

José Luciano Soares

**REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS POR ADSORÇÃO EM CARVÃO
MINERAL ATIVADO COM ALTO TEOR DE CINZAS**

FLORIANÓPOLIS

1998



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
E ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

**REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS POR ADSORÇÃO EM CARVÃO
MINERAL ATIVADO COM ALTO TEOR DE CINZAS**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial à obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador : Prof^ª. Dr^ª. Regina de F. P. M. Moreira

Co-Orientador : Prof^º. Dr. Humberto Jorge José

JOSÉ LUCIANO SOARES

FLORIANÓPOLIS

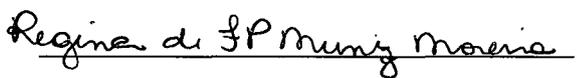
1998

**REMOÇÃO DE CORANTES TÊXTEIS POR ADSORÇÃO EM CARVÃO MINERAL
ATIVADO COM ALTO TEOR DE CINZAS**

por

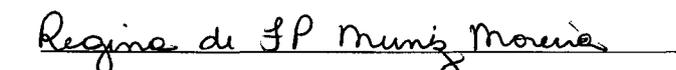
JOSÉ LUCIANO SOARES

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre
no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química.


Prof^a Regina F. P. Muniz Moreira, Dr. Sc
Orientadora


Prof. Humberto Jorge José, Dr. rer. nat.
Coordenador do CPGENQ

BANCA EXAMINADORA :


Prof^a Regina F. P. Muniz Moreira, Dr. Sc.
Presidente


Prof. Humberto Jorge José, Dr. rer. nat.


Prof. Valfredo Tadeu de Fávere, Dr. Sc.


Prof. Hugo Moreira Soares, Ph. D.

Florianópolis, 17 de Dezembro de 1998.

**Dedico essa pesquisa especialmente
à minha esposa :
Eliete Nelita de Mattos e a toda
minha família.**

AGRADECIMENTOS

Ao Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina e seus professores, pela cooperação técnica e científica concedendo condições necessárias para o desenvolvimento e conclusão deste trabalho.

À Profª Regina F. P. M. Moreira pela sua valorosa orientação, confiança, dedicação e principalmente a amizade, que além do aprofundamento em minha formação acadêmica, fez-me florescer o gosto pela pesquisa.

Ao Prof. Humberto Jorge José pela sua valorosa contribuição em minha co-orientação e apoio, fornecendo os dados da análise elementar e microscopia do adsorvente.

À CAPES, pelo suporte financeiro concedido a realização desta pesquisa.

À Indústria Química CARBOMAFRA S/A, pelo fornecimento das amostras de carvão usadas como adsorvente e a Indústria Química QUIMISA S/A, pelo fornecimento das amostras de corantes.

Ao Prof. Luismar Marques Porto, que além do apoio, esteve sempre pronto à troca de idéias e sugestões.

Ao Prof. Jaime Bellini, do Departamento de Engenharia Mecânica da UFSC, pela prestatividade nos ensaios de porosimetria de mercúrio.

Ao Prof. Leonel Teixeira Pinto, que durante a sua coordenação da pós-graduação depositou confiança no trabalho e sugeriu idéias importantes e necessárias as simulações numéricas realizadas.

Ao Edivilson Silva, secretário da pós-graduação, pela sua grande prestatividade, competência, profissionalismo, paciência e principalmente a amizade.

Ao aluno de Iniciação Científica Luciano Luckmann pelo apoio em diversos experimentos e na elaboração do SOFTWARE do modelo empregado na cinética monocomponente.

Ao aluno de Iniciação Científica Paulo Roberto de Aguiar pelo excelente trabalho realizado no preparo e caracterização das amostras de carvão.

Em especial aos Amigos Adriano Cancelier, Angelina Maria de Lima, Carlos Alberto Claumann, Ivan Georg, Leonardo Paes Rangel, Luizildo Pitol Filho, Marcelo Curtis Martins, Marcos Marcelino Mazzuco, Maria da Glória Buglione Peruch, Martha de Almeida Prado Montenegro e Patrícia Anselmo Zanotta que mostraram ser verdadeiros amigos nas mais diversas ocasiões, demonstrando o seu grande companheirismo e amizade.

A todos os demais amigos do Curso de Pós-Graduação, pelo tempo de convivência, fornecendo grande força e amizade na realização deste trabalho.

E a todas as pessoas que de uma forma ou de outra, contribuíram à sua maneira na realização e conclusão deste trabalho.

ÍNDICE

LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE FIGURAS	xi
SIMBOLOGIA	xiii
RESUMO	xv
ABSTRACT	xvi
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1. Tratamento de Efluentes Têxteis	3
2.2. Corantes utilizados na indústria têxtil	5
2.3. Remoção de corantes de efluentes por técnicas de adsorção	7
2.4. Adsorção de corantes sobre carvão ativado	9
2.5. Cinética de Adsorção	11
2.5.1. Modelo da camada limite	11
2.5.2. Modelo da difusão homogênea	13
2.5.3. Modelo da Transferência de Massa no Filme e Poro	14
2.5.3.1. Balanço na camada limite difusiva em torno das partículas	14
2.5.3.2. Balanço de massa para o interior da partícula	15
2.5.4. Método das Diferenças Finitas	16
2.5.5. Discretização do Modelo de Transferência de Massa no Filme e Poro	16
2.6. Termodinâmica de Adsorção	20
2.6.1. Isoterma de Langmuir	20
2.6.2. Isoterma de Freundlich	22
2.7. Adsorção em Coluna Empacotada	23

3. OBJETIVOS	26
4. PARTE EXPERIMENTAL	27
4.1. Materiais	27
4.2. Métodos Analíticos.....	28
4.2.1. Caracterização do adsorvente.....	28
4.2.1.1. Composição Química	28
4.2.1.2. Área Superficial e Volume de Microporos.....	28
4.2.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura	29
4.2.1.4. Porosimetria de Mercúrio.....	30
4.2.1.5. Caracterização por FTIR.....	30
4.2.2. Caracterização do corante.....	31
4.3. Ensaios.....	32
4.3.1. Cinética da adsorção em batelada.....	32
4.3.2. Isotermas de adsorção.....	32
4.3.3. Adsorção em Coluna.....	33
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1. Caracterização do Adsorvente	35
5.1.1. Análise Físicas e Químicas.....	35
5.1.2. Porosimetria de Mercúrio.....	37
5.1.3. Caracterização por FTIR.....	38
5.2. Cinética de Adsorção	40
5.2.1. Cinética de Adsorção para Sistema Monocomponente.....	40
5.2.1.1. Modelo de difusão homogênea.....	42
5.2.1.2. Modelo de difusão no filme e poro	44
5.2.2. Cinéticas de Adsorção em sistemas bicomponentes - Monoclotriazina Amarela	46
5.2.3. Cinéticas de Adsorção em sistemas bicomponentes - Monoclotriazina Vermelha	49

5.2.4. Adsorção sobre as cinzas do carvão	53
5.3. Termodinâmica.....	55
5.3.1. Isotermas Monocomponentes.....	55
5.3.2. Isotermas Bicomponentes	61
5.4. Curvas de Ruptura em Coluna de Adsorção	68
5.4.1. Sistema Monocomponente	68
5.4.2. Sistema Bicomponente.....	70
5.4.3. Simulação da Coluna para Sistema Monocomponente	71
6. CONCLUSÕES	73
7. SUGESTÕES.....	75
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76

LISTA DE TABELAS

TABELA 2. 1 - Características dos despejos do processamento do algodão (EPA, 1978).....	3
TABELA 2. 2 - Fator de Separação e tipo da isoterma	21
TABELA 4. 1 - Estrutura molecular dos corantes monoclotriazina vermelha e amarela.....	27
TABELA 4. 2 - Comprimentos de onda máximos para os corantes utilizados	31
TABELA 5. 1 - Caracterização do carvão mineral pirolisado à 600 °C.....	35
TABELA 5. 2 - Composição elementar das cinzas por fluorescência de raios - X.....	36
TABELA 5. 3 - Dados da porosimetria de mercúrio para o carvão mineral ativado	37
TABELA 5. 4 - Valores de Kf e Def para monocomponentes.	43
TABELA 5. 5 - Difusividade efetiva calculada para a adsorção de corantes	43
TABELA 5. 6 - Valores de Kf e Def simulados para adsorção monocomponente.....	44
TABELA 5. 7 - Valores de Kf e Def para adsorção em sistemas bicomponentes.	53
TABELA 5. 8 - Valores dos parâmetros de equilíbrio das isotermas dos modelos.	59
TABELA 5. 9 - Valores da entalpia de adsorção aparente.....	59
TABELA 5. 10 - Valores para os modelos Empíricos de Freundlich	66
TABELA 5. 11 - Características da coluna de adsorção para o sistema monocomponente.....	68
TABELA 5. 12 - Características da coluna de adsorção para o sistema bicomponente.....	70

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 4. 1 - Sistema de medição de área superficial.....	29
FIGURA 4. 2 - Sistema de medida das curvas de ruptura na adsorção em coluna.....	34
FIGURA 4. 3 - Foto da coluna de adsorção e equipamentos auxiliares.....	34
FIGURA 5. 1 - Micrografias do carvão ROM e carvão ROM ativado por pirólise.....	36
FIGURA 5. 2 - Porosimetria de mercúrio para o carvão mineral ativado granular	37
FIGURA 5. 3 - Espectros FTIR do carvão virgem com MCT amarela.	39
FIGURA 5. 4 - Efeito das diferentes C_0 na cinética do corante MCT amarela.....	40
FIGURA 5. 5 - Efeito das diferentes C_0 na cinética do corante MCT vermelha.....	41
FIGURA 5. 6 - Interface gráfica da simulação da cinética de adsorção monocomponente.	45
FIGURA 5. 7 - Cinética de adsorção de MCT amarela à $C_0 = 10$ ppm	46
FIGURA 5. 8 - Cinética de adsorção de MCT amarela à $C_0 = 20$ ppm.	47
FIGURA 5. 9 - Cinética de adsorção de MCT amarela à $C_0 = 30$ ppm	47
FIGURA 5. 10 - Cinética de adsorção de MCT amarela à $C_0 = 40$ ppm.	48
FIGURA 5. 11 - Cinética de adsorção de MCT vermelha à $C_0 = 10$ ppm	49
FIGURA 5. 12 - Cinética de adsorção de MCT vermelha à $C_0 = 20$ ppm	50
FIGURA 5. 13 - Cinética de adsorção de MCT vermelha à $C_0 = 30$ ppm	50
FIGURA 5. 14 - Cinética de adsorção de MCT vermelha à $C_0 = 40$ ppm	51
FIGURA 5. 15 - Efeito cinético dos corantes MCT vermelha e MCT amarela.....	52
FIGURA 5. 16 - Efeito cinético do corante MCT amarela à $C_0 = 50$ ppm sobre carvão mineral pirolisado e a cinza do carvão pirolisado como adsorventes.....	54
FIGURA 5. 17 - Efeito cinético do corante MCT vermelha à $C_0 = 50$ ppm sobre carvão mineral pirolisado e a cinza do carvão pirolisado como adsorventes.....	54
FIGURA 5. 18 - Isotermas ajustadas ao modelo de Langmuir para MCT amarela	56
FIGURA 5. 19 - Isotermas ajustadas ao modelo de Freundlich para MCT amarela.....	56
FIGURA 5. 20 - Isotermas ajustadas ao modelo de Langmuir para MCT vermelha	57

FIGURA 5. 21 - Isotermas ajustadas ao modelo de Freundlich para MCT vermelha.....	57
FIGURA 5. 22 - Comparação da capacidade de adsorção dos corantes monoclotriazina vermelha e amarela sobre carvão mineral ativado e carvão ativado comercial.....	60
FIGURA 5. 23 - Isotermas experimentais obtidas para a MCT amarela na mistura.....	61
FIGURA 5. 24 - Isotermas experimentais obtidas para a MCT vermelha na mistura.....	61
FIGURA 5. 25 - Isotermas Experimentais e ajuste pelo Modelo de Langmuir bicomponente para o corante monoclotriazina amarela a 30 °C.....	62
FIGURA 5. 26 - Isotermas Experimentais e ajuste pelo Modelo de Langmuir bicomponente para o corante monoclotriazina amarela a 40 °C.....	62
FIGURA 5. 27 - Isotermas Experimentais e ajuste pelo Modelo de Langmuir bicomponente para o corante monoclotriazina amarela a 50 °C.....	63
FIGURA 5. 28 - Isotermas Experimentais e ajuste pelo Modelo de Langmuir bicomponente para o corante monoclotriazina amarela a 60 °C.....	63
FIGURA 5. 29 - Isotermas Experimentais e ajuste pelo Modelo de Langmuir bicomponente para o corante monoclotriazina vermelha a 30 °C.....	64
FIGURA 5. 30 - Isotermas Experimentais e ajuste pelo Modelo de Langmuir bicomponente para o corante monoclotriazina vermelha a 40 °C.....	64
FIGURA 5. 31 - Isotermas Experimentais e ajuste pelo Modelo de Langmuir bicomponente para o corante monoclotriazina vermelha a 50 °C.....	65
FIGURA 5. 32 - Isotermas Experimentais e ajuste pelo Modelo de Langmuir bicomponente para o corante monoclotriazina vermelha a 60 °C.....	65
FIGURA 5. 33 - Isoterma Experimental e modelo empírico bicomponente da isoterma de Freundlich para a monoclotriazina vermelha a 30 °C.....	67
FIGURA 5. 34 - Curva de ruptura para a monoclotriazina.....	69
FIGURA 5. 35 - Curva de ruptura para mistura bicomponente.....	71
FIGURA 5. 36 - Ajuste do modelo de adsorção em coluna aos dados experimentais.....	72

SIMBOLOGIA

A	Área de Transferência de Fluxo, $[L^2]$
b	Parâmetro de afinidade de Langmuir, $[L^3/M]$
a_{ij}, b_{ij}	Parâmetros para isoterma de Freundlich bicomponente
Biot	Número adimensional de transferência de massa
C_o	Concentração inicial na fase líquida, $[M/L^3]$
C_B	Concentração na fase líquida, $[M/L^3]$
C_e	Concentração na fase líquida no equilíbrio, $[M/L^3]$
C_i	Concentração ao longo do adsorvente, $[M/L^3]$
D_{ax}	Coefficiente de dispersão axial na coluna, $[L^2/T]$
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
Def	Difusão efetiva, $[L^2/T]$
dp	Diâmetro de partícula, $[L]$
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
J	Fluxo mássico, $[M/L^2T]$
k	Constante pré-exponencial de Freundlich
Kd	Constante de afinidade de Langmuir modificada, $[M/L^3]$
Kf	Coefficiente de transferência de massa no filme em batelada, $[L/T]$
Kl	Constante de equilíbrio de Langmuir, $[L^3/M]$
Ks	Coefficiente de transferência de massa no filme na coluna de adsorção, $[T^{-1}]$
L	Comprimento total da coluna, $[L]$
LDF	Linear driving force
MCT	Abreviação de monoclotriazina
n	Expoente da isoterma de Freundlich
Pe	Número adimensional Peclet de dispersão da coluna
Pe_p	Peclet em função do diâmetro de partícula
pH	Potencial hidrogeniônico
q	Quantidade de corante adsorvida, $[M/M]$
q*	Quantidade de corante adsorvida no equilíbrio, $[M/M]$
q_e	Quantidade de corante adsorvida no equilíbrio, $[M/M]$

q_0	Quantidade máxima de corante adsorvida no equilíbrio, [M/M]
r	Raio da partícula, [L]
R	Constante universal dos gases ou raio total da partícula
Re	Número de Reynolds
R_L	Fator de separação adimensional
ROM	Run of mine
t	Tempo, [T]
T	Temperatura, [°C]
u	Velocidade axial de corante, [L/T]
V	Volume de solução de adsorbato, [L ³]
V_a	Volume de adsorvente, [L ³]
W	Massa total de adsorvente, [M]
x	Coordenada cartesiana, [L]
z	Coordenada cartesiana adimensional

Letras Gregas

ρ	Densidade do adsorvente, [M/L ³]
ε	Porosidade do leito
ε_b	Porosidade da partícula do adsorvente
τ	Tempo espacial da coluna, [T]
δ	Espessura da camada limite, [L]
ΔH	Entalpia de adsorção, [Cal]
λ_{Max}	Comprimento de onda máximo, [L]

RESUMO

Neste trabalho foi realizado um estudo termodinâmico e cinético da adsorção de corantes reativos da classe monoclotriazina das cores vermelho e amarelo em carvão mineral ativado por pirólise a 600 °C tanto em sistemas monocomponentes como bicomponentes.

Os dados cinéticos foram obtidos, sob agitação controlada de 50 rpm e temperatura constante de 35 °C para sistemas monocomponentes e bicomponentes à concentrações na faixa de 10 ppm a 50 ppm. Observou-se em misturas bicomponentes, que a presença de outro corante aumenta o tempo de equilíbrio e diminui a capacidade de adsorção devido a competição dos dois corantes nos sítios de adsorção disponíveis no carvão adsorvente. Foi determinado o coeficiente de transferência de massa no filme, K_f , e coeficiente de difusão efetiva dentro da partícula, Def , através de solução analítica da teoria da difusão homogênea e por solução numérica das equações diferenciais pelo método das diferenças finitas do balanço de massa do adsorbato no adsorvente.

Os parâmetros termodinâmicos foram determinados usando os modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich através do método estático com agitação controlada de 50 rpm em temperaturas na faixa de 30 a 60 °C. A entalpia de adsorção resultou em valores na ordem de -37 KJ / mol, indicando adsorção física e exotérmica dos corantes. A capacidade de adsorção do carvão mineral é cerca de dez vezes superior ao carvão comercial, demonstrando ser um ótimo substituto nos processos atuais de adsorção, reduzindo de forma considerável o custo do processo.

Foi analisado o comportamento em coluna empacotada para sistemas monocomponentes e bicomponentes, observando o processo de adsorção em misturas através de dados experimentais e foi simulada a adsorção do sistema monocomponente. Os resultados demonstraram que o carvão apresentou uma baixa quantidade de corante adsorvida, sendo menor que a capacidade máxima obtida nas isotermas em batelada. Para sistemas bicomponentes não é possível realizar uma separação cromatográfica, pois os dados experimentais em coluna dos dois corantes em questão, apresentaram velocidades próximas de adsorção.

ABSTRACT

In this work it was studied the thermodynamics and kinetics of adsorption of reactive dyes belonging to monochlorinetriazine class. It was accomplished the behavior of adsorption of these dyes in monocomponent and bicomponent system. The adsorbent used in this work was activated carbon, prepared from mineral coal from Santa Catarina State, Brazil, by pyrolysis at 600°C, under nitrogen atmosphere.

The kinetics data were obtained, under controlled agitation of 50 rpm and constant temperature of 35°C for monocomponent and bicomponent systems, to concentrations in the range 10 ppm to 50 ppm. The mass transfer coefficients K_f , the coefficient of mass transfer in film, and De_f , the effective coefficient in the particle, was adjusted using the model of adsorption in the film and pore diffusion. Although the equilibrium parameters showed that there are competitive and interactive effects, the mass transfer coefficients fitted to experimental data in bicomponent system showed that the kinetic of adsorption is nearly the same compared to monocomponent system.

The equilibrium data were obtained using the static method, with controlled agitation, at temperature range 30 to 60°C. The experimental data were fitted to Langmuir and Freundlich isotherms to monocomponent systems. The Langmuir equilibrium constant, K_L , was calculated to each system, and the equilibrium parameters, R_L , in the range 0 to 1, indicate favorable adsorption. The enthalpy of adsorption for the system yellow monochlorinetriazine-activated carbon is -36,9 KJ/mol and for the system red monochlorinetriazine-activated carbon is -38,6 KJ/mol, indicating physical adsorption. The maximum amount of dye adsorbed in the equilibrium was compared between the activated used and this work and a commercial activated carbon and showed the superiority of the activated carbon prepared in this work.

In the bicomponent system, it was observed that in the presence of two dyes, competitive and interactive effects modifies the equilibrium conditions and the maximum amount adsorbed is lower than in monocomponent system. The thermodynamic data were not fitted well to Langmuir ideal model, especially at high concentration of dye.

The behavior of adsorption in packed column for monocomponent and bicomponent system was evaluated, and the results showed that it not is possible separate the red and yellow dye using a adsorption column of activated carbon.

1. INTRODUÇÃO

Em Santa Catarina, o setor têxtil representa 25% das indústrias do estado, e que conseqüentemente, gera diversos tipos de resíduos industriais líquidos. Os efluentes líquidos contêm alto teor de corantes e compostos orgânicos que causam sérios problemas de poluição à vida aquática em lagos, rios e mares, sendo que esses mesmos corantes são difíceis de remover dos efluentes por serem estáveis a luz, ao calor e biologicamente não-degradáveis.

Com a implantação da ISO 14000, cujo o objetivo é a conservação do meio ambiente, criando o selo verde que impôs o compromisso com a proteção ambiental por parte dos produtores, resultando assim, num grande interesse no desenvolvimento de técnicas de tratamentos adequados a todo tipo de efluente.

Atualmente, existe um grande desenvolvimento nos processos de adsorção, que envolvem a transferência de massa de uma fase fluida para a superfície de um sólido, podendo ser aplicado com grande eficiência e economia no tratamento de efluentes têxteis. É necessário portanto, a busca de materiais de baixo custo para ser utilizado industrialmente como adsorvente.

O uso de carvão mineral ativado como adsorvente é justificável, pois as reservas totais de carvão no Brasil são da ordem de 22 bilhões de toneladas, distribuídos entre os três estados da região Sul do país. O carvão ainda tem a vantagem de ser usado posteriormente como fonte de energia após o processo de tratamento.

Deve-se salientar importante o fator custo, pois o carvão mineral bruto extraído custa em torno de US\$ 15,00 por tonelada e o carvão comercial atualmente utilizado nas indústrias custa em torno de US\$ 5,00 por quilograma. Dessa maneira, confirma-se ainda mais o empenho no estudo do uso do carvão mineral no tratamento de efluentes têxteis.

O setor industrial atual tem a consciência de que a poluição é o resultado do desperdício, dessa maneira uma otimização dos processos será mais eficaz e econômica do que um processo posterior de tratamento de resíduos. Dessa forma, preserva-se o meio-ambiente diminuindo o grau de poluição atual existente.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As indústrias têxteis consomem grandes quantidades de água e produtos químicos, em especial nos processos de tingimento e acabamento. Os reagentes químicos usados pela indústrias têxteis são muito diversos em composição química, desde compostos inorgânicos a compostos poliméricos. O Colour Index listou mais de 8000 produtos químicos que são usados somente no processo de tingimento de tecidos, entre eles várias classes de corantes, surfactantes, detergentes, ácidos, álcalis, sais, solventes e outros auxiliares (Mishra & Tripathy, 1993).

O consumo de água, específico para cada tipo de material ou produto final, é em geral bastante elevado, de modo que a indústria têxtil produz, em consequência, grande volume de efluentes, com composição bastante variada. Os efluentes da indústria têxtil contém vários contaminantes, incluindo ácidos ou álcalis, sólidos dissolvidos, compostos tóxicos e apresentam-se fortemente coloridos (Correia, Stephenson & Judd, 1994). Os efluentes líquidos são gerados em operações específicas dentro do processamento têxtil, mas em geral, podem ser separados em quatro categorias: lavagem ou pré-tratamento, alvejamento, tingimento ou estamparia e acabamento especial (EPA, 1978).

A composição média dos efluentes da indústria têxtil pode ser dada por: sólidos totais na faixa de 1000 a 1600 mg/l; DBO, de 200 a 600 mg/l; alcalinidade total de 300 a 900 mg/l; sólidos em suspensão, de 30 a 50mg/l (Braile & Cavalcanti, 1979). Essa caracterização do efluente apenas define as ordem de grandeza das características dos efluentes, pois a composição do efluente é dependente do processo e do tipo de fibra processada. No processamento de fibras de algodão, por exemplo, os despejos líquidos gerados e suas características essenciais são apresentados na TABELA 1.1 (EPA, 1978).

2.1. Tratamento de Efluentes Têxteis

Ainda não existe um método geral para a descoloração de efluentes aquosos da indústria têxtil. A maior parte das indústrias realizam processos de oxidação biológica (lodo ativado). Segundo Mishra e Tripathy (1993) o tratamento biológico não é efetivo na remoção de cor de muitos tipos de efluentes e é usado principalmente devido a alta eficiência na redução da matéria orgânica dos efluentes têxteis.

TABELA 2. 1 - Características dos despejos do processamento do algodão (EPA, 1978)

Processo	Composição	DBO (mg/l)	pH	Quantidade de água usada (l/kg processado)
Engomagem	Amidos naturais, PVA e carboximetil-celulose(CMC)	620 a 2500	7 a 9	0,5 a 7,8
Degomagem	Glicose da hidrólise do amido, PVA solúvel e CMC solúvel	200 a 5200	6 a 8	2,5 a 20,8
Cozimento	Ceras, pectinas, álcoois, gomas, óleos e graxas, detergente e soda cáustica	100 a 2900	10 a 13	2,5 a 42,6
Mercerização	Soda cáustica	50 a 800	5,5 a 14	16,7 a 309,0
Alvejamento	Agentes oxidantes: hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogênio	100 a 1700	8,5 a 12	2,5 a 124,5
Tingimento e Estamparia	Corantes e auxiliares de tingimento	60 a 600	6 a 12	41,8 a 250,6
Acabamento	Amidos, resinas, surfactantes, etc.	20 a 500	6 a 8	12,5

Métodos de clarificação primária (National Commission on Water Quality, 1975), incluindo sedimentação e flotação, não são efetivos para a remoção de cor sem tratamento químico simultâneo a esses dois processos considerados. Processos como filtração com membranas, coagulação eletrocinética e métodos de troca iônica são também empregados para remoção dos corantes dos efluentes, mas os custos desses processos são os principais obstáculos para o uso dessas técnicas (Mishra & Tripathy, 1993).

A filtração por membrana (osmose reversa) pode remover todos os tipos de corantes do efluente aquoso, produzindo uma solução de corante concentrada que deve ser depois tratada por outros métodos. O elevado custo de capital e a possibilidade de entupimento da membrana com corantes são as desvantagens deste sistema (Mishra & Tripathy, 1993).

A coagulação eletrocinética é um método economicamente possível e tem sido publicados alguns trabalhos mostrando que sulfato ferroso e cloreto férrico dão bons resultados na remoção da corantes diretos, mas não é um método adequado para remover corantes ácidos (Jida & Endo, 1968; Kamel et al., 1991). Outra desvantagem da coagulação eletrocinética é geração e a dificuldade de remover o lodo inorgânico produzido, que até então, era permitido ser enviado para os aterros públicos ou inviavelmente incinerado, pois sobraria um resíduo inorgânico não-biodegradável.

No processo de troca iônica, o efluente líquido passa através de um leito de resina de troca iônica. O processo pode remover dos efluentes tanto corantes aniônicos quanto catiônicos. Segundo Rock e Stevens (1975), um processo combinado envolvendo adsorção sobre polímeros e troca iônica, foi testado com sucesso na remoção de corantes ácidos, básicos, reativos e diretos, de efluentes aquosos, sendo o polímero regenerado com metanol. Entretanto, o processo é pouco efetivo na remoção de corantes dispersos, além do fato da regeneração do polímero, com metanol, produzir um efluente que deverá também ser tratado.

A cor, pelo menos do ponto de vista estético, é o primeiro parâmetro considerado em tratamento de efluentes. Entretanto, ainda existe falta de entendimento sobre o problema da cor em muitos aspectos. A necessidade de remoção de cor tem exigido estudo aprofundado e vários trabalhos na literatura foram publicados a respeito da descoloração dos efluentes têxteis.

O estudo experimental de Singer e Little (1975), utilizando efluentes têxteis por um teste de DBO de 21 dias, indicou que a remoção de cor é em geral menor do que 50%, mas atualmente esse valor é maior. A tratabilidade de seis corantes têxteis mostrou que os corantes

são lentamente degradados, numa extensão muito pequena e o mecanismo de remoção é a adsorção sobre microrganismos. Neste estudo foi observado que o tempo de contato não tem influência na remoção de cor e a capacidade de adsorção tem um limite (Tünay et al., 1996). Esta limitação na remoção de cor no tratamento biológico tem sido atribuída principalmente à floculação e adsorção sobre os sólidos suspensos (Porter & Snider, 1976). Alguns autores (Pagga & Brown, 1986; Grau, 1991) propõem a partir dos resultados de biodegradação aeróbica, que é improvável que os corantes sejam biodegradados e a remoção de cor observada tem sido atribuída à adsorção. Davis et al. (1982) estudou o tratamento biológico de vários efluentes coloridos da indústria têxtil e observou que há uma tendência de maior remoção de cor à medida que aumenta a carga orgânica, que é provavelmente devido a maior taxa de crescimento celular.

Os métodos combinados de tratamento dos efluentes da indústria têxtil tem sido utilizados, unindo vantagens e desvantagens dos diferentes processos, como por exemplo, a combinação do tratamento biológico por lodo ativado e métodos químicos (Lin & Chen, 1997). Outros métodos de tratamento, combinando precipitação química, oxidação química e adsorção também tem sido propostos (Tünay et al., 1996)

2.2. Corantes utilizados na indústria têxtil

No processo de tingimento de tecidos, utilizam-se vários corantes. Corantes são compostos de moléculas que compreendem dois componentes-chave: o grupo cromóforo, responsável pela cor, e o grupo funcional, que se liga às fibras do tecido. Existem centenas de corantes conhecidos na literatura, que são classificados por sua natureza química ou em termos de sua aplicação ao tipo de fibra.

Deve-se caracterizar a diferença entre corantes e pigmentos. Os pigmentos são caracterizados por serem praticamente insolúveis no meio nas quais eles são aplicados. Por outro lado, os corantes são aplicados em vários substratos (materiais têxteis, papel, couro, etc.) provenientes de um líquido, onde são completamente ou parcialmente solúveis (Zollinger, 1991).

Os corantes têxteis são classificados nas categorias:

- a) Corantes básicos: também conhecidos como corantes catiônicos. São solúveis em água. Os corantes básicos dividem-se em diversas classes químicas: azo, antraquinona, triarilmetano, triazina, oxima, acridina e quinolina (Trotman, 1975).

- b) Corantes ácidos: são também chamados de corantes aniônicos. Muitos dos corantes ácidos são sais de ácido sulfônico. Quimicamente os corantes ácidos são classificados em azo, antraquinona, trimetilmetano, xanteno, nitro, quinolina e ftalocianinas (Trotman, 1975).
- c) Corantes diretos: também chamados de corantes substantivos. São corantes aniônicos solúveis em água e diferem dos corantes ácidos e básicos por apresentarem alta afinidade por fibras celulósicas. A maioria são azo-compostos, similares a constituição dos corantes ácidos, não existindo uma clara delimitação entre as duas classes (Trotman, 1975). São aplicados em fibras celulósicas, viscose e polinósica.
- d) Mordentes: no grupo incluem-se muitos corantes naturais e sintéticos. O corante mordente se liga à fibra têxtil por meio de um mordente, o qual pode ser uma substância orgânica ou inorgânica. O mordente inorgânico mais comumente utilizado é o cromo, na forma de óxido; mordente orgânico é o ácido tânico. São aplicados no tingimento de fibras celulósicas, protéicas e poliamida (Trotman, 1975).
- e) Corantes ao enxofre: uma característica principal desta classe é presença de enxofre na molécula. São insolúveis em água, mas dissolve numa solução de sulfito de sódio ou hidrossulfito de sódio que atua como agente redutor (Trotman, 1975).
- f) Corantes de cuba: são corantes insolúveis em água e podem ser convertidos em compostos leuco-solúveis por ação de um meio alcalino (NaOH) e agente redutor, como o hidrossulfito de sódio. Esses corantes tem afinidade com a celulose, são absorvidos pela fibra e subsequentemente oxidados em presença de ar em um pigmento insolúvel no interior da fibra.
- g) Corantes azóicos: são obtidos no interior das fibras, no momento da reação de tingimento, a partir da aplicação de dois componentes, um de cada vez: naftol e uma base. Esses corantes podem ser aplicados em fibras celulósicas, seda, viscose e poliamida (Trotman, 1975).
- h) Corantes dispersos: são denominados corantes não-iônicos. São suspensões de compostos orgânicos finamente divididos insolúveis em água. São aplicados em fibras sintéticas, como poliéster, nylon, diacetato de celulose e fibras acrílicas).
- i) Corantes reativos: são compostos que contém um ou mais grupos reativos capazes de formarem ligações covalentes com um átomo de oxigênio, nitrogênio ou enxofre, de substratos como fibras celulósicas, fibras protéicas e poliamidas (Trotman, 1975).

Embora os corantes estejam presentes em pequena quantidade nos efluentes, estes compostos são muito importantes por diversas razões. Em geral, os corantes não são facilmente removíveis através dos processos tradicionais de tratamento de efluentes, possuem efeitos mutagênicos, carcinogênicos e/ou teratogênicos.

A indústria têxtil de Santa Catarina consome grandes quantidades de corantes reativos. A hidrólise dos corantes reativos representa uma reação desfavorável no banho de tingimento levando a uma menor quantidade de corante ligado covalentemente à fibra de celulose (Klancnik & Gorenssek, 1997). O mecanismo da hidrólise alcalina é o mesmo que a formação de ligações covalentes entre o corante e as fibras, e depende de vários fatores: estrutura do corante (grupo cromóforo, grupo reativo), da temperatura, do pH do meio e do estado físico da solução de corante (Klancnik & Gorenssek, 1997). A hidrólise ocorre rapidamente em pH acima de 11 e temperatura acima de 60°C, e foi observado que não ocorre hidrólise em pH próximo de 7 e temperatura na faixa de 20 a 40°C (Klancnik & Gorenssek, 1997).

2.3. Remoção de corantes de efluentes por técnicas de adsorção

A remoção de cor de efluentes de forma econômica permanece como um importante problema embora recentemente vários materiais tem sido sugeridos como adsorventes, tais como, carvão ativado, sílica gel, bauxita, madeira, derivados de celulose, *fly ash*, quitosana (Kamel, Magda & Youseef, 1991).

Carvão ativado tem sido usado com sucesso como adsorvente para a remoção de corantes dos efluentes. A adsorção dos corantes pelo sólido poroso envolve o transporte do corante da solução e a difusão das moléculas do corante para os poros do adsorvente. A performance do processo de tratamento com carvão ativado depende do tipo de carvão, além das características do efluente. Segundo Mishra e Tripathy (1993), o carvão ativado deve ser cuidadosamente selecionado para cada processo de tratamento.

Carvão ativado granular, em especial aqueles produzidos a partir do linhito (Mishra & Tripathy, 1993), são adequados para a remoção de cor e outros poluentes de efluentes. Geralmente, carvão ativado granular adsorve corantes solúveis e outros compostos orgânicos solúveis nos efluentes, e é mais efetivamente utilizado em colunas de adsorção.

Entretanto, carvão ativado granular é um material caro e a regeneração resulta em 10 a 15% de perda do adsorvente (McKay, Otterburn & Sweeney, 1980).

A habilidade da madeira para adsorver corantes aniônicos foi investigada por Poots et al. (1976) e os resultados mostraram que a adsorção de corantes ácidos é bastante eficiente, embora seja necessário um grande tempo de contato para atingir o equilíbrio. A adsorção do corante sobre a madeira se restringe à superfície externa das partículas da madeira. O custo da madeira é relativamente pequeno quando comparado à maioria dos adsorventes comerciais, como o carvão ativado comercial, e o adsorvente saturado pode ser queimado para e utilizado na geração de vapor.

Segundo Kamel et al. (1991), derivados da celulose como carbamato de celulose também tem sido utilizados com sucesso na remoção de corantes diretos. A velocidade de adsorção depende da concentração inicial do corante, da quantidade de adsorvente, do tempo de contato, da temperatura e da adição de eletrólitos.

A mistura de *fly ash* e carvão em diferentes proporções mostrou boa capacidade de adsorção de corantes catiônicos (DeJohn & Hutchins, 1975). Aumentando a porcentagem de carvão na mistura, aumentou a capacidade de adsorção do corante, devido à maior área superficial disponível para adsorção. Estudos comparativos da capacidade de adsorção e custos do carvão ativado, *fly ash* e mistura *fly ash* e carvão na proporção 1:1 mostraram que a mistura de *fly ash* e carvão podem ser utilizados em substituição ao carvão ativado.

O uso de argilas naturais, bagaço de cana e espiga de milho como adsorventes foi estudado (Nassar & El-Geundi, 1991) e mostraram-se economicamente atraentes para a remoção de cor de soluções aquosas. Estes adsorventes naturais foram recomendados como efetivos e baratos, e portanto, a regeneração do adsorvente após a saturação não seria assim tão necessária.

Sílica gel (McKay & Alexander, 1977) foi empregada para remoção de corantes básicos, porém alguns problemas foram apontados como : Reações paralelas de oxidação e a colmatação da coluna de adsorção devido ao material particulado.

A maior parte dos adsorventes naturais usados com sucesso para a adsorção de corantes dos efluentes são compostos orgânicos com grupos polares reativos, responsáveis pela ligação com os corantes iônicos.

Os adsorventes derivados da madeira ou derivados da celulose tem a vantagem de serem baratos, portanto não seria necessária a regeneração e o adsorvente saturado pode ser queimado para a geração de energia. Entretanto, apresentam o problema da hidrólise e/ou solubilização da celulose, o que acabaria por aumentar a DQO do efluente (Sun & Xiangjing, 1997; Namasivayam et al., 1996).

A quitosana derivada do biopolímero quitina presente nas cascas de camarão também é uma fonte de matéria-prima altamente renovável podendo ser utilizada na remoção de corantes de efluentes industriais (Maghami & Roberts, 1988; Smith et al., 1993). Mas existe um inconveniente, pois a quitosana na forma de flocos ou pó incha e não se comporta idealmente numa coluna empacotada, pois apresenta propriedades de intumescimento e retração, sendo necessário assim, um beneficiamento melhor elaborado (Rorrer & Hsien, 1993).

2.4. Adsorção de corantes sobre carvão ativado

Carvão ativado é ainda um dos adsorventes mais utilizados na remoção de impurezas de gases e líquidos devido a sua alta capacidade de adsorção. Os carvões ativados tem uma estrutura porosa bem desenvolvida e a alta capacidade de adsorção está associada principalmente com a distribuição de tamanho de poros, área superficial e volume de poros. A presença de microporos influencia substancialmente suas propriedades adsorptivas porque a quantidade de material adsorvido nos macroporos é desprezível em comparação àquela nos microporos (Dubinin, 1983).

Tem sido proposto (Kruppa & Cannon, 1996 e Dubinin, 1982) que os Microporos ($<20\text{Å}^{\circ}$) no carvão ativado são formados por fissuras devido a remoção completa ou parcial das lamelas grafiticas durante a ativação da estrutura microcristalina do carbono ou devido ao alinhamento não paralelo dessas camadas. Os Mesoporos ($20 - 500 \text{Å}^{\circ}$) tem formas menos regulares e compreendem os vazios entre os cristalitos onde se localizavam os compostos voláteis e carbono não-grafitizado (Miura & Hashimoto, 1983). Os Macroporos ($> 500\text{Å}^{\circ}$) também têm formas irregulares.

O controle da distribuição do tamanho de poros é um aspecto importante na preparação de carvões ativados. Geralmente, carvões ativados são principalmente microporosos, mas em aplicações em fase líquida, Meso e Macroporos são muito importantes para facilitar o acesso das moléculas do adsorbato para o interior da partícula. Vários aspectos devem ser considerados na caracterização dos carvões ativado, além da distribuição do tamanho de poros, como a análise quantitativa de grupos funcionais expostos na superfície externa, avaliação da capacidade de adsorção e determinação da heterogeneidade energética. Tem sido observado que os tamanhos de poros, que fornecem a maior capacidade de adsorção, se correlacionam com as dimensões das moléculas do adsorbato: a adsorção de pequenas moléculas se relacionam com o volume Microporoso e a adsorção de grandes moléculas (como as moléculas de corantes) se correlacionam mais diretamente com o volume de Meso e Macroporos (Kruppa & Cannon, 1996).

Carvão ativado pode ser produzido a partir de uma grande variedade de matérias primas, entre elas o carvão mineral, a partir da carbonização seguida pela ativação com dióxido de carbono ou vapor de água, à temperatura elevada. Algumas vezes, a ativação química é usada, envolvendo a reação de $ZnCl_2$ ou ácido fosfórico na estrutura do carvão gerando assim, mais sítios adsorventes. Carvões ativados com grande área superficial podem ser produzidos pelo tratamento térmico a temperaturas na faixa de 400 a 900 K (Carrasco-Marín, 1996). A ativação por pirólise aumenta o tamanho dos poros e cria novos poros, e então pode ser obtido carvão com grande área superficial, além de criar novos grupos funcionais na superfície (Lee et al., 1994).

A adsorção de compostos orgânicos de soluções aquosas sobre carvão ativado é resultado de suas propriedades hidrofóbicas do adsorvente e/ou alta afinidade dos compostos orgânicos pelo adsorvente (Chang et al., 1981). Entretanto, a natureza exata ainda não está completamente entendida. Várias substâncias são adsorvidas pelos grupos superficiais do carvão ativado (Coughlin & Ezra, 1968 e Puri et al., 1972). Mattson et al. (1969) postulou que compostos aromáticos são adsorvidos sobre carvão ativado por meio de um mecanismo que envolve grupos carbonílicos da superfície do carvão, que agem como doadores de elétrons, e os anéis aromáticos do adsorbato, que agem como receptores de elétrons.

2.5. Cinética de Adsorção

O mecanismo da adsorção de corantes sobre adsorventes porosos é semelhante ao tingimento de materiais têxteis, e pode envolver as seguintes etapas:

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

A primeira etapa da adsorção pode ser afetada pela concentração do corante e pela agitação (Sun & Xiangjing, 1997). Portanto, um aumento da concentração do corante pode acelerar a difusão dos corantes da solução para a superfície do sólido. A capacidade máxima de adsorção é obtida da isoterma de equilíbrio, e então as concentrações de equilíbrio de soluções de concentrações iniciais mais elevadas são maiores no equilíbrio, para uma mesma quantidade de sólido. A segunda etapa da adsorção é dependente da natureza das moléculas do corante e, a terceira etapa é geralmente considerada a etapa determinante, especialmente no caso de adsorventes microporosos.

A velocidade de adsorção de corantes pode ser afetada pela temperatura, pH, concentração de sais, concentração inicial, a agitação, o tamanho das partículas, distribuição do tamanho dos poros e da variabilidade do efluente (Sun & Xiangjing, 1997).

2.5.1. Modelo da camada limite

Em reatores batelada, com agitação, a remoção de substâncias dissolvidas por adsorção em sólidos é geralmente descrita por um dos seguintes mecanismos de transporte ou pela combinação deles : transferência de massa da solução na superfície externa das partículas, chamada difusão no filme (Horstmann & Chase, 1989).

Considerando que a massa de corante que entra na fase líquida no interior das partículas é igual a massa de adsorvente que sai da fase líquida externa às partículas.

$$J_b \cdot A_p = n \cdot J_p \cdot A_p$$

O produto (J . A) nos dá a variação da massa por unidade de tempo. Dividindo a variação de massa na unidade de tempo pelo volume, teremos variação de concentração na unidade de tempo:

$$\frac{dC_B}{dt} = - \frac{3 \cdot V_a \cdot K_f}{R \cdot V} \cdot (C_B - C_i) \Big|_{r=R}$$

Como é complicado medir o valor do volume do adsorvente V_a , a equação foi rearranjada da seguinte maneira :

$$\frac{dC_B}{dt} = - \frac{3 \cdot W \cdot K_f}{\rho \cdot R \cdot V} \cdot (C_B - C_i) \Big|_{r=R} \quad (01)$$

Condição inicial: $t = 0$; $C_b = C_o$

Onde W é a massa de adsorvente, Kf é o coeficiente de transferência de massa, ρ é a densidade do adsorvente, R o raio total da partícula de adsorvente, V o volume total de solução, C_B a concentração da fase líquida e C_i a concentração na fase sólida na superfície.

Pela equação 01, é possível calcular o valor de Kf, a partir da determinação da velocidade inicial de adsorção, ou seja, a sua derivada em $t=0$ quando $C_i = 0$ (superfície) ou por um ajuste juntamente com a difusão efetiva Def , aos dados cinéticos experimentais obtidos.

2.5.2. Modelo da difusão homogênea

A situação mais simples é aquela em que a velocidade de adsorção é controlada pela difusão dentro da partícula. Nestas circunstâncias, para sistemas isotérmicos e partículas esféricas considera-se que o único acúmulo acontece na fase sólida no interior dos poros, ou seja, o adsorbato do interior do poro adsorve instantaneamente, ou seja, o controle é somente por difusão interna (Ruthven, 1984) :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \text{Def} \cdot \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (02)$$

com as seguintes condições de contorno :

$$q(r,0) = q_0 ; \quad q(r,t) = q_0 ; \quad \left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{r=0} = 0$$

Onde q é a quantidade adsorvida na fase sólida, r a posição no raio em relação ao centro da partícula considerada esférica, t o tempo e Def o coeficiente de difusão efetiva.

A solução analítica geral da equação diferencial 02 é dada pela equação :

$$\frac{q}{q_e} = \frac{(C_o - C)}{(C - C_e)} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cdot \exp\left(\frac{-n^2 \pi^2 \text{Def} \cdot t}{r^2}\right) \quad (03)$$

A equação 04 abaixo, mostra que para a região de longos tempos de contato, a curva $\ln(1 - (C_o - C) / (C - C_e))$ versus t deveria ser linear com inclinação $(-\pi \cdot \text{Def} / r^2)$ e intercepto $(6 / \pi^2)$ obtendo-se os valores de Def , a partir dos gráficos cinéticos monocomponentes e bicomponentes para os primeiros instantes da adsorção.

$$\frac{q}{q_e} = \frac{(C_o - C)}{(C - C_e)} = \frac{6}{\sqrt{\pi}} \cdot \left(\frac{\text{Def} \cdot t}{r^2} \right) \quad (04)$$

2.5.3. Modelo da Transferência de Massa no Filme e Poro

O mecanismo de adsorção resulta de um estudo dos processos difusivos envolvidos.

Segundo a primeira lei de Fick, a taxa de transferência de massa por unidade de área da seção reta é proporcional ao gradiente de concentração medido na direção normal à seção.

$$J = -\text{Def} \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \quad (05)$$

2.5.3.1. Balanço na camada limite difusiva em torno das partículas

Assumindo que a variação na direção r , da concentração no interior da camada limite seja linear e que o fluxo difusivo na camada limite é igual ao fluxo difusivo para dentro dos poros, temos :

$$\frac{dC_i}{dr} = \frac{Kf}{\text{Def}} \cdot (C_r - C_{r+\Delta r}) \quad (06)$$

$$\text{Nas condições de contorno: } r = R \quad ; \quad \frac{dC_i}{dr} = \frac{Kf}{\text{Def}} \cdot (C_i - C_B)$$

$$r = R + \delta \quad ; \quad \frac{dC_B}{dr} = \frac{Kf}{\text{Def}} \cdot (C_i - C_B)$$

2.5.3.2. Balanço de massa para o interior da partícula

Para a construção do modelo, algumas suposições foram feitas :

1. A transferência de massa para o interior dos poros do adsorvente é governada pelo modelo da camada limite caracterizado pelo coeficiente de transferência de massa, K_f .
2. O adsorvente é feito de material poroso onde o soluto deve difundir-se.
3. As partículas de adsorvente são esféricas e com tamanho uniforme.
4. A adsorção é isotérmica e o comportamento de equilíbrio pode ser representado pela equação de Langmuir.

$$J_{r+\Delta r} - J_r = (- \text{Variação}) \cdot \Delta r$$

O balanço de massa fica sendo:

$$\epsilon_p \cdot \frac{\partial C_i}{\partial t} = \text{Def} \cdot \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) - \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad (07)$$

Condição inicial: $t = 0$; $C_i = 0$

Condições de contorno: $r = 0$; $\frac{\partial C_i}{\partial r} = 0$

Da equação 06 temos em : $r = R$; $\frac{dC_i}{dr} = \frac{K_f}{\text{Def}} \cdot (C_i - C_B)$

Onde q_i é a quantidade adsorvida na fase sólida, C_i a concentração na fase líquida no interior da partícula, C_B a concentração na fase líquida no seio do líquido, r a posição no raio em relação ao centro da partícula considerada esférica, t o tempo, Def o coeficiente de difusão efetiva, ϵ_p a porosidade da partícula, R o raio total da partícula e K_f o coeficiente de transferência de massa no filme.

2.5.4. Método das Diferenças Finitas

Como a concentração no interior da partícula C , varia com o raio r , podemos transformar essa função numa expansão em série de Taylor :

$$C_{r+1,t} \cong C_{r,t} + \Delta r C_r + \frac{(\Delta r)^2}{2!} \cdot C_{rr} + \frac{(\Delta r)^3}{3!} \cdot C_{rrr} + \frac{(\Delta r)^4}{4!} \cdot C_{rrrr} + \dots$$

Onde cada termo da equação diferencial 07 ou 10 pode ser substituído pelos seguintes truncamentos da série :

$$\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} = \frac{C_{r+1,t} - 2 \cdot C_{r,t} + C_{r-1,t}}{\Delta r^2}$$

$$\frac{\partial C}{\partial r} = \frac{C_{r+1,t} - C_{r-1,t}}{2 \cdot \Delta r}$$

Utilizando tempo (t) no lugar de r obtemos :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{C_{r+1,t} - C_{r-1,t}}{2 \cdot \Delta t}$$

2.5.5. Discretização do Modelo de Transferência de Massa no Filme e Poro

Considerou-se acúmulo tanto na fase líquida como fase sólida no interior dos poros, resultando na seguinte equação diferencial parcial 07 :

$$\epsilon_p \cdot \frac{\partial C_i}{\partial t} = \text{Def} \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{2}{R} \cdot \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) - \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad (07)$$

sendo: $\frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{\partial q_i}{\partial C_i} \cdot \frac{\partial C_i}{\partial t}$ definição de derivada parcial.

da Equação de Langmuir (13): $q_i = \frac{q_o \cdot b \cdot C_i}{1 + b \cdot C_i}$ $K_d = \frac{1}{b}$

$$\frac{\partial q_i}{\partial C_i} = \frac{q_o \cdot K_d}{(K_d + C_i)^2} \quad (08)$$

$$\text{Logo: } \frac{\partial q_i}{\partial t} = \frac{q_o \cdot K_d}{(K_d + C_i)^2} \cdot \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (09)$$

Substituindo a equação 09 na equação 07 tem-se :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} \cdot \left(\varepsilon_p + \frac{q_o \cdot K_d}{(K_d + C_i)^2} \right) = \text{Def} \cdot \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{2}{R} \cdot \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) \quad (10)$$

Dessa maneira, a equação 10 resulta somente em termos de concentração na fase líquida.

O número adimensional de Biot, que relaciona a influência da transferência de massa no filme e a difusão efetiva no poro é definido da seguinte relação :

$$\text{Biot} = \frac{r \cdot K_f}{\text{Def}} \quad (11)$$

Para podermos realizar uma simulação numérica, é necessário aplicar o método das Diferenças Finitas, utilizando cada truncamento nas respectivas derivadas da equação 10 obtendo :

$$\left[\varepsilon_p + \frac{q_o \cdot K_d}{(K_d + C_{r,t})^2} \right] \cdot \left(\frac{C_{r,t+1} - C_{r,t}}{\Delta t} \right) = \text{Def} \cdot \left[\frac{C_{r+1,t} - 2 \cdot C_{r,t} + C_{r-1,t}}{\Delta r^2} + \frac{2}{R} \cdot \left(\frac{C_{r+1,t} - C_{r-1,t}}{2 \cdot \Delta r^2} \right) \right]$$

Rearranjando essa equação anterior obtém-se :

$$C_{r,t+1} = \frac{\text{Def} \cdot \Delta t}{\left[\epsilon_p + \frac{q_0 \cdot K_d}{(K_d + C_{r,t})^2} \right]} \cdot \left[\frac{C_{r+1,t} \cdot (R + \Delta r) + C_{r-1,t} (R - \Delta r) - 2 \cdot R \cdot C_{r,t}}{\Delta r^2 \cdot R} \right] + C_{r,t} \quad (12)$$

Condição inicial :

$$t=0 \quad ; \quad C_{r,t} = 0$$

Condições de contorno:

- No centro :

$$r=0 \quad ; \quad \frac{\partial C_i}{\partial r} = 0$$

$$\frac{C_{r+1,t} - C_{r-1,t}}{2 \cdot \Delta r} = 0 \quad \rightarrow \quad C_{r+1,t} = C_{r-1,t}$$

Na discretização usamos t para identificarmos a linha e r a coluna da matriz construída, sendo no o último ponto da coluna : $r = 1$

Assim obtemos: $C_{2,t} = C_{0,t}$

- Na superfície :

$$r = R \quad ; \quad \frac{\partial C_i}{\partial r} = \frac{kf}{\text{Def}} (C_b - C_i)$$

$$C_{r+1,t} = \frac{kf}{\text{Def}} (C_b - C_{r,t}) \cdot 2 \cdot \Delta r + C_{r-1,t}$$

Aplicando a primeira condição de contorno (centro da partícula) na equação discretizada 10, considerando $r = 1$ obtemos :

$$C_{(1,t+1)} = \frac{2 \cdot \text{Def} \cdot \Delta t}{\left[\varepsilon_p + \frac{q_0 K_d}{(K_d + C_{(1,t)})^2} \right]} \cdot \left[\frac{C_{(2,t)} - C_{(1,t)}}{\Delta r^2} \right] + C_{(1,t)}$$

Aplicando a segunda condição de contorno (na superfície, $r = R$) na equação discretizada 10, obtemos a seguinte equação :

$$C_{(r,t+1)} = \frac{\text{Def} \cdot \Delta t}{R \Delta r^2 \left(\varepsilon_p + \frac{K_d \cdot Q_0}{(K_d + C_{(r,t)})^2} \right)} \left[\frac{2 \cdot \Delta r \cdot k_f}{\text{Def}} (C_b - C_{(r,t)})(R + \Delta r) - 2RC_{(r,t)} + 2RC_{(r-1,t)} \right] + C_{(r,t)}$$

A partir da equação acima, pode-se aplicar a mesma num programa numérico para determinar os valores dos parâmetros Def, e Kf juntamente com o modelo da camada limite pela equação 01.

2.6. Termodinâmica de Adsorção

2.6.1. Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é válida para adsorção em monocamada numa superfície que contém um número finito de sítios idênticos de adsorção (McKay, Blair & Gardner, 1982). O modelo assume energia de adsorção sobre a superfície uniforme e nenhuma transmigração do adsorbato sobre a superfície, sendo assim temos a equação semi-empírica 13 de Langmuir :

$$q = \frac{q_o \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (13)$$

Onde q_o (mg/g_{Carvão}) e b (l/g) são os parâmetros de Langmuir, q_o representa a máxima capacidade de cobertura da monocamada, b o parâmetro de afinidade e C_e a concentração na fase líquida no equilíbrio (g/l), sendo que q_o está relacionada com a constante de equilíbrio de Langmuir através da equação 14 :

$$Kl = q_o \cdot b \quad (14)$$

A constante de equilíbrio, Kl , pode ser usada para determinar a entalpia de adsorção, $(-\Delta H)$, usando a equação de Clausius-Clapeyron (McKay, Blair & Gardner, 1982).

$$Kl = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H}{R \cdot T}\right) \quad (15)$$

Valores negativos de $(-\Delta H)$ indicam que calor é liberado durante o processo de adsorção e valores positivos do calor de adsorção indicam que calor é abstraído das vizinhanças.

A forma da isoterma é uma forma de prever se a adsorção é favorável ou desfavorável (Weber & Chakravorti, 1974). Os parâmetros de Langmuir podem ser expressos em

termos de um fator de separação adimensional, R_L , definido pela equação 16 (Hall et al., 1966) podendo assim, avaliar a forma da isoterma.

$$R_L = \frac{1}{(1 + b \cdot C_0)} \quad (16)$$

O valor de R_L indica a forma da isoterma, de acordo com a TABELA 1.2.

TABELA 2. 2 - Fator de Separação e tipo da isoterma

Fator de Separação, R_L	Tipo de isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Para o modelo de Langmuir em sistemas bicomponentes, leva-se em conta a resistência do outro corante presente, a partir dos dados experimentais obtidos, demonstrado pelas seguintes equações (Rodrigues & Kerkhof, 1997) :

$$q_1 = \frac{q_{o1} \cdot b_1 \cdot C_1}{1 + b_1 \cdot C_1 + b_2 \cdot C_2} \quad (17)$$

$$q_2 = \frac{q_{o2} \cdot b_2 \cdot C_2}{1 + b_1 \cdot C_1 + b_2 \cdot C_2} \quad (18)$$

Os subíndices 1 e 2 referem-se aos parâmetros de cada corante usando os dados dos sistemas monocomponentes (puros).

2.6.2. Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich, dada pela equação 19 considera a adsorção em multicamadas e é útil para descrever a adsorção em superfícies altamente heterogêneas e, em muitos casos, fornece uma representação do equilíbrio de adsorção de um único soluto melhor do que a isoterma de Langmuir (Fritz & Schlünder, 1981), sendo que o calor de adsorção depende da concentração na fase sólida.

$$q = k \cdot C_e^{1/n} \quad (19)$$

Onde q (mg/g_{Carvão}) é a quantidade adsorvida na fase sólida, C_e a concentração na fase líquida no equilíbrio (g/l), sendo k e n os parâmetros empíricos de Freundlich.

A desvantagem desta isoterma empírica é que ela não se reduz à Lei de Henry a concentrações próximas de zero (Fritz & Schlünder, 1981) e sua aplicabilidade é restrita a um intervalo de concentração limitado. O expoente n dá uma indicação se a isoterma é favorável ou desfavorável. Valores de n no intervalo de 1 a 10 representam condições de adsorção favorável.

Uma extensão da isoterma de Freundlich para sistemas de dois solutos é proposta por Fritz e Schlünder (1981), como mostrado nas equações 20 e 21 :

$$q_1 = \frac{a_1 \cdot C_1^{b_1 + b_{11}}}{C_1^{b_{11}} + a_{12} \cdot C_2^{b_{12}}} \quad (20)$$

$$q_2 = \frac{a_2 \cdot C_2^{b_2 + b_{22}}}{C_2^{b_{22}} + a_{21} \cdot C_1^{b_{21}}} \quad (21)$$

As constantes a_1 , a_2 , b_1 , b_2 são determinadas pela isoterma de Freundlich de cada sistema monocomponente (puro) pela equação 19 e os outros parâmetros são obtidos através da correlação dos dados do sistema bi-soluto usando o método dos mínimos quadrados. A descrição da adsorção em sistemas multi-solutos deve envolver efeitos interativos e competitivos das várias espécies adsorvíveis (Fritz , Merk & Schlünder, 1981).

2.7. Adsorção em Coluna Empacotada

Na operação de adsorventes em leito fixo, o objetivo é reduzir a concentração do efluente de modo que não exceda a um valor pré-definido na saída da coluna. Inicialmente, quando o sólido não está saturado, a concentração na saída da coluna é menor do que na entrada.

Um balanço de massa diferencial para um elemento de volume na coluna empacotada resulta na equação 22 (Zanotta et al., 1998) :

$$\varepsilon \cdot D_{ax} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - u \cdot \frac{\partial C}{\partial z} = \varepsilon \cdot \frac{\partial C}{\partial t} + (1-\varepsilon) \cdot \frac{\partial \langle q \rangle}{\partial t} \quad (22)$$

Onde q (mg/g) é a concentração média de corante no adsorvente (fase sólida), C (g/l) é a concentração de corante na solução (fase líquida), ε é a porosidade do leito, D_{ax} (cm²/min) é o coeficiente de dispersão axial e u (cm/min) é a velocidade intersticial do fluido.

Fazendo-se $z = x \cdot L$, onde L é a altura (comprimento) do leito e dividindo-se a equação 22 por $u \cdot L^{-1}$, tem-se :

$$\frac{\varepsilon \cdot D_{ax}}{u \cdot L} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\varepsilon \cdot L}{u} \cdot \left[\frac{\partial C}{\partial t} + \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \cdot \frac{\partial \langle q \rangle}{\partial t} \right] \quad (23)$$

Podemos rearranjar a equação 23 da seguinte maneira :

$$\frac{1}{Pe} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial C}{\partial x} = \tau \cdot \left[\frac{\partial C}{\partial t} + \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \cdot \frac{\partial \langle q \rangle}{\partial t} \right] \quad (24)$$

Sendo Pe o número adimensional de Peclet e τ (min) o tempo espacial :

$$Pe = \frac{u \cdot L}{\varepsilon \cdot D_{ax}} \quad (25)$$

$$\tau = \frac{\varepsilon \cdot L}{u} \quad (26)$$

Utilizando-se a isoterma de Freundlich (equação 19):

$$q = k \cdot C^{1/n}$$

Para expressar a relação entre a concentração de corante na solução C , e a quantidade de corante adsorvida no sólido no equilíbrio q , sabendo que k e n são parâmetros da isoterma de Freundlich.

Por simplicidade, diversos autores (Walker & Weatherley, 1997; Yoshida & Takemori, 1997) consideram a velocidade de transferência de massa representada por uma expressão linear (equação 27) ou teoria da LDF (*Linear Driving Force*), para a variação da concentração no adsorvente com o tempo, onde K_s [min^{-1}] sendo a constante da LDF.

$$\frac{\partial \langle q \rangle}{\partial t} = K_s (q^* - \langle q \rangle) \quad (27)$$

Pela substituição da isoterma de Freundlich, tem-se que :

$$\frac{\partial \langle q \rangle}{\partial t} = K_s (K \cdot C^{1/n} - \langle q \rangle) \quad (28)$$

Substituindo-se a equação 28 na equação 24, tem-se finalmente :

$$\frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial C}{\partial x} = \tau \left[\frac{\partial C}{\partial t} + \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) K_s (K \cdot C^{1/n} - \langle q \rangle) \right] \quad (29)$$

Esse mesmo procedimento também pode ser utilizado para se obter o modelo de dispersão da coluna em função da isoterma de Langmuir (equação 13).

Tendo-se a equação 29, pode-se encontrar os valores dos parâmetros D_{ax} (incorporado ao número de Peclet) e K_s da LDF, por meio de uma simulação numérica, um ajuste aos dados experimentais obtidos na coluna de adsorção.

Como condições inicial e de contorno, foram utilizados:

Condição Inicial:

$$t = 0 \begin{cases} C = 0 \\ \langle q \rangle = 0 \end{cases}$$

Condições de Contorno:

$$x = 0 \rightarrow C = C_0 \quad t \rightarrow \infty \begin{cases} \frac{\partial C}{\partial t} = 0 \\ \frac{\partial \langle q \rangle}{\partial t} = 0 \end{cases}$$

As equações 28 e 29, com as condições inicial e de contorno desenvolvidas, foram utilizadas para simular numericamente o comportamento de adsorção de uma coluna de carvão ativado, ajustando-se os valores de K_s e D_{ax} aos dados experimentais obtidos numa adsorção para um único componente cujas características estão indicadas nos resultados da TABELA 5.11.

Segundo Leitão e Rodrigues (1995), o valor da variável adimensional Pe , responsável pela dispersão axial na coluna, pode ser calculado pelas seguintes correlações :

$$Pe_p = 0,508 \cdot Re^{0,020} \quad (30)$$

$$Pe = \frac{Pe_p \cdot L}{dp} \quad (31)$$

Onde Pe_p é o número de Peclet baseado no diâmetro de partícula, dp é o diâmetro de partícula, L o comprimento do leito de adsorvente.

O número de Reynolds Re , segundo Yoshida e Takemori (1997), é baseado na velocidade superficial e diâmetro de partícula segundo a seguinte equação :

$$Re = \frac{\rho \cdot u \cdot dp}{\mu \cdot (1 - \varepsilon)} \quad (32)$$

Onde ρ é a densidade do adsorvente utilizado, u a velocidade superficial, μ a viscosidade e ε a porosidade do leito.

3. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é determinar a eficiência da remoção de corantes reativos usados na indústria têxtil através do processo de adsorção em batelada e em coluna, tanto para sistemas monocomponentes e bicomponentes usando carvão ativado com elevado teor de cinzas.

- Objetivos específicos :
 - a) Preparar e caracterizar carvão ativado a partir do carvão mineral de Santa Catarina.
 - b) Determinar as curvas cinéticas dos corantes monocomponente e bicomponente, ajustando modelos teóricos aos resultados experimentais.
 - c) Determinar as isotermas de equilíbrio para a adsorção de corantes têxteis monocomponente e bicomponente sobre carvão ativado.
 - d) Calcular a entalpia de adsorção do processo.
 - e) Observar a influência das cinzas do carvão nas cinéticas de adsorção.
 - f) Analisar o comportamento cinético e termodinâmico numa adsorção em mistura bicomponente e comparar com os resultados dos componentes puros (monocomponentes).
 - g) Analisar as curvas de ruptura na adsorção em coluna para sistema monocomponentes e bicomponentes.

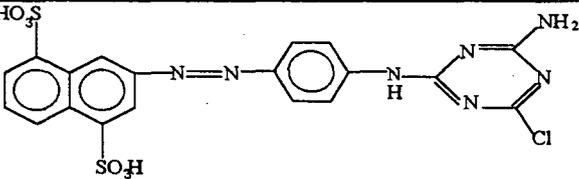
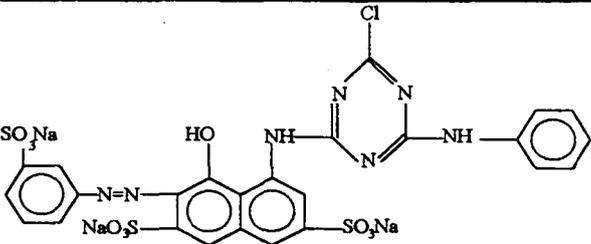
4. PARTE EXPERIMENTAL

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Desenvolvimento de Processos Tecnológicos - LDPT - no Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos - EQA - no Centro Tecnológico - CTC - da Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC.

4.1. Materiais

Neste trabalho foram utilizados corantes têxteis vermelho e amarelo, da classe reativa monoclorotriazina, fornecidos pela Quimisa S/A, Blumenau, SC. A estrutura molecular é mostrada na TABELA 4.1.

TABELA 4. 1 - Estrutura molecular dos corantes monoclorotriazina vermelha e amarela.

Corante	Estrutura Molecular	Peso Molecular, g/mol
Monoclorotriazina Amarelo		555
Monoclorotriazina Vermelho		763

O carvão mineral betuminoso utilizado como adsorvente, foi obtido da camada geológica Bonito, na Região de Criciúma, SC. O carvão foi ativado por pirólise a 600 °C, em 5 minutos, com velocidade de aquecimento de 120 °C/ minuto. O diâmetro médio do carvão mineral usado é 0,18 mm, como descrito em José e Moreira (1998).

4.2. Métodos Analíticos

4.2.1. Caracterização do adsorvente

4.2.1.1. Composição Química

A análise elementar de carbono, hidrogênio, foram realizadas pelo método CHN, o teor de enxofre foi calculado pelo método Leco e o teor de cinzas do carvão mineral foi medido pela análise imediata. Todos esses resultados foram obtidos após a ativação do carvão mineral por pirólise a 600 °C. Os quantidade dos elementos silício, alumínio, ferro, titânio, cálcio, potássio e cloro das cinzas foi realizada utilizando a análise por fluorescência de raios - X, na Central de Análises Químicas, no Departamento de Química da UFSC.

4.2.1.2. Área Superficial e Volume de Microporos

A área superficial da amostra foi medida pelo método volumétrico estático, no sistema experimental demonstrado na FIGURA 4.1, utilizando a adsorção de CO₂ à temperatura ambiente, conforme descrito por Moreira (1994). A área de microporos foi determinada através do ajuste dos resultados experimentais à equação de Dubinin-Polanyi.

Para carvões microporosos, a adsorção de gases a P/ P₀ pequenos é governada principalmente pelo tamanho dos poros e não tanto pela magnitude de sua superfície. A adsorção de CO₂ em carvões à temperatura ambiente tem-se melhor medida de área superficial, sendo preferida em substituição à adsorção de N₂ à - 196 °C. À - 196 °C o sistema microporoso dos carvões não é completamente acessível ao N₂, dando lugar à difusão ativada e/ou retração dos poros. Então a adsorção de N₂ à - 196 °C mede a área principalmente de macroporos. Quando os poros são muito maiores que o diâmetro médio da molécula de N₂ a - 196 °C, o adsorbato nitrogênio enche esses poros à pressão de vapor relativamente baixa, resultando em condensação capilar reversível antes que o volume de uma monocamada seja alcançado. Isto resulta em áreas irrealmente altas (Moreira, 1994).

Dessa forma, a adsorção a temperaturas mais elevadas é mais interessante e permite medir a área superficial real da partícula.

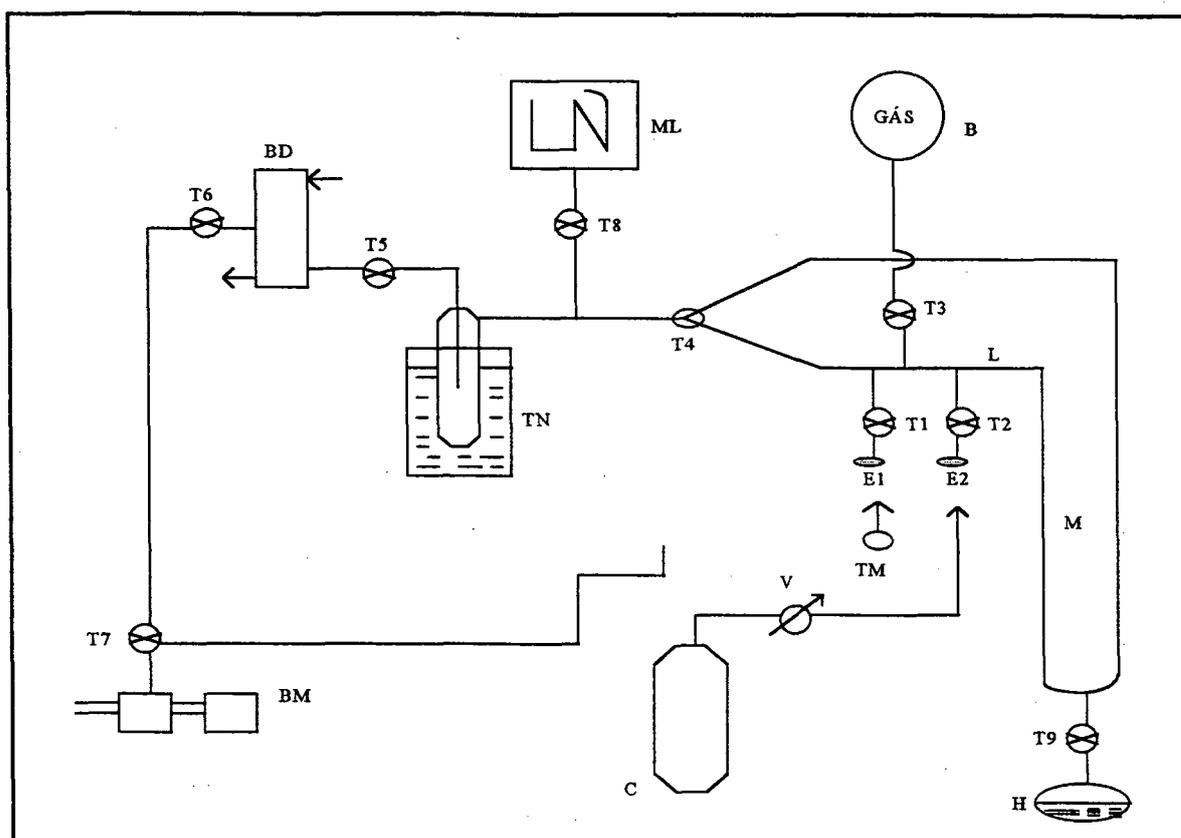


FIGURA 4. 1 - Sistema de medição de área superficial; M, manômetro de mercúrio; H, balão com mercúrio; B, balão para gás adsorbato; ML, manômetro McLeod; TN, trapping resfriado com nitrogênio líquido; BD, bomba de difusão de mercúrio; BM, bomba mecânica; T1 à T9, torneiras; E1 e E2, entradas com juntas esmerilhadas esféricas; C, cilindro de gás adsorbato; V, válvula; TM, recipiente para amostra; L, linha de vácuo.

4.2.1.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura consiste em obter uma microfotografia da estrutura física de dois tipos de amostras de carvão utilizado: Amostra de carvão antes da ativação (ROM) e amostra de carvão depois da ativação por pirólise a 600 °C, podendo assim, analisar a mudança da estrutura física do carvão ocorrida. Este ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais, no Departamento de Engenharia Mecânica, UFSC.

4.2.1.4. Porosimetria de Mercúrio

A distribuição dos tamanhos de poros foi determinada utilizando-se um porosímetro da marca MICROMERITICS, MODELO PORESIZER 9320, capaz de imprimir uma pressão de até 2000 atm à uma coluna de mercúrio. Este ensaio foi realizado no LMPT - Laboratório de Meios Porosos e Propriedades Termofísicas de Materiais, no Departamento de Engenharia Mecânica, UFSC.

Para cada pressão aplicada à coluna de mercúrio equivale a uma única penetração em poros de determinado diâmetro, dessa maneira é possível construir uma curva que correlacione o diâmetro de poros com o seu correspondente volume, de forma cumulativa. O valor do diâmetro é aquele que contribui até 50 % do volume total de poros obtidos.

4.2.1.5. Caracterização por FTIR

As amostras de adsorventes foram caracterizadas pela Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier, num espectrofotômetro da marca BOMEM, utilizado a técnica da pastilha de KBr, usando ar como referência.

Existe a relação direta do caráter de ligação entre as moléculas adsorvidas e a superfície estudadas através do infravermelho. Esta técnica vem sendo aplicada no estudo de adsorção de moléculas simples para caracterizar superfícies sólidas e foi utilizada neste trabalho para identificar possível adsorção química.

A espectroscopia no infravermelho tem sido utilizada para identificação de compostos químicos. A região do espectro eletromagnético correspondente ao infravermelho tem o comprimento entre 2,5 a 15 μ (4000 a 667 cm^{-1}) (Silverstein et al., 1994). Esta é a região onde está localizada a maior parte da energia das vibrações moleculares.

4.2.2. Caracterização do corante

A concentração dos corantes foi determinada em um espectrofotômetro UV visível digital, Modelo 724 da Shangai Optical Instrument Factory . Como a absorvância segue a lei de Lambert-Beer, pode-se obter previamente uma curva de calibração. O comprimento de onda foi selecionado para obter a máxima absorvância para os respectivos corantes (TABELA 4.2).

TABELA 4. 2 - Comprimentos de onda máximos para os corantes utilizados, λ_{Max} .

Corante	λ_{Max} , nm
Monoclotriazina Amarela	420
Monoclotriazina Vermelha	506

4.3. Ensaaios

4.3.1. Cinética da adsorção em batelada

O carvão utilizado como adsorvente era inicialmente seco em estufa da marca BIOMATIC à 110°C no mínimo 3 horas, com o objetivo de eliminar a umidade. Em seguida pesava-se, em uma balança analítica da marca GEHAKA modelo BG 440, cerca de 3,5 g de adsorvente em um Erlenmeyer de 500 ml, com 400 ml de solução aquosa de corante.

O frasco era fechado com uma rolha envolvida em filme de polietileno para evitar contaminação da mesma, e então era colocado sobre uma bandeja agitadora no interior de um banho termostático da marca LABOR, sob temperatura de 35 °C e agitação de 50 rpm, ambas controladas. O pH era medido num pHmetro da marca QUIMIS e manteve-se constante em torno de 4,0.

As curvas cinéticas foram obtidas durante 300 minutos de contato sólido-solução, a intervalos regulares de tempo, eram retiradas alíquotas de 1ml. As curvas cinéticas foram determinadas em concentrações iniciais numa faixa de 10 a 50 ppm para o componentes puros.

Na cinética de adsorção do sistema bicomponente, os valores de concentração do corante monoclotriazina amarelo e vermelha eram ajustados de modo que a concentração total de corante na solução fosse 50 ppm.

4.3.2. Isotermas de adsorção

Os dados de equilíbrio foram obtidos através do método estático, num banho termostático da marca ÉTICA, durante 24 horas para que se garantisse que o equilíbrio da solução fosse atingido. Testes prévios revelaram que a adsorção dos corantes sobre carvão é rápida, atingindo o equilíbrio em aproximadamente 10 horas (Peruch, 1997).

Em cada Erlenmeyer foi adicionado uma quantidade conhecida de massa de carvão, na faixa de 0,2 a 3,0 g, em 200 ml de solução aquosa de corante com a concentração inicial previamente conhecida (50 ppm). As isotermas foram determinadas em quatro temperaturas diferentes (30, 40, 50 e 60° C). O pH permaneceu constante, em torno de 3,5.

A quantidade de corante adsorvida no equilíbrio, q_e , em cada Erlemeyer, foi calculada pela equação 30 através de um balanço de massa, considerando que o corante que não se encontra na solução está adsorvido na fase sólida.

$$q = \frac{V \cdot (C_0 - C_e)}{W} \quad (30)$$

Onde V (l) é o volume da solução inicial, C_0 (g/l) é a concentração inicial da solução, C_e (g/l) é a concentração da solução obtida no equilíbrio e W (g) é a massa de carvão em cada Erlemeyer.

4.3.3. Adsorção em Coluna

As curvas de ruptura na adsorção em coluna foram obtidas até que todo leito fixo de carvão estivesse saturado pelo corante adsorvido.

A coluna de vidro de 1,7 cm de diâmetro era preenchida com leito de carvão de 15 cm de altura, sendo que as partículas de carvão possuíam diâmetro médio de 0,18 mm. A porosidade do leito ficou em torno de 0,44.

A solução de corantes era bombeada de um reservatório por uma bomba peristáltica da marca MASTERFLEX com um fluxo descendente para evitar a fluidização do leito. O nível de corante gotejado na coluna foi mantido constante para que a vazão de entrada e saída da coluna fossem iguais. A saída da coluna era conectada a um coletor de amostra da marca SPECTRA/CHROM CF-1 em intervalos de tempo de 30 segundos. As amostras de cada tubo de ensaio eram centrifugadas em uma centrífuga da marca PRESVAC.

As leituras de absorbância foram realizadas num espectrofotômetro UV visível digital, Modelo 724 da Shanghai Optical Instrument Factory. Para o corante puro as leituras foram realizadas no máximo comprimento de onda (TABELA 4.2) e para a mistura bicomponente foi feita duas medidas para cada um comprimento máximo de onda.

O fluxograma da descrição acima foi melhor apresentado pelas FIGURA 4.2 e 4.3, onde tem-se uma melhor idéia do funcionamento do equipamento.

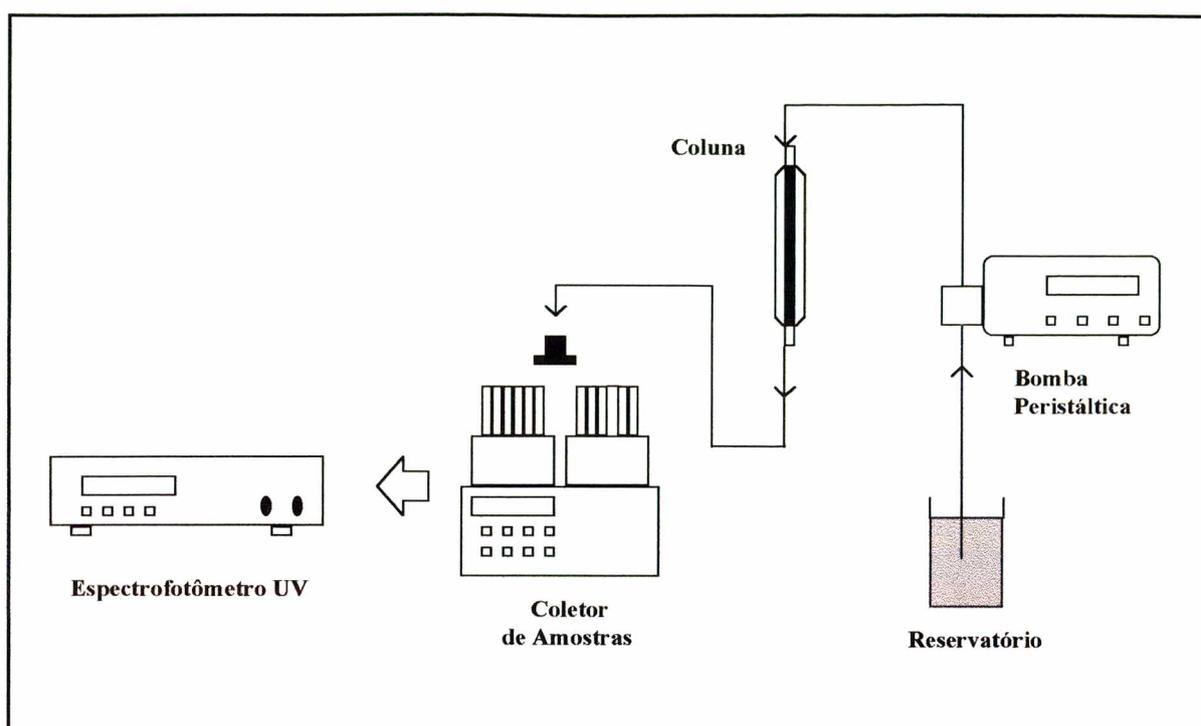


FIGURA 4. 2 - Sistema de medição das curvas de ruptura na adsorção em coluna

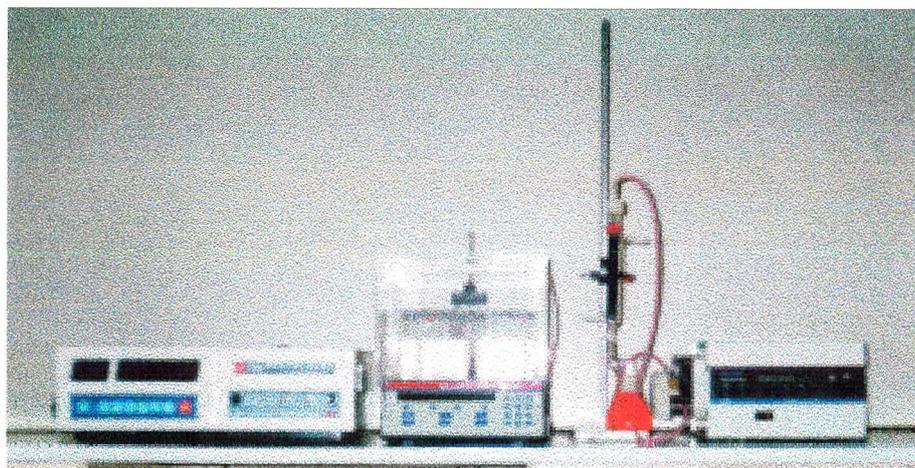


FIGURA 4. 3 - Foto da coluna de adsorção e equipamentos auxiliares.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização do Adsorvente

5.1.1. Análise Físicas e Químicas

Abaixo, temos a TABELA 5.1 onde tem-se os dados de caracterização e composição elementar do carvão ativado por pirólise à 600 °C.

TABELA 5. 1 - Caracterização do carvão mineral pirolisado à 600 °C.

Área superficial (CO ₂), m ² / g	127,7
Diâmetro de partícula, mm	0,18
Densidade(ρ), g / cm ³	1,88
Umidade (% b. s)	1,71
Material Volátil (% b. s)	17,81
Carbono Fixo (% b. s)	22,50
Análise elementar, (% b. s)	C - 28,4 H - 1,8 S - 3,0 N - 3,5 Cinzas - 60,44

O carvão mineral ativado apresenta área superficial pequena quando comparado com a área de carvões ativados comerciais e elevado teor de cinzas. O tamanho da partícula utilizado é pequeno, a fim de minimizar a resistência da transferência de massa no filme ao redor das partículas.

As cinzas encontradas são o resíduo obtido após a combustão do carvão em condições específicas, formada por óxidos resultantes da combustão da matéria mineral original no carvão. A composição elementar das cinzas foi determinada por fluorescência de raios - X, conforme a TABELA 5.2.

TABELA 5. 2 - Composição elementar das cinzas determinada por fluorescência de raios - X.

Elementos	% Peso
Si	9,1
Al	4,5
Fe	1,5
Ti	0,3
Ca	< 0,01
K	1,2
Cl	< 0,01

As cinzas são formadas principalmente por compostos aluminossilicatos, comprovado pelos elevados valores obtidos de silício e alumínio comparados aos demais elementos apresentados pela TABELA 5.2.

Na FIGURA 5.1 temos apresentadas as micrografias do carvão ROM (*Run of Mine*) antes da ativação e o carvão ativado por pirólise a 600 °C, onde se verifica a importante mudança na sua estrutura porosa devido ao tratamento térmico realizado.

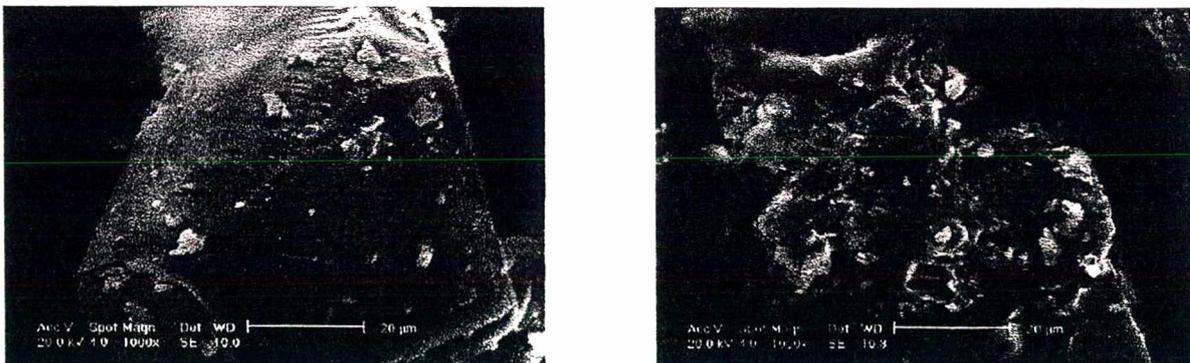


FIGURA 5. 1 - Micrografias do carvão ROM e carvão ROM ativado por pirólise a 600 °C respectivamente.

5.1.2. Porosimetria de Mercúrio

Os resultados do ensaio de porosimetria de mercúrio para o carvão mineral ativado por pirólise à 600 °C encontram-se na TABELA 5.3 e FIGURA 5.2.

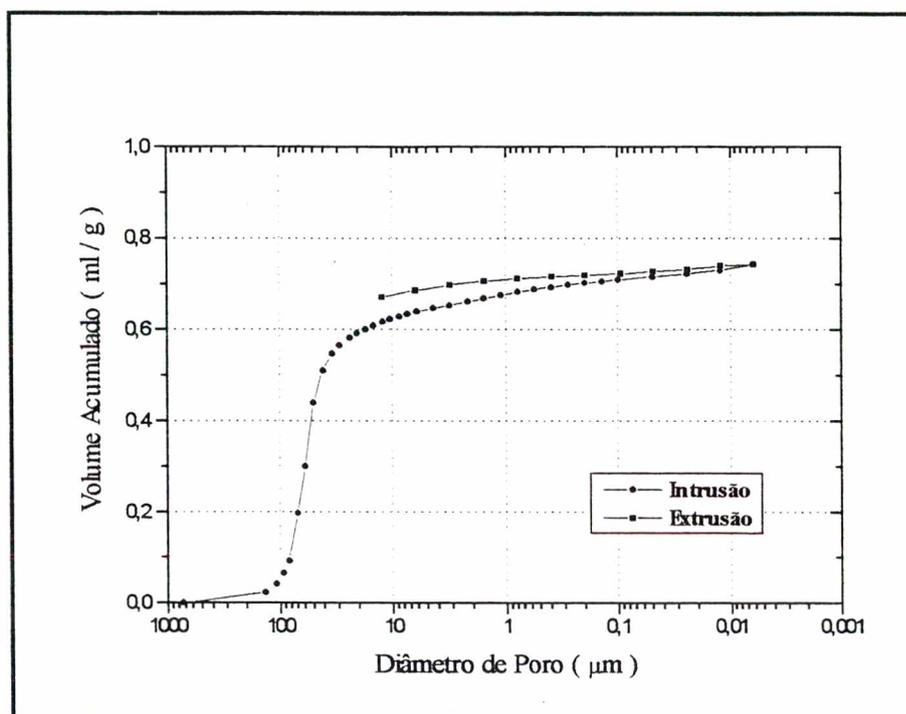


FIGURA 5. 2 - Porosimetria de mercúrio para o carvão mineral ativado granular, $d_p = 0,18\text{mm}$.

TABELA 5. 3 - Dados da porosimetria de mercúrio para o carvão mineral ativado, $d_p = 0,18\text{mm}$.

Volume Total de Penetração, ml/g	0,7423
Área Total dos Poros, m^2/g	8,6760
Diâmetro Médio dos Poros, $(4V/A)$, μm	0,3422
Massa Específica 'Bulk', g/ml	0,8222
Massa Específica Aparente, g/ml	2,1100

Por esse método nota-se que não é possível medir poros com diâmetros menores que 60 \AA , e como o ensaio de área superficial com CO_2 sobre carvão mostrou que o adsorvente utilizado é microporoso, não é possível determinar com exatidão o valor do diâmetro médio dos poros somente com esse tipo de ensaio.

Nesse ensaio foram encontrados problemas na intrusão do mercúrio, pois a medida que a pressão no porosímetro aumentava, o carvão ficava sobrenadante sobre o mercúrio, mascarando os resultados obtidos e resultando em valores de diâmetro de poros da ordem de grandeza do diâmetro das partículas de carvão, como pode ser observado na FIGURA 5.2. Assim, para o cálculo do diâmetro médio dos poros, foram utilizados os dados do ensaio referentes a poros menores que 1 / 10 do tamanho da partícula.

5.1.3. Caracterização por FTIR

A espectrofotometria de infravermelho possui a finalidade de observar mudanças espectroscópicas no sólido após a adsorção e antes da mesma, no estado sólido. Os espectros de adsorção FTIR das amostras foram tomados na região de 4000 a 400 cm^{-1} . A FIGURA 5.3 mostra os espectros FTIR do corante monoclotriazina amarelo, do carvão saturado com monoclotriazina amarela obtido dos experimentos de equilíbrio de adsorção a 30°C e 40 °C. Os espectros das amostras de carvão saturadas com monoclotriazina amarela, a 30 °C e 40 °C, são apresentados como espectros diferença dos espectros da amostra saturada e do carvão ativado original.

As aminas primárias apresentam duas bandas características: uma perto de 3500 cm^{-1} e outra próxima a 3400 cm^{-1} , como observado na FIGURA 5.3, que representa a amostra de carvão ativado saturado com MCT amarelo obtido a 40°C. No espectro da FIGURA 5.3, essa banda de pequena intensidade parece estar encoberta pela banda de -OH, devido provavelmente à água de umidade. No espectro da amostra saturada a 30°C, não foi observada a banda atribuída ao grupo amino primário. As aminas secundárias mostram uma banda simples na região de 3350 a 3310 cm^{-1} , que não aparece claramente na FIGURA 5.3. Esse resultado indica que, no experimento a 30°C o grupo amino primário está envolvido na adsorção, enquanto que no experimento a 40°C, o grupo amino não está envolvido na adsorção. As demais bandas que aparecem no carvão saturado com o corante a 30°C também aparecem no carvão saturado a 40°C, indicando que as demais ligações envolvidas na adsorção a essas duas temperaturas são semelhantes.

Abaixo na FIGURA 5.3, temos apresentado os espectros por FTIR dos três tipos de amostras utilizadas : Monoclorotriazina amarelo puro, Monoclorotriazina amarelo sobre carvão ativado obtido no equilíbrio a 30°C e 40°C

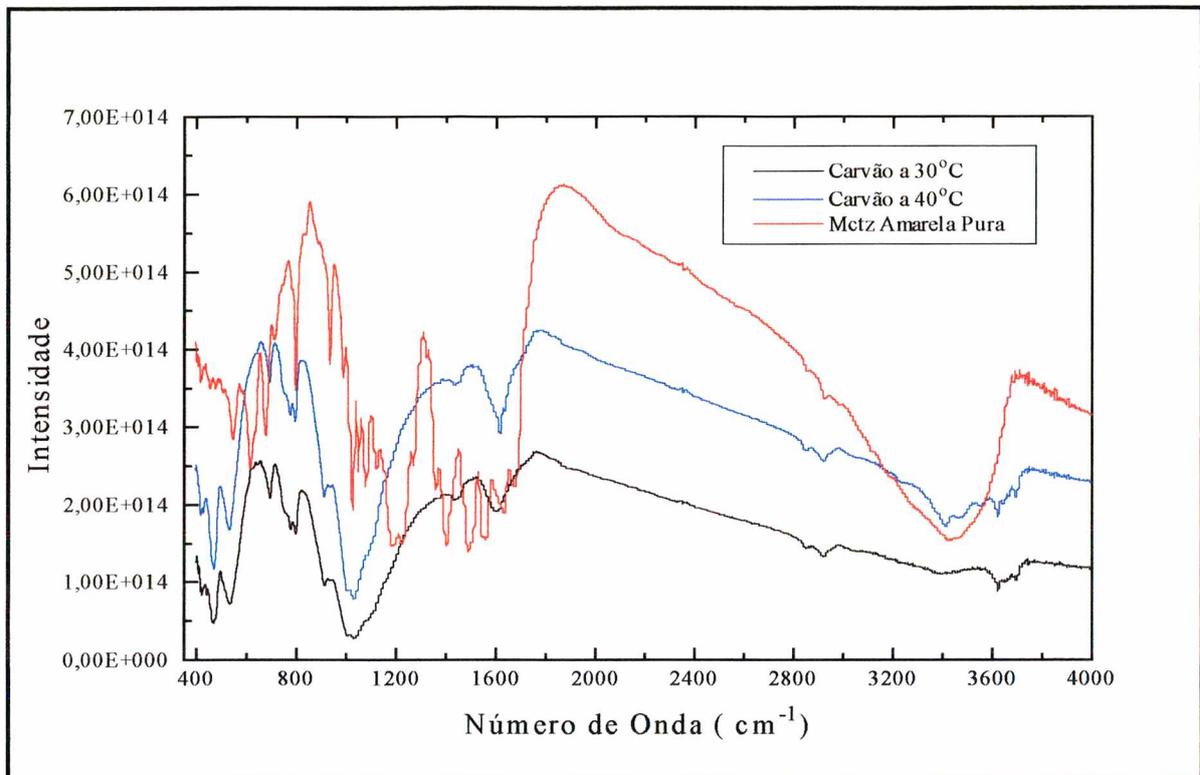


FIGURA 5. 3 - Espectros FTIR do carvão virgem, carvão saturado, a 30 °C e 40 °C com o corante monoclorotriazina amarela.

5.2. Cinética de Adsorção

Os resultados cinéticos serão apresentados em curvas de concentração do corante na fase líquida em função do tempo. Foi realizada um estudo cinético de adsorção dos corantes monocomponentes e bicomponentes, num tempo de duração de 300 minutos. Os ensaios foram realizados com concentrações iniciais de 10 a 50 ppm, à temperatura de 35 °C. A cinética de adsorção monocomponente foi comparada com o sistema bicomponente e finalmente comparou-se a cinética de adsorção sobre carvão ativado com a cinética de adsorção sobre as cinzas.

5.2.1. Cinética de Adsorção para Sistema Monocomponente

As cinética de adsorção para sistema monocomponente foi realizada com os corantes reativos monoclotriazina amarela e a monoclotriazina vermelha. Para cada corante reativo, a concentração variou de 10 a 50 ppm, a temperatura de 35 °C.

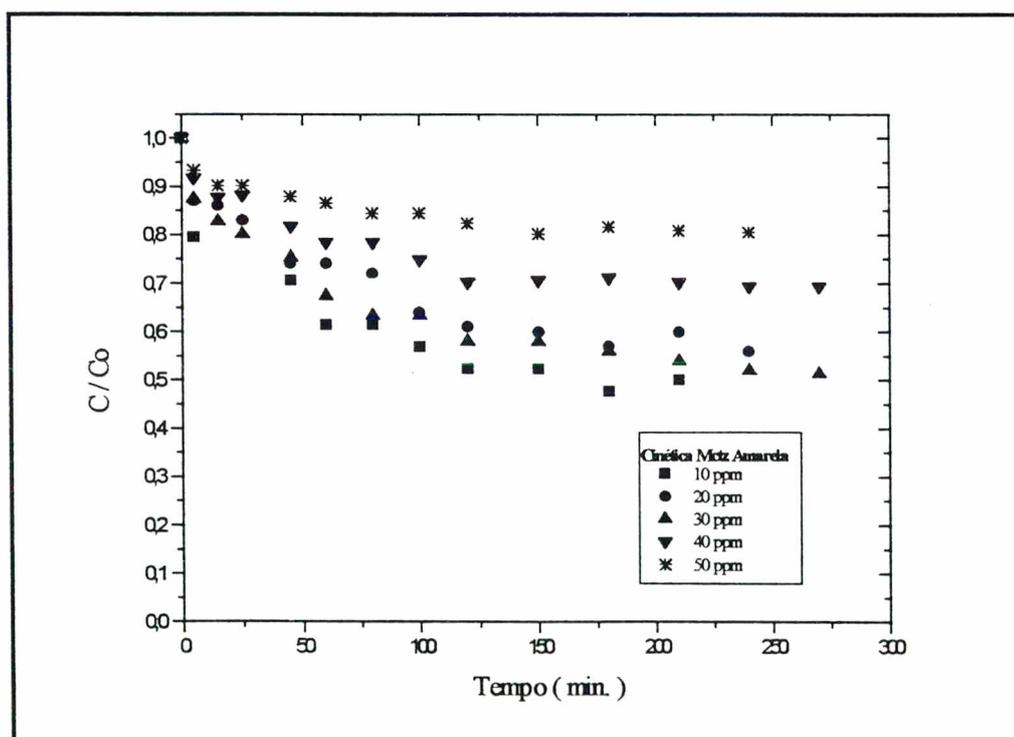


FIGURA 5. 4 - Efeito das diferentes concentrações iniciais na cinética do corante monoclotriazina amarela ($d_p = 0,18$ mm, $W = 3,5$ g e $T = 35$ °C).

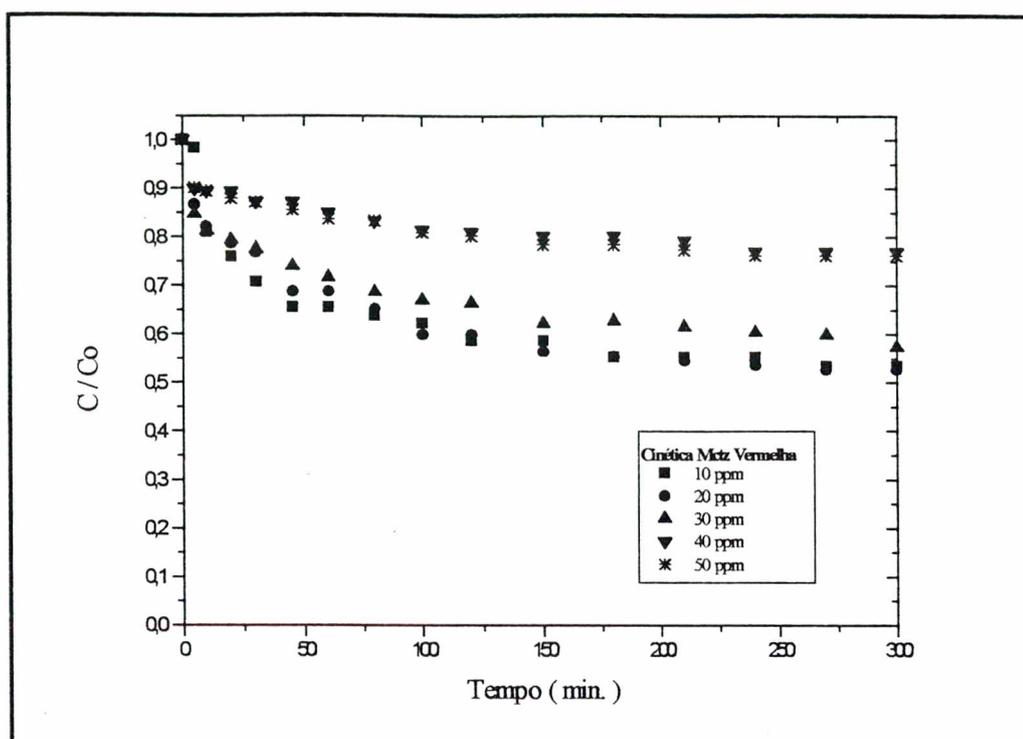


FIGURA 5. 5 - Efeito das diferentes concentrações iniciais na cinética do corante monoclotriazina vermelha ($d_p = 0,18$ mm, $W = 3,5$ g e $T = 35$ °C).

A etapa de rápido decaimento das cinéticas é governada pela difusão na camada limite e o restante da curva onde a velocidade é menor tem-se forte influência da difusão interna. A concentração inicial do soluto é importante uma vez que dada massa de adsorvente pode adsorver somente uma quantidade limitada de corante. Portanto, quanto maior a concentração inicial da solução, menor será o volume que uma dada massa de adsorvente pode purificar. É aparente (FIGURAS 5.4 e 5.5) que dois processos de difusão tem um papel importante durante o processo de adsorção. O primeiro mecanismo de difusão é rápido pois temos a difusão na camada limite, seguido pela difusão dos solutos dentro dos poros e capilares da estrutura do carvão. Este comportamento é observado em vários processos de adsorção de diversos corantes e outros compostos orgânicos sobre carvão ou outros adsorventes porosos (Banerjee, Cheremisinoff & Cheng, 1997; Al-Duri & McKay, 1992; McKay, Otterburn & Sweeney, 1980).

Observa-se nas FIGURAS 5.4 e 5.5 que quanto maior a concentração, as curvas decaem mais suavemente e a adsorção fracional é baixa. Entretanto, para baixas concentrações a adsorção inicial é rápida, indicando uma rápida interação do corante com o carvão para

concentrações diluídas, assim como observado por diversos autores (McKay 1982; Sun & Xiangjing, 1997; Namasivayam, 1996; McKay, Otterburn & Sweeney, 1980).

Após os instantes iniciais da adsorção, a velocidade diminui, devido à difusão do soluto na estrutura interna do adsorvente. Beck e Schultz (1970) relacionaram a difusão interna com a razão entre o diâmetro molecular do adsorbato e o diâmetro do poro do adsorvente. Assim, a distribuição do tamanho de poros, influenciará na difusividade efetiva, considerando-se a possibilidade do corante se difundir nos macros ou microporos (Peell et al., 1981). Al-Duri e McKay (1992) propuseram que a difusividade intrapartícula e a porosidade do adsorvente são interdependentes e observaram decaimento exponencial da difusividade efetiva a medida que aumenta concentração inicial de corante.

O coeficiente de difusão efetivo, Def , depende da porosidade da partícula, do diâmetro do poro, da tortuosidade e da natureza das espécies que se difundem. A difusão de moléculas adsorvidas ao longo das paredes dos poros, chamada difusão superficial, também pode contribuir no fluxo difusivo. A difusão superficial é particularmente importante na adsorção de gases e vapores sobre sólidos. Para a adsorção de solutos em solução aquosa, a migração superficial é menos importante, e a resistência à difusão interna geralmente domina o processo de transferência (McCabe, Smith & Harriott, 1993).

A dependência do coeficiente de difusão efetivo, Def , com a concentração, tem sido atribuída por alguns autores, à migração superficial nas paredes do poro (Al-Duri & McKay, 1992).

5.2.1.1. Modelo de difusão homogênea

Os dados experimentais dos sistemas monocomponentes, foram ajustados ao modelo de difusão homogênea na partícula, conforme a equações 01 e 04, ou seja, através de uma solução analítica e os coeficientes de difusão efetivos são calculados e aparecem na TABELA 4.4.

TABELA 5. 4 - Valores de Kf e Def para monocomponentes.

C _o (ppm)	Monoclotriazina Amarela			Monoclotriazina Vermelha		
	Kf (x 10 ⁴) (cm / min)	Def (x 10 ⁸) (cm ² / min)	N ^o Biot	Kf (x 10 ⁴) (cm / min)	Def (x 10 ⁸) (cm ² / min)	N ^o Biot
10	262	7,22	3265	23	4,27	485
20	158	5,42	2625	171	5,74	2678
30	159	5,50	2602	200	3,94	4569
40	106	3,86	2473	132	1,15	10339
50	87	1,64	4771	129	1,48	7860

Observa-se que os coeficientes de difusão Def para os sistemas monocomponentes apresentaram valores na mesma ordem de grandeza, apresentando um valor médio de $4,73 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{min}$ para o corante monoclotriazina amarela e $3,32 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{min}$ para o corante monoclotriazina vermelha. A TABELA 5.5 mostra alguns valores de Def obtidos em diversos trabalhos publicados na literatura.

TABELA 5. 5 - Difusividade efetiva calculada para a adsorção de corantes sobre sólidos porosos.

Corante	Adsorvente	Def (cm ² /min)	Referência
Vermelho disperso CI-60	Carvão ativado pulverizado	$8,28 \cdot 10^{-9}$	Yeh & Thomas, 1995
Azul astrazone	Sílica	$1,26 \cdot 10^{-6}$	McKay, Otterburn, Sweeney, 1980
BB69	Bagaço de cana	$6,6 \cdot 10^{-7}$	Al-Duri et al., 1990
AB25	Bagaço de cana	$3,6 \cdot 10^{-7}$	Al-Duri et al., 1990
Vermelho básico 22	Carvão ativado granular	$9,0 \cdot 10^{-5}$	Al-Duri & McKay, 1992

O coeficiente de difusão no filme mostrado na TABELA 5.4, calculado a partir da inclinação da inicial da curva de concentração versus tempo, é dependente da agitação do sistema. Em geral Kf aumenta a medida que aumenta a agitação, uma vez que a espessura do filme ao redor da partícula diminui. Apesar de que em diversos trabalhos Kf seja avaliado a partir da

inclinação inicial da curva de concentração versus tempo (Al-Duri et al., 1990), como neste trabalho os primeiros valores de concentração encontrados foram medidos a 10 minutos de tempo de contato, é provável que eles contenham uma grande parcela de erro experimental.

Os valores de Def encontrados através da utilização do modelo de difusão homogênea são próximos quando comparados com sua ordem de grandeza aos valores encontrados na literatura para outros sistemas corante/adsorvente. Entretanto, a dependência de Def com a concentração inicial não é prevista no modelo, além do fato do modelo se aplicar a sistemas onde a resistência à difusão no filme é desprezível.

Com o objetivo de contornar as limitações do modelo de difusão homogênea, foi também ajustado o modelo de difusão no filme e nos poros.

5.2.1.2. Modelo de difusão no filme e poro

A partir do modelo das equações 01, 10 e 11 para sistemas monocomponentes, através de um programa em DELPHI 3.0, apresentando uma interface gráfica, utilizou-se o método das diferenças finitas nessas respectivas equações diferenciais, para simular os valores dos dados experimentais e estimar os valores dos coeficientes de transferência de massa, Kf, e difusão efetiva intrapartícula, Def, conforme apresentado na TABELA 5.6.

TABELA 5. 6 - Valores de Kf e Def simulados para adsorção dos sistemas monocomponentes.

C _o (ppm)	Monoclotriazina Amarela			Monoclotriazina Vermelha		
	Kf (x 10 ⁴) (cm / min)	Def (x 10 ⁸) (cm ² / min)	Nº Biot	Kf (x 10 ⁴) (cm / min)	Def (x 10 ⁸) (cm ² / min)	Nº Biot
10	10,0	25,0	36	6,5	5,6	104
20	4,0	7,0	51	4,0	4,0	90
30	6,0	10,0	54	6,5	2,0	292
40	2,0	4,0	45	3,0	0,7	415
50	1,5	1,0	135	3,0	1,0	284

Observa-se na TABELA 5.6 a tendência de Def diminuir a medida que aumenta a concentração, tanto para o corante MCT amarelo quanto para o corante MCT vermelho. O valor médio para Def do corante amarelo é $9,4 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{min}$, que comparado com o resultado obtido no ajuste do modelo de difusão homogênea ($4,73 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{min}$) é bastante coerente, considerando-se as limitações do modelo de difusão homogênea. Para o corante vermelho, o valor médio obtido no ajuste do modelo de difusão no filme e poro é $2,7 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{min}$, sendo próximo do valor médio obtido no ajuste do modelo de difusão homogênea ($3,32 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{min}$). Este fato sugere que a resistência à difusão no filme ao redor das partículas é baixa e que a resistência à difusão nos poros da partícula controla a velocidade de adsorção, que pode ser confirmado com os altos valores do número de Biot calculados. Dessa maneira, o modelo da difusão homogênea pode ser empregado com segurança e mais simplicidade devido o alto controle da difusão interna.

Na FIGURA 5.6 , pode-se observar a interface gráfica em DELPHI 3.0 do programa utilizado na cinética de adsorção monocomponente.

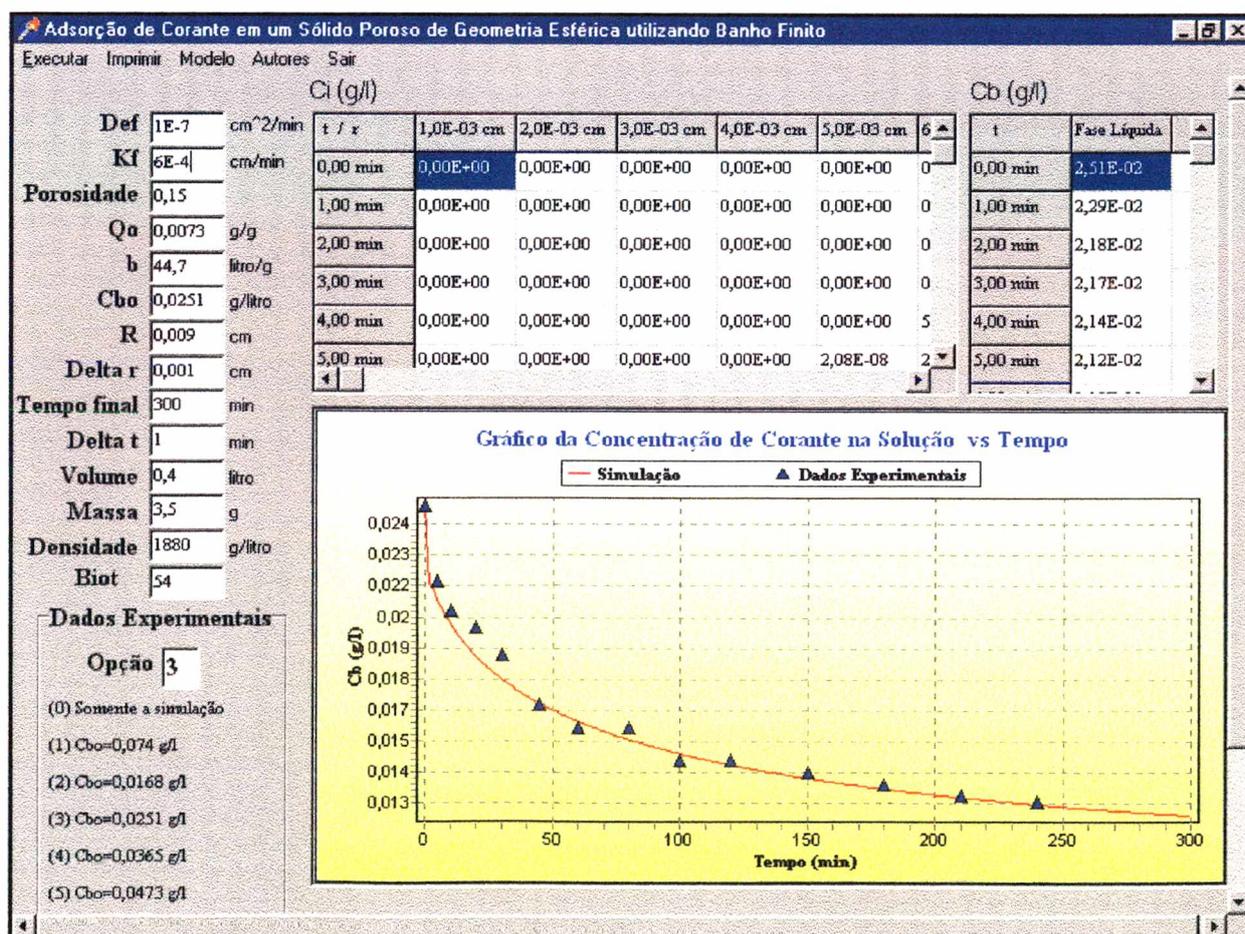


FIGURA 5. 6 - Interface gráfica da simulação da cinética de adsorção monocomponente.

5.2.2. Cinéticas de Adsorção em sistemas bicomponentes - Monoclotriazina Amarela

Os ensaios cinéticos em mistura bicomponente foram realizados com diferentes concentrações iniciais constantes de corante.

Das FIGURAS 5.7 a 5.10 são apresentadas as cinéticas para concentrações fixas para a monoclotriazina amarela.

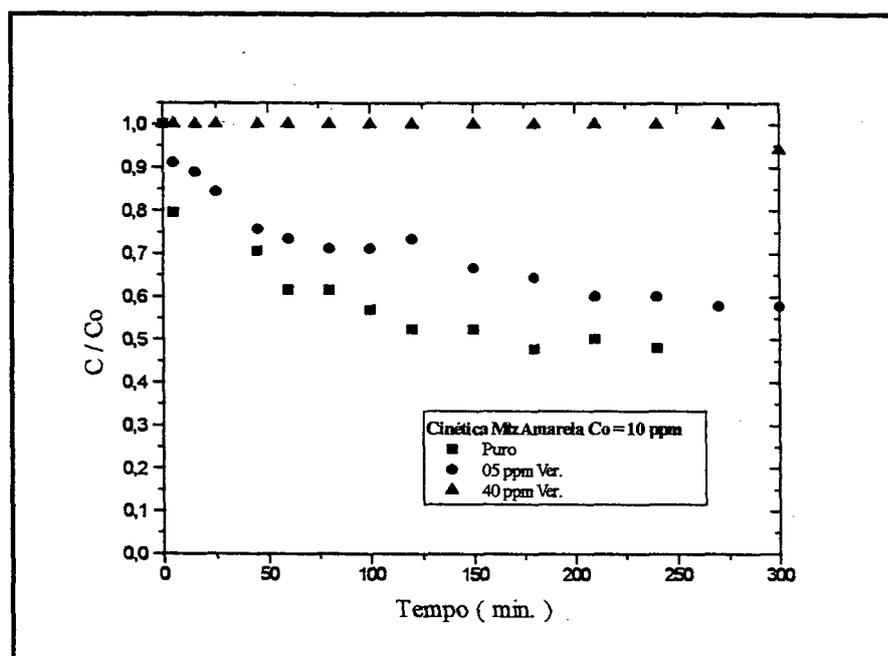


FIGURA 5.7 - Cinética de adsorção de MCT amarela à $C_0 = 10$ ppm em diferentes concentrações iniciais de MCT vermelha sobre carvão mineral ($d_p = 0,18$ mm e $T = 35$ °C).

Observa-se na FIGURA 5.7 que quando a concentração inicial do corante monoclotriazina vermelho é 40 ppm, o corante monoclotriazina amarelo a concentração inicial de 10 ppm não adsorve, pois acontece uma rápida saturação dos sítios adsorventes do carvão pelo corante com maior concentração inicial.

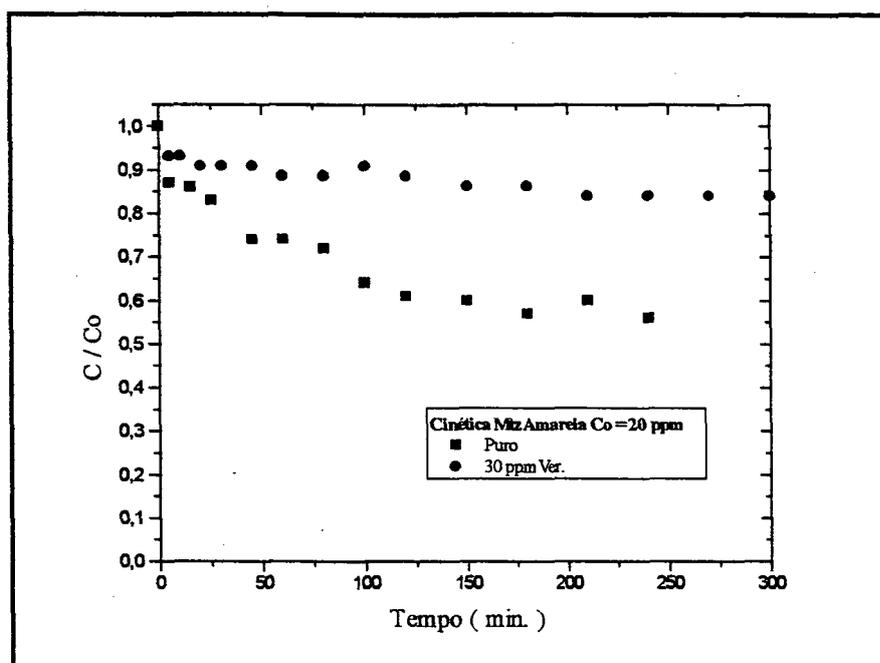


FIGURA 5. 8 - Cinética de adsorção de MCT amarela à $C_o = 20$ ppm em diferentes concentrações iniciais de MCT vermelha sobre carvão mineral ($d_p = 0,18$ mm e $T = 35$ °C).

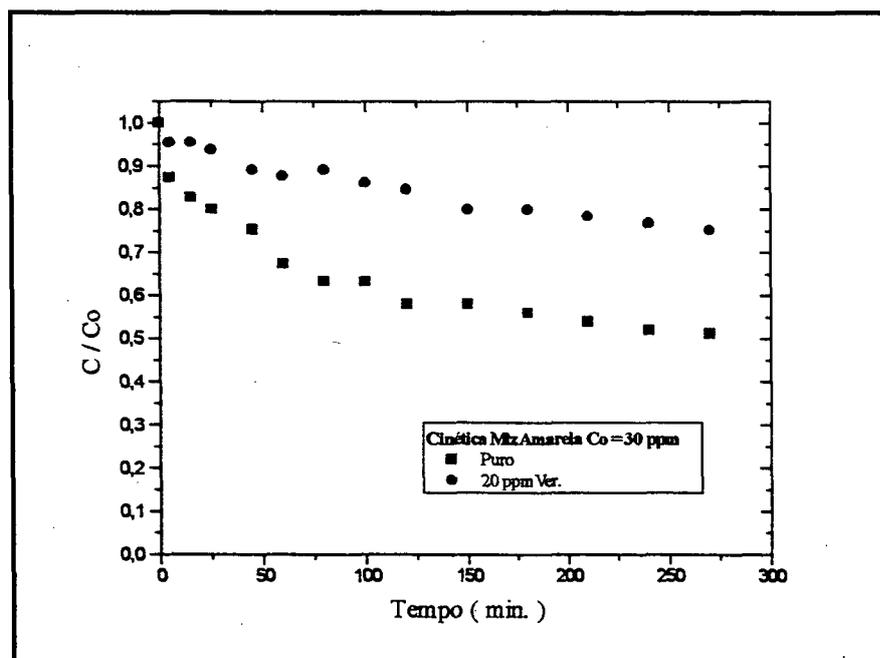


FIGURA 5. 9 - Cinética de adsorção de MCT amarela à $C_o = 30$ ppm em diferentes concentrações iniciais de MCT vermelha sobre carvão mineral ($d_p = 0,18$ mm e $T = 35$ °C).

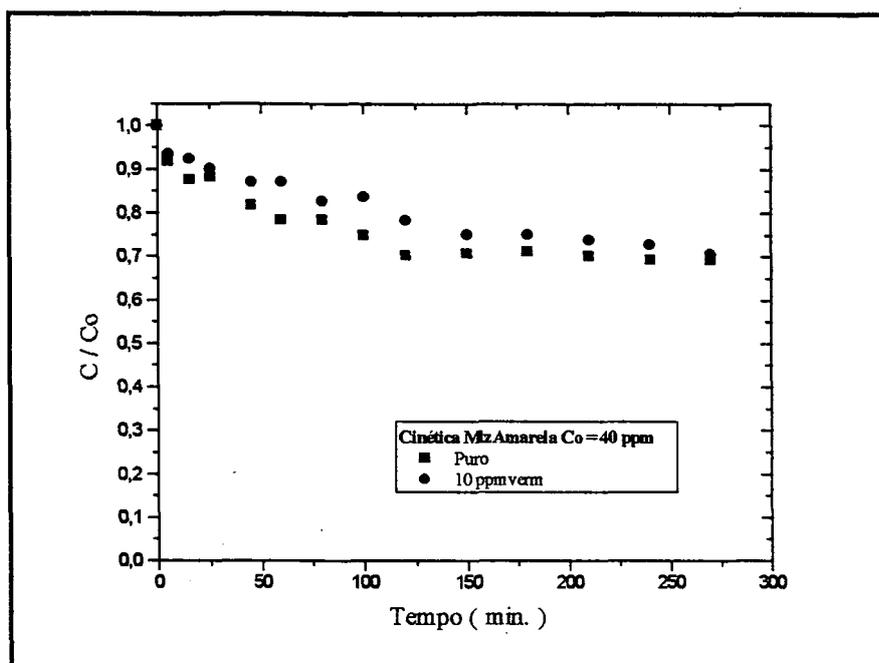


FIGURA 5. 10 - Cinética de adsorção de MCT amarela à $C_0 = 40$ ppm em diferentes concentrações iniciais de MCT vermelha sobre carvão mineral ($d_p = 0,18$ mm e $T = 35$ °C).

Observou-se nas FIGURAS 5.7 a 5.10, que em todas as concentrações iniciais avaliadas para a monoclotriazina amarela, a sua concentração decai rapidamente nos primeiros 50 minutos e depois lentamente atinge o equilíbrio em cerca de 2 horas.

Nas cinéticas da monoclotriazina amarela a presença do outro corante monoclotriazina vermelha, resulta numa menor velocidade de adsorção, devido também a ocupação dos sítios do adsorvente por esse mesmo corante.

5.2.3. Cinéticas de Adsorção em sistemas bicomponentes - Monoclotriazina Vermelha

Das FIGURAS 5.11 a 5.14 são apresentadas as cinéticas para concentrações fixas para a monoclotriazina vermelha.

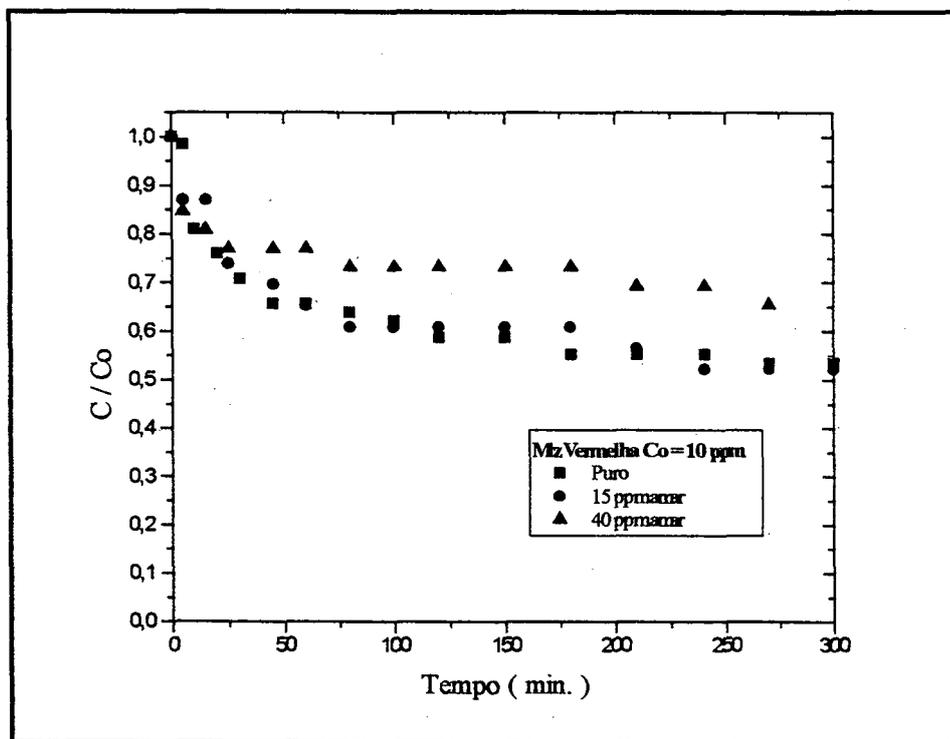


FIGURA 5. 11 - Cinética de adsorção de MCT vermelha à $C_o = 10$ ppm em diferentes concentrações iniciais de MCT amarela sobre carvão mineral ($d_p = 0,18$ mm e $T = 35$ °C).

Observa-se na FIGURA 5.11 que quando a concentração inicial do corante monoclotriazina amarelo é 40 ppm, o corante monoclotriazina vermelho a concentração inicial de 10 ppm a adsorção diminui satisfatoriamente quando comparado a FIGURA 5.7 onde não houve adsorção. Esses resultados demonstram que o corante vermelho possui maior afinidade ao carvão adsorvente em relação ao corante amarelo.

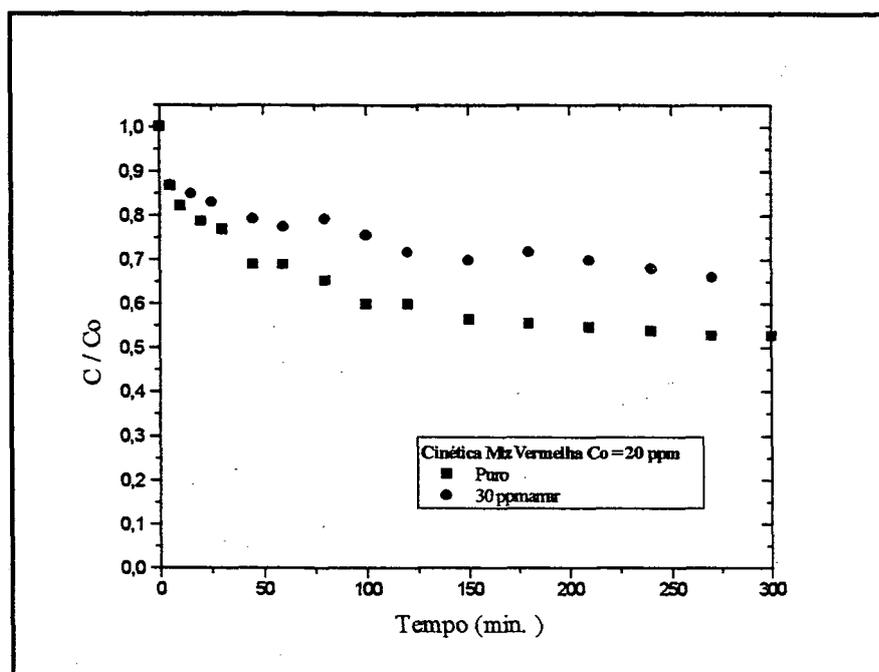


FIGURA 5. 12 - Cinética de adsorção de MCT vermelha à $C_0 = 20$ ppm em diferentes concentrações iniciais de MCT amarela sobre carvão mineral ($d_p = 0,18$ mm e $T = 35$ °C).

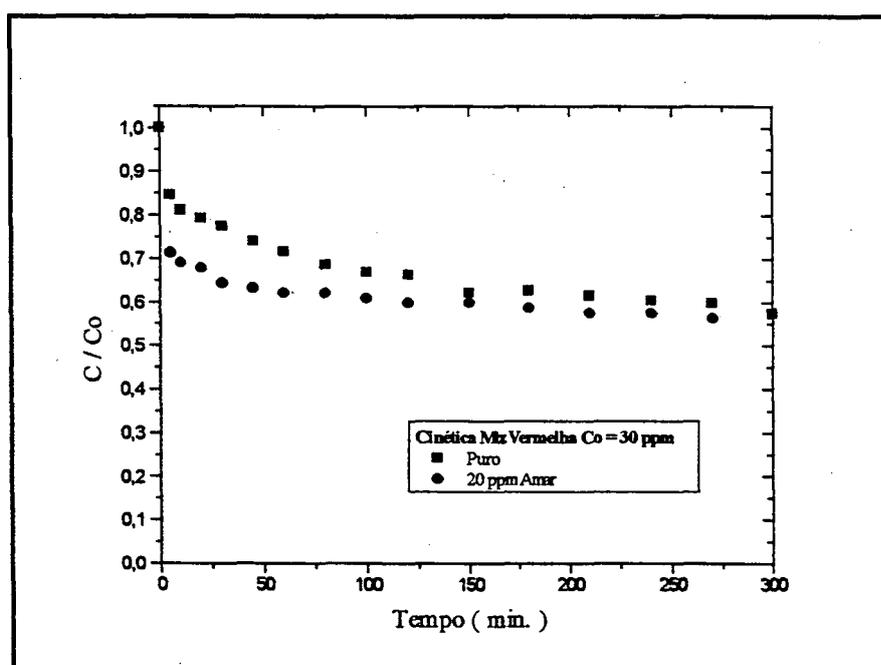


FIGURA 5. 13 - Cinética de adsorção de MCT vermelha à $C_0 = 30$ ppm em diferentes concentrações iniciais de MCT amarela sobre carvão mineral ($d_p = 0,18$ mm e $T = 35$ °C).

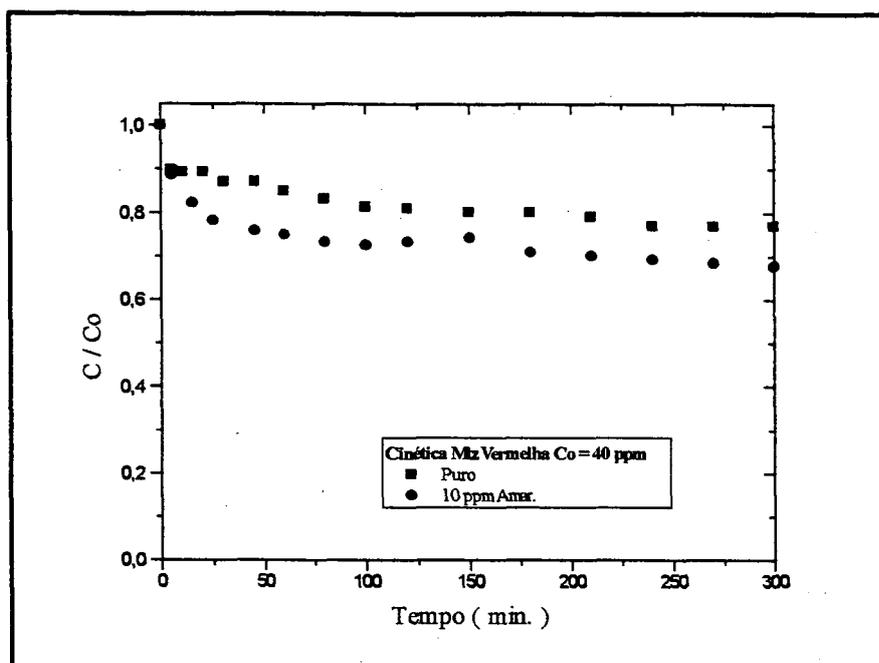


FIGURA 5. 14 - Cinética de adsorção de MCT vermelha à $C_o = 40$ ppm em diferentes concentrações iniciais de MCT amarela sobre carvão mineral ($d_p = 0,18$ mm e $T = 35$ °C).

Observou-se novamente nas FIGURAS 5.11 a 5.14, que em todas as concentrações iniciais avaliadas para a monoclorotriazina vermelha, a sua concentração também decai rapidamente nos primeiros 50 minutos e depois lentamente atinge o equilíbrio em cerca de 2 horas.

Também para o corante monoclorotriazina vermelha a presença do outro corante monoclorotriazina amarela resulta numa menor velocidade de adsorção, devido também a ocupação dos sítios do adsorvente pelo outro corante. Mas comparando os resultados das FIGURAS 5.7 a 5.10 e FIGURAS 5.11 a 5.14, mostram que o corante monoclorotriazina vermelho é mais competitivo na adsorção que o corante monoclorotriazina amarelo devido a alta afinidade ao leito de carvão adsorvente pela sua estrutura molecular mais complexa e com maior presença de íons.

A FIGURA 5.15 mostra a comparação entre a cinética monocomponente e bicomponente dos corantes monoclorotriazina amarela e monoclorotriazina vermelha, a uma temperatura de 35 °C. No sistema monocomponente a concentração inicial é 50 ppm e nas

misturas bicomponentes a concentração inicial de um corante é 40 ppm completado com 10 ppm do outro corante resultando numa concentração inicial total de 50 ppm.

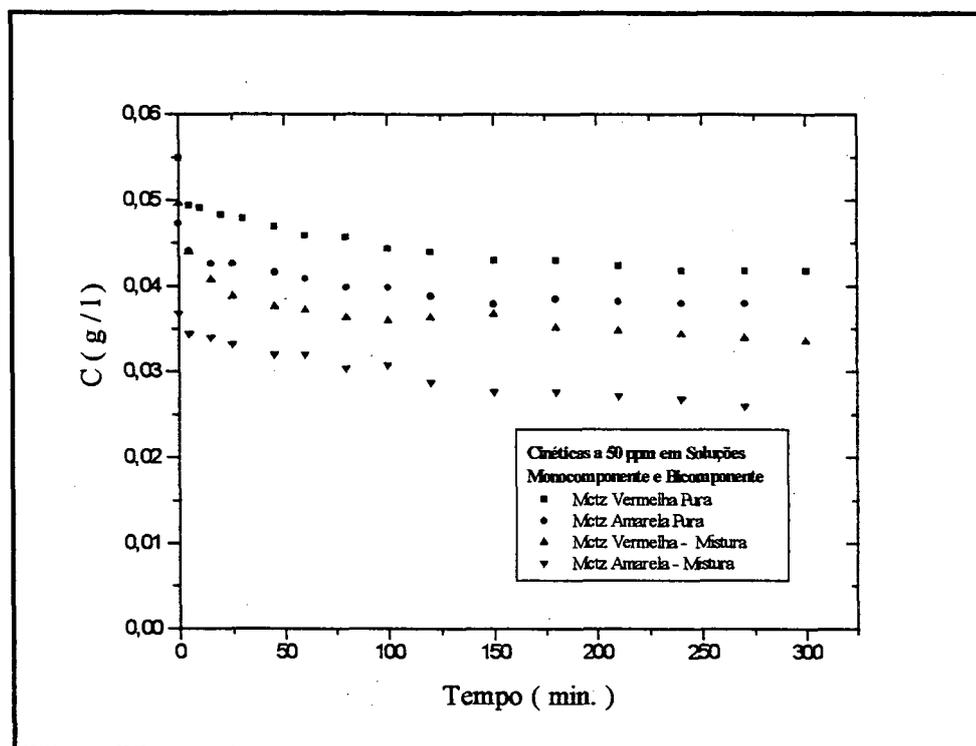


FIGURA 5. 15 - Efeito cinético dos corantes monoclorotriazina vermelha e monoclorotriazina amarela com concentração inicial de 50 ppm em sistema monocomponente e 40 ppm no sistema bicomponente sobre carvão mineral ($d_p = 0,18$ mm e $T = 35$ °C).

Observa-se que das FIGURAS 5.7 a 5.15 das cinéticas de adsorção para bicomponentes, à medida que aumenta-se a concentração do outro corante a velocidade de adsorção torna-se mais lenta, devido a competição de sítios entre os dois corantes. A presença do segundo componente aumenta a velocidade relativa de difusão do componente originariamente mais lento e retarda a adsorção do componente mais rápido (Al-Duri & McKay, 1992).

Com os dados experimentais dos sistemas bicomponentes, também foram ajustados ao modelo de difusão homogênea, pois concluiu-se a partir dos sistemas monocomponentes, que a resistência à adsorção ocorre na difusão no interior das partículas, usou-se assim as equações 01, 04 e 11, para calcular os coeficientes K_f e Def conforme aparece na TABELA 5.7.

TABELA 5. 7 - Valores de Kf e Def para adsorção em sistemas bicomponentes.

C _o (ppm)	Monoclotriazina Amarela			Monoclotriazina Vermelha		
	Kf (x 10 ⁴) (cm / min)	Def (x 10 ⁸) (cm ² / min)	N ^o Biot	Kf (x 10 ⁴) (cm / min)	Def (x 10 ⁸) (cm ² / min)	N ^o Biot
10	76	33,24	205	198	20,90	852
20	88	7,96	995	170	7,63	2005
30	59	8,37	634	161	6,48	2236
40	84	8,37	903	146	5,17	2541

Observou-se que os coeficientes de difusão Def, para os sistemas bicomponentes também apresentaram valores na mesma ordem de grandeza como no sistema monocomponente, apresentando um valor médio de $6,2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{min}$ para o corante monoclotriazina amarela e $4,89 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 / \text{min}$ para o corante monoclotriazina vermelha nos sistemas bicomponentes conforme a TABELA 5.7. Da mesma forma que observado nos sistema monocomponentes, originariamente uma difusão mais lenta do corante vermelho do que o corante amarelo. Como sugerido por Al-Duri e McKay (1992), a presença de uma segunda espécie no sistema de adsorção, existe interação mútua entre os componentes.

Os altos valores encontrados de Def a 10 ppm nas TABELAS 5.4, 5.6 e 5.7 demonstram o melhor emprego do modelo para concentrações diluídas. A variação dos valores de Kf com o aumento de concentração, ocorre devido à diferentes gradientes de concentração entre a fase líquida e a fase sólida.

5.2.4. Adsorção sobre as cinzas do carvão

Nas cinéticas realizadas, 50 ppm foi a maior concentração usada em todos os ensaios para o carvão mineral pirolisado, dessa forma, foi também realizado com as cinzas do mesmo carvão, em mesmas condições experimentais, cinéticas para observar uma possível influência das cinzas no processo de adsorção.

A seguir, as FIGURAS 5.16 e 5.17 tem-se a comparação cinética para cada adsorvente : carvão mineral ativado e cinzas desse mesmo carvão, à concentração inicial de 50 ppm para cada corante monoclotriazina amarelo e monoclotriazina vermelho.

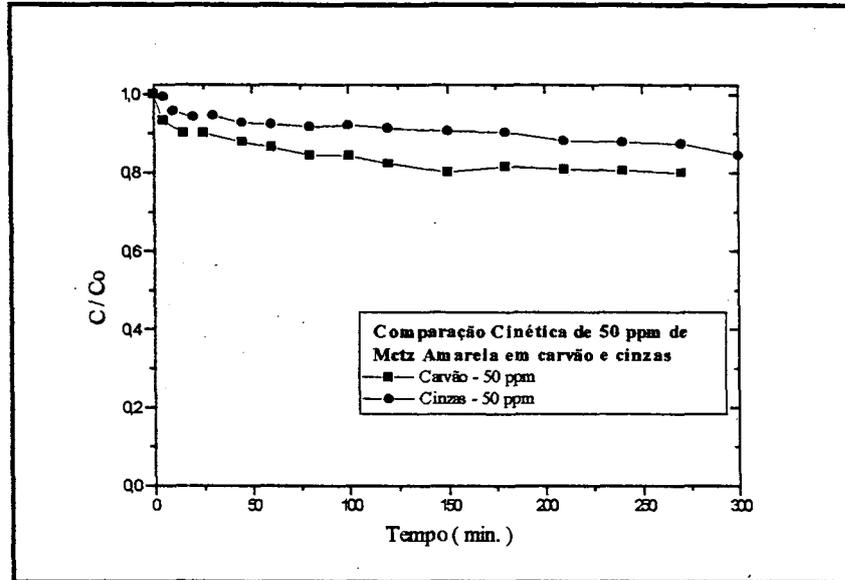


FIGURA 5. 16 - Efeito cinético do corante monoclotriazina amarela à $C_0 = 50$ ppm sobre carvão mineral pirolisado e a cinza do carvão pirolisado como adsorventes ($d_p = 0,18$ mm e $T = 35$ °C).

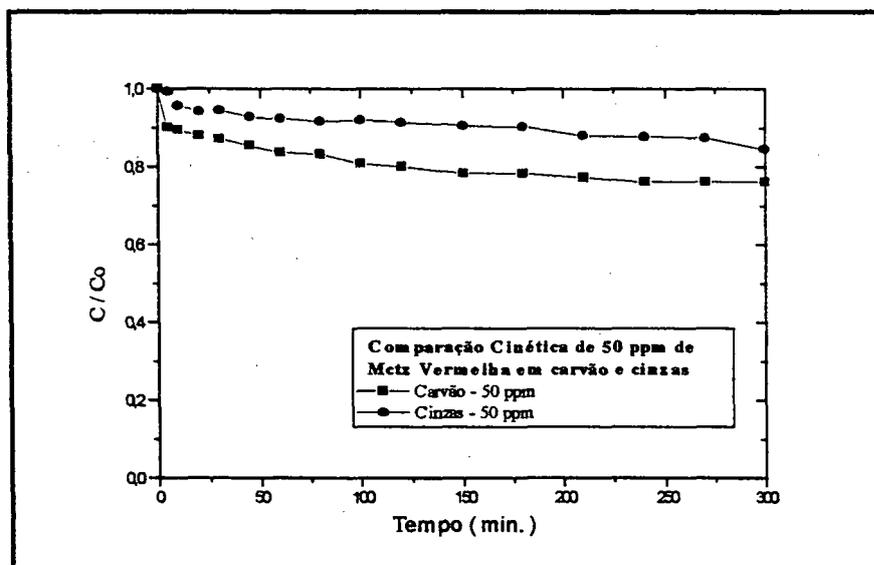


FIGURA 5. 17 - Efeito cinético do corante monoclotriazina vermelha à $C_0 = 50$ ppm sobre carvão mineral pirolisado e a cinza do carvão pirolisado como adsorventes ($d_p = 0,18$ mm e $T = 35$ °C).

Apesar do teor de cinza ser elevado, como observado na TABELA 5.1, notou-se que a sua presença no carvão mineral ativado é favorável no processo de adsorção, demonstrando que a sua presença não é prejudicial ao carvão, conforme observado nas FIGURAS 5.16 e 5.17.

Observou-se nas FIGURAS 5.16 e 5.17, que quando usou - se a cinza do mesmo carvão mineral ativado na mesma concentração inicial, apesar da velocidade de adsorção ser menor, ocorreu o processo adsorptivo. Dessa forma, pode-se usar a cinza como adsorvente tanto em sistema em batelada, como em colunas de adsorção, depois da combustão do carvão mineral ativado após a saturação utilizado como fonte de energia.

Então, além da modificação da estrutura interna do carvão, aumentando a área superficial, ocorrem modificações nas cinzas, que também podem atuar como sítios de adsorção.

5.3. Termodinâmica

Experimentos foram realizados para determinar as isotermas de adsorção para sistemas monocomponentes e bicomponentes em quatro temperaturas controladas : 30, 40, 50 e 60 °C a partir de uma concentração inicial de 50 ppm. Após agitação por 24 horas, para garantir que o equilíbrio da adsorção fosse atingido, a quantidade de corante removida por unidade de massa do sólido adsorvente foi determinada. De acordo com as formas das isotermas obtidas, pode-se ajustá-las ao modelo de Langmuir (equação 13) e ao modelo de Freundlich (equação 19).

5.3.1. *Isotermas Monocomponentes*

As cinéticas monocomponentes foram realizadas também com os corantes reativos: monoclotriazina amarela e monoclotriazina vermelha. Para cada corante reativo, foram realizados ensaios a temperaturas variando de 30 a 60 °C, a concentração inicial de 50 ppm e agitação de 50 rpm.

A seguir temos as FIGURAS 5.18 a 5.21, onde ajustou-se as isotermas das soluções da monoclotriazina amarela e vermelha aos modelos de Langmuir e Freundlich.

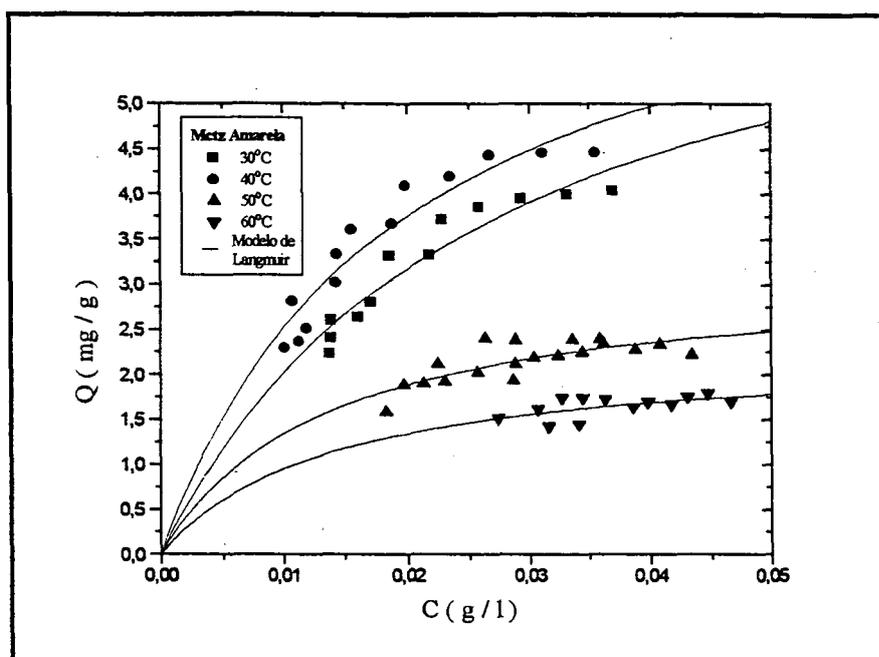


FIGURA 5. 1 - Isothermas ajustadas ao modelo de Langmuir para monocotriazina amarela sobre carvão pirolisado ($d_p = 0,18$ mm, $W = 0,2$ a $3,0$ g; $C_0 = 50$ ppm e 50 rpm).

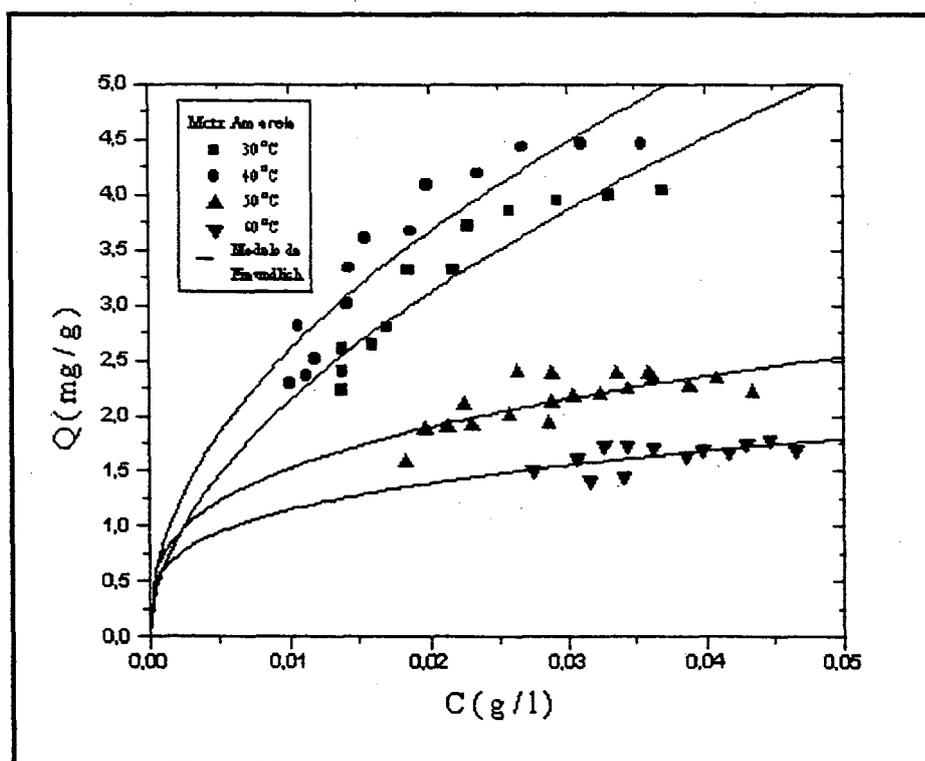


FIGURA 5. 2 - Isothermas ajustadas ao modelo de Freundlich para monocotriazina amarela sobre carvão pirolisado ($d_p = 0,18$ mm, $W = 0,2$ a $3,0$ g; $C_0 = 50$ ppm e 50 rpm).

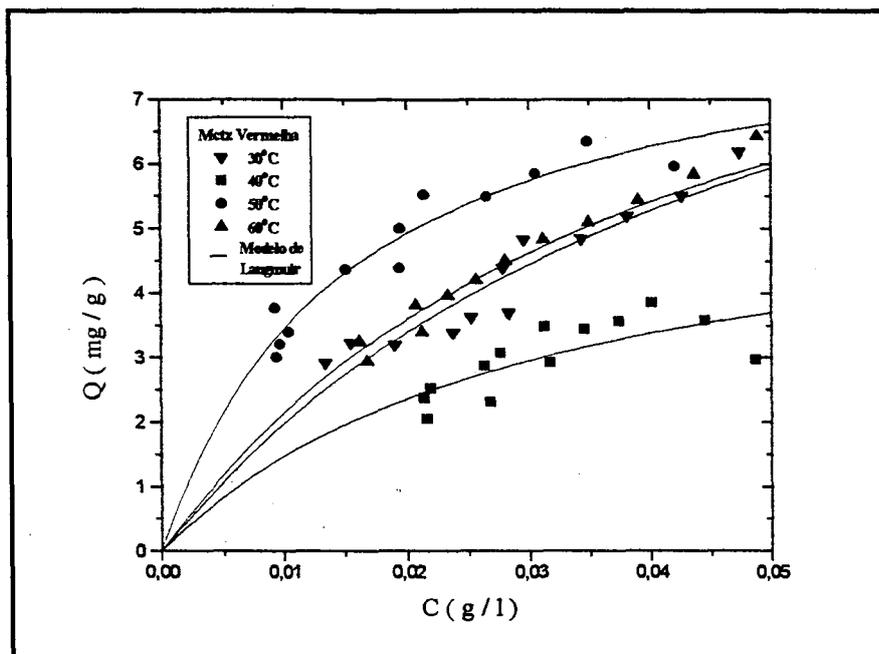


FIGURA 5. 20 - Isothermas ajustadas ao modelo de Langmuir para monoclotriazina vermelha sobre carvão pirolisado ($d_p = 0,18$ mm, $W = 0,2$ a $3,0$ g; $C_0 = 50$ ppm e 50 rpm).

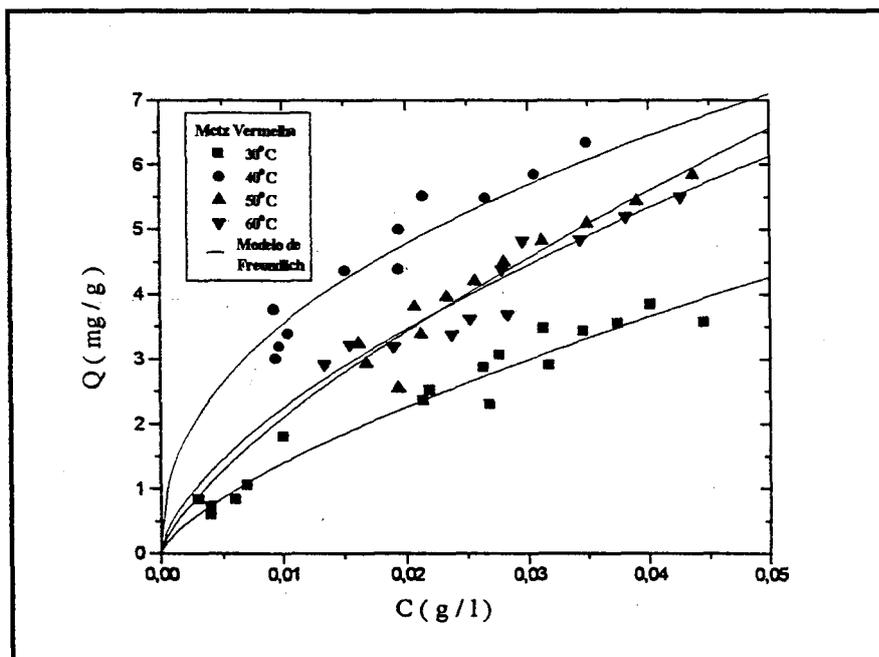


FIGURA 5. 21 - Isothermas ajustadas ao modelo de Freundlich para monoclotriazina vermelha sobre carvão pirolisado ($d_p = 0,18$ mm, $W = 0,2$ a $3,0$ g; $C_0 = 50$ ppm e 50 rpm).

Observa-se através das curvas apresentadas nas FIGURAS 5.18, 5.19, 5.20 e 5.21, tanto na adsorção da monoclotriazina amarela quanto na monoclotriazina vermelha, que com o aumento da temperatura de 30 para 40 °C, houve o aumento da capacidade de adsorção, como também observado por Moreira et al. (1998), na adsorção desses corantes sobre carvão ativado comercial ou sobre alumina ativada. À temperaturas acima de 40 °C, entretanto, observa-se uma diminuição da capacidade de adsorção, num comportamento típico de adsorção exotérmica.

A estrutura molecular dos corantes é relativamente extensa (TABELA 4.1). É possível que a orientação das moléculas de corantes na superfície do carvão seja dependente da temperatura. À temperatura de 30 °C a orientação das moléculas na superfície poderia ser planar, ou seja, a molécula de corante adsorveria-se planarmente sobre os sítios do adsorvente. Com um aumento de temperatura de 30 a 40 °C, a adsorção poderia ser orientada para uma outra forma, por exemplo, longitudinal por um pólo da molécula, provocando a diminuição da entropia do sistema, aumentando o número de sítios de adsorção e por conseguinte, a capacidade de adsorção. A medida que há o aumento de temperatura acima dos 40 °C, após todas as moléculas terem o mesmo tipo de orientação, a capacidade de adsorção diminui, como previsto na literatura para processos exotérmicos. Essa hipótese pode ser confirmada pelos resultados encontrados na caracterização por FTIR, como pode ser observado na FIGURA 5.3.

Os parâmetros dos modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich foram calculados e aparecem na TABELA 5.8 para a monoclotriazina amarela e a monoclotriazina vermelha. Tanto o modelo de Langmuir e Freundlich se ajustaram bem aos dados experimentais.

Os valores de R_L (equação 16) de Langmuir e n de Freundlich (equação 19) demonstraram que o comportamento das isotermas é do tipo favorável, o que também pode ser observado nas FIGURAS 5.18 a 5.21.

TABELA 5. 8 - Valores dos parâmetros de equilíbrio das isotermas dos modelos para Monoclotriazina Amarela e Monoclotriazina Vermelha Monocomponentes.

Corante	Monoclotriazina Amarela				Monoclotriazina Vermelha			
	30	40	50	60	30	40	50	60
T (°C)								
b (l/g)	37,8	51,6	73,6	71,3	32,8	66,5	24,2	19,9
q _o (mg/g)	7,35	7,38	3,16	2,28	5,95	8,62	11,0	11,9
K _L (l/g)	0,278	0,381	0,232	0,162	0,195	0,573	0,266	0,237
R _L	0,346	0,279	0,214	0,219	0,379	0,231	0,452	0,501
k	25,7	25,6	6,54	4,12	34,2	25,8	54,9	39,1
n	1,85	2,01	3,16	3,60	1,44	2,32	1,41	1,60

Com os valores da constante de equilíbrio de Langmuir K_L, na faixa de temperatura de 30 a 60 °C, pode-se calcular a entalpia de adsorção aparente para cada corante, conforme a equação 15, resultando em baixos calores de adsorção, típicos de adsorção física e exotérmica. Estes valores estão apresentados na TABELA 5.9.

As entalpias de adsorção aparentes, apresentaram valores negativos, menores que 41.868 J/mol conforme ocorre nos processos de adsorção física (Peruch, 1997).

TABELA 5. 9 - Valores da entalpia de adsorção aparente.

Corante	ΔH (J / mol)
Monoclotriazina Amarela	- 36.933,4
Monoclotriazina Vermelha	- 38.583,8

A comparação da capacidade de adsorção do carvão mineral ativado com carvão ativado comercial, é mostrada na FIGURA 5.22.

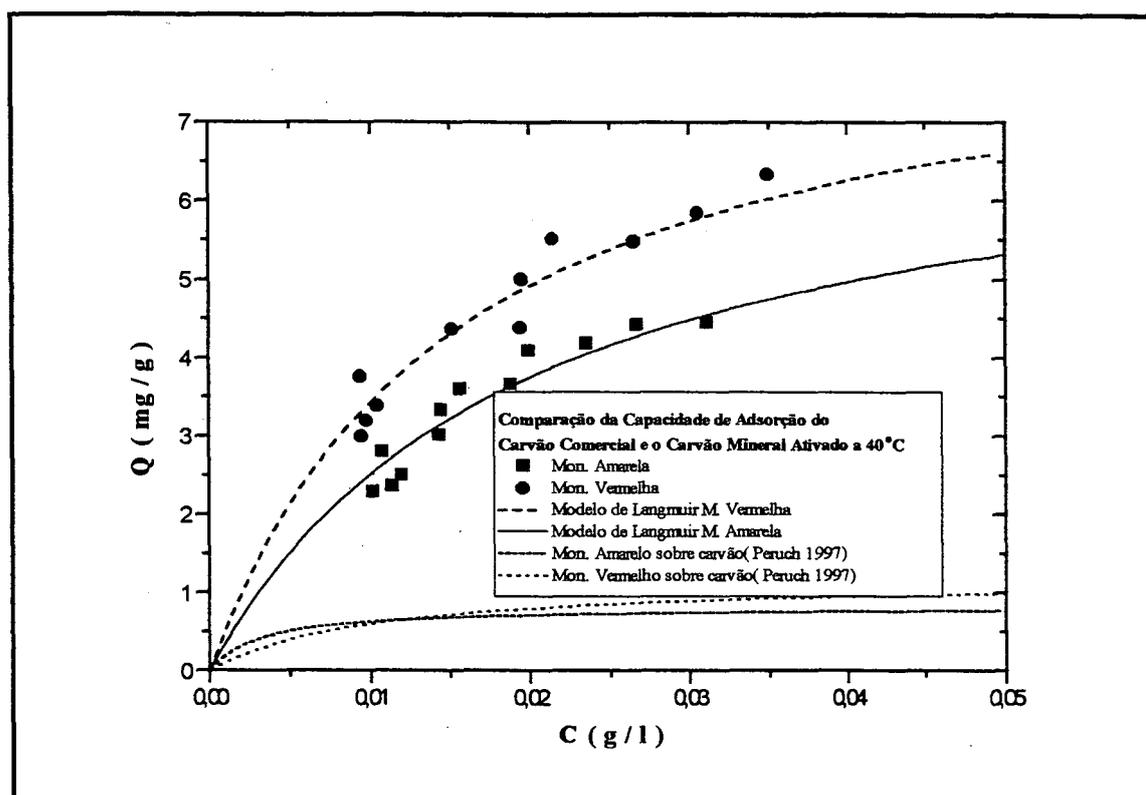


FIGURA 5. 22 - Comparação da capacidade de adsorção dos corantes monoclorotriazina vermelha e amarela sobre carvão mineral ativado e carvão ativado comercial (Peruch, 1997), a 40  C.

Observa-se nesta figura que o carvão mineral ativado utilizado neste trabalho apresentou uma capacidade de adsorção cerca de 10 vezes maior que o carvão ativado comercial, portanto, deve ser utilizado como ótimo substituto no processo de remoção de cor de efluentes têxteis.

5.3.2. Isotermas Bicomponentes

As isotermas de adsorção dos sistemas bicomponentes foram obtidas na faixa de temperatura de 30 a 60 °C , para cada componente, conforme as FIGURAS 5.23 e 5.24.

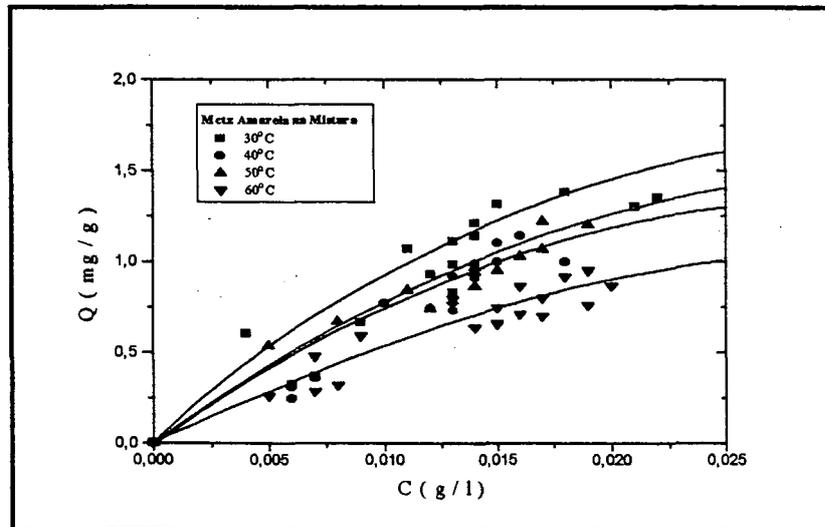


FIGURA 5. 23 - Isotermas experimentais obtidas para a monoclotriazina amarela na mistura bicomponente com monoclotriazina vermelha sobre carvão pirolisado (dp = 0,18 mm, W = 0,2 a 3 g; C₀ = 25 ppm de cada corante e 50 rpm).

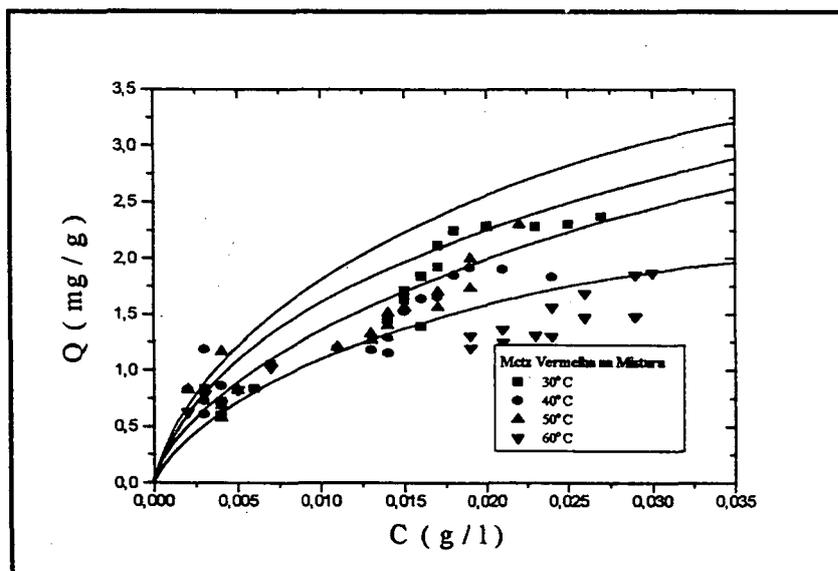


FIGURA 5. 24 - Isotermas experimentais obtidas para a monoclotriazina vermelha na mistura bicomponente com monoclotriazina vermelha sobre carvão pirolisado (dp = 0,18 mm, W = 0,2 a 3 g; C₀ = 25 ppm de cada corante e 50 rpm).

As isotermas de adsorção dos sistemas bicomponentes de 30 a 60 °C, apresentadas nas FIGURAS 5.25 a 5.32 , foram ajustadas pelo modelo teórico de Langmuir bicomponente das equações 17 e 18, a partir dos dados experimentais e mostrados juntamente com esses respectivos dados.

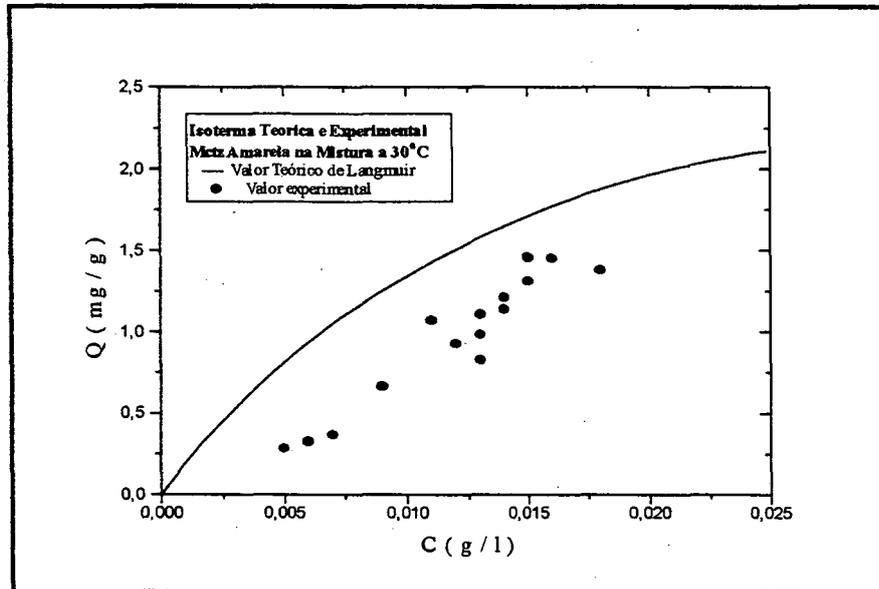


FIGURA 5. 25 - Isotermas Experimentais e ajuste pelo Modelo de Langmuir bicomponente para o corante monoclotriazina amarela a 30 °C.

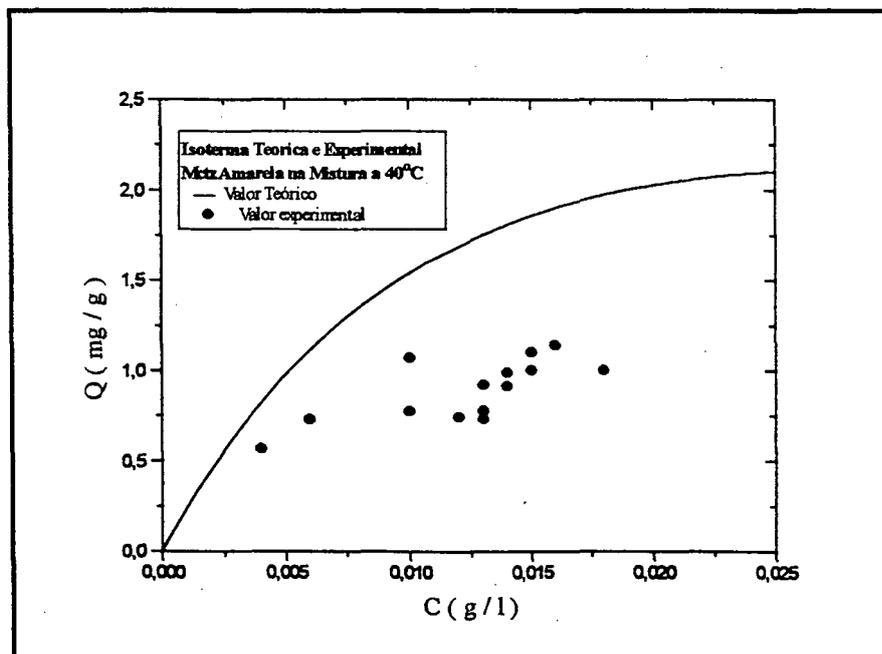


FIGURA 5. 26 - Isotermas Experimentais e ajuste pelo Modelo de Langmuir bicomponente para o corante monoclotriazina amarela a 40 °C.

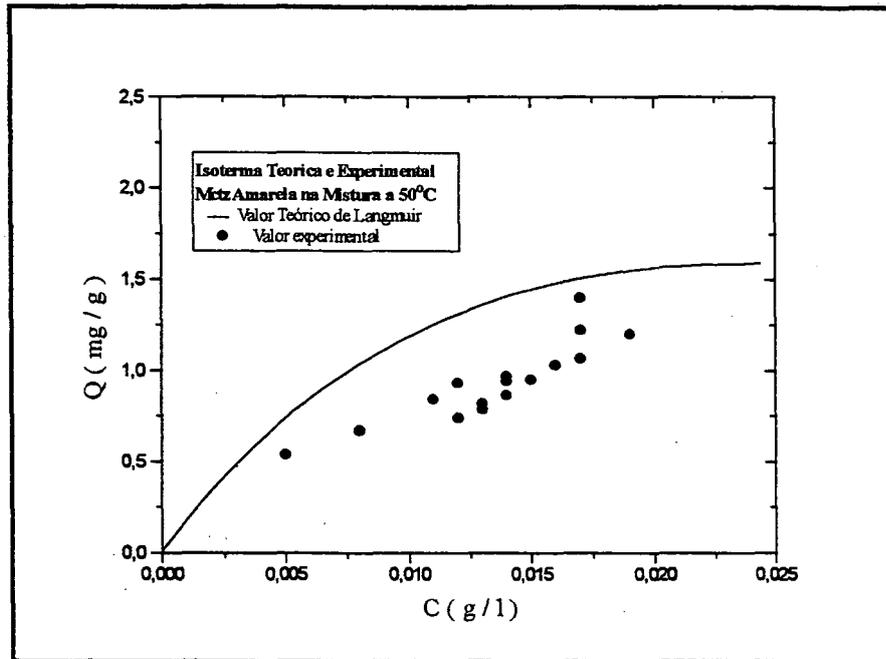


FIGURA 5. 27 - Isotermas Experimentais e ajuste pelo Modelo de Langmuir bicomponente para o corante monoclorotriazina amarela a 50 °C.

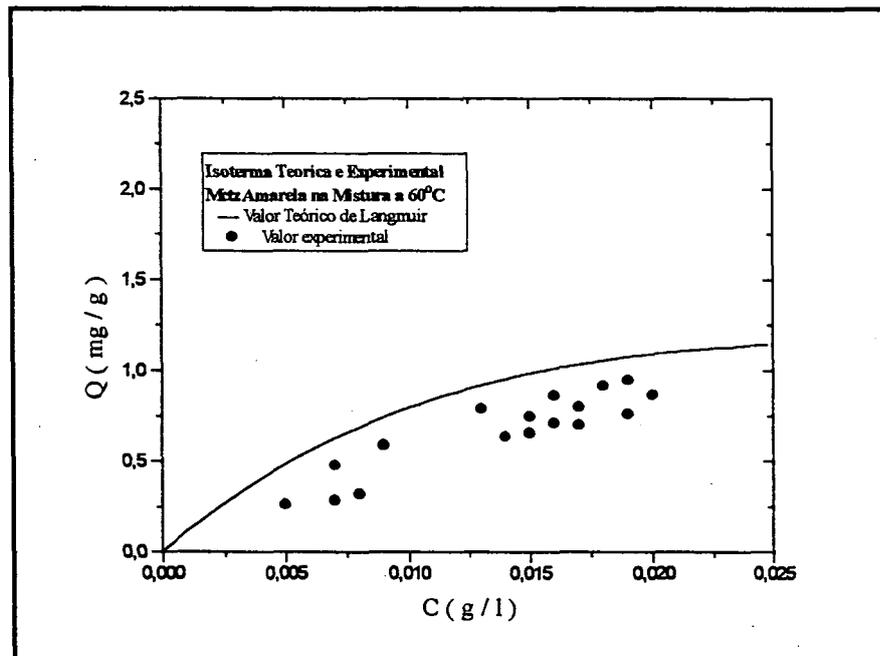


FIGURA 5. 28 - Isotermas Experimentais e ajuste pelo Modelo de Langmuir bicomponente para o corante monoclorotriazina amarela a 60 °C.

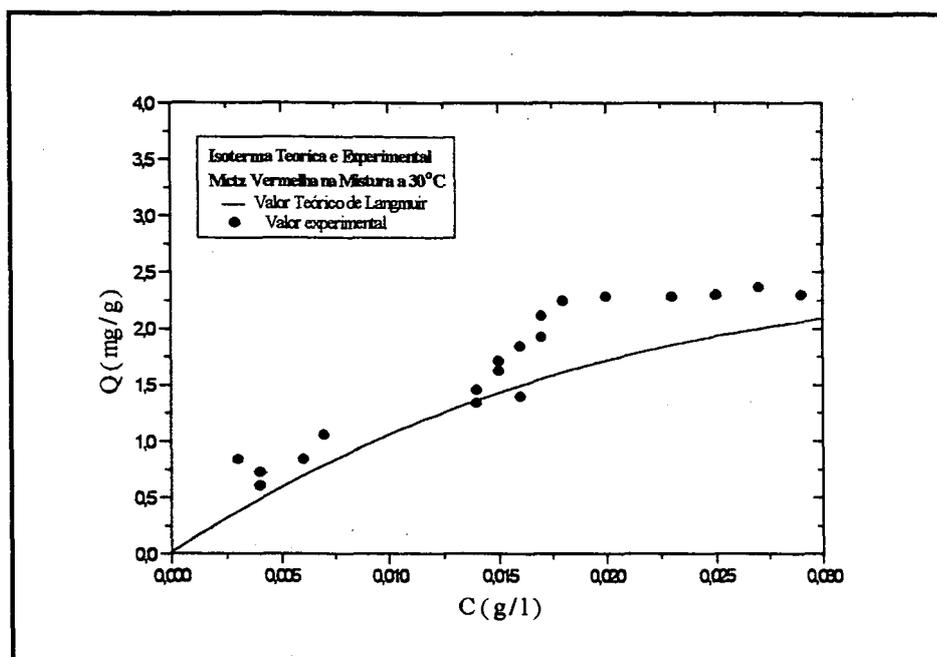


FIGURA 5. 29 - Isotermas Experimentais e ajuste pelo Modelo de Langmuir bicomponente para o corante monoclorotriazina vermelha a 30 °C.

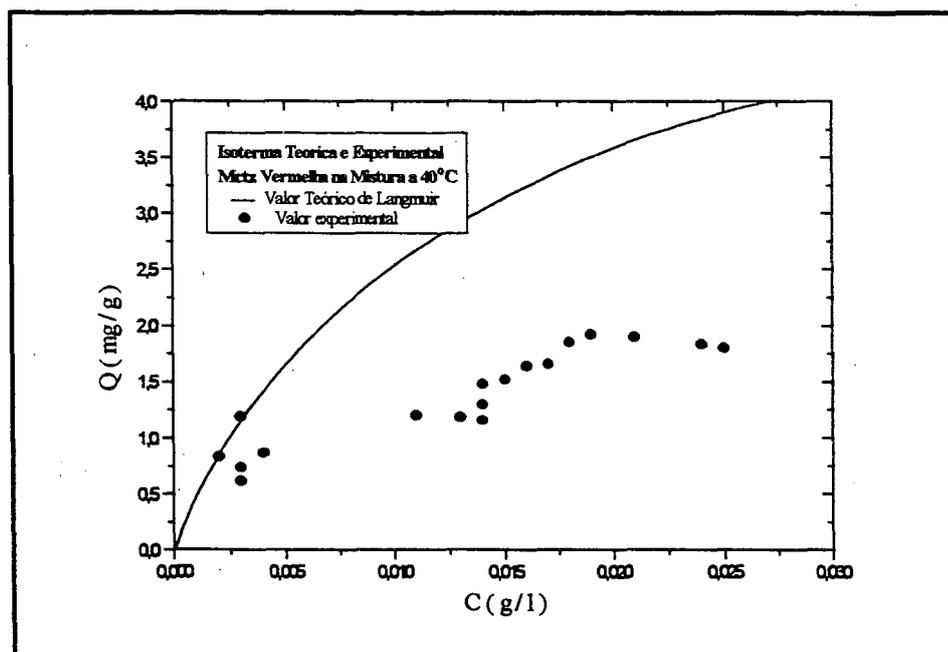


FIGURA 5. 30 - Isotermas Experimentais e ajuste pelo Modelo de Langmuir bicomponente para o corante monoclorotriazina vermelha a 40 °C.

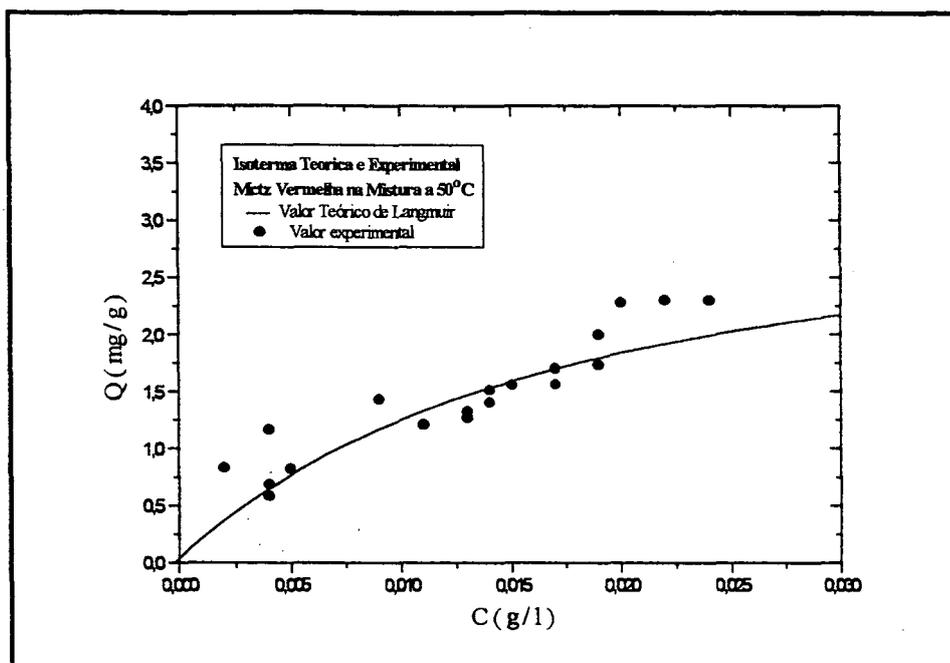


FIGURA 5. 31 - Isotermas Experimentais e ajuste pelo Modelo de Langmuir bicomponente para o corante monoclotriazina vermelha a 50 °C.

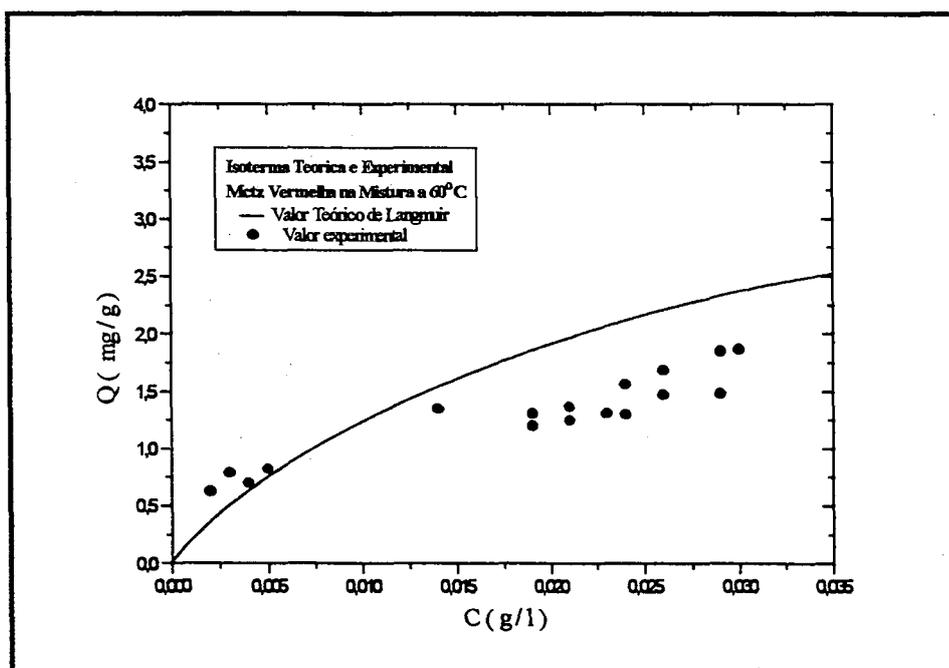


FIGURA 5. 32 - Isotermas Experimentais e ajuste pelo Modelo de Langmuir bicomponente para o corante monoclotriazina vermelha a 60 °C.

Observou-se para as FIGURAS de 5.25 até 5.32, tanto para a monoclotriazina amarela e monoclotriazina vermelha, na mistura bicomponente que o modelo de Langmuir para a adsorção de dois componentes não ajustou-se bem aos dados experimentais, especialmente quando a concentração é elevada. A comparação dos resultados experimentais com o modelo teórico de Langmuir (equações 17 e 18), mostra que a capacidade de adsorção obtida experimentalmente é menor do que a prevista pelo modelo de Langmuir para o corante monoclotriazina amarelo, enquanto que para o corante vermelho a previsão teórica é aproximada aos dados experimentais obtidos. Este comportamento pode ser atribuído a efeitos interativos e competitivos dos dois corantes pela superfície do sólido.

Modelos teóricos capazes de prever efeitos interativos e competitivos são descritos na literatura (Fritz, 1981) e o modelo empírico bi-soluto de Freundlich pelas equações 20 e 21, é capaz de descrever os resultados experimentais obtidos neste trabalho, conforme pode ser observado na TABELA 5.10.

TABELA 5. 10 - Valores para os modelos Empíricos de Freundlich das equações 20 e 21.

T (°C)	Monoclorotriazina Vermelho					Monoclorotriazina Amarelo				
	a ₁	b ₁	a ₁₂	b ₁₁	b ₁₂	a ₂	b ₂	a ₂₁	b ₂₂	b ₂₁
30	34,20	0,69	75829,71	8,96	11,75	25,70	0,54	1,71 x 10 ⁴⁴	-99,66	-78,55
40	25,80	0,43	1,00	1,25	1,07	25,60	0,50	23,37	-91,02	-93,25
50	54,90	0,71	1,00	1,83	1,86	6,54	0,32	0,65	8,71	8,78
60	39,10	0,62	1,00	1,01	0,80	4,12	0,28	0,16	80,46	87,74

A partir dos parâmetros determinados pelas equações 20 e 21, apresentados na TABELA 5.10, pode-se ajustar o modelo empírico de Freundlich das respectivas equações, aos dados experimentais conforme o exemplo demonstrado na FIGURA 5.33.

Sendo a₁, b₁, a₂ e b₂ os valores dos parâmetros ajustados ao modelo de Freundlich monocomponente aos dados experimentais e a₁₂, b₁₁, b₁₂, a₂₁, b₂₂, b₂₁ obtidos por um ajuste pelo método dos mínimos quadrados aos dados experimentais bicomponentes.

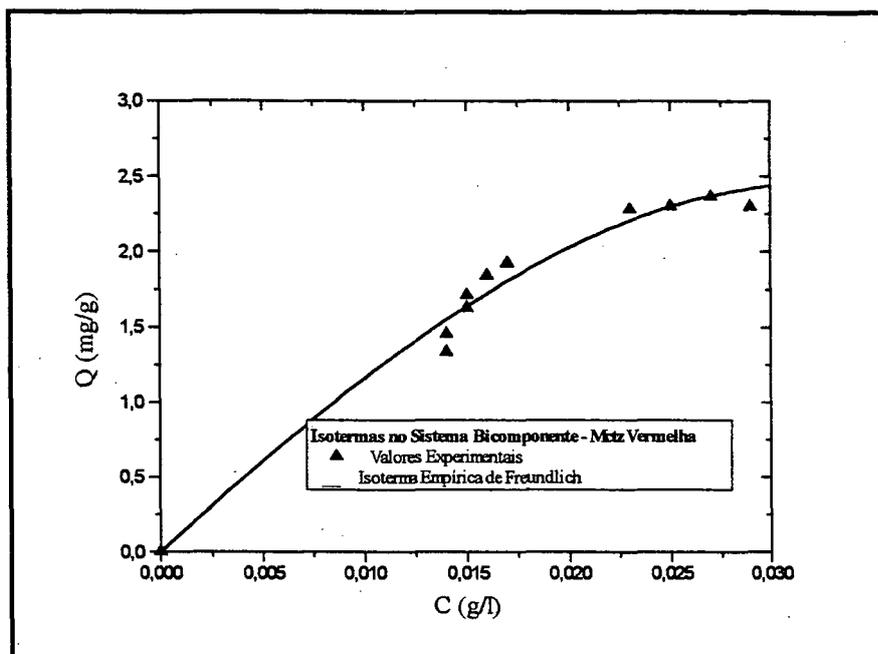


FIGURA 5. 33 - Isoterma Experimental e modelo empírico bicomponente da isoterma de Freundlich para a monoclotriazina vermelha a 30 °C (equação 20 ou 21).

Com os resultados da FIGURA 5.33 e TABELA 5.10, pode-se concluir através dos dados experimentais termodinâmicos, que o modelo de Freundlich bicomponente pode ser ajustado com grande sucesso para diferentes temperaturas a partir de dados termodinâmicos monocomponentes.

5.4. Curvas de Ruptura em Coluna de Adsorção

5.4.1. Sistema Monocomponente

Todas as características e condições de operação do ensaio de adsorção em coluna para o sistema monocomponente estão apresentados na TABELA 5.11 :

TABELA 5. 11 - Características da coluna de adsorção para o sistema monocomponente.

Nome do Adsorbato	Monoclotriazina Vermelha
Nome do Adsorvente	Carvão Mineral Ativado a 600 °C
Concentração de Entrada (ppm)	50,0
Diâmetro de partícula do Adsorvente (cm)	0,018
Altura do Leito (cm)	14,5
Massa do Leito (g)	22,42
Porosidade do Leito	0,44
Diâmetro da Coluna (cm)	1,7
Parâmetro k de Freundlich (l / g)	34,2
Parâmetro n de Freundlich	1,44
Temperatura de Operação (°C)	30,0
Vazão (cm ³ / min)	20,0

Na FIGURA 5.34, temos a curva de ruptura para um sistema monocomponente a uma concentração inicial de 50 ppm num leito de partículas de 0,18 mm de diâmetro e altura da coluna de 15 cm de comprimento onde podemos avaliar a capacidade de adsorção da coluna e o tempo de saturação da mesma pelo adsorbato.

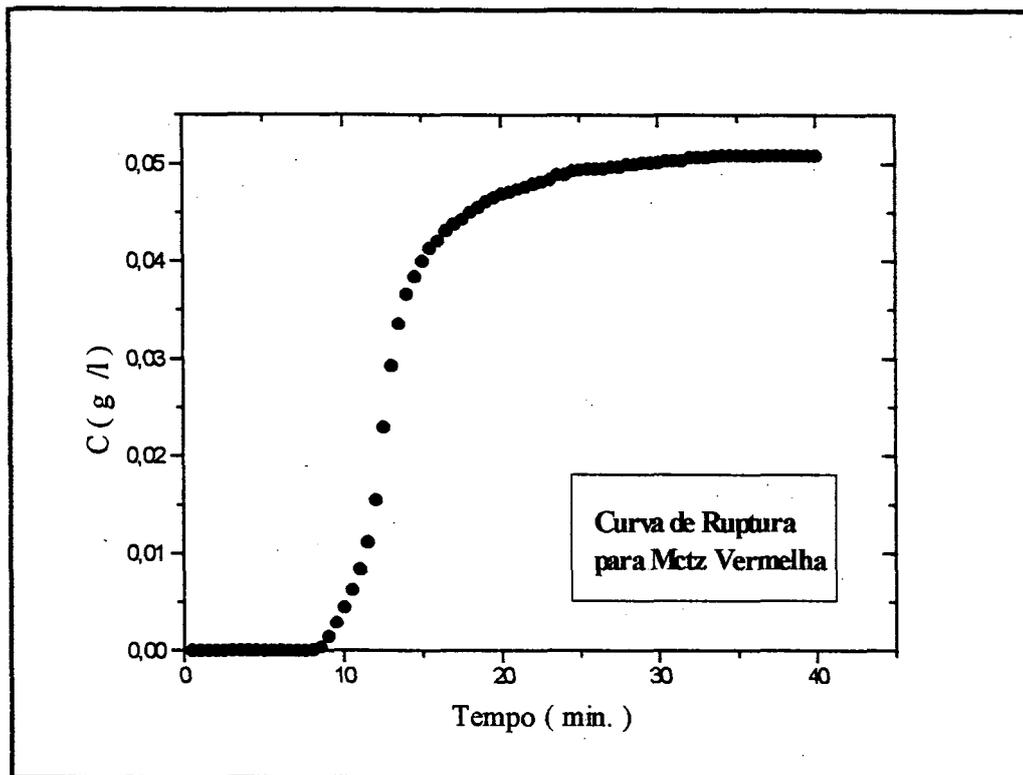


FIGURA 5. 34 - Curva de ruptura para a monoclotriazina vermelha
($C_0 = 50$ ppm; $h = 14,5$ cm e $d_p = 0,18$ mm).

Observa-se pelos valores experimentais da FIGURA 5.34, que em aproximadamente em 10 minutos, ocorre a saturação do adsorvente sob condições experimentais apresentadas na TABELA 5.11, demonstrando uma baixa capacidade de adsorção do carvão mineral ativado como adsorvente comparados aos dados em batelada para a vazão de entrada utilizada.

5.4.2. Sistema Bicomponente

A seguir, estão apresentadas todas as características e condições de operação do ensaio de adsorção em coluna para o sistema bicomponente, conforme a TABELA 5.12 :

TABELA 5. 12 - Características da coluna de adsorção para o sistema bicomponente.

Nome dos Adsorbatos	Monoclotriazina Amarela e Vermelha
Nome do Adsorvente	Carvão Mineral Ativado a 600 °C
Concentração de Entrada de cada Adsorbato (ppm)	25,0
Diâmetro de partícula do Adsorvente (cm)	0,018
Altura do Leito (cm)	14,5
Massa do Leito (g)	22,55
Porosidade do Leito	0,44
Diâmetro da Coluna (cm)	1,7
Temperatura de Operação (°C)	30,0
Vazão (cm ³ / min)	20,0

Na FIGURA 5.35 , temos as curvas de ruptura para uma mistura bicomponente para os corantes monoclotriazina amarela e monoclotriazina vermelha, sendo que cada um possui uma concentração inicial de 25 ppm, resultando numa concentração total de 50 ppm em um leito de partículas de 0,18 mm de diâmetro e altura da coluna de 15 cm de comprimento, onde podemos avaliar a capacidade de adsorção da coluna para dois componentes misturados e o tempo de saturação da mesma pelos adsorbatos. Pretende-se observar se haverá uma separação cromatográfica devido à diferentes velocidades de adsorção e dispersão dos corantes, que seria importante na recuperação desses num processo de tratamento.

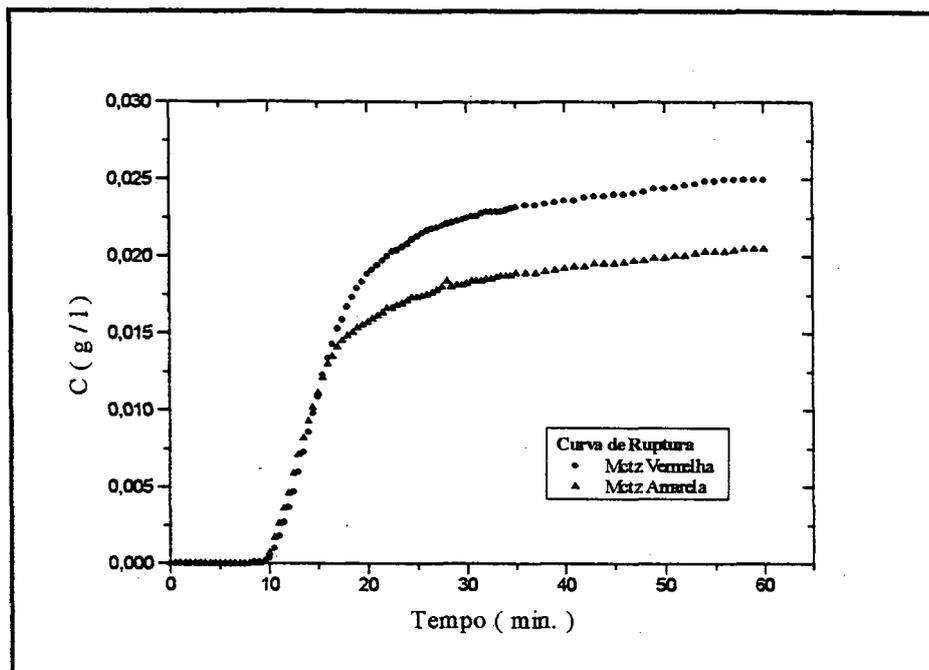


FIGURA 5. 35 - Curva de ruptura para mistura bicomponente com concentrações iniciais de 25 ppm para a MCT amarela a 25 ppm para a MCT vermelha ($C_o = 50$ ppm; $h = 14,5$ cm e $d_p = 0,18$ mm).

Observa-se pelo gráfico da FIGURA 5.35, que não houve o pico de separação cromatográfico entre as duas curvas de cada corante, concluindo-se que não é possível a separação dos dois corantes através de diferentes velocidades de dispersão e adsorção em coluna pois os seus valores são semelhantes.

5.4.3. Simulação da Coluna para Sistema Monocomponente

A partir das equações diferenciais (equações 28 e 29), utilizando-se um pacote computacional em linguagem FORTRAN, denominado PDECOL, capaz de resolver sistemas de equações diferenciais parciais, tentou-se ajustar os parâmetros K_s e D_{ax} aos dados experimentais mostrados na FIGURA 5.36.

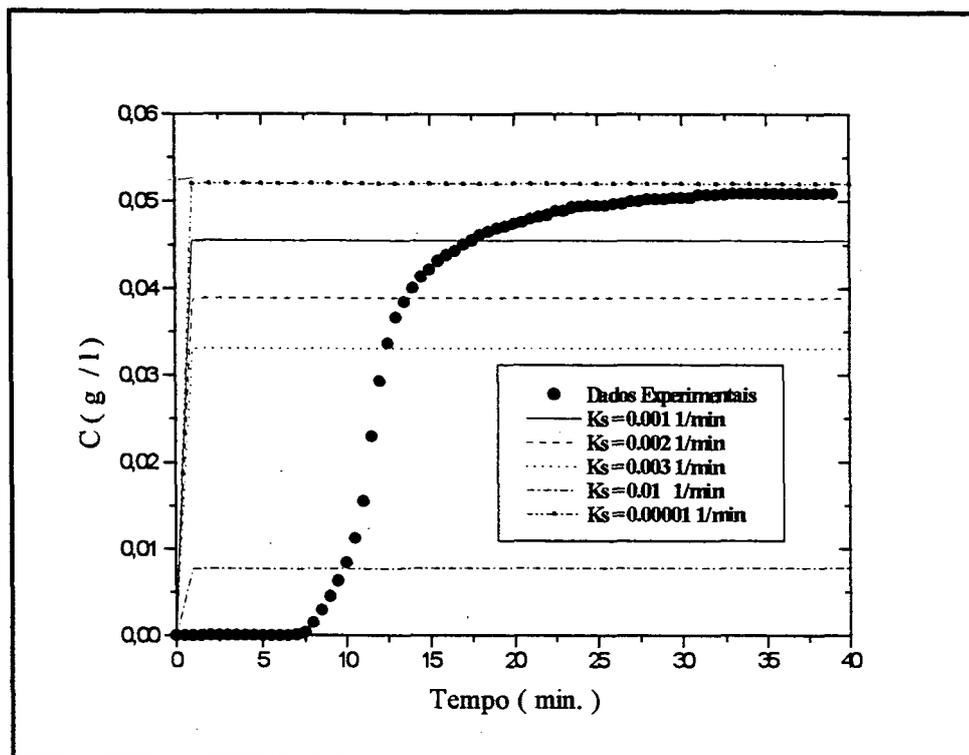


FIGURA 5. 36 - Ajuste do modelo de adsorção em coluna aos dados experimentais.

Os valores do Peclet e Reynolds foram estimados pelas equações 31 e 32 respectivamente, obtendo-se Reynolds igual a 37,8 e Peclet em torno de 440, sendo este último utilizado para o ajuste do valor de K_s .

Segundo as equações 28 e 29, empregadas no ajuste do modelo de adsorção na coluna, observa-se que a partir de diferentes valores na faixa de 10^{-5} a 10^{-2} min^{-1} de K_s , não foi possível um ajuste aos dados experimentais, principalmente aos valores que representam a adsorção na coluna nos 10 primeiros minutos. Após diversas simulações, conclui-se que nessa etapa do experimento, há uma grande influência da isoterma de equilíbrio utilizada.

Na simulação da adsorção em coluna foi usada a isoterma de equilíbrio obtida nos experimentos em batelada. Tem sido observado por diversos autores : Leitão e Rodrigues (1995), Walker e Weatherley (1997), McKay et al. (1984), Yoshida e Takemori (1997) e Wolborska e Pustelnik (1996) que a isoterma de equilíbrio obtida em condições estáticas não descreve satisfatoriamente o equilíbrio termodinâmico da adsorção em coluna, como observado também neste trabalho. A isoterma de equilíbrio poderia ser obtida em condições dinâmicas e utilizada na simulação dos dados experimentais em coluna.

6. CONCLUSÕES

O carvão mineral ativado por pirólise mostrou ser um bom adsorvente para utilização na remoção de corantes têxteis em solução aquosa.

A cinética de adsorção dos corantes monoclorotriazina amarelo e monoclorotriazina vermelho é rápida, atingindo o equilíbrio em cerca de 3 horas, e o aumento da concentração inicial do corante diminui a sua velocidade de adsorção devido a rápida saturação dos sítios de adsorção.

Os dados experimentais da cinética de adsorção ajustaram-se bem aos modelos de difusão homogênea e difusão no filme e nos poros da partícula de carvão, com elevados números de Biot, portanto, menores valores de Def , indicando que a principal resistência é a difusão interna. Os valores de Def , para sistemas monocomponentes e bicomponentes são coerentes quando comparados a outros trabalhos na literatura para a adsorção sobre carvão ativado.

Em sistema bicomponente (monoclorotriazina amarelo + monoclorotriazina vermelho), a cinética de adsorção é rápida, sendo que os valores de Def ajustados aos dados experimentais são muito próximos aos encontrados nos respectivos sistemas monocomponentes.

As cinzas do carvão utilizado neste trabalho apresentaram também capacidade de adsorver os corantes em solução aquosa, porém em menor extensão.

Os modelos de isothermas de adsorção de Langmuir e Freundlich podem ser utilizados para descrever o equilíbrio termodinâmico. As isothermas de adsorção são favoráveis, sendo que a adsorção do corante monoclorotriazina vermelho ocorreu em maior extensão do que do corante monoclorotriazina amarelo.

A entalpia de adsorção avaliada para os corantes monoclorotriazina amarelo e vermelho resultaram em pequenos valores negativos, indicando que estes são fisicamente e exotermicamente adsorvidos sobre o carvão ativado.

No sistema contendo os dois corantes em solução, o modelo ideal de Langmuir não pode ser utilizado para descrever o equilíbrio, especialmente a elevadas concentrações na fase sólida, devido a efeitos competitivos e interativos dos corantes pela superfície do sólido.

Os resultados para o processo de adsorção em coluna demonstraram que o carvão apresentou uma baixa quantidade de corante adsorvida, sendo menor do que a prevista pelo equilíbrio termodinâmico obtido em condições estáticas.

Para sistemas bicomponentes não é possível realizar uma separação cromatográfica, pois os dados experimentais em coluna dos dois corantes apresentaram velocidades próximas de adsorção, bem como a mesma capacidade de adsorção. Portanto, por adsorção em coluna, não é possível separar uma mistura de vários corantes, que seria muito importante para reaproveitamento, devido a essas características presentes nos mesmos.

7. SUGESTÕES

Realizar uma pesquisa detalhada do impacto ambiental da combustão do adsorvente utilizado, ou seja, carvão saturado com corante após ocorrido o processo de tratamento em coluna de adsorção.

Avaliar um estudo cinético e a termodinâmico para amostras coletadas de efluentes das indústrias têxteis do estado de Santa Catarina.

Realizar um estudo sistemático da capacidade de adsorção das cinzas, através dos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich.

Realizar ensaios para obter-se dados de equilíbrio termodinâmico para um sistema monocomponente, num processo dinâmico realizado em coluna, para que o ajuste do modelo teórico consiga descrever o comportamento da curva de ruptura obtida pelos dados experimentais.

Desenvolver um programa que simule o processo de adsorção em coluna para sistemas bicomponentes ou multicomponentes.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AL-DURI, B, McKAY, G.; Pore Diffusion : Dependence of the effective diffusivity on the initial sorbate concentration in single and multisolute batch adsorption systems, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* v. 55, (1992), p. 245-250.
- ASFOUR M., FADALI O. A., NASSAR M. M. EL-GEUNDI M.; Equilibrium studies on adsorption of basic dyes on hardwood, *Chem. Technol. Biotech.* v. 35A, (1985), p. 21.
- AZAB M. S., PETERSON P.J.; The removal of cadmium from water by the use of biological sorbents, *Water Science and Technology*. v. 21(12), (1989), p. 1705-1706.
- BANERJEE, K., CHEREMISINOFF, P.N., CHENG, S. L.; Adsorption kinetics of xylene by flyash, *Water Research*. v. 31, (1997), p. 249-261.
- BRAILE, P.M. e CAVALCANTI, J.E.W.A.; Manual de tratamento de águas residuais. São Paulo, CETESB , (1979), p. 764.
- CARRASCO-MARÍN, F. et al.; *Fuel*. v. 75, (1996), p. 966.
- CHANG, C. H., SAVAGE, D. H., LONGO, J. M.; Carbon - sulfur surface compounds - novel regenerable adsorbents for the removal of aromatics aqueous solutions, *J. Coll. Interface Sci.*, v. 79(1), (1981), p. 178-191.
- CIOLA, R; Fundamentos da Catálise; 1ª Edição; São Paulo; Editora da USP: Moderna, (1981).
- COMMERCE BUSINESS DAILY, U.S.; Department Commerce, "Carcinogenicity of aromatic amine-azo- dyes", (March 20, 1976), page 1.
- CORREIA, V.M., STEPHENSON, T., JUDD, S.J.; Characterization of textile wastewaters – A review, *Environmental Technology*. v. 15, (1994), p. 917-929.

COUGHLIN, R. W. and EZRA, F. S.; Environmental Sci. Technology. v. 2, (1968), p. 291.

COUGHLIN, R. W et al.; J. Coll. Interface Sci. v. 28, (1968), p. 386.

DAVIS, G. M., KOON, J.H., ADAMS, C. E.; Treatment of two textile dye house wastewaters, Proc. 37th, Industrial waste Conference. Purdue University, West Lafayette, Ind., (1982), p. 981-997.

DEJOHN, P.B., HUTCHINS, R.A.; Treatment of dye wastes with granular activated carbon, AATCC Book of Paper. National Technical Conference, (1975), p. 327.

DUBININ, M. M.; Microporous structures of carbonaceous adsorbents, Carbon. v. 29, (1982), p. 195.

DUBININ, M.M.; Carbon, v. 21, (1983), p. 359.

EPA; Textile processing industry. U. S. Environmental Protection Agency. Washington, EPA-625/7-78-002, (1978).

FOGLER, H. S.; Elements of Chemical Reaction Engineering. 2nd Edition, Prentice-Hall International, Inc., (1992).

FOUST, A. S et al.; Princípios das Operações Unitárias. Editora Guanabara Dois, Rio de Janeiro, (1982).

FRITZ, W. and SCHLÜNDER, E.U.; Competitive adsorption of two dissolved organics onto activated carbon – I Adsorption Equilibria, Chemical Engineering Science. v. 36, (1981), p. 721-730.

FRITZ, W., MERK, W., SCHLÜNDER, E.U.; Competitive adsorption of two dissolved organics onto activated carbon – II – Adsorption kinetics in batch reactors, Chemical Engineering Science. v. 36, (1981), p. 731-741.

- GRAU, P.; Textile industry wastewaters treatment, *Water Science and Technology*. v. 24, (1991), p. 97-103.
- HALL, K.R., EAGLETON, C., ACRIVOS, A, VERMEULEN, T.; *Ind. Eng. Chem. Fundam.* v. 05, (1966), p. 212.
- HORSTMANN B. J., CHASE H. A.; Modeling the Affinity Adsorption of Immunoglobulin G to Protein A Immobilized to Agarose Matrices, *Chem. Eng. Res. Dev.* v. 67, n° 03, (1989), p. 243-254.
- JIDA, H., ENDO, M.; Clarification of waste water containing dyes - III Precipitation of direct dyes and acid dyes by iron salts, *Journal of Applied Polymer Chemistry Abstracts.* (1968), p. 333.
- JOSÉ, H. J., KUHNEN, N. C.; Influência da desmineralização sobre a estrutura de carvões, 21° Encontro em escoamento em meio poroso (ENEMP), Ouro Preto, MG, (out. 1993), p. 11.
- JOSÉ, H.J., MOREIRA, R.F.P.M.; Preparação e caracterização de carvão ativado a partir de carvão mineral, *Anais do ELAIQ.* (out. 1998).
- KAMEL, M.M., MAGDA, M. K., YOUSEEF, B.M., WALY, A.; Adsorption for direct dyes by cellulose derivatives, *American Dyestuff Reporter.* v. 80, (1991), p. 34-48.
- KLANCNIK, M., GORENSEK, M.; Kinetics of hydrolysis of monofunctional and bifunctional Monochloro-s-triazine reactive dyes, *Dyes and Pigments.* v. 33, (1997), p. 337-350.
- KRUPPA, N. E.; CANNON, F. S.; Pore structure versus dye adsorption, *J. Am. Water Association.* v. 88, (1996), p. 94.
- LEE, J.K. et al.; *Chemical Engineering Science*, v. 49, (1994), p. 4483.
- LEITÃO, A. and RODRIGUES, A.; The simulation of solid-liquid adsorption in activated carbon columns using estimates of intraparticle kinetic parameters obtained from continuous stirred tank reactor experiments, *Chemical Engineering Journal.* v. 58, (1995), p. 239-244.

LIN, S.H. and CHEN, A. L.; Treatment of textile wastewater by chemical methods for reuse, *Water Research* . v. 31, (1997), p. 868-876.

MAGHAMI, G. G., ROBERTS, G. A. F.; Studies on the adsorption of anionic dyes on chitosan, *Makrom. Chem.* v. 189, (1998), p. 2239-2243.

MATTSON, J. S., MARK, H. B., MALBIN, M. D.; *J. Coll. Interface Sci.* v. 31, (1969), p. 116.

MCCABE, W. L., SMITH, J. C., HARRIOTT, P.; *Unit Operations of Chemical Engineering*, 5 Ed., *McGraw-Hill*, (1993).

MCKAY, G.; Adsorption of Dyestuffs from aqueous solutions with activated carbon I: Equilibrium and batch contact-time studies, *Society of Chemical industry*. (1982), p.759-772.

MCKAY G., EL-GEUNDI M., NASSAR M. M.; Equilibrium studies during the removal of dyestuffs from aqueous solutions using bagasse pitch, *Water Research*. v. 21, (1987), p. 1513-1520.

MCKAY, G., ALEXANDER, F.; Kinetics of the removal of basic dyes from effluent using silica, *The Chemical Engineers*. v. 15, (1977), p. 243-244.

MCKAY, G., BLAIR, H. S., GARDNER, J. R.; Adsorption of dyes on chitin. I. Equilibrium studies, *Journal of applied Polymer Science*. v. 27, (1982), p. 3043-3057.

MCKAY, G., BLAIR, H. S., GARDNER, J. R.; Adsorption of dyes on chitin in fixed bed columns and batch adsorbers, *Journal of applied Polymer Science*. v. 29, (1984), p. 1499-1514.

MCKAY, G., OTTERBURN, M. S., SWEENEY, A. G.; The removal of colour from effluent using various adsorbents - IV Silica equilibria and column studies, *Water Research*. v. 14, (1980), p. 21- 27.

MISHRA, G. AND TRIPATHY, M., A.; Critical review of the treatments for decolourization of textile effluent, *Colourage*. (October 1993), p. 35-38.

- MIURA, K. and HASHIMOTO, K.; A model representing the change of pore structure during the activation of carbonaceous material, *Indus. Eng. Chem. Process Des.* v. 23, (1983), p. 138.
- MOREIRA, R.F.P.M.; Catálise da reação de formação de sulfeto de carbono, Dissertação de Mestrado. UFSC, (1987).
- MOREIRA, R.F.P.M.; Estudos sobre a formação de sulfeto de carbono e redução de dióxido de enxofre em diversas matrizes carbonáceas, Tese de Doutorado. UFSC, (1994).
- MOREIRA, R.F.P.M., KUHNEN, N. C., PERUCH, M. G. B.; Adsorption of reactive dyes onto granular activated carbon, *Latin America Applied Research*. v. 28, (1998), p. 37 - 41.
- MOREIRA, R. F. P. M., KUHNEN, N. C., PERUCH, M. G. B.; Adsorption of textile dyes on alumina. Equilibrium studies and contact time effects, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. V. 15, Nº 01, (1998), p. 21-28.
- MOREIRA, R. F. P. M., JOSÉ, H. J., SOARES, J. L.; Adsorção simultânea dos corantes amarelo e vermelho monoclotriazina sobre carvão ativado, Anais do ELAIQ. (out. 1998).
- MOREIRA, R. F. P. M., JOSÉ, H. J., SOARES, J. L.; Isotermas de adsorção de corantes reativos sobre carvão ativado, II Encontro brasileiro sobre adsorção. Journal 66, (1998), p. 223-226.
- MOREIRA, R.F.P.M., JOSÉ, H. J., AGUIAR, P. R., PRADO, S.; Adsorption of methylene blue onto high-ash activated carbon, Aceito para publicação, (1998).
- MOREIRA, R.F.P.M.; PERUCH, M.G.B; Adsorção de Corantes Têxteis sobre Carvão Ativado em Sistema Batelada; Anais do XXIV Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados. V. II, (1996), p. 580-585.
- MOREIRA, R.F.P.M.; PERUCH, M.G.B; Adsorção de Corantes Têxteis sobre Alumina. Estudos de Equilíbrio e Tempo de Contato; Anais do XXIV Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados., v. II, (1996), p. 586-591.

- NAMASIVAYAM, C. et al.; Removal of dyes from aqueous-solutions by cellulosic waste orange peel, *Bioresource Technology*. v. 57, (1996), p. 37-43.
- NASSAR M. M., HAMODA M. F., RADWAN G. H.; Adsorption equilibria of basic dyestuff onto palm-fruit bunch particles, *Water Science and Technology*. v. 32 (11), (1995), p. 27-32.
- NASSAR M.M and EL-GEUNDI M.; Comparative cost of colour removal from textile effluents using natural adsorbents, *J. Chem. Technol. Biotech.* v. 41A, (1991), p. 50.
- NASSAR, M. M. and EL-GEUNDI, M. S.; Comparative cost of color removal from textile effluent using natural adsorbents, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. v. 50, (1991), p. 257-264.
- NASSAR, M. M., MAGDY, Y. H.; Removal of different basic dyes from aqueous solutions by adsorption on palm-fruit bunch particles, *Chemical Engineering Journal*, v. 66, (1997), p. 223-226.
- PAGGA, U. and BROWN, D.; The degradation of dyestuffs: Part II Behavior of dyestuffs in aerobic biodegradation test, *Chemosphere*. v. 15, (1986), p. 479-491.
- PEELL R.G., BENEDEK, A., CROWE, C.M.; Branched pore kinetic model for activated carbon adsorption, *AIChE Journal*, v. 27, (1981), p. 26-32.
- PERUCH, M. G. B.; Adsorção de corantes têxteis em solução aquosa sobre carvão ativado e alumina ativada, *Dissertação de Mestrado*. UFSC, (1997).
- POOTS V.J.P., MCKAY G., HEALY J.J; The removal of acid dye from effluent using natural adsorbents, *Water Research*. v. 10, (1976), p. 1061-1066.
- PORTER, J.J. and SNIDER, E.I.; Long-term biodegradability of textile chemicals, *J. Water Pollution Control Fed.* v. 48, (1976), p. 2198-2210.
- PURI, B. R., SINGH, D. D., KAISTHA, B. C.; *Carbon*. v. 10, (1972), p. 481.

ROCK, S. L. and STEVENS, B.W.; Polymeric adsorption-ion exchange process for decolourization dye waste streams, Textile Chemist and Colorist, v. 9, (1975), p. 169-171.

RODRIGUES, A; KERKHOF, P.J.; Apostila do 2º Curso de Adsorção e Troca Iônica, Departamento de Engenharia Química, UFSC, (1997).

RORRER, G. L., HSIEN, T. Y.; Synthesis of porous-magnetic chitosan beads for removal of cadmium ions from waste water , Am. Chem. Sci. - Ind. Eng. Chem. Res. v. 32, (1993), p. 2170-2178.

RUTHVEN D. M.; Principles of Adsoption and Adsorption Processes. John Wiley & Sons, New York, (1984).

SANTANA, C. C. and CRUZ, J. M.; Adsorção e eluição de insulina em leito fixo e fluidizado de resina trocadora de íons, Apostila da disciplina de DownStream Processing, Departamento de Engenharia Química, UFSC, (1997).

SILVENSTEIN, R.M., BASSLER, G.C., MORRILL, T. C.; Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 5ª Edição, Editora Guanabara Koogan S.A, Rio de Janeiro, (1994).

SINGER, P.C. and LITTLE, L.W.; Characterization and treatment of textile dyeing wastewaters, J. Water Pollut. Control Fed. v. 47, (1975), p. 10.

SMITH, B., KOONCE, T., HUDSON, S.; Decolorizing dye wastewater using chitosan, Am. Dyest. Rep. v. 82, n. 10, (1993), p. 18-36.

SUN, G. and XIANGJING, X. U.; Sunflower stalks as adsorbents for color removal from textile wastewater, Ind. Eng. Res. v. 36, (1997), p. 808-812.

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

TÜNAY, O., KABDASLI, I., EREMAKTAR, G., ORHON, D.; Color removal from textile wastewaters, Water Science and Technology. v. 34, (1996), p. 9-16.

WALKER, G. M. and WEATHERLEY, L.R.; Adsorption of acid dyes on to granular activated carbon in fixed beds, *Water Research*. v. 31, (1997), p. 2093-2101.

WEBER, T.W. and CHAKRAVORTI, R. K.; *AIChE J.* v. 20, (1974), p. 228.

WOLBORSKA, A. and PUSTELNIK, P.; A simplified method for determination of the breakthrough time of an adsorbent layer, *Water Research*. v. 30, (1996), p. 2643-2650.

YOSHIDA, H., TAKEMORI, T.; Adsorption of direct dye on cross-linked chitosan fiber: breakthrough curve, *Water Science and Technology*. v. 35, (1997), p. 29-37.

ZANOTTA, P. A. et al.; Remoção de corantes de efluentes têxteis por adsorção, *II Encontro brasileiro sobre adsorção*. (1998).

ZOLLINGER, H.; Color Chemistry : Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments, 2. Ed., *VCH Publishers, Inc.*, New York, (1991).