, quando a adsorção acontece. A importância desta diferença de temperatura depende das taxas relativas de transferência de massa e calor. Porém, para a adsorção de sistemas líquidos, pode-se assumir, na maioria dos casos, que a transferência de calor é suficientemente rápida levando a que o gradiente de temperatura ao redor da partícula seja desprezível (Peruzzo, 2003).

Uma forma conveniente de descrever o transporte entre partículas é considerar o fenômeno como um processo difusivo, descritos pelas Leis de Fick. Esta é a forma mais amplamente usada e quase todos os modelos citados na literatura são baseados na representação Fickiana. Porém, desde que a verdadeira força motriz do processo difusivo é o gradiente de concentração, o modelo alternativo baseado nas equações de Maxwell – Stefan pode ser utilizado (Peruzzo, 2003).

---

---

# **MODELAGEM**

---

---

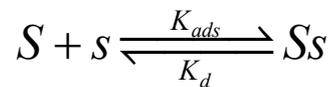
### 3. MODELAGEM

#### 3.1. MODELO DE LANGMUIR-FREUNDLICH

Esse modelo une a equação de Langmuir com o modelo de potência de Freundlich, para tentar representar da melhor forma os dados experimentais. O modelo de Langmuir assume cobertura da monocamada na superfície do adsorvente. Este contém várias considerações importantes:

- todas as moléculas são adsorvidas em sítios definidos na superfície do adsorvente;
- cada sítio pode ser ocupado por uma única molécula;
- a energia de adsorção é igual em todos os sítios;
- quando as moléculas adsorvidas ocupam sítios vizinhos, estas não interagem entre si.

A isoterma de Freundlich corresponde a uma distribuição exponencial de calores de adsorção. Os sistemas reais podem ser bem representados por este tipo de isoterma. A interação contaminante/adsorvente pode ser descrita pela equação abaixo:



Temos que:

$$[\text{Taxa de adsorção}] = k_{ads} C_{Bi} (1 - \theta)^n \quad (3.1)$$

$$[\text{Taxa de dessorção}] = k_d \theta^n \quad (3.2)$$

No equilíbrio temos:

$$\frac{dq}{dt} = [\text{Taxa de adsorção}] - [\text{Taxa de dessorção}] = 0 \quad (3.3)$$

Então:

$$k_{ads} C_{Bi} (1 - \theta)^n = k_d \theta^n \quad (3.4)$$

A equação (3.4) pode ser rearranjada de modo a fornecer a seguinte equação:

$$k_{ads} C_{Bi} \left(1 - \frac{q}{q_m}\right)^n = k_d \left(\frac{q}{q_m}\right)^n \quad (3.5)$$

Sendo  $C_{Bi}$  é a concentração do adsorbato na fase líquida no sistema em batelada (mg/L),  $k_{ads}$  é a constante de adsorção (L/g.min),  $k_d$  é a constante de dessorção (mg/g.min),  $\theta$  é a fração de cobertura,  $q$  é a capacidade de adsorção do sorbato (mg/g),  $n$  é a ordem do processo de adsorção e  $q_m$  é a máxima concentração do adsorbato adsorvido pelo adsorvente (mg/g).

A Equação (3.5) pode ser rearranjada de modo a fornecer a seguinte equação:

$$\frac{q_m}{q} = \frac{1}{\left(K_{eq}\right)^{\frac{1}{n}} \left(C_{Bi}\right)^{\frac{1}{n}}} + 1 \quad (3.6)$$

Sendo  $K_{eq}$  a constante de equilíbrio de adsorção (L/mg).

Expressando na forma linear a equação (3.6), obtém-se:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m \left(K_{eq}\right)^{\frac{1}{n}} \left(C_{Bi}\right)^{\frac{1}{n}}} + \frac{1}{q_m} \quad (3.7)$$

Então plotando o gráfico de  $1/q$  versus  $1/(C_{Bi})^{1/n}$ , obteremos o valor de  $1/q_m$ , o valor de  $n$  e o valor de  $K_{eq}$  será dado pela inclinação da reta.

Para prevermos a característica da isoterma de Langmuir pode-se utilizar o fator adimensional de separação do soluto na fase fluida  $RL$  (HEMATI, 1986), definido como:

$$RL = \frac{X(1-Y)}{Y(1-X)} \quad (3.8)$$

Onde são consideradas as seguintes relações:

$$X = \frac{C_{Bi}}{C_{Bi0}} \quad 0 \leq X \leq 1 \quad (3.9)$$

$$Y = \frac{q}{q_0^*} \quad 0 \leq Y \leq 1 \quad (3.10)$$

Sendo  $C_{Bi0}$  a concentração inicial do adsorbato na fase líquida no sistema em batelada (mg/L),  $q_0^*$  a capacidade inicial de adsorção do sorbato (mg/g),  $X$  a concentração reduzida do soluto na fase fluida e  $Y$  a concentração reduzida do soluto na fase adsorvida.

A Equação (3.8) pode ser rearranjada de modo a fornecer a seguinte equação:

$$Y = \frac{X}{RL + (1 - RL)X} \quad (3.11)$$

$$\frac{q}{q_m} = \frac{K_{eq} C_{Bi}}{1 + K_{eq} C_{Bi}} \quad (3.12)$$

$$\frac{q_0^*}{q_m} = \frac{K_{eq} C_{Bi0}}{1 + K_{eq} C_{Bi0}} \quad (3.13)$$

Dividindo a equação (3.12) pela equação (3.13), obtém-se:

$$\frac{q}{q_0^*} = \frac{(1 + K_{eq} C_{Bi0}) \frac{C_{Bi}}{C_{Bi0}}}{(1 + K_{eq} C_{Bi})} \quad (3.14)$$

Substituindo as equações (3.9) e (3.10) na equação (3.14), obtemos a seguinte relação:

$$Y = \frac{(1 + K_{eq} C_{Bi0}) X}{(1 + K_{eq} C_{Bi} X)} \quad (3.15)$$

A Equação (3.15) pode ser rearranjada de modo a fornecer a seguinte equação:

$$Y = \frac{X}{\frac{1}{(1 + K_{eq} C_{Bi0})} + \left[ 1 - \frac{1}{(1 + K_{eq} C_{Bi0})} \right] X} \quad (3.16)$$

Comparando as equações (3.11) e (3.16) determinamos a relação existente entre o fator adimensional de separação do soluto na fase fluida ( $RL$ ) com a constante de equilíbrio de

adsorção ( $K_{eq}$ ) e a concentração inicial do adsorbato na fase líquida no sistema em batelada ( $C_{Bi0}$ ) que é dada pela forma:

$$RL = \frac{1}{(1 + K_{eq} C_{Bi0})} \quad (3.17)$$

O fator  $RL$  indica a forma da isoterma como mostra a Tabela 3.1:

Tabela 3.1 – Fator  $RL$  para cada tipo de isotermas.

Valor de $RL$	Tipo de Isotherma
$RL > 1$	Não favorável
$RL = 1$	Linear
$0 < RL < 1$	Favorável
$RL = 0$	Irreversível

### 3.2. CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE LANGMUIR PARA A REMOÇÃO DO ADSORBATO DO EFLUENTE

Desenvolveu-se o modelo cinético considerando o processo de adsorção com a remoção de corante da mistura de efluente. Propõe-se como modelo cinético de adsorção de Langmuir, a expressão da taxa de remoção do adsorbato, como:

$$\frac{dq}{dt} = k_{ads} C_{Bi} (1 - \theta)^n - k_d \theta^n \quad (3.18)$$

Como  $\theta = \frac{q}{q_m}$ , temos para a equação (3.18):

$$\frac{dq}{dt} = k_{ads} C_{Bi} \left(1 - \frac{q}{q_m}\right)^n - k_d \left(\frac{q}{q_m}\right)^n \quad (3.19)$$

Onde,  $q$  é a quantidade de corante removida pontualmente, dada por:

$$q = \frac{(C_{B0} - C_{Bi})}{M_{ads}} V_{BL} \quad (3.20)$$

Sendo,  $C_{Bi}$  concentração residual do adsorbato na fase líquida no sistema em batelada (mg/L);  $C_{B0}$  concentração máxima de sítios de ligação trocáveis o que representa a concentração residual na fase sólida das espécies previamente ligada ao adsorvente (mg/L);  $V_{BL}$  o volume da solução no sistema em batelada (L);  $M_{ads}$  a massa do adsorvente (g) e  $(C_{B0} - C_{Bi})$  concentração na fase líquida da espécie previamente ligada ao adsorvente.

Efetuada-se um balanço de massa para o adsorbato na fase líquida do efluente tem-se:

$$-V_{BL} \frac{dC_{Bi}}{dt} = M_{ads} \frac{dq}{dt} \quad (3.21)$$

Sendo,  $dq/dt$  é a velocidade de adsorção (mg/min.g) e  $dC_{Bi}/dt$  a velocidade da variação da concentração do adsorbato (mg/min.L).

Um modelo que expressa a taxa de remoção do adsorbato do efluente está representado a seguir, através das relações entra as equações (3.19), (3.20) e (3.21), que resulta na equação (3.22):

$$-\frac{dC_{Bi}}{dt} = k_{ads} \frac{M_{ads}}{V_{BL}} \left[ C_{Bi} \left( 1 - \frac{(C_{B0} - C_{Bi}) V_{BL}}{M_{ads} q_m} \right)^n - \frac{1}{K_{eq}} \left( \frac{(C_{B0} - C_{Bi}) V_{BL}}{M_{ads} q_m} \right)^n \right] \quad (3.22)$$

### 3.3. ANÁLISE DINÂMICA DO PROCESSO LÍQUIDO-SÓLIDO

Aspectos dinâmicos relacionados à análise de sistemas de contato fluido-sólido têm merecido grande atenção tendo em vista as possibilidades da quantificação dos fenômenos que ocorrem nas operações gás-sólido e líquido-sólido. Fenômenos de transferência de

massa (difusão e transferência de massa global), de interação (adsorção e reação na superfície) podem ser quantificados através de seus parâmetros representativos e incluídos em modelos que venham a descrever o comportamento dos sistemas fluido-sólido.

A avaliação dinâmica experimental proposta para a avaliação do processo adsorptivo em estudo recorre às medidas de DTR utilizando o cloreto de potássio como traçador, aplicando-se pulso de concentração e medindo-se suas respostas na saída do leito fixo de adsorvente. O processo dinâmico pode ser descrito realizando-se balanços diferenciais de massa para um volume elementar de uma coluna de leito fixo, incluindo a fase fluida e o adsorvente dentro deste volume elementar, que são utilizados para o desenvolvimento de um modelo matemático, visando descrever o comportamento dinâmico do sistema (Peruzzo, 2003).

Considera-se um volume de controle, conforme esquematizado na Figura 3.1, através do qual escoam uma corrente fluida contendo as espécies a serem adsorvidas. Estas espécies transferem-se da fase fluida, que passa através do volume elementar à fase sólida contida neste volume. O volume elementar possui uma seção transversal circular, coincidente com a seção transversal da coluna, e a sua espessura está dada por um diferencial de altura.

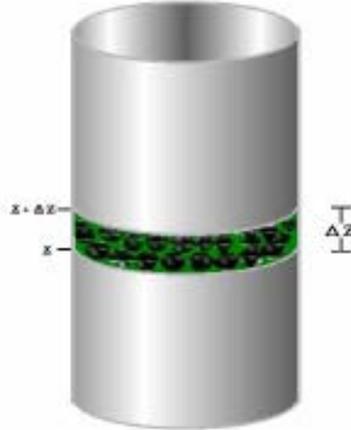


Figura 3.1 - Representação esquemática do volume de controle adotado para os balanços na unidade de leito fixo.

### 3.3.1. BALANÇO DE MASSA NA FASE LÍQUIDA

O acúmulo da espécie  $i$  na fase fluida é:

$$[\text{Acúmulo}] = \frac{\partial m_i}{\partial t} = \frac{\partial(C_{Di}V_{DV})}{\partial t} = V_{DV} \frac{\partial C_{Di}}{\partial t} \quad (3.23)$$

Sendo,  $C_{Di}$  a concentração do adsorbato na fase líquida no sistema dinâmico ( $\text{mg}/\text{cm}^3$ ) e  $V_{DV}$  o volume de vazios dentro do volume de controle no sistema dinâmico ( $\text{cm}^3$ ).

Define-se a variável  $\varepsilon_L$  (porosidade do leito) como:

$$\varepsilon_L = \frac{\text{Volume do espaço vazio}}{\text{Volume total do volume de controle}} = \frac{\text{Volume do líquido}}{\text{Volume total do volume de controle}} \quad (3.24)$$

Levando-se em consideração que o volume ocupado pela fase fluida é o volume de espaços vazios, tem-se:

$$\varepsilon_L = \frac{V_{DV}}{V_{DVC}} = \frac{V_{DL}}{V_{DVC}} \therefore \rightarrow V_{DL} = \varepsilon_L \cdot V_{DVC} \quad (3.25)$$

Sendo,  $V_{DVC}$  o volume correspondente ao volume de controle do leito no sistema dinâmico ( $\text{cm}^3$ );  $V_{DV}$  o volume de vazios dentro do volume de controle no sistema dinâmico ( $\text{cm}^3$ ) e  $V_{DL}$  o volume do líquido dentro do volume de controle no sistema dinâmico ( $\text{cm}^3$ ).

Substituindo-se a Equação (3.25) na Equação (3.23) tem-se:

$$[\text{Acúmulo}] = \frac{\partial m_i}{\partial t} = \varepsilon_L V_{DVC} \frac{\partial C_{Di}}{\partial t} \quad (3.26)$$

A taxa de massa total da espécie  $i$  na fase fluida entrando no volume de controle na direção  $Z$  é:

$$[\text{Taxa de massa que entra}] = \varepsilon_L A N_i \Big|_Z \quad (3.27)$$

Sendo,  $A$  a área da seção transversal da coluna ( $\text{cm}^2$ ).

A taxa de massa total da espécie  $i$  na fase fluida que sai do volume de controle na direção  $Z$  é:

$$[\text{Taxa de massa que sai}] = \varepsilon_L A N_i \Big|_{Z+\Delta Z} \quad (3.28)$$

A taxa de massa da espécie  $i$  adsorvida, ou seja, transferida da fase fluida para a fase adsorvente, é:

$$\left[ \begin{array}{l} \text{Taxa de massa} \\ \text{transferida da fase} \\ \text{fluida para a fase sólida} \end{array} \right] = \frac{\partial (\bar{q}_i V_{DS})}{\partial t} = V_{DS} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} \quad (3.29)$$

Sendo,  $\bar{q}_i$  a concentração da espécie química  $i$  na fase adsorvida ( $\text{mg/g}$ ) e  $V_{DS}$  o volume da fase sólida (adsorvente) dentro do volume de controle no sistema dinâmico ( $\text{cm}^3$ ).

O traço sobre a concentração da espécie  $i$  na fase adsorvida indica uma média da concentração da espécie  $i$  sobre todo o volume de partículas adsorventes.

O volume da fase sólida (adsorvente) no volume de controle no sistema dinâmico é definido como:

$$V_{DS} = (1 - \varepsilon_L) V_{DVC} \quad (3.30)$$

Substituindo-se a Equação (3.30) na Equação (3.29), tem-se:

$$\left[ \begin{array}{l} \text{Taxa de massa} \\ \text{transferida da fase} \\ \text{fluida para a fase s\u00f3lida} \end{array} \right] = (1 - \varepsilon_L) V_{DVC} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} \quad (3.31)$$

Utilizando-se as Equa\u00e7\u00f5es (3.26), (3.27), (3.28) e (3.31), obt\u00e9m-se a equa\u00e7\u00e3o da conserva\u00e7\u00e3o da esp\u00e9cie qu\u00edmica  $i$ , para a fase fluida:

$$\varepsilon_L V_{DVC} \frac{\partial C_{Di}}{\partial t} = \varepsilon_L AN_i|_Z - \varepsilon_L AN_i|_{Z+\Delta Z} - (1 - \varepsilon_L) V_{DVC} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} \quad (3.32)$$

Dividindo-se a Equa\u00e7\u00e3o (3.32) pelo volume de controle  $V_{DVC}$ , e aplicando-se o limite quando este volume tende a zero, obt\u00e9m-se a seguinte express\u00e3o:

$$\lim_{\Delta z \rightarrow 0} \left[ \varepsilon_L \frac{\partial C_{Di}}{\partial t} = - \left( \frac{\varepsilon_L N_i|_{Z+\Delta Z} - \varepsilon_L N_i|_Z}{\Delta z} \right) - \left( \frac{(1 - \varepsilon_L) \partial \bar{q}_i}{\partial t} \right) \right]$$

$$\varepsilon_L \frac{\partial C_{Di}}{\partial t} + \varepsilon_L \frac{\partial N_{iZ}}{\partial z} + (1 - \varepsilon_L) \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = 0 \quad (3.33)$$

Dividindo a Equa\u00e7\u00e3o (3.33) pela porosidade do leito  $\varepsilon_L$ , obt\u00e9m-se:

$$\frac{\partial C_{Di}}{\partial t} + \frac{\partial N_{iZ}}{\partial z} + \frac{(1 - \varepsilon_L)}{\varepsilon_L} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = 0 \quad (3.34)$$

O fluxo m\u00e1ssico total da esp\u00e9cie  $i$  na fase fluida do leito, na dire\u00e7\u00e3o  $Z$  ( $N_{iZ}$ ), \u00e9 dado pela soma de uma parcela convectiva e outra difusiva, de modo que:

$$N_{iZ} = u_Z C_{Di} - D_{Za} \frac{\partial C_{Di}}{\partial z} \quad (3.35)$$

Sendo,  $D_{Za}$  o coeficiente de dispers\u00e3o axial ( $\text{cm}^2/\text{min}$ ) e  $u_Z$  a velocidade intersticial na dire\u00e7\u00e3o  $Z$  ( $\text{cm}/\text{min}$ ).

Utilizando-se a Equa\u00e7\u00e3o (3.35), pode-se escrever que:

$$\frac{\partial N_{iZ}}{\partial z} = \frac{\partial (u_Z C_{Di})}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial z} \left( D_{Za} \frac{\partial C_{Di}}{\partial z} \right)$$

$$\frac{\partial N_{iZ}}{\partial z} = u_z \frac{\partial C_{Di}}{\partial z} - D_{za} \frac{\partial^2 C_{Di}}{\partial z^2} \quad (3.36)$$

Substituindo-se a Equação (3.36) na Equação (3.34), obtém-se:

$$\frac{\partial C_{Di}}{\partial t} + \frac{(1 - \varepsilon_L)}{\varepsilon_L} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} + u_z \frac{\partial C_{Di}}{\partial z} - D_{za} \frac{\partial^2 C_{Di}}{\partial z^2} = 0 \quad (3.37)$$

Expressando a velocidade intersticial na direção Z como:

$$u_z = \frac{U_z}{\varepsilon_L} \quad (3.38)$$

Sendo  $U_z$  a velocidade linear na direção Z (cm/min).

A solução da Equação (3.27) requer informações pertinentes à transferência de massa do componente i da fase fluida para a fase adsorvente (Peruzzo, 2003), métodos matemáticos adequados.

O mecanismo de transferência de massa de compostos orgânicos por adsorventes porosos (Peruzzo, 2003) envolve:

- a) Transporte de espécie química na superfície externa ao adsorvente (difusão no filme);
- b) Transporte do adsorbato nos poros do adsorvente;
- c) Adsorção do adsorbato na superfície interna do adsorvente.

### 3.3.2. BALANÇO DE MASSA NA FASE SÓLIDA

O balanço de massa da fase sólida pode ser elaborado segundo os seguintes mecanismos de análise:

- a) Balanço de massa da fase líquida em escoamento para a superfície sólida, tomando-se como mecanismo controlador a transferência de massa na superfície do sólido para o interior do sólido, aplicando a proposta da força motriz linear;

- b) Balanço de massa da fase líquida em escoamento para a superfície sólida, tomando-se como mecanismo controlador a transferência de massa na camada externa, aplicando a proposta da força motriz linear;

### 3.3.2.1. BALANÇO DE MASSA TOMANDO-SE COMO MECANISMO CONTROLADOR A TRANSFERÊNCIA DE MASSA NA SUPERFÍCIE DO SÓLIDO

O acúmulo da espécie  $i$  na fase sólida é:

$$\left[ \begin{array}{l} \text{Taxa de massa} \\ \text{transferida da fase} \\ \text{fluida para a fase sólida} \end{array} \right] = \frac{\partial(\bar{q}_i V_{DS})}{\partial t} = V_{DS} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} \quad (3.39)$$

A taxa mássica transferida da fase fluida para a fase sólida é dada por:

$$V_{DS} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = K_L (V_{DS} \dot{q}_i - V_{DS} \bar{q}_i) \quad (3.40)$$

Simplificando a equação (3.40), obtemos:

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = K_L (\dot{q}_i - \bar{q}_i) \quad (3.41)$$

Sendo,  $\dot{q}_i$  a concentração da espécie  $i$  na fase sólida em equilíbrio com a concentração da espécie na fase líquida (mg/g),  $\bar{q}_i$  a concentração da espécie  $i$  na fase adsorvida (mg/g) e  $K_L$  coeficiente global de transferência de massa ( $\text{min}^{-1}$ ).

### 3.3.2.2. BALANÇO DE MASSA TOMANDO-SE COMO MECANISMO CONTROLADOR A TRANSFERÊNCIA DE MASSA NA CAMADA EXTERNA

O acúmulo da espécie  $i$  na fase sólida é:

$$\left[ \begin{array}{l} \text{Taxa de massa} \\ \text{transferida da fase} \\ \text{fluida para a fase sólida} \end{array} \right] = \frac{\partial (\bar{q}_i \cdot V_{DS})}{\partial t} = V_{DS} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} \quad (3.42)$$

A taxa mássica transferida da fase fluida para a fase sólida é dada por:

$$V_{DS} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = K_L (V_{DS} \bar{q}_i - V_{DS} \dot{q}_i) \quad (3.43)$$

Simplificando a equação (3.43), obtemos:

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = K_L (\bar{q}_i - \dot{q}_i) \quad (3.44)$$

Considerando que as condições de equilíbrio da concentração da espécie  $i$  na fase adsorvida podem ser expressa como:

$$\bar{q}_i = k \bar{C}_{Di} \quad (3.45)$$

$$\dot{q}_i = k \dot{C}_{Di} \quad (3.46)$$

Sendo,  $k$  a constante de equilíbrio de adsorção, definida em função do adsorbato presente ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ),  $\bar{C}_{Di}$  a concentração da espécie  $i$  na fase sólida no sistema dinâmico ( $\text{mg}/\text{cm}^3$ ) e  $\dot{C}_{Di}$  a concentração da espécie  $i$  na fase líquida em equilíbrio com a fase sólida no sistema dinâmico ( $\text{mg}/\text{cm}^3$ ).

Aplicando as equações (3.45) e (3.46) na equação (3.44), obtemos:

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = K_L k (\bar{C}_{Di} - \dot{C}_{Di}) \quad (3.47)$$

Obtemos assim como resultado do balanço de massa na fase sólida a seguinte relação:

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = K_L (\dot{q}_i - \bar{q}_i) = K_L k (\bar{C}_{Di} - \dot{C}_{Di}) \quad (3.48)$$

### 3.3.3. CONDIÇÕES INICIAIS E DE CONTORNO

O sistema opera com as seguintes condições iniciais:

$$\bar{q}_i(z, 0) = 0 \quad (\text{adsorvente sem a presença do adsorbato no início da operação})$$

$$\dot{C}_{Di}(z, 0) = 0$$

$$\bar{C}_{Di}(0, t) = C_{D0} \quad (\text{composição constante do adsorbato na entrada do leito})$$

Na solução das equações diferenciais são utilizadas as condições de contorno de Dankwertz:

Para  $Z = 0$  ( $t > 0$ ):

O fluxo mássico total da espécie  $i$  imediatamente antes da entrada é igual ao fluxo mássico total da espécie  $i$  após a sua entrada no leito; matematicamente:

$$N_{it} \Big|_{Z=0^-} = N_{it} \Big|_{Z=0^+} \quad (3.49)$$

$$u_Z C_{Di} \Big|_{Z=0^-} = u_Z C_{Di} \Big|_{Z=0^+} - D_{Za} \frac{\partial C_{Di}}{\partial Z} \Big|_{Z=0^+} \quad (3.50)$$

Condição de contorno na entrada é mostrada na Figura 3.2.

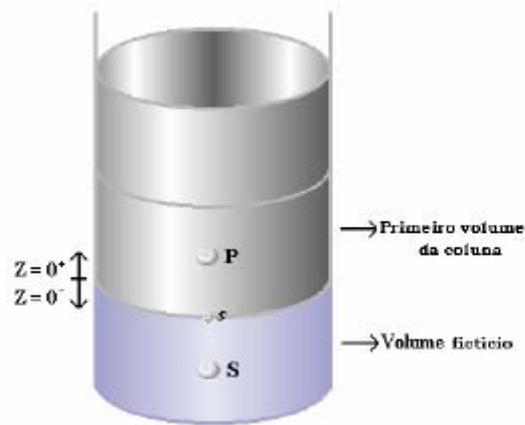


Figura 3.2: Representação esquemática da condição de contorno na entrada do leito.

Para  $Z = 0$  ( $t > 0$ ):

Na saída do leito, não há mais gradiente de concentração desta espécie; assim:

$$\left. \frac{\partial C_{Di}}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \rightarrow C_{DN} = C_{DP} \quad (3.51)$$

Portanto o valor da variável no ponto N do volume fictício é igual ao valor da variável no último volume real da coluna.

Condição de contorno na saída é mostrada na Figura 3.3.

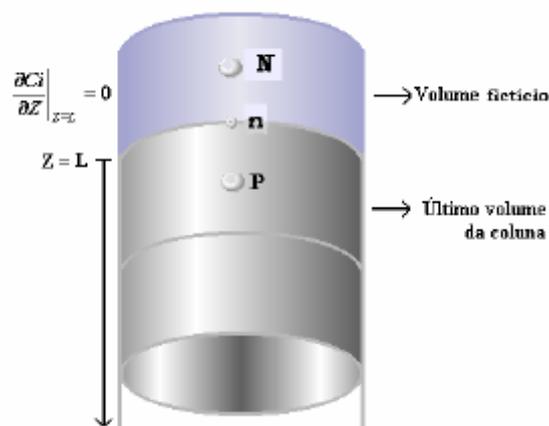


Figura 3.3: Representação esquemática da condição de contorno na saída do leito.

### 3.3.4. ANÁLISE DINÂMICA DE SISTEMAS PELA TÉCNICA DE DISTRIBUIÇÃO DE TEMPOS DE RESIDÊNCIA

Recorre-se à análise da distribuição dos tempos de residência (DTR) para a descrição do escoamento em sistemas não ideais, ou seja, em sistemas nos quais o escoamento não segue os perfis do tipo pistão ou mistura perfeita.

Procede-se à análise dinâmica de sistemas aplicando-se técnicas de medidas com traçadores para determinação da DTR, segundo os métodos de FOGLER (1999) e LEVENSPIEL (1999), os quais recorrem à introdução de reduzidos teores de um componente na corrente fluida de alimentação de um determinado sistema, buscando-se respostas em determinadas posições do referido sistema. A introdução do traçador produz uma perturbação de concentração ou da alteração da condutividade, a qual é avaliada com respostas em termos de concentração ou da alteração da condutividade ao longo do sistema.

Os principais tipos de sinais de perturbação para análise de um sistema dinâmico são o degrau positivo, degrau negativo e o impulso.

O degrau positivo consiste em elevar a concentração do traçador na corrente de alimentação do sistema, em um exato momento, para um determinado valor, mantendo-se este valor constante ao longo do tempo (regime estacionário). O perfil da resposta do traçador normalizada em função do tempo é a curva  $\{F(t)\}$ , sendo esquematizada na Figura 3.4, com  $C_0(t)$  a concentração deste no seio da fase fluida em regime estacionário:

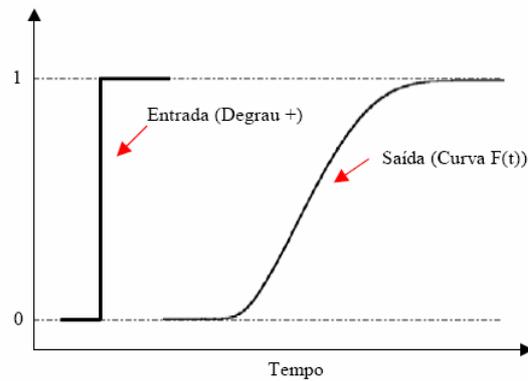


Figura 3.4 – Representação gráfica da perturbação e resposta tipo degrau positivo.

O degrau negativo consiste em diminuir o valor da concentração de alimentação para um determinado patamar até atingir um novo estado estacionário. A representação da resposta de concentração, normalizada em função do tempo é designada pela curva  $\{1 - F(t)\}$  e encontra-se representada na Figura 3.5, sendo  $C_0(t)$  a concentração do traçador no seio do fluido no instante da supressão da alimentação do traçador.

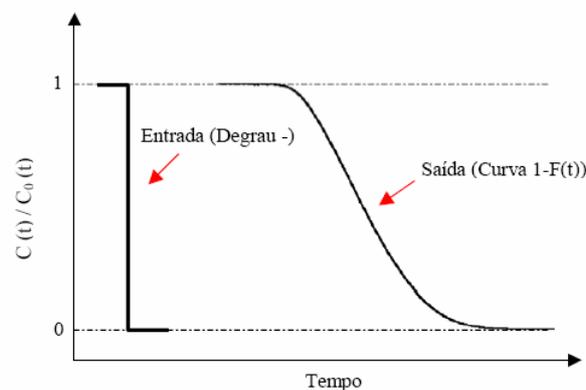


Figura 3.5 – Representação gráfica da perturbação e resposta tipo degrau negativo.

A perturbação e resposta do tipo impulso é representado pela adição de uma determinada quantidade do traçador de maneira instantânea. Este procedimento é denominado de normalização da distribuição. Na Figura 3.6 é representada a curva  $E$  de distribuição de tempo de residência de saída de um fluido escoando através do leito de

partículas na coluna. É conveniente representar a DTR do fluido de tal forma que a área sob a curva seja unitária, como apresentado na Equação (3.52).

$$\int_0^{\infty} E(t) dt = 1 \quad (3.52)$$

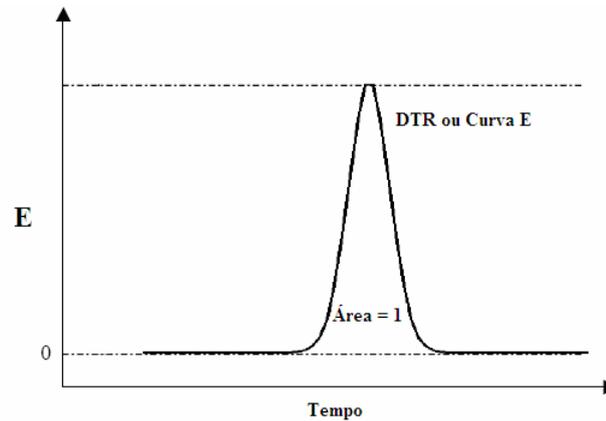


Figura 3.6 – Curva de distribuição de idade de saída, E, para um fluido escoando através de um leito de partícula numa coluna como resposta a um sinal de entrada tipo impulso ideal.

Introduzindo-se à entrada da corrente fluida o traçador na forma de um sinal pulsante ideal, tem-se o que é denominado de função Delta de Dirac ou impulso. A resposta obtida na forma normalizada de curva C denominada o sinal de resposta do traçador. A normalização é efetuada pela divisão de concentração medida pela vazão total  $Q$ . Na figura 3.7 está representada a curva C e suas propriedades.

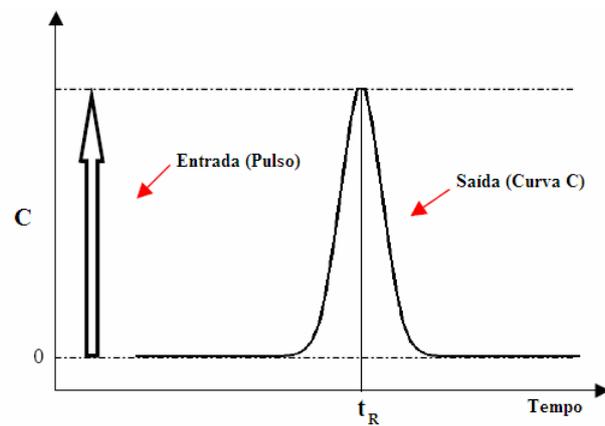


Figura 3.7 – Sinal da curva  $C$ , obtido como resposta a um sinal de entrada tipo pulso ideal.

Para relacionar  $E$  com  $C$  para o escoamento em regime permanente, é importante notar que a DTR para qualquer lote de fluido que entra deve ser a mesma que para qualquer lote que sai, para não contrariar a suposição de regime permanente. Se introduzirmos na coluna, no tempo  $t=0$ , um impulso de um fluido traçador, então a curva  $C$  registrará, para esse traçador, o instante no quais as moléculas saem da coluna. Isso quer dizer que a curva  $C$  representa a distribuição dos tempos de residência. Desde que a curva  $C$  representa a DTR para um lote particular de fluido que entra, ela pode também representar a DTR para qualquer outro lote, em particular. Dessa forma,  $C=E$ , e a curva  $C$  dá diretamente a distribuição dos tempos de residência.

Utilizando-se de procedimentos estatísticos, caracteriza-se a função de distribuição de tempos de residência (DTR) em termos de seus parâmetros tais como o tempo médio de distribuição, a dispersão do tempo médio e/ou cauda da distribuição. Os momentos da DTR são definidos da seguinte forma:

$$M_o = \int_0^{\infty} t^{km} E(t) dt \quad (3.53)$$

Onde  $km$  é a ordem do momento;  $km=1$  indica o tempo de retenção médio  $t_R$ , e  $km=2$  indica a variância  $\sigma^2$ , para o momento centrado em relação ao tempo de retenção médio.

Dessa forma, o primeiro momento é representado pela expressão:

$$Mo_1 = t_R = \frac{\int_0^{\infty} tC(t) dt}{\int_0^{\infty} C(t) dt} \quad (3.54)$$

O segundo por:

$$\sigma^2 = Mo_2 - (Mo_1)^2 = \frac{\int_0^{\infty} (t-t_R)^2 C(t) dt}{\int_0^{\infty} C(t) dt} = \frac{\int_0^{\infty} t^2 C(t) dt}{\int_0^{\infty} C(t) dt} - t_R^2 \quad (3.55)$$

Onde  $\sigma^2$  é a variância, que representa o quadrado da amplitude da distribuição e tem dimensão de tempo ao quadrado.

---

---

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

---

---

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

No presente capítulo está apresentado e descrito os materiais e técnicas utilizados e os métodos aplicados no desenvolvimento do processo de remoção de corantes em efluentes têxteis através do tratamento por adsorção com o carvão ativado em coluna de leito fixo. Adicionalmente, uma metodologia dinâmica foi aplicada para o processo de escoamento contínuo do líquido no leito fixo.

### 4.1. MATERIAIS

#### 4.1.1. ADSORVENTE

O adsorvente utilizado neste estudo foi o carvão ativado granulado do tipo CA 119 (1,68 a 0,42 mm) cedido gentilmente pela Indústria Química Carbomafra S/A. As propriedades físicas do adsorvente são apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Características físicas do adsorvente.

Características	
Número de Iodo	925 mgI <sub>2</sub> /gCa
Cinzas	8,56%
Umidade	4,49%
Densidade Aparente	0,48 g/cm <sup>3</sup>
pH	Alcalino

#### 4.1.2. ADSORBATO

O adsorbato utilizado neste estudo é o corante Preto Remazol B 133%, cedido gentilmente pela empresa DyStar do Brasil, empresa fabricante de pigmentos e corantes para indústrias têxteis. O corante foi fornecido na forma de neopó sendo sua estrutura é apresentada na Figura 2.1.

#### 4.1.3. REAGENTES UTILIZADOS

Os reagentes utilizados nos processos de adsorção em reator batelada e em coluna de leito fixo são apresentados na Tabela 4.2. Os reagentes utilizados são de grau analítico.

Tabela 4.2 – Reagentes utilizados no trabalho.

Reagente	Procedência
Fosfato de Sódio Bibásico ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )	VETEC – Química Fina Ltda.
Fosfato de Potássio Monobásico ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )	VETEC – Química Fina Ltda.
Ácido Fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )	VETEC – Química Fina Ltda.
Hidróxido de Sódio (NaOH)	VETEC – Química Fina Ltda.
Cloreto de Potássio (KCl)	VETEC – Química Fina Ltda.

#### 4.1.4. EQUIPAMENTOS

Os equipamentos utilizados no estudo dos processos de adsorção em reator batelada e em coluna de leito fixo são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Equipamentos utilizados no trabalho.

Equipamento	Marca
Balança Digital	SCIENTECH, com precisão $10^{-4}$
Peneiras	Tyler (ASTM)
Chapa de aquecimento com agitador magnético	FANEM
Estufa de secagem	FANEM modelo 315 SE
Medidor de pH	PROCYON, modelo 310
Espectrofotômetro UV/VIS	Spectronic 70 Bausch & Lomb
Bomba peristáltica	Heidolph PD 5002
Condutivímetro	Mettler Toledo MC 226
Microcomputador	DELL
Vidraria de uso geral	PYREX

## 4.2. MÉTODOS

### 4.2.1. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES

A solução aquosa padrão de Preto Remazol B 133% foi preparada para ser usada neste estudo a partir da pesagem de uma quantidade corrigida correspondente a concentração de 100%, para a preparação de uma solução padrão específica. A partir da solução padrão, todas as soluções destinadas para o uso na determinação das isotermas de adsorção e das curvas de “Breakthrough” na coluna de adsorção foram preparadas por cuidadosa diluição da solução padrão, levando em conta o ajuste do pH nos níveis desejados.

As soluções tampões utilizadas no controle do pH no estudo do processo de adsorção em reator batelada e em coluna de leito fixo são apresentadas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Soluções tampões utilizadas no trabalho.

pH de estudo	Solução Tampão
pH 5	Fosfato de Potássio Monobásico 0,1N e Hidróxido de Sódio 0,1N
pH 7	Fosfato de Sódio Bibásico 0,1N e Ácido Fosfórico 0,1N
pH 9	Fosfato de Sódio Bibásico 0,1N e Ácido Fosfórico 0,1N

#### **4.2.2. PREPARAÇÃO DO ADSORVENTE CARVÃO ATIVADO**

O carvão ativado foi lavado com água destilada quente, seco em estufa de secagem a 100°C por 24 horas.

O tamanho médio das partículas do carvão ativado foi determinado através do peneiramento de 60 g da amostra em uma série normal de peneiras, compreendendo as aberturas de 10 mesh, 12 mesh, 14 mesh, 20 mesh e 28 mesh.

#### **4.2.3. MÉTODOS ANALÍTICOS**

Neste estudo, a espectrofotometria de absorção foi utilizada para a determinação quantitativa da concentração do adsorbato. O espectrofotômetro Spectronic 70 Bausch & Lomb foi utilizado para a determinação da concentração do corante tanto nos experimentos em batelada que visaram à determinação das isothermas de equilíbrio como nos experimentos contínuos nas colunas. O valor experimental de 597 nm foi encontrado como

o máximo valor de absorção para o corante Preto Remazol B 133%. Como a absorbância segue a lei de Lambert-Beer, foi possível se obter previamente uma curva de calibração de absorbância versus concentração.

#### **4.2.4. ESTUDO CINÉTICO DE ADSORÇÃO DO CORANTE PRETO REMAZOL B 133% EM REATOR BATELADA**

Os estudos cinéticos de adsorção foram conduzidos em um sistema de reator batelada de capacidade de 1 litro, de acordo com a Figura 4.1, cuja fase fluida continha apenas uma espécie. Foram realizados experimentos de adsorção para determinar o pH ideal para o processo de adsorção do adsorvente, que consistiu em colocar 10 g do carvão ativado, em contato com 0,5 litros de soluções de corante a 10 mg/L variando o pH dessas soluções em 5, 7 e 9 com solução tampão de à temperatura de 30°C durante 120 min sob agitação mecânica com velocidade de 300 rpm. Durante este período foram retiradas alíquotas de 6 mL do reator batelada e analisadas no espectrofotômetro para se verificar a variação da concentração da solução. Após o estudo do pH ideal de adsorção, foram realizados experimentos variando, desta vez, a massa do adsorvente em 5, 10, 15 e 20 g e mantendo-se a temperatura, tempo de adsorção e agitação mecânica inalterados conforme o estudo anterior. O pH ideal de adsorção utilizado será o obtido a partir dos resultados do estudo anterior. O estudo cinético consistiu em colocar 0,5 litro de solução de corante preto Remazol B 133% variando sua concentração em 10, 20, 30, 40 50 e 60 mg/l, mantendo-se o pH ideal de adsorção, à temperatura de 30°C durante 180 min sob agitação mecânica com velocidade de 300 rpm, em contato com a massa ideal de adsorvente. Em intervalos de tempo previamente definidos foram retiradas alíquotas de 6 mL do reator. As

concentrações residuais de corante dessas alíquotas foram determinadas por espectrofotometria.

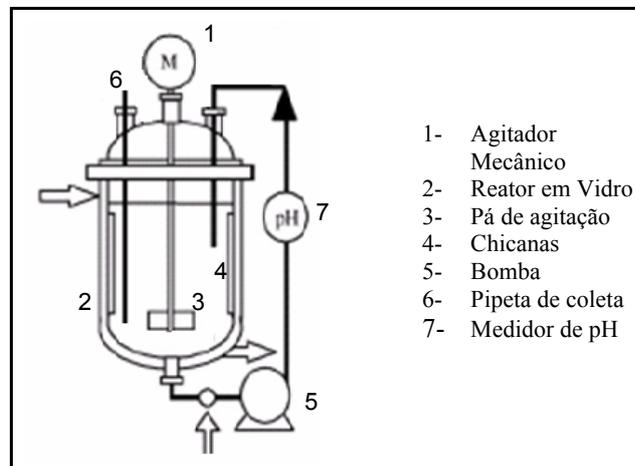


Figura 4.1 – Reator mecanicamente agitado.

#### 4.2.4. ESTUDO DE EQUILÍBRIO DA ADSORÇÃO DO CORANTE PRETO REMAZOL B 133% EM REATOR BATELADA

A isoterma de equilíbrio de adsorção para os adsorvente carvão ativado foi obtida utilizando experimentos em reator batelada de capacidade de 1 litro de acordo com a Figura 4.1. O estudo é realizado através da adsorção do corante a diferentes concentrações iniciais que variaram de 10 a 60 mg/l, massa ideal de adsorvente (5g), mantendo-se o pH 7 com solução tampão Fosfato de Sódio Bibásico 0,1N e Ácido Fosfórico 0,1N, à temperatura de 30°C e agitação mecânica de 300 rpm. Após o tempo de equilíbrio determinado precedentemente no estudo cinético, foram retiradas alíquotas do reator e as concentrações residuais de corante foram determinadas no espectrofotômetro Spectronic 70 Bausch & Lomb no comprimento de onda 597nm. Os parâmetros do modelo de Langmuir-Freundlich foram ajustados de modo a representar o comportamento do processo adsortivo.

#### 4.2.5. ESTUDO DA DISTRIBUIÇÃO DO TEMPO DE RESIDÊNCIA EM COLUNA DE LEITO FIXO

Os estudos dinâmicos em coluna de leito fixo foram realizados de acordo com o esquema apresentado na Figura 4.2, e suas características apresentadas na Tabela 4.5.

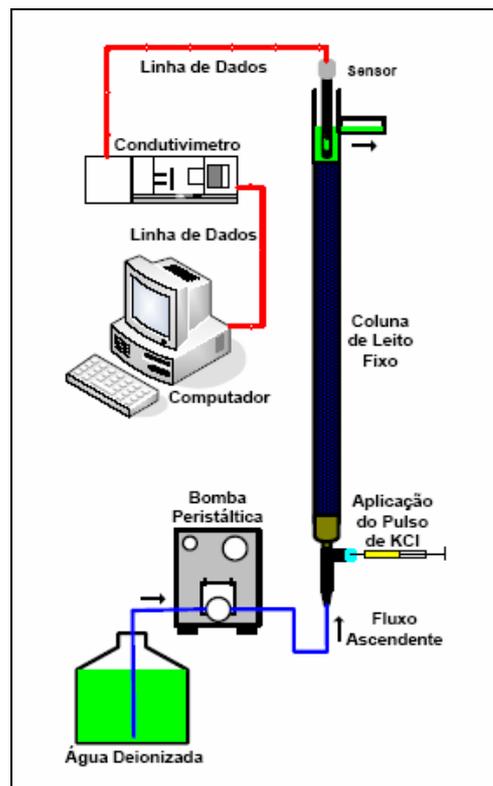


Figura 4.2 – Montagem experimental da avaliação dinâmica da coluna.

Tabela 4.5 – Características da Coluna.

Parâmetros	Características
Diâmetro da coluna (cm)	1,8000
Altura da coluna (cm)	90,0000
Massa de adsorvente (g)	125,3245
Altura do recheio (cm)	80,0000

Às análises dinâmicas do sistema foram realizadas com a coluna acoplada a um sistema de alimentação através de uma bomba peristáltica. Mediante aplicação da solução de cloreto de potássio (KCl) a 0,005M, como traçador, aplicando-se pulso na condutividade do sistema a qual foi avaliada com respostas em termos de condutividade no final do sistema, para a determinação da DTR. As análises foram realizadas sob as vazões de 4 a 21 cm<sup>3</sup>/min. Utilizando-se de procedimentos estatísticos (LEVENSPIEL, 1999), caracteriza-se a função de distribuição de tempos de residência (DTR) em termos de seus parâmetros tais como o tempo médio de distribuição, a dispersão do tempo médio e/ou cauda da distribuição.

Os momentos da DTR representado pelas Equações (3.54) e (3.55) em suas formas discretizadas podem ser representados por:

$$t_R = \frac{\sum t_i C_i \Delta t_i}{\sum C_i \Delta t_i} \quad (4.1)$$

$$\sigma^2 = \frac{\sum (t_i - t_R)^2 C_i \Delta t_i}{\sum C_i \Delta t_i} = \frac{\sum t_i^2 C_i \Delta t_i}{\sum C_i \Delta t_i} - t_R^2 \quad (4.2)$$

Onde  $t_R$  é o tempo de retenção médio (min),  $C_i$  o sinal de resposta do traçador em cada intervalo de tempo ( $\mu\text{cm}$ ),  $t_i$  o tempo referente a cada medida de resposta do traçador (min) e  $\sigma^2$  variância ou medida de espalhamento da curva ( $\text{min}^2$ ).

#### 4.2.6. ESTUDO DA ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO

Os estudos de adsorção em coluna de leito fixo foram realizados de acordo com o esquema mostrado na Figura 4.3, com suas características apresentadas na Tabela 4.5. Os experimentos de adsorção foram realizados em uma coluna acoplada a um sistema de

alimentação através de uma bomba peristáltica. A solução líquida contendo o adsorbato corante Preto Remazol B 133% foi percolada de baixo para cima mediante vazões de 21,08 e 14,55cm<sup>3</sup>/min. Amostras foram retiradas em intervalos que variam de 20 minutos até 12 horas, com suas concentrações residuais determinadas por espectrofotometria.

Os experimentos foram realizados até que a coluna atingisse uma saturação de 70% da concentração de alimentação. A partir dos dados coletados, obtiveram-se as curvas de “Breakthrough” experimentais as quais foram confrontadas posteriormente com os resultados obtidos através da solução do modelo matemático.

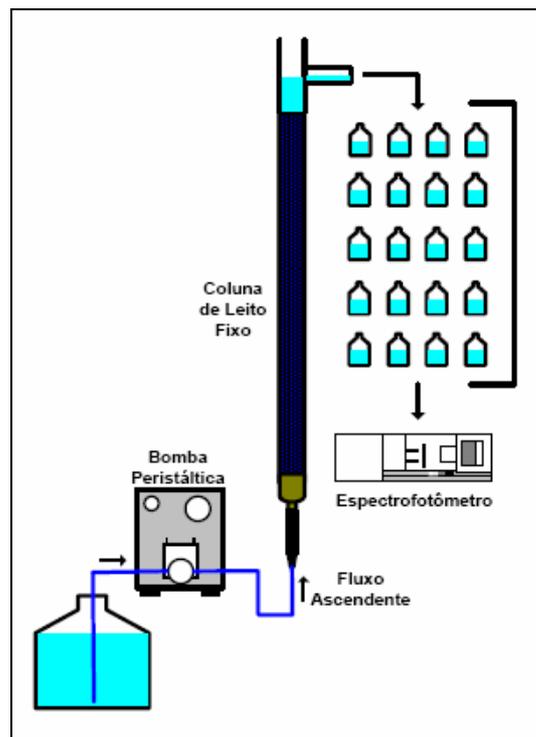


Figura 4.3 – Montagem experimental da adsorção em coluna de leito fixo.

#### 4.2.7. DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE DO LEITO

A porosidade do leito de carvão ativado utilizado como adsorvente, ou seja, a relação entre o volume dos espaços entre partículas e o volume total do sistema fluido-sólido, pode ser determinada da seguinte forma:

$$\varepsilon_L = 1 - \frac{W}{\rho_{aparente} \cdot V_{DVC}} \quad (4.3)$$

Onde  $W$  é a massa de adsorvente no leito (g) e  $\rho_{aparente}$  a densidade aparente do leito ( $\text{g/cm}^3$ ).

#### 4.2.8. DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE GLOBAL DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA NO PROCESSO DINÂMICO EM COLUNA DE LEITO FIXO

A constante global de transferência de massa ( $K_L$ ) pode ser determinada através da equação abaixo:

$$K_L = 10,9 \frac{u_z (1 - \varepsilon_L)}{\bar{D}_{PM}} \left( \frac{D_e}{\bar{D}_{PM} u_z} \right)^{0,51} \left( \frac{D_e \rho_a}{\mu_a} \right)^{0,16} \quad (4.4)$$

Aplicando convenientemente as variáveis como se segue:  $\rho_a$  a densidade da água a 20°C ( $\text{g/cm}^3$ ),  $\mu_a$  a viscosidade da água a 20°C (centipoise),  $u_z$  a velocidade intersticial na direção Z (cm/min) convenientemente utilizada em cm/s,  $\bar{D}_{PM}$  é o diâmetro médio das partículas de carvão ativado (mm) convenientemente utilizada em cm e  $D_e$  é o coeficiente de difusão efetivo ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ).

---

---

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

---

---

## 5. RESULTADO E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos das análises do processo de remoção do corante Preto Remazol B 133% por adsorção utilizando carvão ativo como adsorvente em coluna de leito fixo. Os parâmetros associados à cinética e ao equilíbrio de adsorção foram determinados através do modelo de Langmuir-Freundlich, a eficiência de adsorção foi quantificada pela medida da concentração do corante efluente por método calorimétrico, como também o perfil hidrodinâmico da coluna segundo distribuição do tempo de residência (DTR). Os dados experimentais foram comparados com modelos de dispersão axial, empregando-se para tanto parâmetros de equilíbrio coletados nos experimentos em batelada.

### 5.1. ESTUDO ESPECTROFOTOMÉTRICO DO CORANTE PRETO REMAZOL B 133%

A análise da concentração de corante Preto Reamazol B 133% em soluções aquosas envolve a determinação da absorção através da análise espectrofotométrica em espectro de absorção. O valor do comprimento de onda no qual a absorção é máxima corresponde a  $\lambda=597$  nm. Para a determinação quantitativa da concentração de corante das soluções aquosas, foi obtida a curva de calibração que relaciona a concentração com a absorbância em faixas lineares da Lei de Beer. Foram estudadas três condições experimentais:

- a) Condição experimental 1: Soluções do corante em pH = 5;
- b) Condição experimental 2: Soluções do corante em pH = 7;
- c) Condição experimental 3: Soluções do corante em pH = 9.

A Figura 5.1 apresenta a curva de calibração obtida através das concentrações relacionadas às respectivas médias dos resultados das absorvâncias obtidas nas condições experimentais 1, 2 e 3. Onde Abs é a absorvância e C é a concentração em mg/L.

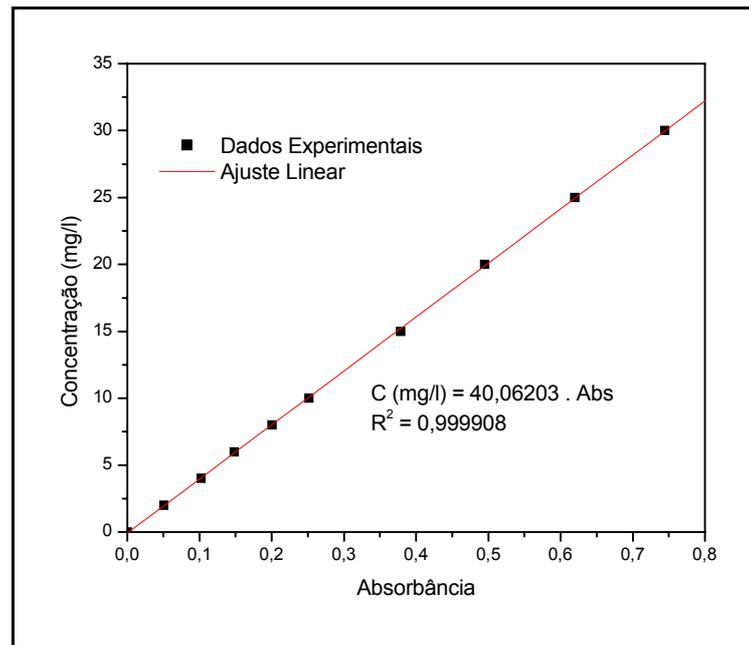


Figura 5.1 – Curva de calibração para o corante Preto Remazol B 133%.

## 5.2. CÁLCULO DO DIÂMETRO MÉDIO DAS PARTÍCULAS DO LEITO DE CARVÃO ATIVADO

A formulação utilizada para o cálculo do diâmetro das partículas do leito de carvão ativado foi a indicada por MCCABE *et al.* (2001) e encontra-se expressa pela equação (5.1):

$$\bar{D}_{PM} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \left( \frac{x_i}{\bar{D}_{pi}} \right)} \quad (5.1)$$

$$\bar{D}_{pi} = \frac{D_p^{i-1} + D_p^i}{2} \quad (5.2)$$

Onde  $\bar{D}_{PM}$  é o diâmetro médio das partículas de carvão ativado,  $x_i$  é a fração de amostra de carvão ativado retida na peneira ( $i$ ) e  $\bar{D}_{pi}$  é o diâmetro médio aritmético da abertura entre a peneira ( $i - 1$ ) e a peneira ( $i$ ). Os resultados da análise granulométrica realizado na série de peneiras com abertura entre 10 e 28 mesh encontram-se na Tabela 5.1:

Tabela 5.1 – Análise granulométrica da amostra de carvão ativado.

$i$	Mesh	$D_p^{(i)}$ (mm)	$\bar{D}_{pi}$ (mm)	$m_{ci}$ (g)	$x_i$	$x_i/\bar{D}_{pi}$ (mm <sup>-1</sup> )
1	10	1,6800	-	0,0000	0,0000	0,0000
2	12	1,4100	1,5450	2,7727	0,0463	0,0299
3	14	1,1800	1,2950	18,9416	0,3160	0,2440
4	20	0,8370	1,0085	33,0093	0,5506	0,5460
5	28	0,5920	0,8860	5,2254	0,0872	0,0984
Total	-	-	-	59,9490	1,0000	0,9183

Através da aplicação da equação (5.1) nos resultados da análise granulométrica da amostra de carvão ativado expresso na Tabela 5.1, obteve-se um diâmetro médio das partículas de carvão ativado do leito adsorvente de 1,0890 mm (0,1089 cm).

### 5.3. INFLUÊNCIA DO pH NA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

A Tabela 5.2 apresenta à influência da protonação (pH) na adsorção do corante Preto Remazol B 133%, a 30°C. Na condição de pH 7 o adsorvente carvão ativado apresenta maior capacidade de adsorção utilizando-se uma concentração inicial de 10mg/L como referência e uma massa fixa de carvão ativado de 10g, volume da solução de corante de 0,5L, velocidade de agitação de 300rpm e temperatura de 30°C.

A escolha da faixa de pH foi definida de acordo com a RESOLUÇÃO CONAMA Nº 357 de 17 de março de 2005 que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. É definida, no Capítulo IV em seu Artigo 34, que a faixa de pH entre 5 a 9 como condições padrão de lançamento previsto para efluentes de qualquer fonte poluidora lançados direta e indiretamente nos corpos de águas.

Tabela 5.2 – Influência do pH na adsorção do corante Preto Remazol B 133%.

pH	Capacidade de Adsorção (mg/g)
5	0,4345
7	0,4549
9	0,4134

A Figura 5.2 apresenta o perfil da capacidade de adsorção com o tempo adsorvido, sob a superfície do carvão ativado, considerando soluções de corante em função do pH.

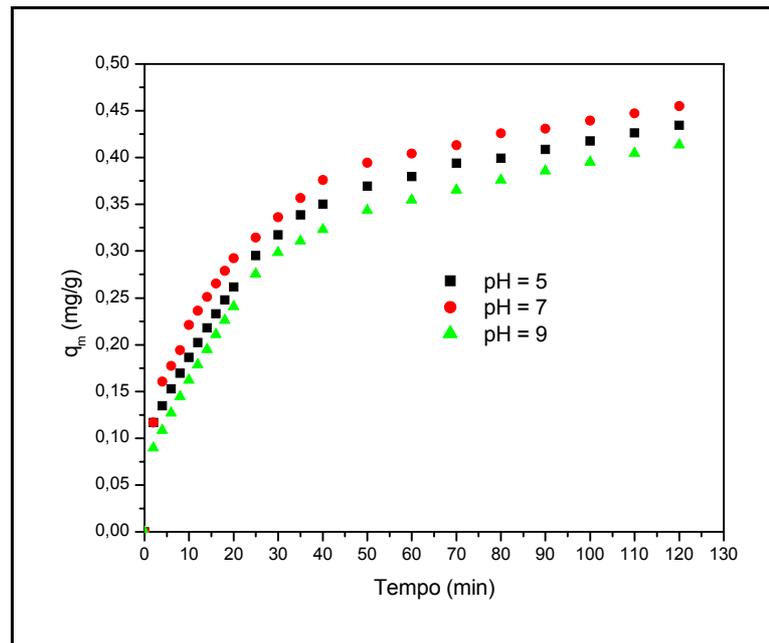


Figura 5.2 – Influência da capacidade de adsorção do carvão ativado em função do tempo, sobre diversos valores de pH. Condições operacionais:  $M_{ads} = 10g$ ;  $C_{Bi0} = 10mg/L$ ;  $V_{BL} = 0,5L$ ; Agitação 300rpm;  $T = 30^{\circ}C$ .

Observou-se que a condição de pH neutro da solução de corante proporcionou uma maior capacidade de adsorção, isto pode ser explicado pela presença de maior concentração de cátions  $H^+$  em valores de pH ácidos e  $OH^-$  em valores de pH alcalinos, comparativamente ao pH neutro, os quais competem junto com o corante protonado pelos sítios carboxílicos e carbonílicos disponíveis na superfície do carvão. Para o caso específico dos íons  $H^+$ , estes são ligados aos grupos que contém oxigênio dentro do carvão e proporcionam sítios ideais para a formação de aglomerados adsorvidos de água por pontes de hidrogênio, diminuindo assim os sítios disponíveis para a adsorção do corante. Em pH neutro estes efeitos são minimizados pela menor quantidade destes íons que favorecem a competição por sítios ativos do carvão ativado.

Apresenta-se na Figura 5.3 o efeito global da influência do pH na capacidade de adsorção do corante Preto Remazol B 133% na superfície do carvão ativado. Observa-se que a condição de máxima adsorção situa-se em torno  $\text{pH} = 7$ .

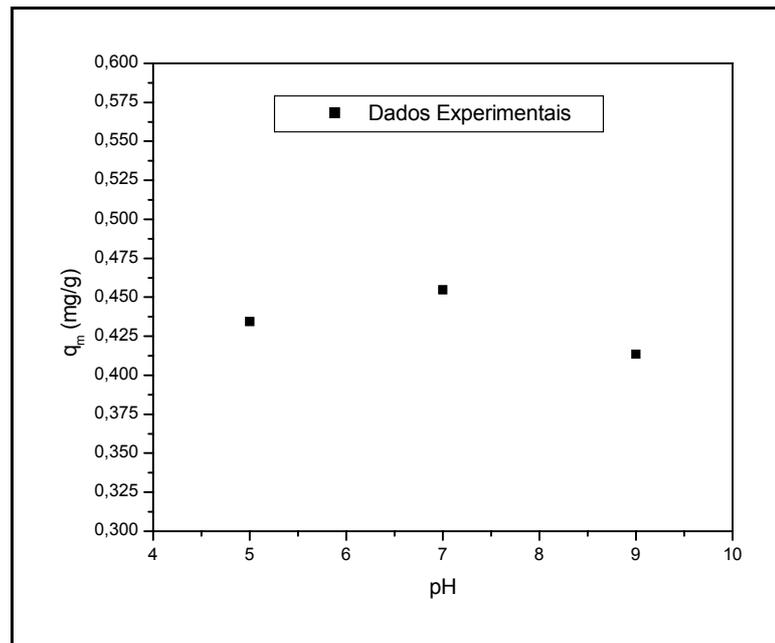


Figura 5.3 – Efeito do pH sobre a quantidade de corante adsorvida. Condições operacionais:  $M_{ads} = 10\text{g}$ ;  $C_{Bi0} = 10\text{mg/L}$ ;  $V_{BL} = 0,5\text{L}$ ; Agitação 300rpm;  $T = 30^\circ\text{C}$ ; tempo de contato de 120 min.

#### 5.4. EFEITO DA MASSA DE ADSORVENTE

A massa do carvão ativado utilizado como adsorvente desempenhou um papel importante no processo de adsorção, como pode ser observado na Tabela 5.3 e nas Figuras 5.4, 5.5 e 5.6. O efeito da massa do adsorvente, na capacidade de adsorção do corante preto Remazol B 133%, possui condição de máxima adsorção em 5g para as condições operacionais de  $\text{pH} = 7$ , concentração inicial de corante de 10mg/L, volume da solução de

corante de 0,5L, velocidade de agitação de 300rpm, temperatura de 30°C e tempo de contato de 120 min.

Tabela 5.3 – Influência da massa do adsorvente na adsorção do corante Preto Remazol B 133%.

$M_{ad}$	Capacidade de Adsorção (mg/g)
5g	0,6589
10g	0,4549
15g	0,3099
20g	0,2324

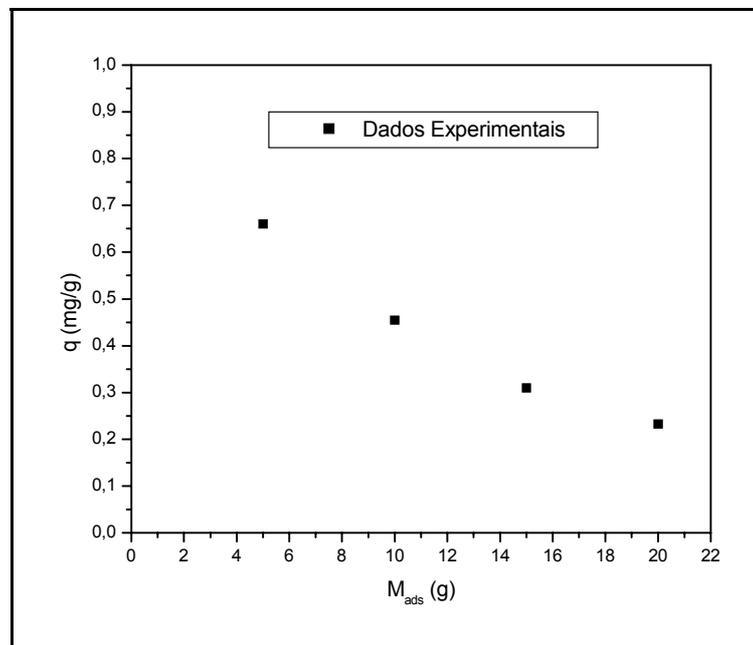


Figura 5.4 - Efeito da massa do adsorvente sobre a quantidade de corante adsorvida.

Condições operacionais: pH = 7;  $C_{Bi0}$  = 10mg/L;  $V_{BL}$  = 0,5L; Agitação 300rpm; T = 30°C;

Tempo de contato de 120 min.

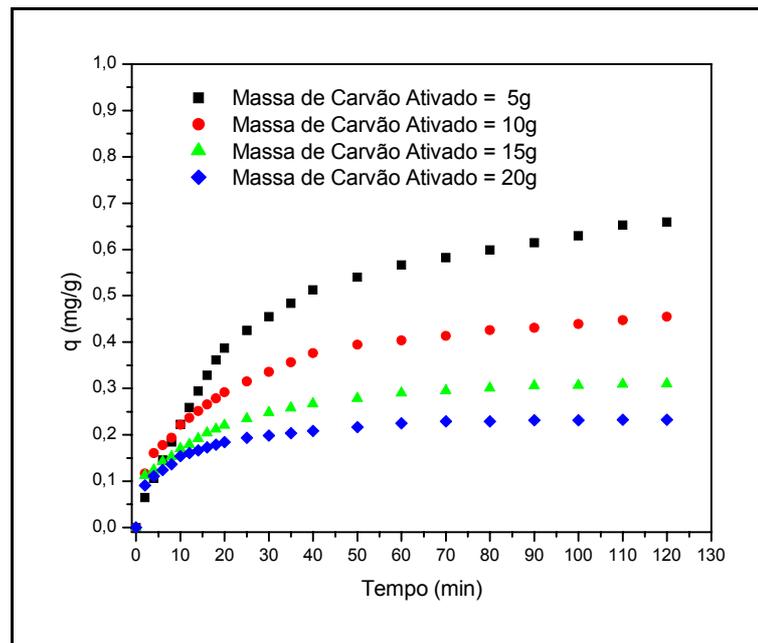


Figura 5.5 – Efeito da massa do adsorvente sobre a quantidade adsorvida de corante em função do tempo. Condições operacionais: pH = 7;  $C_{Bi0} = 10\text{mg/L}$ ;  $V_{BL} = 0,5\text{L}$ ; Agitação 300rpm;  $T = 30^\circ\text{C}$ .

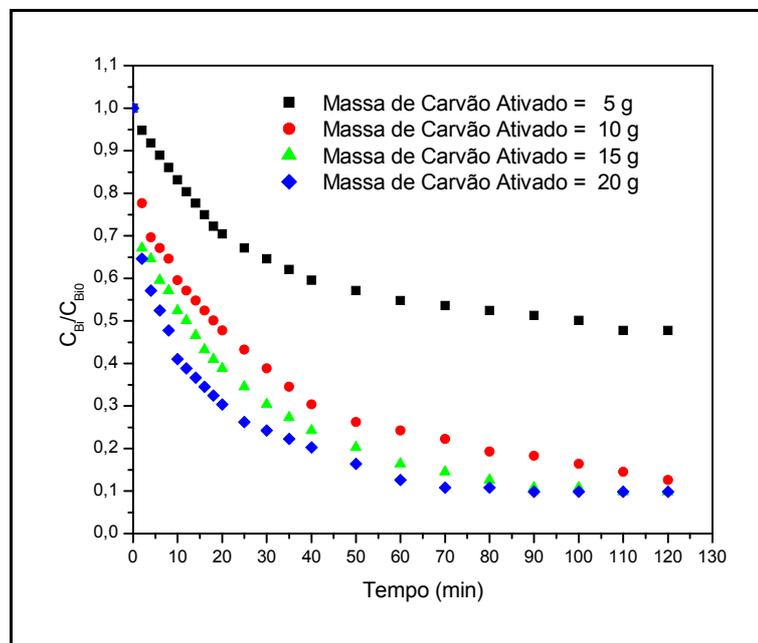


Figura 5.6 – Influência da concentração normalizada do corante Preto Remazol B 133% em função do tempo sobre diversas massas de carvão ativado. Condições operacionais:

pH = 7;  $C_{Bi0} = 10\text{mg/L}$ ;  $V_{BL} = 0,5\text{L}$ ; Agitação 300rpm;  $T = 30^\circ\text{C}$ .

Esta dependência da massa sugere uma competição dos íons e prótons do corante pelos mesmos sítios de ligação. Este fato foi mais acentuado no valor de pH na faixa da neutralidade, logo devido à condição de máxima adsorção estar localizada dentro da faixa de pH legal de lançamento exigida pelos órgãos ambientais, os estudos da adsorção do corante Preto Remazol B 133% foram efetuados nestas condições de pH.

### **5.5. CINÉTICA DE ADSORÇÃO PARA O CORANTE PRETO REMAZOL B 133%**

As curvas cinéticas obtidas durante os experimentos são mostradas na Figura 5.7. Os resultados obtidos confirmam que quanto maior a concentração do corante menor o percentual de adsorção, ocorrendo à saturação da superfície do carvão ativado utilizado como adsorvente, e de acordo com as suas condições operacionais, de pH = 7, volume da solução de corante de 0,5L, velocidade de agitação de 300rpm, temperatura de 30°C, concentração inicial do corante e massa de carvão ativado igual a 5g.

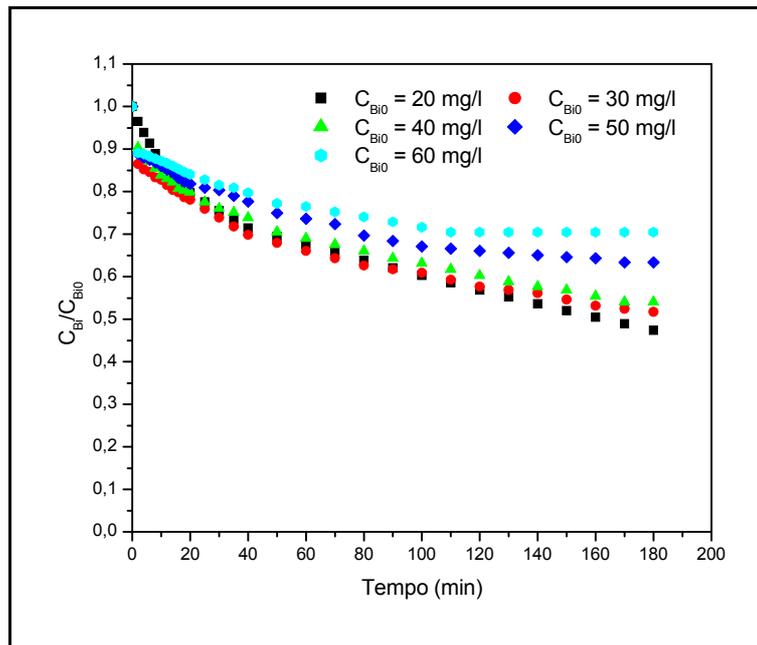


Figura 5.7 – Cinética de adsorção para o corante Preto Remazol B 133%. Condições operacionais:  $pH = 7$ ;  $M_{ads} = 5g$ ;  $V_{BL} = 0,5L$ ; Agitação 300rpm;  $T = 30^{\circ}C$ .

A Figura 5.8 mostra o comportamento pontual da remoção do corante Preto Remazol B 133% para o carvão ativado utilizado como adsorvente. Observa-se que logo nos primeiros minutos ocorre uma máxima adsorção conforme o maior declive da curva cinética e que a partir de 30 minutos atingindo a concentração de equilíbrio e capacidades máximas de adsorção em torno dos 180 minutos.

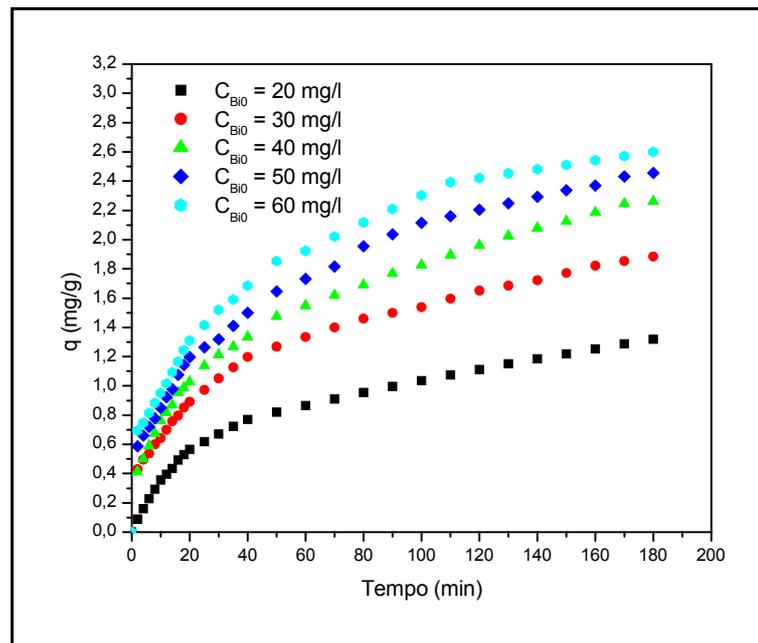


Figura 5.8 – Fração adsorvida de remoção do corante Preto Remazol B 133% em função do tempo. Condições operacionais: pH = 7;  $M_{ads} = 5$ g;  $V_{BL} = 0,5$ L; Agitação 300rpm; T = 30°C.

## 5.6. EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Durante a cinética de adsorção do corante Preto Remazol B 133% foram obtidos os resultados para a realização do estudo de equilíbrio de adsorção. A Figura 5.9 representa as isotermas obtidas para o carvão ativado utilizado como adsorvente que foram obtidas de acordo com as condições operacionais de pH = 7, volume da solução de corante de 0,5L, velocidade de agitação de 300rpm, temperatura de 30°C, massa de carvão ativado igual a 5g e concentrações iniciais de corante de 20, 30, 40, 50, e 60 mg/L.

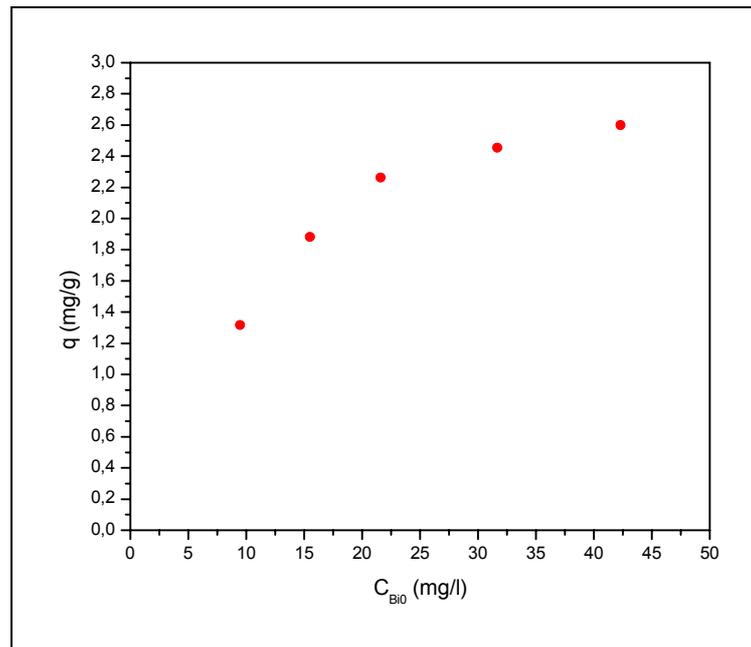


Figura 5.9 – Isoterma de equilíbrio de adsorção do corante Preto Remazol B 133% sobre carvão ativado. Condições operacionais: pH = 7;  $M_{ads} = 5g$ ;  $V_{BL} = 0,5L$ ; Agitação 300rpm;

$$T = 30^{\circ}C.$$

Existem diversos modelos para isotermas de equilíbrio, sendo o modelo de adsorção de Langmuir-Freundlich, que une a Equação de Langmuir com o modelo de potência de Freundlich, o que será utilizado para tentar representar da melhor forma a descrição do equilíbrio do sistema corante-adsorvente mostrado na equação (3.6) anteriormente.

$$q = \frac{q_m (K_{eq})^{\frac{1}{n}} (C_{Bi})^{\frac{1}{n}}}{1 + (K_{eq})^{\frac{1}{n}} (C_{Bi})^{\frac{1}{n}}} \quad (3.6)$$

Os parâmetros do modelo de Langmuir-Freundlich na equação (3.6), capacidade máxima de adsorção,  $q_m$ , , constante de equilíbrio de adsorção,  $K_{eq}$ , e a ordem de adsorção  $n$  podem ser obtidos através de um ajuste não-linear ou até mesmo através de ajuste linear.

No presente trabalho utilizou-se um ajuste linear para obter os parâmetros do modelo de isoterma de equilíbrio, conforme equação (3.7) mostrada anteriormente:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m (K_{eq})^{\frac{1}{n}}} \cdot \frac{1}{(C_{Bi})^{\frac{1}{n}}} + \frac{1}{q_m} \quad (3.7)$$

A Figura 5.10 mostra os valores experimentais e ajustados ao modelo de Langmuir-Freundlich para o corante Preto Remazol B 133% e carvão ativado utilizado como adsorvente.

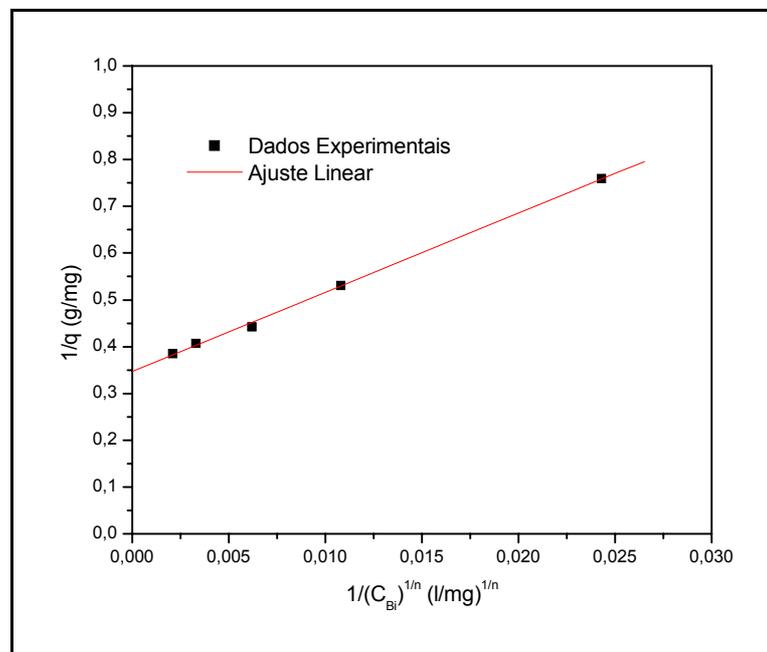


Figura 5.10 – Linearização do modelo de adsorção de Langmuir-Freundlich para o corante Preto Remazol B 133% e o carvão ativado.

A Equação (3.6) linearizada na forma apresentada na equação (3.7) permitiu obter os três parâmetros do modelo de Langmuir-Freundlich  $q_m$ ,  $K_{eq}$  e  $n$ . A Figura 5.10 acima ilustra a representação gráfica da equação (3.7) com  $1/q$  versus  $1/(C_{Bi})^{1/n}$  e a Tabela 5.4 apresenta os parâmetros de Langmuir-Freundlich calculados, e a Tabela 5.5 o comparativo

para a capacidade de adsorção de corantes em carvão ativado deste trabalho com relação a literatura.

Tabela 5.4 – Valores dos parâmetros de adsorção para o corante Preto Remazol B 133% e carvão ativado.

$K_{eq}$ (L/mg)	0,0950
$q_m$ (mg/g)	2,8830
$n$	0,6050

Tabela 5.5 – Comparativo para a capacidade de adsorção de corantes em carvão ativado.

Referência	$q_m$ (mg/g)	Corante
AL-DEGS et al. (2000)	1111	Remazol Black B
AL-DEGS et al. (2000)	434	Remazol Golden Yellow
AL-DEGS et al. (2000)	400	Remazol Red
ZANOTTA et al. (2000)	0,68	Monoclorotriazina Amarelo
ZANOTTA et al. (2000)	0,38	Monoclorotriazina Vermelho
Este Trabalho	2,8830	Preto Remazol B 133%

Nas condições de trabalho, pH 7, a capacidade de saturação ( $q_m$ ) do corante pelo adsorvente carvão ativado apresentou resultado bastante diferente dos encontrados na literatura, levando a concluir que este parâmetro é basicamente influenciado pelas características estruturais do corante. Sendo importante salientar que na metodologia utilizadas neste trabalho as retiradas de alíquotas da solução de corante, utilizada nas análises, não passam por processo de filtração. O valor obtido de 0,6596 para a ordem da

adsorção ( $n$ ) mostra que o processo de adsorção para o sistema estudado não acompanha o modelo clássico de Langmuir, onde  $n = 1$ , e que esta ordem deve ser levada em consideração nas análises fenomenológicas do processo.

A Tabela 5.6 mostra os resultados obtidos para o fator adimensional de separação do corante na fase fluida, representado pela equação (3.17).

Tabela 5.6 – Valores encontrados para o fator adimensional de separação do Corante Preto Remazol B 133% na fase fluida.

Concentração inicial (mg/L)	Fator adimensional de separação do soluto na fase fluida ( $RL$ )
20	0,3448
30	0,2597
40	0,2083
50	0,1739
60	0,1493

Mediante o exame da Tabela 5.6 pode-se observar que todas as concentrações utilizadas no estudo cinético do corante, apresentam valores para o fator adimensional de separação entre 0 e 1, mostrando perfil favorável das isotermas relacionada a cada concentração inicial.

## 5.7. MODELAGEM DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

A modelagem matemática do processo de adsorção, sob o processo em sistema batelada, foi elaborada baseada na hipótese de que o processo de adsorção ocorre através

de uma reação de ordem  $n$  e que o efeito da resistência à transferência de massa é desprezível em todo o processo.

$$-\frac{dC_{Bi}}{dt} = k_{ads} \frac{M_{ads}}{V_{BL}} \left[ C_{Bi} \left( 1 - \frac{(C_{B0} - C_{Bi})V_{BL}}{M_{ads}q_m} \right)^n - \frac{1}{K_{eq}} \left( \frac{(C_{B0} - C_{Bi})V_{BL}}{M_{ads}q_m} \right)^n \right] \quad (3.22)$$

Para o sistema corante-adsorvente foi aplicado o modelo de equilíbrio de adsorção do tipo Langmuir-Freundlich, equação (3.6). Os valores encontrados foram utilizados para ajuste do modelo matemático baseado na solução numérica da equação (3.22). Foi utilizado o método de integração do tipo Runge-Kutta de 4ª ordem, seguido de um método de otimização não linear com restrição nos parâmetros segundo BOX (1965), objetivando-se a minimização da função objetivo, ( $f_0 = \sum [C_{i_{exp}} - C_{i_{tn}}]^2$ ), representada pelo somatório dos quadrados dos resíduos entre os valores calculados através do modelo proposto e os valores experimentais obtidos das concentrações do adsorbato. Os resultados da modelagem matemática cuja função objetivo apresentou uma faixa 0,01-0,05 para o sistema estudado estão apresentados nas Figuras 5.11 a 5.15.

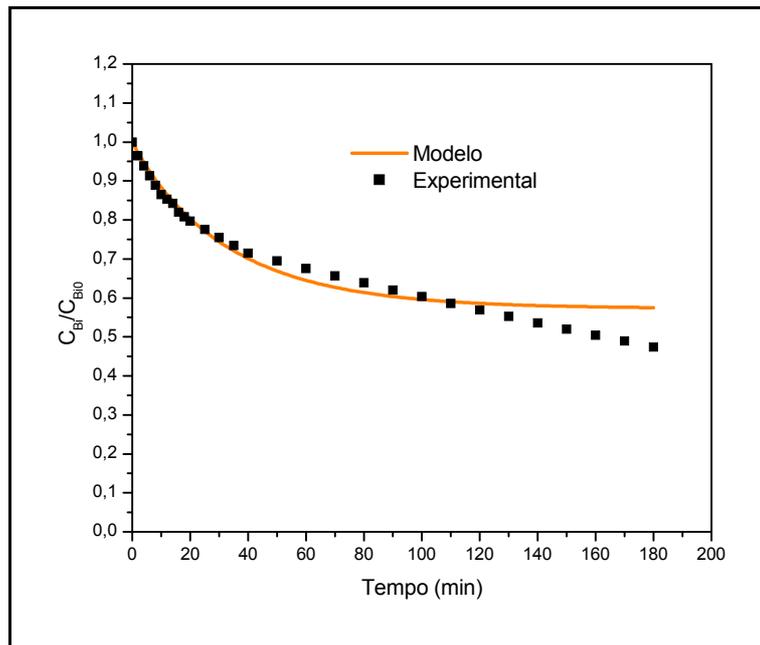


Figura 5.11 – Comparação entre valores experimentais e modelo cinético. Condições operacionais: pH = 7;  $C_{Bi0} = 20\text{mg/L}$ ;  $M_{\text{ads}} = 5\text{g}$ ;  $V_{\text{BL}} = 0,5\text{L}$ ; Agitação 300rpm;  $T = 30^{\circ}\text{C}$ .

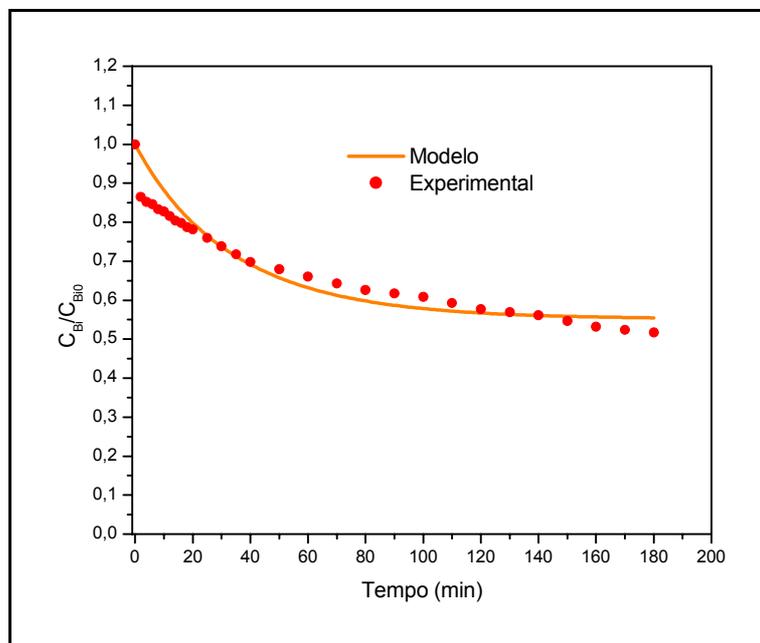


Figura 5.12 – Comparação entre valores experimentais e modelo cinético. Condições operacionais: pH = 7;  $C_{Bi0} = 30\text{mg/L}$ ;  $M_{\text{ads}} = 5\text{g}$ ;  $V_{\text{BL}} = 0,5\text{L}$ ; Agitação 300rpm;  $T = 30^{\circ}\text{C}$ .

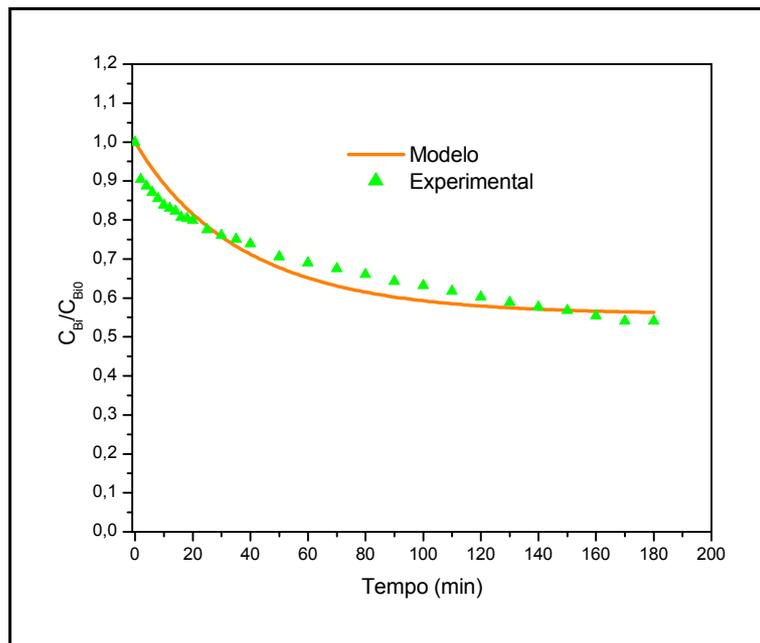


Figura 5.13 – Comparação entre valores experimentais e modelo cinético. Condições operacionais:  $\text{pH} = 7$ ;  $C_{Bi0} = 40 \text{ mg/L}$ ;  $M_{\text{ads}} = 5 \text{ g}$ ;  $V_{\text{BL}} = 0,5 \text{ L}$ ; Agitação 300rpm;  $T = 30^\circ \text{C}$ .

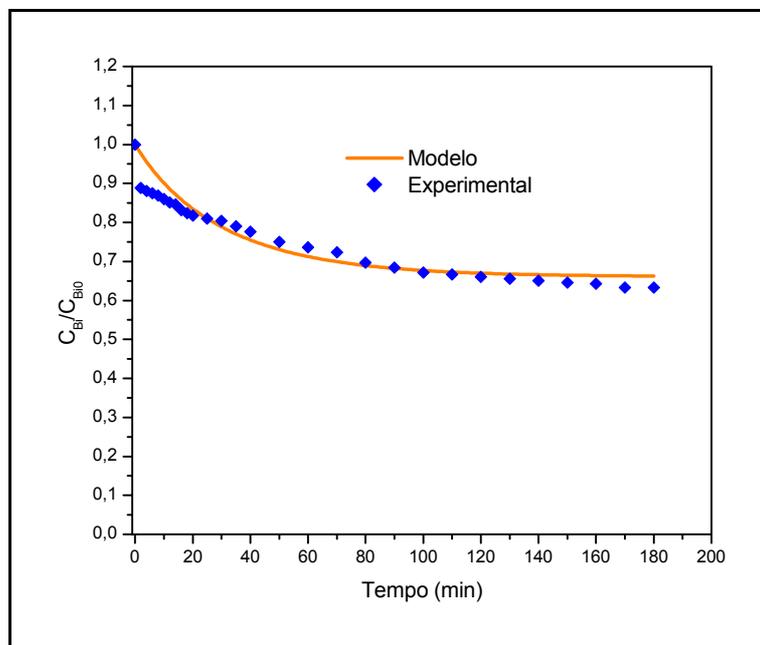


Figura 5.14 – Comparação entre valores experimentais e modelo cinético. Condições operacionais:  $\text{pH} = 7$ ;  $C_{Bi0} = 50 \text{ mg/L}$ ;  $M_{\text{ads}} = 5 \text{ g}$ ;  $V_{\text{BL}} = 0,5 \text{ L}$ ; Agitação 300rpm;  $T = 30^\circ \text{C}$ .

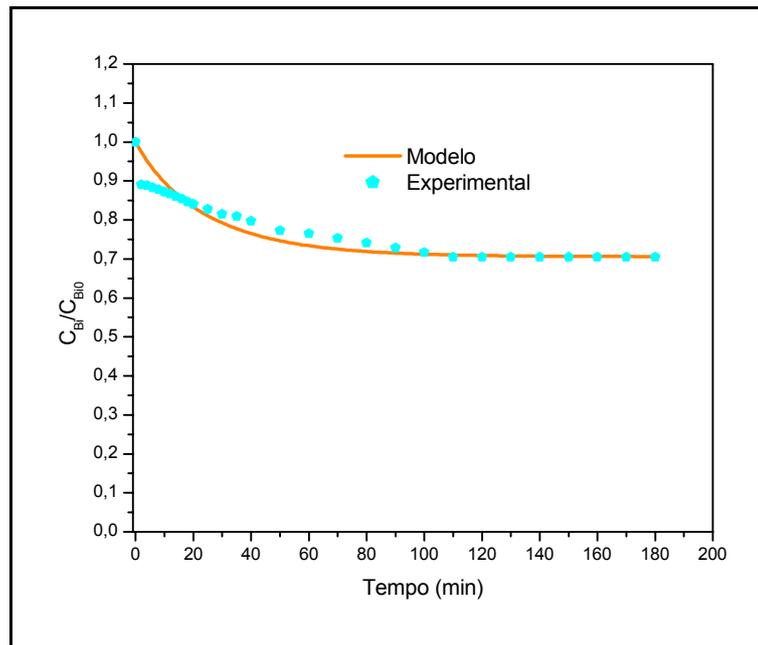


Figura 5.15 – Comparação entre valores experimentais e modelo cinético. Condições operacionais:  $\text{pH} = 7$ ;  $C_{Bi0} = 60\text{mg/L}$ ;  $M_{\text{ads}} = 5\text{g}$ ;  $V_{\text{BL}} = 0,5\text{L}$ ; Agitação 300rpm;  $T = 30^\circ\text{C}$ .

Os resultados obtidos a partir da otimização dos parâmetros do modelo cinético, utilizando como dados iniciais os resultados da Tabela 5.4, permitiram avaliar as constantes de equilíbrio e de adsorção,  $K_{eq}$  e  $k_{ads}$ , do sistema preto Remazol B 133%/carvão ativado que é apresentada na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 – Resultados obtidos a partir da otimização de parâmetros cinéticos do modelo.

Condições operacionais: pH = 7;  $C_{Bi0} = 60\text{mg/L}$ ;  $M_{ads} = 5\text{g}$ ;  $V_{BL} = 0,5\text{L}$ ; Agitação 300rpm;

$T = 30^\circ\text{C}$ .

Concentração inicial (mg/L)	$k_{ads}$ (L/g.min)	$K_{eq}$ (L/mg)	$k_d$ (mg/g.min)	$n$	Erro Relativo
20	0,0014	0,0999	0,0140	0,6782	4,6280%
30	0,0014	0,0999	0,0140	0,6951	4,3670%
40	0,0013	0,0999	0,0130	0,6898	4,0730%
50	0,0013	0,0894	0,0145	0,6351	3,3110%
60	0,0015	0,0898	0,0167	0,6002	2,4730%
Valores Médios	0,0014	0,0958	0,0144	0,6597	3,7704

A Tabela 5.7, evidência que a concentração do corante praticamente não influencia a constante de adsorção ( $k_{ads}$ ).

Analisando a constante de equilíbrio ( $K_{eq}$ ), obtida a partir do modelo, observa-se valor estável dentro da faixa de concentração da solução de corante entre 20 a 40 mg/L, levando a concluir que dentro desta faixa tem-se uma adsorção em processo irreversível. Este efeito pode ser explicado pela formação de interações entre moléculas do corante ou até mesmo devido à interação corante-adsorvente mais forte.

Já, em concentrações da solução de corante iguais ou superiores a 50 mg/L tem-se valores da constante de equilíbrio ( $K_{eq}$ ) mais baixos e valores da constante de dessorção ( $k_d$ ) mais elevados, com relação a faixa de concentração de 20 a 40 mg/L, evidenciando uma adsorção em processo reversível.

## 5.8. CURVAS DA DTR EXPERIMENTAIS DO PROCESSO DINÂMICO EM COLUNA DE LEITO FIXO

Os experimentos dinâmicos foram realizados para vazões de 4,69 cm<sup>3</sup>/min, 8,24 cm<sup>3</sup>/min, 11,33 cm<sup>3</sup>/min, 14,55 cm<sup>3</sup>/min, 18,05 cm<sup>3</sup>/min e 21,08 cm<sup>3</sup>/min, à temperatura de 30°C, através da operação em forma de impulso de condutividade mediante aplicação da solução de cloreto de potássio (KCl) a 0,005 molar utilizada como traçador, conforme descrito no Capítulo 4. Os perfis experimentais dinâmicos da distribuição de tempo de residência na saída do leito fixo, encontram-se na Figura 5.16

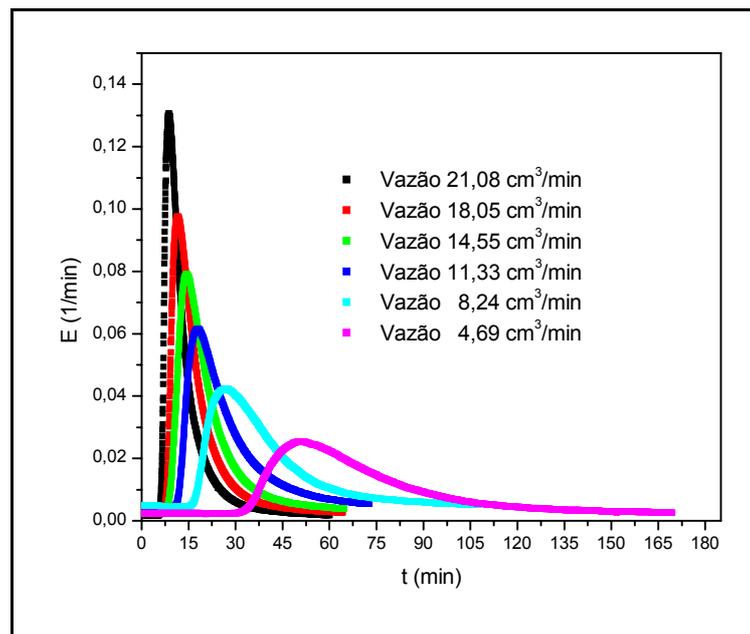


Figura 5.16 – Perfis hidrodinâmicos da coluna de leito fixo. Condições operacionais: Vazões de 4,69 cm<sup>3</sup>/min, 8,24 cm<sup>3</sup>/min, 11,33 cm<sup>3</sup>/min, 14,55 cm<sup>3</sup>/min, 18,05 cm<sup>3</sup>/min e 21,08 cm<sup>3</sup>/min, T = 30°C e Altura do leito fixo de 80 cm.

Mediante o exame da Figura 5.16 pode-se observar que os perfis dinâmicos da distribuição de tempo de residência na saída do leito fixo são dependentes da influência da

vazão empregada no sistema. À medida que se aumenta a vazão do sistema ocorre a diminuição do tempo de retenção médio, ou seja, fazendo com que o impulso aplicado da solução de cloreto de potássio utilizada como traçador seja retirado do leito fixo mais rapidamente, de modo que alcance seu valor mínimo também de forma mais rápida.

Os resultados obtidos para o tempo de retenção médio ( $t_R$ ) e a variância ou medida de espalhamento da curva ( $\sigma^2$ ) a partir da análise dos dados hidrodinâmicos, da coluna de leito fixo preenchido com partículas de carvão ativado, através das equações (4.1) e (4.2) são apresentados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 - Resultados obtidos das análises dos perfis hidrodinâmicos da coluna de leito fixo.

Variáveis	4,69 cm <sup>3</sup> /min	8,24 cm <sup>3</sup> /min	11,33 cm <sup>3</sup> /min	14,55 cm <sup>3</sup> /min	18,05 cm <sup>3</sup> /min	21,08 cm <sup>3</sup> /min
$t_R$ (min)	68,1600	38,1600	26,7200	20,7600	17,5200	13,7800
$\sigma^2$ (min <sup>2</sup> )	582,7400	253,7400	135,4700	86,93000	73,4300	53,7700

A Tabela 5.8 confirma as análises feitas mediante o exame da Figura 5.16, onde à medida que se aumenta a vazão do sistema ocorre a diminuição do tempo de retenção médio. Essa diminuição do tempo de retenção média ( $t_R$ ) respeita uma relação exponencial com relação ao aumento da vazão do sistema (Q), como mostra a Figura 5.17.

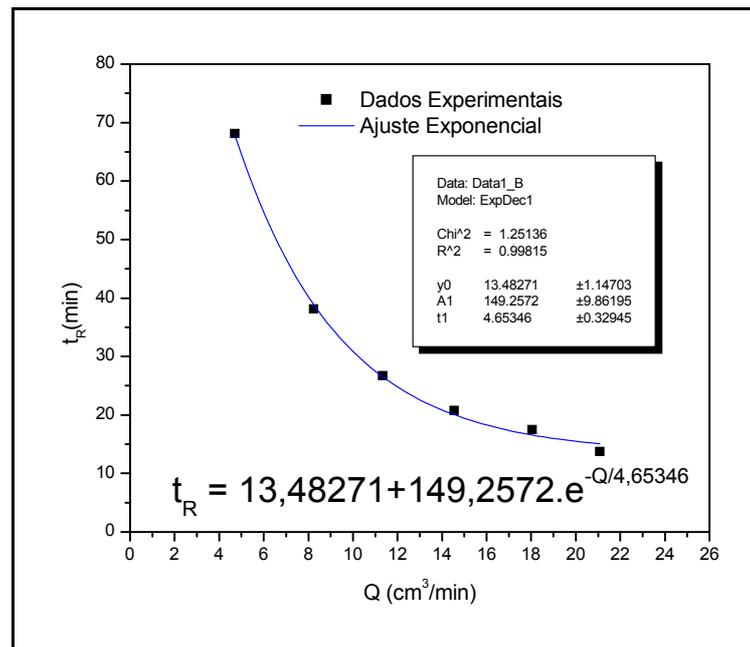


Figura 5.17 – Ajuste exponencial para a variação do tempo de retenção médio em função da vazão do sistema.

Os resultados apresentados na Tabela 5.8 para a variância ou medida de espalhamento da curva ( $\sigma^2$ ), quando submetida à influência do aumento da vazão do sistema, assumiram o mesmo comportamento com relação aos dados obtidos para o tempo de retenção médio, ou seja, quando se aumenta a vazão do sistema ocorre à diminuição da medida de espalhamento da curva.

## 5.9. MODELOS DE DISPERSÃO PARA ESCOAMENTO NÃO-IDEAL

O cloreto de potássio utilizado como traçador na fase fluida é não reativo, e não é adsorvido pelas partículas do carvão ativado do leito fixo. Dessa forma, pode-se determinar as características do escoamento em função apenas do modelo aplicado para a designação do processo dinâmico. Muitos tipos de modelos podem ser utilizados para caracterizar o

escoamento não ideal em colunas. Alguns se baseiam na analogia entre a mistura no escoamento efetivo e um processo de difusão. Estes são chamados *modelos de dispersão*. Outros constroem uma série, ou malhas, de misturadores não ideais, estes modelos são chamados *modelos de misturadores em série* (LEVENSPIEL, 1999).

Para estimativa experimental do coeficiente de dispersão axial ( $D_{za}$ ) a ser utilizado na modelagem dinâmico do processo de adsorção em coluna de leito fixo, o presente trabalho partiu-se para aplicação dos seguintes modelos de dispersão para escoamento não ideais:

- a) ajuste do modelo para dispersão de pequena intensidade (LEVENSPIEL, 1999);
- b) ajuste do modelo para dispersão de grande intensidade para recipientes fechados (LEVENSPIEL, 1999);
- c) modelo Proposto por VAN DEEMTER et al. (1956).

### 5.9.1. AJUSTE DO MODELO PARA DISPERSÃO DE PEQUENA INTENSIDADE

Para a dispersão de pequena intensidade, se o grupo adimensional ( $D_{az}/u_z L_C$ ) chamado número de dispersão axial da coluna for pequeno, a curva do traçador não muda a sua forma significativamente à medida que o traçador passa pelo ponto de medida. Sob estas condições a curva  $E$  apresenta forma simétrica e representa uma família de curvas gaussianas, normais ou de erro com média e variância. O número de dispersão da coluna ( $D_{az}/u_z L_C$ ) pode ser estimado através dos dados obtidos mediante a análise dos perfis hidrodinâmicos, de acordo com a equação (5.3).

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{t_R^2} = 2 \left( \frac{D_{aZ}}{u_Z L_C} \right) = \frac{2}{Pe} \quad (5.3)$$

Onde  $L_C$  é o comprimento característico da partícula de carvão ativado considerada esférica (cm),  $Pe$  é o número de Peclet e  $\sigma_{\theta}^2$  a variância reduzida do sistema e que possui unidade adimensional.

São consideradas as seguintes relações:

$$L_C \approx \bar{D}_{PM} \quad (5.4)$$

$$Pe = \frac{u_Z L_C}{D_{aZ}} \quad (5.5)$$

De acordo com a relação acima o comprimento característico da partícula de carvão ativado ( $L_C$ ) é igual a 0,1089 cm (1,0890 mm).

Os resultados dos números de dispersão da coluna ( $D_{aZ}/u_Z L_C$ ) para as vazões aplicada no sistema obtidos por interação numérica da equação (5.3), são apresentadas na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 – Valores experimentais obtidos a partir do ajuste do modelo para dispersão de pequena intensidade.

Vazão (cm <sup>3</sup> /min)	$U_Z$ (cm/min)	$u_Z$ (cm/min)	$(D_{aZ}/u_Z L_C)$	$D_{aZ}$ (cm <sup>2</sup> /min)
4,69	1,8431	4,4898	0,0630	0,0308
8,24	3,2381	7,8882	0,0870	0,0747
11,33	4,4524	10,8463	0,0950	0,1122
14,55	5,7178	13,9288	0,1010	0,1532
18,05	7,0932	17,2794	0,1200	0,5258
21,08	8,2839	20,1801	0,1420	0,3121

A análise da Tabela 5.9 comprova que os resultados obtidos tanto para o número de dispersão axial ( $D_{az}/u_z L_C$ ) quanto a os coeficientes de dispersões axiais ( $D_{az}$ ) aumentam com o aumento da vazão de escoamento, ou seja, o aumento da vazão de escoamento aumenta o regime de mistura do leite.

### 5.9.2. AJUSTE DO MODELO PARA DISPERSÃO DE GRANDE INTENSIDADE PARA RECIPIENTES FECHADOS

Quando a curva do traçador modifica a sua forma significativamente à medida que o traçador passa pelo ponto de medida, a curva medida não é simétrica e apresenta um prolongamento de sua cauda. Nessa situação, as condições de escoamento no ponto de medição influirão na forma da curva  $E$ . O número de dispersão da coluna ( $D_{az}/u_z L_C$ ) pode ser estimado através dos dados obtidos mediante a análise dos perfis hidrodinâmicos, de acordo com a equação (5.6).

$$\sigma_\theta^2 = \frac{\sigma^2}{t_R^2} = 2 \frac{D_{az}}{u_z L_C} - 2 \left( \frac{D_{az}}{u_z L_C} \right)^2 \left( 1 - e^{-\frac{D_{az}}{u_z L_C}} \right) = \frac{2}{Pe} - \frac{2}{Pe^2} \cdot \left( 1 - e^{-\frac{1}{Pe}} \right) \quad (5.6)$$

Os resultados dos números de dispersão da coluna ( $D_{az}/u_z L_C$ ) para as vazões aplicada no sistema obtidos por interação numérica da equação (5.6), são apresentadas na Tabela 5.10.

Tabela 5.10 – Valores experimentais obtidos a partir do ajuste do modelo para dispersão de grande intensidade para recipientes fechados.

Vazão (cm <sup>3</sup> /min)	$U_Z$ (cm/min)	$u_Z$ (cm/min)	$(D_{aZ}/u_Z L_C)$	$D_{aZ}$ (cm <sup>2</sup> /min)
4,69	1,8431	4,4898	0,0670	0,0328
8,24	3,2381	7,8882	0,0960	0,0825
11,33	4,4524	10,8463	0,1060	0,1252
14,55	5,7178	13,9288	0,1140	0,1729
18,05	7,0932	17,2794	0,1390	0,2616
21,08	8,2839	20,1801	0,1700	0,3736

A análise da Tabela 5.10 mostra que os resultados obtidos seguem a mesma tendência dos resultados obtidos através do ajuste do modelo de pequenas intensidades, onde tanto o número de dispersão axial ( $D_{aZ}/u_Z L_C$ ) quanto a os coeficientes de dispersões axiais ( $D_{aZ}$ ) aumentam com o aumento da vazão de escoamento, ou seja, o aumento da vazão de escoamento aumenta o regime de mistura do leito.

### 5.9.3. MODELO PROPOSTO POR VAN DEEMTER

O modelo proposto por VAN DEEMTER *et al.* (1956), mais abrangente, leva em consideração a dispersão axial, os efeitos de transferência de massa e de interação fluido-sólido, para a descrição dos fenômenos da cromatografia linear de partição sob condições isotérmicas. Uma representação esquemática do sistema modelado está na Figura 5.18.

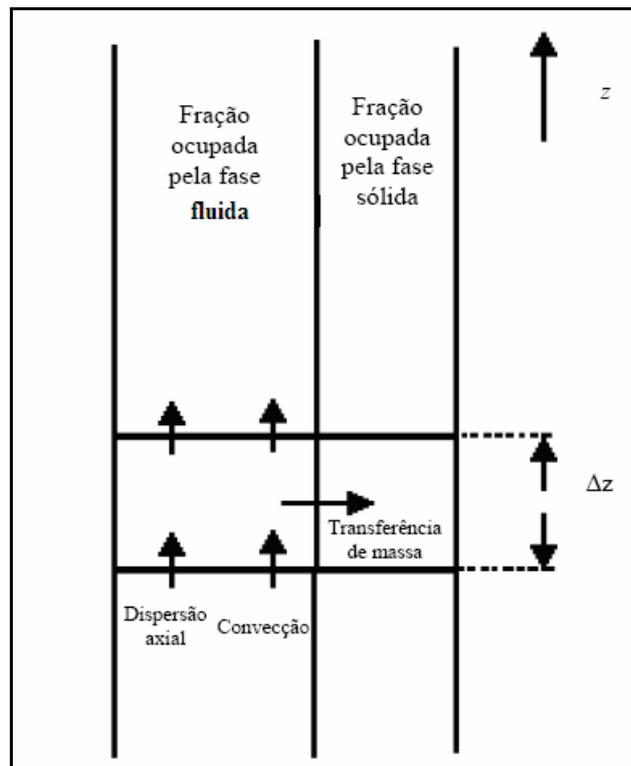


Figura 5.18 - Representação esquemática do sistema cromatográfico contínuo (VAN DEEMTER *et al.*, 1956).

Os balanços mássicos sobre o sistema representado na Figura 5.18 para o cloreto de potássio, presente na fase fluida em escoamento, e entre a fase fluida externa próxima à partícula e no interior do sólido conduziram as equações diferenciais para a fase fluida e para a fase sólida, as quais associadas aos momentos estatísticos permitem expressar a Equação de Van Deemter na seguinte forma:

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{t_R^2} = \frac{2D_e}{L_c^2(1+K')} t_R + \frac{2}{Pe} + \frac{2.K't_m}{(1+K')} \frac{1}{t_R} \quad (5.7)$$

Desta mesma formulação, o primeiro momento da DTR pode ser expresso pela Equação abaixo:

$$t_R = (1+K')t_0 \quad (5.8)$$

São consideradas as seguintes relações:

$$\alpha = \left( \frac{\varepsilon_p}{1 - \varepsilon_p} \right) K' \quad (5.9)$$

$$K_m = \frac{\alpha L_c}{t_m} \quad (5.10)$$

Sendo que,  $D_e$  é o coeficiente de difusão efetivo ( $\text{cm}^2/\text{min}$ ),  $t_0$  o tempo espacial (min),  $\alpha$  o coeficiente de partição que relaciona a concentração na superfície da partícula com a concentração no seu interior,  $K'$  o fator de retenção,  $t_m$  o tempo característico de transferência de massa (min) e  $K_m$  o coeficiente global de transferência de massa ( $\text{cm}/\text{min}$ ).

Linearizando a equação (5.7) obtemos:

$$\sigma_\theta^2 = \frac{\sigma^2}{t_R^2} = A t_R + B + C \frac{1}{t_R} \quad (5.11)$$

Onde:

$$A = \frac{2D_e}{L_c^2(1+K')} \quad (5.12)$$

$$B = \frac{2}{Pe} \quad (5.13)$$

$$C = \frac{2K't_m}{(1+K')} \quad (5.14)$$

Identificando os momentos estatísticos, baseado nas DTR's experimentais e aplicando o ajuste linear na equação (5.11), têm-se as seguintes correlações:

- a) Ajuste linear 1: Desprezando o termo  $A$ , ou seja, desconsiderando os efeitos da difusão molecular no sistema:

$$\sigma_\theta^2 = \frac{\sigma^2}{t_R^2} = B + C \frac{1}{t_R} \quad (5.15)$$

b) Ajuste linear 2: Desprezando o termo  $B$ , ou seja, desconsiderando os efeitos da dispersão axial no sistema:

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{t_R^2} = At_R + C \frac{1}{t_R} \quad (5.16)$$

A equação (5.16) pode ser rearranjada na forma da equação (5.17):

$$\frac{\sigma^2}{t_R} = At_R^2 + C \quad (5.17)$$

c) Ajuste linear 3: Desprezando o termo  $C$ , ou seja, desconsiderando os efeitos da transferência de massa no sistema:

$$\sigma_{\theta}^2 = \frac{\sigma^2}{t_R^2} = At_R + B \quad (5.18)$$

Nas Figuras 5.19 a 5.21 estão representadas os ajustes lineares para as equações (5.15), (5.17) e (5.18).

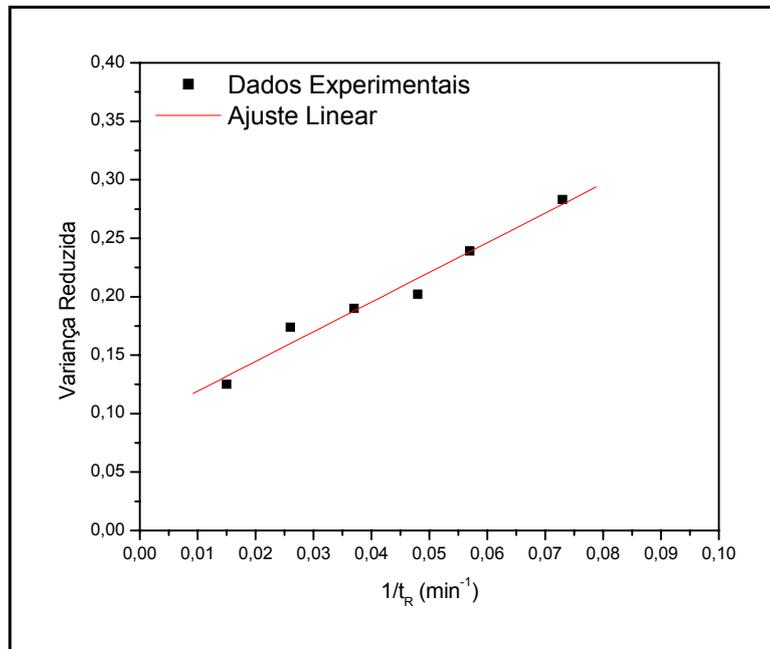


Figura 5.19 - Ajuste linear 1: Desconsiderando os efeitos da difusão molecular no sistema.

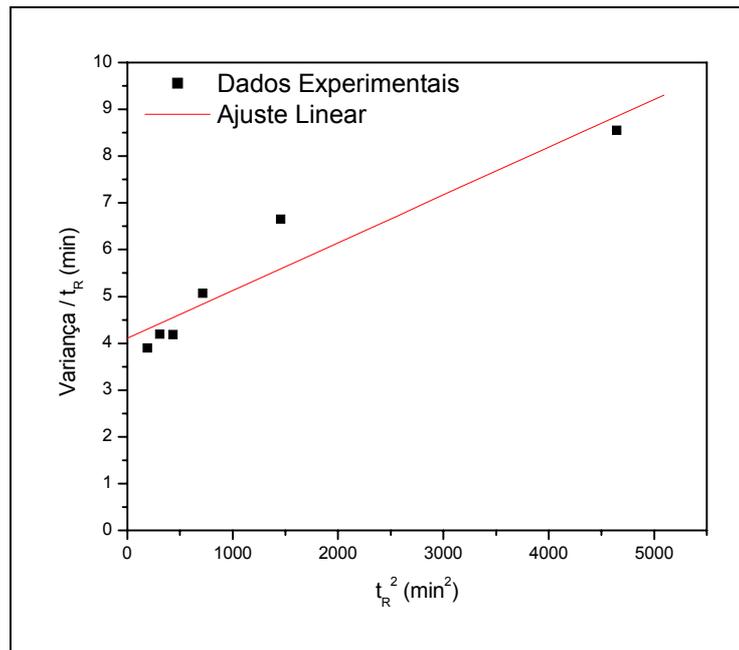


Figura 5.20 - Ajuste linear 2: Desconsiderando os efeitos da dispersão axial no sistema.

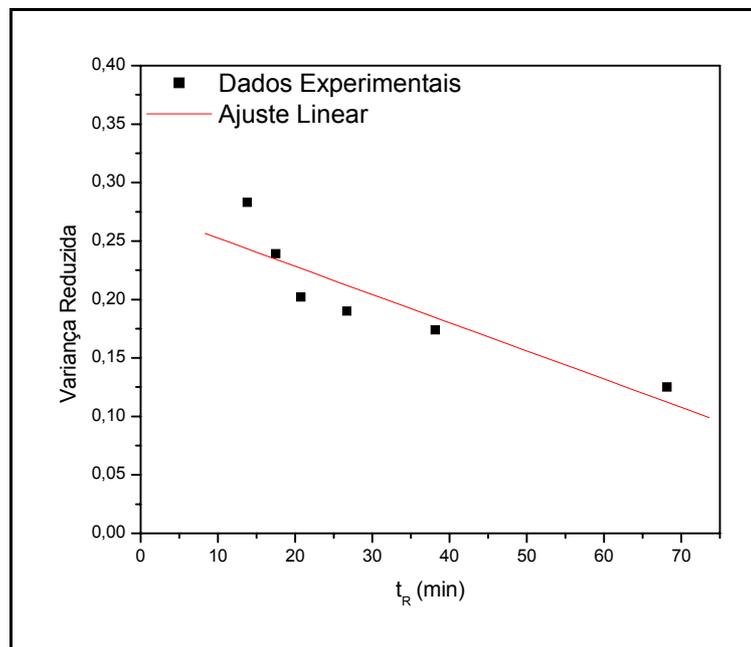


Figura 5.21 - Ajuste linear 3: Desconsiderando os efeitos de transferência de massa no sistema.

Na Tabela 5.11 são apresentados os resultados para os valores dos termos  $A$ ,  $B$  e  $C$  obtidos através dos ajustes lineares das equações (5.15), (5.17) e (5.18).

Tabela 5.11 - Resultados para os valores dos termos  $A$ ,  $B$  e  $C$  obtidos através dos ajustes lineares das equações (5.15), (5.17) e (5.18).

Tipo de Ajuste	$A$ (min <sup>-1</sup> )	$B$	$C$ (min)	$R^2$
Ajuste linear 1	Desprezado	0,0939	2,5354	0,9692
Ajuste linear 2	0,0010	Desprezado	4,1067	0,9045
Ajuste linear 3	-0,0024	0,2766	Desprezado	0,7998

As análises sobre as Figuras 5.19 a 5.21 e os resultados da Tabela 5.11 evidenciam que o ajuste linear desprezando o termo  $A$ , ou seja, desconsiderando os efeitos da difusão molecular no sistema (Ajuste linear 1) obteve a melhor correlação linear com relação aos dados plotados, sendo possível verificar que a etapa controladora do processo é o efeito da dispersão axial no sistema. Desta forma pode-se recorrer à aplicação da curva de Van Deemter simplificada, onde o coeficiente de difusão efetivo ( $D_e$ ), definido pela equação (5.12), seja relativamente pequeno podendo então este termo ser desprezado da equação (5.7).

Assim, expressa-se o ajuste pelo método dos momentos de acordo com as seguintes equações em suas formas lineares:

$$t_{R(sistema)} = (1 + K')t_0 \quad (5.19)$$

$$\sigma_{\theta(sistema)}^2 = \frac{\sigma_{(sistema)}^2}{t_{R(sistema)}^2} = \frac{2}{Pe} + \frac{2 \cdot K' t_m}{(1 + K') t_{R(sistema)}} \frac{1}{t_{R(sistema)}} \quad (5.20)$$

Identificando-se os momentos estatísticos, baseados nas DTRs experimentais, tem-se, por meio da equação (5.20), a obtenção do fator de capacidade de retenção ( $K'$ ) e através das equações (5.21) e (5.22), é possível estimar o valor do número de dispersão axial ( $D_{az}/u_z L_C$ ), do coeficiente de dispersão axial ( $D_{az}$ ) e o tempo de transferência de massa ( $t_m$ ).

$$\frac{2}{Pe} = B = 0,0939 \quad (5.21)$$

$$\frac{2.K't_m}{(1+K')} = C = 2,5354 \quad (5.22)$$

Na Figura 5.22 está representado na forma linear, dos tempos de residência em função do tempo espacial, para o primeiro momento da DTR através da equação (5.19).

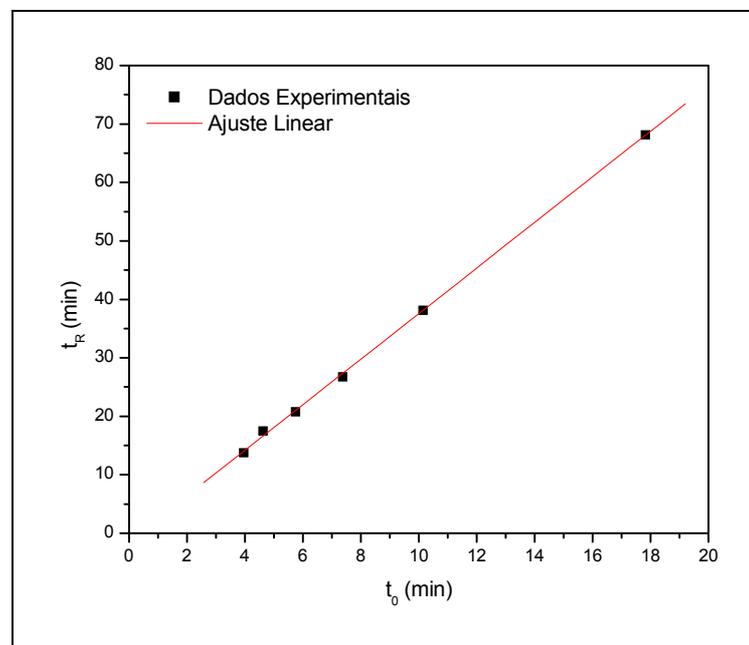


Figura 5.22 – Ajuste linear para o primeiro momento da DTR.

A correlação linear obtida mediante a aplicação da equação (5.19) aos dados experimentais revelou ajuste razoável, conforme verificado pela Figura 5.22, permitindo então a quantificação dos parâmetros citados do modelo dinâmico. Os valores experimentais do modelo dinâmico proposto por VAN DEEMTER *et al.* (1956) são apresentados nas Tabelas 5.12.

Tabela 5.12 - Resultados dos valores experimentais do modelo dinâmico proposto por VAN DEEMTER *et al.* (1956).

Vazão (cm <sup>3</sup> /min)	$U_z$ (cm/min)	$u_z$ (cm/min)	$1/Pe$	$D_{az}$ (cm <sup>2</sup> /min)	$K'$	$t_m$ (min)	$t_0$ (min)
4,69	1,8431	4,4898	0,0470	0,0230	2,7693	1,7255	17,81
8,24	3,2381	7,8882	0,0470	0,0403	2,7693	1,7255	10,14
11,33	4,4524	10,8463	0,0470	0,0555	2,7693	1,7255	7,37
14,55	5,7178	13,9288	0,0470	0,0712	2,7693	1,7255	5,74
18,05	7,0932	17,2794	0,0470	0,0883	2,7693	1,7255	4,63
21,08	8,2839	20,1801	0,0470	0,1032	2,7693	1,7255	3,96

Mediante a análise dos resultados expressos na Tabela 5.12 realiza-se a seguinte interpretação: o modelo proposto por VAN DEEMTER *et al.* (1956) expressa um único valor para o número de dispersão axial ( $D_{az}/u_z L_C$ ), ou seja, o regime de mistura do escoamento permanece inalterado com o aumento da vazão do sistema, mesmo ocorrendo aumento nos valores do coeficiente de dispersão axial ( $D_{az}$ ). Os valores para o fator de capacidade de retenção ( $K'$ ) e para o tempo de transferência de massa ( $t_m$ ) não sofrem alteração mediante a influência do aumento da vazão do escoamento.

#### 4.9.4. CONSTANTE GLOBAL DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA NO PROCESSO DINÂMICO EM COLUNA DE LEITO FIXO

Os resultados experimentais para a constante global de transferência ( $K_L$ ) são apresentados na Tabela 5.13, considerando o valor de  $D_e = 0,7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$  (HEMATI, 1986).

Tabela 5.13 – Resultados dos valores experimentais para a constante global de transferência de massa.

Vazão de operação (cm <sup>3</sup> /min)	$u_z$ (cm/min)	$u_z$ (cm/s)	$K_L$ (s <sup>-1</sup> )	$K_L$ (min <sup>-1</sup> )
4,69	4,4898	0,0748	0,0181	1,0831
8,24	7,8882	0,1315	0,0238	1,4275
11,33	10,8463	0,1808	0,0278	1,6686
14,55	13,9288	0,2321	0,0314	1,8862
18,05	17,2794	0,2880	0,0349	2,0963
21,08	20,1801	0,3363	0,0377	2,2620

### 5.9.5. MODELAGEM DINÂMICA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO

Sendo a etapa controladora do processo o efeito da dispersão axial no sistema, ou seja, desconsiderando a difusão molecular, os coeficientes de dispersão axiais determinados através dos modelos de dispersão para escoamentos não ideais são utilizados para a solução do modelo que descreve o processo dinâmico de adsorção, representado pelas equações (3.37) e (3.46), RUTHVEN, (1984) sugere a expressão dada pelas equações (5.23) e (5.24). A justificativa para a utilização do modelo dinâmico proposto, parte do princípio de que  $K_L = 1,8862 \text{ min}^{-1}$  (para  $u = 13,9288 \text{ cm/min}$ ) e  $K_L = 2,2620 \text{ min}^{-1}$  (para  $u = 20,1801 \text{ cm/min}$ ), apresentam valores altos quando comparados com alguns valores da literatura para sistemas equivalentes corantes/carvão ativados, onde  $K_L$  varia de  $0,021 \text{ min}^{-1}$  a  $0,045 \text{ min}^{-1}$  (PERUZZO, 2003) em coluna apresentando aproximadamente  $\frac{1}{4}$  da altura da que foi utilizada neste trabalho.

$$\frac{C_{Di}}{C_{Di0}} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left\{ \frac{1 - \frac{t}{\bar{t}}}{2 \left[ \frac{D_{Za}}{u_z Z} \left[ \frac{t}{\bar{t}} \right] \right]^{\frac{1}{2}}} \right\} \quad (5.23)$$

$$\bar{t} = \frac{Z}{u_z} \left[ 1 + k' \left( \frac{1 - \varepsilon_L}{\varepsilon_L} \right) \right] \quad (5.24)$$

Onde  $K_L \gg$  para colunas longas.

Sendo a constante adimensional  $k'$  descrita pela equação (5.25):

$$k' = k \rho_p \quad (5.25)$$

Onde  $\rho_P$  é a densidade aparente do carvão ativado ( $\text{g/cm}^3$ ),  $Z$  é a altura do recheio de carvão ativado (cm) e  $C_{Di0}$  a concentração inicial do adsorbato na fase líquida no sistema dinâmico ( $\text{mg/cm}^3$ ).

Os resultados obtidos para os parâmetros da Equação (5.23) através das características da coluna de adsorção apresentados na Tabela 4.5, descrita no Capítulo 4, e dos resultados apresentados para o coeficiente de dispersão axial ( $D_{aZ}$ ) obtidos através dos ajustes dos modelos para dispersão de pequena intensidade (LEVENSPIEL, 1999), para dispersão de grande intensidade para recipientes fechados (LEVENSPIEL 1999) e do modelo proposto por VAN DEEMTER et al. (1956), são apresentados nas Tabelas 5.14 e 5.15 para as vazões de 14,55 e 21,08  $\text{cm}^3/\text{min}$  respectivamente.

Tabela 5.14 – Parâmetros finais utilizadas no modelo dinâmico do processo de adsorção em coluna de leito fixo para vazão de escoamento de 14,55  $\text{cm}^3/\text{min}$ .

Parâmetros	Modelo 1*	Modelo 2**	Modelo 3***
$D_{aZ}$ $\text{cm}^2/\text{min}$	0,1532	0,1729	0,0712
$u_z$ (cm/min)	13,9288	13,9288	13,9288
$L_C$ (cm)	0,1089	0,1089	0,1089
$\varepsilon_L$	0,4105	0,4105	0,4105
**** $k$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	172,9167	172,9167	172,9167
$\rho_P$ ( $\text{g/cm}^3$ )	0,48	0,48	0,48
$k'$	83	83	83
$Z$ (cm)	80	80	80

\* Ajuste do modelo para dispersão de pequena intensidade.

\*\* Ajuste do modelo para dispersão de grande intensidade para recipientes fechados.

\*\*\* Ajuste do modelo de dispersão Proposto por VAN DEEMTER et al. (1956).

\*\*\*\* Valor ajustado pelo modelo.

Tabela 5.15 – Parâmetros finais utilizadas no modelo dinâmico do processo de adsorção em coluna de leito fixo para vazão de escoamento de 21,08 cm<sup>3</sup>/min.

Parâmetros	Modelo 1 <sup>*</sup>	Modelo 2 <sup>**</sup>	Modelo 3 <sup>***</sup>
$D_{aZ}$ (cm <sup>2</sup> /min)	0,3121	0,3736	0,1032
$u_z$ (cm/min)	20,1801	20,1801	20,1801
$L_C$ (cm)	0,1089	0,1089	0,1089
$\varepsilon_L$	0,4105	0,4105	0,4105
<sup>****</sup> $k$ (cm <sup>3</sup> /g)	172,9167	172,9167	172,9167
$\rho_P$ (g/cm <sup>3</sup> )	0,48	0,48	0,48
$k'$	83	83	83
$Z$ (cm)	80	80	80

\* Ajuste do modelo para dispersão de pequena intensidade.

\*\* Ajuste do modelo para dispersão de grande intensidade para recipientes fechados.

\*\*\* Ajuste do modelo de dispersão Proposto por VAN DEEMTER et al. (1956).

\*\*\*\* Valor ajustado pelo modelo.

As curvas relativas aos modelos dinâmicos do processo de adsorção em coluna de leito fixo de acordo com as equações (5.23) e (5.24) e as Tabelas 5.14 e 5.15 com relação aos dados experimentais são apresentadas nas Figuras 5.23 e 5.24.

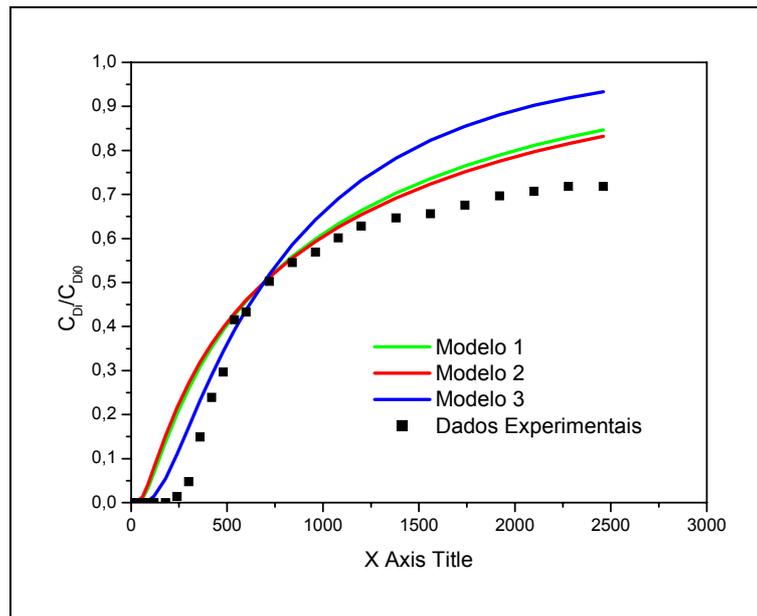


Figura 5.23 - Comparação entre os dados experimentais e os modelos que descrevem os perfis de concentração na saída da coluna para vazão de escoamento de  $14,55 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

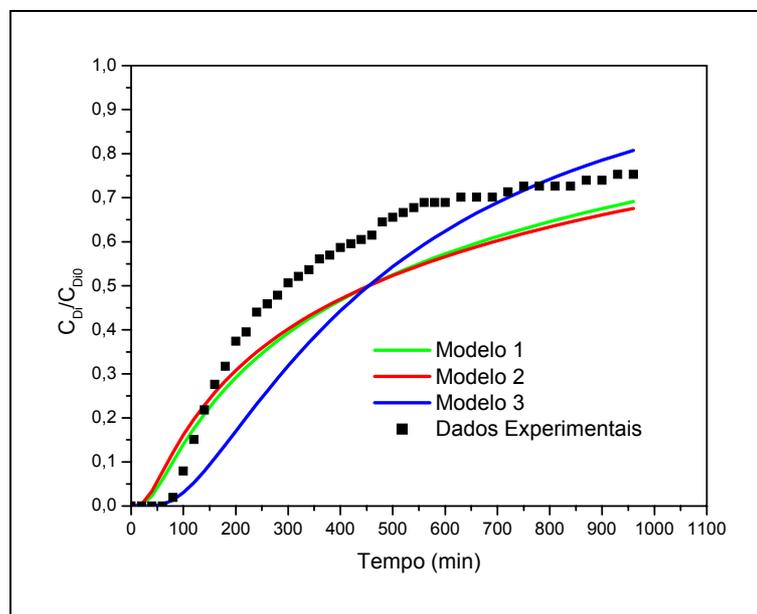


Figura 5.24 - Comparação entre os dados experimentais e os modelos que descrevem os perfis de concentração na saída da coluna para vazão de escoamento de  $21,08 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

Os resultados das simulações, apresentados pela Figuras 5.23 e 5.24 mostraram que os modelos de dispersão axial aliados à hipótese de Força Motriz Linear são mais eficientes para demonstrar a adsorção de corante em colunas recheadas com carvão ativado para a vazão de escoamento de 14,55 cm<sup>3</sup>/min em relação aos resultados obtidos para a vazão de escoamento de 21,08 cm<sup>3</sup>/min. A Figura 5.23, que corresponde a vazão de escoamento de 14,55 cm<sup>3</sup>/min, mostra que o modelo 3 (Ajuste do modelo de dispersão Proposto por VAN DEEMTER et al. (1956).) apresentou melhor aproximação aos dados experimentais até um tempo correspondente de operação de 720 min, com relação aos Modelos 1 e 2. Na Figura 5.24, que corresponde a vazão de escoamento e de 21.08 cm<sup>3</sup>/min, mostra que mesmo tendo uma razoável qualidade nos ajustes aos dados experimentais apresentados pelos Modelos 1,2 e 3, os resultados apresentam uma menor qualidade de ajuste com relação aos modelos aplicados à vazão de escoamento de 14,55 cm<sup>3</sup>/min. Os modelos 2 e 3, em relação ao Modelo 1, apresentaram boa aproximação na média geral aos dados experimentais, tanto para vazão de escoamento de 14,55 cm<sup>3</sup>/min quanto para vazão de 21,08 cm<sup>3</sup>/min.

---

---

## **CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS**

---

---

## 6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Iniciativas empreendidas na linha de desenvolvimento de tecnologia de remoção da cor em efluentes têxteis, utilizando o processo de adsorção em carvão ativado através de processos contínuos em coluna de leito fixo, tiveram suas realizações através:

- Do estudo termodinâmico e cinético do processo de adsorção do corante Preto Remazol B 133% em partículas de carvão ativado;
- Da análise dinâmica do sistema de adsorção em coluna de leito fixo pela técnica da distribuição do tempo de residência (DTR);
- Da modelagem dinâmica do processo de adsorção em coluna de leito fixo.

Os dados termodinâmicos e cinéticos do processo de remoção do corante Preto Remazol B 133% em carvão ativado utilizado como adsorvente foram obtidos, em um reator batelada de vidro com o volume total de 1 litro, a partir das condições operacionais ótimas do sistema como: pH, temperatura, velocidade de agitação e massa de adsorvente.

O resultado experimental obtidos para a isoterma de equilíbrio de adsorção se comporta segundo o modelo de Langmuir com ordem de adsorção  $n = 0,6597$ , indicando uma adsorção irreversível do corante para concentrações de até 40 mg/L e reversível para concentrações acima de 40 mg/L, apresentando uma maior capacidade de adsorção  $q_m = 2,8830$  mg/g.

O modelo cinético proposto descreve bem os efeitos da concentração de corante sobre a velocidade de adsorção para o carvão ativado. Os resultados obtidos, segundo a otimização do modelo cinético, demonstraram que o comportamento cinético é favorável exibindo valor médio da constante de equilíbrio  $K_{eq} = 0,0958$  L/mg, para o carvão ativado.

A aplicação dos modelos dinâmicos para dispersão de pequena intensidade (LEVENSPIEL, 1999), para dispersão de grande intensidade para recipientes fechados (LEVENSPIEL, 1999) e o proposto por VAN DEEMTER *et al.* (1956) foram indicadas para a descrição do comportamento experimental do escoamento contínuo da mistura fluida percolando o leito fixo, constituído pelas partículas de carvão ativado.

Mediante os resultados obtidos através dos momentos experimentais de 1ª e de 2ª ordem para os modelos de dispersão propostos, foram determinados valores as vazões de escoamento do sistema de 14,55 e 21,08 cm<sup>3</sup>/min:

- O número de dispersão axial ( $D_{az}/u_z L_C$ ) = 0,1010 e 0,1420 e o coeficiente de dispersão axial  $D_{az} = 0,1532$  cm<sup>2</sup>/min e 0,3121 cm<sup>2</sup>/min, quando utilizado o ajuste do modelo para dispersão de pequena intensidade (LEVENSPIEL, 1999);
- O número de dispersão axial ( $D_{az}/u_z L_C$ ) = 0,1140 e 0,1700 e o coeficiente de dispersão axial  $D_{az} = 0,1729$  cm<sup>2</sup>/min e 0,3736 cm<sup>2</sup>/min, quando utilizado o ajuste do modelo para dispersão de grande intensidade para recipientes fechados (LEVENSPIEL, 1999);
- O número de dispersão axial ( $D_{az}/u_z L_C$ ) = 0,0470, o fator de capacidade de retenção  $K' = 2,7693$  e o tempo de transferência de massa  $t_m = 1,7255$  min para todas as vazões de escoamento do sistema, o coeficiente de dispersão axial  $D_{az} = 0,0712$  cm<sup>2</sup>/min e 0,1032 cm<sup>2</sup>/min para as vazões de escoamento do sistema de 14,55 e 21,08 cm<sup>3</sup>/min respectivamente, quando utilizado o modelo proposto por VAN DEEMTER *et al.* (1956).

Por meio da análise do modelo proposto por VAN DEEMTER *et al.* (1956), foi possível determinar que a dispersão axial e a etapa controladora do processo de interação da solução de cloreto de potássio e carvão ativado.

A avaliação do comportamento da adsorção em colunas de leito fixo foi efetuada mediante o levantamento dos dados experimentais e as curvas de “Breakthrough” geradas a partir dos coeficientes de dispersão axial ( $D_{az}$ ) obtidos através dos ajustes dos modelos para dispersão de pequena intensidade (LEVENSPIEL, 1999), para dispersão de grande intensidade para recipientes fechados (LEVENSPIEL 1999) e do modelo proposto por VAN DEEMTER et al. (1956).

Através da solução do sistema de equações proposto que rege o processo de adsorção em coluna de leito fixo, foi possível prever de maneira razoável os valores experimentais das curvas de “Breakthrough” nas faixas normais de operação do adsorvedor, apesar das variações características inerentes a cada modelo proposto.

O incremento da vazão de alimentação diminui o tempo de operação do adsorvedor, porém a quantidade total de efluente a ser tratado na coluna permanece constante.

Devido a grande importância dos processos adsortivos na remoção da cor em efluentes têxteis, aliada à crescente utilização crescente utilização das técnicas dinâmicas para determinação dos parâmetros de transferência de massa para processos fluido-sólidos, propõe-se como sugestões para trabalhos futuros os seguintes itens:

- O uso de adsorventes não convencionais na remoção de cor, em substituição ao carvão ativado, principalmente aqueles que possam ser regenerados de forma fácil e de baixos custos;
- Estudar a influência de outros auxiliares, como dispersantes, detergentes, oxidantes, entre outros, no processo de adsorção de corantes têxteis;
- Utilização do próprio efluente têxtil, neutralizado e estabilizado, no estudo de adsorção em coluna de leito fixo para quantificação da eficiência do processo adsortivo;

- Estudo de modelos mais complexos para descrever o processo de transferência de massa no interior das partículas sólidas, incluindo a difusão interna.

---

---

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

---

---

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACÂNTARA, M. R.E DALTIN, D. “Química Nova” 1996, 19, 320.

AGÊNCIA DE PROTEÇÃO AMBIENTAL. Textile dyeing processes, 1998. Disponível em: <http://www.mst.dk/project/NyViden/1999/02120000.htm>>

AL-DEGS, Y.; KHRAISHEH, M. A. M.; ALLEN, S. J. & AHMAD, M. N., Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent, *Wat. Res.*, v 34, n. 3, p. 927-935, 2000.

AKSU, Z. & TEZER, S., Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*, *Bioresource Technology*, 40, p. 1347–1361, 2005.

ARSLAN, I.; BALCIOGLU, I. A.; BAHMANN, D.W. Heterogeneous photocatalytic Treatment of simulated dyehouse effluents using novel TiO<sub>2</sub>-photocatalytics. *Applied Catalysis B: Environmental*, vol.26, p.193-206, 2000.

ASFOUR, H. M.; FADALI O. A.; NASSAR, M. M. & EL-GEUNDI, M. S., Colour removal from textile effluents using hardwood sawdust as adsorbent, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 35 A, p. 28-35, 1985.

ASPLAND, J.R. “Textile Chemist and Colorist”, 24, 5, p.31, 1992

BISHOP, P. L., The biodegradation of textile dyes using biofilm treatment systems. *Biodegradación de compuestos industriales, México*, v. 1, 1996.

BOX, M. J. A., New method of constrained optimization and comparison with other methods. *Computer Journal*, 8, 42-52, 1965.

BROWN D., LABOUREUR P., “The degradation of dyestuffs. Part 1: Primary biodegradation under anaerobic conditions”, *Chemosfere* 12, 1993.

CAVALCANTE JR., C., Separação de Misturas por Adsorção: dos fundamentos ao processamento em escala comercial, Tese submetida ao concurso público para professor titular, Universidade Federal do Ceará, 1998.

CIARDELLI, G.; RANIERI, N. The treatment and Reuse of Wasterwater in the Textile Industry By Means of Ozonation and Eletrofloculation. *Wat. Res.*, vol. 35, n 2, p. 567-572, 2000.

CUNHA, R.T.; PEREIRA Jr.; N.; ANDRADE, C.M.M.C. Aplicação de Enzimas em Processos Industriais Têxteis. XIX CNTT e 6 a. Fenatêxtil, p. 40-50, 2000.

DHALE, A. D.; MAHAJANI, V. Reactive dye house wastewater treatment. Use of hybrid technology: membrane, sonication followed by wet oxidation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol.38, p. 2058-2064, 1999.

EI-GEUNDI, M. S., Adsorbents for industrial pollution control, *Adsorpt. Sci. Technol.*, 15, p. 777-787, 1997.

ETAD – The biodegradability and environmental relevance of dyestuffs, Jan 1996.

FELIX, E.G.; KIMURA, I. Y. & LARANJEIRA, M. C. M., Adsorção de corantes reativos pela floculação da quitosana. *Anais do II Encontro Brasileiro sobre Adsorção*, Florianópolis, SC, p. 433-437, 2000.

FINCATO, F.; WALBER, M. & SCHNEIDER, I. A. H., Remoção do corante Rodamina B de efluentes do tingimento de ágatas por adsorção na biomassa do macrófito aquático *salvinia sp.* *Anais do II Encontro Brasileiro sobre Adsorção*, Florianópolis, SC, p. 357-364, 2000.

FURLAN, L.; De FÁVERE, V. T.; LARANJEIRA, M. C. M. & DURÁN, N., Adsorção do corante C. I amarelo reativo 135 sobre o biopolímero quitosana. *Anais do II Encontro Brasileiro sobre Adsorção*, Florianópolis, SC, p. 439-447, 2000.

HEMATI, M., Notes de Cours de L'Adsorption Industrielle, 3<sup>o</sup> année Section Especiale, p.16 – 18, 1986.

IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human, Supl. 7 Lyon 1982.

JÖDICKE, G.; FISCHER, U.; HUNGERBÜHLER, R. Wastewater reuse: a new approach to screen for designs with minimal total costs. *Computers and Chemical Engineering*, vol. 25, p. 203-215, 2001.

KIMURA, I. Y.; POZZA F.; FELIX, E. G.; STOLBERG, J. & De FÁVERE V. T., Adsorção do corante remazol brilliant orange 3R (reativo laranja 16) por microesferas de quitosana reticuladas. *Anais do II Encontro Brasileiro sobre Adsorção*, Florianópolis, SC, p. 423-431, 2000.

KUTCS, K. & SUZUKI, M., Adsorption of organics on surface treated activated carbon fibres, *Hungarian Journal of Industrial Chemistry Veszprém*, v. 21, p. 93-99, 1993.

LEAL, C. C. A., Dissertação de Mestrado, UFPE, Recife, 2003.

LEVENSPIEL, O., *Chemical Reaction Engineering*, 3<sup>rd</sup> edition, New York, John Wiley & Sons, 668 pages, 1999.

LIN, H. S., Adsorption of disperse dye by various adsorbents. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 58, p. 773-780, 1993.

LONGHINOTTI, E.; POZZA, F.; FURLAN, L.; SANCHEZ, M.N.M.; LARANJEIRA, M.C.M.; FÁVERE, V.T. "J. Braz. Chem." Soc., 9, 5, p. 435, 1998.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P., Unit operations of chemical engineering, 6<sup>th</sup> Edition, New York, McGraw-Hill, 1114 pages, 2001.

MCKAY, G.; ALLEN, S. J.; MCCONVEY, I. F. & OTTERBURN, M. S., Transport process in the sorption of colored ions by peat particles, *J. colloid and Interface Science*, 80, N° 2, p. 323-339, 1981.

MCKAY, G.; BLAIR, H. S. & GARDINER, J. R., Adsorption of dyes on chitin equilibrium studies, *J. App. Pol. Sci*, 27, p. 3043-3057, 1982.

MORAIS, L. C.; FREITAS O. M.; GONÇALVES E. P.; VASCONCELOS L. T. & GONZÁLEZ BEÇA G. C., Reactive dyes removal from wastewaters by adsorption on eucalyptus bark: variables that define the process, *Wat. Res.*, v. 33, N° 4, p. 979-988, 1999.

MOREIRA R. F. P. M.; JOSÉ, H. J. & SOARES J. L., Isotermas de adsorção de corantes reativos sobre carvão ativado. *Anais do II Encontro sobre Adsorção*, Florianópolis, SC, p.85-91, 2000.

NASSAR, M. M.; HAMODA, M. F. & RADWAN, G.H., Adsorption equilibria of basic dyestuff onto palm-fruit bunch particles, *Water Science and Technology*, 32(11), p. 27- 32, 1995.

NEAMTU, M.; SIMICICEANU, I.; YEDILER, A.; KETTRUP, A. Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation. *Dyes and Pigments*, 2002.

OLIVEIRA, C. C. N. “Estudo de Equilíbrio e Modelagem Cinética da Adsorção de Corante Têxtil Remazol Black B Sobre Bagaço de Cana e Carvão Ativado.” *Dissertação de Mestrado, Curso de Pós – Graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco*, 2003.

PEARCE C. I.; LLOYD J. R. & GUTHRIE, J. T., The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review, *Dyes and Pigments*, 58, p.179-183, 2003.

PETERS, R. H. “Textile Chemistry”; Vol. 3; Elsevier; Amsterdam, 1975.

PERUCH M. G. B. & MOREIRA, R. F. P. M., Adsorção de corantes têxteis sobre carvão ativado em sistema batelada. *Anais do XXIV Congresso Brasileiro de Sistemas particulados*, Uberlândia, MG, v. II, p. 586-591, 1997.

PERUCH M. G. B. & MOREIRA, R. F. P. M., Adsorção de corantes têxteis sobre alumina. Estudos de equilíbrio e tempo de contato. *Anais do XXIV Congresso Brasileiro de Sistemas particulados*, Uberlândia, MG, v. II, p. 580-585, 1997.

PERUZZO, L. C. “Influência de Agentes Auxiliares na Adsorção de Corantes de Efluentes da Indústria Têxtil em Colunas de Leito Fixos.” *Dissertação de Mestrado, Curso de Pós – Graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal de Santa Catarina*, 2003.

ROBINSON, T.; CHANDRAN, B. & NIGAM, P., Effect of pretreatments of three waste residues, wheat straw, corncobs and barley husks on dye adsorption, *Bioresource Technology*, 85, p. 119–124, 2002

RUTHVEN, D. M., *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, New York, John Wiley & Sons, Inc, 433 pages, 1984.

SINGH, B. K. & RAWAT, N. S., Comparative sorption equilibrium studies of toxic phenols on fly ash and impregnated fly ash, *J. Chem. Technol. Biotechnol*, 61, p. 307- 317, 1994.

SALEM, V.; “*Revista Química Têxtil*”, 38, p.6 (1995).

SIVARAJ, R.; NAMASIVAYAM, C. & KADIRVELU, K., Orange peel as adsorbent in the removal of Acid violet 17 (acid dye) from aqueous solutions, *waste Management*, 21, p. 105-110, 2001.

SOUZA, S.O. “*Dinâmica do Processo de Armazenamento de Gás Natural Por Adsorção em Sistemas de Leito Fixo.*” Dissertação de Mestrado, Curso de Pós – Graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal de Pernambuco, 2005.

SOUZA, J. R.; MELO, M. A. F.; DANTAS J. M. & MELO D. M. A., Clarificação de efluentes da indústria têxtil utilizando vermiculita ativada como adsorvente: estudo cinético e termodinâmico. *Anais do II Encontro sobre Adsorção*, Florianópolis, SC, p.85-91, 2000.

VAN DEEMTER, J. J. ; ZUIDERWEG, F. J. ; KLINKENBERG, A., Longitudinal diffusion and resistance to mass transfer as causes of nonideality in chromatography. *Chemical Engineering Science*, 5, 271-289, 1956.

TROTMAN, E. R.; *Dyeing and chemical technology of textile fibres*, 5 ed., Charles Griffin & Company Ltda, London, (1975).

*The Textile Industry and its waste water* – Sandoz, 1993.

ZANOTTA, P. A.; PERUCH, M. G. B.; MOREIRA, R. F. P. M. & PORTO, L. M., Remoção de corantes de efluentes têxteis por adsorção. *Anais do II Encontro Brasileiro sobre Adsorção*, Florianópolis, SC, p. 475-484, 2000.

ZOLLINGER, H. “*Color Chemistry: Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigment*”, VCH Publishers, Inc., 2 Ed., New York, 1991.

---

---

## **ANEXOS**

---

---

---

---

**ANEXO I – DADOS EXPERIMENTAIS DA CURVA DE CALIBRAÇÃO OBTIDA PARA AS CONDIÇÕES PARA O CORANTE PRETO REMAZOL B 133%.**

---

C (mg/L)	Média da absorvância para as condições experimentais 1,2 e 3
0,00	0,0000
2,00	0,0506
4,00	0,1024
6,00	0,1484
8,00	0,2007
10,00	0,2518
15,00	0,3788
20,00	0,4949
25,00	0,6198
30,00	0,7447

---

**ANEXO II – DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS NO ESTUDO CINÉTICO PARA O CORANTE PRETO REMAZOL B 133% E CARVÃO ATIVADO SOBRE DIVERSOS VALORES DE pH. CONDIÇÕES OPERACIONAIS:  $M_{ADS} = 10\text{g}$ ;  $C_{BI0} = 10\text{mg/L}$ ;  $V_{BL} = 0,5\text{L}$ ; AGITAÇÃO 300RPM;  $T = 30^{\circ}\text{C}$ .**

Tempo (min)	pH = 5		pH = 7		pH = 9	
	$C_{Bi}$ (mg/L)	$q$ (mg/g)	$C_{Bi}$ (mg/L)	$q$ (mg/g)	$C_{Bi}$ (mg/L)	$q$ (mg/g)
0	10,00	0,0000	10,00	0,0000	10,00	0,0000
2	7,76	0,1167	7,76	0,1167	8,32	0,0895
4	7,50	0,1349	6,97	0,1606	8,04	0,1084
6	7,23	0,1526	6,71	0,1775	7,76	0,1268
8	6,97	0,1697	6,46	0,1939	7,50	0,1447
10	6,71	0,1862	5,96	0,2213	7,23	0,1620
12	6,46	0,2023	5,72	0,2364	6,97	0,1787
14	6,21	0,2179	5,48	0,2511	6,71	0,1950
16	5,96	0,2330	5,24	0,2652	6,46	0,2107
18	5,72	0,2476	5,01	0,2789	6,21	0,2259
20	5,48	0,2617	4,77	0,2922	5,96	0,2407
25	4,77	0,2953	4,32	0,3147	5,24	0,2754
30	4,32	0,3175	3,88	0,3361	4,77	0,2984
35	3,88	0,3386	3,45	0,3565	4,55	0,3110
40	3,67	0,3500	3,03	0,3759	4,32	0,3231
50	3,24	0,3694	2,62	0,3943	3,88	0,3437
60	3,03	0,3798	2,42	0,4040	3,67	0,3547
70	2,73	0,3938	2,22	0,4133	3,45	0,3654
80	2,62	0,3994	1,93	0,4260	3,24	0,3758
90	2,42	0,4087	1,83	0,4309	3,03	0,3857
100	2,22	0,4176	1,64	0,4392	2,83	0,3953
110	2,03	0,4262	1,45	0,4472	2,62	0,4045
120	1,83	0,4345	1,26	0,4549	2,42	0,4134

**ANEXO III – DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS NO ESTUDO CINÉTICO PARA O CORANTE PRETO REMAZOL B 133% E CARVÃO ATIVADO SOBRE DIVERSOS VALORES DA MASSA DO ADSORVENTE. CONDIÇÕES OPERACIONAIS: pH = 7;  $C_{BI0} = 10\text{Mg/L}$ ;  $V_{BL} = 0,5\text{L}$ ; AGITAÇÃO 300RPM; T = 30°C.**

Tempo (min)	$M_{ads} = 5\text{g}$		$M_{ads} = 10\text{g}$		$M_{ads} = 15\text{g}$		$M_{ads} = 20\text{g}$	
	$C_{Bi}$ (mg/L)	$q$ (mg/g)	$C_{Bi}$ (mg/L)	$q$ (mg/g)	$C_{Bi}$ (mg/L)	$q$ (mg/g)	$C_{Bi}$ (mg/L)	$q$ (mg/g)
0	10,00	0,0000	10,00	0,0000	10,00	0,0000	10,00	0,0000
2	9,48	0,0644	7,76	0,1167	6,71	0,1125	6,46	0,0907
4	9,18	0,1057	6,97	0,1606	6,46	0,1237	5,72	0,1108
6	8,89	0,1457	6,71	0,1775	5,96	0,1424	5,24	0,1241
8	8,60	0,1846	6,46	0,1939	5,72	0,1527	4,77	0,1368
10	8,32	0,2222	5,96	0,2213	5,24	0,1700	4,10	0,1541
12	8,04	0,2587	5,72	0,2364	5,01	0,1795	3,88	0,1605
14	7,76	0,2940	5,48	0,2511	4,66	0,1921	3,67	0,1666
16	7,50	0,3283	5,24	0,2652	4,32	0,2042	3,45	0,1726
18	7,23	0,3615	5,01	0,2789	4,10	0,2126	3,24	0,1784
20	7,05	0,3869	4,77	0,2922	3,88	0,2207	3,03	0,1840
25	6,71	0,4248	4,32	0,3147	3,45	0,2346	2,62	0,1937
30	6,46	0,4550	3,88	0,3361	3,03	0,2479	2,42	0,1988
35	6,21	0,4842	3,45	0,3565	2,73	0,2578	2,22	0,2038
40	5,96	0,5124	3,03	0,3759	2,42	0,2672	2,03	0,2085
50	5,72	0,5398	2,62	0,3943	2,03	0,2789	1,64	0,2169
60	5,48	0,5662	2,42	0,4040	1,64	0,2900	1,26	0,2250
70	5,36	0,5826	2,22	0,4133	1,45	0,2956	1,08	0,2290
80	5,24	0,5986	1,93	0,4260	1,26	0,3010	1,08	0,2293
90	5,12	0,6142	1,83	0,4309	1,08	0,3063	0,98	0,2314
100	5,01	0,6295	1,64	0,4392	1,08	0,3067	0,98	0,2318
110	4,77	0,6527	1,45	0,4472	0,98	0,3094	0,98	0,2321
120	4,77	0,6589	1,26	0,4549	0,98	0,3099	0,98	0,2324

**ANEXO IV – DADOS EXPERIMENTAIS PARA AS VARIAÇÕES DAS CONCENTRAÇÕES OBTIDAS NO ESTUDO CINÉTICO PARA O CORANTE PRETO REMAZOL B 133% E CARVÃO ATIVADO. CONDIÇÕES OPERACIONAIS: pH = 7; M<sub>ADS</sub> = 5g; V<sub>BL</sub> = 0,5L; AGITAÇÃO 300RPM; T = 30°C.**

Tempo (min)	$C_{Bi0}=20$ mg/L $C_{Bi}$ (mg/L)	$C_{Bi0}=30$ mg/L $C_{Bi}$ (mg/L)	$C_{Bi0}=40$ mg/L $C_{Bi}$ (mg/L)	$C_{Bi0}=50$ mg/L $C_{Bi}$ (mg/L)	$C_{Bi0}=60$ mg/L $C_{Bi}$ (mg/L)
0	20,00	30,00	40,00	50,00	60,00
2	19,29	25,95	36,15	44,44	53,44
4	18,77	25,57	35,49	44,00	53,28
6	18,27	25,38	34,84	43,72	52,96
8	17,78	25,01	34,19	43,43	52,64
10	17,30	24,83	33,55	43,00	52,32
12	17,07	24,47	33,23	42,57	52,01
14	16,83	24,12	32,91	42,29	51,61
16	16,38	23,95	32,28	41,59	51,22
18	16,16	23,61	32,15	41,17	50,75
20	15,94	23,44	31,97	40,89	50,44
25	15,51	22,78	31,03	40,47	49,67
30	15,09	22,15	30,41	40,19	48,90
35	14,68	21,54	30,04	39,51	48,52
40	14,28	20,95	29,55	38,82	47,84
50	13,89	20,38	28,22	37,48	46,34
60	13,51	19,82	27,62	36,81	45,90
70	13,14	19,29	27,02	36,15	45,17
80	12,77	18,77	26,43	34,84	44,44
90	12,41	18,52	25,73	34,19	43,72
100	12,06	18,27	25,26	33,55	43,00
110	11,72	17,78	24,68	33,29	42,29
120	11,38	17,30	24,10	33,04	42,29
130	11,05	17,07	23,53	32,79	42,29
140	10,72	16,83	23,08	32,53	42,29
150	10,40	16,38	22,74	32,28	42,29
160	10,09	15,94	22,17	32,15	42,29
170	9,78	15,73	21,61	31,65	42,29
180	9,48	15,51	21,61	31,65	42,29

**ANEXO V – DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS PARA A FRAÇÃO ADSORVIDA NO ESTUDO CINÉTICO PARA O CORANTE PRETO REMAZOL B 133% E CARVÃO ATIVADO. CONDIÇÕES OPERACIONAIS: Ph = 7; M<sub>ADS</sub> = 5g; V<sub>BL</sub> = 0,5L; AGITAÇÃO 300RPM; T = 30°C.**

Tempo (min)	$C_{Bi0}=20$ mg/L $q$ (mg/g)	$C_{Bi0}=30$ mg/L $q$ (mg/g)	$C_{Bi0}=40$ mg/L $q$ (mg/g)	$C_{Bi0}=50$ mg/L $q$ (mg/g)	$C_{Bi0}=60$ mg/L $q$ (mg/g)
0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
2	0,0903	0,4307	0,4107	0,5871	0,6935
4	0,1605	0,4941	0,5007	0,6610	0,7467
6	0,2282	0,5379	0,5894	0,7200	0,8154
8	0,2935	0,5989	0,6766	0,7785	0,8835
10	0,3566	0,6412	0,7625	0,8503	0,9511
12	0,3958	0,6997	0,8166	0,9213	1,0180
14	0,4343	0,7569	0,8701	0,9781	1,0920
16	0,4927	0,7970	0,9529	1,0742	1,1652
18	0,5293	0,8519	0,9873	1,1426	1,2450
20	0,5652	0,8907	1,0273	1,1974	1,3094
25	0,6193	0,9726	1,1362	1,2644	1,4161
30	0,6717	1,0510	1,2146	1,3181	1,5211
35	0,7224	1,1263	1,2695	1,4088	1,5899
40	0,7715	1,1985	1,3347	1,4980	1,6853
50	0,8191	1,2680	1,4748	1,6458	1,8526
60	0,8651	1,3348	1,5478	1,7313	1,9244
70	0,9096	1,3990	1,6195	1,8153	2,0212
80	0,9528	1,4609	1,6902	1,9550	2,1165
90	0,9946	1,5003	1,7697	2,0354	2,2102
100	1,0352	1,5388	1,8278	2,1146	2,3024
110	1,0744	1,5958	1,8950	2,1599	2,3930
120	1,1125	1,6507	1,9609	2,2047	2,4226
130	1,1494	1,6860	2,0258	2,2491	2,4522
140	1,1852	1,7206	2,0801	2,2932	2,4818
150	1,2198	1,7713	2,1243	2,3368	2,5114
160	1,2534	1,8203	2,1863	2,3697	2,5410
170	1,2860	1,8520	2,2472	2,4329	2,5707
180	1,3176	1,8831	2,2623	2,4551	2,6003

---

---

**ANEXO VI – DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS NO DE EQUILÍBRIO PARA O CORANTE PRETO REMAZOL B 133% E CARVÃO ATIVADO. CONDIÇÕES OPERACIONAIS: pH = 7; M<sub>ADS</sub> = 5g; V<sub>BL</sub> = 0,5L; AGITAÇÃO 300RPM; T = 30<sup>o</sup>C.**

---

Concentração Inicial (mg/L)	Concentração de Equilíbrio (mg/L)	q (mg/g)
20	9,48	1,3176
30	15,51	1,8831
40	21,61	2,2623
50	31,65	2,4551
60	42,29	2,6003

---

---

---

**ANEXO VII – DADOS EXPERIMENTAIS DA VARIAÇÃO DO TEMPO DE RETENÇÃO MÉDIO EM FUNÇÃO DA VAZÃO DE ESCOAMENTO.**

---

Vazão de escoamento (cm <sup>3</sup> /min)	$t_R$ (min)
21,08	13,78
18,05	17,52
14,55	20,76
11,33	26,72
8,24	38,16
4,69	68,16

---

---

---

**ANEXO VIII – DADOS EXPERIMENTAIS PARA O PRIMEIRO MOMENTO DA  
LINEARIZAÇÃO DE VAN DEEMTER et al. (1956).**

---

Vazão de escoamento (cm <sup>3</sup> /min)	$t_R$ (min)	$t_0$ (min)
21,08	13,78	3,96
18,05	17,52	4,63
14,55	20,76	5,74
11,33	26,72	7,37
8,24	38,16	10,14

---

**ANEXO IX – DADOS EXPERIMENTAIS PARA A LINEARIZAÇÃO DE VAN DEEMTER et al. (1956).**

Vazão de escoamento (cm <sup>3</sup> /min)	$t_R$ (min)	$\sigma^2$ (min <sup>2</sup> )	$\sigma_\theta^2$	$1/t_R$ (min <sup>-1</sup> )	$\sigma^2/t_R$ (min)	$t_R^2$ (min <sup>2</sup> )
21,08	13,78	53,77	0,283	0,073	3,902	189,888
18,05	17,52	73,43	0,239	0,057	4,191	306,950
14,55	20,76	86,93	0,202	0,048	4,187	430,978
11,33	26,72	135,47	0,190	0,037	5,070	713,958
8,24	38,16	253,74	0,174	0,026	6,649	1456,186
4,69	68,16	582,68	0,125	0,015	8,549	4645,786

**ANEXO X – DADOS EXPERIMENTAIS PARA O PROCESSO DE ADSORÇÃO  
EM COLUNA DE LEITO FIXO.**

O = 14.55 cm <sup>3</sup> /min		O = 21.08 cm <sup>3</sup> /min	
Tempo (min)	C <sub>Di</sub> (mg/cm <sup>3</sup> )	Tempo (min)	C <sub>Di</sub> (mg/cm <sup>3</sup> )
0	0,0000	0	0,0000
30	0,0000	20	0,0000
60	0,0000	40	0,0000
90	0,0000	60	0,0000
120	0,0000	80	0,0009
180	0,0000	100	0,0037
240	0,0005	120	0,0070
300	0,0018	140	0,0101
360	0,0057	160	0,0128
420	0,0092	180	0,0147
480	0,0114	200	0,0173
540	0,0159	220	0,0183
600	0,0166	240	0,0204
720	0,0193	260	0,0212
840	0,0209	280	0,0221
960	0,0218	300	0,0234
1080	0,0231	320	0,0241
1200	0,0241	340	0,0248
1380	0,0248	360	0,0260
1560	0,0252	380	0,0263
1740	0,0260	400	0,0272
1920	0,0267	420	0,0276
2100	0,0272	440	0,0280
2280	0,0276	460	0,0284
2460	0,0276	480	0,0298
		500	0,0303
		520	0,0308
		540	0,0313
		560	0,0319
		580	0,0319
		600	0,0319
		630	0,0324
		660	0,0324
		690	0,0324
		720	0,0330
		750	0,0336
		780	0,0336
		810	0,0336
		840	0,0336
		870	0,0342
		900	0,0342
		930	0,0348
		960	0,0348

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)