

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

Nº 41

P

P

E

Q



**TESE DE DOUTORADO**

**REMOÇÃO DE AZO-CORANTES DE EFLUENTE AQUOSO  
MODELO POR ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO**

***Erik Cavalcanti e Silva***

***Orientador: Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho***

**Recife/PE**

**Agosto/2015**

Erik Cavalcanti e Silva

# **REMOÇÃO DE AZO-CORANTES DE EFLUENTE AQUOSO MODELO POR ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Área de concentração:  
Reatores Químicos e Bioquímicos  
Linha de pesquisa:  
Reatores Químicos e Catálise

Orientador:  
Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho

Recife  
2015

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Valdicêa Alves, CRB-4 / 1260

S586r      Silva, Erik Cavalcanti e.  
Remoção de azo-corantes de efluente aquoso modelo por adsorção em  
carvão ativado/ Erik Cavalcanti e Silva. - Recife: O Autor, 2015.  
152folhas, il., abr., sigl., simb. e tabs.

Orientador: Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.  
Programa de Pós-Graduação Engenharia Química, 2015.  
Inclui Referências e Apêndices.

1. Engenharia Química. 2. Azo-corantes. 3. Adsorção. 4. Carvão ativado.  
5. Fluidodinâmica Computacional. 6. Leito fixo. I. Lima Filho, Nelson  
Medeiros de (Orientador). II. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2015- 245

**ERIK CAVALCANTI E SILVA**

**REMOÇÃO DE AZO-CORANTES DE EFLUENTE AQUOSO  
MODELO POR ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO**

**Área de concentração: Reatores Químicos e Bioquímicos**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 12 de agosto de 2015 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

---

Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho - UFPE

---

Profa. Dra Eliane Bezerra de Moraes Medeiros - UFPE

---

Prof. Dr. Deivson Cesar Silva Sales - ASCES

---

Prof. Dr. Alírio Egídio Rodrigues - FEUP

---

Prof. Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu - UFPE

---

Prof. Dr. Mohand Benachour - UFPE

*Dedico este trabalho àqueles que priorizam  
a curiosidade e o comprometimento com a  
verdade em detrimento de cifras e títulos,  
dentre os quais, em especial minha esposa,  
Cristhiane Moraes de Andrade.*

## **AGRADECIMENTOS**

À minha esposa Cristhiane Moraes de Andrade, por dividir comigo os anseios, as frustrações, as conquistas e as alegrias da vida, acadêmica e não acadêmica. É tudo por você, e com você, sempre.

A Leonardo de Andrade Cavalcanti, pelo impulso extra e por tornar o futuro ainda mais promissor.

Aos meus pais Erivaldo e Lucia, e minha irmã, Luciana, por todo incentivo, apoio e exemplos dados durante os anos mais importantes da minha formação como cidadão e ser humano.

Ao professor Nelson Medeiros de Lima Filho por ter me aceito tão prontamente em sua equipe e por todo apoio durante a pesquisa. Espero ter retribuído, mesmo que minimamente, a confiança.

Aos professores Eliane Bezerra de Moraes Medeiros, Cesar Augusto Moraes de Abreu e Mohand Benachour por terem composto a banca de qualificação da presente pesquisa e pelas cruciais contribuições realizadas.

Aos professores Deivson Cesar Silva Sales e Alírio Egídio Rodrigues pela participação na banca de avaliação da Tese.

Ao professor William E. Schiesser pela disponibilidade, atenção e a simplicidade com a qual sanou minhas dúvidas.

À minha antiga gerente Maria Evelina Menezes de Sá, pelas concessões e apoio sempre que foi necessário.

Aos professores que me formaram como pesquisador, Cesar Abreu, Maria de Los Angeles, Mohand Benachour, Nelson Medeiros, Alexandre Schuler, Augusto Knoechelmann, e tantos outros que admiro desde a primeira aula que presenciei.

## RESUMO

O tratamento de efluentes tem se tornado o foco de pesquisas e novas tecnologias têm sido desenvolvidas visando atender aos padrões de lançamento de efluentes cada vez mais restritivos. Presentes nos efluentes de indústrias têxteis, os corantes sintéticos são inertes aos agentes utilizados nos processos de degradação convencionais. As moléculas dos corantes possuem estruturas complexas responsáveis por sua alta estabilidade no tingimento o que lhes confere difícil degradabilidade. Como alternativa de tratamento destes efluentes, a adsorção é amplamente utilizada e o carvão ativado é o material mais comumente empregado na remoção de compostos orgânicos devido à sua alta capacidade adsorptiva decorrente, entre outros fatores, de sua estrutura porosa e altos valores de área específica. Materiais de baixo valor agregado têm sido empregados como adsorventes *in natura* e na produção de carvão ativado como solução mais economicamente viável. O presente trabalho objetivou o desenvolvimento de um sistema contínuo de adsorção em leito fixo de carvão ativado (Carbomafra 119) e avaliação de sua eficiência na remoção de azo-corantes de um efluente-modelo composto pela mistura dos corantes Remazol Amarelo 3RS (RY), Remazol Alaranjado BTE 3R (RO) e Remazol Preto B 133% (RB) em iguais concentrações. Experimentos em batelada foram conduzidos para cada corante individualmente e para o efluente-modelo com o objetivo de avaliar a influência de parâmetros operacionais tais como, pH e concentrações iniciais da solução de corante, dose de adsorvente e diâmetro médio das partículas do adsorvente no processo de adsorção. A concentração máxima na fase sólida observada experimentalmente foi de 52,33, 56,85 e 23,87 mg.g<sup>-1</sup> para os corantes RY, RO e RB respectivamente nas condições  $m_{CA} = 0,5 \text{ g.dm}^{-3}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ , pH = 2, sendo o equilíbrio atingido em 12 dias. Modelos matemáticos baseados naqueles desenvolvidos por Langmuir e Freundlich foram propostos e aplicados com sucesso na descrição da evolução cinética e do equilíbrio de adsorção. O sistema de adsorção em leito fixo, composto por uma coluna de vidro de 1,5 dm de altura,  $4.10^{-2} \text{ dm}$  de diâmetro e leito de carvão ativado de 1 dm de altura com diâmetro médio das partículas de  $8,9.10^{-4} \text{ dm}$ , foi montado e teve sua eficiência avaliada nas condições ótimas determinadas nos experimentos em batelada para cada um dos corantes e para o efluente-modelo. As curvas de ruptura foram obtidas em um tempo máximo de 6,5 h e o sistema se mostrou eficaz na remoção dos corantes do efluente, porém, ao final do processo o leito de carvão ativado ainda encontrava-se longe da saturação, devido ao elevado tempo necessário para alcançar o equilíbrio. Um modelo matemático foi desenvolvido a partir de um balanço de massa e foi utilizado com sucesso na descrição da evolução do perfil de concentração do leito fixo. O modelo desenvolvido considera uma resistência global à transferência de massa que engloba as resistências no filme líquido e nos poros do adsorvente e considera a cinética de adsorção de Langmuir-Freundlich na superfície do adsorvente.

## ABSTRACT

The wastewater treatment has become the focus of researches and new technologies have been developed in order to follow the increasingly restrictive standards of effluent discharge. Present in wastewater of textile industries, synthetic dyes are inert to the agents used in conventional degradation processes. Dyes' molecules have complex structures responsible for its high stability at dyeing process which results in difficult degradability. As alternative treatment of these effluents, adsorption is widely used and activated carbon is the most commonly material employed in the removal of organic compounds due to their high adsorptive capacity resulting from, among other factors, its porous structure and high values of specific area. Low value-added materials have been used as adsorbents *in natura* and in activated carbon production as more economically viable solution. This study aimed the development of a continuous fixed bed adsorption system of activated carbon (Carbomafra 119) and evaluation of its effectiveness in removing azo-dyes of a synthetic effluent consisting of a mixture of the azo-dyes Remazol Yellow 3RS (RY), Remazol Orange BTE 3R (RO) and Remazol Black B 133% (RB) in equal concentrations. Batch experiments were conducted for each dye individually and for the synthetic effluent in order to evaluate the influence at adsorption process of operational parameters such as pH and initial concentrations of the dye solution, dose and particle diameter of the adsorbent. The maximum concentration of dye adsorbed at the solid phase at equilibrium, was 52.33, 56.85 and 23.87 mg.g<sup>-1</sup> for dyes RY, RO and RB, respectively, with  $m_{CA} = 0.5 \text{ g.dm}^{-3}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ , pH = 2, the equilibrium being reached in 12 days. Mathematical models based on those developed by Langmuir and Freundlich had been proposed and successfully applied in describing the kinetics evolution and adsorption equilibrium. The fixed bed adsorption system composed by a glass column 1.5 dm high and a diameter of  $4.10^{-2} \text{ dm}$ , the activated carbon bed with a 1 dm high, with an average particle diameter of  $8,9.10^{-4} \text{ dm}$  was built and was evaluated in optimal conditions determined in batch experiments for each of the dyes and the synthetic effluent. Breakthrough curves were obtained in a maximum time of 6.5 h and the system proved effective in removing the effluent's dyes, but at the end of process the activated carbon bed was still far from saturation, due to the high time needed to reach equilibrium. A mathematical model was developed from a mass balance and was successfully utilized in describing the evolution of the fixed bed concentration profile. The developed model considers a mass transfer global resistance that includes resistances in liquid film and in pores of the adsorbent and considers the Langmuir-Freundlich adsorption kinetics at the surface of the adsorbent.

---

Keywords: Azo-dyes. Adsorption. Activated carbon. Fixed bed.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Tipos de isothermas segundo McCabe <i>et al.</i> (2005).....	34
Figura 2.2 - Sistema de classificação de isothermas segundo Giles <i>et al.</i> (1974).....	35
Figura 2.3 - Influência dos parâmetros de transporte na forma da curva de ruptura em comparação com o fluxo pistonado perfeito.....	39
Figura 3.1 - Representação esquemática da coluna de adsorção. ....	52
Figura 4.1 - Representação esquemática do volume de controle adotado para o balanço de massa no leito fixo.....	57
Figura 4.2 - Algoritmo de otimização dos parâmetros das equações do sistema de EDPs que descrevem a coluna de adsorção.....	62
Figura 5.1 - Absorbância em função do comprimento de onda para os corantes e para efluente-modelo.....	63
Figura 5.2 - Determinação do PCZ do carvão ativado .....	66
Figura 5.3 - Influência da dose de CA sobre a adsorção dos corantes isoladamente .....	67
Figura 5.4 - Influência da dose de CA sobre a adsorção dos corantes no efluente-modelo.....	67
Figura 5.5 - Influência da dose de CA sobre a adsorção dos corantes (média).....	67
Figura 5.6 - Influência do diâmetro médio das partículas do CA sobre a adsorção dos corantes isoladamente .....	68
Figura 5.7 - Influência do diâmetro médio das partículas do CA sobre a adsorção dos corantes no efluente-modelo.....	68
Figura 5.8 - Influência do diâmetro médio das partículas de adsorvente sobre a adsorção dos corantes (média) .....	69
Figura 5.9 - Influência do pH inicial sobre a adsorção dos corantes isoladamente.....	70
Figura 5.10 - Influência do pH inicial sobre a adsorção dos corantes no efluente-modelo.....	70
Figura 5.11 - Influência do pH na absorbância das soluções de corantes .....	72
Figura 5.12 - Influência do pH inicial sobre a adsorção dos corantes (média) .....	73
Figura 5.13 - Equilíbrio de adsorção dos corantes isoladamente .....	74
Figura 5.14 - Equilíbrio de adsorção dos corantes no efluente-modelo .....	74
Figura 5.15 - Ajuste do modelo de Langmuir-Freundlich para o equilíbrio de adsorção dos corantes isoladamente.....	76

Figura 5.16 - Ajuste do modelo de Langmuir-Freundlich para o equilíbrio de adsorção dos corantes no efluente-modelo utilizando-se os parâmetros provenientes do ajuste das isotermas para os corantes isoladamente .....	77
Figura 5.17 - Ajuste do modelo de Langmuir-Freundlich para o equilíbrio de adsorção dos corantes no efluente-modelo.....	80
Figura 5.18 - Cinética de adsorção do corante RB isoladamente.....	81
Figura 5.19 - Cinética de adsorção do corante RO isoladamente.....	81
Figura 5.20 - Cinética de adsorção do corante RY isoladamente.....	82
Figura 5.21 - Ajuste do modelo cinético de adsorção de Langmuir-Freundlich para o corante RB isoladamente.....	84
Figura 5.22 - Ajuste do modelo cinético de adsorção de Langmuir-Freundlich para o corante RO isoladamente.....	84
Figura 5.23 - Ajuste do modelo cinético de adsorção de Langmuir-Freundlich para o corante RY isoladamente.....	85
Figura 5.24 - Evolução das taxas de adsorção e dessorção para o corante RB isoladamente ..	87
Figura 5.25 - Evolução das taxas de adsorção e dessorção para o corante RO isoladamente ..	87
Figura 5.26 - Evolução das taxas de adsorção e dessorção para o corante RY isoladamente ..	87
Figura 5.27 - Cinética de adsorção do efluente-modelo. $C_0 = 5 \text{ mg.dm}^{-3}$ .....	88
Figura 5.28 - Cinética de adsorção do efluente-modelo. $C_0 = 10 \text{ mg.dm}^{-3}$ .....	88
Figura 5.29 - Cinética de adsorção do efluente-modelo. $C_0 = 20 \text{ mg.dm}^{-3}$ .....	88
Figura 5.30 - Cinética de adsorção do efluente-modelo. $C_0 = 30 \text{ mg.dm}^{-3}$ .....	88
Figura 5.31 - Cinética de adsorção do efluente-modelo. $C_0 = 40 \text{ mg.dm}^{-3}$ .....	89
Figura 5.32 - Cinética de adsorção do efluente-modelo. $C_0 = 50 \text{ mg.dm}^{-3}$ .....	89
Figura 5.33 - Ajuste do modelo cinético de adsorção de Langmuir-Freundlich para o efluente-modelo. $C_0 = 5 \text{ mg.dm}^{-3}$ .....	90
Figura 5.34 - Ajuste do modelo cinético de adsorção de Langmuir-Freundlich para o efluente-modelo. $C_0 = 10 \text{ mg.dm}^{-3}$ .....	90
Figura 5.35 - Ajuste do modelo cinético de adsorção de Langmuir-Freundlich para o efluente-modelo. $C_0 = 20 \text{ mg.dm}^{-3}$ .....	91
Figura 5.36 - Ajuste do modelo cinético de adsorção de Langmuir-Freundlich para o efluente-modelo. $C_0 = 30 \text{ mg.dm}^{-3}$ .....	91
Figura 5.37 - Ajuste do modelo cinético de adsorção de Langmuir-Freundlich para o efluente-modelo. $C_0 = 40 \text{ mg.dm}^{-3}$ .....	92

Figura 5.38 - Ajuste do modelo cinético de adsorção de Langmuir-Freundlich para o efluente-modelo. $C_0 = 50 \text{ mg.dm}^{-3}$ .....	92
Figura 5.39 - Evolução das taxas de adsorção e dessorção para o corante RB no efluente-modelo e isoladamente .....	94
Figura 5.40 - Evolução das taxas de adsorção e dessorção para o corante RO no efluente-modelo e isoladamente .....	94
Figura 5.41 - Evolução das taxas de adsorção e dessorção para o corante RY no efluente-modelo e isoladamente .....	95
Figura 5.42 - Curvas de ruptura do RB isoladamente em função da altura da coluna, $L$ .....	96
Figura 5.43 - Curvas de ruptura do corante RB isoladamente em função da vazão de alimentação, $Q$ .....	96
Figura 5.44 - Curvas de ruptura do corante RB isoladamente em função da concentração de alimentação, $C_0$ .....	96
Figura 5.45 - Curvas de ruptura do RO isoladamente em função da altura da coluna, $L$ .....	97
Figura 5.46 - Curvas de ruptura do corante RO isoladamente em função da vazão de alimentação, $Q$ .....	97
Figura 5.47 - Curvas de ruptura do corante RO isoladamente em função da concentração de alimentação, $C_0$ .....	97
Figura 5.48 - Curvas de ruptura do RY isoladamente em função da altura da coluna, $L$ .....	98
Figura 5.49 - Curvas de ruptura do corante RY isoladamente em função da vazão de alimentação, $Q$ .....	98
Figura 5.50 - Curvas de ruptura do corante RY isoladamente em função da concentração de alimentação, $C_0$ .....	98
Figura 5.51 - Ajuste do Modelo 2 às curvas de ruptura do corante RB isoladamente em função da altura da coluna, $L$ .....	103
Figura 5.52 - Ajuste do Modelo 2 às curvas de ruptura do corante RB isoladamente em função da vazão de alimentação, $Q$ .....	103
Figura 5.53 - Ajuste do Modelo 2 às curvas de ruptura do corante RB isoladamente em função da concentração de alimentação, $C_0$ .....	103
Figura 5.54 - Ajuste do Modelo 2 às curvas de ruptura do corante RO isoladamente em função da altura da coluna, $L$ .....	104
Figura 5.55 - Ajuste do Modelo 2 às curvas de ruptura do corante RO isoladamente em função da vazão de alimentação, $Q$ .....	104

Figura 5.56 - Ajuste do Modelo 2 às curvas de ruptura do corante RO isoladamente em função da concentração de alimentação, $C_0$ .....	104
Figura 5.57 - Ajuste do Modelo 2 às curvas de ruptura do corante RY isoladamente em função da altura da coluna, $L$ .....	105
Figura 5.58 - Ajuste do Modelo 2 às curvas de ruptura do corante RY isoladamente em função da vazão de alimentação, $Q$ .....	105
Figura 5.59 - Ajuste do Modelo 2 às curvas de ruptura do corante RY isoladamente em função da concentração de alimentação, $C_0$ .....	105
Figura 5.60 - Ajuste do Modelo 3 às curvas de ruptura do corante RB isoladamente em função da altura da coluna, $L$ .....	107
Figura 5.61 - Ajuste do Modelo 3 às curvas de ruptura do corante RB isoladamente em função da vazão de alimentação, $Q$ .....	107
Figura 5.62 - Ajuste do Modelo 3 às curvas de ruptura do corante RB isoladamente em função da concentração de alimentação, $C_0$ .....	108
Figura 5.63 - Ajuste do Modelo 3 às curvas de ruptura do corante RO isoladamente em função da altura da coluna, $L$ .....	108
Figura 5.64 - Ajuste do Modelo 3 às curvas de ruptura do corante RO isoladamente em função da vazão de alimentação, $Q$ .....	108
Figura 5.65 - Ajuste do Modelo 3 às curvas de ruptura do corante RO isoladamente em função da concentração de alimentação, $C_0$ .....	109
Figura 5.66 - Ajuste do Modelo 3 às curvas de ruptura do corante RY isoladamente em função da altura da coluna, $L$ .....	109
Figura 5.67 - Ajuste do Modelo 3 às curvas de ruptura do corante RY isoladamente em função da vazão de alimentação, $Q$ .....	109
Figura 5.68 - Ajuste do Modelo 3 às curvas de ruptura do corante RY isoladamente em função da concentração de alimentação, $C_0$ .....	110
Figura 5.69 - Ajuste dos Modelos 2 e 3 à curva de ruptura do corante RB .....	113
Figura 5.70 - Ajuste dos Modelos 2 e 3 à curva de ruptura do corante RO .....	113
Figura 5.71 - Ajuste dos Modelos 2 e 3 à curva de ruptura do corante RY .....	114
Figura 5.72 - Simulação de $C(z,t)/C_0$ do Modelo 3 para o corante RB .....	115
Figura 5.73 - Simulação de $q(z,t)/q_m$ do Modelo 3 para o corante RB .....	115
Figura 5.74 - Simulação de $C(z,t)/C_0$ do Modelo 3 para o corante RO .....	115
Figura 5.75 - Simulação de $q(z,t)/q_m$ do Modelo 3 para o corante RO .....	115

Figura 5.76 - Simulação de $C(z,t)/C_0$ do Modelo 3 para o corante RY .....	116
Figura 5.77 - Simulação de $q(z,t)/q_m$ do Modelo 3 para o corante RY .....	116
Figura 5.78 - Curvas de ruptura do corante RB isoladamente em função do volume de efluente tratado, para o arranjo de 100 colunas em paralelo .....	117
Figura 5.79 - Curvas de ruptura do corante RB no efluente-modelo em função da altura da coluna, $L$ .....	118
Figura 5.80 - Curvas de ruptura do corante RB no efluente-modelo em função da vazão de alimentação, $Q$ .....	118
Figura 5.81 - Curvas de ruptura do corante RB no efluente-modelo em função da concentração de alimentação, $C_0$ .....	118
Figura 5.82 - Curvas de ruptura do corante RO no efluente-modelo em função da altura da coluna, $L$ .....	119
Figura 5.83 - Curvas de ruptura do corante RO no efluente-modelo em função da vazão de alimentação, $Q$ .....	119
Figura 5.84 - Curvas de ruptura do corante RO no efluente-modelo em função da concentração de alimentação, $C_0$ .....	119
Figura 5.85 - Curvas de ruptura do corante RY no efluente-modelo em função da altura da coluna, $L$ .....	120
Figura 5.86 - Curvas de ruptura do corante RY no efluente-modelo em função da vazão de alimentação, $Q$ .....	120
Figura 5.87 - Curvas de ruptura do corante RY no efluente-modelo em função da concentração de alimentação, $C_0$ .....	120
Figura 5.88 - Comparativo entre as curvas de ruptura do corante RB isoladamente e no efluente-modelo .....	121
Figura 5.89 - Comparativo entre as curvas de ruptura do corante RO isoladamente e no efluente-modelo .....	121
Figura 5.90 - Comparativo entre as curvas de ruptura do corante RY isoladamente e no efluente-modelo .....	121

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Corantes empregados .....	45
Tabela 3.2 - Equipamentos e insumos utilizados nos ensaios .....	46
Tabela 3.3 - Equações das curvas de calibração.....	46
Tabela 3.4 - Caracterização textural do carvão ativado Carbomafra 119. ....	48
Tabela 3.5 - Caracterização dos grupos superficiais do carvão ativado Carbomafra 119 segundo Souza (2009) .....	49
Tabela 3.6 - Condições operacionais da obtenção das curvas de ruptura dos corantes.....	53
Tabela 5.1 - Comprimentos de onda de máxima absorção para os corantes objeto de estudo .	63
Tabela 5.2 - Coeficientes angulares das retas de calibração (pH = 2).....	64
Tabela 5.3 - Caracterização textural do carvão ativado Carbomafra 119. ....	65
Tabela 5.4 - Número de grupos funcionais dos corantes que participam na adsorção.....	71
Tabela 5.5 - Parâmetros da isoterma de Langmuir-Freundlich .....	76
Tabela 5.6 - Parâmetros da isoterma de Langmuir-Freundlich para o sistema multicomponente. $q_m = 80,02 \pm 0,62 \text{ mg.g}^{-1}$ .....	80
Tabela 5.7 - Parâmetros do modelo cinético de Langmuir-Freundlich para os corantes isoladamente .....	86
Tabela 5.8 - Parâmetros do modelo cinético de Langmuir-Freundlich para os corantes no efluente-modelo.....	93
Tabela 5.9 - Tempos de ruptura estimados, em horas, em função da vazão de alimentação ...	99
Tabela 5.10 - Valores calculados para os parâmetros de resistência à transferência de massa no sistema contínuo. ....	99
Tabela 5.11 - Valores calculados para o coeficiente de dispersão axial, número de Reynolds e número de Peclet da partícula em função da vazão de alimentação.....	101
Tabela 5.12 - Parâmetros do Modelo 1 para os corantes isoladamente.....	101
Tabela 5.13 - Parâmetros do Modelo 2 para os corantes isoladamente.....	106
Tabela 5.14 - Coeficientes de determinação dos ajustes dos Modelos 1 e 2 às curvas de ruptura dos corantes*.....	106
Tabela 5.15 - Parâmetros do Modelo 3 para os corantes isoladamente.....	110
Tabela 5.16 - Somatório dos residuais ao quadrado e coeficiente de determinação dos Modelos 2 e 3 para todos os corantes .....	112
Tabela 5.17 - Valores de $t_e$ e $t_r$ para os corantes isoladamente e no efluente-modelo.....	122

Tabela A.1 - Resultados obtidos na determinação do ponto de carga zero, $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ .....	134
Tabela A.2 - Concentração de corante na fase sólida, $q$ , em $\text{mg.g}^{-1}$ , em função da dose de CA. ...	134
Tabela A.3 - Concentração de corante na fase sólida, $q$ , em $\text{mg.g}^{-1}$ , em função do diâmetro médio das partículas do CA.....	134
Tabela A.4 - Concentração de corante na fase sólida, $q$ , em $\text{mg.g}^{-1}$ , em função do pH.....	135
Tabela A.5 - Dados dos ensaios acerca do equilíbrio de adsorção para os corantes isoladamente .....	135
Tabela A.6 - Dados dos ensaios acerca do equilíbrio de adsorção para os corantes no efluente-modelo .....	135
Tabela A.7 - Dados dos ensaios acerca da cinética de adsorção para o corante RB isoladamente .....	136
Tabela A.8 - Dados dos ensaios acerca da cinética de adsorção para o corante RO isoladamente .....	137
Tabela A.9 - Dados dos ensaios acerca da cinética de adsorção para o corante RY isoladamente .....	138
Tabela A.10 - Dados dos ensaios acerca da cinética de adsorção para o corante RB no efluente-modelo .....	139
Tabela A.11 - Dados dos ensaios acerca da cinética de adsorção para o corante RO no efluente-modelo .....	140
Tabela A.12 - Dados dos ensaios acerca da cinética de adsorção para o corante RY no efluente-modelo .....	141
Tabela A.13 - Dados das curvas de ruptura para os corantes isoladamente. $C_0 = 75 \text{ mg.dm}^{-3}$ , $Q = 0,12 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$ , $L = 1 \text{ dm}$ .....	142
Tabela A.14 - Dados das curvas de ruptura para os corantes isoladamente. $C_0 = 75 \text{ mg.dm}^{-3}$ , $Q = 0,12 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$ , $L = 0,75 \text{ dm}$ .....	143
Tabela A.15 - Dados das curvas de ruptura para os corantes isoladamente. $C_0 = 75 \text{ mg.dm}^{-3}$ , $Q = 0,12 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$ , $L = 0,5 \text{ dm}$ .....	144
Tabela A.16 - Dados das curvas de ruptura para os corantes isoladamente. $C_0 = 75 \text{ mg.dm}^{-3}$ , $Q = 0,18 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$ , $L = 1 \text{ dm}$ .....	145
Tabela A.17 - Dados das curvas de ruptura para os corantes isoladamente. $C_0 = 75 \text{ mg.dm}^{-3}$ , $Q = 0,24 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$ , $L = 1 \text{ dm}$ .....	146

Tabela A.18 - Dados das curvas de ruptura para os corantes isoladamente. $C_0 = 100 \text{ mg.dm}^{-3}$ , $Q = 0,12 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$ , $L = 1 \text{ dm}$ .....	147
Tabela A.19 - Dados das curvas de ruptura para os corantes isoladamente, $C_0 = 125 \text{ mg.dm}^{-3}$ , $Q = 0,12 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$ , $L = 1 \text{ dm}$ .....	148
Tabela A.20 - Dados das curvas de ruptura para os corantes no efluente-modelo, $C_0 = 75 \text{ mg.dm}^{-3}$ , $Q = 0,12 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$ , $L = 1 \text{ dm}$ .....	149
Tabela A.21 - Dados das curvas de ruptura para os corantes no efluente-modelo, $C_0 = 75 \text{ mg.dm}^{-3}$ , $Q = 0,12 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$ , $L = 0,75 \text{ dm}$ .....	150
Tabela A.22 - Dados das curvas de ruptura para os corantes no efluente-modelo, $C_0 = 75 \text{ mg.dm}^{-3}$ , $Q = 0,12 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$ , $L = 0,5 \text{ dm}$ .....	150
Tabela A.23 - Dados das curvas de ruptura para os corantes no efluente-modelo, $C_0 = 75 \text{ mg.dm}^{-3}$ , $Q = 0,18 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$ , $L = 1 \text{ dm}$ .....	151
Tabela A.24 - Dados das curvas de ruptura para os corantes no efluente-modelo, $C_0 = 75 \text{ mg.dm}^{-3}$ , $Q = 0,24 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$ , $L = 1 \text{ dm}$ .....	151
Tabela A.25 - Dados das curvas de ruptura para os corantes no efluente-modelo, $C_0 = 100 \text{ mg.dm}^{-3}$ , $Q = 0,12 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$ , $L = 1 \text{ dm}$ .....	152
Tabela A.26 - Dados das curvas de ruptura para os corantes no efluente-modelo, $C_0 = 125 \text{ mg.dm}^{-3}$ , $Q = 0,12 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$ , $L = 1 \text{ dm}$ .....	152



## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

CA	Carvão ativado
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
DQO	Demanda Química de Oxigênio
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ND	Quantidade não detectável pelo método utilizado
PCZ	Ponto de Carga Zero
RB	Corante DyStar Remazol Preto 133%
RO	Corante DyStar Remazol Alaranjado BTE.3R
RY	Corante DyStar Remazol Amarelo 3RS
ZTM	Zona de Transferência de Massa

## LISTA DE SÍMBOLOS

### Símbolos Latinos

$a_i^{\lambda_j}$	Coeficiente angular da reta de calibração do corante “ $i$ ” no comprimento de onda de absorção máxima do corante “ $j$ ”	[M.L <sup>-3</sup> ]
$a_{ij}$	Fator de correlação entre adsorbatos	
$A_i^{\lambda_j}$	Absorbância do corante “ $i$ ” no comprimento de onda de absorção máxima do corante “ $j$ ”	
$C_0$	Concentração inicial	[M.L <sup>-3</sup> ]
$C_j$	Concentração do elemento “ $j$ ”	[M.L <sup>-3</sup> ]
cor	Denota corante	
$C_p$	Concentração de corante nos poros do adsorvente	[M.L <sup>-3</sup> ]
$C_{WP}$	Coeficiente de Weisz-Prater	
$D_{ef}$	Difusividade efetiva	[L <sup>2</sup> .T <sup>-1</sup> ]
$D$	Coeficiente de dispersão axial	[L <sup>2</sup> .T <sup>-1</sup> ]
$D_m$	Difusividade molecular	[L <sup>2</sup> .T <sup>-1</sup> ]
$d_p$	Diâmetro médio da partícula	[L]
$e$	Denota entrada	
$eq$	Denota equilíbrio	
$f_{ext}$	Fração de resistência externa	
$I$	Constante relacionada à espessura da camada de transferência de massa	[M <sub>cor</sub> .M <sub>CA</sub> <sup>-1</sup> ]
$K$	Constante de equilíbrio de adsorção	[L <sup>3</sup> .M <sup>-1</sup> ]
$k_a$	Constante de velocidade de adsorção	[L <sup>3</sup> .M <sup>-1</sup> .T <sup>-1</sup> ]
$k_d$	Constante de velocidade de dessorção	[T <sup>-1</sup> ]
$K_f$	Constante de velocidade de adsorção de Freundlich	[L <sup>3</sup> .M <sup>-1</sup> ]
$K_L$	Constante de velocidade de adsorção de Langmuir	[L <sup>3</sup> .M <sup>-1</sup> ]
$K_{LS}$	Coeficiente de transferência de massa líquido-sólido no filme	[L.T <sup>-1</sup> ]
$K_T$	Coeficiente de transferência de massa global	[T <sup>-1</sup> ]
$L$	Altura do leito fixo	[L]
$m$	Massa	[M]
$m_{CA}$	Dose de carvão ativado	[M.L <sup>-3</sup> ]
$máx$	Denota máximo	
$n$	Constante que representa a heterogeneidade do adsorvente	
$N_j^C$	Fluxo convectivo de massa na direção axial do elemento “ $j$ ”	[M.L <sup>-2</sup> .T <sup>-1</sup> ]

$N_j^D$	Fluxo difusivo de massa na direção axial do elemento “ $j$ ”	$[M.L^{-2}.T^{-1}]$
$N_{ij}$	Fator de correlação entre adsorbatos	
$q$	Massa de adsorbato adsorvida por unidade de massa de adsorvente	$[M_{cor}.M_{CA}^{-1}]$
$q'_j$	Concentração do elemento “ $j$ ” nos interstícios das partículas	$[M.L^{-3}]$
$q_m$	Concentração máxima na fase sólida	$[M_{cor}.M_{CA}^{-1}]$
$r$	Taxa de adsorção global	$[T^{-1}]$
$r_a$	Taxa de adsorção	$[T^{-1}]$
$r_d$	Taxa de dessorção	$[T^{-1}]$
$Re$	Número de Reynolds	
$r'$	Taxa de adsorção global	$[M_{cor}.M_{CA}^{-1}.T^{-1}]$
$r'_0$	Taxa de adsorção aparente	$[M.T^{-1}.L^{-3}]$
$s$	Denota saída	
$Sc$	Número de Schmidt	
$Sh$	Número de Sherwood	
$S_T$	Área da seção transversal da coluna de adsorção	$[L^2]$
$t$	Tempo	$[T]$
$t_e$	Tempo de exaustão	$[T]$
$t_r$	Tempo de retenção	$[T]$
$U$	Velocidade superficial da corrente	$[L.T^{-1}]$
$u$	Velocidade intersticial da corrente	$[L.T^{-1}]$
$V$	Volume	$[L^3]$
$z$	Direção axial	$[L]$

### Símbolos Gregos

$\varepsilon$	Porosidade do leito	
$\varepsilon_p$	Porosidade da partícula	
$\eta$	Fator de efetividade	
$\theta$	Fração de sítios ocupados no adsorvente	
$\lambda$	Comprimento de onda	$[L]$
$\mu$	Viscosidade dinâmica do fluido	$[M.L^{-1}.T^{-1}]$
$v$	Vazão do fluido	$[L^3.T^{-1}]$
$\rho$	Densidade do leito	$[M.L^{-3}]$
$\rho_l$	Massa específica do fluido	$[M.L^{-3}]$
$\tau_p$	Tortuosidade	
$\phi$	Módulo de Thiele	

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>21</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>24</b>
2.1	CORANTES .....	24
2.2	AZO-CORANTES .....	24
2.3	PROCESSOS DE REMOÇÃO DE CORANTES DE EFLUENTES .....	25
2.4	ADSORÇÃO .....	27
<b>2.4.1</b>	<b>Carvão ativado.....</b>	<b>29</b>
<b>2.4.2</b>	<b>Ponto de Carga Zero (PCZ) .....</b>	<b>30</b>
<b>2.4.3</b>	<b>Cinética de adsorção .....</b>	<b>31</b>
<b>2.4.4</b>	<b>Equilíbrio de adsorção .....</b>	<b>34</b>
<b>2.4.5</b>	<b>Coluna de leito fixo.....</b>	<b>38</b>
<b>2.4.6</b>	<b>Adsorção de azo-corantes em carvão ativado .....</b>	<b>43</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>45</b>
3.1	EQUIPAMENTOS E INSUMOS UTILIZADOS .....	45
3.2	DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CORANTES .....	46
<b>3.2.1</b>	<b>Metodologia de Amostragem.....</b>	<b>48</b>
3.3	CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO.....	48
<b>3.3.1</b>	<b>Caracterização textural e de grupos superficiais .....</b>	<b>48</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Granulometria .....</b>	<b>49</b>
<b>3.3.3</b>	<b>Determinação do Ponto de Carga Zero .....</b>	<b>49</b>
3.4	INFLUÊNCIA DA DOSE DE CARVÃO NO PROCESSO DE ADSORÇÃO .....	50
3.5	INFLUÊNCIA DO DIÂMETRO MÉDIO DAS PARTÍCULAS DO ADSORVENTE NO PROCESSO DE ADSORÇÃO .....	50
3.6	INFLUÊNCIA DO PH INICIAL NO PROCESSO DE ADSORÇÃO .....	50
3.7	CINÉTICA DE ADSORÇÃO .....	51
3.8	EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO .....	51
3.9	ADSORÇÃO EM PROCESSO CONTÍNUO .....	51
<b>3.9.1</b>	<b>Determinação da porosidade do leito .....</b>	<b>52</b>
<b>3.9.2</b>	<b>Curvas de Ruptura .....</b>	<b>53</b>
<b>4</b>	<b>MODELAGEM MATEMÁTICA .....</b>	<b>54</b>
4.1	CINÉTICA DE ADSORÇÃO .....	54
4.2	EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO .....	56
4.3	MODELAGEM MATEMÁTICA DA COLUNA DE LEITO FIXO .....	57
<b>4.3.1</b>	<b>Taxa de adsorção .....</b>	<b>59</b>

4.4	PROCEDIMENTO NUMÉRICO PARA RESOLUÇÃO DOS MODELOS MATEMÁTICOS.....	61
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>63</b>
5.1	DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CORANTES .....	63
5.2	CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO.....	65
<b>5.2.1</b>	<b>Caracterização textural do carvão ativado .....</b>	<b>65</b>
<b>5.2.2</b>	<b>Determinação do Ponto de Carga Zero .....</b>	<b>65</b>
5.3	INFLUÊNCIA DA DOSE DE CARVÃO NO PROCESSO DE ADSORÇÃO .....	66
5.4	INFLUÊNCIA DO DIÂMETRO MÉDIO DAS PARTÍCULAS DO ADSORVENTE NO PROCESSO DE ADSORÇÃO .....	68
5.5	INFLUÊNCIA DO PH INICIAL NO PROCESSO DE ADSORÇÃO .....	69
5.6	EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO .....	73
<b>5.6.1</b>	<b>Processo monocomponente .....</b>	<b>73</b>
<b>5.6.2</b>	<b>Processo multicomponente .....</b>	<b>77</b>
5.7	CINÉTICA DE ADSORÇÃO .....	81
<b>5.7.1</b>	<b>Processo monocomponente .....</b>	<b>81</b>
<b>5.7.2</b>	<b>Processo multicomponente .....</b>	<b>88</b>
5.8	ADSORÇÃO EM PROCESSO CONTÍNUO .....	95
<b>5.8.1</b>	<b>Processo monocomponente .....</b>	<b>95</b>
<b>5.8.2</b>	<b>Modelo 1 - Otimização de <math>k_a</math> e <math>K_T</math>, Valores de <math>K</math>, <math>n</math> e <math>q_m</math> provenientes do estudo de equilíbrio de adsorção. ....</b>	<b>100</b>
<b>5.8.3</b>	<b>Modelo 2 - Otimização de <math>k_a</math>, <math>K_T</math>, <math>K</math> e <math>n</math>. Valor de <math>q_m</math> proveniente do estudo de equilíbrio de adsorção. ....</b>	<b>102</b>
<b>5.8.4</b>	<b>Modelo 3 - Otimização de <math>k_a</math>, <math>K_T(C)</math>, <math>K</math> e <math>n</math>. Valor de <math>q_m</math> proveniente do estudo de equilíbrio de adsorção. ....</b>	<b>106</b>
<b>5.8.5</b>	<b>Processo multicomponente .....</b>	<b>117</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....</b>	<b>123</b>
6.1	CONCLUSÕES .....	123
6.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	128
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>129</b>
	<b>APÊNDICE .....</b>	<b>134</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O aumento da população mundial acarreta a necessidade de quantidades cada vez maiores de água em níveis de qualidade aceitáveis para abastecimento humano, ao mesmo tempo em que leva ao surgimento de parques industriais urbanos de alta densidade, o que aumenta a demanda por água para diluição dos efluentes gerados, imprimindo grande pressão sobre os cursos d'água receptores. Desta forma, o tratamento de efluentes tem se tornado o foco de pesquisas e novas tecnologias têm sido desenvolvidas tendo em vista atender aos padrões e condições de lançamentos cada vez mais restritivos, decorrentes das diretrizes tomadas pela atual política de recursos hídricos que, nos últimos anos, vêm se adequando às políticas ambientais.

Dentre os tipos de poluição carregados por estes efluentes estão os sólidos suspensos e materiais orgânicos, este último aumenta a demanda bioquímica de oxigênio, reduzindo a quantidade de oxigênio dissolvido na água. O descarte de efluentes pode causar ainda alteração de pH, temperatura ou coloração no curso d'água. A alteração na cor é a primeira modificação que é notada. Para alguns tipos de corantes apenas  $1 \text{ mg.dm}^{-3}$  do composto induz uma coloração perceptível aos olhos humanos. Além de ser esteticamente desagradável e facilmente perceptível à população, a presença de cor dificulta a penetração da luz e altera processos biológicos comprometendo a biodiversidade aquática, podendo ainda o próprio corante, em alguns casos, ser tóxico a determinadas formas de vida aquáticas. É sabido ainda que alguns corantes podem causar, nos seres humanos, dermatites alérgicas, irritação na pele e com menor probabilidade, câncer.

Os efluentes corados são produzidos principalmente pelas indústrias têxteis. Segundo o último levantamento disponível realizado pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), no ano de 2011 estavam em operação no estado de Pernambuco, 152 indústrias de fabricação de produtos têxteis, 988 indústrias de confecção de artigos do vestuário e acessórios e 51 indústrias de preparação de couros e fabricação de artefatos de couro, artigos para viagem e calçados. No Brasil, são 5.914 indústrias de fabricação de produtos têxteis, 28.314 indústrias de confecção de artigos do vestuário e acessórios e 7.731 indústrias de preparação de couros e fabricação de artefatos de couro, artigos para viagem e calçados.

No processo de tingimento, água é consumida e efluente é gerado. Estima-se que 700.000 toneladas de corantes sejam utilizadas no mundo anualmente, de uma variedade de aproximadamente 10.000 tipos de corantes e pigmentos. Deste total, em torno de 20% são descartados como efluente industrial nos cursos d'água (BARAKAT, 2011). Durante o processo de tingimento dos tecidos, os íons hidroxila presentes no banho contendo o corante competem com a celulose das fibras resultando em uma parcela de moléculas de corante hidrolisadas que se tornam inertes e perdem o poder de tingimento (AL-DEGS *et al.*, 2008).

A grande maioria dos poluentes pode ser removida por processos químicos, físicos ou biológicos simples, com exceção da cor. Os primeiros corantes e pigmentos utilizados eram compostos naturais biodegradáveis de origem vegetal ou animal. Com a crescente demanda, surgiu a necessidade de produção de corantes sintéticos, fisiologicamente inertes aos micro-organismos utilizados nos processos de degradação de outros tipos de poluentes. As moléculas dos corantes possuem estruturas complexas responsáveis por imprimir cor e se fixar aos materiais, sendo desejável a durabilidade de suas propriedades. Uma vez que são desenvolvidos visando estabilidade, e devido às suas características químicas e funcionais os atuais corantes sintéticos são moléculas de difícil degradação.

Dentre os métodos convencionais de tratamento de efluentes corados estão a coagulação/floculação, osmose reversa, oxidação com reagente de Fenton, processos fotoativados e adsorção em materiais diversos. Cada uma das alternativas apresenta seus próprios custos, capacidades de remoção de cor e subprodutos gerados. Dentre estas, a adsorção tem um papel de destaque em termos de investimento inicial, simplicidade de projeto e facilidade de operação.

Cada um dos métodos comumente empregados na remoção de corantes dos efluentes provenientes de indústrias têxteis apresenta suas limitações, devido, dentre outros fatores, às faixas de concentração em que cada técnica é aplicável. Estudos têm mostrado que a utilização de processos combinados resulta em um incremento na eficiência de remoção destes corantes, uma vez que determinado método pode atuar num aspecto em que o outro pode não ser efetivo (FURLAN *et al.*, 2010; HARRELKAS *et al.*, 2009; RIERA-TORRES *et al.*, 2010).

Uma das limitações do processo de adsorção é a necessidade de regeneração do material adsorvente por dessorção, uma vez que durante o processo formam-se camadas do adsorbato sobre a superfície do adsorvente, diminuindo gradativamente a capacidade adsortiva. Apesar disso, a adsorção é amplamente utilizada no tratamento de efluentes e o carvão ativado é o material mais comumente usado na remoção de compostos orgânicos devido à sua alta capacidade adsortiva decorrente, entre outros fatores, de sua estrutura porosa e altos valores de área específica. Materiais de baixo valor agregado têm sido empregados como adsorventes *in natura* e na produção de carvão ativado como solução para o problema econômico, alguns exemplos são o mesocarpo do coco verde, o bagaço da cana-de-açúcar, casca de cupuaçu, o mesocarpo do coco do babaçu, bambu, algumas espécies de algas, palha de trigo, palha de arroz, casca de cevada e sabugo de milho.

Os objetivos almejados para o presente trabalho visam como meta final o desenvolvimento e avaliação de um processo de remoção de azo-corantes de um sistema multicomponente, composto pela mistura dos corantes Remazol Preto B 133%, Remazol Alaranjado BTE.3R e Remazol Amarelo 3RS, por meio de processo contínuo de adsorção no carvão ativado Carbomafra 119. Os objetivos específicos são os listados a seguir:

- Estudo da cinética e do equilíbrio de adsorção para os sistemas mono e multicomponente;
- Modelagem matemática da cinética de adsorção e do equilíbrio de adsorção para os sistemas mono e multicomponente;
- Estudo acerca da influência da dose, do diâmetro médio das partículas do adsorvente e do pH da solução no processo de adsorção para os sistemas mono e multicomponente;
- Estudo da adsorção em coluna de leito fixo para os sistemas mono e multicomponente;
- Modelagem matemática do processo de adsorção em reator de leito fixo para o sistema monocomponente.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 CORANTES

Os corantes, em conjunto com os pigmentos, formam um grupo de substâncias utilizadas na coloração de materiais diversos. Apesar de apresentarem, com frequência, estruturas químicas similares, os corantes diferem dos pigmentos em suas propriedades, uso e metodologia de aplicação. De um modo geral, os corantes que são utilizados no tingimento de tecidos são dissolvidos em água antes de serem aplicados, os pigmentos, por sua vez, são aplicados por dispersão sobre uma superfície, não necessitando serem dissolvidos em um meio. Enquanto que os corantes, em sua maioria, são solúveis em água, os pigmentos são insolúveis. Além disso, os pigmentos, ao serem utilizados em tintas, promovem, além do tingimento, a cobertura do material, tornando-o opaco, enquanto que os corantes conferem apenas cor ao material, conservando sua transparência, uma vez que não promove a cobertura do material. As moléculas dos corantes são desenvolvidas visando uma forte atração entre as fibras do tecido e a molécula do corante, enquanto que os pigmentos são desenvolvidos de modo a apresentarem grande estabilidade em sua estrutura cristalina e grande atração intermolecular, de modo a formar um filme sobre a superfície do material corado (CHRISTIE, 2001).

Os corantes podem ser classificados quanto à estrutura química ou quanto ao método de aplicação. No sistema de classificação química, os corantes são agrupados pelas similaridades em suas características estruturais. De acordo com esta classificação, os principais grupos de corantes são os azo, nitrofenol, nitrosofenol, trifenilmetano, antraquinona, ftalocianina, vinilsulfônico, pirimidina e triazina. No sistema de classificação pelo método de aplicação, os corantes são agrupados como corantes ácidos, básicos, mordentes, pré-metalizados, diretos, dispersos e corantes de cuba (CHRISTIE, 2001).

### 2.2 AZO-CORANTES

Azo-corantes constituem a mais importante classe de corantes orgânicos comerciais. Estima-se que de 60 a 70% dos corantes utilizados na produção de têxteis sejam desta classe.

Os azo-corantes, por definição, possuem em sua estrutura a ligação azo ( $-N=N-$ ). Geralmente, mas não exclusivamente, o grupo azo aparece ligado a dois anéis aromáticos. A maioria dos azo-corantes comercialmente importantes apresenta apenas um grupo azo, são chamados monoazo-corantes, existem ainda, diazo, triazo e corantes com quatro ou mais grupos azo em sua estrutura molecular. Os azo-corantes possuem alta resistência à luz, calor, água e outros solventes (CHRISTIE, 2001).

No processo de síntese dos azo-corantes, ocorre a diazotização (transferência de grupos diazo) de uma amina aromática e posteriormente o acoplamento a uma amina ou fenol. A versatilidade dos processos químicos envolvidos resulta no fato de que um número extraordinário de azo-corantes pode ser sintetizado objetivando estruturas pré-concebidas requeridas a aplicações específicas. As reações são conduzidas à temperatura ambiente, exigindo um baixo consumo energético. A síntese envolve reagentes de baixo custo, e disponíveis em abundância, como fenóis e aminas. Além disso, o solvente utilizado na reação é a água. Por estes motivos os azo-corantes ocupam um lugar de destaque comercialmente (CHRISTIE, 2001).

## 2.3 PROCESSOS DE REMOÇÃO DE CORANTES DE EFLUENTES

Devido à alta demanda por produtos têxteis, a quantidade de indústrias deste nicho tem crescido no estado e nacionalmente. Com o estabelecimento destas plantas industriais, efluentes contendo corantes sintéticos são lançados sem tratamento nos cursos d'água. A Lei estadual nº 15.241, de 19 de março de 2014 proíbe o lançamento, em corpos de água doce no estado de Pernambuco, de efluentes que contenham corantes em sua composição e determina a classificação dos corantes como contaminantes ambientais. Visando atender a legislação ambiental, pesquisas têm sido conduzidas com o objetivo de reduzir a concentração, ou mesmo remover completamente, os corantes do efluente gerado.

Métodos como coagulação/floculação, adsorção, oxidação com reagente de Fenton, processos fotoativados e filtração por membranas têm sido amplamente explorados mundialmente. Alguns destes métodos já são viáveis técnica e economicamente, enquanto outros ainda estão em fase de aprimoramento.

Çetin e Dönmez (2005) isolaram microrganismos de um efluente têxtil e estudaram sua atividade de descoloração. Os autores avaliaram a influência do pH na taxa de degradação dos corantes, a maior taxa de descoloração foi obtida com  $\text{pH} = 8$  para todos os corantes testados (Reactive Red RB, Reactive Black B e Remazol Blue). Os maiores níveis de descoloração obtidos ficaram na faixa de 82 a 98% com concentrações iniciais de corante entre 96,2 e 953,2  $\text{mg.L}^{-1}$  após 12 h de incubação a 35°C.

Mahmoodi e Arami (2009) avaliaram a viabilidade e o desempenho da degradação fotocatalítica e da redução de toxicidade do corante Acid Blue 25 em um reator fotocatalítico com nanopartículas de titânio imobilizadas. Parâmetros como concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , pH e concentração inicial de corante foram investigados. Os autores perceberam que a taxa de degradação do corante atingia um valor máximo a uma concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  igual a 600  $\text{mg.L}^{-1}$ . Os autores investigaram a influência do pH no processo na faixa entre 3,5 e 10,5 e notaram o aumento da eficiência com o aumento de pH. Foi observado ainda que a taxa de descoloração é dependente da concentração de corante, uma vez que com o aumento da concentração de corante menos fótons alcançam a superfície fotocatalítica, resultando em uma menor produção de radicais hidroxila.

Vilar *et al.* (2011) estudaram o tratamento de um efluente têxtil real por meio da oxidação avançada. Os autores utilizaram os sistemas heterogêneos  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  e  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  e os sistemas homogêneos  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  e  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  no tratamento de efluente contendo uma mistura de corantes com pico de absorção máximo em 516 nm, carga orgânica moderada ( $\text{DQO} = 1020 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $\text{COD} = 382,4 \text{ mg.L}^{-1}$ ) e  $\text{pH} = 10,8$ . Como fonte de radiação ultravioleta os autores empregaram a energia solar captada por refletores parabólicos. Foi alcançada uma redução na COD de 30% para o sistema  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , e de 36% no sistema  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  após 190  $\text{kJ.L}^{-1}$  de radiação UV. No sistema  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  a redução de COD atingida foi de 90% após 100  $\text{kJ.L}^{-1}$ . O processo que se mostrou mais eficiente foi o  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , atingindo 98% de descoloração com 49,1  $\text{kJ.L}^{-1}$ .

Barakat (2011) estudou a remoção do corante Procion yellow H-EXL de efluentes modelos e reais. Os processos empregados foram adsorção em  $\text{TiO}_2$  e fotodegradação catalítica ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ). Parâmetros como a concentração inicial de corante, concentração de  $\text{TiO}_2$  e pH da solução foram investigados. Os resultados obtidos indicaram  $\text{pH} = 5$  como o

valor ótimo para o processo de adsorção em  $\text{TiO}_2$  com concentração inicial de adsorvente de  $1 \text{ g.L}^{-1}$ . O autor observou ainda que a porcentagem de remoção do corante é inversamente proporcional à sua concentração. As porcentagens de remoção do corante para os processos de adsorção em  $\text{TiO}_2$  e fotodegradação catalítica ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) foram de 46,4% e 100% respectivamente, com concentração inicial de corante de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ . A degradação fotocatalítica do Procion yellow H-EXL nas condições estudadas pelo autor exibiram cinética de pseudoprimeira ordem de acordo com o modelo catalítico heterogêneo de Langmuir-Hinshelwood.

Khouni *et al.* (2011) realizaram uma comparação entre os processos de catálise enzimática, coagulação/floculação e nanofiltração no tratamento de um efluente-modelo contendo os corantes reativos, Blue Bezaktiv S-GLD 150 e Black Novacron R. No processo de coagulação/floculação foi empregado uma combinação de polimetacrilato de sódio e o comercial CHT-Floculant CV, o tratamento resultou numa remoção de cor de 93% e remoção parcial de DQO. A catálise enzimática com a enzima lacase removeu 99% da coloração e não apresentou qualquer efeito sobre a DQO. Com o processo de nanofiltração, os autores além de obter uma excelente capacidade de remoção de cor, superior a 99%, obtiveram 56% de redução na DQO.

Kyzas *et al.* (2014) avaliaram a adsorção do corante Reactive Black 5 (RB5) utilizando carvão ativado microporoso impregnado com magnetita, obtido por co-precipitação de sais de ferro sobre o carvão ativado. Parâmetros como o pH do meio, a concentração inicial de corante e o tempo de contato foram estudados. Os autores observaram que altos valores de pH favoreciam a adsorção do corante. A concentração máxima na fase sólida observada para o carvão impregnado com magnetita foi de  $50,11 \text{ mg.g}^{-1}$  quando foi utilizado NaOH como agente precipitante na impregnação, e  $29,99 \text{ mg.g}^{-1}$  quando utilizou-se  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

## 2.4 ADSORÇÃO

A adsorção é um processo de separação em que um composto em suspensão numa fase fluida é transferido para a superfície de um adsorvente sólido. A adsorção ocorre nos sítios ativos do material adsorvente. Por este motivo é relevante que o material tenha alta

porosidade, proporcionando um elevado valor de área por unidade de massa do adsorvente. A área da superfície interna do material adsorvente é várias ordens de grandeza maior que a área da superfície externa atingindo, em alguns casos, valores superiores a  $2000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  (McCABE *et al.*, 2005).

Além de apresentar alto valor de área por unidade de massa, os materiais adsorventes devem possuir poros grandes o suficiente para permitir a passagem das moléculas a serem adsorvidas. Em casos ideais é também conveniente que os poros sejam pequenos o suficiente para inibir a penetração de moléculas indesejáveis. Além disso, devem ser mecanicamente resistentes e devem ser de fácil regeneração (COULSON, 2002). O tamanho médio das partículas do adsorvente também é um fator determinante na eficiência da adsorção, uma vez que quanto menor o diâmetro médio das partículas maior é a área do adsorvente exposta disponível para receber as moléculas adsorvidas.

Os compostos permanecem adsorvidos na superfície do adsorvente devido a ligações de hidrogênio e interações dipolo-dipolo. Quando a adsorção é reversível, as moléculas se acumulam na superfície até que o equilíbrio seja atingido, neste ponto é atingido o máximo de adsorção (AL-DEGS, 2008).

Vários são os fatores que influenciam na adsorção, um dos mais importantes é o pH da solução. O pH da solução afeta não só a estrutura da molécula do adsorbato, como a carga líquida na superfície do adsorvente. Um parâmetro importante a ser conhecido é o Ponto de Carga Zero (PCZ) que é definido como o pH no qual a carga líquida na superfície do adsorvente é igual a zero. A adsorção de corantes aniônicos, ou seja, aqueles que tornam-se ânions em solução, é favorecida em pHs inferiores ao  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  do adsorvente, devido à carga líquida positiva em sua superfície. De modo análogo, corantes catiônicos tem sua adsorção favorecida em pHs maiores que o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  do adsorvente (ONG, *et al.*, 2014; PLAZINSKI, 2013; BANERJEE, *et al.* 2013).

O diâmetro médio das partículas do adsorvente é outro parâmetro de importância na adsorção. Quanto menor a partícula do adsorvente maior é a superfície disponível para a adsorção e maior é a capacidade de adsorção do adsorvente. No caso de sistemas contínuos como o leito fixo de carvão ativado, é necessário considerar o aumento na perda de carga

devido ao empacotamento do leito quando se utiliza carvões de partículas de pequenos diâmetros. Além disso, o tamanho da partícula do adsorvente utilizado no leito fixo influencia o tempo de exaustão da coluna, que é o tempo necessário à saturação do carvão ativado (NETHAJI e SIVASAMY, 2011; LI *et al.*, 2011; GUPTA, *et al.* 2011).

A influência da dose de adsorvente empregada na quantidade adsorvida na adsorção em batelada foi estudada por Cardoso *et al.* (2011) utilizando-se o corante Remazol Black B como adsorbato e carvão ativado produzido a partir da casca do fruto da *Araucaria angustifolia*. A massa de carvão ativado foi variada mantendo-se constante a concentração de corante e o volume da solução. Verificou-se que o aumento na dose de carvão resultava em maiores quantidades adsorvidas por grama de carvão,  $q$ , devido ao aumento da área disponível para a adsorção. Este comportamento seguia até um ponto ótimo, no qual a quantidade adsorvida era máxima, e em seguida decrescia com o aumento da dose de adsorvente. Este decréscimo foi explicado pelo fato de que o aumento na dose de carvão utilizado, mantendo-se a concentração de corante, resulta em uma insaturação do adsorvente. Além disso, maiores quantidades de carvão ativado no mesmo volume resultam na agregação de partículas do adsorvente, diminuindo a área disponível à adsorção.

### 2.4.1 Carvão ativado

Dentre os processos de tratamento de água, a adsorção se destaca em aplicações específicas, como no caso da remoção de moléculas de difícil degradação, como os corantes. Vários tipos de adsorventes são utilizados com este fim, porém, o carvão ativado é o mais largamente empregado devido suas características físicas e químicas, grande área interna e alta porosidade. As pesquisas desenvolvidas sobre a produção e utilização do carvão ativado como adsorvente são numerosas (BANERJEE, *et al.*, 2013; GALÁN *et al.*, 2013; KHALED, *et al.*, 2009).

O carvão ativado pode ser preparado por uma variedade de métodos de ativação químicos e físicos, e em alguns casos uma combinação dos dois métodos é empregada. A ativação química é o processo em que o carbono precursor é primeiramente tratado em solução aquosa de agentes desidratantes, como  $H_3PO_4$ ,  $ZnCl_2$ ,  $H_2SO_4$  e  $KOH$ . Posteriormente o material é seco a temperaturas entre 373 e 393 K. Em uma terceira etapa, o material é

aquecido entre 673 a 1073 K sob atmosfera de nitrogênio. A ativação física consiste no tratamento térmico do material carbonizado com vapor ou  $\text{CO}_2$  na faixa de temperatura entre 1073 e 1373 K, ou numa faixa de temperatura mais baixa, 623 a 823 K, com gases oxidantes (CARDOSO *et al.*, 2011).

A obtenção de carvão ativado a partir de precursores alternativos também é uma área de interesse por resultar em carvões ativados de menor custo de produção e mais eficientes na remoção de solutos de efluentes. Galán *et al.* (2013), produziram o adsorvente, denominado MCSG60, utilizando 30 g de sílica gel agitada homogeneamente por uma hora em uma solução aquosa contendo 35,7 g de sacarose e 2 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  98%. Neste processo os poros da sílica eram impregnados com a sacarose que era desidratada pelo  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . O composto resultante era aquecido a 1000°C em atmosfera de nitrogênio para carbonizar completamente os polímeros orgânicos. Finalmente, a sílica gel era removida por dissolução em HF aquoso e obtinha-se carvão ativado mesoporoso como produto. Vargas *et al.* (2012) utilizaram ativação química com NaOH para produzir carvão ativado a partir de vagens de *Delonix regia*. Chan *et al.* (2012) obtiveram carvão ativado a partir de resíduos de uma indústria de pirólise de pneus usados na China.

#### **2.4.2 Ponto de Carga Zero (PCZ)**

O material adsorvente possui cargas positivas e negativas distribuídas em sua superfície. Dependendo do pH da solução, cargas positivas ou negativas serão dominantes e uma determinada carga líquida será estabelecida na superfície do adsorvente. O pH no qual o número de cargas opostas são iguais, resultando em uma carga líquida nula, é chamado de ponto de carga zero (PCZ).

Nos casos em que o pH é menor que àquele correspondente ao PCZ, a densidade de cargas na superfície do adsorvente é positiva. Se, por exemplo, o composto em solução for uma espécie aniônica, e estiver dissociado nesta faixa de pH acontecerá a adsorção de alta afinidade e todas as moléculas em solução serão adsorvidas até que a superfície esteja completamente recoberta atingindo rapidamente o máximo de adsorção. Nos casos em que a densidade de carga na superfície do adsorvente é negativa e, sendo o composto em solução uma espécie aniônica, por exemplo, nem todo adsorbato será adsorvido mesmo estando a

superfície do adsorvente apenas parcialmente recoberta, deste modo a adsorção máxima será alcançada mais gradualmente. Neste caso, a adsorção acontece devido aos sítios ativos positivos presentes na superfície do adsorvente, apesar de a carga líquida ser negativa (ORTEGA, 1997).

### 2.4.3 Cinética de adsorção

Vários modelos matemáticos foram desenvolvidos e utilizados na descrição da cinética do processo de adsorção. Os modelos matemáticos que descrevem a evolução da concentração de adsorbato na fase sólida com o tempo podem ser empíricos ou teóricos.

#### 2.4.3.1 Modelos empíricos

Dentre os modelos empíricos desenvolvidos com o objetivo de descrever a cinética do processo de adsorção está o da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem, cuja expressão é dada pela Equação (2.1) (MAHMOODI *et al.*, 2011).

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_{eq} - q) \quad (2.1)$$

Sendo:

$k_1$ : Constante de equilíbrio de pseudoprimeira ordem ( $s^{-1}$ );

$q$ : Concentração de adsorbato adsorvida num tempo  $t$  ( $mg.g^{-1}$ );

$q_{eq}$ : Concentração de adsorbato adsorvida no equilíbrio ( $mg.g^{-1}$ );

$t$ : Tempo (s).

O modelo cinético empírico dado pela Equação (2.1) preconiza que a taxa de adsorção é linearmente proporcional à diferença entre a quantidade de soluto adsorvida em um determinado momento e a concentração na fase sólida no equilíbrio, e que quando estas grandezas são iguais a adsorção cessa. O caso de pseudosegunda ordem é dado pela Equação (2.2) e introduz uma proporcionalidade não linear entre a taxa de adsorção e a diferença entre  $q$  e  $q_{eq}$  (MAHMOODI *et al.*, 2011).



$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_{eq} - q)^2 \quad (2.2)$$

Em que:

$k_2$ : Constante de equilíbrio de pseudosegunda ordem ( $\text{mg}^{-1}.\text{g}.\text{s}^{-1}$ ).

Visando determinar a influência da resistência à difusão dentro dos poros do material adsorvente na cinética de adsorção, faz-se uso do modelo da difusão intrapartícula expresso pela Equação (2.3).

$$q = k_p t^{1/2} + I \quad (2.3)$$

Em que:

$k_p$ : Constante de difusão intrapartícula ( $\text{mg}.\text{g}^{-1}.\text{s}^{-1/2}$ );

$I$ : Constante relacionada à espessura da camada ( $\text{mg}.\text{g}^{-1}$ ).

O valor do parâmetro  $I$  reflete a influência da camada de transferência de massa na taxa de adsorção. Quanto maior este parâmetro maior é a influência da transferência de massa (MAHMOODI *et al.*, 2011).

#### 2.4.3.2 Modelos teóricos

Além dos modelos empíricos utilizados na descrição da cinética de adsorção existem modelos teóricos propostos. Um exemplo de modelo teórico é o de Langmuir. Segundo o modelo de Langmuir, a taxa de adsorção e a taxa de dessorção de um determinado adsorbato em um adsorvente podem ser dadas pelas expressões apresentadas nas Equações (2.4) e (2.5) respectivamente.

$$r_a = k_a C(1 - \theta) \quad (2.4)$$

$$r_d = k_d \theta \quad (2.5)$$

Sendo a taxa global de adsorção representada pela Equação (2.6).

$$r = \frac{d\theta}{dt} = r_a - r_d = k_a C(1 - \theta) - k_d \theta \quad (2.6)$$

Em que o termo  $(1 - \theta)$  representa a fração de sítios ativos não ocupados sobre a superfície do adsorvente, e ainda:

$C$ : Concentração do adsorbato na fase fluida ( $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ );

$k_a$ : Constante de velocidade de adsorção ( $\text{dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ );

$k_d$ : Constante de velocidade de dessorção ( $\text{h}^{-1}$ );

$r$ : Taxa de adsorção global do processo ( $\text{h}^{-1}$ );

$r_a$ : Taxa de adsorção ( $\text{h}^{-1}$ );

$r_d$ : Taxa de dessorção ( $\text{h}^{-1}$ );

$\theta$ : Fração de sítios ocupados no adsorvente.

De modo a considerar a heterogeneidade na superfície do adsorvente, foi introduzido um fator de heterogeneidade,  $n$ , com base no modelo de Freundlich<sup>1</sup>, dando origem ao modelo de Langmuir-Freundlich. Segundo este modelo, a taxa de adsorção e a taxa de dessorção de um determinado adsorbato em um adsorvente são dadas pelas expressões apresentadas nas Equações (2.7) e (2.8) respectivamente. (AZIZIAN *et al.*, 2007).

$$r_a = k_a C(1 - \theta)^n \quad (2.7)$$

$$r_d = k_d \theta^n \quad (2.8)$$

Sendo a taxa global do processo de adsorção representada pela Equação (2.9).

$$r = \frac{d\theta}{dt} = r_a - r_d = k_a C(1 - \theta)^n - k_d \theta^n \quad (2.9)$$

---

<sup>1</sup> Modelo empírico da isoterma de equilíbrio de Freundlich:  $q_{eq} = K_f C_{eq}^n$

#### 2.4.4 Equilíbrio de adsorção

No equilíbrio, a taxa de dessorção das moléculas adsorvidas na superfície do adsorvente se iguala à taxa de adsorção das moléculas do seio do fluido, ou seja, a taxa global de adsorção é nula. As isotermas de adsorção descrevem a relação entre a concentração de um determinado componente no seio do líquido e a concentração deste componente na fase sólida no equilíbrio. A Figura 2.1 apresenta alguns tipos de isotermas segundo McCabe *et al.* (2005).

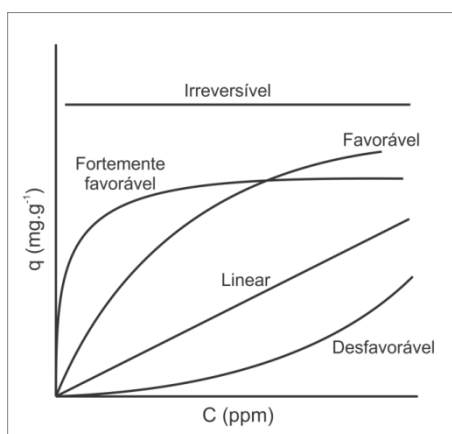


Figura 2.1 - Tipos de isotermas segundo McCabe *et al.* (2005)

As isotermas convexas, acima da isoterma linear, são chamadas favoráveis, pois no equilíbrio, uma grande quantidade de adsorbato pode ser adsorvida, mesmo com baixa concentração na fase fluida. O caso limite de uma isoterma favorável é a adsorção irreversível, em que a concentração de adsorbato na fase sólida é independente da concentração do adsorbato na fase fluida. No caso de adsorção física, para todos os tipos de isoterma descritos a concentração de adsorbato na fase sólida é inversamente proporcional à temperatura, ou seja, o adsorbato pode ser dessorvido elevando-se a temperatura (McCABE *et al.*, 2005).

Giles *et al.* (1974) desenvolveram um sistema de classificação de isotermas, no qual os tipos são distribuídos em classes e subgrupos, como ilustrado na Figura 2.2.

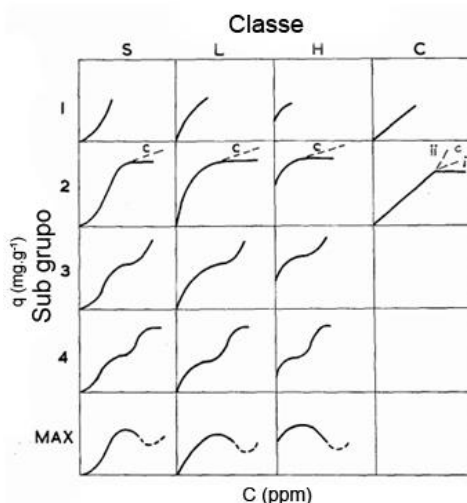


Figura 2.2 - Sistema de classificação de isotermas segundo Giles *et al.* (1974)

As isotermas do subgrupo 1 representam os casos em que a monocamada de adsorbato não foi completada, os demais subgrupos representam os casos em que ao menos a primeira monocamada foi completamente formada, o número do subgrupo cresce de acordo com a quantidade de camadas completadas, assim, o grupo “*n*” possui  $n/2$  camadas de adsorbato, responsáveis pela formação dos platôs apresentados nas curvas das isotermas de adsorção. O subgrupo “MAX” abrange os casos em que há um máximo na curva da isoterma. Este comportamento ocorre em soluções em que os solutos se associam, como detergentes e alguns tipos de corantes. O comportamento indicado pelas linhas tracejadas no subgrupo 2 indica a presença de microporos no adsorvente. (GILES *et al.*, 1974). A diferença entre as classes é a mesma apresentada pela Figura 2.1, que descreve se a adsorção é favorável ou desfavorável.

#### 2.4.4.1 Isoterma de Langmuir

As hipóteses básicas da teoria de Langmuir são as de que o fenômeno de adsorção ocorre em sítios específicos na superfície do adsorvente, apenas uma molécula ocupa um determinado sítio, o adsorvente possui uma capacidade finita de adsorção de um determinado adsorbato (no equilíbrio), todos os sítios são idênticos e energeticamente equivalentes e não há interação entre as moléculas adsorvidas. O modelo de isotermas de Langmuir assume energias de adsorção uniformes na superfície sem migração do adsorbato. Assim, o modelo presume que a capacidade máxima de adsorção corresponde à cobertura completa de uma

monocamada do adsorbato na superfície do adsorvente (KHALED, 2009). As isotermas de Langmuir são regidas pela Equação (2.10):

$$q_{eq} = \frac{q_m K_L C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (2.10)$$

Em que:

$C_{eq}$ : Concentração de equilíbrio do adsorbato na fase líquida ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ );

$K_L$ : Constante de Langmuir ( $\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ );

$q_{eq}$ : Concentração de equilíbrio do adsorbato na fase sólida ( $\text{g}_{\text{cor}} \cdot \text{g}_{\text{CA}}^{-1}$ );

$q_m$ : Concentração máxima na fase sólida ( $\text{g}_{\text{cor}} \cdot \text{g}_{\text{CA}}^{-1}$ ).

Para sistemas multicomponentes o modelo de Langmuir pode ser expresso como apresentado na Equação (2.11):

$$q_{eq,i} = \frac{q_{m,i} K_{L,i} C_{eq,i}}{1 + \sum K_{L,i} C_{eq,i}} \quad (2.11)$$

Em que o subscrito “*i*” denota cada um dos componentes do sistema.

#### 2.4.4.2 Isoterma de Freundlich

O modelo da isoterma de Freundlich, publicado por Freundlich e Kuster, é um modelo empírico empregado para descrever o equilíbrio de adsorção, a sua forma para sistemas monocomponentes é a dada pela Equação (2.12) (CHAN, *et al.*, 2012):

$$q_{eq} = K_f C_{eq}^n \quad (2.12)$$

Em que:

$K_f$ : Constante de Freundlich ( $\text{dm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ );

$n$ : Constante que representa a heterogeneidade do adsorvente.

Para sistemas multicomponentes, a forma estendida da isoterma de Freundlich é dada pela Equação (2.13):

$$q_{e,i} = \frac{K_{f,i} C_{e,i}^{n_i + N_{ii}}}{C_{e,i}^{N_{ii}} + \sum_j a_{ij} C_{e,j}^{N_{ij}}} \quad (2.13)$$

Em que os valores de  $K_{f,i}$  e  $n_i$  são as constantes do modelo de Freundlich monocomponente, obtidos das isotermas construídas para cada adsorbato individualmente, e  $a_{ij}$ ,  $N_{ii}$  e  $N_{ij}$ , chamados de fatores de correlação, são constantes obtidas experimentalmente em sistemas multicomponente e representam a interação entre os adsorbatos. Deste modo, o modelo estendido de Freundlich, ao contrário do modelo de Langmuir, necessita de dados experimentais multicomponente (CHAN *et al.*, 2012). Ao contrário da Isotherma de Langmuir, a isoterma de Freundlich pode ser utilizada para descrever o processo de adsorção física e química em adsorventes com superfície homogênea ou heterogênea.

#### 2.4.4.3 Isotherma de Langmuir-Freundlich

O Modelo de Langmuir-Freundlich une os modelos da isoterma de Langmuir, que é um modelo teórico com o modelo da isoterma de Freundlich que é empírico, integrando o fator de potência do modelo de Freundlich ao modelo de Langmuir para melhor descrever o comportamento real do processo de adsorção (RUTHVEN, 1984). A isoterma de Langmuir-Freundlich é dada pela Equação (2.14).

$$q_{eq} = \frac{q_m K' C_{eq}^{n'}}{1 + K' C_{eq}^{n'}} \quad (2.14)$$

Em que:

$K'$ : Constante de equilíbrio de adsorção ( $\text{dm}^{3/n} \cdot \text{mg}^{-1/n}$ );

$n'$ : Constante que representa a heterogeneidade do adsorvente;

Para sistemas multicomponentes, a forma estendida da isoterma de Langmuir-Freundlich é dada pela Equação (2.15):

$$q_{eq,i} = \frac{q_{m,i} K'_i C_{eq,i}^{n'_i}}{1 + \sum_i K'_i C_{eq,i}^{n'_i}} \quad (2.15)$$

Sendo:  $K'_i = K_i^{n'_i}$  e  $n'_i = 1/n_i$

#### 2.4.5 Coluna de leito fixo

Adsorção em coluna de leito fixo de carvão ativado é o método mais utilizado na remoção de solutos da água. O método é largamente empregado, especificamente, na remoção de corantes (Al-DEGS *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2011; GALÁN *et al.*, 2013).

O desempenho de uma coluna de leito fixo é descrito através do conceito de curva de ruptura. A curva de ruptura é a representação da concentração de soluto obtida na saída do reator de leito fixo.

O tempo decorrido desde o início do processo até o momento em que se detecta o primeiro traço de adsorbato na saída da coluna ou até um limite máximo arbitrado na concentração de saída, como, por exemplo, 5%, é chamado de tempo de ruptura. Após este instante a concentração na saída da coluna deixa de ser nula e sobe rapidamente até um ponto de inflexão a partir do qual a taxa de adsorção começa a diminuir até que o adsorvente chegue à saturação, o que é indicado por uma concentração na saída do reator igual à de entrada (McCABE *et al.*, 2005).

O tempo decorrido até a saturação da coluna é denominado tempo de exaustão, e alternativamente pode ser definido como o tempo necessário para que a concentração de saída seja uma fração especificada da concentração de entrada, é comum a utilização de 90% (McCABE *et al.*, 2005).

A Figura 2.3 ilustra uma curva de ruptura característica com a indicação dos tempos de ruptura e de exaustão.

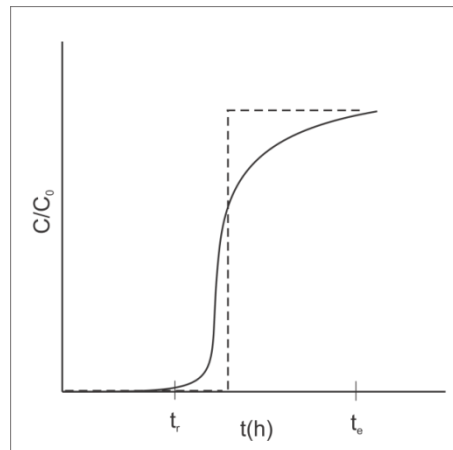


Figura 2.3 - Influência dos parâmetros de transporte na forma da curva de ruptura (linha contínua) em comparação com o fluxo pistonado perfeito (linha tracejada)

A Zona de Transferência de Massa, ZTM, é a região da coluna de adsorção em que ocorre a transferência de massa do seio do fluido para a superfície do sólido adsorvente. A região anterior à ZTM encontra-se saturada, enquanto que a região posterior à ZTM encontra-se isenta de adsorbato. A forma da curva na ZTM é influenciada por vários fatores, como as características do adsorbato e do adsorvente, vazão de alimentação, concentração de alimentação, altura do leito, diâmetro médio das partículas do adsorvente, pH da solução (ALDEGS, 2009).

#### 2.4.5.1 Parâmetros de transporte

Na descrição matemática de uma coluna de leito fixo, parâmetros de transporte são utilizados, tais como o coeficiente de dispersão axial e o coeficiente global de transferência de massa. Estes parâmetros de transporte podem ser medidos experimentalmente, ter seu valor encontrado por meio de otimização numérica a partir de dados experimentais ou estimados com base em correlações (BURKERT *et al.* 2011).

Nota-se na Figura 2.3 uma linha tracejada que representa a concentração de saída da coluna de leito fixo se não houvesse dispersão axial no interior do leito (fluxo pistonado) ou resistência à transferência de massa do seio do fluido para a fase sólida. Na ausência de dispersão axial, a frente de onda originária da alimentação da coluna chegaria à saída da



coluna com a mesma forma. Devido ao fenômeno de dispersão axial, as moléculas do adsorbato localizadas na frente de onda se dispersam para frente e para trás da linha imaginária que representa a frente de onda. Fazendo com que o corante seja detectado precocemente na saída da coluna, e fazendo com que o aumento na concentração na saída seja mais suave do que se não houvesse a dispersão no sentido axial da coluna (McCABE *et al.*, 2005).

Segundo Butt (2000), o coeficiente de dispersão axial,  $D$ , para líquidos em leitos empacotados, pode ser estimado por meio de correlações com o número de Peclet para a partícula,  $Pe_p$ , e com o número de Reynolds,  $Re$ , em regime laminar, de acordo com as Equações (2.16) a (2.18):

$$D = \frac{ud_p}{Pe_p} \quad (2.16)$$

$$\varepsilon Pe_p = 0,2 + 0,011 Re^{0,48} \quad (2.17)$$

$$Re = \frac{\rho_l u d_p}{\mu} \quad (2.18)$$

Em que:

$d_p$ : Diâmetro médio da partícula (m);

$u$ : Velocidade intersticial do fluido (m.s<sup>-1</sup>);

$\mu$ : Viscosidade dinâmica do fluido (g.m<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>);

$\rho_l$ : Massa específica do fluido (g.m<sup>-3</sup>).

O coeficiente de transferência de massa é definido como o inverso da resistência à transferência de massa sofrida pelo adsorbato ao migrar do seio do líquido para a superfície do adsorvente, ou seja, quanto maior a resistência à transferência de massa menor será o coeficiente de transferência de massa. A resistência à transferência de massa pode ser reduzida aumentando-se a agitação em um sistema em batelada ou a vazão em um sistema contínuo. O coeficiente de transferência de massa pode ser definido no filme líquido ou nos poros do adsorvente. O coeficiente global de transferência de massa engloba a resistência tanto, externamente, no filme líquido quanto, internamente, nos poros do adsorvente.

### 2.4.5.2 Resistência à difusão externa

Para os processos de adsorção em leito fixo, a resistência à difusão dos adsorbatos do seio da fase fluida até a superfície externa do adsorvente pode ser estimada, de maneira análoga aos sistemas catalíticos, por meio do cálculo da fração de resistência externa,  $f_{ext}$  (KNOECHELMANN, 2011), que é função dos números adimensionais de Sherwood, Schmidt e Reynolds (OSTROSKI *et al.*, 2011), como descrito pelas Equações (2.19) a (2.22):

$$f_{ext} = \frac{r'_0 d_p}{6K_{LS}C_0} \quad (2.19)$$

$$K_{LS} = 6 \frac{Sh \cdot D_m}{d_p} (1 - \varepsilon) \quad (2.20)$$

$$Sh = \frac{1,09}{\varepsilon} Re^{0,33} Sc^{0,33} \quad (2.21)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho_l D_m} \quad (2.22)$$

Em que:

$f_{ext}$ : Fração de resistência externa;

$r'_0$ : Taxa de adsorção aparente ( $\text{kg.s}^{-1}.\text{m}^{-3}$ );

$K_{LS}$ : Coeficiente de transferência de massa líquido-sólido no filme ( $\text{m.s}^{-1}$ );

$D_m$ : Difusividade molecular ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ).

Valores de fração de resistência externa superiores a 5% indicam alta resistência à transferência de massa na camada externa. Os valores da difusividade molecular,  $D_m$ , utilizados nesta pesquisa foram  $3,01.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ ,  $3,81.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  e  $2,67.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  para os corantes RB, RO e RY respectivamente (MOKTAR *et al.*, 2015).

### 2.4.5.3 Resistência à difusão interna

A importância da difusão interna no processo de adsorção pode ser avaliada, de maneira análoga aos sistemas catalíticos, pelo critério de Weisz-Prater. O coeficiente de Weisz-Prater,  $C_{WP}$ , é uma função dos números adimensionais, módulo de Thiele,  $\phi$  e fator de efetividade,  $\eta$ , e é calculado como descrito nas Equações (2.23) a (2.26):

$$C_{WP} = \eta \phi^2 \quad (2.23)$$

$$\eta = \frac{3}{\phi^2} \left( \frac{\phi}{\tanh \phi} - 1 \right) \quad (2.24)$$

$$\phi = \left( \frac{r_0' d_p^2}{36 D_{ef} C_0} \right)^{0,5} \quad (2.25)$$

$$D_{ef} = D_m \frac{\varepsilon_p}{\tau_p} \quad (2.26)$$

Em que:

$D_{ef}$ : Difusividade efetiva ( $m^2.s^{-1}$ );

$\varepsilon_p$ : Porosidade da partícula (0,57 para o carvão Carbomafra 119 segundo Ferreira, 2009);

$\tau_p$ : Tortuosidade (3,5 para carvões ativados segundo Leyva-Ramos e Geankoplis, 1994).

Se  $C_{WP} \gg 1$  a difusão interna limita de forma severa a taxa de adsorção. Se  $C_{WP} \ll 1$  não há limitações difusivas no interior da partícula.

O módulo de Thiele,  $\phi$ , pode ser definido, por analogia com reações catalíticas, como a razão entre a velocidade de adsorção e o transporte de massa por difusão. Quando  $\phi \rightarrow 0$  o transporte de massa por difusão é mais rápido que a adsorção, portanto a velocidade de adsorção é a etapa controladora. Quando  $\phi > 0$  existe influência da resistência à transferência de massa, e o regime é dito intermediário. Se  $\phi \gg 0$  o processo funciona em regime francamente difusivo.

O fator de efetividade é descrito como a razão entre a taxa de adsorção aparente e a taxa de adsorção real, portanto limitado à unidade. Se  $\eta = 1$ , as taxas de adsorção aparente e real são iguais, o que significa que não há interferências da resistência à transferência de massa e que o regime da adsorção não é limitado pela resistência à transferência de massa. Quanto menor for o valor de  $\eta$ , maior a interferência dos efeitos da resistência à transferência de massa.

## 2.4.6 Adsorção de azo-corantes em carvão ativado

A remoção de azo-corantes utilizando carvão ativado como adsorvente, produzido das formas mais variadas, é tema de diversas pesquisas. Silva (2006) estudou a adsorção do corante Remazol Black B no carvão comercial Carbomafra CA-119. O modelo de Langmuir-Freundlich para o equilíbrio de adsorção foi ajustado aos dados experimentais. A concentração máxima na fase sólida no equilíbrio foi de  $2,88 \text{ mg.g}^{-1}$ . Os valores de concentração inicial da solução de corante utilizados na obtenção da isoterma de equilíbrio foram entre  $20$  e  $60 \text{ mg.dm}^{-3}$ .

Vijayaraghavan *et al.* (2009) avaliaram a adsorção dos corantes RB5 e Orange 16, entre outros, em carvão ativado produzido com carvão de origem mineral, denominado SPC-100 e em carvão ativado produzido a partir de pó de serra, denominado SPS-200. Experimentos acerca do equilíbrio de adsorção foram realizados e o modelo de Langmuir foi ajustado aos dados experimentais. A concentração máxima na fase sólida no equilíbrio obtidas para os corantes RB5 e Orange 16 com o adsorvente SPC-100 foram, respectivamente,  $180,0$  e  $197,4 \text{ mg.g}^{-1}$ . Utilizando-se o adsorvente SPS-200 os resultados obtidos para os corantes RB5 e Orange 16 foram, respectivamente,  $415,4$  e  $510,3 \text{ mg.g}^{-1}$ .

Al-Degs *et al.* (2009) avaliaram o comportamento da adsorção em leito fixo de carvão ativado comercial Filtrasorb-400 dos corantes Remazol Reactive Black (RB5) e Remazol Reactive Yellow (RY176). Parâmetros como a altura do leito de carvão ativado e a concentração de alimentação da solução dos corantes foram estudados. As isotermas de adsorção foram obtidas para cada um dos corantes e o modelo de Langmuir foi ajustado aos dados experimentais. Os valores da concentração máxima na fase sólida no equilíbrio para os corantes RB5 e RY176 foram respectivamente  $294$  e  $730 \text{ mg.g}^{-1}$ .

Cardoso *et al.* (2011) avaliaram a eficiência do carvão ativado derivado do pinhão na adsorção do corante Remazol Black B. A cinética de adsorção foi avaliada e um modelo cinético de ordem fracionária foi ajustado aos dados experimentais. A concentração máxima na fase sólida no equilíbrio foi de  $39,6 \text{ mg.g}^{-1}$  com uma concentração inicial da solução de corante de  $100 \text{ mg.dm}^{-3}$ . O mesmo estudo, nas mesmas condições, foi realizado para o pinhão na sua forma natural, a concentração máxima na fase sólida no equilíbrio foi de  $22,5 \text{ mg.g}^{-1}$ .

Heibati *et al.* (2014) avaliaram a utilização do carvão ativado derivado de nozes na remoção por adsorção do corante Reactive Black (RB5). O modelo cinético utilizado demonstrou que o mecanismo é descrito pela adsorção na superfície seguida da difusão nos poros do adsorvente. Os autores concluíram ainda que os principais mecanismos de adsorção são as pontes de hidrogênio e interações eletrostáticas. A concentração máxima na fase sólida observada pelos autores foi de  $19,34 \text{ mg.g}^{-1}$ .

Güzel *et al.* (2015) estudaram a adsorção do corante Reactive Black 5 (RB5) em carvão ativado produzido com a vagem da alfarrobeira (*Ceratonia siliqua*). O modelo da isoterma de Langmuir foi ajustado aos dados experimentais. Os autores obtiveram uma concentração máxima na fase sólida de  $36,90 \text{ mg.g}^{-1}$  a  $50^{\circ}\text{C}$ . Os autores realizaram ainda um estudo termodinâmico que indicou que o processo era espontâneo e endotérmico.

Dos dados encontrados na literatura, percebe-se que a concentração máxima na fase sólida no equilíbrio de um par adsorbato-adsorvente depende de diversos fatores, dentre estes os mais importantes são a matéria prima e método de obtenção do adsorvente, o que resulta em diferentes características físicas e químicas do adsorvente.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 EQUIPAMENTOS E INSUMOS UTILIZADOS

Os três corantes utilizados como adsorbato neste estudo são o Remazol Amarelo 3RS, Remazol Alaranjado BTE.3R e o Remazol Preto B 133%, todos gentilmente cedidos pela empresa DyStar do Brasil, fabricante de corantes e pigmentos para indústrias têxteis.

A Tabela 3.1 apresenta informações relativas aos corantes empregados no presente estudo.

Tabela 3.1 - Corantes empregados

Nome	Fórmula estrutural	Massa molar (g.mol <sup>-1</sup> )	Sinônimos	Nomenclatura utilizada neste trabalho
Remazol Amarelo 3RS		1025,24	Reactive Yellow 176	RY
Remazol Alaranjado BTE.3R		617,53	Reactive Orange 16	RO
Remazol Preto B 133%		991,79	Reactive Black 5	RB

Os equipamentos utilizados na preparação e na condução dos ensaios assim como na medição dos parâmetros de interesse resultantes estão listados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Equipamentos e insumos utilizados nos ensaios

Equipamento	Marca/modelo
Espectrofotômetro	Varian/Cary 50Bio UV-Visível
Balança	Scientech/SA80
Mesa agitadora	Marconi/MA-420
Carvão ativado	Carbomafra 119
Bomba peristáltica	Heidolph/pump drive PD 5002
pHmetro	Mettler Toledo/Seven Easy

### 3.2 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CORANTES

A concentração dos corantes foi determinada por espectrofotometria, relacionando-se a absorbância de uma amostra à concentração de corante presente na mesma, por meio de uma curva de calibração. As curvas de calibração foram construídas para cada corante no comprimento de onda correspondente ao pico máximo de absorção,  $\lambda_{m\acute{a}x}^{RY}$ ,  $\lambda_{m\acute{a}x}^{RO}$  e  $\lambda_{m\acute{a}x}^{RB}$ , previamente determinado em uma varredura entre 350 nm a 750 nm.

As concentrações dos corantes no efluente-modelo foram estimadas como segue: 1) Foram determinados os comprimentos de onda de máxima absorção para cada corante, 2) curvas de calibração foram construídas em cada um destes três comprimentos de onda para cada um dos corantes, e 3) Um sistema de equações algébricas foi montado. A Tabela 3.3 apresenta as equações das referidas curvas de calibração.

Tabela 3.3 - Equações das curvas de calibração

Corante\ $\lambda_{m\acute{a}x}$	$\lambda_{m\acute{a}x}^{RY}$ (máximo de absorção do RY)	$\lambda_{m\acute{a}x}^{RO}$ (máximo de absorção do RO)	$\lambda_{m\acute{a}x}^{RB}$ (máximo de absorção do RB)
Remazol Amarelo	$C_{RY} = a_{RY}^{\lambda_{RY}} A_{RY}^{\lambda_{RY}}$	$C_{RY} = a_{RY}^{\lambda_{RO}} A_{RY}^{\lambda_{RO}}$	$C_{RY} = a_{RY}^{\lambda_{RB}} A_{RY}^{\lambda_{RB}}$
Remazol Alaranjado	$C_{RO} = a_{RO}^{\lambda_{RY}} A_{RO}^{\lambda_{RY}}$	$C_{RO} = a_{RO}^{\lambda_{RO}} A_{RO}^{\lambda_{RO}}$	$C_{RO} = a_{RO}^{\lambda_{RB}} A_{RO}^{\lambda_{RB}}$
Remazol Preto	$C_{RB} = a_{RB}^{\lambda_{RY}} A_{RB}^{\lambda_{RY}}$	$C_{RB} = a_{RB}^{\lambda_{RO}} A_{RB}^{\lambda_{RO}}$	$C_{RB} = a_{RB}^{\lambda_{RB}} A_{RB}^{\lambda_{RB}}$

Sendo:

$C_i$ : Concentração do corante “i” (mg.dm<sup>-3</sup>);

$a_i^{\lambda_j}$ : Coeficiente angular da reta de calibração do corante “i” no comprimento de onda de absorção máxima do corante “j” (mg.dm<sup>-3</sup>);

$A_i^{\lambda_j}$ : Absorbância do corante “i” no comprimento de onda de absorção máxima do corante “j”;

$\lambda$ : Comprimento de onda (nm).

A Lei de Beer estabelece que, se não houver interação entre as espécies no meio, a absorbância é uma propriedade aditiva, portanto para um dado comprimento de onda,  $\lambda$ , é verdadeiro afirmar que a absorbância do efluente-modelo é igual ao somatório das absorbâncias neste mesmo comprimento de onda:

$$A_{RY}^{\lambda} + A_{RO}^{\lambda} + A_{RB}^{\lambda} = A_{mix}^{\lambda} \quad (3.1)$$

Logo, isolando-se as absorbâncias de cada equação da Tabela 3.3, somando-se as absorbâncias de mesmo comprimento de onda e substituindo-se na Equação (3.1), obtêm-se as expressões para a absorbância do efluente-modelo nos três comprimentos de onda de máxima absorção de cada corante, Equações (3.2) a (3.4).

$$\lambda_{máx}^{RY} \quad \frac{C_{RY}}{a_{RY}^{\lambda_{RY}}} + \frac{C_{RO}}{a_{RO}^{\lambda_{RY}}} + \frac{C_{RB}}{a_{RB}^{\lambda_{RY}}} = A_{mix}^{\lambda_{RY}} \quad (3.2)$$

$$\lambda_{máx}^{RO} \quad \frac{C_{RY}}{a_{RY}^{\lambda_{RO}}} + \frac{C_{RO}}{a_{RO}^{\lambda_{RO}}} + \frac{C_{RB}}{a_{RB}^{\lambda_{RO}}} = A_{mix}^{\lambda_{RO}} \quad (3.3)$$

$$\lambda_{máx}^{RB} \quad \frac{C_{RY}}{a_{RY}^{\lambda_{RB}}} + \frac{C_{RO}}{a_{RO}^{\lambda_{RB}}} + \frac{C_{RB}}{a_{RB}^{\lambda_{RB}}} = A_{mix}^{\lambda_{RB}} \quad (3.4)$$

Assim, uma vez conhecidas as absorbâncias experimentais do efluente-modelo nos três comprimentos de onda,  $A_{mix}^{\lambda_{RY}}$ ,  $A_{mix}^{\lambda_{RO}}$  e  $A_{mix}^{\lambda_{RB}}$ , as Equações (3.2) a (3.4) caracterizam um sistema de três equações e três incógnitas, portanto, solucionável analiticamente.



### 3.2.1 Metodologia de Amostragem

Com o intuito de avaliar a precisão do método de amostragem, foram realizados testes com algumas metodologias, a saber: a) filtro microporoso marca Millipore 0,2  $\mu\text{m}$ ; b) pedra porosa; c) agulha com diâmetro de  $3,3 \cdot 10^{-3}$  dm. Em todos os casos utilizou-se uma seringa plástica de  $3 \cdot 10^{-3}$  dm<sup>3</sup>. O filtro microporoso reteve parte do corante em sua estrutura no decorrer da filtragem. A pedra porosa, além de reter corante em sua estrutura durante a amostragem, requeria a lavagem e secagem a cada coleta, uma vez que a água da lavagem interferia na coleta seguinte. A metodologia empregada neste estudo foi, portanto, o uso da agulha, por não apresentar interferência mensurável na concentração de corante.

## 3.3 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

O adsorvente empregado na presente pesquisa foi o carvão ativado Carbomafra 119, produzido através de um processo industrial padronizado de ativação física. É um material granular, de pH alcalino e obtido de precursor de origem vegetal (casca de coco), fabricado e gentilmente cedido pelas Indústrias Químicas Carbomafra S.A.

### 3.3.1 Caracterização textural e de grupos superficiais

A Tabela 3.4 apresenta os resultados da caracterização textural do carvão ativado 119 obtidos por Carpiné (2011), Zuin (2010) e Souza (2009).

Tabela 3.4 - Caracterização textural do carvão ativado Carbomafra 119.

Parâmetro	Carpiné (2011)	Zuin (2010)	Souza (2009)
Área BET ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	720,7	772	772,61
Área dos microporos ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	663,3	735	-
Área dos mesoporos ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	155	37	-
Diâmetro médio dos poros (Å)	22,9	22,1	22,294
Volume total dos poros ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	0,401	0,425	0,4306
Volume dos Microporos ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	0,347	0,371	0,3410
Volume dos Mesoporos ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	0,105	0,0539	0,105

A Tabela 3.5 reúne os resultados apresentados por Souza (2009), para a caracterização dos grupos superficiais do carvão Carbomafra 119 obtidos pelo método titulométrico de Boehm.

Tabela 3.5 - Caracterização dos grupos superficiais do carvão ativado Carbomafra 119 segundo Souza (2009)

Grupos funcionais	Valor obtido (mEq.g/100g)
Grupos ácidos totais	3,5313
Grupos carboxílicos	não detectado
Grupos Lactônicos	0,3582
Grupos Fenólicos	3,1730
Grupos básicos totais	9,3515

É possível perceber pelos dados apresentados na Tabela 3.5 que o carvão Carbomafra 119 possui caráter majoritariamente básico, devido a maior quantidade de grupos básicos totais.

### 3.3.2 Granulometria

O tamanho desejado das partículas de carvão ativado foi obtido por peneiramento. O valor do tamanho médio foi obtido calculando-se a média aritmética da dimensão das malhas de duas peneiras entre as quais os grãos a serem utilizados ficaram retidos. As peneiras utilizadas possuíam tamanhos de abertura Tyler Mesh de 8, 28, 35, 65, 115 e 270 o que corresponde a 2.362, 589, 417, 208, 124 e 53  $\mu\text{m}$  respectivamente.

### 3.3.3 Determinação do Ponto de Carga Zero

A metodologia empregada para obtenção do PCZ foi baseada na descrita por Regalbuto e Robles (2004). O método consistiu na adição de 0,2 g de carvão ativado em 0,1  $\text{dm}^3$  de uma solução aquosa em 11 diferentes condições iniciais de pH, variando de 2 a 12, ajustados com HCl e NaOH 0,1  $\text{mol.dm}^{-3}$ . Após 24 h em uma mesa agitadora a 200 rpm e temperatura de 30°C, o pH final é medido e o valor do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  é obtido calculando-se a média aritmética entre os valores de pH final que tenderam para um mesmo valor. O PCZ é, portanto, a faixa na qual o pH final se mantém constante independente do pH inicial,

comportando-se a superfície do adsorvente como um tampão. É possível ainda determinar o valor do  $pH_{PCZ}$  plotando-se a diferença de pH em função do pH inicial. O  $pH_{PCZ}$  será o valor de pH inicial em que a curva corta o eixo das abscissas, ou seja, em que  $\Delta pH = 0$ .

### 3.4 INFLUÊNCIA DA DOSE DE ADSORVENTE NO PROCESSO DE ADSORÇÃO

A influência da dose de carvão ativado sobre o processo de adsorção foi avaliada para cada corante e para o efluente-modelo. Foram realizados ensaios com volume de solução de  $0,1 \text{ dm}^3$ , concentração inicial de corante de  $30 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $pH = 2$ , diâmetro médio das partículas do adsorvente de  $8,9.10^{-4} \text{ dm}$  e doses de adsorvente entre  $0,1$  e  $1,5 \text{ g.dm}^{-3}$ . As soluções foram mantidas sob agitação constante de  $200 \text{ rpm}$  e temperatura de  $30^\circ\text{C}$  em uma mesa agitadora, pelo tempo necessário para que se atingisse o equilíbrio. O valor do pH empregado foi definido com base na literatura, onde é reportado que os três corantes avaliados tem caráter aniônico, tendo assim sua adsorção em carvão ativado favorecida em meio ácido (AHMAD *et al.*, 2011; CARDOSO *et al.*, 2011; ARMAGAN *et al.*, 2011).

### 3.5 INFLUÊNCIA DO DIÂMETRO MÉDIO DAS PARTÍCULAS DO ADSORVENTE NO PROCESSO DE ADSORÇÃO

A influência do diâmetro médio das partículas do carvão ativado sobre o processo de adsorção foi avaliada para cada corante e para o efluente-modelo. Foram realizados ensaios com volume de solução de  $0,1 \text{ dm}^3$ , concentração inicial de corante de  $30 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $pH = 2$ , com uma dose fixa de carvão ativado de  $0,5 \text{ g.dm}^{-3}$  e valores de diâmetro médio das partículas do adsorvente entre  $8,9.10^{-4} \text{ dm}$  e  $1,476.10^{-2} \text{ dm}$ . As soluções foram mantidas sob agitação constante de  $200 \text{ rpm}$  e temperatura de  $30^\circ\text{C}$  em uma mesa agitadora, pelo tempo necessário para que se atingisse o equilíbrio.

### 3.6 INFLUÊNCIA DO pH INICIAL NO PROCESSO DE ADSORÇÃO

Foram realizados ensaios para avaliação da influência do pH inicial no processo de adsorção. Os pHs iniciais, na faixa de 2 a 12, foram ajustados com soluções de HCl e NaOH,

0,01 M ou 0,1 M de acordo com a necessidade. Os ensaios foram conduzidos com uma dose fixa de carvão ativado de  $0,5 \text{ g.dm}^{-3}$  e  $0,1 \text{ dm}^3$  de solução com concentrações iniciais de  $30 \text{ mg.dm}^{-3}$  dos corantes, tanto nos ensaios individuais quanto no efluente-modelo. O diâmetro médio das partículas do adsorvente utilizado foi de  $8,9.10^{-4} \text{ dm}$ . As soluções foram mantidas sob agitação constante de 200 rpm e temperatura de  $30^\circ\text{C}$  em uma mesa agitadora pelo tempo necessário para que se atingisse o equilíbrio.

### 3.7 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Os ensaios da cinética de adsorção foram conduzidos com uma dose fixa de carvão ativado de  $0,5 \text{ g.dm}^{-3}$  e  $0,1 \text{ dm}^3$  de solução em  $\text{pH} = 2$ , com concentrações iniciais dos corantes entre 5 e  $50 \text{ mg.dm}^{-3}$ , tanto nos ensaios individuais quanto no efluente-modelo. O diâmetro médio das partículas do adsorvente utilizado foi de  $8,9.10^{-4} \text{ dm}$ . As soluções foram mantidas sob agitação constante de 200 rpm e temperatura de  $30^\circ\text{C}$  em uma mesa agitadora pelo tempo necessário para que se atingisse o equilíbrio. As coletas das amostras eram realizadas em intervalos regulares e analisadas em um espectrofotômetro.

### 3.8 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

A análise do equilíbrio de adsorção foi realizada para cada ensaio da cinética de adsorção, descritos no item 3.7 tomando-se o último ponto de cada curva obtida e relacionando os respectivos pares de concentração de corante na fase líquida no equilíbrio e a concentração de corante na fase sólida no equilíbrio. Aos resultados experimentais foram ajustados modelos cinéticos descritos no item 4.2.

### 3.9 ADSORÇÃO EM PROCESSO CONTÍNUO

No estudo da adsorção dos corantes em leito fixo de carvão ativado, foi utilizada uma coluna de vidro de  $1,5 \text{ dm}$  de altura e  $4.10^{-2} \text{ dm}$  de diâmetro (Figura 3.1). O diâmetro médio das partículas do carvão utilizado foi de  $8,9.10^{-4} \text{ dm}$  por apresentar os melhores resultados nos ensaios de adsorção em batelada. A massa de carvão ativado utilizada foi de  $0,9619 \text{ g}$  por

decímetro de altura do leito fixo. Utilizou-se lã de vidro para manter o carvão ativado imóvel na coluna. Foi utilizada ainda uma bomba peristáltica Heidolph/pump drive PD 5002.

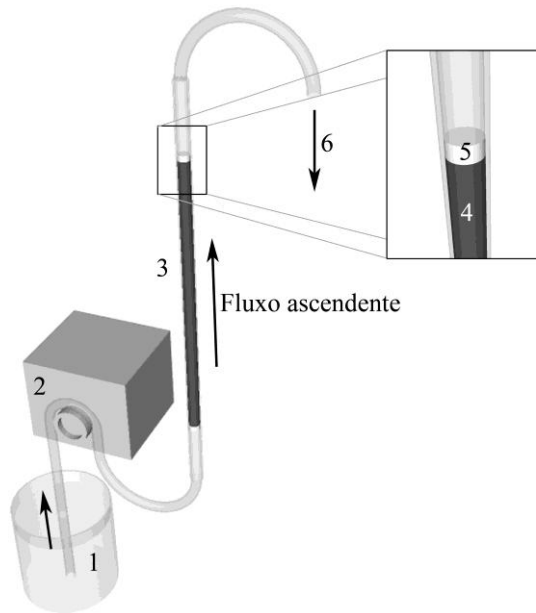


Figura 3.1 - Representação esquemática da coluna de adsorção: 1 - Efluente aquoso modelo, 2 - Bomba peristáltica, 3 - Coluna de leito fixo, 4 - Leito fixo de carvão ativado, 5 - Lã de vidro, 6 - Ponto de amostragem.

### 3.9.1 Determinação da porosidade do leito

A porosidade do leito foi determinada através das expressões dadas pelas Equações (3.5) a (3.7).

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho}{\rho_a} \quad (3.5)$$

$$\rho = \frac{m}{V_L} \quad (3.6)$$

$$\rho_a = \frac{m}{V_D} \quad (3.7)$$

Em que:

$\varepsilon$ : Porosidade do leito;

$\rho$ : Densidade de empacotamento ( $\text{g.dm}^{-3}$ );

$\rho_a$ : Densidade aparente ( $\text{g.dm}^{-3}$ );

$m$ : Massa de carvão ativado (g);

$V_L$ : Volume do leito ( $\text{dm}^3$ );

$V_D$ : Volume de água deslocado por uma massa de carvão,  $m$  ( $\text{dm}^3$ );

A densidade de empacotamento,  $\rho$ , foi obtida dividindo-se a massa de carvão ativado utilizada para preencher a altura de 1 dm da coluna pelo volume correspondente a essa altura,  $V_L$ . De modo a determinar a densidade aparente do adsorvente, uma massa conhecida de carvão ativado,  $m$ , foi adicionada a uma proveta com um volume conhecido de água destilada, o volume de água deslocado pela massa de carvão,  $V_D$ , foi medido imediatamente após a adição do carvão, de modo a evitar a contabilização dos poros do adsorvente.

### 3.9.2 Curvas de Ruptura

Antes de cada experimento, fazia-se circular água destilada pelo sistema, em sentido ascendente, com o objetivo de remover o ar no interior da coluna. A vazão foi então ajustada para o valor desejado, com o auxílio de uma proveta de 10 mL e um cronômetro. A alimentação foi então trocada da água destilada para a solução de corantes e o tempo foi contado a partir do momento em que o pulso de corante chegava à base do leito fixo. O tempo de amostragem foi considerado como a média aritmética entre os tempos inicial e final da coleta, essa metodologia foi usada devido às baixas vazões empregadas, o que acarretava períodos de coleta superiores a 1 min em alguns casos. Foram realizadas curvas de ruptura para os sistemas mono e multicomponente, utilizando-se o pH ótimo determinado nos ensaios em batelada ( $\text{pH} = 2$ ) com partículas de carvão de diâmetro médio de  $8,9 \cdot 10^{-4}$  dm e temperatura de  $30^\circ\text{C}$ . A Tabela 3.6 reúne as condições operacionais utilizadas na obtenção das curvas de ruptura de cada corante e do efluente-modelo.

Tabela 3.6 - Condições operacionais da obtenção das curvas de ruptura dos corantes

$C_o$ ( $\text{mg.dm}^{-3}$ )	75	75	75	75	75	100	125
$Q$ ( $\text{dm}^3.\text{h}^{-1}$ )	0,12	0,12	0,12	0,18	0,24	0,12	0,12
$L$ (dm)	1	0,75	0,5	1	1	1	1

## 4 MODELAGEM MATEMÁTICA

### 4.1 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Segundo o modelo de Langmuir-Freundlich, a taxa de adsorção e a taxa de dessorção de um determinado adsorbato em um adsorvente podem ser dadas pelas expressões apresentadas nas Equações (4.1) e (4.2) respectivamente.

$$r_a = k_a C(1 - \theta)^n \quad (4.1)$$

$$r_d = k_d \theta^n \quad (4.2)$$

Sendo a taxa global representada pela Equação (4.3).

$$r = \frac{d\theta}{dt} = r_a - r_d = k_a C(1 - \theta)^n - k_d \theta^n \quad (4.3)$$

Em que o termo  $(1 - \theta)$  representa a fração de sítios ativos não ocupados sobre a superfície do adsorvente, e ainda:

$C$ : Concentração do adsorbato na fase fluida ( $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ );

$k_a$ : Constante de adsorção ( $\text{dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ );

$k_d$ : Constante de dessorção ( $\text{h}^{-1}$ );

$r$ : Taxa de adsorção global do processo ( $\text{h}^{-1}$ );

$r_a$ : Taxa de adsorção ( $\text{h}^{-1}$ );

$r_d$ : Taxa de dessorção ( $\text{h}^{-1}$ );

$n$ : Constante que representa a heterogeneidade do adsorvente;

$\theta$ : Fração de sítios ocupados no adsorvente.

Para um processo de adsorção em batelada ocorrendo em um reator de volume  $V$ , A concentração do adsorbato na fase fluida é dada pela expressão da Equação (4.4):

$$C = C_0 - q \frac{m}{V} \quad (4.4)$$

A constante de equilíbrio,  $K$ , e a fração de sítios ocupados,  $\theta$ , são definidas como expresso nas Equações (4.5) e (4.6) respectivamente:

$$K = \frac{k_a}{k_d} \quad (4.5)$$

$$\theta = \frac{q}{q_m} \quad (4.6)$$

Em que:

$C_0$ : Concentração inicial do adsorvente na fase fluida ( $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ );

$K$ : Constante de equilíbrio de adsorção ( $\text{dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$ );

$m$ : Massa de adsorvente (g);

$q$ : Concentração de adsorbato na fase sólida ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );

$q_m$ : Concentração máxima de adsorbato na fase sólida ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );

$V$ : Volume de solução ( $\text{dm}^3$ ).

Substituindo-se as Equações (4.4) a (4.6) na Equação (4.3) obtêm-se a expressão para a taxa global do processo de adsorção em um sistema monocomponente Equação (4.7):

$$r' = \frac{dq}{dt} = k_a q_m \left[ \left( C_0 - q \frac{m}{V} \right) \left( 1 - \frac{q}{q_m} \right)^n - \frac{1}{K} \left( \frac{q}{q_m} \right)^n \right] \quad (4.7)$$

Em que:

$r'$ : Taxa global do processo ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ).

Para um sistema multicomponente as expressões das taxas de adsorção e dessorção do  $i$ -ésimo componente são dadas, respectivamente, por:

$$r_{a,i} = k_{a,i} C_i \left( 1 - \sum_i \theta_i \right)^{n_i} \quad (4.8)$$

$$r_{d,i} = k_{d,i} \theta_i^{n_i} \quad (4.9)$$



Procedendo analogamente ao caso de sistema monocomponente chega-se a expressão do modelo cinético de um sistema multicomponente, apresentado na Equação (4.10):

$$r'_i = \frac{dq_i}{dt} = k_{a,i} q_{m,i} \left[ \left( C_{0,i} - q_i \frac{m}{V} \right) \left( 1 - \sum_i \frac{q_i}{q_{m,i}} \right)^{n_i} - \frac{1}{K_i} \left( \frac{q_i}{q_{m,i}} \right)^{n_i} \right] \quad (4.10)$$

## 4.2 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

No equilíbrio, as taxas de adsorção e dessorção são iguais, ou seja, a variação líquida da concentração de adsorbato na fase sólida é nula. Fazendo-se  $\frac{d\theta}{dt} = 0$  na Equação (4.3), obtêm-se a Equação (4.11), onde o índice  $eq$  indica a condição de equilíbrio:

$$k_a C_{eq} (1 - \theta_{eq})^n = k_d \theta_{eq}^n \quad (4.11)$$

Substituindo-se as Equações (4.4) a (4.6) na Equação (4.11) e rearranjando os termos obtêm-se a expressão para a isoterma de equilíbrio do processo de adsorção segundo o modelo de Langmuir-Freundlich, Equação (4.12):

$$q_{eq} = \frac{q_m K' C_{eq}^{n'}}{1 + K' C_{eq}^{n'}} \quad (4.12)$$

$$\text{Sendo:} \quad K' = K^{n'} \text{ e } n' = 1/n$$

Esta equação é conhecida como isoterma de Langmuir-Freundlich, e relaciona as concentrações de adsorbato na fase fluida e na fase sólida no equilíbrio.

Para um sistema multicomponente, igualando-se o segundo membro das Equações (4.8) e (4.9), e eliminando os  $\theta_j$  da expressão resultante, obtêm-se a expressão da isoterma para sistemas multicomponentes, Equação (4.13).

$$q_{eq,i} = \frac{q_{m,i} K'_i C_{eq,i}^{n'_i}}{1 + \sum_i K'_i C_{eq,i}^{n'_i}} \quad (4.13)$$

Sendo:  $K'_i = K_i^{n'_i}$  e  $n'_i = 1/n_i$

Em que os valores de  $q_{m,i}$ ,  $K'_i$  e  $n_i$  são obtidos das isothermas dos adsorbatos individualmente, nos respectivos sistemas monocomponente, sendo portanto, o modelo multicomponente de Langmuir-Freundlich, um modelo preditivo.

### 4.3 MODELAGEM MATEMÁTICA DA COLUNA DE LEITO FIXO

Numa coluna de adsorção contínua em leito fixo, de porosidade  $\varepsilon$ , ocorrem fluxos convectivos e difusivos de massa nos interstícios do leito. Há, ainda, o acúmulo do componente “j” que ocorre nos interstícios do leito fixo, e intrapartícula. Um balanço de massa realizado sobre o volume de controle apresentado na Figura 4.1 resulta na seguinte expressão:

$$\begin{aligned} & \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de entrada} \\ \text{por convecção} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de saída} \\ \text{por convecção} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de entrada} \\ \text{por difusão} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de saída} \\ \text{por difusão} \end{array} \right\} \\ & = \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de acúmulo} \\ \text{intersticial} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de acúmulo} \\ \text{intraparticular} \end{array} \right\} \end{aligned} \quad (4.14)$$

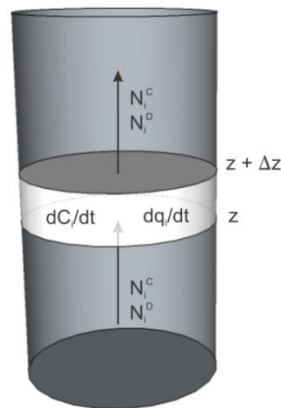


Figura 4.1 - Representação esquemática do volume de controle adotado para o balanço de massa no leito fixo

A expressão matemática para este balanço material é dada pela Equação (4.15).

$$\varepsilon S_T \left[ N_i^C|_z - N_i^C|_{z+\Delta z} + N_i^D|_z - N_i^D|_{z+\Delta z} \right] = \Delta V \left[ \varepsilon \frac{\partial C_i}{\partial t} + (1 - \varepsilon) \rho \frac{\partial q_i}{\partial t} \right] \quad (4.15)$$

Em que:

$C_i$ : Concentração do elemento “i” no seio do fluido ( $\text{g.m}^{-3}$ );

$N_i^C$ : Fluxo convectivo de massa na direção axial do elemento “i” ( $\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ );

$N_i^D$ : Fluxo difusivo de massa na direção axial do elemento “i” ( $\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ );

$q_i$ : Concentração do elemento “i” na fase sólida ( $\text{g.m}^{-3}$ );

$S_T$ : Área da seção transversal da coluna de adsorção ( $\text{m}^2$ );

$t$ : Tempo (s);

$\varepsilon$ : Porosidade do leito;

$\rho$ : Densidade aparente do sólido ( $\text{g.dm}^{-3}$ ).

Os fluxos convectivo e difusivo que aparecem no primeiro membro da Equação (4.15) são dados pelas Equações (4.16) e (4.17) respectivamente.

$$N_i^C = u C_i \quad (4.16)$$

$$N_i^D = -D \frac{dC_i}{dz} \quad (4.17)$$

Em que:

$D$ : Coeficiente de dispersão axial do elemento ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ );

$u$ : Velocidade intersticial da corrente ( $\text{m.s}^{-1}$ );

$z$ : Direção axial (m).

Sendo a velocidade intersticial dada por  $u = U/\varepsilon$ . Em que  $U$  é a velocidade superficial na direção  $z$  em  $\text{m.s}^{-1}$ .

Substituindo-se as Equações (4.16) e (4.17) na Equação (4.15) e dividindo-se ambos os membros por  $S_T$ , chega-se à Equação (4.18).

$$\begin{aligned} u\varepsilon[C_i^z - C_i^{z+\Delta z}] + D\varepsilon\left[\frac{\partial C_i}{\partial z}\Big|_{z+\Delta z} - \frac{\partial C_i}{\partial z}\Big|_z\right] = \\ = \varepsilon \frac{\partial C_i}{\partial t} \Delta z + (1 - \varepsilon)\rho \frac{\partial q_i}{\partial t} \Delta z \end{aligned} \quad (4.18)$$

Finalmente, dividindo-se ambos os membros da Equação (4.18) por  $\varepsilon\Delta z$  e fazendo  $\Delta z \rightarrow 0$  obtêm-se a expressão geral para o balanço material na coluna de adsorção em leito fixo, dada pela Equação (4.19):

$$D \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} - u \frac{\partial C_i}{\partial z} = \frac{\partial C_i}{\partial t} + \left(\frac{1}{\varepsilon} - 1\right)\rho \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad (4.19)$$

Com condição inicial:

$$t = 0 \rightarrow C_i(z, t) = 0 \quad (4.20)$$

E condições de contorno:

$$z = 0 \rightarrow C_i = C_{i,0} + \frac{D}{u} \frac{dC_i}{dz} \quad (4.21)$$

$$z = L \rightarrow \frac{dC_i}{dz} = 0 \quad (4.22)$$

Em que:

$C_{i,0}$ : Concentração de alimentação ( $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ );

$L$ : Altura da coluna (dm).

### 4.3.1 Taxa de adsorção

A fim de descrever matematicamente a taxa de adsorção na coluna de leito fixo utilizou-se um modelo baseado naquele proposto por Borba (2006), que considera a resistência à transferência de massa global na fase fluida e a cinética de adsorção/dessorção na superfície do adsorvente.

Neste modelo, considera-se que exista uma resistência global à transferência de massa que engloba as resistências à difusão no filme líquido e à difusão do corante nos poros do adsorvente. A expressão que descreve a taxa de transferência, segundo Borba (2006), é dada pela Equação (4.23).

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{K_{T,i}\varepsilon}{\rho} (C_i - C_{p,i}) \quad (4.23)$$

Em que:

$K_T$ : Coeficiente de transferência de massa global ( $\text{h}^{-1}$ );

$C_p$ : Concentração de corante no interior dos poros do adsorvente ( $\text{mg.dm}^{-3}$ );

Como modelo da cinética de adsorção foi empregada a Equação (4.7), como detalhado na Seção 4.1.

$$\frac{dq}{dt} = k_a q_m \left[ C_p \left( 1 - \frac{q}{q_m} \right)^n - \frac{1}{K} \left( \frac{q}{q_m} \right)^n \right] \quad (4.7)$$

Igualando-se as Equações (4.7) e (4.23) obtêm-se a expressão para a concentração desconhecida do corante no interior dos poros do adsorvente, Equação (4.24).

$$C_p = \frac{\frac{K_T\varepsilon}{\rho} C + k_a q_m \frac{1}{K} \left( \frac{q}{q_m} \right)^n}{\frac{K_T\varepsilon}{\rho} + k_a q_m \left( 1 - \frac{q}{q_m} \right)^n} \quad (4.24)$$

Substituindo-se a Equação (4.24) na Equação (4.23) obtêm-se a expressão para a taxa de transferência de massa para a fase sólida em função da concentração conhecida de adsorbato no seio do fluido. As equações que descrevem a concentração de corante no seio do fluido na coluna de adsorção neste modelo e suas respectivas condições iniciais e de contorno são as que seguem:

$$D \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} - u_i \frac{\partial C_i}{\partial z} = \frac{\partial C_i}{\partial t} + \left( \frac{1}{\varepsilon} - 1 \right) \rho \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad (4.19)$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{K_T \varepsilon}{\rho} \left( C - \frac{\frac{K_T \varepsilon}{\rho} C + k_a q_m \frac{1}{K} \left( \frac{q}{q_m} \right)^n}{\frac{K_T \varepsilon}{\rho} + k_a q_m \left( 1 - \frac{q}{q_m} \right)^n} \right) \quad (4.25)$$

Com condições iniciais:

$$t = 0 \rightarrow C_i(z, t) = 0 \quad (4.20)$$

$$t = 0 \rightarrow q_i(z, t) = 0 \quad (4.26)$$

E condições de contorno:

$$z = 0 \rightarrow C_i = C_{i,0} + \frac{D}{u} \frac{dC_i}{dz} \quad (4.21)$$

$$z = L \rightarrow \frac{dC_i}{dz} = 0 \quad (4.22)$$

#### 4.4 PROCEDIMENTO NUMÉRICO PARA RESOLUÇÃO DOS MODELOS MATEMÁTICOS

Na resolução do sistema de equações diferenciais parciais, resultante da modelagem matemática da coluna de adsorção, utilizou-se o Método das Linhas, que consiste em discretizar a variável espacial das equações mantendo contínua a variável temporal. Deste modo, o sistema de equações diferenciais parciais torna-se um sistema de equações diferenciais ordinárias de uma variável independente, o tempo  $t$ . Como a expressão da taxa de adsorção, nos modelos empregados, não possuem derivadas espaciais, apenas as derivadas espaciais da expressão do balanço de massa na coluna de adsorção foram discretizadas. De acordo com o Método das Linhas (SCHIESSER e GRIFFITHS, 2009), a primeira e a segunda derivadas espaciais de  $C$  podem ser dadas respectivamente por:

$$\frac{dC_j}{dz} = \frac{C_j - C_{j-1}}{\Delta z} \quad (4.27)$$

$$\frac{d^2 C_j}{dz^2} = \frac{C_{j+1} - 2C_j + C_{j-1}}{\Delta z^2} \quad (4.28)$$

$$\Delta z = \frac{L}{m - 1} \quad (4.29)$$

Em que  $m$  é a quantidade de nós resultante da discretização da dimensão espacial. A Equação (4.27) descreve a discretização da primeira derivada de  $C$  por diferenças finitas para trás. Substituindo-se as Equações (4.27) e (4.28) na Equação (4.19) obtêm-se a equação da coluna de adsorção com a dimensão espacial discretizada, Equação (4.30):

$$\frac{dC_i}{dt} = D \frac{C_{i,j+1} - 2C_{i,j} + C_{i,j-1}}{\Delta z^2} - u_i \frac{C_{i,j} - C_{i,j-1}}{\Delta z} + \left(1 - \frac{1}{\varepsilon}\right) \rho \frac{dq_i}{dt} \quad (4.30)$$

A Equação (4.30) em conjunto com a expressão da taxa de adsorção, Equação (4.25), formam um sistema de equações diferenciais ordinárias, e pode ser solucionado por um método convencional de solução de EDO. O método empregado no presente trabalho foi o de Runge Kutta de 4ª ordem. É importante notar que na base da coluna,  $L = 0$ , para valores pequenos do coeficiente de dispersão axial,  $D$ , pode-se considerar que  $C_i = C_{i,0}$ , na Equação (4.21). Desta forma, o valor de  $C_{i,j-1}$  é a concentração de alimentação da coluna. Além disso, em  $L = 1$ , a saída da coluna,  $C_{i,j+1} = C_{i,j}$ , uma vez que a derivada espacial de  $C$  neste ponto é nula. A Figura 4.2 apresenta um fluxograma que detalha o algoritmo utilizado na resolução do sistema de equações diferenciais parciais.

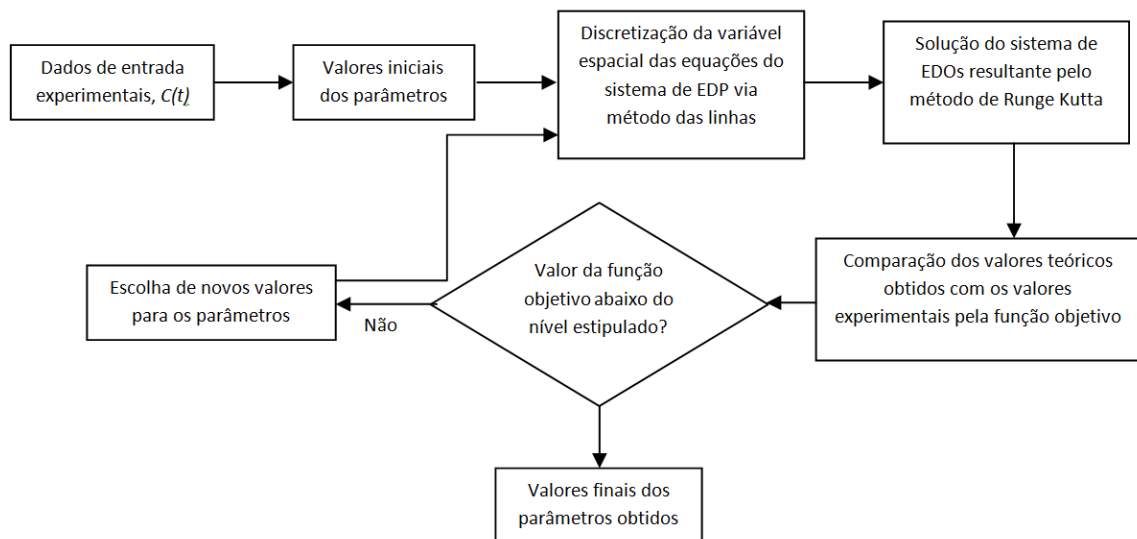


Figura 4.2 - Algoritmo de otimização dos parâmetros das equações do sistema de EDPs que descrevem a coluna de adsorção

Todos os *scripts* foram escritos e rodados no *software* Matlab R2014a.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CORANTES

A concentração de corantes foi determinada como descrito no item 3.2. A absorbância das soluções de corantes foi medida entre os comprimentos de onda de 350 nm e 750 nm a fim de identificar os comprimentos de onda de máxima absorção de cada corante em  $\text{pH} = 2$ . A Figura 5.1 apresenta o gráfico resultante da varredura para os três corantes e para o efluente-modelo numa concentração de  $25 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  de cada corante quando nas soluções isoladas e também no efluente-modelo.

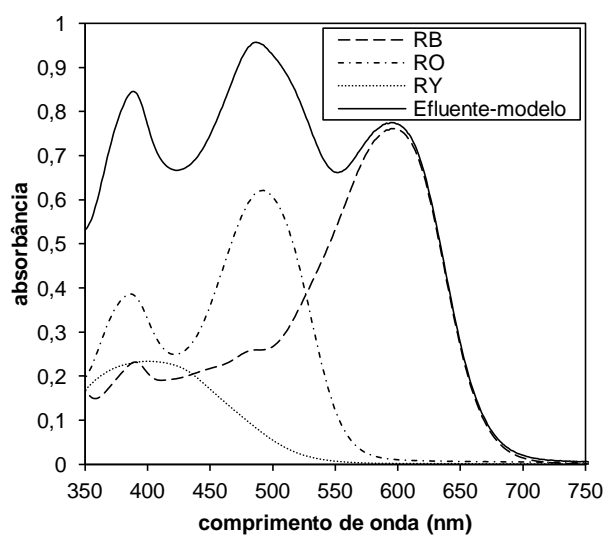


Figura 5.1 - Absorbância em função do comprimento de onda para os corantes e para efluente-modelo

Os comprimentos de onda de máxima absorção observados estão presentes na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Comprimentos de onda de máxima absorção para os corantes objeto de estudo

Corante	$\lambda_{m\acute{a}x}$
RY	414 nm
RO	493 nm
RB	596 nm



É possível ainda visualizar na Figura 5.1 a propriedade aditiva da absorbância, uma vez que a curva resultante da soma das absorbâncias dos três corantes é coincidente com a curva resultante da varredura para o efluente-modelo. Os coeficientes angulares das retas de calibração estão reunidos na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Coeficientes angulares das retas de calibração (pH = 2)

$a_{RY}^{\lambda_{RY}} = 127.62$	$a_{RY}^{\lambda_{RO}} = 437,47$	$a_{RY}^{\lambda_{RB}} = 15.143,04$
$a_{RO}^{\lambda_{RY}} = 99,24$	$a_{RO}^{\lambda_{RO}} = 40,43$	$a_{RO}^{\lambda_{RB}} = 3.446,92$
$a_{RB}^{\lambda_{RY}} = 129,99$	$a_{RB}^{\lambda_{RO}} = 96,79$	$a_{RB}^{\lambda_{RB}} = 32,93$

Durante os experimentos nos quais havia a presença de adsorvente na solução, para evitar interferência do carvão ativado na análise, uma correção foi realizada de acordo com o cálculo expresso na Equação (5.1).

$$\lambda_{m\acute{a}x\ corr}^i = (\lambda_{m\acute{a}x}^i - \lambda_{m\acute{a}x}^{branco}) - (\lambda_x^i - \lambda_x^{branco}) \quad (5.1)$$

Sendo:

$\lambda_{m\acute{a}x\ corr}^i$  : Absorbância da amostra corrigida no comprimento de onda de máxima absorção do corante;

$\lambda_{m\acute{a}x}^i$ : Absorbância da amostra no comprimento de onda de máxima absorção do corante;

$\lambda_{m\acute{a}x}^{branco}$ : Absorbância do branco no comprimento de onda de máxima absorção do corante;

$\lambda_x^i$ : Absorbância da amostra em um comprimento de onda  $x$ ;

$\lambda_x^{branco}$ : Absorbância do branco em um comprimento de onda  $x$ .

O comprimento de onda  $x$  foi escolhido de tal maneira que a absorção de qualquer um dos corantes fosse zero. Uma vez que a absorbância do carvão ativado é constante na faixa de comprimento de onda utilizada, o termo  $(\lambda_x^i - \lambda_x^{branco})$  representa a interferência provocada pela possível presença de traços de carvão ativado na amostra. Seguindo-se esta metodologia, não se observou a necessidade de centrifugação de cada amostra antes das análises.

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DO CARVÃO ATIVADO

### 5.2.1 Caracterização textural do carvão ativado

A Tabela 5.3 apresenta um comparativo entre os parâmetros da caracterização textural do carvão ativado Carbomafra 119, encontrados na literatura, de diâmetro médio de partícula  $1,48.10^{-2}$  dm, e o carvão ativado utilizado na presente pesquisa, de diâmetro médio de partícula igual a  $8,9.10^{-4}$  dm.

Tabela 5.3 - Caracterização textural do carvão ativado Carbomafra 119.

Parâmetro	Este trabalho	Carpiné (2011)	Zuin (2010)	Souza (2009)
Área BET ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )	578,7	720,7	772	772,61
Área dos microporos ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )	464,7	663,3	735	-
Volume dos Microporos ( $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ )	0,236	0,347	0,371	0,3410

Dos valores apresentados na Tabela 5.3 conclui-se que, apesar da redução no diâmetro médio das partícula, o carvão ativado ainda apresentou uma parcela significativa de microporos.

### 5.2.2 Determinação do Ponto de Carga Zero

O valor do pH no ponto de carga zero,  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , foi obtido pelo método detalhado no item 3.3.3. O  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  foi obtido determinando-se o valor de pH inicial para o qual  $\Delta\text{pH} = 0$ . Para tanto, foram tomados os pontos da região linear da curva aos quais foi ajustada uma reta por regressão linear.

A Figura 5.2 apresenta o resultado do procedimento descrito.

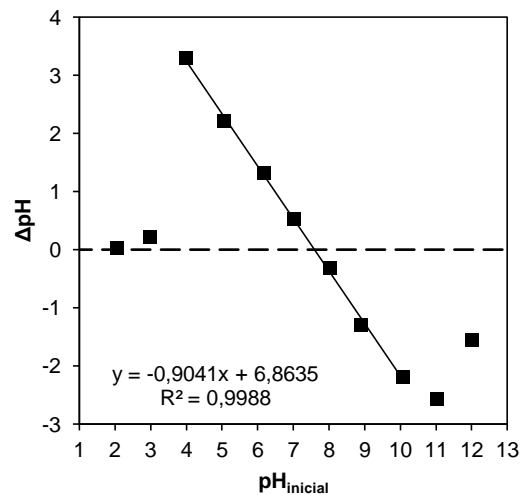


Figura 5.2 - Determinação do PCZ do carvão ativado.  $m_{CA} = 0,05$  g,  $V = 0,1$  dm<sup>3</sup>,  $t = 24$  h, 200 rpm

A equação da reta possibilitou o cálculo de pH inicial quando  $\Delta pH = 0$ . O valor obtido para o carvão ativado foi  $pH_{PCZ} = 7,6$ . Para valores de pH acima do  $pH_{PCZ}$  o carvão ativado possui carga superficial líquida negativa e para valores abaixo do  $pH_{PCZ}$  o carvão ativado possui carga superficial líquida positiva.

### 5.3 INFLUÊNCIA DA DOSE DE ADSORVENTE NO PROCESSO DE ADSORÇÃO

Os ensaios acerca da influência da dose de carvão ativado no processo de adsorção foram realizados como descrito no item 3.4. Os resultados obtidos para cada corante isoladamente estão apresentados na Figura 5.3, os dados obtidos para o efluente-modelo estão apresentados na Figura 5.4.

É possível perceber que a adsorção dos corantes RB e RO, isoladamente, foi favorecida quando foi utilizada a dose de  $0,5$  g.dm<sup>-3</sup> de carvão ativado como adsorvente. Para o corante RY, a menor dose utilizada,  $0,1$  g.dm<sup>-3</sup>, foi a ótima. No efluente-modelo, a adsorção do corante RO foi favorecida quando utilizada uma dose de carvão ativado de  $0,5$  g.dm<sup>-3</sup>, enquanto que a adsorção dos corantes RB e RY foi favorecida quando  $m_{CA} = 0,1$  g.dm<sup>-3</sup>.

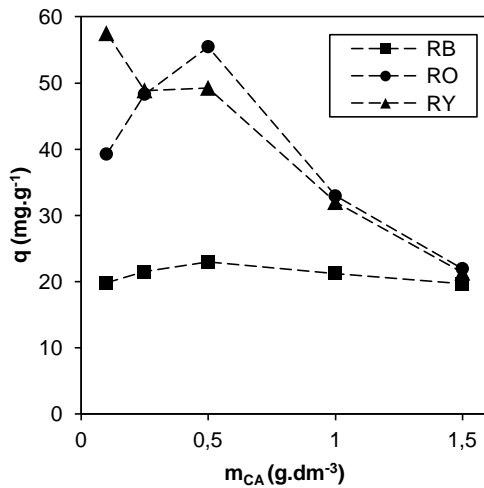


Figura 5.3 - Influência da dose de CA sobre a adsorção dos corantes isoladamente.  $C_0 = 30 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ ,  $pH = 2$ ,  $t = 12$  dias

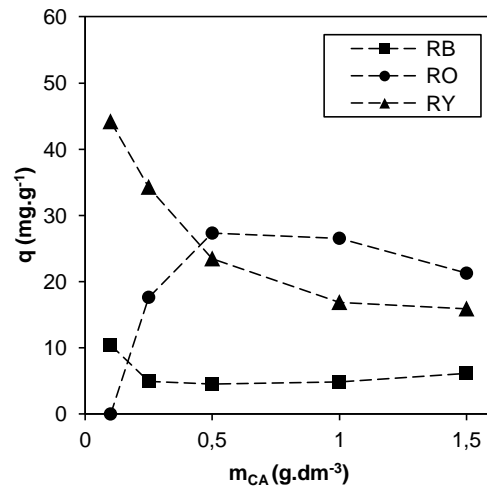


Figura 5.4 - Influência da dose de CA sobre a adsorção dos corantes no efluente-modelo.  $C_0 = 30 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ ,  $pH = 2$ ,  $t = 12$  dias

A Figura 5.5 apresenta a média da concentração de corante na fase sólida em todos os casos. É possível perceber que a dose de carvão ativado que resultou na maior média de concentração de adsorbato adsorvida foi  $0,5 \text{ g.dm}^{-3}$ . Para o corante RY a dose ótima foi a menor utilizada,  $0,1 \text{ g.dm}^{-3}$ , porém, utilizando-se esta dose de carvão ativado, a concentração do corante RO na fase sólida diminuía. Devido aos fatos apresentados, a dose de carvão ativado utilizada no restante dos experimentos foi a de  $0,5 \text{ g.dm}^{-3}$ .

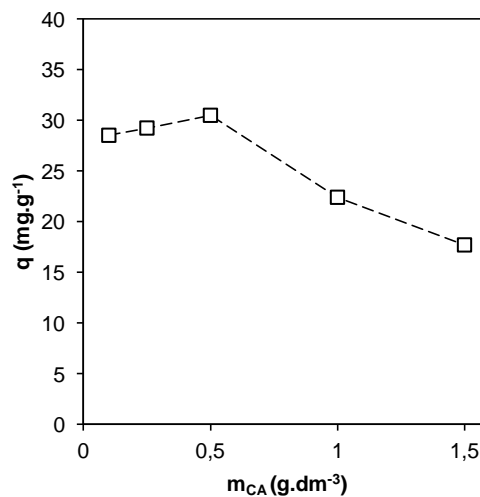


Figura 5.5 - Influência da dose de CA sobre a adsorção dos corantes (média de todos os casos).  $C_0 = 30 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ ,  $pH = 2$ ,  $t = 12$  dias

Segundo Cardoso *et al.* (2011), a concentração de adsorbato na fase sólida no equilíbrio aumenta com o aumento da dose de carvão ativado até um máximo, devido ao aumento na área disponível para a adsorção, enquanto que após este ponto, mantendo-se a concentração inicial de corante inalterada, ocorre a insaturação do carvão ativado e, mantendo-se o volume fixo e aumentando a massa de carvão ativado, ocorre a agregação de partículas do adsorvente, resultando na diminuição da superfície disponível para a adsorção, estes dois fatos incorrem na diminuição da quantidade adsorvida no equilíbrio por massa de adsorvente,  $q$ .

#### 5.4 INFLUÊNCIA DO DIÂMETRO MÉDIO DAS PARTÍCULAS DO ADSORVENTE NO PROCESSO DE ADSORÇÃO

Os ensaios acerca da influência do diâmetro do adsorvente no processo de adsorção foram realizados como descrito no item 3.5. Os resultados obtidos para cada corante isoladamente estão apresentados na Figura 5.6. Os dados obtidos para o efluente-modelo estão apresentados na Figura 5.7.

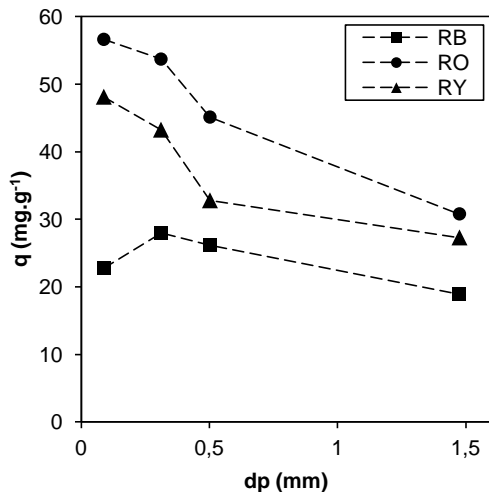


Figura 5.6 - Influência do diâmetro médio das partículas do CA sobre a adsorção dos corantes isoladamente.  $C_0 = 30 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $m_{CA} = 0,5 \text{ g.dm}^{-3}$ ,  $\text{pH} = 2$ ,  $t = 12$  dias

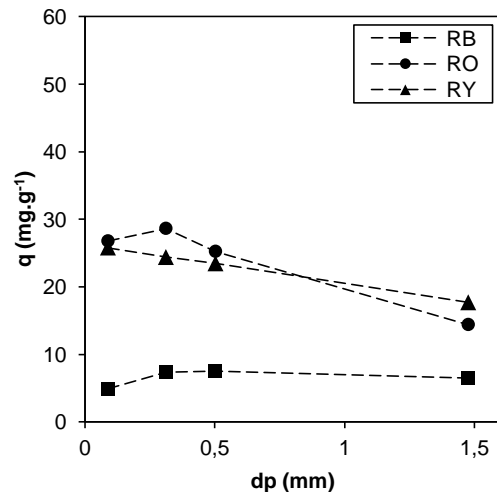


Figura 5.7 - Influência do diâmetro médio das partículas do CA sobre a adsorção dos corantes no efluente-modelo.  $C_0 = 30 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $m_{CA} = 0,5 \text{ g.dm}^{-3}$ ,  $\text{pH} = 2$ ,  $t = 12$  dias

A quantidade média de corante removida em todos os casos está expressa na Figura 5.8.

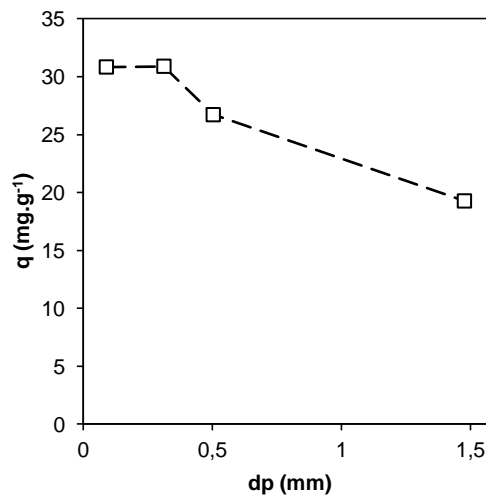


Figura 5.8 - Influência do diâmetro médio das partículas de adsorvente sobre a adsorção dos corantes (média de todos os casos).  $C_0 = 30 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $m_{CA} = 0,5 \text{ g.dm}^{-3}$ ,  $\text{pH} = 2$ ,  $t = 12$  dias

Pode-se notar na Figura 5.8 que o carvão ativado quando utilizado com os menores diâmetros resultaram em uma maior concentração de adsorbato na fase sólida, isso se deve ao aumento da área do adsorvente disponível para a adsorção. Os dois menores diâmetros apresentaram resultados similares em média, porém, percebe-se que para alguns casos específicos o diâmetro de  $8,9.10^{-4} \text{ dm}$  apresentou resultados significativamente superiores àqueles encontrados quando  $dp = 3,12.10^{-3} \text{ dm}$ , a saber, o corante RO e o corante RY isoladamente. Nos demais casos, o ganho na concentração de adsorbato na fase sólida quando se utiliza o diâmetro de  $3,12.10^{-3} \text{ dm}$  em relação a  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$  é mínimo. Desse modo, o diâmetro de partícula de carvão ativado escolhido para ser utilizado nos demais ensaios foi o de  $8,9.10^{-4} \text{ dm}$ .

## 5.5 INFLUÊNCIA DO pH INICIAL NO PROCESSO DE ADSORÇÃO

Os ensaios acerca da influência do pH inicial do meio no processo de adsorção foram realizados como descrito no item 3.6. Os resultados obtidos para cada corante isoladamente estão apresentados na Figura 5.9, e aqueles obtidos para o efluente-modelo estão apresentados na Figura 5.10.

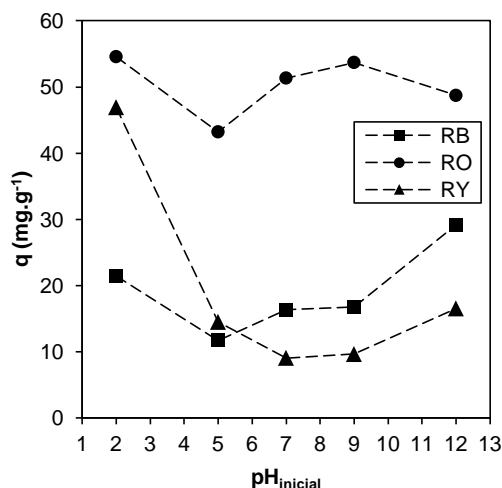


Figura 5.9 - Influência do pH inicial sobre a adsorção dos corantes isoladamente.  $C_0 = 30 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $m_{CA} = 0,5 \text{ g.dm}^{-3}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ ,  $t = 12 \text{ dias}$

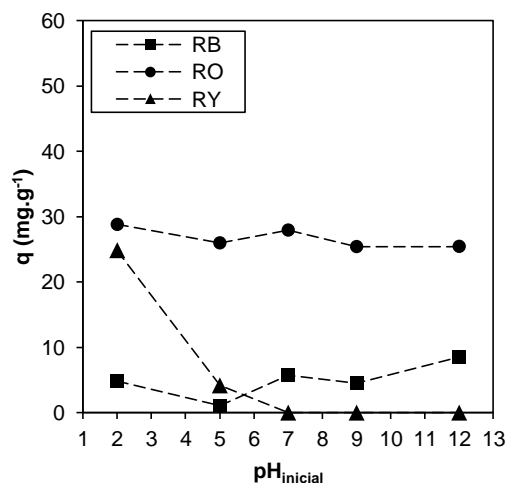


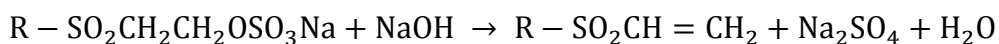
Figura 5.10 - Influência do pH inicial sobre a adsorção dos corantes no efluente-modelo.  $C_0 = 30 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $m_{CA} = 0,5 \text{ g.dm}^{-3}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ ,  $t = 12 \text{ dias}$

Como reportado no item 5.2.2, o valor obtido do pH no ponto de carga zero para o carvão ativado foi  $\text{pH}_{\text{PCZ}} = 7,6$ . Portanto, para valores de pH acima de 7,6 o carvão ativado possui carga superficial líquida negativa, o que favorece a adsorção de moléculas com carga positiva por atração eletrostática. Para valores abaixo do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  o carvão ativado possui carga superficial líquida positiva, favorecendo, neste caso, a adsorção de moléculas com carga líquida negativa. O pH do meio tem influência ainda, no grau de dissociação do corante em solução.

Como se pode perceber nas Figuras 5.9 e 5.10 o corante RY apresentou caráter aniônico, tendo sua adsorção claramente favorecida em pH ácido, abaixo do  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  do carvão ativado. No caso dos corantes RB e RO o pH teve pouca influência na adsorção entre 2 e 9, excetuando-se o ponto em que  $\text{pH} = 5$ , que é próximo do pH natural das soluções de corante ( $\text{pH}_{\text{RB}} = 5,57$ ;  $\text{pH}_{\text{RO}} = 5,79$  e  $\text{pH}_{\text{RY}} = 5,13$  e  $\text{pH}_{\text{efluente-modelo}} = 5,68$ ), em que a adsorção foi desfavorecida.

Segundo Kimura *et al.* (1999), em meio ácido, a adsorção é resultado das interações iônicas entre os grupos  $-\text{SO}_3^-$  dos corantes e os grupos funcionais positivos do carvão ativado. Em meio básico não ocorre a dissociação dos grupos  $-\text{SO}_3\text{Na}$ , a adsorção, neste caso, é devido a pontes de hidrogênio formadas pelos grupos funcionais  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$  e  $-\text{S} = \text{O}$

presentes na molécula (IP *et al.*, 2010). Ainda, em meio básico, o grupo reativo vinil sulfônico da molécula sofre a seguinte reação (KIMURA *et al.* 1999):



Esta reação resulta na perda de quatro grupos  $-S = O$  pelo corante RB e dois grupos  $-S = O$  pelos corantes RO e RY. A Tabela 5.4 apresenta a quantidade dos grupos funcionais envolvidos na adsorção dos corantes.

Tabela 5.4 - Número de grupos funcionais dos corantes que participam na adsorção

	$-SO_3^-$	$-OH$	$-NH_2$	$-S = O$
RB	2	1	1	8
RO	1	1	0	4
RY	3	0	0	4

Quando em  $pH = 12$  observou-se que a solução dos corantes RB e RO sofria uma alteração de coloração, indicando uma mudança na parte cromófora da estrutura de sua molécula. Este fato indica que a adsorção destes corantes em  $pH = 12$  se deve não somente à carga líquida da superfície do carvão ativado, mas a alguma modificação química na estrutura das moléculas.

Devido à influência do  $pH$  na absorbância das soluções de corantes, evidenciada na Figura 5.11, que mostra a absorbância em função do comprimento de onda para os corantes nos  $pH$ s estudados, fez-se necessário a construção de um conjunto de curvas de calibração para cada um dos  $pH$ s utilizado, de modo a evitar erros na estimativa das concentrações dos corantes em  $pH$ s variados. A alteração na curva provavelmente se dá pelo deslocamento de nuvens de elétrons na estrutura da molécula.



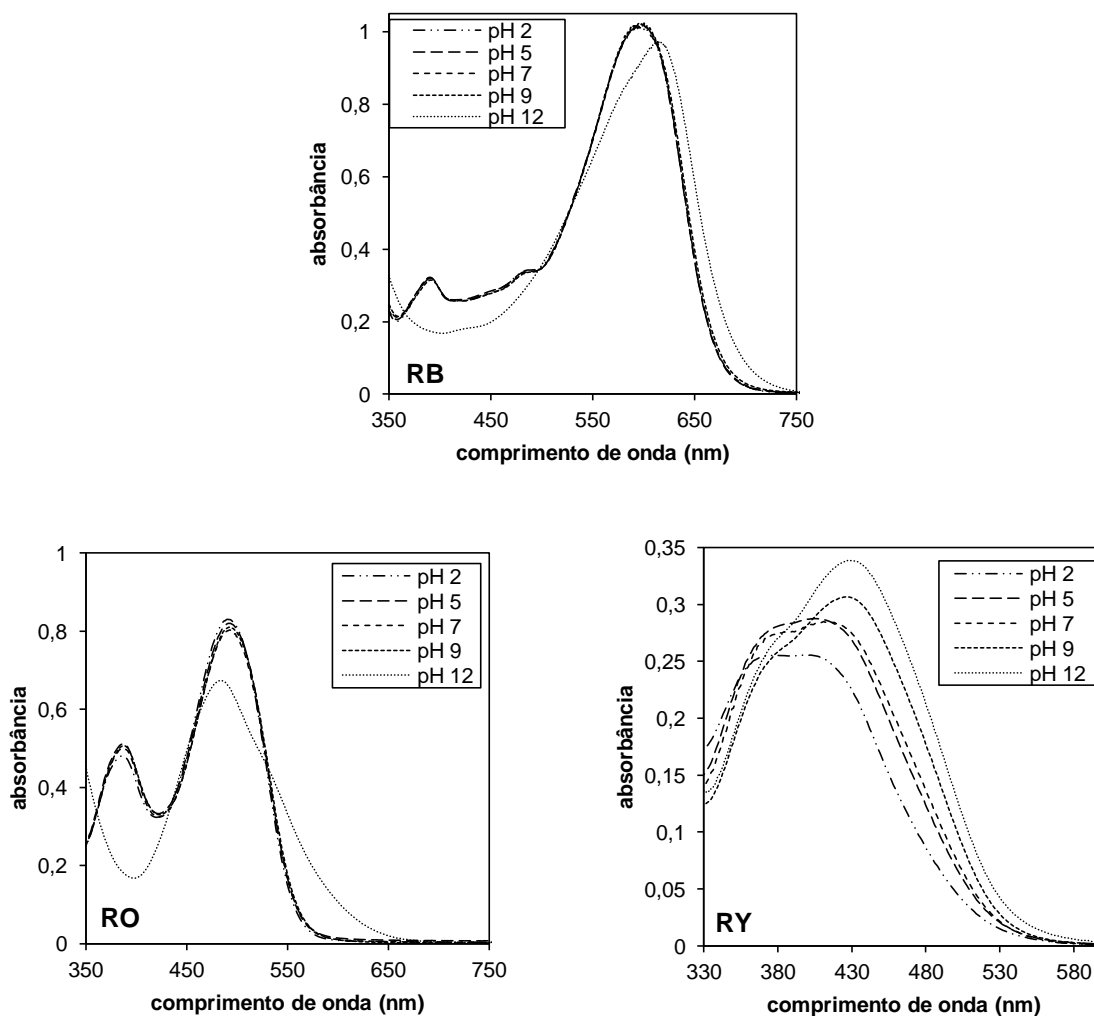


Figura 5.11 - Influência do pH na absorbância das soluções de corantes

O fato da capacidade adsorptiva ser independente do pH já foi reportada na literatura (WANG *et al.*, 2010; BACCAR *et al.*, 2010; GALÁN *et al.*, 2013). Esta independência pode ser explicada pela existência de forças de Van de Waals entre as moléculas de corante e o carvão ativado. As interações são induzidas por dipolos elétricos criados na superfície do adsorvente, devido à presença de uma variedade de grupos funcionais que formam ligações, por exemplo, pontes de hidrogênio entre átomos de nitrogênio das moléculas de corantes e o hidrogênio dos grupos hidroxila na superfície do carvão podem ser um fator contribuinte para a adsorção em pHs superiores ao  $pH_{PCZ}$  (VARGAS *et al.*, 2012).

A concentração média de corante na fase sólida em todos os casos (todos os corantes isoladamente e no efluente-modelo) está expressa na Figura 5.12. Os resultados corroboram a escolha do  $\text{pH} = 2$  para os demais ensaios.

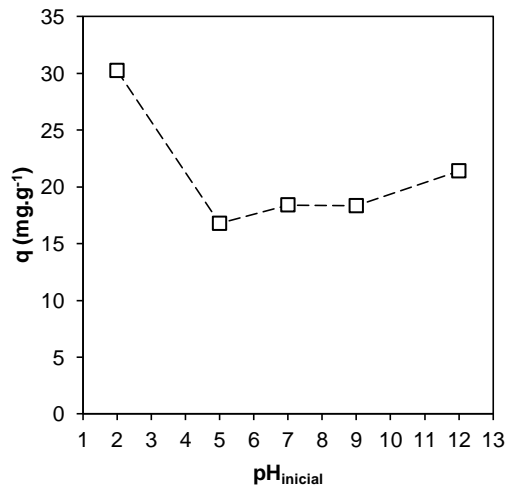


Figura 5.12 - Influência do pH inicial sobre a adsorção dos corantes (média de todos os casos).  $C_0 = 30 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $m_{CA} = 0,5 \text{ g.dm}^{-3}$ ,  $dp = 8,9 \cdot 10^{-4} \text{ dm}$ ,  $t = 12 \text{ dias}$

## 5.6 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

### 5.6.1 Processo monocomponente

Os experimentos de equilíbrio de adsorção foram realizados em batelada como descrito no item 3.7. As coletas foram realizadas durante um período estipulado de 12 dias. Os resultados obtidos podem ser observados nas Figuras 5.13 e 5.14, para os casos monocomponente e multicomponente respectivamente.

Percebe-se, na Figura 5.13, que nos sistemas monocomponente o corante RO apresentou a maior concentração de adsorbato na fase sólida ao tempo final de 12 dias para a faixa de concentrações iniciais empregada,  $q_e = 56,8 \text{ mg.g}^{-1}$  com uma concentração de equilíbrio na fase líquida de  $22,1 \text{ mg.dm}^{-3}$ .

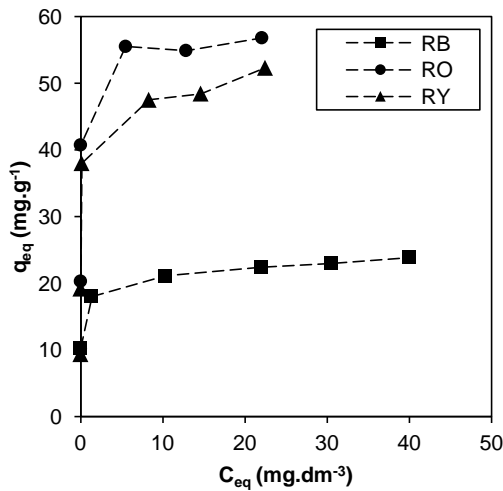


Figura 5.13 - Equilíbrio de adsorção dos corantes isoladamente.  $m_{CA} = 0,5 \text{ g.dm}^{-3}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$ ,  $t = 12$  dias

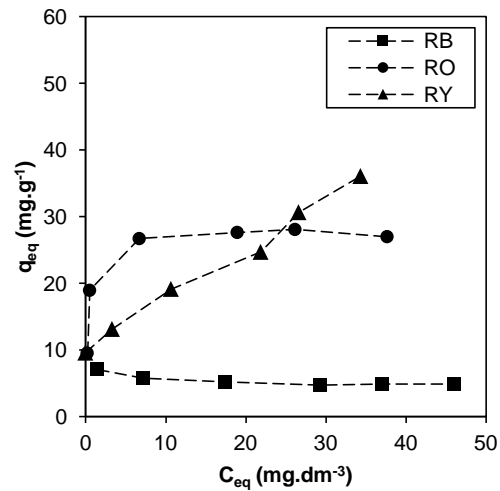


Figura 5.14 - Equilíbrio de adsorção dos corantes no efluente-modelo.  $m_{CA} = 0,5 \text{ g.dm}^{-3}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$ ,  $t = 12$  dias

O corante RY teve um máximo de adsorção experimental de  $52,3 \text{ mg.g}^{-1}$  com  $C_e = 22,5 \text{ mg.dm}^{-3}$ , menor que o valor observado para o RO, apesar disso, é possível notar que a isoterma de adsorção do corante RY apresentou como característica uma inclinação positiva maior que a isoterma do corante RO, em seus pontos de concentração mais elevada na fase líquida, o que indica que em concentrações maiores, o corante RY teria um máximo de adsorção superior ao corante RO. O corante que apresentou a menor adsorção máxima no equilíbrio experimental foi o RB com  $q_{eq} = 23,9 \text{ mg.g}^{-1}$  com  $C_e = 40,0 \text{ mg.dm}^{-3}$ .

No sistema multicomponente, apresentado na Figura 5.14, o corante RY foi o que apresentou maior afinidade com o carvão ativado utilizado, fato atestado pela concentração máxima na fase sólida em  $t = 12$  dias de  $36,1 \text{ mg.g}^{-1}$  com concentração de equilíbrio na fase líquida de  $34,4 \text{ mg.dm}^{-3}$ . O corante RO teve um máximo de adsorção de  $27,0 \text{ mg.g}^{-1}$  em uma concentração de equilíbrio na fase líquida de  $37,7 \text{ mg.dm}^{-3}$ . E, por fim, o corante RB apresentou uma concentração de adsorbato na fase sólida de  $4,9 \text{ mg.g}^{-1}$  a uma concentração de equilíbrio na fase líquida de  $46,1 \text{ mg.dm}^{-3}$ .

Todos os valores de  $q_e$  no sistema multicomponente foram menores que nos sistemas monocomponentes. Esse fato indica que os corantes competem pelos mesmos sítios ativos na superfície do carvão ativado. Pode-se notar nas Figuras 5.13 e 5.14 que o corante RB foi o

que apresentou a maior redução na sua concentração na fase sólida no equilíbrio quando no efluente-modelo, chegando a 80% de redução em relação ao sistema monocomponente.

Pode-se perceber nos gráficos das Figuras 5.13 e 5.14 que a forma da isoterma do corante RB isoladamente se aproxima do grupo 2H do sistema de classificação de Giles *et al.* (1974), sugerindo uma adsorção fortemente favorável e apresentando uma taxa de adsorção crescente, mas de pequena inclinação, ao final do processo, o que possivelmente indica a existência de uma fração de microporos no adsorvente, mesmo com a diminuição do diâmetro médio das partículas de carvão ativado. Esta tendência foi reduzida no caso do corante RB no efluente-modelo devido à competição entre os corantes. A isoterma resultante para o corante RY, tanto isoladamente quando no efluente-modelo, se assemelha às isotermas do grupo 3H da classificação de Giles *et al.* (1974), indicando uma adsorção fortemente favorável e que provavelmente acontece em multicamadas. As isotermas resultantes dos ensaios de equilíbrio para o corante RO apresentaram um comportamento similar às daquelas do grupo 2H do sistema de classificação de Giles *et al.* (1974), o que, assim como para o corante RB, indica adsorção fortemente favorável, porém, com uma menor influência dos microporos, já que para o corante RO não foi observada a inclinação positiva, indicada pelas linhas tracejadas no subgrupo 2, do gráfico da Figura 2.2.

O modelo de Langmuir-Freundlich (4.12) foi ajustado aos dados experimentais. Para isto foi utilizado um *script*, baseado em algoritmo genético, para determinação do valor dos parâmetros dos modelos que minimizam a função objetivo dada pela Equação (5.2).

$$f = \sum_i \sqrt{(x_{\text{experimental}} - x_{\text{calculado}})^2} / N \quad (5.2)$$

Em que  $x$  é a variável dependente do modelo a ser ajustado e  $N$  é o número de pontos experimentais. O *script* foi escrito e rodado no *software* Matlab R2014a. As curvas ajustadas para o sistema monocomponente estão apresentadas na Figura 5.15.

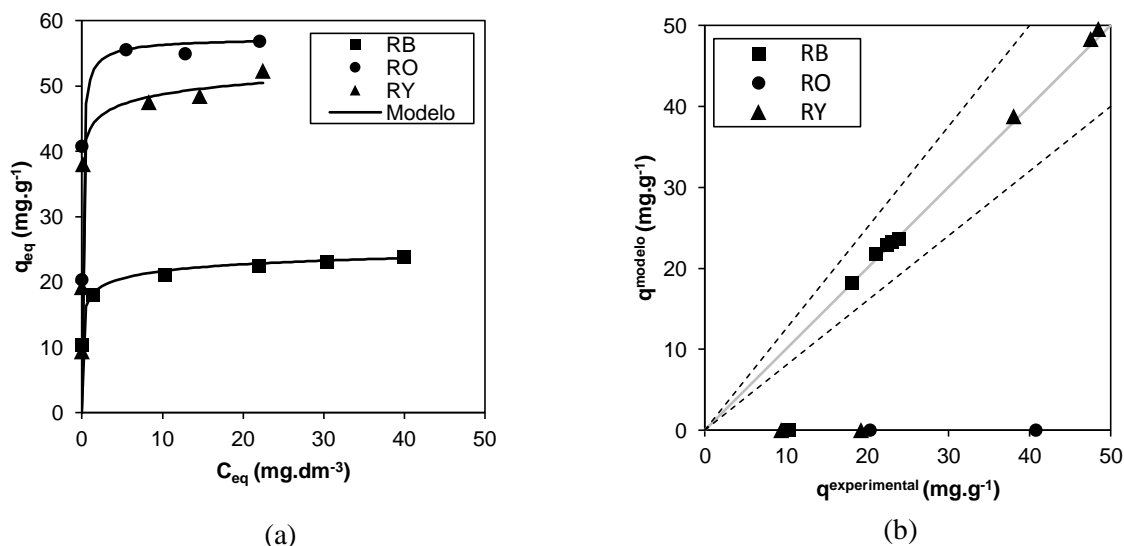


Figura 5.15 - Ajuste do modelo de Langmuir-Freundlich para o equilíbrio de adsorção dos corantes isoladamente. (a) Isotermas e (b) Valores teóricos *versus* valores experimentais com variação de  $\pm 20\%$  representada pelas linhas tracejadas.  $m_{CA} = 0,5 \text{ g.dm}^{-3}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ ,  $pH = 2$ ,  $t = 12 \text{ dias}$ .

Os valores calculados dos parâmetros das isotermas ajustadas são aqueles reunidos na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 - Parâmetros da isoterma de Langmuir-Freundlich

	$K'$ (dm <sup>3/n</sup> .mg <sup>-1/n</sup> )	$K$ (dm <sup>3</sup> .mg <sup>-1</sup> )	$q_m$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$n'$	$R^2$
RB	$1,47 \pm 0,05$	$4,18 \pm 0,29$	$29,66 \pm 0,44$	$0,27 \pm 0,01$	0,96
RO	$7,80 \pm 0,06$	$14,81 \pm 0,57$	$57,55 \pm 0,13$	$0,76 \pm 0,01$	0,76
RY	$1,33 \pm 0,03$	$9,52 \pm 1,26$	$76,28 \pm 0,90$	$0,13 \pm 0,01$	0,96

Como é possível perceber na Figura 5.15 o modelo de Langmuir-Freundlich foi eficaz em descrever o comportamento da isoterma para todos os corantes no sistema monocomponente. O valor do coeficiente de determinação entre os valores observados experimentalmente e aqueles calculados pelo modelo foi influenciado negativamente devido aos pontos que aparecem sobre o eixo das abscissas no gráfico da Figura 5.15(b). Estes pontos são aqueles em que a concentração de equilíbrio na fase líquida é zero e a concentração de equilíbrio na fase sólida é diferente de zero, ou seja,  $C_e = 0$  com  $q_e \neq 0$ . O modelo de Langmuir-Freundlich não prevê este tipo de comportamento. A concentração de equilíbrio nestes casos, a rigor, é diferente de zero, porém, está abaixo do limite de detecção do método analítico empregado.

Percebe-se dos valores das constantes de equilíbrio,  $K$ , na Tabela 5.5 que a ordem de afinidade do corante pelo carvão ativado é  $RO > RY > RB$ . O valor da concentração na fase sólida no equilíbrio,  $q_m$ , previsto pelo modelo, foi maior para o corante RY, enquanto que o menor valor foi aquele calculado para o corante RB.

Os valores do índice de heterogeneidade para cada um dos corantes foram diferentes dado que tal parâmetro representa a heterogeneidade energética da superfície do carvão em relação aos sítios ocupados por um adsorbato específico. Deste modo, a heterogeneidade é referente ao par adsorbato-adsorvente. A heterogeneidade relativa da superfície do carvão com o corante é mais importante na adsorção do RY, uma vez que o índice de heterogeneidade,  $n$ , para este corante, foi o que mais se afastou do valor da unidade.

### 5.6.2 Processo multicomponente

Os parâmetros ajustados para as isotermas nos sistemas monocomponente foram utilizados para prever o comportamento do sistema multicomponente, por meio da Equação (4.13). O resultado está apresentado no gráfico da Figura 5.16.

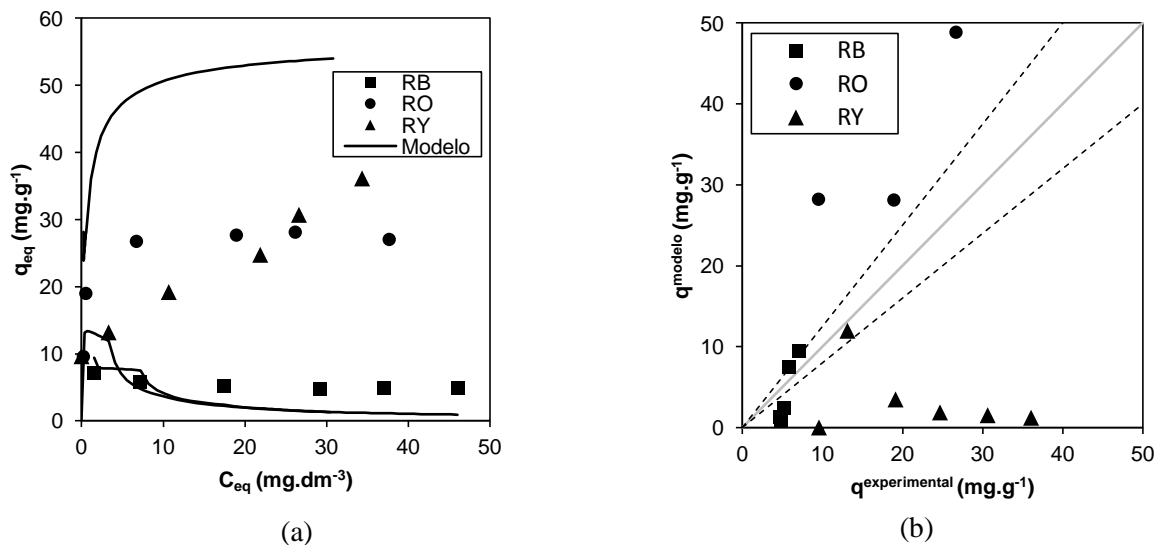


Figura 5.16 - Ajuste do modelo de Langmuir-Freundlich para o equilíbrio de adsorção dos corantes no efluente-modelo utilizando-se os parâmetros provenientes do ajuste das isotermas para os corantes isoladamente. (a) Isotermas e (b) Valores teóricos *versus* valores experimentais com variação de  $\pm 20\%$  representada pelas linhas tracejadas.  $m_{CA} = 0,5 \text{ g.dm}^{-3}$ ,  $dp = 8,9 \cdot 10^{-4} \text{ dm}$ ,  $pH = 2$ ,  $t = 12 \text{ dias}$

Conclui-se a partir dos resultados apresentados na Figura 5.16 que o modelo de Langmuir-Freundlich, nas condições apresentadas, não se mostrou viável em descrever o equilíbrio de adsorção multicomponente com dados provenientes dos sistemas monocomponentes. Uma provável causa é existência de interações adsorbato-adsorbato na fase fluida e na fase sólida. Estas interações não são previstas nas hipóteses do modelo de Langmuir-Freundlich.

Al-Asheh *et al.* (2000) e Chan *et al.* (2012) destacam que a utilização do modelo da isoterma de Langmuir, para sistemas multicomponentes, resulta em estimativas razoáveis do comportamento de sistemas multicomponentes no equilíbrio, a partir de parâmetros obtidos do equilíbrio de adsorção dos componentes isolados, apenas quando os valores da concentração máxima na fase sólida,  $q_m$ , dos diversos componentes são próximas. Este não foi o caso dos corantes utilizados, uma vez que a concentração máxima na fase sólida resultou em 29,66; 57,55 e 76,28 mg.g<sup>-1</sup> para os corantes RB, RO e RY respectivamente. Os autores mencionam ainda que, mesmo que os dados experimentais da isoterma monocomponente sejam representados adequadamente pelo modelo matemático utilizado, este fato não necessariamente implica que o modelo multicomponente correspondente representará os dados experimentais de maneira satisfatória. Chan *et al.* (2012) modelaram o equilíbrio de adsorção de corantes catiônicos com vários modelos preditivos e correlativos. De um modo geral, os autores concluíram que nenhum dos modelos preditivos foi eficiente da descrição do sistema binário, o modelo que melhor foi ajustado aos dados experimentais no sistema multicomponente foi o modelo de Freundlich, que possui parâmetros que representam a interação entre os corantes, e é um modelo correlativo.

Ong *et al.* (2014) utilizaram o modelo de equilíbrio de adsorção de Langmuir para um sistema bicomponente e relataram que a constante de equilíbrio de adsorção de um adsorbato em um sistema multicomponente, não é igual à constante de equilíbrio deste mesmo adsorbato em um sistema monocomponente. Os autores afirmam que  $K_i^{multi} = f(K_i^{mono}, \Delta G_i^\circ, \Delta G_j^\circ)$ . Ainda segundo os autores, a constante de equilíbrio, que é uma medida da afinidade entre o adsorvente e o adsorbato, deve ser menor em um sistema multicomponente, devido às interações entre os adsorbatos. Além disto, os autores relataram que a concentração máxima na fase sólida para um determinado adsorbato no sistema multicomponente não pode ser igual à concentração máxima na fase sólida deste mesmo adsorbato no sistema monocomponente,

sendo, neste caso, uma função das concentrações máximas na fase sólida dos diversos componentes no sistema monocomponente, ou seja,  $q_m^{multi} = f(q_{m,i}^{mono}, q_{m,j}^{mono})$ . Faz-se uma ressalva sobre o fato de que o valor de  $q_m$  é único e representa a concentração máxima na fase sólida de todos os adsorbatos presentes na mistura. O valor de  $q_m$ , porém, não é simplesmente a soma das concentrações máximas na fase sólida observadas nos sistemas monocomponentes, pois neste caso há a interação entre os componentes e a competição entre os mesmos, devendo o valor de  $q_m$ , ser menor que a soma dos valores individuais.

Uma vez que o parâmetro  $n'$  representa a heterogeneidade na superfície do adsorvente e é o resultado da interação do adsorbato com esta superfície, é de se esperar que este parâmetro sofra influência da presença de outros adsorbatos na superfície do material adsorvente, especificamente se ocorrer a ligação entre as moléculas de corante presentes na fase líquida e as moléculas já adsorvidas na superfície do adsorvente. Assim o modelo de Langmuir-Freundlich para sistemas multicomponentes pode ser descrito pela expressão da Equação (5.3):

$$q_{e,i} = \frac{q_m K'_i C_{e,i}^{n'_i}}{1 + \sum_i K'_i C_{e,i}^{n'_i}} \quad (5.3)$$

$$K'_i = K_i^{n'_i} \text{ e } n'_i = 1/n_i$$

Onde os valores de  $q_m$ ,  $K'_i$  e  $n'_i$  são obtidos, neste caso, das isotermas dos adsorbatos no sistema multicomponente, considerando deste modo, na otimização dos parâmetros, os efeitos da interação intermolecular. As curvas ajustadas para o sistema multicomponente estão apresentadas na Figura 5.17.



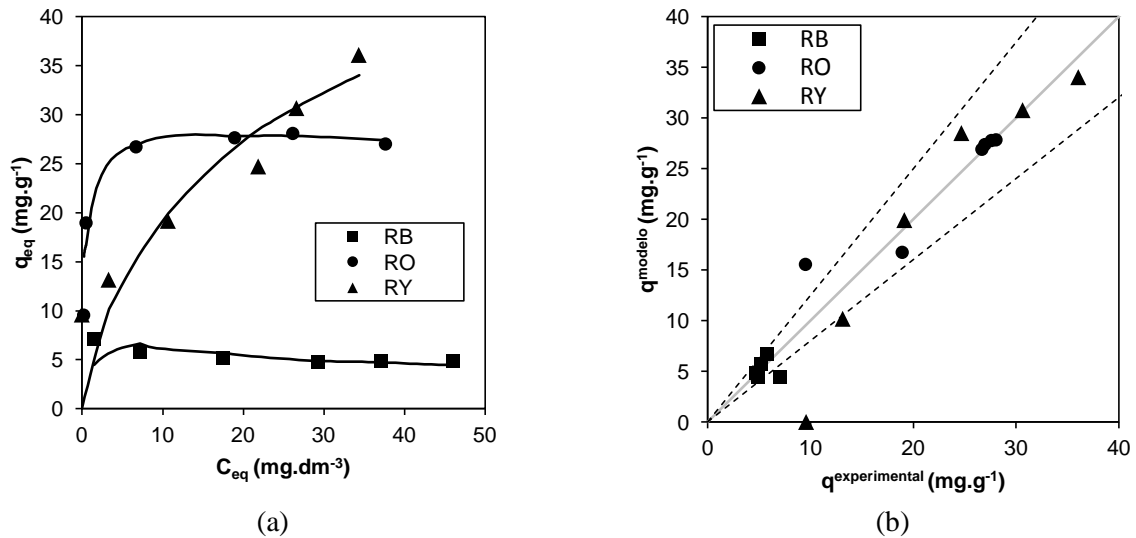


Figura 5.17 - Ajuste do modelo de Langmuir-Freundlich para o equilíbrio de adsorção dos corantes no efluente-modelo. (a) Isotermas e (b) Valores teóricos *versus* valores experimentais com variação de  $\pm 20\%$  representada pelas linhas tracejadas.  $m_{CA} = 0,5 \text{ g.dm}^{-3}$ ,  $dp = 8,9 \cdot 10^{-4} \text{ dm}$ , pH = 2,  $t = 12$  dias

Os valores calculados dos parâmetros das isotermas ajustadas, para o sistema multicomponente, são aqueles reunidos na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 - Parâmetros da isoterma de Langmuir-Freundlich para o sistema multicomponente.  $q_m = 80,02 \pm 0,62 \text{ mg.g}^{-1}$

	$K' (\text{dm}^{3/n} \cdot \text{mg}^{-1/n})$	$K (\text{dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1})$	$n'$	$R^2$
RB	$(6,27 \pm 0,50) \cdot 10^{-2}$	$(1,35 \pm 0,15) \cdot 10^{-3}$	$0,42 \pm 0,02$	0,89
RO	$(4,63 \pm 0,01) \cdot 10^{-1}$	$(1,41 \pm 0,10) \cdot 10^{-1}$	$0,39 \pm 0,01$	0,88
RY	$(6,42 \pm 0,32) \cdot 10^{-2}$	$(6,84 \pm 0,23) \cdot 10^{-2}$	$1,02 \pm 0,01$	0,92

Percebe-se dos valores das constantes de equilíbrio,  $K$ , na Tabela 5.6 que a ordem de afinidade dos corantes pelo carvão ativado no sistema multicomponente se assemelhou ao do sistema monocomponente, ou seja,  $RO > RY > RB$ .

Os valores das constantes de equilíbrio no sistema multicomponente, porém, foram menores do que aquelas calculadas nos sistemas monocomponente (Tabela 5.5), conforme descrito por Ong *et al.* (2014). Este fato demonstra que no sistema multicomponente um adsorbato “ $i$ ” influencia negativamente a adsorção dos demais componentes “ $j$ ”, competindo pelos sítios ativos na superfície do carvão ativado, favorecendo a dessorção e desfavorecendo a adsorção dos demais adsorbatos.

A heterogeneidade da superfície do carvão, desta vez, foi mais importante na adsorção do RO, uma vez que o índice de heterogeneidade,  $n$ , para este corante, foi o que mais se afastou do valor da unidade. A mudança no valor do índice de heterogeneidade deve-se possivelmente à presença das outras espécies adsorvidas na superfície do carvão ativado, que muda a distribuição de sítios ativos disponíveis sobre o adsorvente, e interfere na energia de ativação característica do processo de adsorção de cada corante devido a interações eletrostáticas.

## 5.7 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

### 5.7.1 Processo monocomponente

Os ensaios acerca da cinética de adsorção foram conduzidos como descrito no item 3.8. Das Figuras 5.18 a 5.20 estão apresentados os resultados obtidos para os corantes isoladamente.

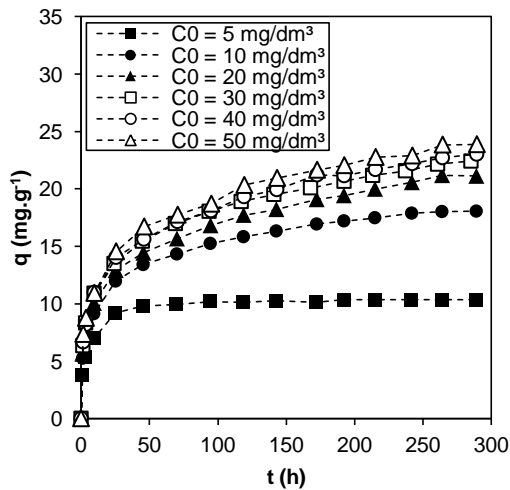


Figura 5.18 - Cinética de adsorção do corante RB isoladamente.  $m_{CA} = 0,5 \text{ g.dm}^{-3}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

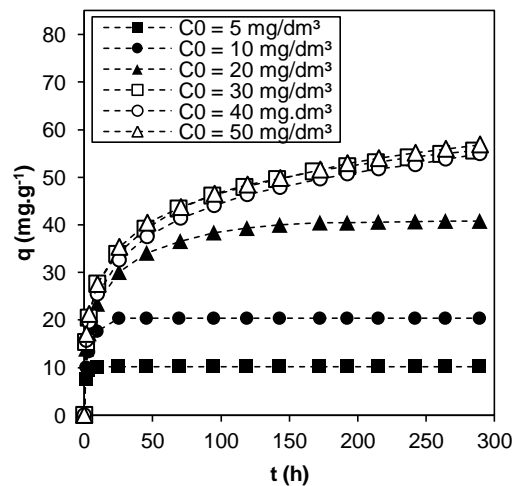


Figura 5.19 - Cinética de adsorção do corante RO isoladamente.  $m_{CA} = 0,5 \text{ g.dm}^{-3}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

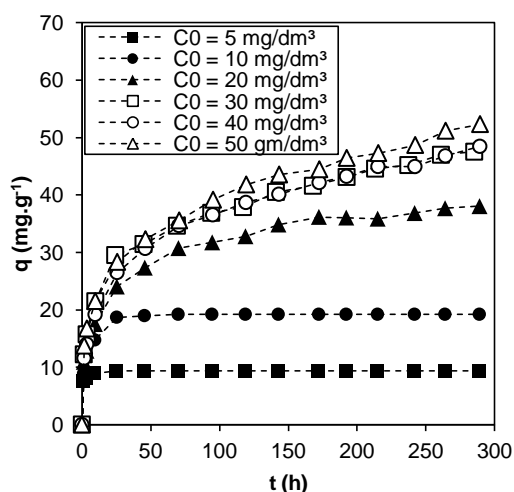


Figura 5.20 - Cinética de adsorção do corante RY isoladamente.  $m_{CA} = 0,5 \text{ g.dm}^{-3}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

É possível notar das Figuras 5.18 a 5.20 que para todos os corantes, nos ensaios em que a concentração inicial de corante,  $C_0$ , era menor, o equilíbrio foi atingido mais rapidamente. Nos ensaios em que a concentração era maior, o equilíbrio foi atingido em um tempo maior, sendo em alguns casos, superior a 300 h. Apesar deste fato, o tempo de equilíbrio fixado para os ensaios em batelada foi de 12 dias, uma vez que para a maior parte dos ensaios, o equilíbrio foi atingido neste tempo, e nos casos em que o equilíbrio não foi atingido a variação na concentração residual era muito lenta, chegando, no caso mais extremo, à taxa de 1% de redução a cada 24 h, no caso do corante RY com  $C_0 = 50 \text{ mg.dm}^{-3}$ .

Os carvões ativados comumente empregados em adsorção são materiais microporosos, o que é o caso do carvão ativado Carbomafra 119 (Tabela 3.4). Os carvões ativados microporosos são indicados para a remoção de solutos que possuem moléculas menores que o diâmetro dos poros do adsorvente, geralmente abaixo de 2 nm. Devido ao tamanho das moléculas dos corantes, os carvões ativados empregados em sua adsorção devem ser mesoporosos. O aumento no diâmetro dos poros favorece a cinética de adsorção (GALÁN *et al.*, 2013). Nos carvões ativados microporosos, a adsorção de moléculas orgânicas complexas como as dos corantes utilizados neste trabalho, o acesso do corante à superfície interna dos microporos vai depender da posição e da conformação da molécula em relação à abertura do poro.

A influência da posição e da conformação da molécula no acesso à superfície interna pela entrada dos microporos pode ser ilustrada pela comparação entre o diâmetro médio dos microporos (Tabela 3.4), pouco mais de 22 Å, e as dimensões da molécula do corante RB, que na conformação apresentada por Ip *et al.* (2010) possui dimensões de 29,9 Å de comprimento por 8,57 Å de largura.

Resumidamente, a descrição do processo de adsorção dos corantes em carvão ativado nas condições empregadas é: 1 - No início do processo o corante é adsorvido na superfície externa e nos poros maiores, o que resulta em uma elevada taxa de adsorção; 2 - Com a redução do número de sítios ativos disponíveis a taxa de adsorção cai; 3 - Esgotados os poros maiores, os microporos começam a ter importância na taxa de reação. Porém, uma vez que a disponibilidade dos microporos para moléculas grandes é condicionada à posição e a conformação com que a molécula acessa o poro, a taxa de reação é muito baixa, mas não nula, e o processo se mantém neste estado por um tempo prolongado.

O modelo cinético de Langmuir-Freundlich, Equação (4.7), foi ajustado aos dados experimentais. Para isto foi utilizado um algoritmo genético para determinação do valor das constantes de velocidade,  $k_a$ , que minimiza a função objetivo, Equação (5.2). Para a resolução do sistema de equações diferenciais ordinárias foi utilizado um *script* baseado no método de Runge Kutta de 4ª ordem. Os valores de  $K$ ,  $n$  e  $q_m$  utilizados foram aqueles encontrados no ajuste das isotermas nos ensaios de equilíbrio (seção 5.6). As curvas ajustadas estão apresentadas nas Figuras 5.21 a 5.23.

É possível perceber nas Figuras 5.21 a 5.23 que o modelo não foi adequado em descrever o comportamento cinético para os valores mais baixos da concentração de corante na fase sólida, subestimando os valores reais em mais de 20%. Porém, de um modo geral, o modelo cinético de Langmuir-Freundlich foi ajustado de forma satisfatória aos dados experimentais.

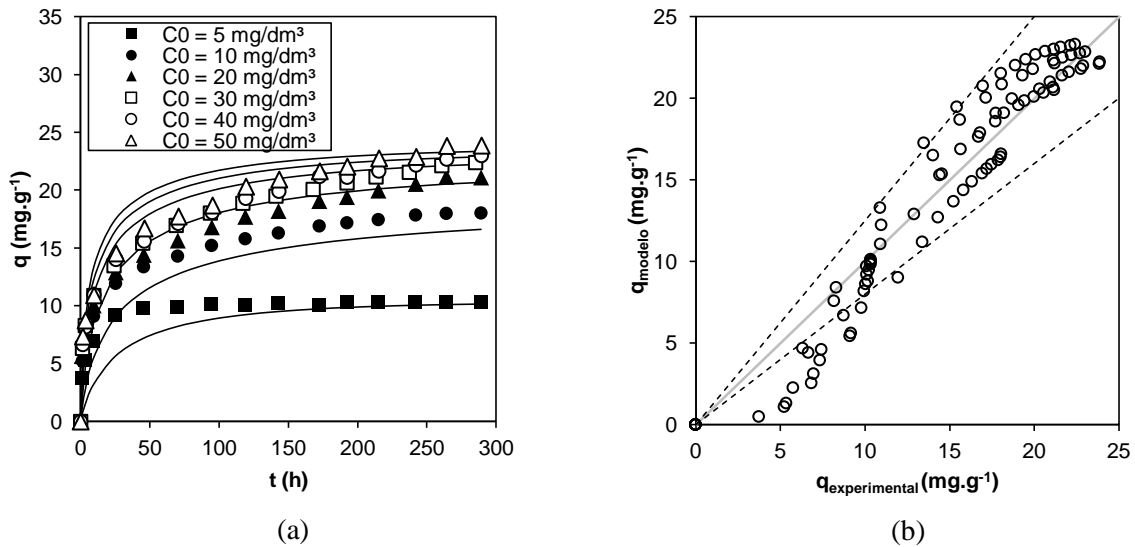


Figura 5.21 - Ajuste do modelo cinético de adsorção de Langmuir-Freundlich para o corante RB isoladamente. (a) Evolução da concentração de adsorbato na fase sólida e (b) Valores teóricos *versus* valores experimentais com variação de  $\pm 20\%$  representada pelas linhas tracejadas.  $m_{CA} = 0,5 \text{ g.dm}^{-3}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

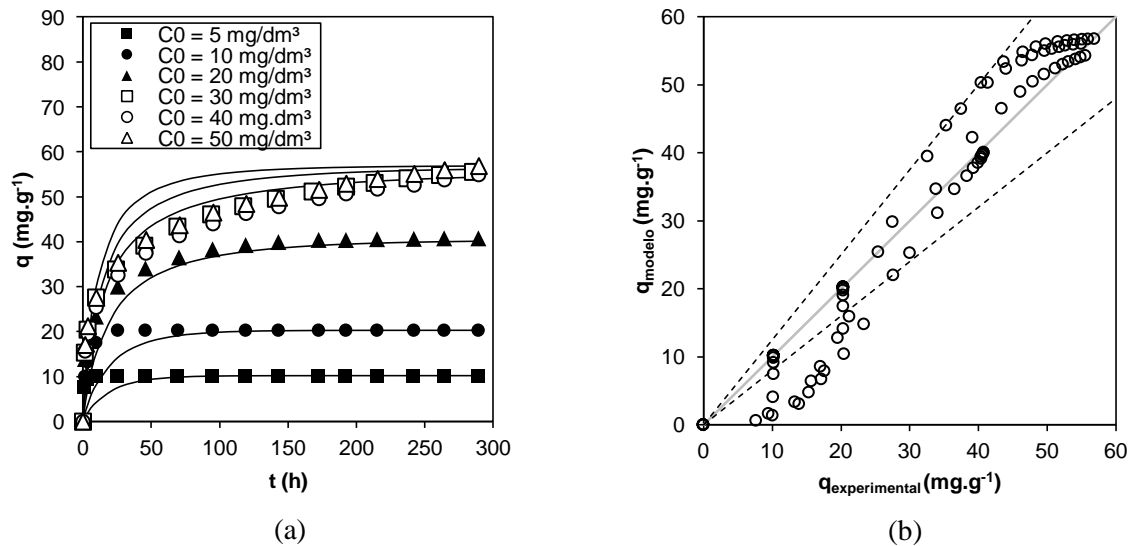


Figura 5.22 - Ajuste do modelo cinético de adsorção de Langmuir-Freundlich para o corante RO isoladamente. (a) Evolução da concentração de adsorbato na fase sólida e (b) Valores teóricos *versus* valores experimentais com variação de  $\pm 20\%$  representada pelas linhas tracejadas.  $m_{CA} = 0,5 \text{ g.dm}^{-3}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

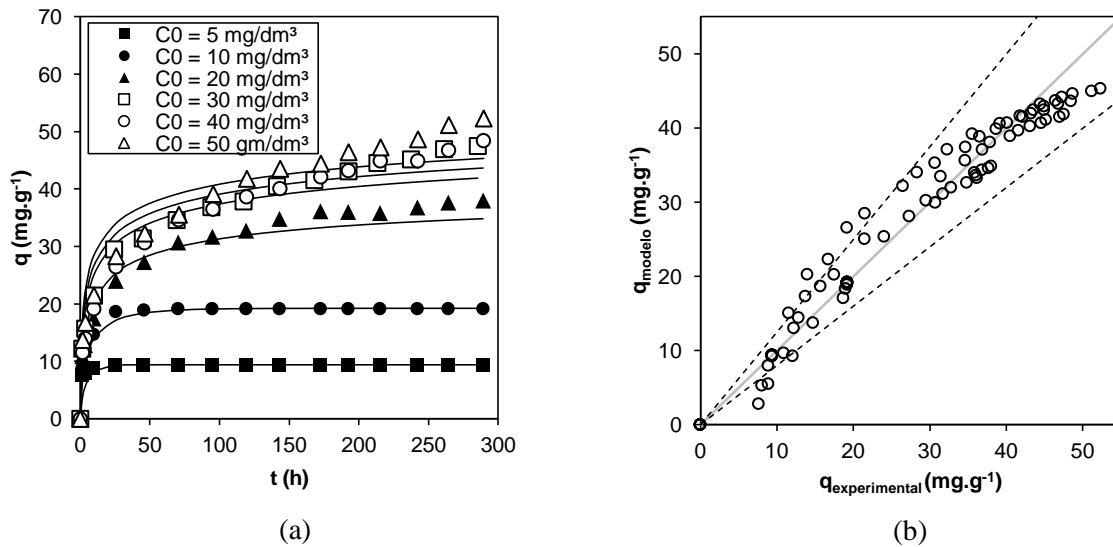


Figura 5.23 - Ajuste do modelo cinético de adsorção de Langmuir-Freundlich para o corante RY isoladamente. (a) Evolução da concentração de adsorbato na fase sólida e (b) Valores teóricos *versus* valores experimentais com variação de  $\pm 20\%$  representada pelas linhas tracejadas.  $m_{CA} = 0,5 \text{ g.dm}^{-3}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

Os valores da constante de velocidade adsorção,  $k_a$ , do modelo cinético de Langmuir-Freundlich ajustado para o sistema monocomponente são aqueles reunidos na Tabela 5.7.

Nota-se que o valor otimizado para  $k_a$  mais elevado foi aquele calculado para o corante RY, enquanto que o menor valor foi o calculado para o corante RO. Este fato pode ser explicado pela quantidade de grupos sulfonatos presentes nas moléculas. Segundo Kimura *et al.* (1999), em meio ácido, a adsorção é resultado das interações iônicas entre os grupos  $-\text{SO}_3^-$  dos corantes e os grupos funcionais positivos do carvão ativado. A ordem dos valores obtidos para as constantes de velocidade podem ser relacionados com a quantidade de grupos  $-\text{SO}_3^-$  presente nos corantes, conforme apresentado na Tabela 5.4.

Tabela 5.7 - Parâmetros do modelo cinético de Langmuir-Freundlich para os corantes isoladamente

	$k_a$ (dm <sup>3</sup> .mg <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	$C_0$ (mg.dm <sup>-3</sup> )	R <sup>2</sup>
RB	$3,32.10^{-3} \pm 2,91.10^{-4}$	5	0,86
		10	0,97
		20	0,97
		30	0,96
		40	0,97
		50	0,97
RO	$2,04.10^{-3} \pm 1,02.10^{-4}$	5	0,47
		10	0,76
		20	0,97
		30	0,96
		40	0,96
		50	0,94
RY	$9,84.10^{-3} \pm 6,89.10^{-4}$	5	0,78
		10	0,97
		20	0,98
		30	0,97
		40	0,95
		50	0,94

Nas Figuras 5.24 a 5.26 estão representadas as taxas de adsorção e dessorção de cada corante para as corridas de concentração inicial igual a 30 mg.dm<sup>-3</sup>. As taxas de adsorção e dessorção foram calculadas com base nas Equações (4.1) e (4.2).

$$r_a = k_a C(1 - \theta)^n \quad (4.1)$$

$$r_d = k_d \theta^n \quad (4.2)$$

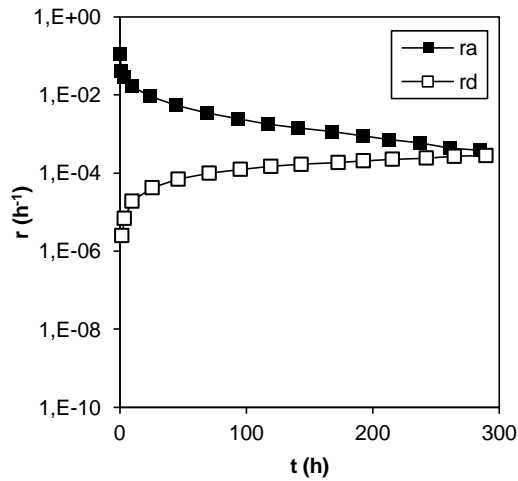


Figura 5.24 - Evolução das taxas de adsorção e dessorção para o corante RB isoladamente.  $C_0 = 30 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $m_{CA} = 0,5 \text{ g.dm}^{-3}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

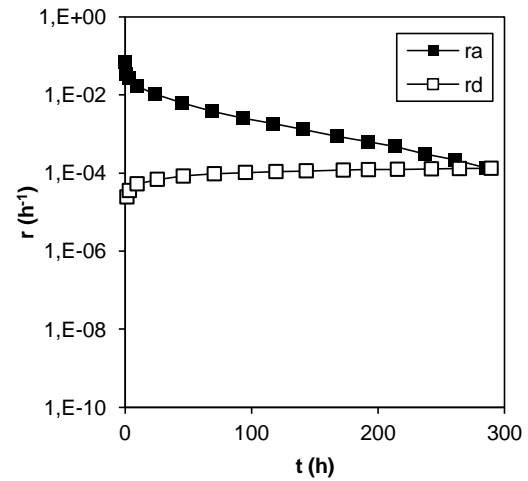


Figura 5.25 - Evolução das taxas de adsorção e dessorção para o corante RO isoladamente.  $C_0 = 30 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $m_{CA} = 0,5 \text{ g.dm}^{-3}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

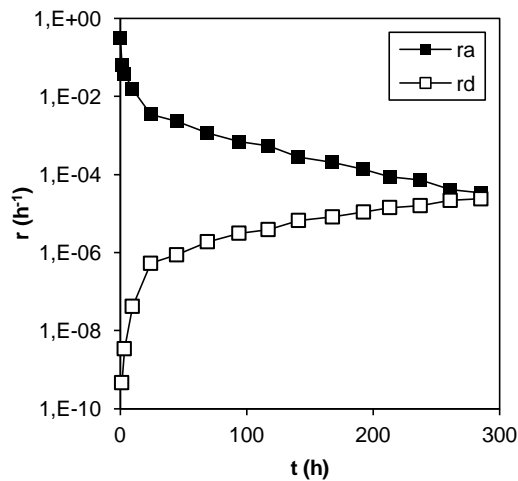


Figura 5.26 - Evolução das taxas de adsorção e dessorção para o corante RY isoladamente.  $C_0 = 30 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $m_{CA} = 0,5 \text{ g.dm}^{-3}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

Nas Figuras 5.24 a 5.26 é ilustrado o fato de que no início do processo, quando a concentração de corante na fase líquida é alta, a taxa de adsorção também é alta. Enquanto que a concentração de adsorbato na fase sólida é baixa, assim como, consequentemente, a taxa de dessorção. No decorrer do processo a concentração na fase líquida diminui e a concentração na fase sólida aumenta, até o equilíbrio, quando as taxas de adsorção e dessorção se igualam.



## 5.7.2 Processo multicomponente

Um efluente-modelo composto por concentrações iguais de cada um dos três corantes também teve sua cinética de adsorção avaliada. Os resultados do estudo da cinética multicomponente estão apresentados nas Figuras 5.27 a 5.32.

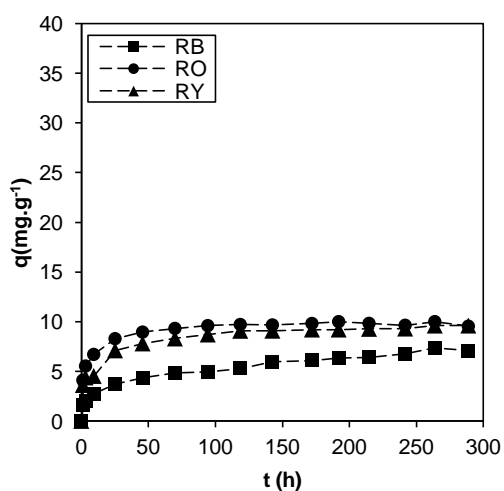


Figura 5.27 - Cinética de adsorção do efluente-modelo.  $C_0 = 5 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $m_{CA} = 0,5 \text{ g.dm}^{-3}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

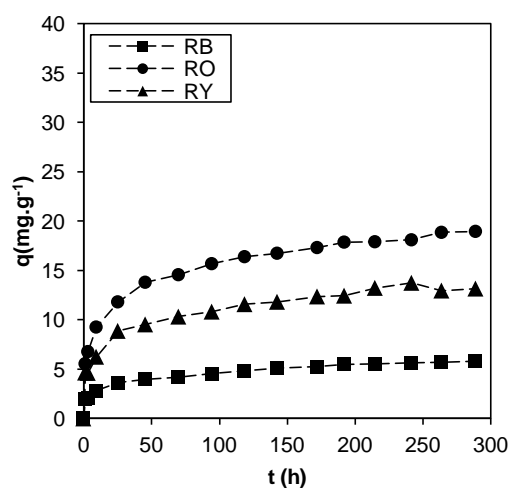


Figura 5.28 - Cinética de adsorção do efluente-modelo.  $C_0 = 10 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $m_{CA} = 0,5 \text{ g.dm}^{-3}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

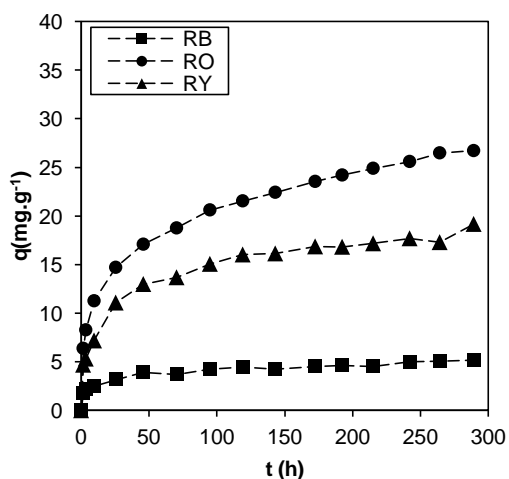


Figura 5.29 - Cinética de adsorção do efluente-modelo.  $C_0 = 20 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $m_{CA} = 0,5 \text{ g.dm}^{-3}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

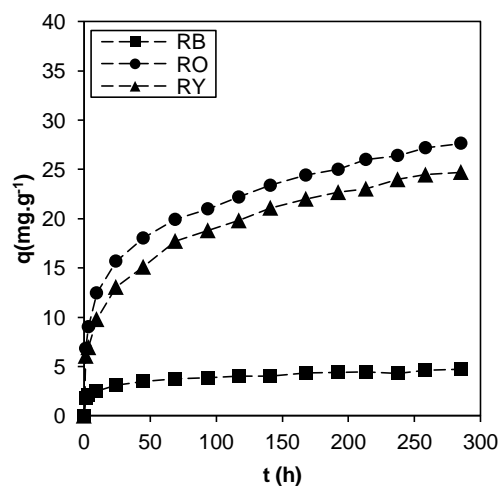


Figura 5.30 - Cinética de adsorção do efluente-modelo.  $C_0 = 30 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $m_{CA} = 0,5 \text{ g.dm}^{-3}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

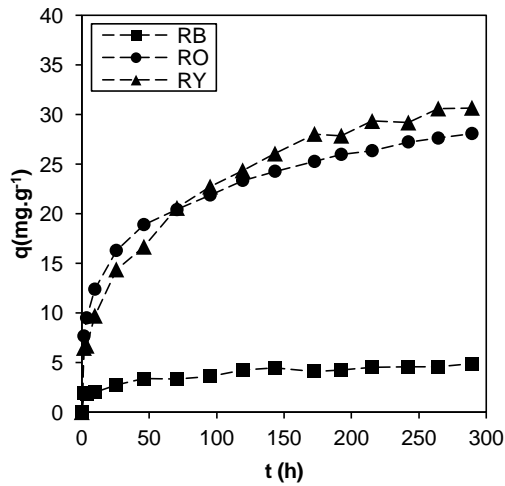


Figura 5.31 - Cinética de adsorção do efluente-modelo.  $C_0 = 40 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $m_{CA} = 0,5 \text{ g.dm}^{-3}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

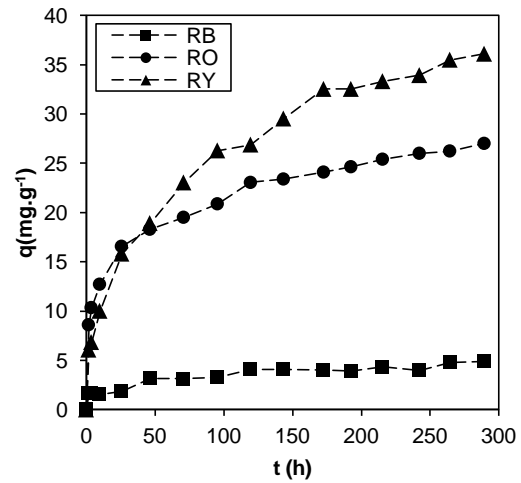


Figura 5.32 - Cinética de adsorção do efluente-modelo.  $C_0 = 50 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $m_{CA} = 0,5 \text{ g.dm}^{-3}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

Verifica-se nas Figuras 5.27 a 5.32 que, assim como nos experimentos com os corantes isoladamente, para todos os corantes, nos ensaios em que a concentração inicial de corante era menor, o equilíbrio foi atingido mais rapidamente. De maneira similar, em alguns casos, o tempo de equilíbrio foi superior a 300 h, porém, o tempo fixado para os ensaios em batelada foi de 12 dias, uma vez que tempos superiores inviabilizaria a execução dos ensaios. Novamente, nos casos em que o equilíbrio não foi atingido a variação na concentração residual foi muito lenta, chegando, no caso mais extremo, à taxa de 0,5 % de redução a cada 24 h, no caso do corante RY com  $C_0 = 50 \text{ mg.dm}^{-3}$ .

O modelo cinético de Langmuir-Freundlich para sistemas multicomponentes, Equação (4.10), foi ajustado aos dados experimentais. Para isto foi utilizado um algoritmo genético para determinação do valor das constantes de velocidade,  $k_a$ , que minimizam a função objetivo, Equação (5.2). Os valores de  $K$ ,  $n$  e  $q_m$  utilizados foram aqueles encontrados no ajuste das isotermas nos ensaios de equilíbrio do sistema multicomponente (seção 5.6). O *script* foi escrito e rodado no *software* Matlab R2014a. As curvas ajustadas resultantes estão apresentadas nas Figuras 5.33 a 5.38.

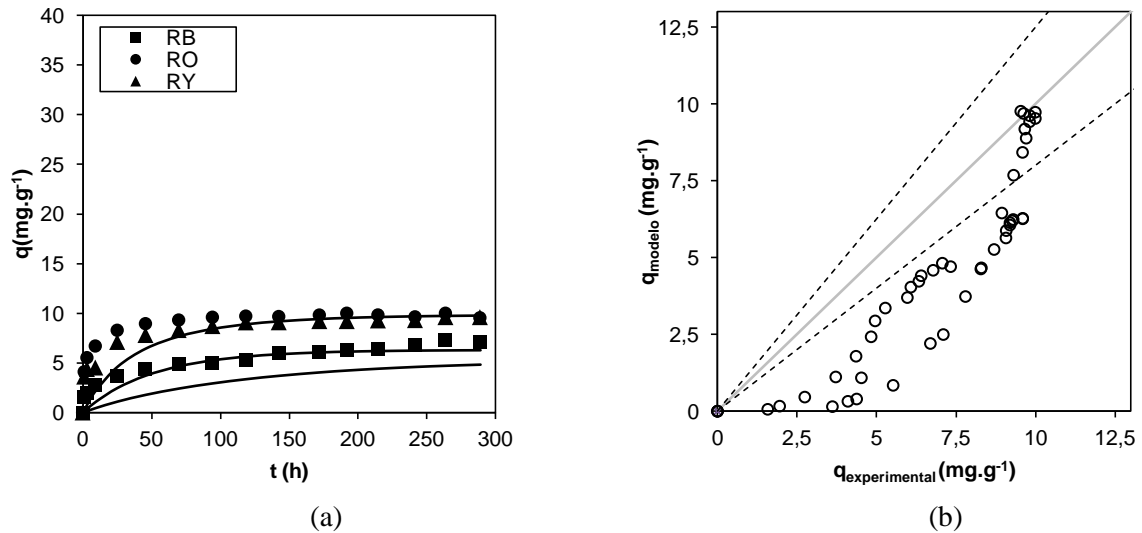


Figura 5.33 - Ajuste do modelo cinético de adsorção de Langmuir-Freundlich para o efluente-modelo. (a) Evolução da concentração de adsorbato na fase sólida e (b) Valores teóricos *versus* valores experimentais com variação de  $\pm 20\%$  representada pelas linhas tracejadas.  $C_0 = 5 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $m_{CA} = 0,5 \text{ g.dm}^{-3}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

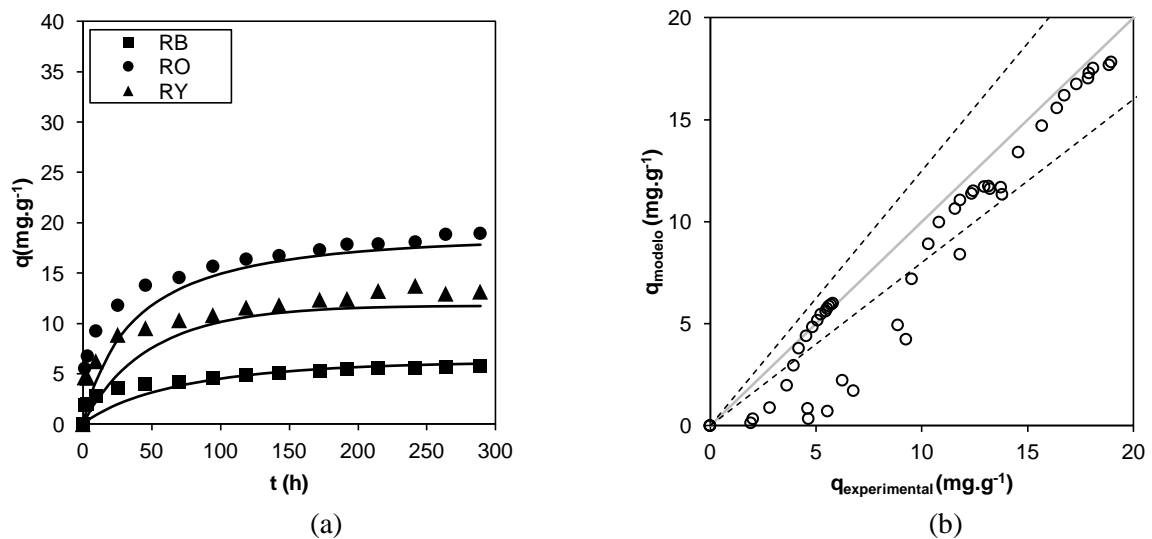


Figura 5.34 - Ajuste do modelo cinético de adsorção de Langmuir-Freundlich para o efluente-modelo. (a) Evolução da concentração de adsorbato na fase sólida e (b) Valores teóricos *versus* valores experimentais com variação de  $\pm 20\%$  representada pelas linhas tracejadas.  $C_0 = 10 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $m_{CA} = 0,5 \text{ g.dm}^{-3}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

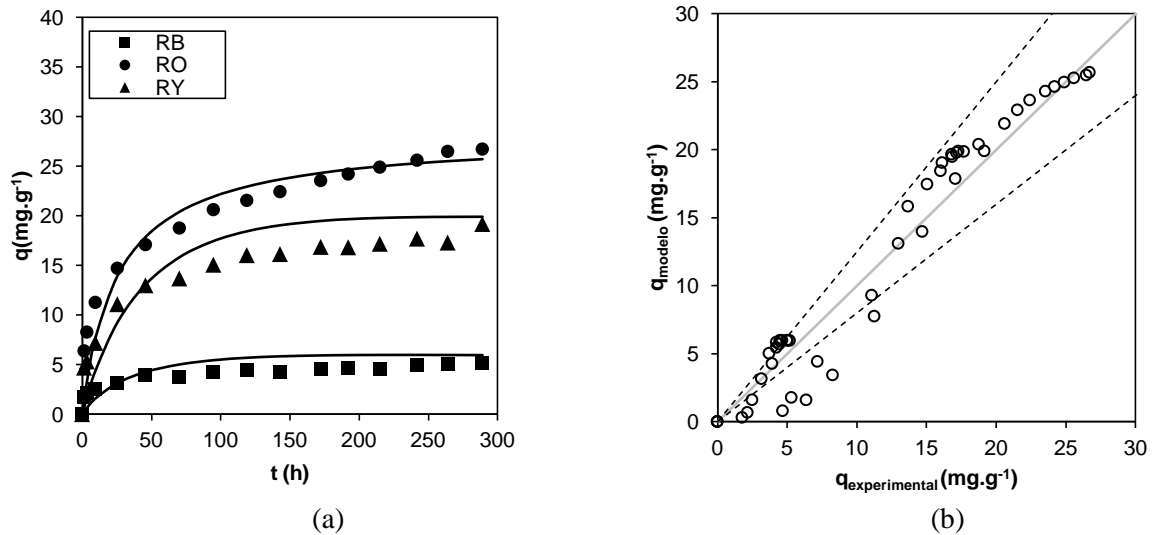


Figura 5.35 - Ajuste do modelo cinético de adsorção de Langmuir-Freundlich para o efluente-modelo. (a) Evolução da concentração de adsorbato na fase sólida e (b) Valores teóricos *versus* valores experimentais com variação de  $\pm 20\%$  representada pelas linhas tracejadas.  $C_0 = 20 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $m_{CA} = 0,5 \text{ g.dm}^{-3}$ ,  $dp = 8,9 \cdot 10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

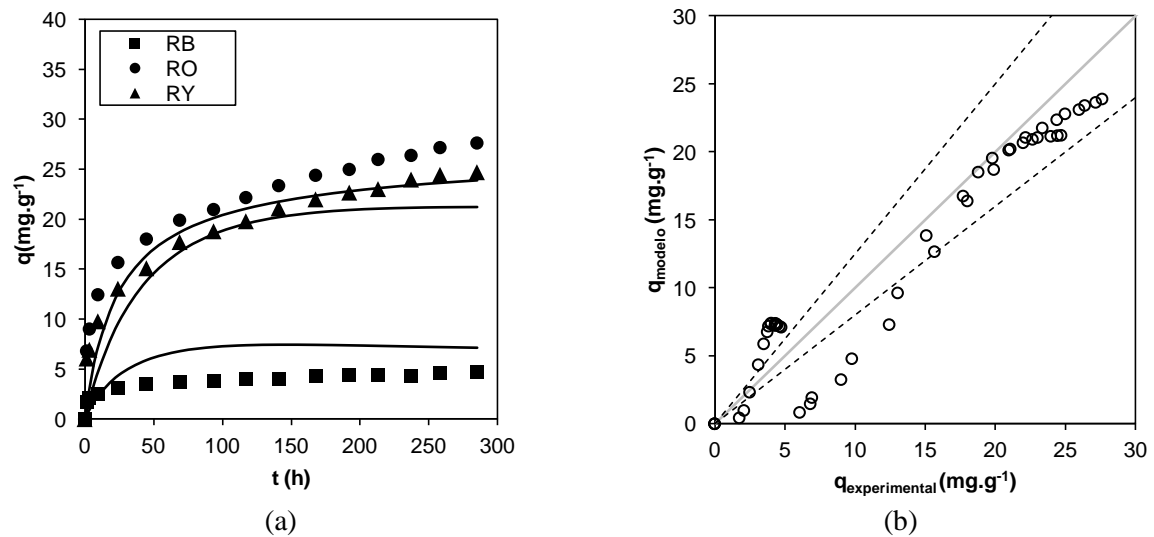


Figura 5.36 - Ajuste do modelo cinético de adsorção de Langmuir-Freundlich para o efluente-modelo. (a) Evolução da concentração de adsorbato na fase sólida e (b) Valores teóricos *versus* valores experimentais com variação de  $\pm 20\%$  representada pelas linhas tracejadas.  $C_0 = 30 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $m_{CA} = 0,5 \text{ g.dm}^{-3}$ ,  $dp = 8,9 \cdot 10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

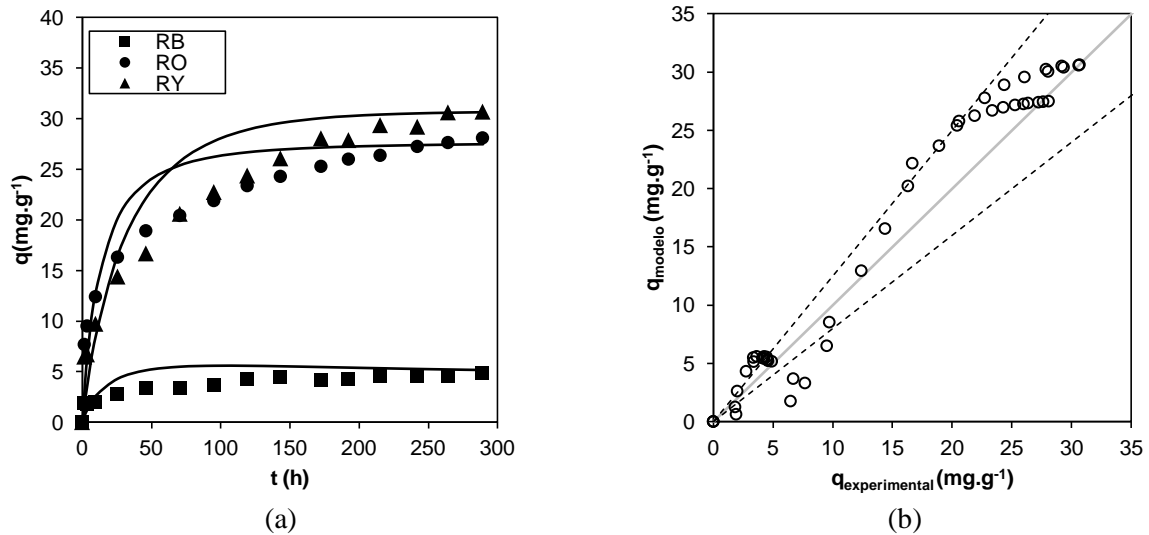


Figura 5.37 - Ajuste do modelo cinético de adsorção de Langmuir-Freundlich para o efluente-modelo. (a) Evolução da concentração de adsorbato na fase sólida e (b) Valores teóricos *versus* valores experimentais com variação de  $\pm 20\%$  representada pelas linhas tracejadas.  $C_0 = 40 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $m_{CA} = 0,5 \text{ g.dm}^{-3}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

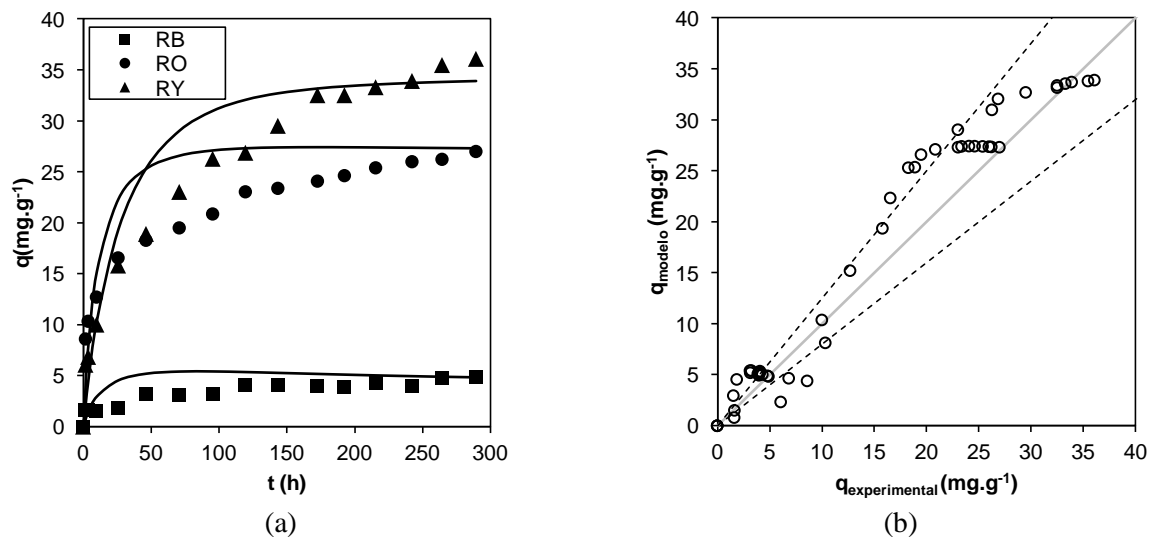


Figura 5.38 - Ajuste do modelo cinético de adsorção de Langmuir-Freundlich para o efluente-modelo. (a) Evolução da concentração de adsorbato na fase sólida e (b) Valores teóricos *versus* valores experimentais com variação de  $\pm 20\%$  representada pelas linhas tracejadas.  $C_0 = 50 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $m_{CA} = 0,5 \text{ g.dm}^{-3}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

É possível perceber nas Figuras 5.33 a 5.38 que, assim como no caso monocomponente, o modelo não foi adequado em descrever o comportamento cinético para os valores mais baixos da concentração de corante na fase sólida, resultando em erros superiores a 20%. O caso crítico foi o das curvas obtidas com concentração inicial de corante igual a  $5 \text{ mg.dm}^{-3}$ , Figura 5.33, onde o modelo resultou em valores subestimados em relação aos dados experimentais. Porém, de uma forma geral, o modelo cinético de Langmuir-

Freundlich representou a tendência do comportamento cinético dos dados experimentais nas demais condições de concentração inicial. Os valores da constante de adsorção do modelo cinético de Langmuir-Freundlich ajustado para o sistema multicomponente são aqueles reunidos na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 - Parâmetros do modelo cinético de Langmuir-Freundlich para os corantes no efluente-modelo

	$k_a$ (dm <sup>3</sup> .mg <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	$C_0$ (mg.dm <sup>-3</sup> )	R <sup>2</sup>
RB	$1,34.10^{-4} \pm 1,15.10^{-5}$	5	0,93
		10	0,92
		20	0,90
		30	0,88
		40	0,82
		50	0,70
RO	$7,19.10^{-4} \pm 6,85.10^{-5}$	5	0,81
		10	0,95
		20	0,96
		30	0,96
		40	0,93
		50	0,90
RY	$3,43.10^{-4} \pm 2,90.10^{-5}$	5	0,88
		10	0,92
		20	0,96
		30	0,96
		40	0,95
		50	0,94

O valor mais elevado obtido para  $k_a$ , no caso dos sistemas monocomponentes (Tabela 5.8), foram aqueles calculados para o corante RO, enquanto que os menores valores para o corante RB. Percebe-se, além disso, que os valores da constante de adsorção no sistema multicomponente são menores do que aqueles calculados para o sistema monocomponente. Este fato é outra consequência da interação entre os adsorbatos, que influencia negativamente a adsorção das demais espécies envolvidas.

Nas Figuras 5.39 a 5.41 estão representadas as taxas de adsorção e dessorção de cada corante no sistema multicomponente e monocomponente para as corridas de concentração inicial igual a  $30 \text{ mg.dm}^{-3}$ . Para o sistema multicomponente as taxas de adsorção e dessorção foram calculadas com base nas Equações (4.8) e (4.9).

$$r_{a,i} = k_{a,i} C_i \left( 1 - \sum_i \theta_i \right)^{n_i} \quad (4.8)$$

$$r_{d,i} = k_{d,i} \theta_i^{n_i} \quad (4.9)$$

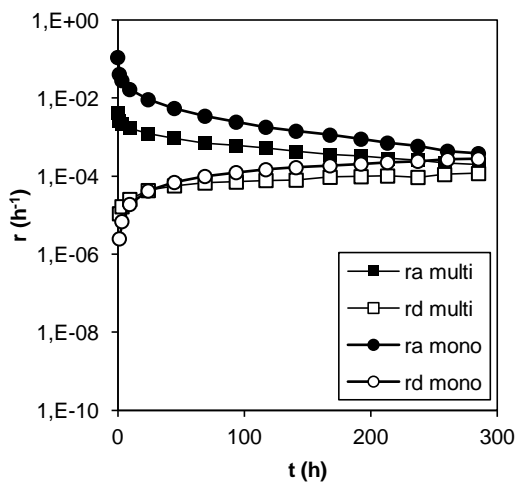


Figura 5.39 - Evolução das taxas de adsorção e dessorção para o corante RB no efluente-modelo e isoladamente.  $C_0 = 30 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $m_{CA} = 0,5 \text{ g.dm}^{-3}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

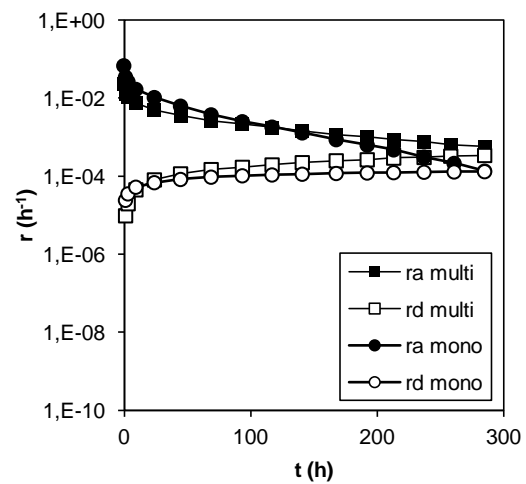


Figura 5.40 - Evolução das taxas de adsorção e dessorção para o corante RO no efluente-modelo e isoladamente.  $C_0 = 30 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $m_{CA} = 0,5 \text{ g.dm}^{-3}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

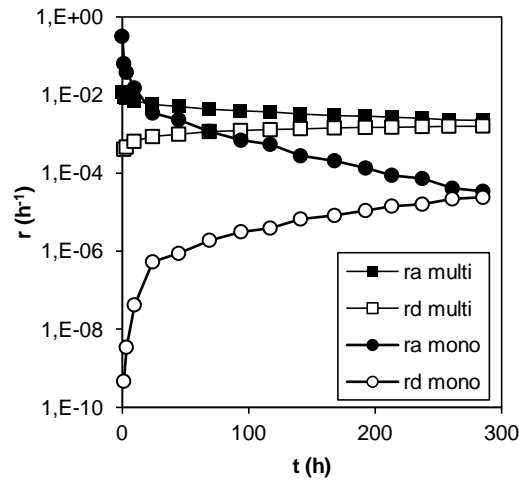


Figura 5.41 - Evolução das taxas de adsorção e dessorção para o corante RY no efluente-modelo e isoladamente.  $C_0 = 30 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $m_{CA} = 0,5 \text{ g.dm}^{-3}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

Nas Figuras 5.39 a 5.41 nota-se que as taxas de adsorção no início do processo são maiores nos sistemas monocomponente em relação ao sistema multicomponente, porém, as taxas de dessorção são mais acentuadas no sistema multicomponente, mantendo a concentração do adsorbato na fase líquida elevada por mais tempo, e consequentemente, mantendo a taxa de adsorção mais elevada que no sistema monocomponente. Isto resulta na convergência dos valores de  $r_a$  e  $r_d$  em um patamar mais elevado no equilíbrio. Este fato indica que não só um determinado adsorbato presente na fase líquida interfere negativamente na adsorção dos demais, por competir pelos sítios ativos, como também promove a dessorção das espécies adsorvidas na fase sólida.

## 5.8 ADSORÇÃO EM PROCESSO CONTÍNUO

### 5.8.1 Processo monocomponente

Os ensaios com a coluna de leito fixo para a obtenção das curvas de ruptura foram conduzidos como descrito no item 3.9.2. Os resultados obtidos para os corantes isoladamente estão apresentados das Figuras 5.42 a 5.50.



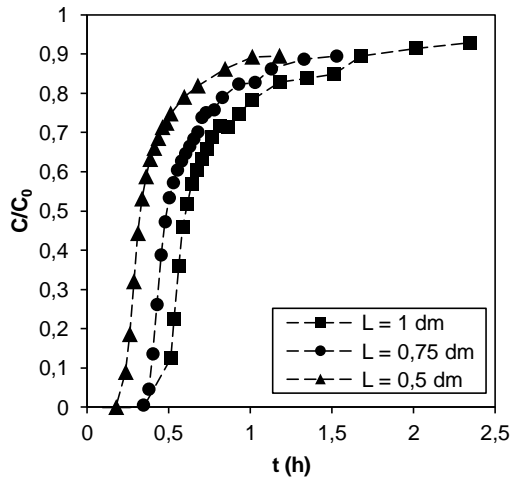


Figura 5.42 - Curvas de ruptura do corante RB isoladamente em função da altura da coluna,  $L$ .  $C_0 = 75 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $Q = 0,12 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ,  $dp = 8,9 \cdot 10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

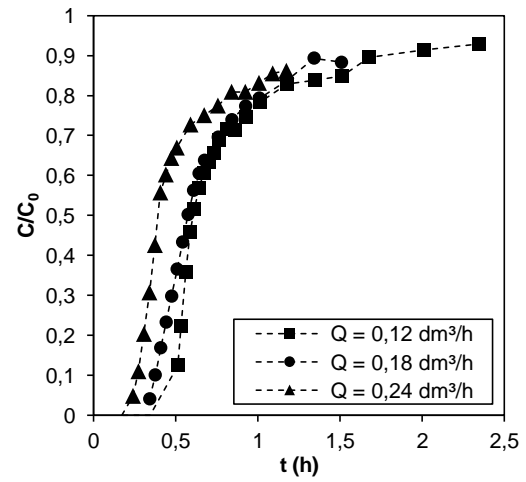


Figura 5.43 - Curvas de ruptura do corante RB isoladamente em função da vazão de alimentação,  $Q$ .  $C_0 = 75 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $L = 1 \text{ dm}$ ,  $dp = 8,9 \cdot 10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

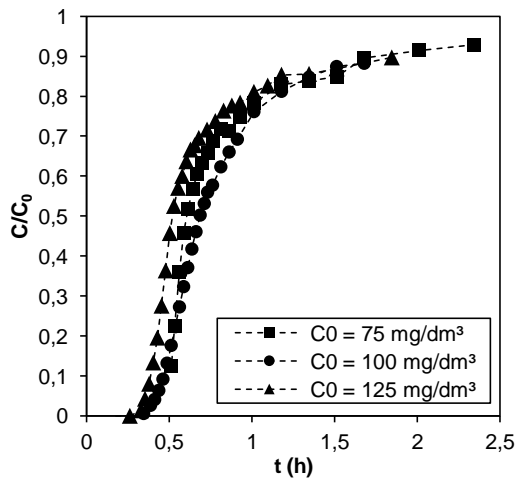


Figura 5.44 - Curvas de ruptura do corante RB isoladamente em função da concentração de alimentação,  $C_0$ .  $Q = 0,12 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ,  $L = 1 \text{ dm}$ ,  $dp = 8,9 \cdot 10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

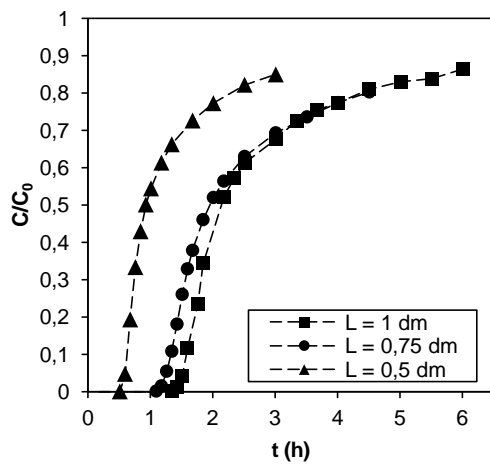


Figura 5.45 - Curvas de ruptura do corante RO isoladamente em função da altura da coluna,  $L$ .  $C_0 = 75 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $Q = 0,12 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ,  $dp = 8,9 \cdot 10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

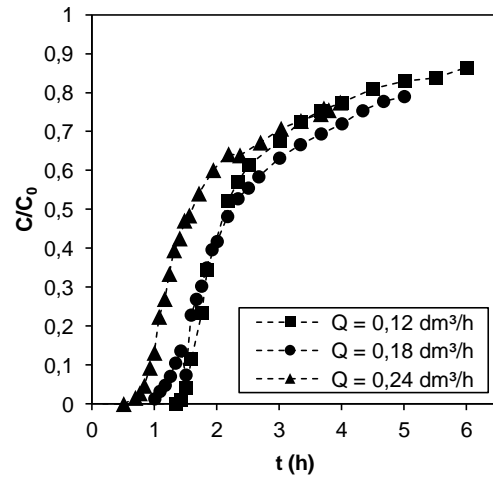


Figura 5.46 - Curvas de ruptura do corante RO isoladamente em função da vazão de alimentação,  $Q$ .  $C_0 = 75 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $L = 1 \text{ dm}$ ,  $dp = 8,9 \cdot 10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

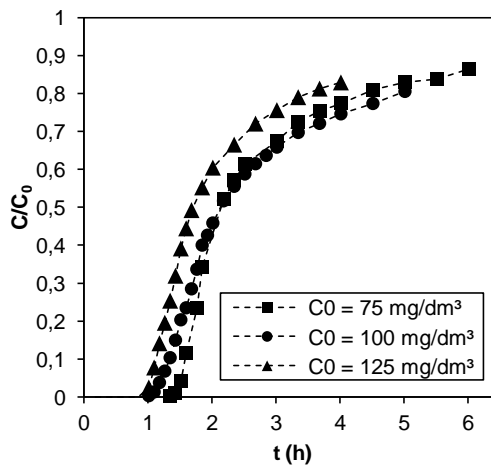


Figura 5.47 - Curvas de ruptura do corante RO isoladamente em função da concentração de alimentação,  $C_0$ .  $Q = 0,12 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ,  $L = 1 \text{ dm}$ ,  $dp = 8,9 \cdot 10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

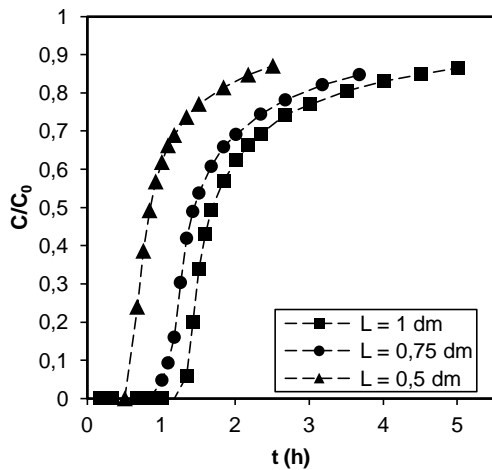


Figura 5.48 - Curvas de ruptura do corante RY isoladamente em função da altura da coluna,  $L$ .  $C_0 = 75 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $Q = 0,12 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

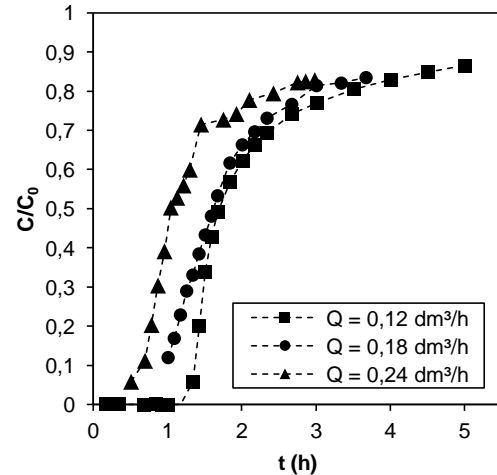


Figura 5.49 - Curvas de ruptura do corante RY isoladamente em função da vazão de alimentação,  $Q$ .  $C_0 = 75 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $L = 1 \text{ dm}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

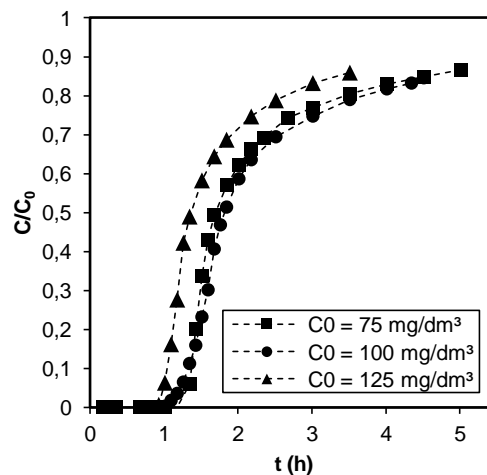


Figura 5.50 - Curvas de ruptura do corante RY isoladamente em função da concentração de alimentação,  $C_0$ .  $Q = 0,12 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$ ,  $L = 1 \text{ dm}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

Definindo-se o tempo de exaustão,  $t_e$ , como o tempo decorrido até que a concentração de saída da coluna seja igual a 80% da concentração de entrada, e o tempo de ruptura como o tempo decorrido entre o início do processo e o momento em que foi detectado qualquer traço de corante na saída da coluna, é possível verificar nas curvas de ruptura que os corantes têm um comportamento diferente quanto ao ponto de ruptura e o ponto de exaustão. Tomando como base de comparação os ensaios em que  $C_0 = 75 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $Q = 0,12 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$  e  $L = 1 \text{ dm}$ , ou seja, os pontos experimentais representados por quadrados em quaisquer dos gráficos das

Figuras 5.42 a 5.50. Os tempos de exaustão foram iguais a 1,07 h; 4,37 h e 3,44 h para os corantes RB, RO e RY respectivamente. Além disso, os tempos de ruptura foram iguais a 0,51 h; 1,34 h e 1,18 h para os corantes RB, RO e RY respectivamente. O pH da solução na saída da coluna de adsorção foi igual ao pH da solução de alimentação em todos os experimentos. O tempo de ruptura também foi influenciado pela vazão de alimentação da solução de corante. Em todos os casos, quanto maior a vazão de alimentação, menor o tempo de ruptura (Tabela 5.9).

Tabela 5.9 - Tempos de ruptura estimados, em horas, em função da vazão de alimentação

	$Q = 0,12 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	$Q = 0,18 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	$Q = 0,24 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
RB	0,51	0,34	0,24
RO	1,34	1,01	0,70
RY	1,34	1,00	0,51

Por outro lado, percebe-se que a concentração inicial da solução de corante não teve influência sobre a forma da curva de ruptura obtida com a concentração de saída normalizada (Figuras 5.44, 5.47 e 5.50).

Dos gráficos das curvas de ruptura em função da altura da coluna, Figuras 5.42, 5.45 e 5.48, é possível notar que as curvas correspondentes às alturas 0,75 dm e 1 dm são mais próximas entre si que a curva correspondente à metade da coluna, 0,5 dm. Este efeito observado se deve ao fenômeno de dispersão do corante no interior do leito fixo, que resulta em concentrações mais uniformes na extremidade oposta à alimentação da coluna.

As resistências à transferência de massa externa e interna foram avaliadas como descrito nos itens 2.4.5.2 e 2.4.5.3. A Tabela 5.10 apresenta os valores calculados para o fator de resistência externa,  $f_{ext}$ , módulo de Thiele,  $\phi$ , fator de efetividade,  $\eta$ , e do coeficiente de Weisz-Prater,  $C_{WP}$ , para todos os corantes.

Tabela 5.10 - Valores calculados para os parâmetros de resistência à transferência de massa no sistema contínuo.

Corante	$f_{ext}$	$\phi$	$\eta$	$C_{WP}$
RB	$1,96 \cdot 10^{-3}$	0,80	0,96	0,62
RO	$2,11 \cdot 10^{-3}$	0,80	0,96	0,62
RY	$2,39 \cdot 10^{-3}$	0,90	0,95	0,77

Portanto, conclui-se que, para todos os corantes:

- $f_{ext} < 5\%$ , indicando baixa resistência à transferência de massa externa;
- $\phi < 1$ , O indicando que o processo possui um regime intermediário, apresentando regime cinético com influência da resistência à difusão intrapartícula;
- $\eta < 1$ , indicando que há a interferência dos efeitos da resistência à transferência de massa;
- $C_{WP} < 1$ , indicando que a difusão interna tem pouca influência sobre a taxa de adsorção;

### **5.8.2 Modelo 1 - Otimização de $k_a$ e $K_T$ , Valores de $K$ , $n$ e $q_m$ provenientes do estudo de equilíbrio de adsorção.**

O modelo matemático descrito na seção 4.3 foi ajustado aos dados experimentais das curvas de ruptura dos corantes. Apenas os dados experimentais das curvas com as condições padrão, ou seja,  $C_0 = 75 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $Q = 0,12 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$  e  $L = 1 \text{ dm}$ , foram utilizados na função objetivo, Equação (5.2), para a obtenção dos parâmetros otimizados, os demais dados experimentais das curvas de ruptura restantes foram utilizados apenas na validação do modelo. Para a resolução do sistema de equações diferenciais ordinárias foi utilizada a metodologia descrita na seção 4.4.

A porosidade,  $\varepsilon$ , do leito fixo de carvão ativado utilizado no sistema contínuo de adsorção, com diâmetro médio de partícula de  $8,9.10^{-4} \text{ dm}$  foi calculada de acordo com a metodologia descrita na seção 3.9.1. O ensaio foi repetido por três vezes e resultou em  $\varepsilon = 0,23$ . O coeficiente de dispersão axial,  $D$ , foi estimado como descrito na seção 2.4.5, de acordo com as Equações (2.16) a (2.18). Os valores calculados foram aqueles apresentados na Tabela 5.11.

Tabela 5.11 - Valores calculados para o coeficiente de dispersão axial, número de Reynolds e número de Peclet da partícula em função da vazão de alimentação.

$Q$ (dm <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> )	0,12	0,18	0,24
$D$ (dm <sup>2</sup> .h <sup>-1</sup> )	0,40	0,59	0,78
$Re$	1,17	1,76	2,35
$Pe_p$	1,06	1,07	1,08

É possível perceber dos dados apresentados na Tabela 5.11 que os valores calculados para o número de Reynolds resultaram menores que dez, o que caracteriza um regime laminar de escoamento, segundo Ergun (1952), o que garante a validade da utilização das correlações dadas pelas Equações (2.16) a (2.18).

Em um primeiro momento foram otimizados apenas os parâmetros  $k_a$  e  $K_T$ , mantendo fixos os valores de  $K$ ,  $n$  e  $q_m$ . Os valores de  $K$ ,  $n$  e  $q_m$  utilizados foram aqueles encontrados no ajuste das isotermas nos ensaios de equilíbrio (seção 5.6). Essa metodologia foi denominada Modelo 1. Os valores de  $k_a$  e  $K_T$  do Modelo 1 ajustado aos dados experimentais das curvas de ruptura do sistema monocomponente são aqueles reunidos na Tabela 5.12.

Tabela 5.12 - Parâmetros do Modelo 1 para os corantes isoladamente

	$k_a$ (dm <sup>3</sup> .mg <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	$K_T$ (h <sup>-1</sup> )	$R^{2*}$
RB	$2,91.10^3 \pm 1,71.10^2$	$2,10.10^{-2} \pm 1,01.10^{-3}$	0,66
RO	$1,16.10^3 \pm 2,42.10^2$	$9,92.10^{-3} \pm 7,66.10^{-4}$	0,58
RY	$9,21.10^2 \pm 1,51.10^2$	$1,42.10^{-2} \pm 2,57.10^{-3}$	0,73

\*Correlação entre os pontos experimentais e o modelo da curva de ruptura, nas condições:  $C_0 = 75$  mg.dm<sup>-3</sup>,  $Q = 0,12$  dm<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup> e  $L = 1$  dm.

Da análise dos valores dos coeficientes de determinação apresentados na Tabela 5.12 conclui-se que o Modelo 1, com a otimização dos parâmetros  $k_a$  e  $K_T$ , e valores dos parâmetros  $q_m$ ,  $n$  e  $K$  provenientes do ajuste das isotermas, não foi eficaz na descrição das curvas de ruptura dos corantes.

### 5.8.3 Modelo 2 - Otimização de $k_a$ , $K_T$ , $K$ e $n$ . Valor de $q_m$ proveniente do estudo de equilíbrio de adsorção.

Uma vez que a utilização do Modelo 1 não resultou em um ajuste razoável o modelo matemático descrito na seção 4.3 foi novamente ajustado aos dados experimentais das curvas de ruptura dos corantes, porém, apenas o parâmetro  $q_m$  foi mantido fixo, os parâmetros  $k_a$ ,  $K_T$ ,  $K$  e  $n$  foram otimizados. Esta metodologia foi denominada Modelo 2.

Os experimentos de adsorção em leito fixo foram realizados em um tempo máximo de 6,5 h, enquanto que os experimentos acerca da cinética de adsorção duraram 12 dias, desta forma é possível que os parâmetros cinéticos obtidos através da isoterma de adsorção sejam diferentes daqueles obtidos na otimização dos parâmetros do modelo de adsorção em leito fixo. O parâmetro  $q_m$  foi mantido fixo uma vez que é um parâmetro obtido no equilíbrio, logo, independente do tempo do processo, podendo ser diretamente extraído da isoterma de adsorção.

Novamente, apenas os dados experimentais das curvas com as condições padrão, ou seja,  $C_0 = 75 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $Q = 0,12 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$  e  $L = 1 \text{ dm}$ , foram utilizados na função objetivo, Equação (5.2), para a obtenção dos parâmetros otimizados, os demais dados experimentais das curvas de ruptura restantes foram utilizados apenas na validação do modelo. Para a resolução do sistema de equações diferenciais ordinárias foi utilizada a metodologia descrita na seção 4.4. As curvas ajustadas estão apresentadas das Figuras 5.51 a 5.59.

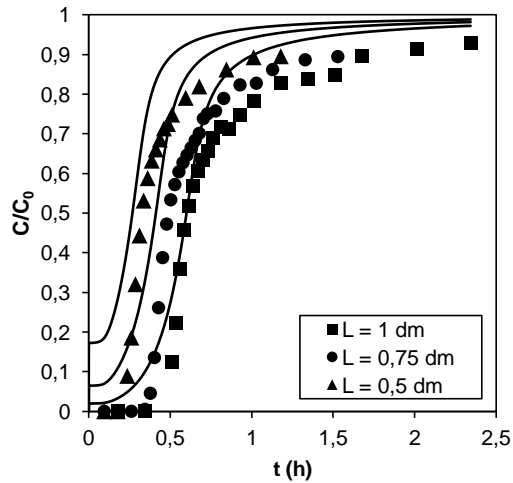


Figura 5.51 - Ajuste do Modelo 2 às curvas de ruptura do corante RB isoladamente em função da altura da coluna,  $L$ .  $C_0 = 75 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $Q = 0,12 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

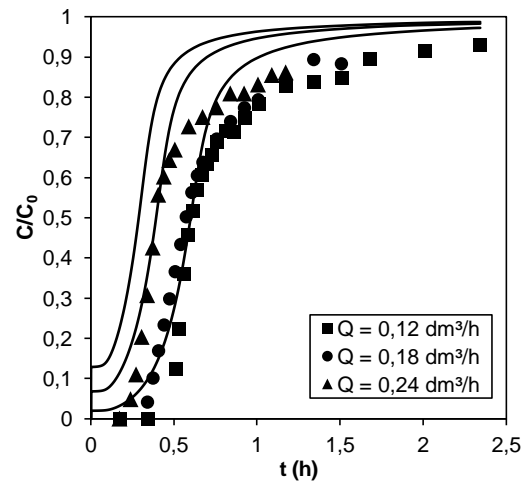


Figura 5.52 - Ajuste do Modelo 2 às curvas de ruptura do corante RB isoladamente em função da vazão de alimentação,  $Q$ .  $C_0 = 75 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $L = 1 \text{ dm}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

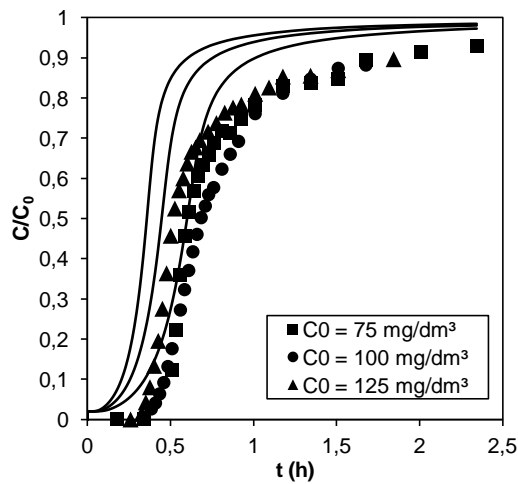


Figura 5.53 - Ajuste do Modelo 2 às curvas de ruptura do corante RB isoladamente em função da concentração de alimentação,  $C_0$ .  $Q = 0,12 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$ ,  $L = 1 \text{ dm}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$



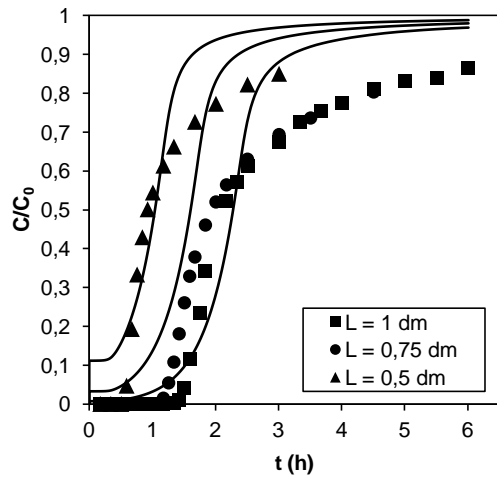


Figura 5.54 - Ajuste do Modelo 2 às curvas de ruptura do corante RO isoladamente em função da altura da coluna,  $L$ .  $C_0 = 75 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $Q = 0,12 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ,  $dp = 8,9 \cdot 10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

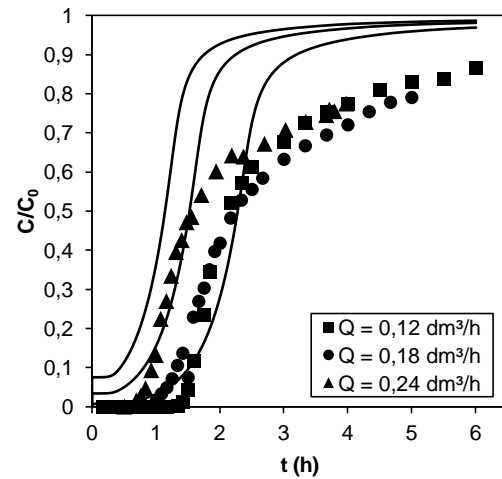


Figura 5.55 - Ajuste do Modelo 2 às curvas de ruptura do corante RO isoladamente em função da vazão de alimentação,  $Q$ .  $C_0 = 75 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $L = 1 \text{ dm}$ ,  $dp = 8,9 \cdot 10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

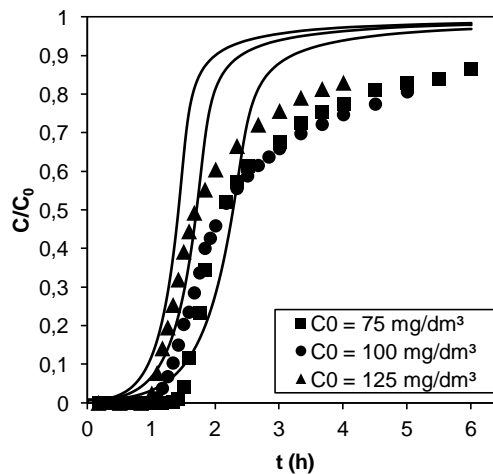


Figura 5.56 - Ajuste do Modelo 2 às curvas de ruptura do corante RO isoladamente em função da concentração de alimentação,  $C_0$ .  $Q = 0,12 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ,  $L = 1 \text{ dm}$ ,  $dp = 8,9 \cdot 10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

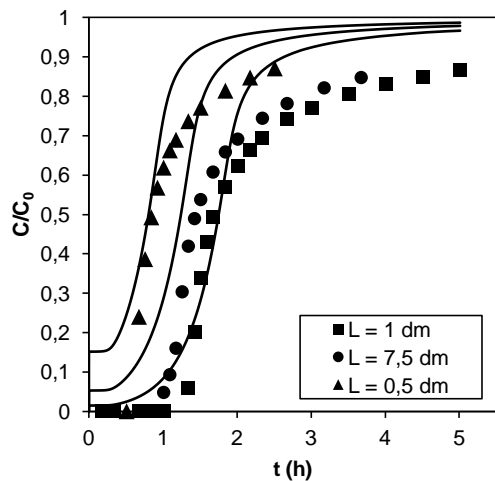


Figura 5.57 - Ajuste do Modelo 2 às curvas de ruptura do corante RY isoladamente em função da altura da coluna,  $L$ .  $C_0 = 75 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $Q = 0,12 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ,  $dp = 8,9 \cdot 10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

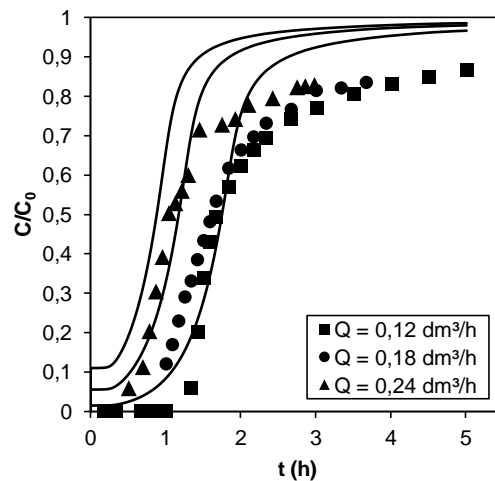


Figura 5.58 - Ajuste do Modelo 2 às curvas de ruptura do corante RY isoladamente em função da vazão de alimentação,  $Q$ .  $C_0 = 75 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $L = 1 \text{ dm}$ ,  $dp = 8,9 \cdot 10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

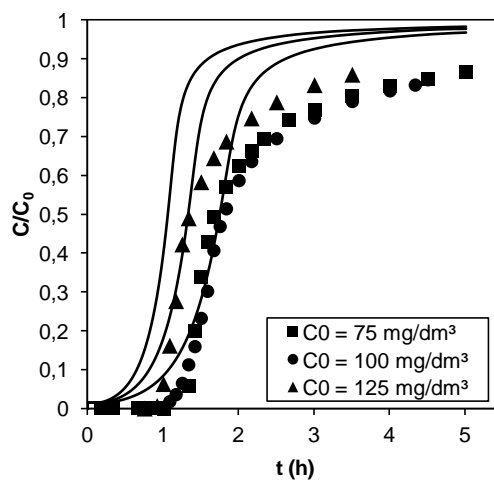


Figura 5.59 - Ajuste do Modelo 2 às curvas de ruptura do corante RY isoladamente em função da concentração de alimentação,  $C_0$ .  $Q = 0,12 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ,  $L = 1 \text{ dm}$ ,  $dp = 8,9 \cdot 10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

Os valores dos parâmetros do Modelo 2 ajustado aos dados experimentais das curvas de ruptura do sistema monocomponente são aqueles reunidos na Tabela 5.13.

Tabela 5.13 - Parâmetros do Modelo 2 para os corantes isoladamente

	RB	RO	RY
$k_a$ (dm <sup>3</sup> .mg <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	$1,50.10^1 \pm 2,44.10^0$	$5,47.10^1 \pm 1,27.10^1$	$4,67.10^1 \pm 9,54.10^0$
$K_T$ (h <sup>-1</sup> )	$2,58.10^3 \pm 3,35.10^2$	$3,30.10^3 \pm 1,59.10^2$	$2,79.10^3 \pm 1,98.10^2$
$n$	$3,87.10^1 \pm 2,39.10^0$	$2,06.10^1 \pm 9,12.10^{-1}$	$4,16.10^1 \pm 1,87.10^0$
$K$ (dm <sup>3</sup> .mg <sup>-1</sup> )	$3,52.10^1 \pm 5,97.10^0$	$7,05.10^1 \pm 9,80.10^0$	$6,33.10^1 \pm 8,27.10^0$

As curvas de ruptura previstas pelo Modelo 2, cujo ajuste se deu com a otimização dos parâmetros  $k_a$ ,  $K_T$ ,  $n$  e  $K$ , apresentou melhor correlação com os dados experimentais que as curvas previstas pelo Modelo 1, como é possível perceber pelos valores dos coeficientes de determinação apresentados na Tabela 5.14.

Tabela 5.14 - Coeficientes de determinação dos ajustes dos Modelos 1 e 2 às curvas de ruptura dos corantes\*

Corante	Modelo 1	Modelo 2
RB	0,66	0,98
RO	0,58	0,97
RY	0,73	0,97

\*Entre os pontos experimentais e o modelo da curva de ruptura, nas condições:  $C_0 = 75$  mg.dm<sup>-3</sup>,  $Q = 0,12$  dm<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup> e  $L = 1$  dm.

Apesar de resultar num melhor ajuste, em relação àquele apresentado pelo Modelo 1, percebe-se nos gráficos das Figuras 5.51 a 5.59 que o Modelo 2 resultou em curvas de ruptura com significativos desvios em relação aos dados experimentais a partir da metade do tempo de processo. Esse fato indica a ocorrência de algum fenômeno não descrito pelo modelo.

#### 5.8.4 Modelo 3 - Otimização de $k_a$ , $K_T(C)$ , $K$ e $n$ . Valor de $q_m$ proveniente do estudo de equilíbrio de adsorção.

Borba (2006) utilizou um modelo para coluna de adsorção que preconizava que o coeficiente de transferência de massa intrapartícula,  $K_S$ , não seria constante, mas variável de forma linear com a concentração local do soluto na fase fluida. Uma vez que o coeficiente global de transferência de massa,  $K_T$ , engloba as resistências à difusão do soluto no filme

líquido e à difusão nos poros do adsorvente, a propriedade de variação com a concentração pode ser estendida a este parâmetro. Assim, o coeficiente global de transferência de massa,  $K_T$ , pode ser expresso pela Equação (5.4):

$$K_T = \alpha C + \beta \quad (5.4)$$

Esta metodologia foi denominada Modelo 3. Novamente, apenas os dados experimentais das curvas com as condições padrão, ou seja,  $C_0 = 75 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $Q = 0,12 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$  e  $L = 1 \text{ dm}$ , foram utilizados na função objetivo, Equação (5.2), para a obtenção dos parâmetros otimizados, os demais dados experimentais das curvas de ruptura restantes foram utilizados apenas na validação do modelo. Para a resolução do sistema de equações diferenciais ordinárias foi utilizada a metodologia descrita na seção 4.4. As curvas ajustadas estão apresentadas nas Figuras 5.60 a 5.68.

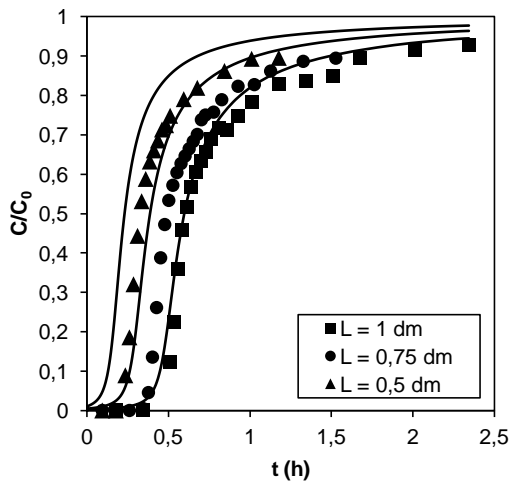


Figura 5.60 - Ajuste do Modelo 3 às curvas de ruptura do corante RB isoladamente em função da altura da coluna,  $L$ .  $C_0 = 75 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $Q = 0,12 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

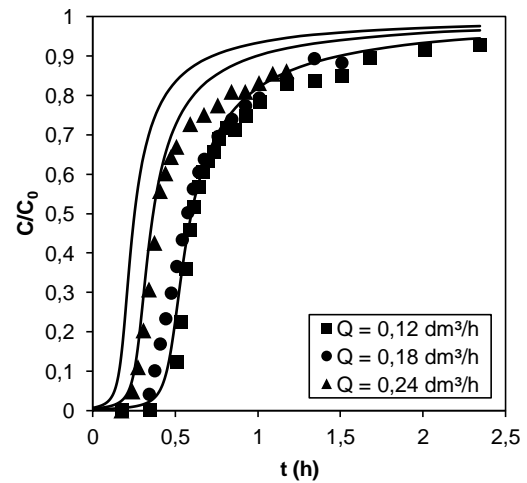


Figura 5.61 - Ajuste do Modelo 3 às curvas de ruptura do corante RB isoladamente em função da vazão de alimentação,  $Q$ .  $C_0 = 75 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $L = 1 \text{ dm}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

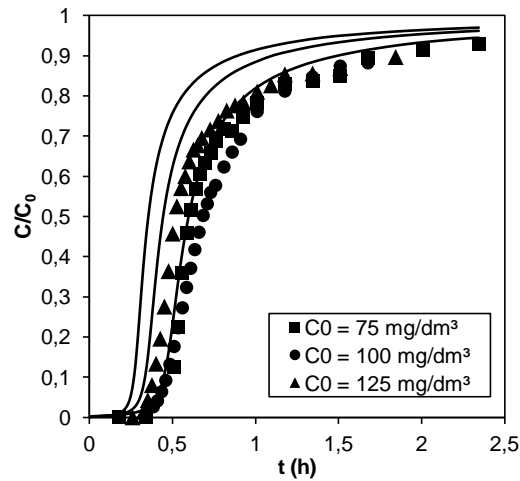


Figura 5.62 - Ajuste do Modelo 3 às curvas de ruptura do corante RB isoladamente em função da concentração de alimentação,  $C_0$ .  $Q = 0,12 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ,  $L = 1 \text{ dm}$ ,  $dp = 8,9 \cdot 10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

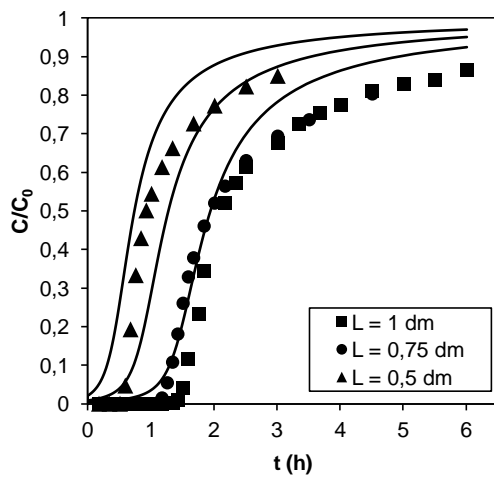


Figura 5.63 - Ajuste do Modelo 3 às curvas de ruptura do corante RO isoladamente em função da altura da coluna,  $L$ .  $C_0 = 75 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $Q = 0,12 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ,  $dp = 8,9 \cdot 10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

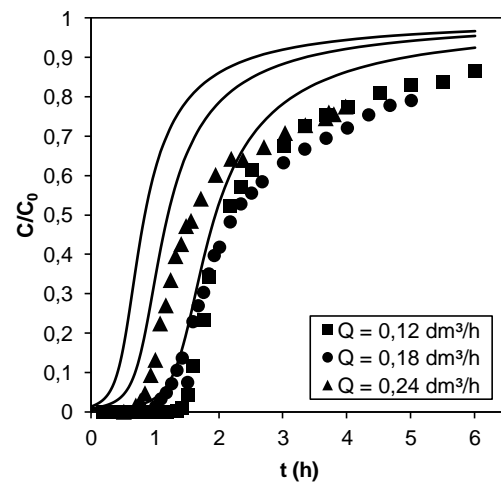


Figura 5.64 - Ajuste do Modelo 3 às curvas de ruptura do corante RO isoladamente em função da vazão de alimentação,  $Q$ .  $C_0 = 75 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $L = 1 \text{ dm}$ ,  $dp = 8,9 \cdot 10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

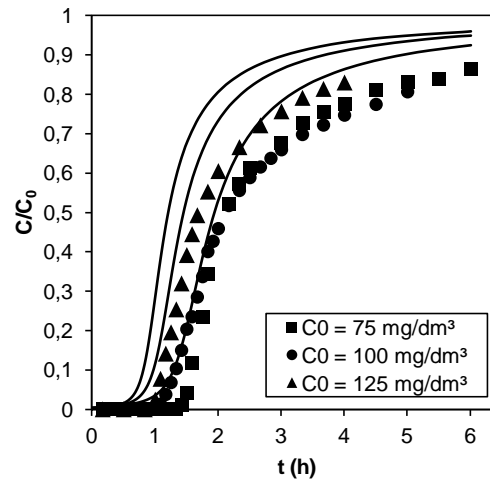


Figura 5.65 - Ajuste do Modelo 3 às curvas de ruptura do corante RO isoladamente em função da concentração de alimentação,  $C_0$ .  $Q = 0,12 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ,  $L = 1 \text{ dm}$ ,  $dp = 8,9 \cdot 10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

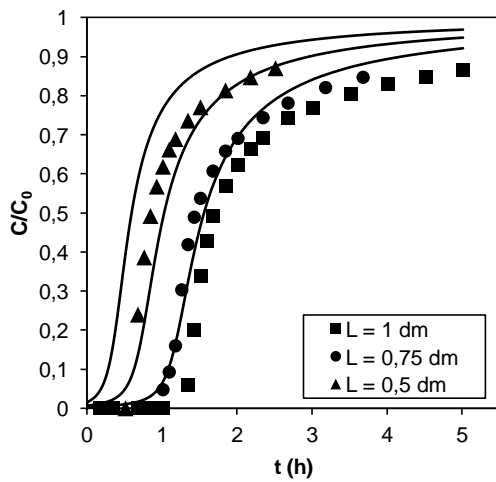


Figura 5.66 - Ajuste do Modelo 3 às curvas de ruptura do corante RY isoladamente em função da altura da coluna,  $L$ .  $C_0 = 75 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $Q = 0,12 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ,  $dp = 8,9 \cdot 10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

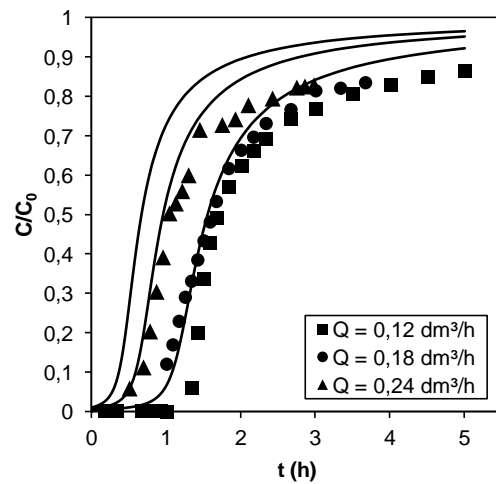


Figura 5.67 - Ajuste do Modelo 3 às curvas de ruptura do corante RY isoladamente em função da vazão de alimentação,  $Q$ .  $C_0 = 75 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $L = 1 \text{ dm}$ ,  $dp = 8,9 \cdot 10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

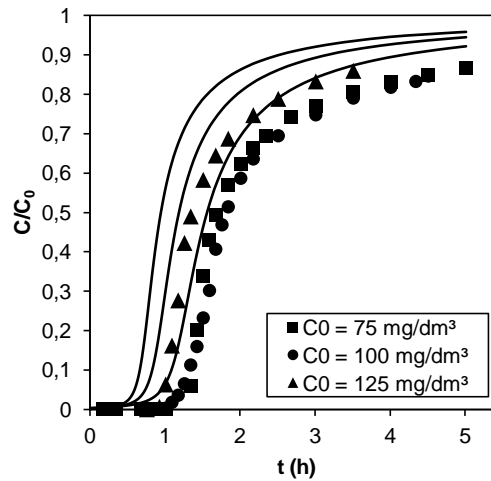


Figura 5.68 - Ajuste do Modelo 3 às curvas de ruptura do corante RY isoladamente em função da concentração de alimentação,  $C_0$ .  $Q = 0,12 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ,  $L = 1 \text{ dm}$ ,  $dp = 8,9 \cdot 10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

Os valores dos parâmetros do Modelo 3 ajustado aos dados experimentais das curvas de ruptura do sistema monocomponente são aqueles reunidos na Tabela 5.15.

Tabela 5.15 - Parâmetros do Modelo 3 para os corantes isoladamente

	RB	RO	RY
$k_a \text{ (dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}\text{)}$	$1,82 \cdot 10^{-1} \pm 5,93 \cdot 10^{-3}$	$4,75 \cdot 10^{-2} \pm 1,08 \cdot 10^{-3}$	$4,73 \cdot 10^{-2} \pm 1,48 \cdot 10^{-3}$
$\alpha \text{ (dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}\text{)}$	$4,01 \cdot 10^3 \pm 6,63 \cdot 10^2$	$3,10 \cdot 10^3 \pm 5,47 \cdot 10^2$	$3,64 \cdot 10^3 \pm 8,61 \cdot 10^1$
$\beta \text{ (h}^{-1}\text{)}$	$1,96 \cdot 10^2 \pm 3,50 \cdot 10^1$	$1,40 \cdot 10^2 \pm 2,91 \cdot 10^1$	$1,18 \cdot 10^2 \pm 3,90 \cdot 10^1$
$n$	$1,78 \cdot 10^1 \pm 1,41 \cdot 10^{-1}$	$8,08 \cdot 10^1 \pm 6,00 \cdot 10^{-2}$	$1,60 \cdot 10^1 \pm 1,24 \cdot 10^{-1}$
$K \text{ (dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}\text{)}$	$3,63 \cdot 10^1 \pm 4,17 \cdot 10^0$	$3,37 \cdot 10^1 \pm 8,43 \cdot 10^0$	$4,06 \cdot 10^1 \pm 5,16 \cdot 10^0$
$K_T \text{ (h}^{-1}\text{)}^*$	$3,01 \cdot 10^5 \pm 4,98 \cdot 10^4$	$2,33 \cdot 10^5 \pm 4,11 \cdot 10^4$	$2,73 \cdot 10^5 \pm 6,50 \cdot 10^3$

\* Calculado para a concentração de alimentação igual  $75 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

Os elevados valores da constante global de transferência de massa,  $K_T$ , apresentados na Tabela 5.15, indicam que a influência da resistência à transferência de massa no processo de adsorção dos três corantes é baixa. Esta observação corrobora os valores calculados para o fator de resistência externa,  $f_{ext}$ , módulo de Thiele,  $\phi$ , fator de efetividade,  $\eta$ , e do coeficiente de Weisz-Prater,  $C_{WP}$ , detalhados na Tabela 5.10.

Comparando-se os valores da constante de adsorção,  $k_a$ , presentes na Tabela 5.15 com os valores da Tabela 5.7 percebe-se que os valores de  $k_a$  obtidos da otimização dos parâmetros da equação que descreve a cinética de adsorção resultaram em até duas ordens de grandeza menores que aqueles obtidos na otimização dos parâmetros do Modelo 3. A diferença pode ser explicada pelo fato de que o tempo total dos experimentos da cinética de adsorção em batelada foi de 12 dias, enquanto que o tempo do processo de adsorção no sistema contínuo foi de 6,5 h no máximo.

O comportamento do carvão ativado no leito fixo equivale ao início da curva da cinética de adsorção, quando o adsorvente ainda está longe da saturação e a taxa de adsorção é mais acentuada, uma vez que há mais sítios ativos disponíveis na superfície do carvão ativado. A Tabela 5.16 apresenta os valores dos erros<sup>1</sup> para todas as simulações dos Modelos 2 e 3.

Dos resultados apresentados na Tabela 5.16 conclui-se que os dados experimentais das curvas de ruptura, que foram utilizadas na otimização dos parâmetros, foram preditos de forma mais aproximada pelo Modelo 3, com erro médio de  $6,45.10^{-2}$  e  $R^2 = 0,98$  comparativamente ao Modelo 2 com erro médio de  $8,68.10^{-2}$  e  $R^2 = 0,97$ . Da validação dos modelos nas demais condições, porém, observa-se que os modelos apresentaram erros na mesma ordem de grandeza, a utilização do Modelo 3, resultou em um erro médio de  $2,33.10^{-1}$  e  $R^2 = 0,90$  e o Modelo 2 um erro médio de  $2,26.10^{-1}$  e  $R^2 = 0,91$ .

---

<sup>1</sup> Somatório da raiz quadrada dos quadrados das diferenças entre os valores preditos e os experimentais normalizados dividido pelo número de pontos:  $\sum \sqrt{(C_{mod} - C_{exp})^2} / N$



Tabela 5.16 - Somatório dos residuais ao quadrado e coeficiente de determinação dos Modelos 2 e 3 para todos os corantes

Corante	Condições operacionais	Modelo 2		Modelo 3	
		erro	R <sup>2</sup>	erro	R <sup>2</sup>
RB	$C_0 = 75 \text{ mg.dm}^{-3}$ , $Q = 0,12 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$ e $L = 1 \text{ dm}^*$	$8,47.10^{-2}$	0,98	$3,57.10^{-2}$	0,99
	$C_0 = 75 \text{ mg.dm}^{-3}$ , $Q = 0,12 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$ e $L = 0,75 \text{ dm}$	$1,68.10^{-1}$	0,94	$1,38.10^{-1}$	0,87
	$C_0 = 75 \text{ mg.dm}^{-3}$ , $Q = 0,12 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$ e $L = 0,5 \text{ dm}$	$1,75.10^{-1}$	0,98	$1,68.10^{-1}$	0,87
	$C_0 = 75 \text{ mg.dm}^{-3}$ , $Q = 0,18 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$ e $L = 1 \text{ dm}$	$2,70.10^{-1}$	0,90	$2,43.10^{-1}$	0,95
	$C_0 = 75 \text{ mg.dm}^{-3}$ , $Q = 0,24 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$ e $L = 1 \text{ dm}$	$2,24.10^{-1}$	0,96	$2,11.10^{-1}$	0,86
	$C_0 = 100 \text{ mg.dm}^{-3}$ , $Q = 0,12 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$ e $L = 1 \text{ dm}$	$3,35.10^{-1}$	0,77	$2,77.10^{-1}$	0,81
	$C_0 = 125 \text{ mg.dm}^{-3}$ , $Q = 0,12 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$ e $L = 1 \text{ dm}$	$2,78.10^{-1}$	0,80	$2,22.10^{-1}$	0,82
RO	$C_0 = 75 \text{ mg.dm}^{-3}$ , $Q = 0,12 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$ e $L = 1 \text{ dm}^*$	$8,40.10^{-2}$	0,97	$8,04.10^{-2}$	0,98
	$C_0 = 75 \text{ mg.dm}^{-3}$ , $Q = 0,12 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$ e $L = 0,75 \text{ dm}$	$1,95.10^{-1}$	0,98	$2,71.10^{-1}$	0,87
	$C_0 = 75 \text{ mg.dm}^{-3}$ , $Q = 0,12 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$ e $L = 0,5 \text{ dm}$	$1,14.10^{-1}$	0,90	$1,49.10^{-1}$	0,95
	$C_0 = 75 \text{ mg.dm}^{-3}$ , $Q = 0,18 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$ e $L = 1 \text{ dm}$	$3,05.10^{-1}$	0,88	$3,43.10^{-1}$	0,90
	$C_0 = 75 \text{ mg.dm}^{-3}$ , $Q = 0,24 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$ e $L = 1 \text{ dm}$	$2,58.10^{-1}$	0,96	$3,04.10^{-1}$	0,89
	$C_0 = 100 \text{ mg.dm}^{-3}$ , $Q = 0,12 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$ e $L = 1 \text{ dm}$	$2,09.10^{-1}$	0,95	$2,41.10^{-1}$	0,93
	$C_0 = 125 \text{ mg.dm}^{-3}$ , $Q = 0,12 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$ e $L = 1 \text{ dm}$	$1,71.10^{-1}$	0,96	$2,04.10^{-1}$	0,88
RY	$C_0 = 75 \text{ mg.dm}^{-3}$ , $Q = 0,12 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$ e $L = 1 \text{ dm}^*$	$9,17.10^{-2}$	0,97	$7,75.10^{-2}$	0,97
	$C_0 = 75 \text{ mg.dm}^{-3}$ , $Q = 0,12 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$ e $L = 0,75 \text{ dm}$	$2,10.10^{-1}$	0,98	$2,35.10^{-1}$	0,94
	$C_0 = 75 \text{ mg.dm}^{-3}$ , $Q = 0,12 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$ e $L = 0,5 \text{ dm}$	$1,29.10^{-1}$	0,96	$1,66.10^{-1}$	0,99
	$C_0 = 75 \text{ mg.dm}^{-3}$ , $Q = 0,18 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$ e $L = 1 \text{ dm}$	$2,63.10^{-1}$	0,88	$2,58.10^{-1}$	0,98
	$C_0 = 75 \text{ mg.dm}^{-3}$ , $Q = 0,24 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$ e $L = 1 \text{ dm}$	$1,94.10^{-1}$	0,97	$2,12.10^{-1}$	0,91
	$C_0 = 100 \text{ mg.dm}^{-3}$ , $Q = 0,12 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$ e $L = 1 \text{ dm}$	$3,02.10^{-1}$	0,84	$2,92.10^{-1}$	0,89
	$C_0 = 125 \text{ mg.dm}^{-3}$ , $Q = 0,12 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$ e $L = 1 \text{ dm}$	$2,68.10^{-1}$	0,90	$2,54.10^{-1}$	0,87

\*Condições utilizadas na otimização dos parâmetros dos modelos da curva de ruptura, os demais dados experimentais foram utilizados na validação do modelo.

Os gráficos das Figuras 5.69 a 5.71 apresentam os ajustes dos Modelos 2 e 3 às curvas de ruptura dos corantes isoladamente nas condições:  $C_0 = 75 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $Q = 0,12 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$  e  $L = 1 \text{ dm}$ .

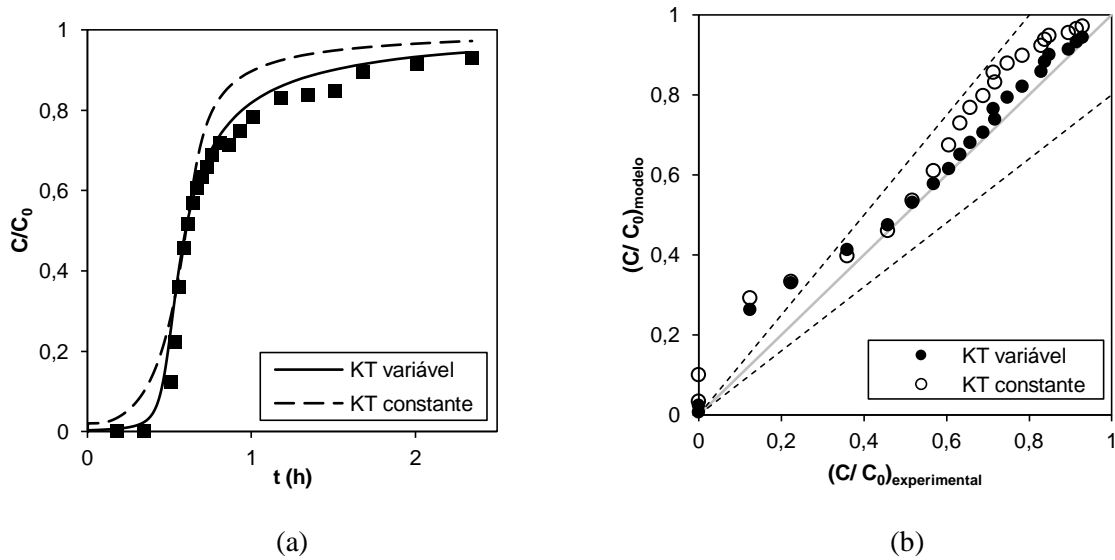


Figura 5.69 - Ajuste dos Modelos 2 e 3 à curva de ruptura do corante RB. (a) Evolução da concentração de saída da coluna e (b) Valores teóricos *versus* valores experimentais com variação de  $\pm 20\%$  representada pelas linhas tracejadas.  $C_0 = 75 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $Q = 0,12 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$  e  $L = 1 \text{ dm}$

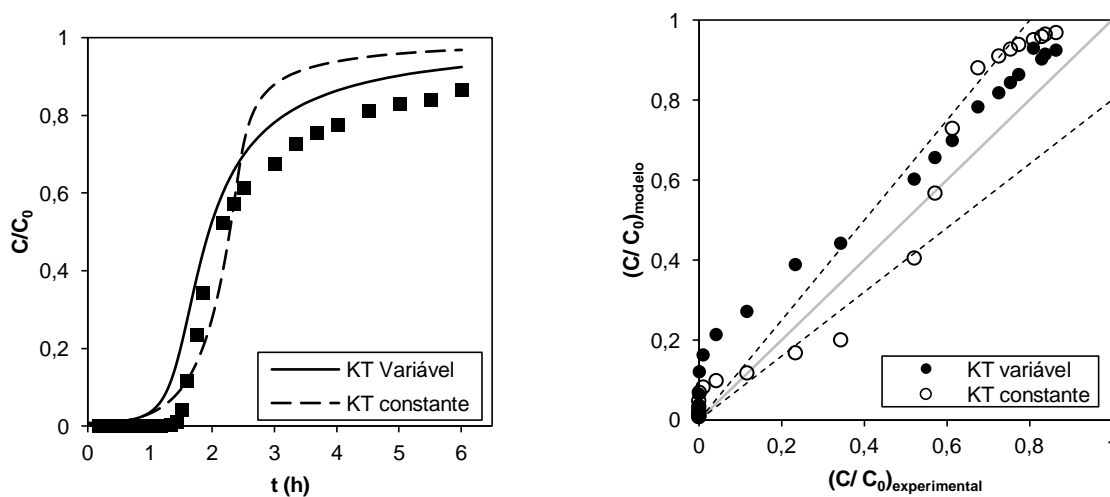


Figura 5.70 - Ajuste dos Modelos 2 e 3 à curva de ruptura do corante RO. (a) Evolução da concentração de saída da coluna e (b) Valores teóricos *versus* valores experimentais com variação de  $\pm 20\%$  representada pelas linhas tracejadas.  $C_0 = 75 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $Q = 0,12 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$  e  $L = 1 \text{ dm}$

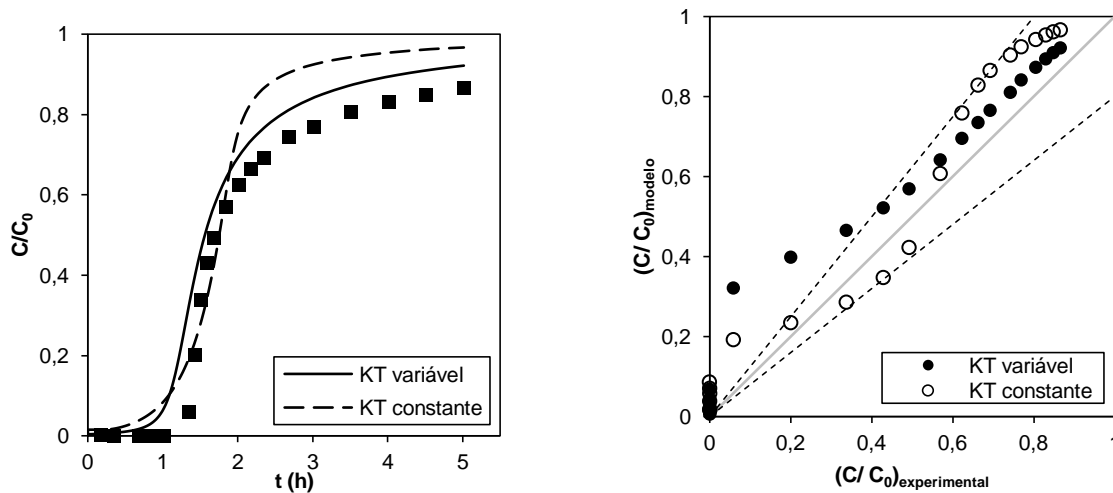


Figura 5.71 - Ajuste dos Modelos 2 e 3 à curva de ruptura do corante RY. (a) Evolução da concentração de saída da coluna e (b) Valores teóricos *versus* valores experimentais com variação de  $\pm 20\%$  representada pelas linhas tracejadas.  $C_0 = 75 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $Q = 0,12 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$  e  $L = 1 \text{ dm}$

Dado o exposto, o Modelo 3 foi utilizado para as posteriores simulações neste trabalho, uma vez que apresentou erros 25% menores, em média, que aqueles apresentados pelo modelo 2 para as condições  $C_0 = 75 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $Q = 0,12 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$  e  $L = 1 \text{ dm}$ . Este fato indica que existe uma variação da resistência à transferência de massa do fluido para o adsorvente durante o processo, uma vez que a suposição de que o coeficiente global de transferência de massa varia com a concentração do fluido resultou em um melhor ajuste aos dados experimentais.

Os gráficos das Figuras 5.72 a 5.77 apresentam as soluções de  $C(z,t)$  e  $q(z,t)$  dos corantes RB, RO e RY para o Modelo 3 nas condições  $C_0 = 75 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $Q = 0,12 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$ .

Nas simulações realizadas apresentadas nas Figuras 5.72 a 5.77 percebe-se que a solução de  $q(z,t)$  dada pelo Modelo 3 prevê que a concentração de soluto no carvão ativado em qualquer momento, para quaisquer dos corantes, é muito inferior a concentração do soluto na fase sólida, no equilíbrio, encontrada nos ensaios da cinética de adsorção. Este fato está em consonância com a relação entre o tempo de equilíbrio, encontrado nos ensaios acerca da cinética de adsorção e o tempo do processo de adsorção em leito fixo.

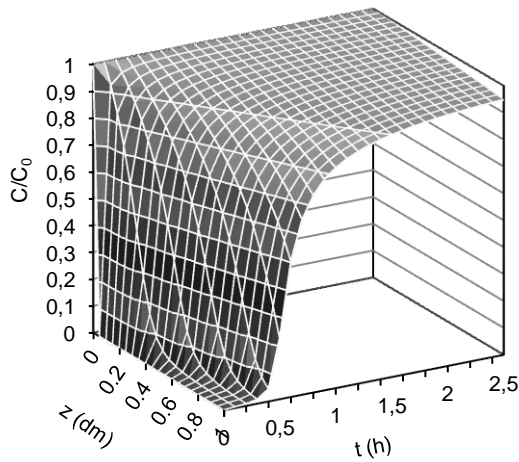


Figura 5.72 - Simulação de  $C(z,t)/C_0$  do Modelo 3 para o corante RB nas condições  $C_0 = 75 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $Q = 0,12 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$

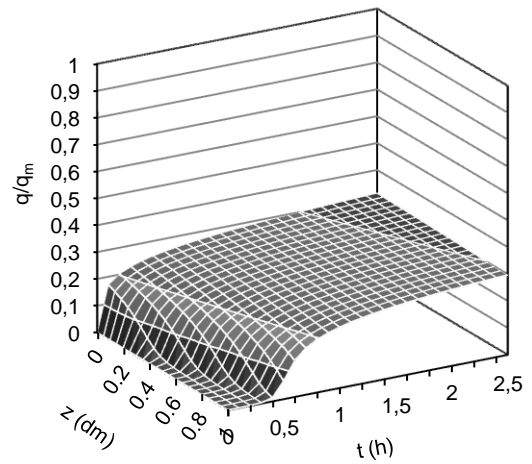


Figura 5.73 - Simulação de  $q(z,t)/q_m$  do Modelo 3 para o corante RB nas condições  $C_0 = 75 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $Q = 0,12 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$

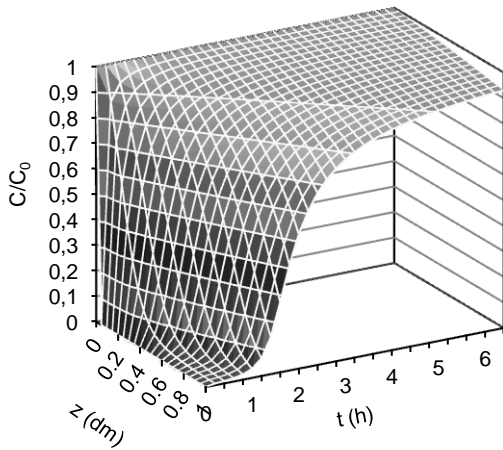


Figura 5.74 - Simulação de  $C(z,t)/C_0$  do Modelo 3 para o corante RO nas condições  $C_0 = 75 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $Q = 0,12 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$

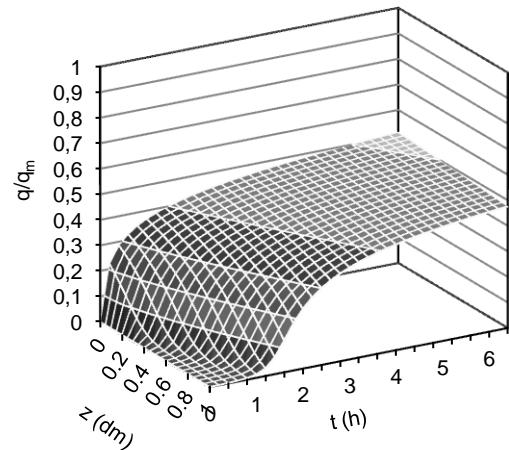


Figura 5.75 - Simulação de  $q(z,t)/q_m$  do Modelo 3 para o corante RO nas condições  $C_0 = 75 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $Q = 0,12 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$

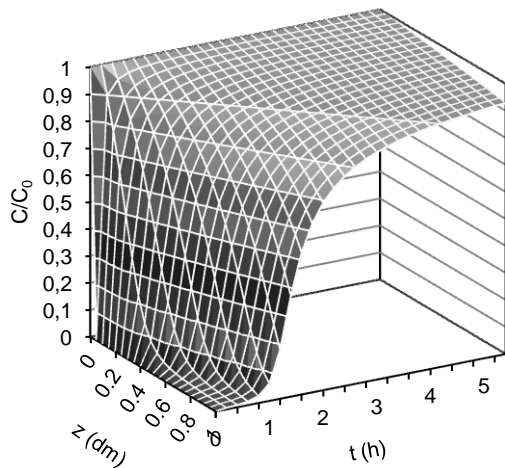


Figura 5.76 - Simulação de  $C(z,t)/C_0$  do Modelo 3 para o corante RY nas condições  $C_0 = 75 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $Q = 0,12 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$

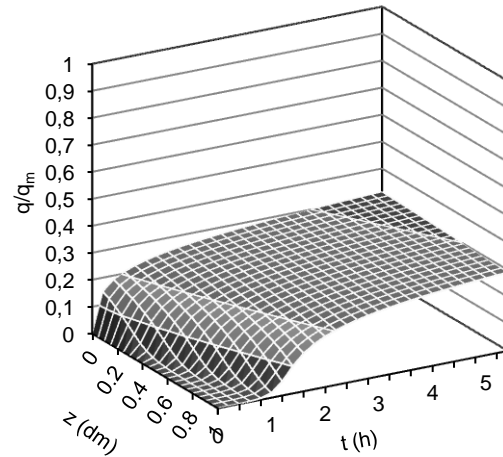


Figura 5.77 - Simulação de  $q(z,t)/q_m$  do Modelo 3 para o corante RY nas condições  $C_0 = 75 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $Q = 0,12 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$

As curvas de ruptura foram obtidas em um tempo máximo de 6 h, no caso do corante RO, enquanto que o tempo necessário para o alcance do equilíbrio foi de 300 h. Estes dados sugerem que, ao tempo final do processo, enquanto a concentração de corante na saída do reator é superior a 90% da concentração de entrada, a adsorção ainda está acontecendo no carvão ativado de maneira lenta. O que pode ser observado pelo fato de que a curva não atinge 100% no período de tempo simulado e o sistema tende muito lentamente à saturação.

Com o objetivo de analisar a viabilidade da utilização do sistema contínuo foi realizada a simulação da equação do Modelo 3 para o corante RB, que foi o corante que apresentou menor afinidade ao carvão ativado e menores valores de concentração de adsorbato na fase sólida no equilíbrio. A Figura 5.78 apresenta o resultado da curva de ruptura resultante da simulação, para um arranjo de 100 colunas em paralelo, em função do volume de efluente tratado.

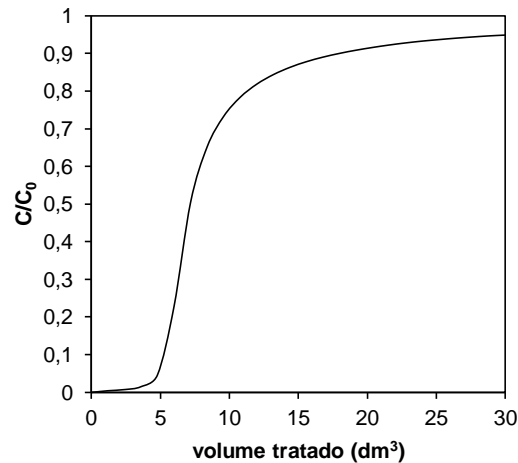


Figura 5.78 - Curvas de ruptura do corante RB isoladamente em função do volume de efluente tratado, para o arranjo de 100 colunas em paralelo.  $C_0 = 75 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $t = 2,5 \text{ h}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ ,  $m_{CA} = 96,19 \text{ g}$ ;  $\text{pH} = 2$

Da simulação apresentada na Figura 5.78 conclui-se que o arranjo em paralelo previu o volume de  $18 \text{ dm}^3$  de efluente tratado quando a concentração de saída for 90% da concentração de entrada. O arranjo em paralelo foi escolhido devido ao fato de que o aumento na altura da coluna não leva a um aumento significativo na eficiência do processo de adsorção. Além disso, em um arranjo em série, existe o agravante da maior perda de carga no sistema, exigindo uma maior energia para o bombeamento do efluente.

### 5.8.5 Processo multicomponente

Um efluente-modelo composto pelos três corantes em concentrações iguais também foi avaliado quanto à adsorção em leito fixo. Os gráficos das Figuras 5.79 a 5.87 apresentam os resultados experimentais obtidos para as curvas de ruptura do efluente-modelo.

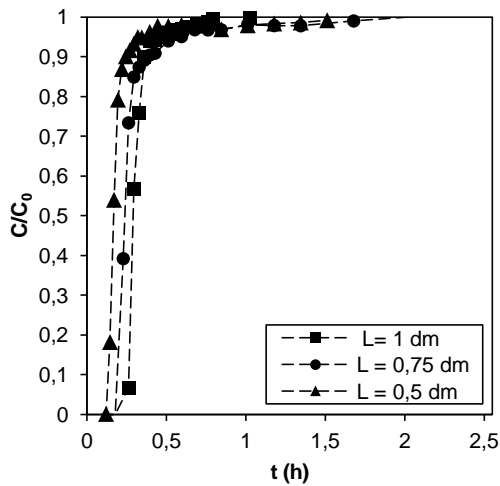


Figura 5.79 - Curvas de ruptura do corante RB no efluente-modelo em função da altura da coluna,  $L$ .  $C_0 = 75 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $Q = 0,12 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ,  $dp = 8,9 \cdot 10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

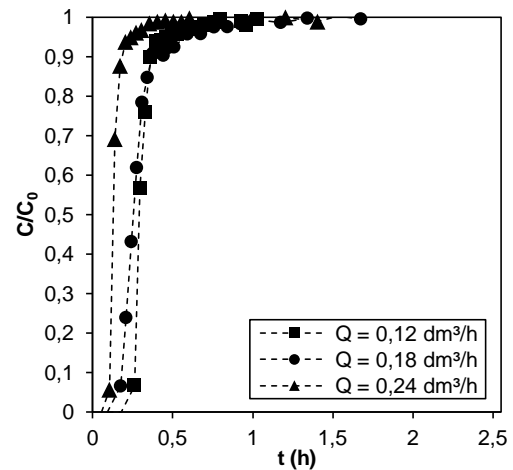


Figura 5.80 - Curvas de ruptura do corante RB no efluente-modelo em função da vazão de alimentação,  $Q$ .  $C_0 = 75 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $L = 1 \text{ dm}$ ,  $dp = 8,9 \cdot 10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

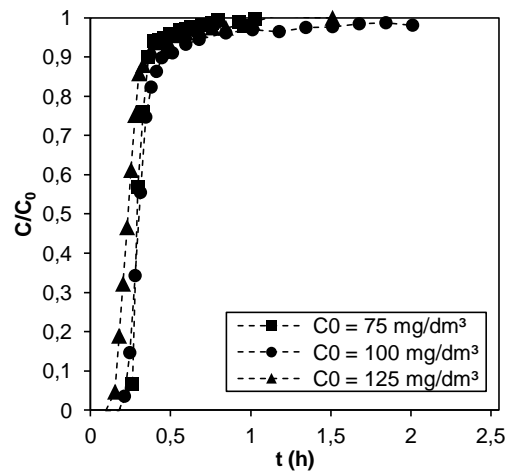


Figura 5.81 - Curvas de ruptura do corante RB no efluente-modelo em função da concentração de alimentação,  $C_0$ .  $Q = 0,12 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ,  $L = 1 \text{ dm}$ ,  $dp = 8,9 \cdot 10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

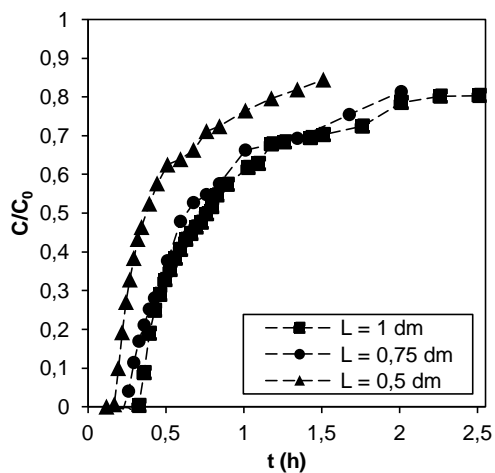


Figura 5.82 - Curvas de ruptura do corante RO no efluente-modelo em função da altura da coluna,  $L$ .  $C_0 = 75 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $Q = 0,12 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ,  $dp = 8,9 \cdot 10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

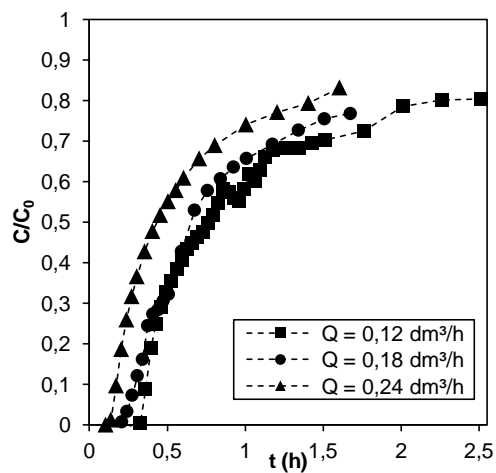


Figura 5.83 - Curvas de ruptura do corante RO no efluente-modelo em função da vazão de alimentação,  $Q$ .  $C_0 = 75 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $L = 1 \text{ dm}$ ,  $dp = 8,9 \cdot 10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

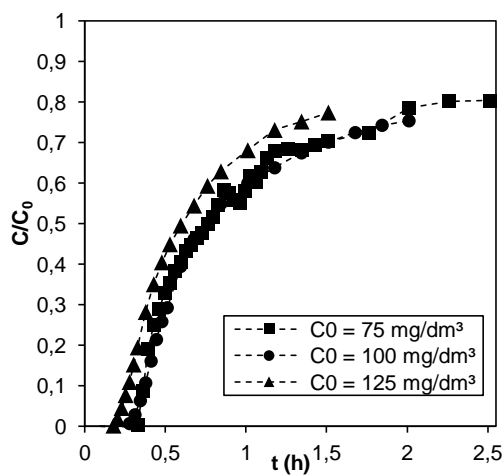


Figura 5.84 - Curvas de ruptura do corante RO no efluente-modelo em função da concentração de alimentação,  $C_0$ .  $Q = 0,12 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ,  $L = 1 \text{ dm}$ ,  $dp = 8,9 \cdot 10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$



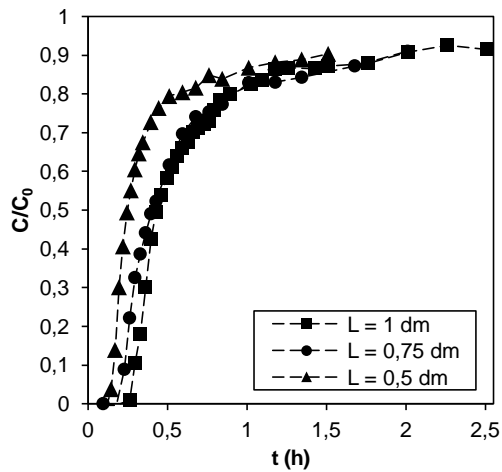


Figura 5.85 - Curvas de ruptura do corante RY no efluente-modelo em função da altura da coluna,  $L$ .  $C_0 = 75 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $Q = 0,12 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ,  $dp = 8,9 \cdot 10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

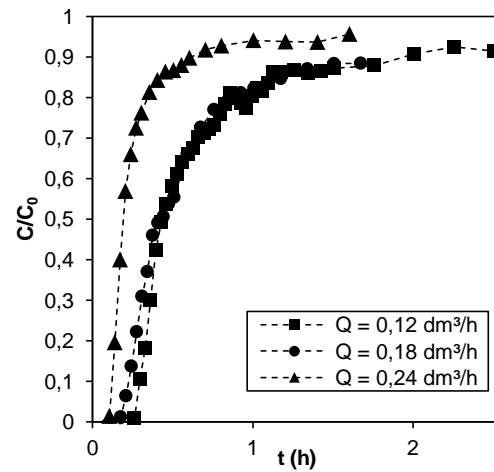


Figura 5.86 - Curvas de ruptura do corante RY no efluente-modelo em função da vazão de alimentação,  $Q$ .  $C_0 = 75 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $L = 1 \text{ dm}$ ,  $dp = 8,9 \cdot 10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

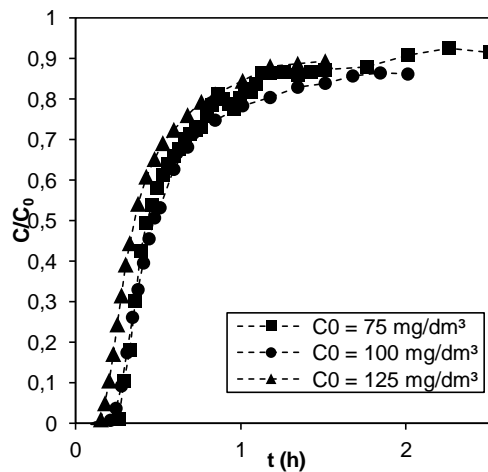


Figura 5.87 - Curvas de ruptura do corante RY no efluente-modelo em função da concentração de alimentação,  $C_0$ .  $Q = 0,12 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ,  $L = 1 \text{ dm}$ ,  $dp = 8,9 \cdot 10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

Observa-se nas curvas de ruptura do efluente-modelo que, assim como nos sistemas monocomponente, os corantes apresentaram diferentes tempo de ruptura e de exaustão. Tomando como base de comparação os ensaios em que  $C_0 = 75 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $Q = 0,12 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  e  $L = 1 \text{ dm}$ , ou seja, os pontos experimentais representados por quadrados em quaisquer dos gráficos das Figuras 5.79 a 5.87, os tempos de exaustão foram iguais a 0,34 h; 2,24 h e 0,90 h para os corantes RB, RY e RO respectivamente. Além disso, os tempos de ruptura foram iguais a 0,26 h; 0,33 h e 0,26 h para os corantes RB, RY e RO respectivamente. A proximidade nos valores do

tempo de ruptura dos corantes dificulta a separação dos corantes, não interferindo, porém, em sua remoção e no tratamento do efluente.

Nos gráficos apresentados nas Figuras 5.88 a 5.90 é possível perceber a redução nos tempos de ruptura e de exaustão para os corantes no efluente-modelo em comparação àqueles obtidos para os corantes isoladamente, nas condições  $C_0 = 75 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $Q = 0,12 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$  e  $L = 1 \text{ dm}$ .

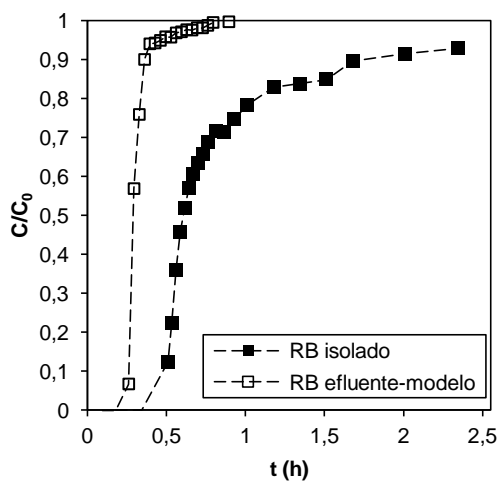


Figura 5.88 - Comparativo entre as curvas de ruptura do corante RB isoladamente e no efluente-modelo.  $C_0 = 75 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $Q = 0,12 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$  e  $L = 1 \text{ dm}$

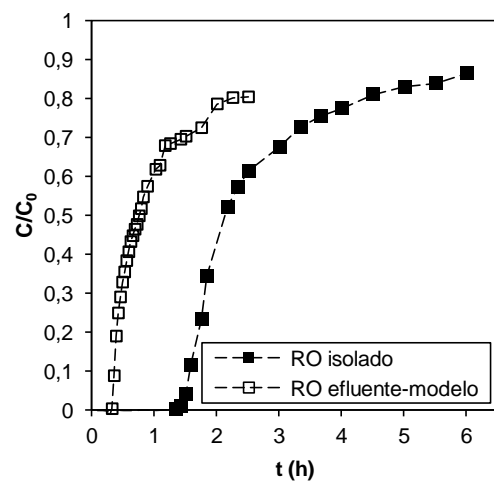


Figura 5.89 - Comparativo entre as curvas de ruptura do corante RO isoladamente e no efluente-modelo.  $C_0 = 75 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $Q = 0,12 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$  e  $L = 1 \text{ dm}$

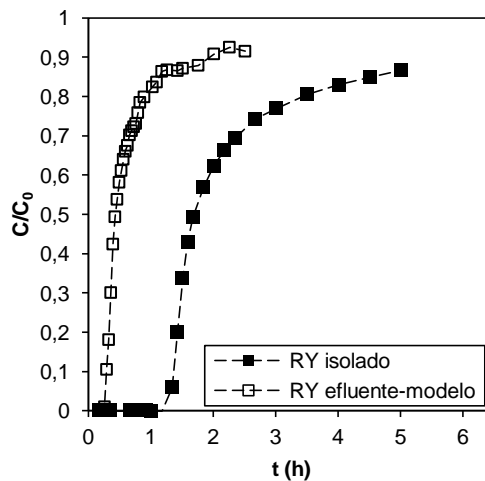


Figura 5.90 - Comparativo entre as curvas de ruptura do corante RY isoladamente e no efluente-modelo.  $C_0 = 75 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $Q = 0,12 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$  e  $L = 1 \text{ dm}$

A Tabela 5.17 apresenta os valores de  $t_e$  e de  $t_r$  para os corantes isoladamente e no efluente-modelo.

Tabela 5.17 - Valores de  $t_e$  e  $t_r$  para os corantes isoladamente e no efluente-modelo

Corante	$t_e$ (h)		$t_r$ (h)	
	Corante isolado	Efluente-modelo	Corante isolado	Efluente-modelo
RB	1,07	0,34	0,51	0,26
RO	4,37	2,24	1,34	0,33
RY	3,44	0,90	1,18	0,26

Dos dados apresentados na Tabela 5.17 nota-se que os corantes apresentaram menores tempos de ruptura e de exaustão quando no efluente-modelo, uma vez que há a competição entre os corantes por sítios ativos do carvão ativado, como observado nos ensaios de equilíbrio de adsorção. Percebe-se ainda, que os tempos de ruptura no efluente-modelo resultaram muito próximos, o que leva à conclusão de que a remoção dos corantes do efluente-modelo por adsorção em leito-fixado utilizando o carvão ativado estudado é eficiente, porém, não é possível a separação destes corantes.

## 6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

### 6.1 CONCLUSÕES

Na presente pesquisa foram avaliados os processos de adsorção em carvão ativado nos sistemas batelada e contínuo em leito fixo para os corantes Remazol Amarelo 3RS (RY), Remazol Alaranjado BTE 3R (RO) e Remazol Preto B 133% (RB), assim como para um efluente-modelo composto pela mistura dos três corantes em iguais concentrações.

Uma metodologia foi desenvolvida, e aplicada com sucesso, com o objetivo de quantificar a concentração dos corantes no efluente-modelo. A análise espectrofotométrica dos corantes utilizados nos experimentos resultou no conhecimento do comprimento de onda de máxima absorção de energia de cada um dos corantes, assim como permitiu a mensuração da absorção de cada corante no comprimento de onda de máxima absorção dos demais corantes, informações essenciais para a determinação da concentração dos corantes no efluente-modelo por meio da metodologia desenvolvida. Observou-se que o pH do meio influencia a forma da curva da absorção dos corantes, mudando o valor do comprimento de onda de maior absorção e levando à necessidade de se construir uma curva de calibração para cada corante em cada um dos pHs. O  $pH_{PCZ}$  do carvão ativado utilizado foi determinado, o valor obtido foi de  $pH = 7,6$ .

Os experimentos acerca da influência da dose de adsorvente no processo de adsorção em batelada demonstraram que há um valor ótimo para a dose de carvão ativado utilizada, a saber,  $0,5 \text{ g.dm}^{-3}$ , a partir do qual o excesso de adsorvente provoca, por um lado, a insaturação do mesmo, e por outro, a agregação de partículas de carvão, diminuindo a área disponível para a adsorção.

Os ensaios de avaliação da influência do diâmetro médio das partículas do adsorvente no processo de adsorção permitiram concluir que, de uma maneira geral, quanto menor o diâmetro médio das partículas do adsorvente, maior a quantidade de corante adsorvida por unidade de massa de carvão ativado. A redução no diâmetro médio das partículas promove o aumento na área disponível para a adsorção.

Dos experimentos sobre a influência do pH da solução dos corantes no processo de adsorção conclui-se que o corante RY apresentou caráter aniônico, tendo sua adsorção favorecida em  $\text{pH} = 2$  tanto isoladamente quanto no efluente-modelo. A adsorção dos corantes RO e RB, tanto isoladamente quanto no efluente modelo, sofreu pouca influência do pH do meio. A independência da capacidade adsortiva em relação ao pH foi reportada na literatura e explicada pelo fato de que existe uma variedade de grupos funcionais, que permitem ligações, por exemplo, pontes de hidrogênio formadas entre átomos de nitrogênio das moléculas de corantes e o hidrogênio dos grupos hidroxila na superfície do carvão.

Os ensaios de equilíbrio de adsorção foram realizados para os corantes isoladamente e para um efluente-modelo. Em ambos os casos concluiu-se que o corante RB foi o que apresentou a menor concentração máxima na fase sólida no equilíbrio ( $23,87 \text{ mg.g}^{-1}$ ). Os corantes RO e RY apresentaram comportamentos similares, atingindo patamares de quantidades máximas adsorvidas no equilíbrio superiores ao corante RB ( $56,85$  e  $52,33 \text{ mg.g}^{-1}$ , respectivamente). A forma das isotermas dos corantes, segundo a classificação de Giles *et al.* (1974), indica que a adsorção é altamente favorável em todos os casos, exceto para o corante RY no efluente-modelo, onde a adsorção foi desfavorecida em relação ao corante isolado. A adsorção dos corantes, quando no efluente-modelo, foi reduzida devido à competição entre os corantes. O corante que apresentou maior variação na concentração máxima na fase sólida no equilíbrio foi o RB, atingindo 80% de redução em relação ao sistema monocomponente.

O modelo de isoterma de equilíbrio de adsorção de Langmuir-Freundlich foi ajustado aos dados experimentais. O modelo descreveu de forma satisfatória o comportamento dos dados experimentais nos ensaios com os corantes isoladamente. A ordem dos valores obtidos para a concentração máxima na fase sólida,  $q_m$ , foi  $\text{RY} (76,28 \text{ mg.g}^{-1}) > \text{RO} (57,55 \text{ mg.g}^{-1}) > \text{RB} (29,66 \text{ mg.g}^{-1})$ . A ordem dos valores das constantes de equilíbrio,  $K$ , foi  $\text{RO} (14,81 \text{ dm}^3.\text{mg}^{-1}) > \text{RY} (9,52 \text{ dm}^3.\text{mg}^{-1}) > \text{RB} (4,18 \text{ dm}^3.\text{mg}^{-1})$ . O modelo não foi adequado na descrição dos dados experimentais dos ensaios multicomponente com os parâmetros encontrados nos ensaios monocomponente. A existência de interações adsorbato-adsorbato é uma explicação para este fato, uma vez que o modelo de Langmuir-Freundlich não prevê tais interações.

O modelo de equilíbrio de adsorção de Langmuir-Freundlich para sistemas multicomponentes descrito por Ong *et al.* (2014) foi ajustado aos dados experimentais de equilíbrio de adsorção multicomponente. O modelo descreveu de forma satisfatória o comportamento dos dados experimentais. A ordem dos valores das constantes de equilíbrio,  $K$ , foi RO ( $1,41 \cdot 10^{-1} \text{ dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$ ) > RY ( $6,84 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$ ) > RB ( $1,35 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$ ). Os valores das constantes de equilíbrio no sistema multicomponente foram menores que no sistema monocomponente, demonstrando a interferência dos adsorbatos entre si quando no efluente-modelo. O valor da concentração máxima na fase sólida no sistema multicomponente foi de  $80,02 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ .

Dos ensaios sobre a cinética de adsorção concluiu-se que a concentração inicial da solução de corante exerce influência sobre a cinética de adsorção. Baixas concentrações de corante resultam em um menor tempo para o alcance do equilíbrio de adsorção devido à insaturação do carvão ativado. O tempo necessário para que se atingisse o equilíbrio de adsorção foi, em alguns casos, superior a 300 h, porém, o tempo de 12 dias foi utilizado como tempo de equilíbrio uma vez que, com exceção dos casos onde o equilíbrio foi efetivamente alcançado, a variação na concentração residual foi muito lenta, chegando a 1% de redução a cada 24h. O tempo longo deveu-se, provavelmente, à existência de microporos no carvão ativado.

O modelo cinético de Langmuir-Freundlich foi utilizado para descrever os dados experimentais. O único parâmetro otimizado foi a constante de velocidade de adsorção,  $k_a$ , os demais parâmetros foram os provenientes dos ajustes das isothermas de adsorção. O modelo descreveu de forma satisfatória o comportamento cinético da adsorção tanto nos sistemas monocomponente quanto nos sistemas multicomponente. Os valores da constante de velocidade de adsorção foram menores no caso multicomponente, como consequência da interação entre os adsorbatos. Para o sistema monocomponente a ordem dos valores obtidos para  $k_a$  foi RY ( $9,84 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ) > RB ( $3,32 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ) > RO ( $2,04 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ). Para o sistema multicomponente a ordem dos valores obtidos para  $k_a$  foi RO ( $7,19 \cdot 10^{-4} \text{ dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ) > RY ( $3,43 \cdot 10^{-4} \text{ dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ) > RB ( $1,34 \cdot 10^{-4} \text{ dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ).

Os ensaios com a coluna de leito fixo para a obtenção das curvas de ruptura foram conduzidos. Os corantes apresentaram diferentes tempos de ruptura e de exaustão. A ordem

dos valores do tempo de exaustão para o sistema monocomponente foi RB (1,07 h) < RY (3,44 h) < RO (4,37 h), mesma ordem que foi observada para o sistema multicomponente RB (0,34 h) < RY (0,90 h) < RO (2,24 h). A ordem dos valores do tempo de ruptura para o sistema monocomponente foi RB (0,51 h) < RY (1,18 h) < RO (1,34 h). No caso do efluente-modelo os tempos de ruptura foram bastante próximos, 0,33 h para o corante RO e 0,26 h para os corantes RB e RY. A proximidade nos tempos de ruptura dificultou a separação dos corantes do efluente-modelo, não interferindo, porém, na sua remoção e no consequente tratamento do efluente.

O tempo de ruptura também foi influenciado pela vazão de alimentação da solução de corante. Em todos os casos, quanto maior a vazão de alimentação, menor o tempo de ruptura. Além disso, o aumento da vazão desfavoreceu a quantidade adsorvida ao final do processo. Neste caso, uma vez que o tempo de contato entre as moléculas do corante e o adsorvente é menor, a saturação do leito de carvão ativado é atingida mais lentamente. A concentração inicial da solução de corante não influenciou de forma significativa a evolução da concentração de saída da coluna de adsorção em todos os casos.

Os valores calculados para o fator de resistência externa,  $f_{ext} = 1,96.10^{-3}$ ;  $2,11.10^{-3}$  e  $2,39.10^{-3}$ , para o módulo de Thiele,  $\phi = 0,80$ ;  $0,80$  e  $0,90$ , para o fator de efetividade,  $\eta = 0,96$ ;  $0,96$  e  $0,95$  e para o coeficiente de Weisz-Prater,  $C_{WP} = 0,62$ ;  $0,62$  e  $0,77$ , para os corantes RB, RO e RY respectivamente, demonstraram que existe uma baixa resistência à transferência de massa no filme e que o regime cinético é intermediário, com uma pequena influência da resistência à difusão intrapartícula. Fato corroborado pelos altos valores obtidos para o coeficiente global de transferência de massa,  $K_T = 3,01.10^5 \text{ h}^{-1}$ ;  $2,33.10^5 \text{ h}^{-1}$  e  $2,73.10^5 \text{ h}^{-1}$ , para os corantes RB, RO e RY respectivamente.

O modelo matemático proposto para representar a evolução do perfil de concentração dos corantes no leito fixo de carvão ativado foi eficiente apenas quando se considerou o coeficiente de transferência de massa variável com a concentração de corante no seio do fluido. Além disso, os valores dos parâmetros provenientes da isoterma não foram úteis em prever o comportamento da curva de ruptura para os corantes. Os parâmetros otimizados do modelo para a coluna de adsorção resultaram em valores significativamente diferentes daqueles encontrados na otimização dos parâmetros da isoterma ( $k_a = 1,82.10^{-1} \text{ dm}^3.\text{mg}^{-1}.\text{h}^{-1}$  e

$K = 3,63.10^1 \text{ dm}^3.\text{mg}^{-1}$  para o corante RB,  $k_a = 4,75.10^{-2} \text{ dm}^3.\text{mg}^{-1}.\text{h}^{-1}$  e  $K = 3,37.10^1 \text{ dm}^3.\text{mg}^{-1}$  para o corante RO e  $k_a = 4,73.10^{-2} \text{ dm}^3.\text{mg}^{-1}.\text{h}^{-1}$  e  $K = 4,06.10^1 \text{ dm}^3.\text{mg}^{-1}$  para o corante RY). Esta variação pode ser explicada pelo fato de que o tempo total de obtenção das curvas de ruptura ser aproximadamente 2% do tempo necessário para que o equilíbrio fosse atingido. A grande diferença nas escalas de tempo entre os dois processos, interfere nos valores dos parâmetros obtidos quando é realizada a otimização dos mesmos com dados provenientes das isothermas de equilíbrio ou das curvas de ruptura. Além disso, o modelo proposto não foi eficaz na previsão do comportamento da curva de ruptura para diferentes condições operacionais de vazão e concentração inicial de corante.

Da simulação do perfil de concentração dos corantes na fase sólida com o modelo proposto, foi observado que, decorrido o tempo de exaustão na coluna de leito fixo, o leito de carvão ativado ainda encontra-se longe da saturação, fato que é decorrente, mais uma vez, da grande diferença entre as escalas de tempo dos processos de adsorção em leito fixo e do equilíbrio de adsorção.

Da simulação do sistema de 100 colunas em paralelo concluiu-se que o sistema é viável na aplicação para a remoção dos corantes. O arranjo resulta em  $18 \text{ dm}^3$  quando a concentração de saída do efluente tratado é de 90% da concentração de entrada da solução de corante, utilizando 96,19 g de carvão ativado.

Dos ensaios com o sistema multicomponente foi observado que o leito fixo de carvão ativado é eficiente na remoção dos corantes do efluente-modelo, porém sua separação não foi eficaz, uma vez que os tempos de ruptura para os corantes resultaram muito próximos.

Do exposto, conclui-se que o processo de adsorção dos azo-corantes estudados em carvão ativado é influenciado pelas condições operacionais tais como, pH, diâmetro médio das partículas, altura da coluna e vazão de alimentação, conclui-se ainda que o processo de tratamento utilizado, a saber, adsorção em coluna de leito fixo de carvão ativado, nas condições operacionais avaliadas, é eficaz na remoção dos azo-corantes utilizados, tanto isoladamente como no efluente-modelo.



## 6.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos objetivos alcançados e resultados obtidos no presente trabalho, no que diz respeito à adsorção multicomponente de corantes em coluna de leito fixo de carvão ativado, alguns pontos são sugeridos como objeto de futuros estudos a fim de dar continuidade a presente pesquisa.

- Realizar experimentos de adsorção em coluna de leito fixo de carvão ativado com diâmetro de partícula do adsorvente maior que o empregado, de modo a diminuir a perda de carga no sistema e analisar a influência deste parâmetro nas curvas de ruptura;

- Realizar estudo termodinâmico do processo de adsorção;

- Avaliar a adsorção em coluna de leito fixo de carvão ativado com o pH natural da solução de corante;

- Propor um modelo matemático multicomponente para descrever a evolução do perfil de concentração na coluna de adsorção em leito fixo;

- Estudar adsorção em batelada e em sistema contínuo descritos no presente trabalho para os possíveis sistemas binários de corantes, de modo a isolar efeitos de interação adsorbato-adsorbato e identificar mecanismos que expliquem o comportamento do sistema multicomponente ternário utilizado na presente pesquisa.

## 7 REFERÊNCIAS

- AHMAD, M. A.; RAHMAN, N. K. **Equilibrium, kinetics and thermodynamic of Remazol Brilliant Orange 3R dye adsorption on coffee husk-based activated carbon.** Great Britain: Elsevier Science Ltd. Chemical Engineering Journal, 170, p. 154-161, 2011;
- AL-ASHEH, S.; BANAT, F.; AL-OMARI, R.; DUVNJAK, Z. **Predictions of binary sorption isotherms for the sorption of heavy metals by pine bark using single isotherm data.** Great Britain: Elsevier Science Ltd. Chemosphere, 41, p. 659-665, 2000;
- AL-DEGS, Y.; EL-BARGHOUTHI, M. I.; EL-SHEIKH, A. H.; WALKER, G. M. **Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon.** Great Britain: Elsevier Science Ltd. Dyes and Pigments, 77, p. 16-23, 2008;
- AL-DEGS, Y. S.; KHRAISHEH, M. A. M.; ALLEN, S. J. AHMAD, M. N. **Adsorption characteristics of reactive dyes in columns of activated carbon.** Great Britain: Elsevier Science Ltd. Journal of Hazardous Materials, 165, p. 944-949, 2009;
- ARMAGAN, B.; TURAN, M.; KARADAG, D. **Adsorption of Different Reactive Dyes onto Surfactant-Modified Zeolite: Kinetic and Equilibrium Modeling.** Survival and Sustainability, Environmental Earth Sciences, p. 1237-1254, 2011;
- AZIZIAN, S.; HAERIFAR, M.; BASIRI-PARSA, J. **Extended geometric method: A simple approach to derive adsorption rate constants of Langmuir-Freundlich kinetics.** Great Britain: Elsevier Science Ltd. Chemosphere, 68, p. 2040-2046, 2007;
- BACCAR, R.; BLÁNQUEZ, P.; BOUZID, J.; FEKI, M.; SARRÀ, M. **Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on adsorption of commercial dye by activated carbon derived from olive-waste cakes.** Great Britain: Elsevier Science Ltd. Chemical Engineering Journal, 165, p.457-464, 2010;
- BANERJEE, D.; SARKAR, U.; ROY, D. **Multicomponent adsorption of chlorhexidine gluconate in presence of a cationic surfactant: Role of electrostatic interactions and surface complexation.** Great Britain: Elsevier Science Ltd. Journal of Environmental Chemical Engineering, 1, p. 241-251, 2013;
- BARAKAT, M. A. **Adsorption and photodegradation of Procion yellow H-EXL dye in textile wastewater over TiO<sub>2</sub> suspension.** Great Britain: Elsevier Science Ltd. Journal of Hydro-environment Research, 5, p. 137-142, 2011;
- BORBA, C. E. **Modelagem da Remoção de Metais Pesados em Coluna de Adsorção de Leito Fixo.** Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, 2006;
- BURKERT, C. A. V.; BARBOSA, G. N. O.; MAZUTTI, M. A.; MAUGERI, F. **Mathematical modeling and experimental breakthrough curves of cephalosporin C adsorption in fixed-bed column.** Great Britain: Elsevier Science Ltd. Process Biochemistry, 46, p. 1270-1277, 2011;

BUTT, J. B. **Reaction Kinetics and Reactor Design. Second Edition.** New York: Marcel Dekker, Inc., 2000. 793 p. ISBN: 0-8247-7722-0;

CARDOSO, N. F.; PINTO, R. B.; LIMA, E. C.; CALVETE, T.; AMAVISCA, C. V.; ROYER, B.; CUNHA, M. L.; FERNANDES, T. H. M.; PINTO, I. S. **Removal of remazolblack B textile dye from aqueous solution by adsorption.** Great Britain: Elsevier Science Ltd. Desalination, 269, p. 92-103, 2011;

CARPINÉ, D. **Recuperação do aroma álcool feniletílico por adsorção em batelada e em coluna.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Paraná, 2011.

CHAN, O. S.; CHEUNG, W. H.; McKAY, G. **Single and multicomponent acid dye adsorption equilibrium studies on tyre demineralised activated carbon.** Great Britain: Elsevier Science Ltd. Chemical Engineering Journal, 191, p. 162-179, 2012;

CHRISTIE, R. M. **Colour Chemistry.** Cambridge: Royal Society of Chemistry Paperbacks, 2001. 205 p. ISBN 0-85404-573-2;

COULSON, J. M.; RICHARDSON, J. F.; HARKER, J.H.; BACKHURST, J. R. **Chemical Engineering Vol. 2: Particle Technology and Separation Process.** Oxford: Butterworth-Heinemann, 2002. 1183 p. ISBN 0-7506-4445-1;

ÇETIN, D.; DÖNMEZ, G. **Decolorization of reactive dyes by mixed culture isolated from textile effluent under anaerobic conditions.** Great Britain: Elsevier Science Ltd. Enzyme and Microbial Technology, 2005;

ERGUN, S. **Fluid Flow through Packed Columns.** Chemical Engineering Progress. 48(2), p. 89-94, 1952;

FERREIRA, C. A. S. **Remoção de compostos orgânicos causadores de gosto e odor em águas de abastecimento em sistemas pós-filtros adsorvedores de carvão ativado granular.** Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2009;

FURLAN, F. R.; SILVA, L. G. M.; MORGADO, A. F.; SOUZA, A. A. U.; SOUZA, S. M. A. G. U. **Removal of reactive dyes from aqueous solutions using combined coagulation/flocculation and adsorption on activated carbon,** Great Britain: Elsevier Science Ltd. Resources, Conservation and Recycling, 54, p. 283-290, 2010;

GALÁN, J.; RODRÍGUEZ, A.; GÓMEZ, J. M.; ALLEN, S. J.; WALKER, G. M. **Reactive dye adsorption onto a novel mesoporous carbon.** Great Britain: Elsevier Science Ltd. Chemical Engineering Journal, 219, p. 62-68, 2013;

GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A. **A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm I. Theoretical,** Academic Press, Inc., Journal of Colloid and Interface Science, 47, N°3, 1974;

GUPTA, V. K.; GUPTA, B.; RASTOGI, A.; AGARWAL, S.; NAYAK, A. **A comparative investigation on adsorption performances of mesoporous activated carbon prepared**

**from waste rubber tire and activated carbon for a hazardous azo dye-Acid Blue 113.** Great Britain: Elsevier Science Ltd. Journal of Hazardous Materials, 186, p. 891-901, 2011;

GÜZEL, F.; SAYĞILI, H.; SAYĞILI, G. A.; KOYUNCU, F. **New low-cost nanoporous carbonaceous adsorbent developed from carob (*Ceratonia siliqua*) processing industry waste for the adsorption of anionic textile dye: Characterization, equilibrium and kinetic modeling.** Great Britain: Elsevier Science Ltd. Journal of Molecular Liquids, 206, p.244-255, 2015;

HARRELKAS, F.; AZIZI, A.; YAACOUBI, A.; BENHAMMOU, A.; PONS, M. N. **Treatment of textile dye effluents using coagulation-flocculation coupled with membrane processes or adsorption on powdered activated carbon.** Great Britain: Elsevier Ltd. Desalination, 235, p. 330-339, 2009;

HEIBATI, B.; RODRIGUEZ-COUTO, S.; AMRANE, A.; RAFATULLAH, M.; HAWARI, A.; AL-GHOUTI, A. **Uptake of Reactive Black 5 by pumice and walnut activated carbon: Chemistry and adsorption mechanisms.** Great Britain: Elsevier Ltd. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 20, p. 2939-2947, 2014;

IP, A. W. M.; BARFORD, J. P.; McKay, G. **A comparative study on the kinetics and mechanisms of removal of Reactive Black 5 by adsorption onto activated carbons and bone char.** Great Britain: Elsevier Ltd. Chemical Engineering Journal, 157, p. 434-442, 2010;

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEORGRAFIA E ESTATÍSTICA. Pesquisa Industrial Anual. 2012;

KHALED, A.; NEMR, A. E.; EL-SIKAILY, A.; ABDELWAHAB, O. **Removal of Direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: Adsorption isotherm and kinetic studies.** Great Britain: Elsevier Science Ltd. Journal of Hazardous Materials, 165, p. 100-110, 2009;

KHOUNI, I.; MARROT, B.; MOULIN, P.; AMAR, R. B. **Decolourization of the reconstituted textile effluent by different process treatments: Enzymatic catalysis, coagulation/flocculation and nanofiltration processes.** Great Britain: Elsevier Science Ltd. Desalination, 268, p. 27-37, 2011;

KIMURA, I. Y.; GONÇALVES Jr., A. C.; STOLBERG, J. LARANJEIRA, M. C. M. FÁVERE, V. T. **Efeito do pH e do tempo de contato na adsorção de corantes reativos por microesferas de quitosana.** Polímeros, 9(3), p. 51-17, 1999;

KNOECHELMANN, A. **Análise e avaliação comparativa dos processos alternativos de reforma do metano.** Tese de Doutorado. Universidade Federal de Pernambuco, 2011;

KYZAS, G. Z.; DELIYANNI, E. A.; LAZARIDIS, N. K. **Magnetic modification of microporous carbon for dye adsorption.** Great Britain: Elsevier Science Ltd. Journal of Colloid and Interface Science, 430, p. 166-173, 2014;

LEYVA-RAMOS, R.; GEANKOPLIS, C. J. **Diffusion in liquid-filled pores of activated carbon. I. Pore volume diffusion.** Canadian Journal of Chemical Engineering, 72, p. 262-271, 1994;

LI, W.; YUE, Q.; TU, P.; MA, Z.; GAO, B.; LI, J.; XU, X. **Adsorption characteristics of dyes in columns of activated carbon prepared from paper mill sewage sludge.** Great Britain: Elsevier Science Ltd. Chemical Engineering Journal, 178, p. 197-203, 2011;

McCABE, W.L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering.** India: MacGraw-Hill, 2005. 1152 p. ISBN-13 978-0071247108;

MAHMOODI, N. M.; ARAMI, M. **Degradation and toxicity reduction of textile wastewater using immobilized titaniananophotocatalysis.** Great Britain: Elsevier Science Ltd. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 94, p. 20-24, 2009;

MAHMOODI, N. M.; SALEHI, R.; ARAMI, M. **Binary system dye removal from colored textile wastewater using activated carbon: Kinetic and isotherm studies.** Great Britain: Elsevier Science Ltd. Desalination, 272, p. 187-195, 2011;

MOKTAR, N. M.; LAU, W. J.; ISMAIL, A. F.; YOURAVONG, W.; KHONGNAKORN, W.; LERTWITTAYANON, K. **Performance evaluation of novel PVDF–Cloisite 15A hollowfiber composite membranes for treatment of effluents containing dyes and salts using membrane distillation.** The Royal Society of Chemistry. RSC Advances, 5, p. 38011-38020, 2015;

NETHAJI, S.; SIVASAMY, A. **Adsorptive removal of an acid dye dy lignocellulosic waste biomass activated carbon: Equilibrium and kinetic studies.** Great Britain: Elsevier Science Ltd. Chemosphere, 82, p. 1367-1372, 2011;

ONG, L. K.; SOETAREDJO, F. E.; KURNIAWAN, A.; AYUCITRA, A.; LIU, J. C.; ISMADJI, S. **Investigation on the montmorillonite adsorption of biocidal compounds incorporating thermodynamical-based multicomponent adsorption isotherm.** Great Britain: Elsevier Science Ltd. Chemical Engineering Journal, 241, p. 9-18, 2014;

ORTEGA, F. S.; PANDOLFELLI, V. C.; RODRIGUES, J. A.; SOUZA, D. P. F. **Aspectos da Reologia e da Estabilidade de Suspensões Cerâmicas. Parte III: Mecanismo de Estabilização Eletroestérica de Suspensões com Alumina.** São Carlos: Universidade Federal de São Carlos. Cerâmica, 43, p. 281-282, 1997;

OSTROSKI, I. C.; DANTAS, J. H.; CANAVESI, R. L. S.; SILVA, E. A.; ARROYO, P. A.; BARROS, M. A. S. D. **Estudo da remoção do íon Fe(II) em colunas de leito fixo, utilizando-se a Zeólita NaY.** Acta Scientiarum. Technology, 33, p. 305-312, 2011;

PLAZINSKI, W. Binding of heavy metals by algal biosorbents. **Theoretical models of kinetics, equilibria and thermodynamics.** Great Britain: Elsevier Science Ltd. Advances in Colloid and Interface Science, 197-198, p. 56-67, 2013;

REGALBUTO, J. R.; ROBLES, J. **The engineering of Pt/Carbon Catalyst Preparation.** University of Illinois, Chicago. 2004;

RIERA-TORRES, M.; GUTIÉRREZ-BOUZÁN, C.; CRESPI, M. **Combination of coagulation-flocculation and nanofiltration techniques for dye removal and water reuse in textile effluents**. Great Britain: Elsevier Science Ltd. Desalination, 252, p. 53-59, 2010;

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. Wiley-Interscience. 1984. ISBN 0-471-86606-7;

SCHIESSER, W. E.; GRIFFITHS, G. W. **A Compendium of Partial Differential Equations. Method of Line Analysis With Matlab**. Cambridge University Press. 2009;

SILVA, M. A. C. **Avaliação experimental e modelagem do processo contínuo de adsorção do preto remazol B em coluna de leito fixo de carvão ativado**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco, 2006;

SOUZA, F. B. **Remoção de compostos fenólicos de efluentes petroquímicos com tratamentos sequenciais e simultâneos de ozonização e adsorção**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2009;

VARGAS, A. M. M.; CAZETTA, A. L.; MARTINS, A. C.; MORAES, J. C. G.; GARCIA, E. E.; GAUZE, G. F.; COSTA, W. F.; ALMEIDA, V. C. **Kinetic and equilibrium studies: Adsorption of food dyes Acid Yellow 6, Acid Yellow 23, and Acid Red 18 on activated carbon from flamboyant pods**. Great Britain: Elsevier Science Ltd. Chemical Engineering Journal, 181, p. 243-250, 2012;

VIJAYARAGHAVAN, K.; WON, S. W.; YUN, Y. S. **Treatment of complex Remazol dye effluent using sawdust- and coal-based activated carbons**. Great Britain: Elsevier Science Ltd. Journal of Hazardous Materials, 167, p. 790-796, 2009;

VILAR, V. J. P.; PINHO, L. X.; PINTOR, A. M. A.; BOAVENTURA, R. A. R. **Treatment of textile wastewaters by solar-driven advanced oxidation processes**. Great Britain: Elsevier Science Ltd. Solar Energy, 85, p. 1927-1934, 2011;

WANG, L.; ZHANG, J.; ZHAO, R.; LI, C.; LI, Y.; ZHANG, C. **Adsorption of basic dyes on activated carbon prepared from *polygonum orientale* Linn: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies**. Great Britain: Elsevier Science Ltd. Desalination, 254, p. 68-74, 2010;

ZUIN, D. R. **Estudo da adsorção de componentes do aroma de café (bezaldeído e ácido acético) perdidos durante o processo de produção do café solúvel**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Paraná, 2010.

## APÊNDICE

Tabela A.1 - Resultados obtidos na determinação do ponto de carga zero,  $pH_{PCZ}$

$pH_{inicial}$	$pH_{final}$	$\Delta pH$
2,07	2,09	0,02
2,97	3,18	0,21
4,00	7,29	3,29
5,06	7,27	2,21
6,17	7,49	1,32
7,02	7,55	0,53
8,03	7,71	-0,32
8,91	7,61	-1,30
10,06	7,87	-2,20
11,03	8,45	-2,58
12,02	10,47	-1,55

Tabela A.2 - Concentração de corante na fase sólida,  $q$ , em  $mg.g^{-1}$ , em função da dose de CA.  $C_0 = 30 mg.dm^{-3}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} dm$ ,  $pH = 2$ ,  $t = 12$  dias

$m_{adsorvente} (g)$	Corantes isolados			Efluente-modelo			Média
	RB	RO	RY	RB	RO	RY	
0,10	19,83	39,26	57,51	10,41	0	44,20	28,54
0,25	21,50	48,31	48,88	4,91	17,62	34,30	29,25
0,50	22,98	55,47	49,26	4,52	27,32	23,49	30,51
1,00	21,23	32,94	32,00	4,90	26,53	16,90	22,42
1,50	19,70	21,96	21,34	6,11	21,27	15,93	17,72

Tabela A.3 - Concentração de corante na fase sólida,  $q$ , em  $mg.g^{-1}$ , em função do diâmetro médio das partículas do CA.  $C_0 = 30 mg.dm^{-3}$ ,  $m_{CA} = 0,5 g.dm^{-3}$ ,  $pH = 2$ ,  $t = 12$  dias

$dp (dm)$	Corantes isolados			Efluente-modelo			Média
	RB	RO	RY	RB	RO	RY	
$0,089.10^{-2}$	22,78	56,61	48,12	4,89	26,79	25,80	30,83
$0,312.10^{-2}$	28,01	53,69	43,25	7,37	28,64	24,39	30,89
$0,503.10^{-2}$	26,16	45,11	32,79	7,50	25,25	23,46	26,71
$1,476.10^{-2}$	18,89	30,78	27,29	6,50	14,41	17,69	19,26

Tabela A.4 - Concentração de corante na fase sólida,  $q$ , em  $\text{mg.g}^{-1}$ , em função do pH.  $C_0 = 30 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ , pH = 2,  $t = 12$  dias

pH	Corantes isolados			Efluente-modelo			Média
	RB	RO	RY	RB	RO	RY	
2	21,47	54,58	46,94	4,84	28,81	24,86	30,25
5	11,72	43,22	14,51	1,08	25,99	4,17	16,78
7	16,36	51,35	9,08	5,72	27,95	0	18,41
9	16,74	53,71	9,65	4,50	25,42	0	18,34
12	29,17	48,73	16,55	8,55	25,46	0	21,41

Tabela A.5 - Dados dos ensaios acerca do equilíbrio de adsorção para os corantes isoladamente.  $m_{CA} = 0,5 \text{ g.dm}^{-3}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ , pH = 2,  $t = 12$  dias

RB		RO		RY	
$C_{eq}$ ( $\text{mg.dm}^{-3}$ )	$q_{eq}$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$C_{eq}$ ( $\text{mg.dm}^{-3}$ )	$q_{eq}$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$C_{eq}$ ( $\text{mg.dm}^{-3}$ )	$q_{eq}$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
ND	10,34	ND	10,21	ND	9,38
1,35	18,05	ND	20,34	ND	19,21
10,32	21,12	ND	40,77	0,14	38,03
21,93	22,41	5,48	55,55	8,30	47,53
30,44	23,01	12,82	54,94	14,62	48,47
39,98	23,87	22,06	56,85	22,46	52,33

Tabela A.6 - Dados dos ensaios acerca do equilíbrio de adsorção para os corantes no efluente-modelo.  $m_{CA} = 0,5 \text{ g.dm}^{-3}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ , pH = 2,  $t = 12$  dias

RB		RO		RY	
$C_{eq}$ ( $\text{mg.dm}^{-3}$ )	$q_{eq}$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$C_{eq}$ ( $\text{mg.dm}^{-3}$ )	$q_{eq}$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	$C_{eq}$ ( $\text{mg.dm}^{-3}$ )	$q_{eq}$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
1,51	7,07	0,23	9,54	ND	9,60
7,19	5,80	0,53	18,95	3,32	13,16
17,47	5,19	6,73	26,71	10,69	19,16
29,27	4,75	18,97	27,64	21,89	24,72
37,07	4,90	26,18	28,08	26,63	30,67
46,05	4,90	37,69	27,00	34,36	36,10



Tabela A.7 - Dados dos ensaios acerca da cinética de adsorção para o corante RB isoladamente.  $m_{CA} = 0,5 \text{ g.dm}^{-3}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$ ,  $t = 12 \text{ dias}$ 

$C_0 = 5 \text{ mg.dm}^{-3}$		$C_0 = 10 \text{ mg.dm}^{-3}$		$C_0 = 20 \text{ mg.dm}^{-3}$		$C_0 = 30 \text{ mg.dm}^{-3}$		$C_0 = 40 \text{ mg.dm}^{-3}$		$C_0 = 50 \text{ mg.dm}^{-3}$	
$t \text{ (h)}$	$q \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	$t \text{ (h)}$	$q \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	$t \text{ (h)}$	$q \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	$t \text{ (h)}$	$q \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	$t \text{ (h)}$	$q \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	$t \text{ (h)}$	$q \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1,02	3,74	1,18	5,24	1,32	5,76	1,31	6,33	1,50	6,66	1,65	7,34
3,02	5,35	3,17	6,84	3,30	7,43	3,32	8,31	3,45	8,18	3,60	8,74
9,12	6,97	9,28	9,11	9,43	10,04	9,50	10,90	9,57	10,97	9,70	10,92
25,02	9,18	25,18	11,96	25,35	12,91	24,09	13,48	25,50	14,03	25,67	14,55
45,27	9,79	45,35	13,39	45,58	14,42	44,80	15,43	45,92	15,61	46,17	16,71
69,78	9,95	69,92	14,32	70,13	15,66	68,97	16,97	70,40	17,15	70,72	17,74
94,32	10,18	94,43	15,24	94,68	16,81	93,64	18,04	94,97	18,09	95,30	18,69
118,47	10,11	118,72	15,82	118,87	17,71	117,10	18,89	119,15	19,31	119,42	20,32
142,57	10,24	142,68	16,32	142,82	18,22	140,98	19,51	143,10	19,93	143,38	20,94
172,08	10,10	172,18	16,93	172,28	19,08	167,81	20,08	172,48	21,21	172,65	21,65
192,00	10,34	192,13	17,20	192,20	19,42	192,31	20,65	192,37	21,14	192,53	22,05
214,67	10,34	214,78	17,48	214,93	19,98	213,23	21,16	215,22	21,68	215,45	22,76
241,60	10,34	241,72	17,87	241,87	20,56	237,24	21,56	242,08	22,19	242,30	22,89
263,77	10,34	263,85	18,01	264,02	21,18	260,70	22,14	264,23	22,70	264,43	23,85
288,92	10,34	288,95	18,05	289,07	21,12	285,11	22,41	289,28	23,01	289,47	23,87

Tabela A.8 - Dados dos ensaios acerca da cinética de adsorção para o corante RO isoladamente.  $m_{CA} = 0,5 \text{ g.dm}^{-3}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$ ,  $t = 12 \text{ dias}$ 

$C_0 = 5 \text{ mg.dm}^{-3}$		$C_0 = 10 \text{ mg.dm}^{-3}$		$C_0 = 20 \text{ mg.dm}^{-3}$		$C_0 = 30 \text{ mg.dm}^{-3}$		$C_0 = 40 \text{ mg.dm}^{-3}$		$C_0 = 50 \text{ mg.dm}^{-3}$	
$t \text{ (h)}$	$q \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	$t \text{ (h)}$	$q \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	$t \text{ (h)}$	$q \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	$t \text{ (h)}$	$q \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	$t \text{ (h)}$	$q \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	$t \text{ (h)}$	$q \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1,07	7,66	1,22	10,07	1,38	13,92	1,34	15,34	1,53	15,70	1,68	17,03
3,05	9,47	3,20	13,31	3,33	17,15	3,32	20,45	3,48	19,54	3,63	21,23
9,17	10,14	9,32	17,61	9,47	23,35	9,53	27,61	9,60	25,43	9,75	27,52
25,07	10,21	25,23	20,34	25,40	30,03	24,12	33,84	25,55	32,59	25,70	35,32
45,22	10,21	45,38	20,34	45,63	34,07	44,84	39,14	45,97	37,49	46,23	40,40
69,02	10,21	69,18	20,34	70,18	36,54	69,01	43,38	70,45	41,37	70,75	43,69
94,38	10,21	94,55	20,34	94,73	38,33	93,68	46,10	95,05	44,02	95,37	46,49
118,60	10,21	118,77	20,34	118,93	39,27	117,15	47,91	119,20	46,33	119,48	48,41
142,55	10,21	142,72	20,34	142,88	39,94	141,03	49,57	143,17	47,83	143,43	49,79
171,98	10,21	172,15	20,34	172,32	40,42	167,86	51,19	172,52	49,62	172,68	51,56
191,90	10,21	192,07	20,34	192,23	40,40	192,36	52,28	192,40	50,70	192,57	52,91
214,68	10,21	214,85	20,34	215,02	40,58	213,27	53,10	215,27	51,76	215,50	53,97
241,58	10,21	241,75	20,34	241,92	40,66	237,28	54,13	242,13	52,62	242,35	55,10
263,75	10,21	263,92	20,34	264,08	40,77	261,07	54,86	264,28	53,81	264,48	55,94
288,78	10,21	288,95	20,34	289,12	40,77	285,15	55,55	289,32	54,94	289,50	56,85

Tabela A.9 - Dados dos ensaios acerca da cinética de adsorção para o corante RY isoladamente.  $m_{CA} = 0,5 \text{ g.dm}^{-3}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$ ,  $t = 12 \text{ dias}$ 

$C_0 = 5 \text{ mg.dm}^{-3}$		$C_0 = 10 \text{ mg.dm}^{-3}$		$C_0 = 20 \text{ mg.dm}^{-3}$		$C_0 = 30 \text{ mg.dm}^{-3}$		$C_0 = 40 \text{ mg.dm}^{-3}$		$C_0 = 50 \text{ mg.dm}^{-3}$	
$t \text{ (h)}$	$q \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	$t \text{ (h)}$	$q \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	$t \text{ (h)}$	$q \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	$t \text{ (h)}$	$q \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	$t \text{ (h)}$	$q \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	$t \text{ (h)}$	$q \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1,12	7,63	1,25	8,89	1,42	10,91	1,41	12,22	1,57	11,55	1,72	13,74
3,10	8,06	3,22	12,07	3,38	12,84	3,48	15,71	3,52	13,99	3,67	16,72
9,20	8,88	9,35	14,74	9,50	17,49	9,79	21,48	9,63	19,17	9,80	21,51
25,12	9,38	25,28	18,70	25,43	24,04	24,25	29,52	25,57	26,48	25,73	28,33
45,30	9,38	45,47	18,98	45,77	27,32	44,83	31,43	46,02	30,68	46,28	32,28
69,80	9,38	69,97	19,21	70,25	30,73	69,15	34,63	70,53	34,68	70,82	35,55
94,33	9,38	94,50	19,21	94,80	31,73	94,09	36,88	95,13	36,53	95,43	39,16
118,65	9,38	118,82	19,21	118,98	32,79	117,16	37,88	119,27	38,68	119,55	41,82
142,62	9,38	142,78	19,21	142,95	34,84	141,13	40,52	143,23	40,12	143,50	43,56
172,03	9,38	172,20	19,21	172,37	36,16	168,00	41,59	172,55	42,15	172,72	44,46
191,93	9,38	192,10	19,21	192,27	36,05	192,53	43,12	192,43	43,24	192,60	46,44
214,77	9,38	214,93	19,21	215,10	35,86	213,23	44,57	215,30	44,95	215,57	47,29
241,63	9,38	241,80	19,21	241,97	36,83	237,38	45,20	242,17	44,94	242,40	48,69
263,80	9,38	263,97	19,21	264,13	37,67	261,11	46,99	264,32	46,80	264,52	51,18
288,83	9,38	289,00	19,21	289,17	38,03	285,31	47,53	289,35	48,47	289,55	52,33

Tabela A.10 - Dados dos ensaios acerca da cinética de adsorção para o corante RB no efluente-modelo.  $m_{CA} = 0,5 \text{ g.dm}^{-3}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$ ,  $t = 12$  dias

$C_0 = 5 \text{ mg.dm}^{-3}$		$C_0 = 10 \text{ mg.dm}^{-3}$		$C_0 = 20 \text{ mg.dm}^{-3}$		$C_0 = 30 \text{ mg.dm}^{-3}$		$C_0 = 40 \text{ mg.dm}^{-3}$		$C_0 = 50 \text{ mg.dm}^{-3}$	
$t \text{ (h)}$	$q \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	$t \text{ (h)}$	$q \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	$t \text{ (h)}$	$q \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	$t \text{ (h)}$	$q \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	$t \text{ (h)}$	$q \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	$t \text{ (h)}$	$q \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1,15	1,58	1,28	1,92	1,47	1,78	1,43	1,76	1,60	1,91	1,73	1,62
3,13	1,96	3,27	2,02	3,42	2,16	3,45	2,09	3,57	1,83	3,70	1,64
9,23	2,75	9,38	2,82	9,53	2,50	9,61	2,50	9,67	2,00	9,83	1,54
25,15	3,72	25,32	3,63	25,47	3,16	24,20	3,11	25,60	2,75	25,77	1,86
45,70	4,36	45,53	3,95	45,80	3,93	44,91	3,50	46,07	3,38	46,33	3,16
69,85	4,83	70,02	4,19	70,30	3,71	69,08	3,75	70,60	3,36	70,87	3,14
94,38	4,96	94,57	4,54	94,87	4,23	93,76	3,84	95,18	3,64	95,48	3,25
118,63	5,28	118,77	4,84	119,03	4,44	117,22	3,99	119,32	4,26	119,62	4,08
142,62	5,97	142,73	5,07	143,02	4,24	141,08	4,03	143,28	4,48	143,55	4,09
172,13	6,08	172,23	5,24	172,42	4,51	167,92	4,33	172,60	4,12	172,75	4,03
192,07	6,33	192,17	5,47	192,32	4,64	192,41	4,39	192,47	4,25	192,63	3,89
214,73	6,41	214,83	5,53	215,13	4,51	213,33	4,46	215,35	4,52	215,63	4,32
241,67	6,78	241,78	5,62	242,02	4,99	237,36	4,31	242,20	4,57	242,43	3,99
263,82	7,33	263,92	5,71	264,17	5,04	258,41	4,63	264,37	4,58	264,57	4,80
288,87	7,07	289,00	5,80	289,22	5,19	285,23	4,75	289,38	4,90	289,58	4,90

Tabela A.11 - Dados dos ensaios acerca da cinética de adsorção para o corante RO no efluente-modelo.  $m_{CA} = 0,5 \text{ g.dm}^{-3}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$ ,  $t = 12$  dias

$C_0 = 5 \text{ mg.dm}^{-3}$		$C_0 = 10 \text{ mg.dm}^{-3}$		$C_0 = 20 \text{ mg.dm}^{-3}$		$C_0 = 30 \text{ mg.dm}^{-3}$		$C_0 = 40 \text{ mg.dm}^{-3}$		$C_0 = 50 \text{ mg.dm}^{-3}$	
$t \text{ (h)}$	$q \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	$t \text{ (h)}$	$q \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	$t \text{ (h)}$	$q \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	$t \text{ (h)}$	$q \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	$t \text{ (h)}$	$q \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	$t \text{ (h)}$	$q \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1,15	4,10	1,28	5,55	1,47	6,38	1,43	6,82	1,60	7,68	1,73	8,60
3,13	5,53	3,27	6,77	3,42	8,27	3,45	9,02	3,57	9,50	3,70	10,34
9,23	6,70	9,38	9,26	9,53	11,26	9,61	12,45	9,67	12,40	9,83	12,71
25,15	8,28	25,32	11,81	25,47	14,71	24,20	15,68	25,60	16,30	25,77	16,56
45,70	8,94	45,53	13,80	45,80	17,08	44,91	18,02	46,07	18,91	46,33	18,29
69,85	9,31	70,02	14,56	70,30	18,76	69,08	19,91	70,60	20,42	70,87	19,50
94,38	9,59	94,57	15,68	94,87	20,61	93,76	20,98	95,18	21,89	95,48	20,87
118,63	9,71	118,77	16,39	119,03	21,54	117,22	22,18	119,32	23,36	119,62	23,04
142,62	9,67	142,73	16,74	143,02	22,42	141,08	23,37	143,28	24,28	143,55	23,39
172,13	9,82	172,23	17,32	172,42	23,55	167,92	24,41	172,60	25,27	172,75	24,09
192,07	10,00	192,17	17,87	192,32	24,20	192,41	24,99	192,47	25,98	192,63	24,63
214,73	9,82	214,83	17,91	215,13	24,89	213,33	25,99	215,35	26,36	215,63	25,40
241,67	9,63	241,78	18,10	242,02	25,59	237,36	26,40	242,20	27,24	242,43	26,00
263,82	10,00	263,92	18,86	264,17	26,48	258,41	27,18	264,37	27,62	264,57	26,23
288,87	9,54	289,00	18,95	289,22	26,71	285,23	27,64	289,38	28,08	289,58	27,00

Tabela A.12 - Dados dos ensaios acerca da cinética de adsorção para o corante RY no efluente-modelo.  $m_{CA} = 0,5 \text{ g.dm}^{-3}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$ ,  $t = 12$  dias

$C_0 = 5 \text{ mg.dm}^{-3}$		$C_0 = 10 \text{ mg.dm}^{-3}$		$C_0 = 20 \text{ mg.dm}^{-3}$		$C_0 = 30 \text{ mg.dm}^{-3}$		$C_0 = 40 \text{ mg.dm}^{-3}$		$C_0 = 50 \text{ mg.dm}^{-3}$	
$t \text{ (h)}$	$q \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	$t \text{ (h)}$	$q \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	$t \text{ (h)}$	$q \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	$t \text{ (h)}$	$q \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	$t \text{ (h)}$	$q \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	$t \text{ (h)}$	$q \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1,15	3,62	1,28	4,65	1,47	4,69	1,43	6,06	1,60	6,47	1,73	6,07
3,13	4,38	3,27	4,61	3,42	5,31	3,45	6,94	3,57	6,69	3,70	6,84
9,23	4,53	9,38	6,25	9,53	7,18	9,61	9,79	9,67	9,72	9,83	10,01
25,15	7,10	25,32	8,87	25,47	11,08	24,20	13,06	25,60	14,38	25,77	15,81
45,70	7,80	45,53	9,53	45,80	12,99	44,91	15,10	46,07	16,67	46,33	18,91
69,85	8,30	70,02	10,32	70,30	13,68	69,08	17,72	70,60	20,58	70,87	23,03
94,38	8,70	94,57	10,82	94,87	15,06	93,76	18,80	95,18	22,73	95,48	26,29
118,63	9,07	118,77	11,58	119,03	16,02	117,22	19,81	119,32	24,36	119,62	26,88
142,62	9,08	142,73	11,82	143,02	16,13	141,08	21,09	143,28	26,06	143,55	29,52
172,13	9,20	172,23	12,36	172,42	16,85	167,92	22,00	172,60	28,04	172,75	32,53
192,07	9,20	192,17	12,44	192,32	16,82	192,41	22,67	192,47	27,86	192,63	32,53
214,73	9,27	214,83	13,23	215,13	17,17	213,33	23,03	215,35	29,34	215,63	33,31
241,67	9,30	241,78	13,74	242,02	17,69	237,36	23,98	242,20	29,18	242,43	33,92
263,82	9,60	263,92	12,96	264,17	17,29	258,41	24,45	264,37	30,60	264,57	35,49
288,87	9,60	289,00	13,16	289,22	19,16	285,23	24,72	289,38	30,67	289,58	36,10

Tabela A.13 - Dados das curvas de ruptura para os corantes isoladamente.  $C_0 = 75 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $Q = 0,12 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$ ,  $L = 1 \text{ dm}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

RB		RO		RY	
$t \text{ (h)}$	$C \text{ (mg.dm}^{-3}\text{)}$	$t \text{ (h)}$	$C \text{ (mg.dm}^{-3}\text{)}$	$t \text{ (h)}$	$C \text{ (mg.dm}^{-3}\text{)}$
0,18	ND	0,18	ND	0,18	ND
0,34	ND	0,34	ND	0,34	ND
0,51	9,06	0,51	ND	0,51	ND
0,53	16,29	0,68	ND	0,68	ND
0,56	26,19	0,84	ND	0,84	ND
0,59	33,35	1,01	ND	0,93	ND
0,61	37,68	1,18	ND	1,01	ND
0,64	41,43	1,34	0,10	1,18	ND
0,67	44,12	1,43	0,78	1,34	4,29
0,70	46,10	1,51	3,11	1,43	14,59
0,73	47,88	1,59	8,61	1,51	24,55
0,76	50,17	1,76	17,29	1,59	31,19
0,81	52,25	1,84	25,40	1,68	35,82
0,86	51,97	2,18	38,57	1,84	41,41
0,93	54,44	2,34	42,29	2,01	45,30
1,01	57,08	2,51	45,39	2,18	48,20
1,18	60,41	3,01	49,97	2,34	50,36
1,34	61,04	3,34	53,71	2,68	53,99
1,51	61,82	3,68	55,80	3,01	55,93
1,68	65,23	4,01	57,28	3,51	58,55
2,01	66,64	4,51	59,92	4,01	60,34
2,34	67,68	5,01	61,40	4,51	61,68
		5,51	62,03	5,01	62,96
		6,01	63,96		

Tabela A.14 - Dados das curvas de ruptura para os corantes isoladamente.  $C_0 = 75 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $Q = 0,12 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$ ,  $L = 0,75 \text{ dm}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

RB		RO		RY	
$t \text{ (h)}$	$C \text{ (mg.dm}^{-3}\text{)}$	$t \text{ (h)}$	$C \text{ (mg.dm}^{-3}\text{)}$	$t \text{ (h)}$	$C \text{ (mg.dm}^{-3}\text{)}$
0,09	ND	0,68	ND	0,84	ND
0,18	ND	0,84	ND	1,01	3,43
0,26	ND	1,01	ND	1,09	6,66
0,34	0,36	1,09	0,07	1,18	11,47
0,38	3,35	1,18	1,09	1,26	21,75
0,40	9,98	1,26	3,98	1,34	30,05
0,43	19,24	1,34	7,91	1,43	35,07
0,45	28,55	1,43	13,26	1,51	38,53
0,48	34,78	1,51	19,12	1,68	43,54
0,50	39,29	1,59	24,13	1,84	47,20
0,53	42,12	1,68	27,77	2,01	49,54
0,55	44,49	1,84	33,81	2,34	53,34
0,58	46,19	2,01	38,18	2,68	56,01
0,60	47,59	2,18	41,41	3,18	58,87
0,63	48,95	2,51	46,26	3,68	60,75
0,65	50,33	3,01	50,91		
0,68	51,63	3,51	54,05		
0,70	54,38	4,01	56,85		
0,73	55,26	4,51	58,96		
0,78	55,80				
0,83	58,12				
0,93	60,64				
1,03	60,94				
1,13	63,48				
1,33	65,30				
1,53	65,89				



Tabela A.15 - Dados das curvas de ruptura para os corantes isoladamente.  $C_0 = 75 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $Q = 0,12 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$ ,  $L = 0,5 \text{ dm}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

RB		RO		RY	
$t \text{ (h)}$	$C \text{ (mg.dm}^{-3}\text{)}$	$t \text{ (h)}$	$C \text{ (mg.dm}^{-3}\text{)}$	$t \text{ (h)}$	$C \text{ (mg.dm}^{-3}\text{)}$
0,09	ND	0,18	ND	0,51	0,01
0,18	ND	0,34	ND	0,68	17,20
0,24	6,47	0,51	ND	0,76	27,70
0,26	13,45	0,59	3,45	0,84	35,30
0,29	23,20	0,68	14,16	0,93	40,70
0,31	32,09	0,76	24,46	1,01	44,35
0,34	38,46	0,84	31,52	1,09	47,49
0,36	42,56	0,93	36,79	1,18	49,42
0,39	45,76	1,01	39,96	1,34	52,80
0,41	47,81	1,18	45,04	1,51	55,26
0,44	49,63	1,34	48,64	1,84	58,36
0,46	51,65	1,68	53,33	2,18	60,75
0,49	52,43	2,01	56,73	2,51	62,42
0,51	54,16	2,51	60,38		
0,59	57,23	3,01	62,40		
0,68	59,31				
0,84	62,40				
1,01	64,64				
1,18	64,82				

Tabela A.16 - Dados das curvas de ruptura para os corantes isoladamente.  $C_0 = 75 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $Q = 0,18 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$ ,  $L = 1 \text{ dm}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

RB		RO		RY	
$t \text{ (h)}$	$C \text{ (mg.dm}^{-3}\text{)}$	$t \text{ (h)}$	$C \text{ (mg.dm}^{-3}\text{)}$	$t \text{ (h)}$	$C \text{ (mg.dm}^{-3}\text{)}$
0,34	3,00	1,01	0,97	1,01	8,65
0,38	7,38	1,09	2,38	1,09	12,18
0,41	12,36	1,18	3,54	1,18	16,49
0,44	17,06	1,26	5,22	1,26	20,88
0,48	21,83	1,34	7,72	1,34	23,80
0,51	26,78	1,43	10,00	1,43	27,69
0,54	31,75	1,51	5,46	1,51	31,17
0,58	36,80	1,59	16,77	1,59	34,63
0,61	41,23	1,68	19,74	1,68	38,37
0,64	44,34	1,76	22,23	1,84	44,39
0,68	46,73	1,84	25,67	2,01	47,73
0,76	50,98	1,93	29,10	2,18	50,12
0,84	54,17	2,01	30,65	2,34	52,62
0,93	56,67	2,18	35,36	2,68	55,15
1,01	58,14	2,34	38,71	3,01	58,60
1,18	61,32	2,51	40,73	3,34	59,06
1,34	65,47	2,68	42,85	3,68	60,07
1,51	64,69	3,01	46,38		
		3,34	48,92		
		3,68	50,94		
		4,01	52,85		
		4,34	55,31		
		4,68	57,08		
		5,01	57,98		

Tabela A.17 - Dados das curvas de ruptura para os corantes isoladamente.  $C_0 = 75 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $Q = 0,24 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$ ,  $L = 1 \text{ dm}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

RB		RO		RY	
$t \text{ (h)}$	$C \text{ (mg.dm}^{-3}\text{)}$	$t \text{ (h)}$	$C \text{ (mg.dm}^{-3}\text{)}$	$t \text{ (h)}$	$C \text{ (mg.dm}^{-3}\text{)}$
0,17	ND	0,51	0,00	0,51	4,23
0,24	3,61	0,70	1,16	0,70	8,08
0,27	8,20	0,77	2,04	0,79	14,65
0,31	15,17	0,84	3,46	0,87	21,91
0,34	22,91	0,93	6,86	0,96	28,21
0,37	31,75	1,00	9,70	1,05	36,24
0,41	41,56	1,08	16,50	1,13	38,05
0,44	44,92	1,17	19,88	1,22	40,32
0,47	48,00	1,24	24,62	1,30	43,22
0,51	49,93	1,32	29,09	1,45	51,52
0,59	54,24	1,41	31,33	1,75	52,42
0,67	55,98	1,48	34,70	1,93	53,46
0,76	57,78	1,56	35,68	2,10	56,03
0,84	60,35	1,72	39,82	2,43	57,25
0,92	60,34	1,95	44,27	2,75	59,26
1,01	62,01	2,19	47,27	2,86	59,46
1,09	63,78	2,37	47,06	2,98	59,67
1,17	64,26	2,70	49,47		
		3,03	52,10		
		3,35	53,57		
		3,67	54,86		
		3,72	55,93		
		3,80	55,61		
		3,98	57,04		

Tabela A.18 - Dados das curvas de ruptura para os corantes isoladamente.  $C_0 = 100 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $Q = 0,12 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$ ,  $L = 1 \text{ dm}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

RB		RO		RY	
$t \text{ (h)}$	$C \text{ (mg.dm}^{-3}\text{)}$	$t \text{ (h)}$	$C \text{ (mg.dm}^{-3}\text{)}$	$t \text{ (h)}$	$C \text{ (mg.dm}^{-3}\text{)}$
0,34	0,57	1,01	0,30	1,01	0,25
0,39	2,57	1,09	1,27	1,09	1,68
0,41	3,99	1,18	3,70	1,18	3,40
0,44	6,22	1,26	6,69	1,26	6,18
0,46	8,98	1,34	10,18	1,34	10,73
0,49	12,89	1,43	14,76	1,43	15,21
0,51	17,25	1,51	20,06	1,51	22,15
0,54	21,82	1,59	23,18	1,59	28,80
0,56	26,67	1,68	28,12	1,68	38,81
0,59	31,64	1,76	33,23	1,76	44,73
0,61	36,31	1,84	39,51	1,84	49,09
0,64	40,86	1,93	42,09	2,01	56,01
0,66	45,10	2,01	45,27	2,18	60,70
0,69	49,17	2,18	51,04	2,51	66,32
0,71	52,01	2,34	54,82	3,01	71,40
0,73	54,79	2,51	58,04	3,51	75,46
0,76	56,50	2,68	60,71	4,01	78,08
0,81	60,99	2,84	62,87	4,34	79,50
0,86	64,62	3,01	65,03	4,51	80,80
0,91	67,77	3,34	68,85		
1,01	74,53	3,68	71,22		
1,18	79,49	4,01	73,70		
1,34	82,95	4,51	76,40		
1,51	85,57	5,01	79,55		
1,68	86,37				

Tabela A.19 - Dados das curvas de ruptura para os corantes isoladamente,  $C_0 = 125 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $Q = 0,12 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$ ,  $L = 1 \text{ dm}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

RB		RO		RY	
$t \text{ (h)}$	$C \text{ (mg.dm}^{-3}\text{)}$	$t \text{ (h)}$	$C \text{ (mg.dm}^{-3}\text{)}$	$t \text{ (h)}$	$C \text{ (mg.dm}^{-3}\text{)}$
0,26	ND	0,18	ND	0,76	ND
0,33	1,68	0,51	ND	0,93	0,76
0,35	5,23	0,84	ND	1,01	7,54
0,38	9,82	1,01	2,91	1,09	19,36
0,40	16,34	1,09	9,16	1,18	33,09
0,43	23,97	1,18	16,72	1,26	50,56
0,45	33,75	1,26	23,11	1,34	58,62
0,48	44,56	1,34	30,02	1,51	69,74
0,50	56,01	1,43	37,81	1,68	77,13
0,53	64,31	1,51	46,33	1,84	82,25
0,55	69,87	1,59	52,60	2,18	89,40
0,58	73,52	1,68	58,30	2,51	94,36
0,60	78,02	1,84	65,39	3,01	99,66
0,63	81,61	2,01	71,56	3,51	102,87
0,65	82,95	2,34	78,75		
0,68	85,18	2,68	85,31		
0,73	87,73	3,01	89,52		
0,78	90,36	3,34	93,56		
0,83	93,53	3,68	96,25		
0,88	95,11	4,01	98,17		
0,93	96,00				
1,01	99,29				
1,09	101,21				
1,18	104,55				
1,34	104,80				
1,51	106,49				
1,84	109,84				

Tabela A.20 - Dados das curvas de ruptura para os corantes no efluente-modelo,  $C_0 = 75 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $Q = 0,12 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$ ,  $L = 1 \text{ dm}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

$t \text{ (h)}$	$C$ ( $\text{mg.dm}^{-3}$ )			$t \text{ (h)}$	$C$ ( $\text{mg.dm}^{-3}$ )		
	RB	RO	RY		RB	RO	RY
0,09	ND	ND	ND	0,73	68,12	34,60	54,77
0,18	ND	ND	ND	0,76	68,56	36,19	55,40
0,26	4,63	ND	0,75	0,79	69,08	37,52	57,51
0,29	39,46	ND	7,96	0,83	69,65	39,71	59,47
0,33	52,68	0,24	13,70	0,89	70,05	41,70	60,53
0,36	62,48	6,39	22,78	1,03	69,20	44,86	62,47
0,39	65,27	13,77	32,13	1,09	69,97	45,62	63,40
0,43	65,42	18,08	37,41	1,18	70,78	49,28	65,46
0,46	65,88	21,06	40,77	1,26	70,59	49,67	65,76
0,49	66,53	23,84	44,06	1,43	70,13	50,47	65,61
0,53	66,45	25,73	46,34	1,51	69,97	51,03	66,06
0,56	67,22	27,84	48,51	1,76	70,02	52,62	66,63
0,59	67,41	29,50	50,04	2,01	70,34	57,06	68,83
0,63	67,79	31,39	51,19	2,26	71,12	58,24	70,13
0,66	67,72	32,49	53,20	2,51	70,39	58,37	69,34
0,69	68,14	33,70	54,02				

Tabela A.21 - Dados das curvas de ruptura para os corantes no efluente-modelo,  $C_0 = 75 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $Q = 0,12 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$ ,  $L = 0,75 \text{ dm}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

$C$ ( $\text{mg.dm}^{-3}$ )				$C$ ( $\text{mg.dm}^{-3}$ )			
$t \text{ (h)}$	RB	RO	RY	$t \text{ (h)}$	RB	RO	RY
0,09	ND	ND	ND	0,59	67,40	34,99	56,70
0,18	ND	ND	ND	0,68	68,62	38,54	60,30
0,23	27,76	ND	7,23	0,76	68,59	40,05	61,31
0,26	52,01	2,93	18,03	0,84	68,62	42,11	62,93
0,29	60,18	8,34	26,51	1,01	69,57	48,45	67,45
0,33	61,95	12,37	31,46	1,18	69,36	49,60	67,56
0,36	63,20	15,41	35,92	1,34	69,34	50,67	68,60
0,39	64,10	18,41	39,92	1,68	70,20	55,16	70,99
0,43	64,43	20,51	42,56	2,01	70,93	59,49	74,05
0,51	66,63	27,56	50,18				

Tabela A.22 - Dados das curvas de ruptura para os corantes no efluente-modelo,  $C_0 = 75 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $Q = 0,12 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$ ,  $L = 0,5 \text{ dm}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

$C$ ( $\text{mg.dm}^{-3}$ )				$C$ ( $\text{mg.dm}^{-3}$ )			
$t \text{ (h)}$	RB	RO	RY	$t \text{ (h)}$	RB	RO	RY
0,09	ND	ND	ND	0,39	68,25	38,33	59,17
0,12	0,06	ND	ND	0,44	69,32	42,16	62,13
0,14	12,90	ND	3,05	0,51	69,30	45,71	64,64
0,17	38,28	0,45	11,29	0,59	69,49	46,73	65,43
0,19	56,15	7,28	24,46	0,68	69,37	48,49	66,39
0,22	61,62	14,04	33,05	0,76	69,98	52,03	69,03
0,24	63,89	19,76	40,18	0,84	68,73	52,95	68,26
0,27	64,99	24,00	44,82	1,01	69,43	55,92	70,59
0,29	66,15	28,06	49,23	1,18	69,75	58,21	71,73
0,32	67,34	31,66	52,58	1,34	69,92	59,90	72,33
0,34	67,26	33,91	54,92	1,51	70,33	61,75	73,50

Tabela A.23 - Dados das curvas de ruptura para os corantes no efluente-modelo,  $C_0 = 75 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $Q = 0,18 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$ ,  $L = 1 \text{ dm}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

$C$ ( $\text{mg.dm}^{-3}$ )				$C$ ( $\text{mg.dm}^{-3}$ )			
$t \text{ (h)}$	RB	RO	RY	$t \text{ (h)}$	RB	RO	RY
0,09	ND	ND	ND	0,51	65,79	23,61	42,28
0,18	4,67	ND	0,92	0,59	68,13	31,36	50,45
0,21	17,01	0,51	4,88	0,68	68,18	38,81	55,44
0,24	30,70	2,39	10,46	0,76	69,40	42,37	58,77
0,28	44,04	5,33	16,94	0,84	69,44	44,49	60,36
0,31	55,81	8,85	23,62	0,93	69,96	46,61	61,94
0,34	60,29	11,83	28,26	1,01	70,75	48,16	62,79
0,38	64,62	17,92	35,11	1,18	70,21	50,73	64,63
0,41	64,83	20,02	37,46	1,34	70,98	53,29	66,43
0,44	64,29	20,79	38,63	1,51	71,40	55,34	67,42
0,48	65,71	22,44	41,02	1,68	70,84	56,29	67,51

Tabela A.24 - Dados das curvas de ruptura para os corantes no efluente-modelo,  $C_0 = 75 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $Q = 0,24 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$ ,  $L = 1 \text{ dm}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

$C$ ( $\text{mg.dm}^{-3}$ )				$C$ ( $\text{mg.dm}^{-3}$ )			
$t \text{ (h)}$	RB	RO	RY	$t \text{ (h)}$	RB	RO	RY
0,06	ND	ND	ND	0,46	71,99	42,42	62,21
0,11	4,06	0,01	1,02	0,51	71,76	45,19	62,48
0,14	50,17	1,02	14,09	0,56	71,73	47,45	63,38
0,17	63,64	7,92	28,82	0,61	72,38	49,95	64,68
0,21	68,04	15,28	40,99	0,71	73,04	53,87	66,11
0,24	68,89	21,27	47,53	0,81	73,00	56,55	66,84
0,27	69,74	25,98	52,24	1,01	73,17	60,73	67,81
0,31	70,22	30,01	54,91	1,21	72,55	63,25	67,57
0,36	71,45	35,05	58,59	1,41	71,76	65,07	67,48
0,41	71,75	39,18	60,73	1,61	73,36	68,22	68,92



Tabela A.25 - Dados das curvas de ruptura para os corantes no efluente-modelo,  $C_0 = 100 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $Q = 0,12 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$ ,  $L = 1 \text{ dm}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

$C$ ( $\text{mg.dm}^{-3}$ )				$C$ ( $\text{mg.dm}^{-3}$ )			
$t \text{ (h)}$	RB	RO	RY	$t \text{ (h)}$	RB	RO	RY
0,18	ND	ND	ND	0,59	86,61	38,24	62,72
0,21	3,26	ND	0,70	0,68	87,76	44,77	68,22
0,24	13,57	ND	3,65	0,84	89,29	53,30	74,87
0,28	31,82	0,60	9,19	1,01	90,04	58,17	78,44
0,31	51,51	2,71	17,41	1,18	89,60	61,89	80,48
0,34	69,37	6,10	26,13	1,34	90,59	65,46	83,02
0,38	76,45	10,34	32,99	1,51	90,78	68,03	83,99
0,41	80,17	15,57	39,58	1,68	91,46	70,31	85,81
0,44	83,42	20,74	45,56	1,84	91,70	72,06	86,54
0,48	84,62	25,03	50,73	2,01	91,12	73,15	86,28
0,51	84,56	28,36	53,24				

Tabela A.26 - Dados das curvas de ruptura para os corantes no efluente-modelo,  $C_0 = 125 \text{ mg.dm}^{-3}$ ,  $Q = 0,12 \text{ dm}^3.\text{h}^{-1}$ ,  $L = 1 \text{ dm}$ ,  $dp = 8,9.10^{-4} \text{ dm}$ ,  $\text{pH} = 2$

$C$ ( $\text{mg.dm}^{-3}$ )				$C$ ( $\text{mg.dm}^{-3}$ )			
$t \text{ (h)}$	RB	RO	RY	$t \text{ (h)}$	RB	RO	RY
0,09	ND	ND	ND	0,48	111,97	49,39	88,81
0,15	5,53	ND	1,27	0,53	113,36	54,83	94,15
0,18	22,45	0,16	6,68	0,59	114,15	60,47	98,63
0,20	38,18	2,29	14,31	0,68	115,17	66,49	103,58
0,23	55,28	5,48	23,26	0,76	115,72	72,46	108,04
0,25	72,59	9,35	33,20	0,84	115,63	76,81	110,58
0,28	89,21	13,31	42,93	1,01	117,31	83,19	115,11
0,30	101,83	18,58	53,33	1,18	119,63	89,29	120,02
0,33	104,33	23,74	60,51	1,34	118,76	91,84	120,86
0,38	108,85	34,41	73,75	1,51	118,62	94,55	121,70
0,43	111,22	42,77	82,89				